(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0018175
(43) 공개일자 2017년02월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01J 1/304 (2006.01) *H01J 9/02* (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01J 1/304 (2013.01)
H01J 9/025 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0111053
(22) 출원일자 2015년08월06일
심사청구일자 2015년08월06일

(71) 출원인
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)
(72) 발명자
주병권
서울특별시 종로구 평창10길 7-2 (평창동)
함상원
경기도 성남시 분당구 장미로 101 823동 806호 (야탑동,장미마을현대아파트)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김등용, 김홍석

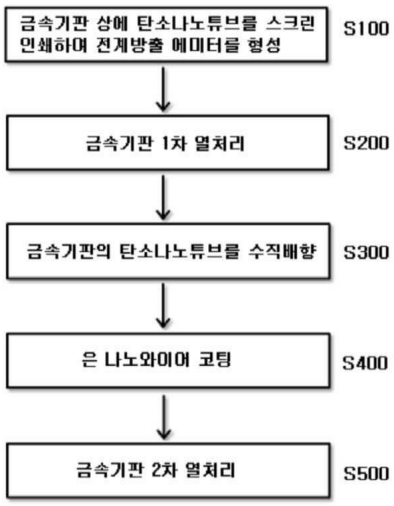
전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 발명의 명칭 **탄소나노튜브를 이용한 전계방출원의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은, 탄소나노튜브가 수직배향된 금속기판 상에 복수의 은 나노와이어를 코팅하여 특정물질을 첨가하지 않고도 에미터의 일함수를 감소시킬 수 있어서 에미터에 인가되어야 할 전기장을 낮추고 이에 전계방출원의 전력소모를 낮추며 방출전류를 증가시킬 수 있는 탄소나노튜브를 이용한 전계방출원의 제조방법에 관한 것이다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
H01J 2201/30469 (2013.01)
(72) 발명자
박설아
서울특별시 구로구 부일로9길 127 117동 101호 (온수동,온수힐스테이트아파트)
김세정
경기도 안양시 동안구 관악대로 135, 134동 2104호(비산동, 삼성래미안아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 G01201404010174
부처명 산업통상자원부
연구관리전문기관 한국산업기술평가관리원
연구사업명 바이오의료기기산업핵심기술개발사업
연구과제명 [RCMS]고휘도 장수명 전계방출 나노소재 개발
기 여 율 1/1
주관기관 (주)효성
연구기간 2014.04.01 ~ 2015.09.30

명 세 서

청구범위

청구항 1

탄소나노튜브를 이용한 전계방출원의 제조방법에서,

금속기판 상에 탄소나노튜브 페이스트를 스크린 인쇄로 접착시켜 전계방출 에미터(emitter)를 형성하는 단계;

상기 전계방출 에미터가 형성된 금속기판을 1차 열처리하는 단계;

상기 1차 열처리된 금속기판의 탄소나노튜브를 수직배향하는 단계;

상기 탄소나노튜브가 수직배향된 금속기판 상에 스프레이로 복수의 은 나노와이어를 균일하게 코팅하는 단계; 및

상기 복수의 은 나노와이어가 코팅된 금속기판을 2차 열처리하는 단계; 를 포함하는 탄소나노튜브를 이용한 전계방출원의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 금속기판이 Cr, Fe, Ni 및 Co 중 적어도 하나 이상을 포함하는 단성분, 이성분 또는 삼성분의 합금으로 이루어지는 탄소나노튜브를 이용한 전계방출원의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 금속기판이 Fe-Co-Ni 성분을 포함하는 KOVAR 합금 또는 Fr-Cr-Ni 성분을 포함하는 스테인레스강으로 이루어지는 탄소나노튜브를 이용한 전계방출원의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 탄소나노튜브 페이스트가 탄소나노튜브, Ni나노분말, TiO_2 나노분말, 아크릴레이트 및 텍사놀을 포함하는 탄소나노튜브를 이용한 전계방출원의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 탄소나노튜브 페이스트가 탄소나노튜브, 에틸셀룰로스 및 터피놀을 포함하는 탄소나노튜브를 이용한 전계방출원의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 탄소나노튜브 페이스트가 탄소나노튜브, 아크릴레이트 및 텍시놀을 포함하는 탄소나노튜브를 이용한 전계

방출원의 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 탄소나노튜브를 이용한 전계방출원의 제조방법에 관한 것으로, 보다 구체적으로 전계방출원의 일함수를 감소시켜 전계방출원의 전력소모를 낮추고 방출전류를 증가시킬 수 있도록 한 탄소나노튜브를 이용한 전계방출원 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 전계방출 현상은, 진공 부위기에서 에미터 팁과 게이트 간에 일정한 전압이 인가되면, 에미터 팁으로부터 양자역학적으로 전자가 터널링되어 방출되고, 이 전자는 상대적으로 큰 애노드 전압에 의해 애노드 쪽으로 가속되어 이동하는 현상을 말한다. 이러한 전계방출 현상을 응용한 전계방출 응용소자로는, 예컨대 전계방출 디스플레이 및 엑스레이 방출원 등이 있다.

[0003] 예를 들어, 전계방출 디스플레이는 에미터 팁에서 방출되는 전자가 형광체에 충돌하면, 이 전자에 의해 형광체 내의 전자가 방출되어 빛을 발생시키는 기술이다. 이러한 전계방출 디스플레이는 캐소드 레이 튜브(CRT: Cathode-ray Tube)와 같이 캐소드-루미네선스(Cathod-luminescence) 원리에 의해 동작된다.

[0004] 상기 전계방출 디스플레이는 이러한 캐소드-루미네선스 동작 방식에 의해 자체광원, 높은 효율, 높은 휘도, 천연색 및 높은 색순도, 넓은 시야각의 장점을 가지며, 고유의 서브-픽셀 가외성(sub-pixel redundancy)으로서 약 10%의 에미터(emitter)가 손상되어도 단위 픽셀 동작에 이상이 없으며, 수 μ sec의 동작속도와 반도체 공정에 의한 대량 제조가 가능하다는 장점을 가진다.

[0005] 더불어, 상기 전계방출 디스플레이는, CRT와 다르게 부피가 작고 가벼우며 냉음극 소자(300~10,000V)이기 때문에 전력소모가 낮고 부피와 중량이 작은 이점을 가진다.

[0006] 종래의 엑스레이 방출원은, 진공 방전관 내부에서 텅스텐 필라멘트를 음극으로 사용하고, 이때 텅스텐 필라멘트에 열을 가함으로써 발생하는 열전자를 고전합하에서 금속 타겟에 충돌시켜 X-선을 방출시켰기 때문에 응답시간이 길고 거대한 크기로 이루어지는 단점이 있다.

[0007] 반면에, 탄소나노튜브를 이용한 전계방출 엑스레이 튜브는 10~30 μm의 빠른 속도의 디지털 구동이 가능하며 전력소모가 낮으며, 소형화가 가능하고 제작비용이 낮다.

[0008] 다만, 탄소나노튜브를 이용한 전계방출에서, 에미터에 인가되어야 할 전기장이 높은 경우 전계방출 효과가 저하될 수 있으므로, 전기장을 낮추기 위해서 에미터의 일함수를 낮추는 것이 필요하다. 종래에는 에미터에 Ti, Ni, Pd, Al과 같은 금속을 코팅하여 전계방출원의 일함수를 낮추는 방법이 사용되고 있다. 그러나, 이러한 금속 코팅시 탄소나노튜브의 장점인 종횡비의 감소가 야기되는 문제가 발생할 수 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0009] (특허문헌 0001) 국내공개특허 제10-2006-0098700호

(특허문헌 0002) 국내등록특허 제10-0853246호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명의 목적은, 특정물질을 첨가하지 않고도 에미터의 일함수를 감소시킬 수 있어 에미터에 인가되어야 할 전기장을 낮춰 전계방출원의 전력소모를 낮추고 방출전류를 증가시킬 수 있는 탄소나노튜브를 이용한 전계방출원의 제조방법을 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

[0011] 본 발명의 일 측면은, 금속기판 상에 탄소나노튜브 페이스트를 스크린 인쇄로 접착시켜 전계방출 에미터(emitter)를 형성하는 단계; 상기 전계방출 에미터가 형성된 금속기판을 1차 열처리하는 단계; 상기 1차 열처리된 금속기판의 탄소나노튜브를 수직배향하는 단계; 상기 탄소나노튜브가 수직배향된 금속기판 상에 스프레이로 복수의 은 나노와이어를 균일하게 코팅하는 단계; 및 상기 복수의 은 나노와이어가 코팅된 금속기판을 2차 열처리하는 단계; 를 포함하는 탄소나노튜브를 이용한 전계방출원의 제조방법을 제공한다.

[0012] 본 발명의 바람직한 특징에 의하면, 상기 금속기판은 Cr, Fe, Ni 및 Co 중 적어도 하나 이상을 포함하는 단성분, 이성분 또는 삼성분의 합금으로 이루어질 수 있다.

[0013] 본 발명의 다른 실시예에 있어서, 상기 금속기판은 Fe-Co-Ni 성분을 포함하는 KOVAR 합금 또는 Fr-Cr-Ni 성분을 포함하는 스테인레스강으로 이루어질 수 있다.

[0014] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 탄소나노튜브 페이스트는 탄소나노튜브, Ni나노분말, TiO_2 나노분말, 아크릴레이트 및 텍사놀을 포함할 수 있다.

[0015] 본 발명의 다른 실시예에 있어서, 상기 탄소나노튜브 페이스트는 탄소나노튜브, 에틸셀룰로스 및 터피놀을 포함할 수 있다.

[0016] 본 빨명의 또 다른 실시예에 있어서, 상기 탄소나노튜브 페이스트는 탄소나노튜브, 아크릴레이트 및 텍시놀을 포함할 수 있다.

발명의 효과

[0017] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 탄소나노튜브가 수직배향된 금속기판 상에 복수의 은 나노와이어를 코팅하여 특정물질을 첨가하지 않고도 에미터의 일함수를 감소시킬 수 있어서 에미터에 인가되어야 할 전기장을 낮추고 이에 전계방출원의 전력소모를 낮추며 방출전류를 증가시킬 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0018] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 탄소나노튜브를 이용한 전계방출원의 제조방법을 순서대로 나타낸 플로우차트(Flow chart)이다.

도 2(a) 내지 도 2(d)는 본 발명의 일 실시예에 따른 탄소나노튜브를 이용한 전계방출원의 제조방법을 순서대로 나타낸 사시도이다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 탄소나노튜브를 이용한 전계방출원을 나타낸 사시도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0019] 본 발명 및 본 발명의 실시에 의하여 달성되는 목적을 충분히 이해하기 위해서는, 본 발명의 실시예를 예시하는 첨부 도면 및 첨부 도면에 기재된 내용이 참조되어야 한다. 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명의 실시예를 설명하는 것에 의해, 본 발명을 상세히 설명한다. 각 도면에 제시된 동일한 참조 부호는 동일한 구성요소를 나타낸다. 그리고, 도면에서 본 발명을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.

[0020] 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 연결되어 있다고 할 때, 이는 직접적으로 연결되어 있는 경우뿐만 아니라, 그 중간에 다른 소자를 사이에 두고 전기적으로 연결되어 있는 경우도 포함한다. 또한, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 포함한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

[0021] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 탄소나노튜브를 이용한 전계방출원의 제조방법을 순서대로 나타낸 플로우차트(Flow chart)이고, 도 2(a) 내지 도 2(d)는 본 발명의 일 실시예에 따른 탄소나노튜브를 이용한 전계방출원의 제조방법을 순서대로 나타낸 사시도이고, 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 탄소나노튜브를 이용한 전계방출원을 나타낸 사시도이다.

[0022] 이하, 도 1 내지 도 4를 참조하면, 먼저 금속기판(10) 상에 탄소나노튜브 페이스트를 스크린 인쇄로 접착시켜 전계방출원 에미터(20)를 형성한다(S100). 본 실시예에서 에미터(20)는 금속기판(10)의 전면에 형성시키는 것으

로 도시하여 설명하고 있으나, 에미터(20)는 필요시 사용자에 의하여 설정된 패턴을 따라 결합시킬 수 있다.

[0023] 이때, 금속기판(10)은, Cr, Fe, Ni 및 Co 중 적어도 하나 이상을 포함하여 이루어지거나, 위의 금속원소를 포함하는 단성분 합금, 이성분 합금 및 삼성분 합금 중 하나로 이루어질 수 있다. 또한, 금속기판(10)은 Fe-Co-Ni 성분을 포함하는 KOVAR 합금 또는 Fe-Cr-Ni 성분을 포함하는 스테인레스강으로 이루어질 수 있다.

[0024] 또한, 패터닝은 스크린 인쇄시에 스크린에 대하여 패턴을 형성할 수 있으며, 이에 따라 금속기판(10) 위에 일정한 지름을 갖는 복수의 작은 원형(20a)의 집합으로 된 하나의 육각형 패턴으로 에미터(20)를 형성시킬 수 있다. 다만, 본 발명은 이에 한정되는 것은 아니며, 예컨대 에미터는 본 발명과 달리 복수의 작은 원형의 집합으로 된 하나의 원형 패턴 또는 사각형 패턴으로 형성될 수도 있다. 한편, 탄소나노튜브 페이스트를 금속기판(10)에 스크린 인쇄하기 전에 쓰리롤 분쇄기(3-roll miller)와 교반기를 이용하여 탄소나노튜브 페이스트를 분산시킬 수 있다.

[0025] 또한, 탄소나노튜브 페이스트는 일례로서 탄소나노튜브, Ni나노분말, TiO_2 나노분말, 아크릴레이트 및 텍사놀을 포함할 수 있다. 여기서, 아크릴레이트는 유기 바인더에 해당하며, 텍사놀은 유기 용매에 해당한다. 그리고, Ni 나노분말과 TiO_2 나노분말은 금속기판(10)과 탄소나노튜브 에미터(20)의 접착력을 더 강화시키는 필러(filler)의 역할을 한다.

[0026] 일반적으로 필러를 사용하지 않고, 탄소나노튜브 페이스트를 유리기판이나 실리콘기판에 프린팅하여 열처리한 후 접착테이프로 전계방출 활성화 처리를 하면, 금속기판 상에 탄소나노튜브 에미터가 남아있지 않아 방출전류를 유도할 수 없다. 그러나, 본 발명에서는 금속기판 위의 에미터가 수직으로 배향되기 때문에 금속기판에 형성된 탄소나노튜브 에미터가 전계방출 활성화 처리를 한 후에도 금속기판 상에 존재하므로 에미터의 팁 끝에서 균일한 전계방출 전류 특성을 가지게 된다.

[0027] 한편, 다른 실시예로서, 탄소나노튜브 페이스트는 필요시 필러 없이 탄소나노튜브, 유기바인더인 에틸셀룰로스(ethylcellulose) 및 유기용매로서의 터피놀(terpineol) 용액을 포함할 수 있다.

[0028] 다음으로, 전계방출 에미터(20)가 형성된 금속기판(10)을 1차 열처리한다(S200). 1차 열처리는 먼저 바람직하게는 70 내지 90℃ 더 바람직하게는 80℃의 오븐에서 30 내지 70분간 더 바람직하게는 50분간 진행하여 유기용매를 제거한다.

[0029] 이때, 유기용매와 아크릴바인더를 제거하기 위한 1차 열처리 되는 온도는 Thermogravimetric Analysis (TGA)에 의해서 정해지며 본 발명에 사용되는 CNT 페이스트의 유기용매가 제거되는 온도 구간은 70 내지 90℃ 더 바람직하게는 80℃의 오븐에서 30 내지 70분간 더 바람직하게는 50분간 진행하여 유기용매인 텍사놀을 제거한다. 이때, 1차 열처리 온도가 70℃ 미만인 경우에는 유기용매가 완전히 제거되지 않는 문제가 발생할 수 있다.

[0030] 그리고, 300 내지 400℃으로 바람직하게는 약 350℃에서, 100 내지 140분간 바람직하게는 2시간 동안 2차 열처리를 더 진행하여 유기바인더를 제거한다. 이때, 2차 열처리 온도가 300℃ 미만인 경우 아크릴 바인더가 완전히 제거되지 않는 문제가 발생할 수 있다.

[0031] 이러한 1차 및 2차 열처리에 의해 금속기판(10)과 전계방출 에미터(20) 간의 접착력이 더 강화되어 전계방출 특성을 더 향상시킬 수 있다.

[0032] 다음으로, 1차 열처리된 금속기판(10)의 표면에 접착테이프(30)를 접착시킨 후 롤러를 이용하여 균일하게 밀고, 접착 테이프(30)를 금속기판(10)으로부터 다시 제거한다. 이러한 작용에 의해 금속기판(10) 표면으로부터 탄소나노튜브 에미터(20)가 돌출 및 수직배향되어 전계방출 전류가 활성화된다(S300).

[0033] 다음으로, 탄소나노튜브가 수직배향된 금속기판(10) 상에 복수의 은 나노와이어(40)를 코팅한다. 은 나노와이어는 1:1200의 종횡비를 갖는 기하학적 구조를 가지며 낮은 일함수를 가진다. 이러한 은 나노와이어(40) 코팅은 예컨대 전기방사(Electrospinning) 스프레이 장비를 이용하여 이루어질 수 있다. 상기 스프레이 장비를 이용한 코팅 방법으로는 예컨대 스핀코팅바 코팅, 스프레이 분사 및 스프레이 코팅 등이 있다.

[0034] 이때, 상기 스프레이 장비는 수 nm까지 코팅이 가능하며, 주사기 바늘에 가해지는 전압과 기판과의 거리 및 유량 등을 조정하여 코팅되는 두께를 조절할 수 있다. 따라서, 탄소나노튜브 위에 은 나노와이어를 분사할 때 최적의 코팅 두께를 쉽게 제어할 수 있는 이점이 있다. 예컨대, 주사기 바늘에 가해지는 전압은8 내지 12 kV일 수 있고, 주사기 바늘과 기판과의 거리는 약 1 ㎜이고, 유량은 약 1㎕/h일 수 있다.

[0035] 다음으로, 금속기판(10)을 80 내지 130℃의 오븐에서 약 5 내지 10분간 2차 열처리하여 은 나노와이어 분사액에

포함된 메탄올 또는 Di water를 제거하여 전계방출원을 완성한다. 이때, 열처리 시간이 5분 미만이거나 열처리 온도가 80℃ 미만인 경우 은 나노와이어 분사액의 메탄올 또는 Di water와 같은 성분이 그대로 남게 되어 은 나노와이어의 특성이 제대로 구현되지 않아 전계방출이 제대로 일어나지 않는 문제가 발생될 수 있고, 이에 구동 전압이 상승 또는 애노드 전류의 감소가 발생할 수 있다.

[0036] 위와 같이 구성된 본 실시예의 탄소나노튜브를 이용한 전계방출원에 따르면, 탄소나노튜브와 금속기판의 접착성 및 접착저항을 높여 전계방출 특성을 향상시킬 수 있다. 또한, 본 실시예에서는 금속기판(10) 상에 냉전자방출과 광전자방출을 동시에 발생시킬 수 있는 복수의 은 나노와이어(40)를 코팅함으로써 전계방출 전류의 안정성을 더욱 개선할 수 있다.

[0037] 또한, 금속기판(10) 위에 탄소나노튜브를 스크린 인쇄하여 형성하고, 그 위에 대기 중에서도 공정진행이 가능한 스프레이 장비를 이용하여 은 나노와이어(40)를 코팅함으로써, 금속물질을 증착하는 공정의 시간이 현저히 감소되는 효과를 기대할 수 있다.

[0038] 본 실시예의 전계방출원은, 1:12000의 종횡비를 갖는 은 나노와이어가 코팅되므로 에미터의 팁 끝에서 전자가 방출되는데 보다 유리한 조건을 가지게 된다. 일례로서, 탄소나노튜브의 일함수는 5eV이고, 탄소나노튜브 위에 코팅된 나노와이어의 일함수는 4.5eV로 측정되어, 은 나노와이어 사용시 금속 표면의 일함수가 낮은 전계방출원을 제작할 수 있음을 알 수 있다. 이와 같이 본 실시예의 경우 일함수가 낮아지면 금속 표면의 전위 장벽이 얇아져 에미터 내에 있는 전자들이 양자역학적으로 터널링하여 진공상태로 방출되기 용이해지므로, 낮은 전기장에서의 전계방출이 발생되어 낮은 구동전압에도 전계 방출이 가능하여 전력소모를 낮추고 방출전류를 증가시킬 수 있게 된다.

[0039] 위와 같이 구성된 전계방출원은 광원 소스 또는 엑스레이 소스 등 우수한 특성을 요구하는 전계방출 응용소자에 다양하게 활용될 수 있다.

[0040] 위와 같이 본 발명에서는 구체적인 구성 요소 등과 같은 특정 사항들과 한정된 실시예 및 도면에 의해 설명되었으나 이는 본 발명의 보다 전반적인 이해를 돕기 위해서 제공된 것일 뿐, 본 발명은 상기 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상적인 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다.

[0041] 따라서, 본 발명의 사상은 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니되며, 후술하는 특허청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등하거나 등가적 변형이 있는 모든 것들은 본 발명 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.

부호의 설명

[0042] 10 ; 금속기판

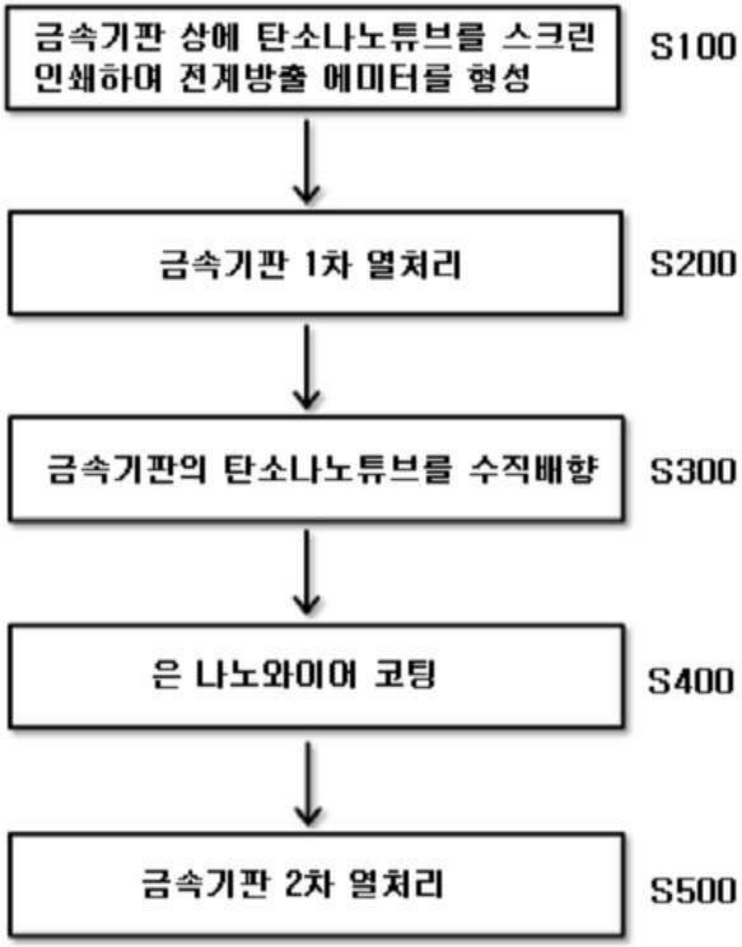
20 ; 전계방출 에미터

30 ; 접착테이프

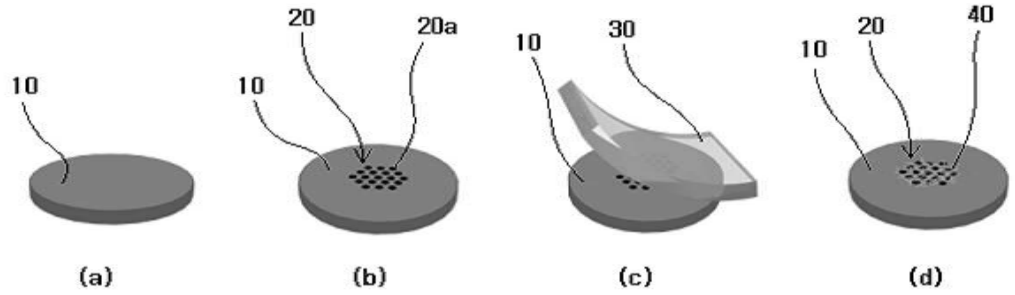
40 ; 은 나노와이어

도면

도면1


금속기판 상에 탄소나노튜브를 스크린 인쇄하여 전계방출 에미터를 형성
S100
금속기판 1차 열처리
S200
금속기판의 탄소나노튜브를 수직배향
S300
은 나노와이어 코팅
S400
금속기판 2차 열처리
S500

도면2


10
20
20a
10
10
30
10
20
40
(a)
(b)
(c)
(d)

도면3

