



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2009-0071147
 (43) 공개일자 2009년07월01일

(51) Int. Cl.

H01J 9/02 (2006.01) *H01J 1/30* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2007-0139362

(22) 출원일자 2007년12월27일

심사청구일자 2007년12월27일

(71) 출원인

전자부품연구원

경기도 성남시 분당구 야탑동 68번지

(72) 발명자

이영희

경기 수원시 권선구 금곡동 243 동성아파트
103-1501호

임성주

경기 수원시 권선구 구운동 462 삼환아파트
3-1407

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

서천석

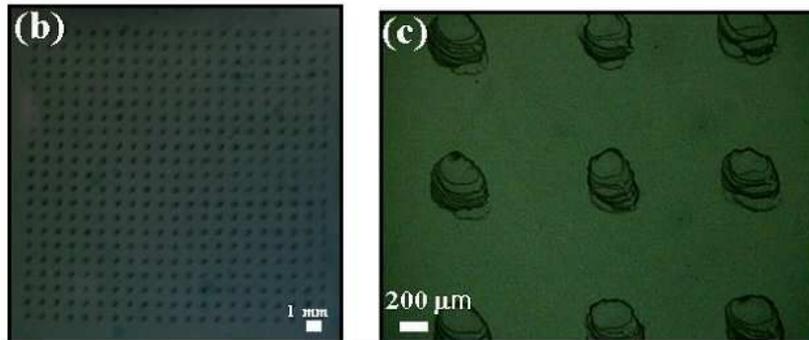
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 젯 프린팅 방법을 이용한 냉음극 제조방법

(57) 요약

본 발명은 아웃 개싱(out-gassing), 탄소나노튜브와 가판의 접착, 수명, 탄소나노튜브 밀도제어 등의 문제점을 효과적으로 해결할 수 있는 동시에 공정이 간단한 냉음극 제조방법에 대한 것으로서 탄소나노튜브 용액을 준비하는 준비 단계 및 상기 탄소나노튜브 용액을 기판 상에 젯 프린팅하는 프린팅 단계를 포함한다.

대표도 - 도3



(72) 발명자

이대식

광주 북구 용봉동 148-20번지

한중훈

경기 고양시 일산구 주엽2동 문촌마을아파트
1603-1106

이철승

경기 성남시 분당구 정자동 정든마을 신화아파트
502동 104호

서문석

경기 용인시 기흥구 동백동 백현마을 한라비발디
2313-301

김성현

경기 용인시 수지구 신봉동 GS자이3차아파트
304-102

조진우

경기 성남시 분당구 수내동 파크타운 서안아파트
140-1301

이정일

경기 과천시 중앙동 주공10단지아파트 1003-105

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 10029846

부처명 산업자원부

연구사업명 전자부품기반기술개발사업[핵심기반기술개발사업]

연구과제명 Direct Writing 방법을 이용한 장수명 CNT-BLU용 FinePatterned Cathode 개발

주관기관 전자부품연구원

연구기간 2007년 8월 1일 ~ 2010년 1월 31일

특허청구의 범위

청구항 1

탄소나노튜브 용액을 준비하는 준비 단계; 및
상기 탄소나노튜브 용액을 기판 상에 젯 프린팅하는 프린팅 단계를 포함하는 냉음극 제조방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,
상기 젯 프린팅은 잉크젯 프린팅 방법 또는 에어로 젯 프린팅 방법을 사용하는 냉음극 제조방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,
상기 기판은 표면에 집착층이 형성된 기판인 것을 특징으로 하는 냉음극 제조방법.

청구항 4

제 3 항에 있어서,
상기 집착층은 금속층, 금속산화물층 또는 무기물층 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 냉음극 제조방법.

청구항 5

제 4 항에 있어서,
상기 금속층은 600도 이하에서 용융될 수 있는 텅스텐(W), 금(Au), 니켈(Ni), 코발트(Co), 팔라듐(Pd), 백금(Pt), 티타늄(Ti), 망간(Mn), 철(Fe), 크롬(Cr), 지르코늄(Zr), 니오브(Nb), 몰리브덴(Mo), 탄탈(Ta), 주석(Sn), 실리콘(Si) 중 적어도 1종 이상의 50nm 미만의 입도크기를 갖는 나노크기의 금속 또는 이들의 합금 또는 이들 금속을 포함하는 금속전구체이고, 상기 금속산화물층은 텅스텐(W), 금(Au), 니켈(Ni), 코발트(Co), 팔라듐(Pd), 백금(Pt), 티타늄(Ti), 망간(Mn), 철(Fe), 크롬(Cr), 지르코늄(Zr), 니오브(Nb), 몰리브덴(Mo), 탄탈(Ta), 주석(Sn), 실리콘(Si) 중 적어도 1종 이상의 산화물계 나노분말이며, 상기 무기물층은 글래스 프리트 또는 물유리인 것을 특징으로 하는 냉음극 제조방법.

청구항 6

제 3 항에 있어서,
상기 프린팅 단계 이후에 열처리 단계를 더 포함하는 냉음극 제조방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서,
상기 탄소나노튜브 용액은 점도가 2~20 cp이고, 표면 장력이 20~40 mN/m인 것을 특징으로 하는 냉음극 제조방법.

청구항 8

제 1 항에 있어서, 상기 준비 단계는,
물에 계면활성제, 탄소나노튜브를 섞어 혼합하는 혼합 단계; 및
상기 혼합 용액을 초음파 처리하여 탄소나노튜브를 분산시키는 분산 단계를 포함하는 냉음극 제조방법.

청구항 9

제 1 항에 있어서, 상기 준비 단계는,
탄소나노튜브와 나피온을 유기용매에 섞는 혼합 단계; 및
상기 혼합 용액을 초음파 처리하여 탄소나노튜브를 분산시키는 분산 단계
를 포함하는 냉음극 제조방법.

청구항 10

제 9 항에 있어서,
상기 유기용매는 물과 이소프로판올(isopropanol)의 혼합물로서 물이 10~90wt.%의 비율인 냉음극 제조방법.

청구항 11

제 8 항 또는 제 9 항에 있어서, 상기 준비 단계는 분산 단계 이후에,
살생물제(biocie)와 습윤제를 포함하는 첨가제를 첨가하는 단계
를 더 포함하는 냉음극 제조방법.

명세서

발명의 상세한 설명

기술 분야

<1> 본 발명은 탄소나노튜브 용액을 이용한 냉음극 제조방법에 대한 것으로서 특히 탄소나노튜브 용액을 젯 프рин팅 방법으로 프린트하는 냉음극 구조체에 대한 것이다.

배경 기술

<2> 탄소나노튜브는 큰 종횡비, 높은 전기 및 열적 전도도, 높은 화학적 안정성, 높은 역학강도등 전계방출재료가 가져야 할 물리적 화학적 성질을 고루 갖춘 우수한 물질이다. 이 같은 탄소나노튜브를 이용하여 전계방출 소자를 제작하는 방법으로는 화학 기상법, 전기 영동법, 스프레이(spray), 딥 코팅(dip coating), 스크린 프린팅(screen-printing) 등 다양한 방법이 제시되었다. 하지만 대부분의 방법들이 높은 공정단가와 스케일업(scale-up)에 한계가 있어 대형 전계방출 표시소자(field emission display)를 제작하는데 어려움이 있다. 예를 들면 화학기상법은 성장온도가 디스플레이 공정에서 사용하는 소다 석회(sodalime) 유리의 용융점 보다 높아 유리 기판 위에 성장하는데 문제점이 있으며 또한 대면적 성장이 어렵다. 전기영동법의 경우 전기장을 이용하여 기판에 에미터(emitter) 재료를 붙이는 방법으로, 에미터(emitter)가 전기장이 강한 뾰족한 달라붙으면, 같은 부위에 계속 하여 증착되기 때문에 에미터(emitter) 분포가 균일하지 않다. 또한 딥코팅(dip-coating) 방법은 탄소나노튜브의 위치제어와 밀도제어가 어렵다.

<3> 기존에 가장 흔히 사용되는 스크린 프린팅(screen printing) 방법은 탄소나노튜브와 유기 바인더(organic binder) 및 전색제(vehicle) 등을 섞어 탄소나노튜브 페이스트를 만들어 준비된 기판에 스크린 프린팅(screen-printing) 방법을 이용하여 탄소나노튜브를 기판에 밀착시킨다. 이렇게 준비된 기판은 버닝(burning) 과정을 통하여 전색제(vehicle)를 제거한다. 버닝(burning) 과정은 약 400~450℃ 에서 이루어지는데, 이 과정 중에 탄소나노튜브에 많은 결함(defect)이 형성되며, 또한 희석제 및 유기 용매(organic solvent)가 증발하면서 많은 기공을 형성한다. 이러한 기공은 전계방출 소자가 작동하는데 있어 아웃 개싱(out-gassing)의 원인이 되어 소자의 수명을 단축시키는 요인으로 지적되고 있다. 또한 스크린 프린팅(screen-printing) 방법으로 제작된 냉음극의 경우 탄소나노튜브와 기판과의 결합력이 약하여 전계방출 도중에 탄소나노튜브가 기판에서 떨어져 진공 파손(vacuum breakdown)이 일어나는데, 이는 장치를 크게 훼손하는 결과를 낳기도 한다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

<4> 본 발명의 목적은 아웃 개싱(out-gassing), 탄소나노튜브와 가판의 접착, 수명, 탄소나노튜브 밀도제어 등의 문

제점을 효과적으로 해결할 수 있는 동시에 공정이 간단한 냉음극 제조방법을 제공하는 데 있다.

<5> 본 발명의 다른 목적은 젯 프린팅이 용이한 탄소나노튜브 용액의 제조방법을 제공하는 데 있다.

과제 해결수단

<6> 본 발명의 상기 목적은 탄소나노튜브 용액을 준비하는 준비 단계 및 상기 탄소나노튜브 용액을 기판 상에 젯 프린팅하는 프린팅 단계를 포함하는 냉음극 제조방법에 의해 달성된다. 이때 젯 프린팅은 잉크젯 프린팅 방법 또는 에어로 젯 프린팅 방법을 사용하는 하는 것이 바람직하다. 기판은 표면에 금속, 금속산화물 또는 무기물 중 어느 하나가 코팅되어 접착층이 형성된 기판인 것이 바람직하다. 접착층이 코팅된 기판을 사용한 경우 프린팅 단계 이후에 열처리 단계를 더 포함하는 것이 바람직하다.

<7> 탄소나노튜브 용액은 젯 프린팅이 용이한 물성을 가져야 하므로 점도가 2~20 cp이고, 표면 장력이 20~40 mN/m인 것이 바람직하다. 이러한 탄소나노튜브 용액의 준비 단계는 물에 계면활성제, 탄소나노튜브를 섞어 혼합하는 혼합 단계 및 혼합 용액을 초음파 처리하여 탄소나노튜브를 분산시키는 분산 단계를 포함하거나, 탄소나노튜브와 나피온을 유기용매에 섞는 혼합 단계 및 상기 혼합 용액을 초음파 처리하여 탄소나노튜브를 분산시키는 분산 단계를 포함할 수 있다. 아울러 준비 단계는 분산 단계 이후에 살생물제(biocide)와 습윤제를 포함하는 첨가제를 첨가하는 단계를 더 포함할 수도 있다. 유기용매는 물과 이소프로판올(isopropanol)의 혼합물로서 물이 10~90wt.%의 비율로 섞은 혼합액을 사용하는 것이 바람직하다.

효과

<8> 젯 프린팅 방법은 다양한 나노 재료의 출현으로 새롭게 대두되는 다양한 냉음극 제작방법, 특히 스크린 프린팅(screen printing) 방법에서 나타나는 여러 가지 문제점, 아웃 개싱(out-gassing), 탄소나노튜브와 기판의 접착, 수명, 탄소나노튜브 밀도제어 등을 효과적으로 해결할 수 있는 이점이 있다. 스크린 프린팅(screen printing) 방법보다 공정이 간단하며, 시설 또한 간단하기 때문에 제조원가를 크게 낮출 수 있는 이점이 있다. 또한 전계방출 소자 제작을 위한 잉크의 제조는 탄소나노튜브의 잉크를 이용한 다양한 응용, 즉 박막 트랜지스터(thin film transistor, TFT), 인쇄 전극(printable electrode), 투명 전도막(transparent conducting film), 투명 플렉서블 히터(transparent flexible heater), 터치 패널(touch panel)등과 같은 분야에 응용될 수 있다. 아울러 본 발명에 따른 냉음극 제조방법은 있어서 에미터(emitter) 제작만이 아니라, 냉음극을 구성하는 산화층(oxides), 전극(electrodes), 게터(getter), 포커싱 전극(focusing electrode), 형광 스크린(phosphor screen) 같은 핵심적인 부분을 구성에 또한 응용될 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

<9> 본 발명에서 제시하는 냉음극 제조 방법은 전계방출재료를 물 또는 유기 용매 속에서 기능화 및 분산한 후 용액에 다양한 기능의 물질을 첨가하여 젯 프린팅이 가능한 특성을 가진 용액을 준비하고, 이 용액을 젯 프린팅 방법을 이용하여 전계방출 물질을 기판에 인쇄하여 냉음극을 제조하는 것이다. 본 발명에서 제시하는 냉음극 제조 방법은 잉크젯 프린팅 방법이나 에어로 젯 프린팅 방법과 같은 젯 프린팅을 사용하기 때문에 공정이 간단하고, 프린팅되는 냉음극에 대해 스케일업(scale-up)이 가능하며, 물 또는 유기용매는 프린팅 후 곧바로 날아가기 때문에 아웃 개싱(out-gassing)의 우려가 없다. 에어로 젯 프린팅 방법은 특히 탄소나노튜브 용액에 캐리어 가스를 통과시키고 그 가스에 의해 발생된 버블을 노즐을 통해 분사하는 방식이다.

<10> 전계방출재료가 프린트될 기판에는 탄소나노튜브를 기판에 붙잡아 줄 수 있는 접착층을 코팅하는 것이 바람직하다. 접착층은 열처리 과정을 통하여 탄소나노튜브를 기판에 강하게 잡아주기 때문에 냉음극의 특성을 향상시킬 수 있다. 접착층에 사용되는 물질에는 상기 금속층의 경우 600도 이하에서 용융될 수 있는 텅스텐(W), 금(Au), 니켈(Ni), 코발트(Co), 팔라듐(Pd), 백금(Pt), 티타늄(Ti), 망간(Mn), 철(Fe), 크롬(Cr), 지르코늄(Zr), 니오브(Nb), 몰리브덴(Mo), 탄탈(Ta), 주석(Sn), 실리콘(Si) 중 적어도 1종 이상의 50nm 미만의 입도크기를 갖는 나노크기의 금속 또는 이들의 합금 또는 이들의 산화물계 나노분말 혹은 이들 금속을 포함하는 금속전구체가 사용될 수 있고, 무기물층의 경우 글래스 프리트, 물유리가 사용될 수 있다. 이러한 접착층용 물질은 스퍼터링, 증발, 화학 기상 증착(CVD), 전기 도금법 등의 방법으로 기판 상에 코팅된다. 이때 코팅 두께는 약 100 nm인 것이 바람직하다. 접착층이 코팅된 기판에 탄소나노튜브 용액을 젯 프린팅한 경우 젯 프린팅 후 진공 열처리 공정을 수행하여 탄소나노튜브와 기판 사이의 접촉을 강화시킨다. 이때 바람직한 열처리 온도는 약 350℃이다.

<11> 도 1(a)는 젯 프린팅 방법을 이용하여 인듐(In)이 코팅된 기판에 탄소나노튜브를 분사하여 제작한 냉음극 사진이다. 도 1(a)에서 냉음극은 저 용융점 금속층과 그 위에 젯 프린팅 방법에 의하여 뿌려진 탄소나노튜브만으로

이루어져 있다. 도 1(a)에서 보듯이 모든 탄소나노튜브가 기관에 잘 접촉되어 있음을 알 수 있다. 도 1(b)는 테이프를 이용하여 활성화된 냉음극의 측면사진으로 많은 탄소나노튜브들이 기관에 수직하게 배열되어 있다.

- <12> 젯 프린팅에 의한 탄소나노튜브 프린팅 방법은 기존의 방법에 비하여 탄소나노튜브의 밀도제어가 매우 쉽다. 젯 프린팅 방법은 dpi(dots per inch) 및 오버라이팅(overwriting) 횟수를 쉽게 조절할 수 있어 탄소나노튜브 밀도를 쉽게 제어할 수 있다. 탄소나노튜브 밀도는 전계방출디스플레이(field emission display, FED)의 성능을 좌우하는 매우 중요한 인자이다. 왜냐하면, 턴온 전압(turn-on voltage), 전계 증식 요소(field enhancement factor), 전류감소율(current degradation rate) 등이 단위 면적당 에미터(emitter)의 개수에 매우 밀접한 영향을 받기 때문이다.
- <13> 탄소나노튜브의 밀도에 따른 전계방출 특성변화는 다음 실험예에서 자세히 알 수 있다. 사진식판(Photo-lithography) 공정을 이용하여 도트 어레이(dot array, dot diameter: 20 μm , dot-dot distance 400 μm)를 제작하였다. 이때 도트 어레이(dot array) 면적은 약 $2 \times 2 \text{ cm}^2$ 이다. 이 도트 어레이(dot array)위에 젯 프린팅 방법을 이용하여 600 dpi 와 1800 dpi 의 해상도로 탄소나노튜브를 프린팅하였다. 도 2(a)는 미리 패턴(pre-pattern)될 도트 어레이(dot array)를 600 dpi 와 1800 dpi의 해상도로 프린트한 도트 어레이(dot array)의 전계방출특성 곡선이다. 도 2(a)에서 보듯이 1800 dpi에서 보다 많은 전류가 방출됨을 알 수 있다. 특히 도 2(b)의 Fowler-Nordheim(F-N) 그래프에서 전압이 높아져 전계방출 전류가 증가함에 따라 600 dpi의 경우 전류 포화(current saturation)가 일어나는 반면, 1800 dpi에서는 이러한 현상이 일어나지 않음을 알 수 있다. 이와 같은 이유는 전압이 상승함에 따라 전계방출 전류가 증가하여 탄소나노튜브끝의 온도가 올라가기 때문이다. 600 dpi의 경우 탄소나노튜브 한 개당 전계방출 전류가 많아 고전압에서 탄소나노튜브끝의 온도가 올라가 탄소나노튜브끝의 기체분자들이 떨어져, 공명 상태(resonant state)가 사라져 전계방출 전류가 감소하였다. 하지만 1800 dpi의 경우 탄소나노튜브개수가 많아 탄소나노튜브끝에서의 온도가 올라가지 않았다. 도 2의 삽입도에서 1800 dpi의 방출 패턴(emission pattern)으로 전체 도트(dot)의 약 85%가 발광하고 있다. 이때 인가 전압은 86 kV/cm 이고 전계방출전류는 약 350 μA 이다.
- <14> 튜브의 밀도를 자유롭게 제어하는 것 이외에 젯 프린팅 방법은 또한 냉음극을 자유롭게 패턴링(patterning)할 수 있다. 도 3(a)는 인듐(In) 기관위에 젯 프린터를 이용하여 $2 \times 2 \text{ cm}^2$ 의 도트 어레이(dot array)를 제작하였다. 도트 크기는 400 μm 이고 도트간 거리는 1000 μm 이다. 이 도트 어레이(dot array)는 1200 dpi의 해상도로 제작되었다. 도 3(a)에 도시된 바와 같이 젯 프린팅 방법은 도트 어레이 패턴을 자유롭게 변경할 수 있으며, 도 3(b)에서 개개의 도트에서의 탄소나노튜브밀도는 dpi을 이용하여 마음대로 제어할 수 있음을 알 수 있다. 그러므로 젯 프린팅 방법을 이용한 냉음극 제작은 증착 마스크(deposition mask)나 포토 마스크(photo-mask) 등이 필요하지 않아 디스플레이 제작 공정을 크게 간소화할 수 있다.
- <15> 또한 본 발명에서는 젯 프린팅 방법을 이용하여 전계방출 재료를 프린팅하여 냉음극을 만드는 방법을 제시하였지만, 본 발명에서 제시한 젯 프린팅 방법은 냉음극(cold cathode)을 구성하는 다른 부분(도 4, 3극(triode) 구조) 즉 산화층(oxide layer), 전극(electrodes), 스페이서(spacer), 게터(getter) 등과 같은 부분을 구성하는 데에도 젯 프린팅 방법이 쉽게 적용이 될 수 있다.
- <16> 전계방출 소자를 제작하기 위한 탄소나노튜브 용액의 제조방법은 다음과 같다.
- <17> 먼저 탄소나노튜브(단일벽 혹은 다층벽 탄소나노튜브) 성장 중에 형성되는 불순물(비정질 탄소, 흑매 금속, 흑연 파티클(graphite particle) 등)을 열처리 및 산처리와 같은 방법을 이용하여 제거한다. 이렇게 정제된 탄소나노튜브를 물 또는 유기용매에 분산한다.
- <18> 물에 탄소나노튜브를 분산할 경우 탄소나노튜브가 물에 잘 섞이지 않으므로 SDS(sodium dodecyl sulfonate)와 NaDBS(sodium dodecylbenzene sulfonate) 같은 계면 활성제를 사용하여 분산을 촉진시킨다. 또는 탄소나노튜브 표면의 산처리, 마이크로파 플라즈마 처리, 산화 등과 같은 방법을 이용하여 표면에 결함을 만들고 여기에 친수성 기능기 등 다양한 기능기를 붙여 탄소나노튜브가 물에 잘 섞이도록 한다. 탄소나노튜브의 분산은 초음파 처리 등과 같은 물리적 교반방법을 이용하여 탄소나노튜브 번들 속의 튜브를 인위적으로 벌린 후 계면활성제 및 상기 기능기를 튜브 표면에 부착시켜 튜브와 튜브 사이의 상호작용을 약화시키는 것이 기본적인 분산 방법이다. 초음파에 처리에 의한 물리적 교반 후에도 남아있는 번들은 원심분리를 이용하여 제거한다.
- <19> 유기용매에 탄소나노튜브를 분산할 경우 유기용매는 물과 이소프로판올(isopropanol) 혼합용액을 사용하며, 준비된 물과 이소프로판올(isopropanol)의 혼합용액(bi-solvent)에 나피온(Nafion)과 탄소나노튜브를 일정한 비율로 섞어 초음파 처리방법(sonication)과 같은 물리적 교반방법을 이용하여 탄소나노튜브를 분산한다. 도 5는 탄

소나노튜브의 분산을 위해 사용된 물과 이소프로판올(isopropanol) 혼합물의 비율이다. 물과 이소프로판올(isopropanol)은 물이 10~90wt.%의 비율인 것이 바람직하다. 초음파 처리 후 남은 번들(bundle)은 같은 방법으로 원심분리기를 이용하여 제거한다.

<20> 위 방법을 이용하여 만든 잉크는 프린팅에 적합한 특성을 가지도록 하기 위하여 여러 가지 다양한 첨가물의 첨가가 필요하다. 우선 잉크를 장시간 보관하기 위하여 수용성 잉크의 경우 잉크에 생체체가 성장하는 것을 방지하기 위하여 살생물제(biocide) 첨가한다. 탄소나노튜브가 분산된 수용액을 장시간 사용하지 않을 경우 잉크가 말라 노즐(nozzle)이 막히는데 이렇게 잉크가 쉽게 마르는 것을 방지하기 위하여 습윤제를 첨가하는 것이 바람직하다. 또한 분산된 잉크 속의 탄소나노튜브와 기관과의 접착력을 향상시키기 위하여 폴리머 첨가물(polymer additives) 및 바인더(binder)를 첨가한다. 이러한 첨가물 및 구성성분들은 요구되어지는 점도 표면장력, 잉크 분사 특성을 유지하기 위하여 적절한 교반비율이 요구되어진다.

<21> 이렇게 준비된 탄소나노튜브 용액은 젯 프린팅시 젯팅이 원활하게 이루어 질 수 있도록 점도가 2~20 cP인 것이 바람직하며, 아울러 표면 장력이 20~40 mN/m인 것이 바람직하다.

<22> <실험예>

<23> NaDDBS 나 SDS를 사용하는 경우, 30 g의 DI water에 탄소나노튜브와 계면 활성제를 1:5의 비율로 섞어 만들었다. 이때 사용된 탄소나노튜브와 계면활성제의 비율은 3:15, 6:30, 9:45, 12:60, 15 mg:75 mg 등이다. 또한 Nafion의 경우, 각기 다른 물과 iso-propanol의 비율로 섞어진 30 g bi-solvent에 2 mg의 탄소나노튜브와 10 mg의 Nafion을 섞었다.

<24> 이렇게 준비된 용액들의 점도, 표면장력 및 접촉각(contact angle)등을 분석하였다. 일반적으로 SDS는 탄소나노튜브의 분산에 있어서 많이 사용되는 분산제이다. 하지만 SDS를 이용하여 분산한 탄소나노튜브 잉크의 경우 측정 온도 23.5 °C에서 점도가 크게 낮아 젯팅이 잘 되지 않았다. 같은 온도에서, NaDDBS의 경우도 점도는 낮은 편이었으나 NaDDBS를 이용하여 분산한 용액은 젯 프린팅 과정에서 큰 어려움이 나타나지 않았다. Nafion을 이용해 만든 잉크의 경우 탄소나노튜브의 분산은 물과 iso-propanol의 비율이 약 80:20에서 가장 뛰어났다. 물과 iso-propanol 비율이 증가하면서 점도가 증가하고 잉크의 분산 특성이 점도가 가장 높은 50:50에서 가장 우수하였다. 하지만 튜브분산은 iso-propanol 비율이 증가 하면서 감소하였다. jet-printing에 적합한 점도 및 튜브의 분산성을 유지하기 위해서는 탄소나노튜브 용액을 구성하는 성분들 사이에 적절한 배합비율이 필요한 것으로 관측되었다(도 5).

<25> 또한 이들 잉크들의 젖음성(wettability)을 인듐(In)이 코팅이 된 Si 및 ITO glass 기판 위에서 측정하였다. 도 6은 SDS, NaDDBS, 및 Nafion 등을 이용하여 제작한 잉크들의 인듐이 코팅된 기판 위에서 측정한 접촉각(contact angle)이다. 도 6(a)에서 물의 경우 In 기판에서 접촉각이 약 117° 로 In 기판이 강한 소수성을 가지고 있음을 알 수 있다. Di-water에 SDS를 이용하여 탄소나노튜브 잉크를 만들었을 때 SDS잉크의 경우 표면장력이 약 50 mN/m 로 도 7(b)에서와 같이 접촉각이 약 90° 를 유지하며 여전히 젖음성(wettability)이 좋지 않았다. 하지만 NaDDBS의 경우 표면장력이 약 30~34 mN/m로 SDS 보다 낮았으며, 접촉각은 약 22° 이다. Nafion의 경우 물대 iso-propanol의 비율이 약 70:20 까지는 비교적 29° 정도의 접촉각을 보였지만, iso-propanol의 비율이 커지면서 접촉각이 현저히 떨어져, spreading 이 일어남을 관측하였다. 이 경우 표면장력은 iso-propanol의 농도가 증가해도 크게 작아지지 않았지만, 접촉각의 경우에는 큰 변화를 보였다. Nafion 잉크의 경우 모든 혼합물에서 비교적 약 30~35 mN/m의 표면장력을 유지하였지만, 인듐(In) 기판에서 접촉각은 물과 iso-propanol 비율에 따라서 상당한 차이를 보였다. 이처럼 기판 위에서의 젖음성(wettability)은 표면장력이나 점도가 아닌 다른 특성에 의존함을 알 수 있다. 이는 잉크와 기판 사이의 상호 에너지(interaction energy)에 의하여 영향을 받는 것으로 사료된다. 즉 NaDDBS 와 SDS가 표면장력에서는 큰 차이를 보이지 않지만, 접촉각에서 큰 차이를 보이는 이유는 NaDDBS에 있는 소수성의 벤젠링(benzene ring)에 의한 기여로 사료된다. 즉 인듐 표면과 같이 소수성 표면이 벤젠링(benzene ring)과 같은 소수성 특성을 가지는 잉크와 더 큰 상호작용 에너지가 작용하는 것이다. 잉크를 이용한 패턴링에서 표면장력과 잉크와 기판과의 상호 작용은 패턴 사이즈를 제어하는데 중요한 인자이다.

도면의 간단한 설명

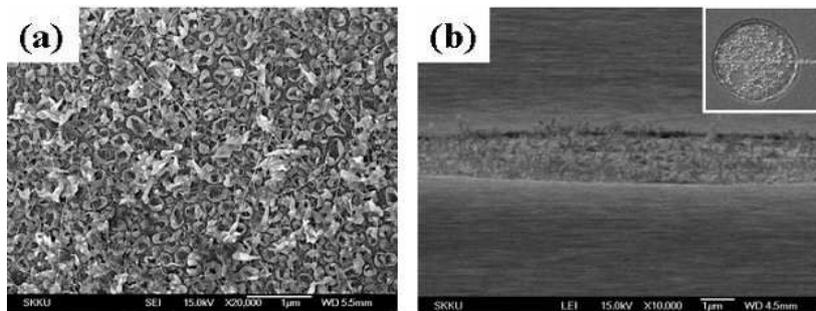
<26> 도 1(a)는 본 발명의 탄소나노튜브의 젯 프린팅 방법을 이용하여 인듐 기판 위에 분산된 탄소나노튜브의 사진,

<27> 도 1(b)는 본 발명에 따른 탄소나노튜브의 젯 프린팅 방법을 이용하여 형성된 냉음극의 측면 사진(삽입도는 확대된 도트의 평면 사진),

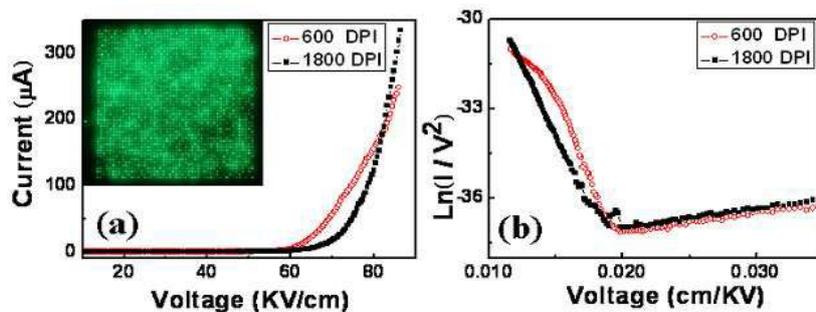
- <28> 도 2(a)는 본 발명에 따른 탄소나노튜브의 젯 프린팅 방법을 이용하여 600dpi와 1800dpi의 해상도로 프린터한 도트 어레이의 전류-전압 특성 곡선,
- <29> 도 2(b)는 본 발명에 따른 탄소나노튜브의 젯 프린팅 방법을 이용하여 600dpi와 1800dpi의 해상도로 프린터한 도트 어레이의 Fowler-Nordheim(F-N) 그래프(삽입도는 1800dpi로 프린터한 도트 어레이의 방출 패턴),
- <30> 도 3(a)는 직접 묘화에 의한 도트 어레이 패턴 사진,
- <31> 도 3(b)는 직접 묘화에 의한 도트 어레이 패턴의 확대 사진,
- <32> 도 4는 3극 구조,
- <33> 도 5은 상온 23.5℃에서 측정한 나피온을 이용하여 제조한 잉크의 점도표,
- <34> 도 6은 인듐 표면에서 측정한 각 잉크의 접촉각을 보여주는 도면이다.

도면

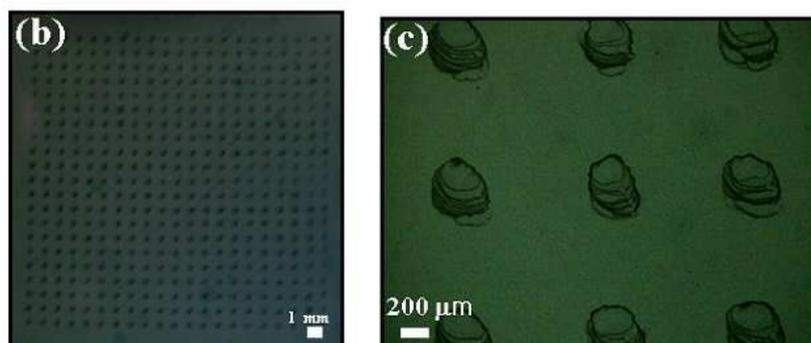
도면1



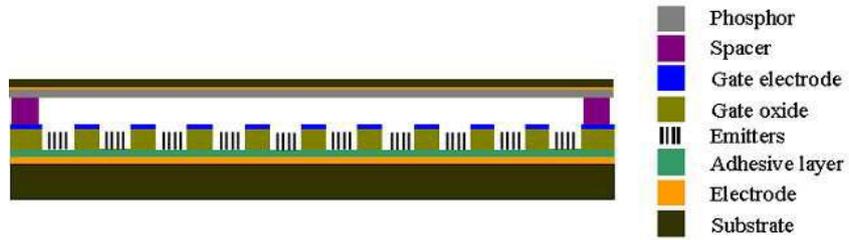
도면2



도면3



도면4



도면5

Nafion (H ₂ O:l-propanol)	Viscosity (cp)
water	0.8
80:20	3.0
70:30	3.5
60:40	0.7
50:50	4.8

도면6

