

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2013-0130171 (43) 공개일자 2013년12월02일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) H01J 1/304 (2006.01) H01J 9/02 (2006.01) (21) 출원번호 10-2012-0021450 (22) 출원일자 2012년02월29일 심사청구일자 2012년02월29일		(71) 출원인 세종대학교산학협력단 서울특별시 광진구 능동로 209 (군자동, 세종대학교) (72) 발명자 이내성 서울특별시 양천구 목5동 904번지 목동신시가가지아 파트 402동 302호 이한성 서울특별시 광진구 군자동 373-5 (74) 대리인 특허법인이상

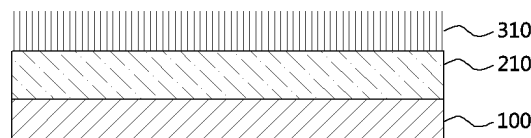
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 전계방출용 에미터 제조방법 및 이를 이용하여 제조된 전계방출장치

(57) 요약

전계방출용 에미터 제조방법을 제공한다. 전계방출용 에미터 제조방법은 기판을 준비하는 단계, 상기 기판 상에 금속 부착층을 형성하는 단계, 상기 금속 부착층 상에 탄소나노튜브 필름을 형성하는 단계 및 상기 탄소나노튜브 필름이 형성된 기판을 열처리하여 상기 기판과 상기 탄소나노튜브 사이의 부착력을 증가시키는 단계를 포함한다. 따라서, 금속 부착층의 평균 입자 크기를 조절하여 탄소나노튜브 밀도를 조절하고, 상기 금속 부착층 상에 형성된 탄소나노튜브를 가열하여 기판과 탄소나노튜브 사이의 부착력을 향상시킬 수 있다.

대표도 - 도5



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 20110387

부처명 지식경제부

연구사업명 산원원천기술개발사업 2차년도

연구과제명 [지경부] 세기조절 마이크로포커스 멀티엑스선원 기술개발

기 여 율 1/1

주관기관 한국전자통신연구원

연구기간 2011.04.01 ~ 2012.03.31

특허청구의 범위

청구항 1

기판을 준비하는 단계;

상기 기판 상에 금속 부착층을 형성하는 단계;

상기 금속 부착층 상에 탄소나노튜브 필름을 형성하는 단계; 및

상기 탄소나노튜브 필름이 형성된 기판을 열처리하여 상기 기판과 상기 탄소나노튜브 사이의 부착력을 증가시키는 단계를 포함하는 전계방출용 에미터 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 금속 부착층 상에 탄소나노튜브 필름을 형성하는 단계 이전에,

상기 금속 부착층을 열처리하여 상기 금속 부착층의 표면 자유에너지를 감소시키는 것을 특징으로 하는 전계방출용 에미터 제조방법.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 금속 부착층을 열처리하는 것은 상기 금속 부착층의 평균 입자를 $0.5\mu\text{m}$ 내지 $50\mu\text{m}$ 의 크기로 성장시키는 것을 특징으로 하는 전계방출용 에미터 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 기판 상에 금속 부착층을 형성하는 단계는 상기 금속 부착층의 평균 입자 크기가 1nm 내지 10nm인 전계방출용 에미터 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 탄소나노튜브 필름이 형성된 기판을 가열하는 단계는 진공 분위기 또는 환원 분위기에서 수행되는 것을 특징으로 하는 전계방출용 에미터 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 금속 부착층은 Ni, Fe, Co, Cu, Ag, Au, Pd, Pt, Zn, Sn, Pb, Cr, Ti, Ta, Al, In, W, Si, Mo 및 이들의 합금으로 구성된 군에서 선택된 어느 하나를 포함하는 전계방출용 에미터 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 탄소나노튜브 필름은 탄소나노튜브 용액을 고분자 멤브레인에 진공 여과하여 제조된 것을 특징으로 하는 전계방출용 에미터 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 기판과 상기 탄소나노튜브의 부착력을 증가시키는 단계 이후에,

상기 탄소나노튜브를 활성화하여 상기 탄소나노튜브를 상기 기관에 대하여 수직 정렬시키는 단계를 더 포함하는 전계방출용 에미터 제조방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 기관과 상기 탄소나노튜브의 부착력을 증가시키는 단계 이후에,

상기 탄소나노튜브에 금속산화물을 코팅하는 단계를 더 포함하는 전계방출용 에미터 제조방법.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 금속산화물은 Ni, Fe, Cu, Co, Ag, Ti, Zn, Rh, Sn, Cd, Cr, Be, Pd, In, Pt, Au, Si, W, Mo, Al 및 이들의 혼합물로 구성된 군에서 선택된 어느 하나의 산화물인 전계방출용 에미터 제조방법.

청구항 11

기관 상에 금속 부착층을 형성한 후 열처리하여 입자 성장된 금속 부착층을 형성하고, 상기 입자 성장된 금속 부착층 상에 탄소나노튜브 필름을 형성한 후 상기 탄소나노튜브 필름이 형성된 기관을 열처리하고, 상기 탄소나노튜브를 활성화하여 수직 정렬시켜 제조된 에미터;

상기 에미터 하부에 형성된 베이스 기재;

상기 에미터 상부에 이격되어 형성된 타겟층; 및

상기 타겟층 상에 형성된 상부 기재를 포함하는 전계방출장치.

명세서

기술 분야

[0001] 본 발명은 전계방출용 에미터 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 탄소나노튜브를 이용한 전계방출용 에미터 제조방법 및 이를 이용하여 제조된 전계방출장치에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 전계방출소자(Field Emission Device)는 진공에서의 전자 방출을 기반으로 한 광원으로서, 각종 조명분야 및 디스플레이 장치 분야에 있어서 차세대 광원으로 각광 받고 있다.

[0003] 일반적으로 전계방출소자는 강한 전계에 의해 전자를 방출하는 다수의 미세한 팁 또는 에미터가 형성된 전계방출 에미터 전극을 구비한다. 이러한 전계방출소자의 성능은 주로 전자를 방출할 수 있는 에미터 전극에 의해 결정된다.

[0004] 최근에는 전계방출 특성을 향상시키기 위해 에미터로서 탄소나노튜브(Carbon Nanotube: CNT)가 사용되고 있다. 전자 전도성이 탁월한 탄소나노튜브를 포함한 카본계 물질은 전도성 및 전계 집중 효과가 우수하고, 일함수가 낮고 전계 방출 특성이 우수하여 저전압 구동이 용이하고, 대면적화가 가능하므로 전계방출소자(Field Emission Device)의 이상적인 전자 방출원으로 기대되고 있다.

[0005] 탄소나노튜브를 포함한 전자 방출원 제조 방법에는 캐소드 기관을 제작하는 방법으로 탄소나노튜브의 직접성장, 탄소나노튜브 페이스트, 용액기반의 스프레이법 또는 전기영동법 등을 사용하였다.

[0006] 종래에 탄소나노튜브 에미터를 형성할 때, 캐소드 기관과 탄소나노튜브와의 부착력이 강하지 못하여 탄소나노튜브의 밀도가 적고, 전기전도도가 떨어져 전자방출시 탄소나노튜브가 쉽게 기관에서 탈락되는 현상이 빈번히 발생하여 결국, 전기적인 아킹을 유발하게 되고 장시간 안정된 구동이 어렵게 되는 문제점이 있다. 또한, 탄소나노튜브가 사이의 거리가 너무 가까운 경우 전계간섭에 의한 상쇄효과가 발생하는 문제점이 있다.

[0007] 대한민국 공개특허 제10-2006-0024725호(2006.03.17.)는 탄소나노튜브가 부착된 표면에 전도성 폴리머를 도포하고, 상기 전도성 폴리머가 경화되도록 열처리하는 단계를 포함하는 전계방출 에미터 전극 제조방법을 제공하였

다. 이 경우, 탄소나노튜브의 부착강도를 향상시킬 수 있으나, 탄소나노튜브의 밀도를 제어하지 못하는 문제점이 있다.

[0008] 따라서, 탄소나노튜브의 밀도를 조절하고, 기관과 탄소나노튜브와의 부착력을 향상시킨 전계방출용 에미터를 제조할 필요성이 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명이 해결하고자 하는 기술적 과제는 탄소나노튜브의 밀도를 조절하고, 기관과 탄소나노튜브와의 부착력을 향상시킨 전계방출용 에미터를 제공함에 있다.

과제의 해결 수단

[0010] 상기 기술적 과제를 이루기 위하여 본 발명의 일 측면은 기관을 준비하는 단계; 상기 기관 상에 금속 부착층을 형성하는 단계; 상기 금속 부착층 상에 탄소나노튜브 필름을 형성하는 단계; 및 상기 탄소나노튜브 필름이 형성된 기관을 열처리하여 상기 기관과 상기 탄소나노튜브 사이의 부착력을 증가시키는 단계를 포함하는 전계방출용 에미터 제조방법을 제공한다.

[0011] 상기 금속 부착층 상에 탄소나노튜브 필름을 형성하는 단계 이전에, 상기 금속 부착층을 열처리하여 상기 금속 부착층의 표면 자유에너지를 감소시키는 것을 특징으로 한다.

[0012] 상기 금속 부착층을 열처리하는 것은 상기 금속 부착층의 평균 입자를 $0.5\mu\text{m}$ 내지 $50\mu\text{m}$ 의 크기로 성장시키는 것을 특징으로 한다.

[0013] 상기 기관 상에 금속 부착층을 형성하는 단계는 상기 금속 부착층의 평균 입자 크기가 1nm 내지 10nm 일 수 있다.

[0014] 상기 탄소나노튜브 필름이 형성된 기관을 가열하는 단계는 진공 분위기 또는 환원 분위기에서 수행되는 것을 특징으로 한다.

[0015] 상기 금속 부착층은 Ni, Fe, Co, Cu, Ag, Au, Pd, Pt, Zn, Sn, Pb, Cr, Ti, Ta, Al, In, W, Si, Mo 및 이들의 합금으로 구성된 군에서 선택된 어느 하나를 포함할 수 있다.

[0016] 상기 탄소나노튜브 필름은 탄소나노튜브 용액을 고분자 멤브레인에 진공 여과하여 제조된 것을 특징으로 한다.

[0017] 상기 기관과 상기 탄소나노튜브의 부착력을 증가시키는 단계 이후에, 상기 탄소나노튜브를 활성화하여 상기 탄소나노튜브를 상기 기관에 대하여 수직 정렬시키는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0018] 상기 기관과 상기 탄소나노튜브의 부착력을 증가시키는 단계 이후에, 상기 탄소나노튜브에 금속 산화물을 코팅하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0019] 상기 금속 산화물은 Ni, Fe, Cu, Co, Ag, Ti, Zn, Rh, Sn, Cd, Cr, Be, Pd, In, Pt, Au, Si, W, Mo, Al 및 이들의 혼합물로 구성된 군에서 선택된 어느 하나의 산화물일 수 있다.

[0020] 상기 기술적 과제를 이루기 위하여 본 발명의 다른 측면은 기관 상에 금속 부착층을 형성한 후 열처리하여 입자 성장된 금속 부착층을 형성하고, 상기 입자 성장된 금속 부착층 상에 탄소나노튜브 필름을 형성한 후, 상기 탄소나노튜브 필름이 형성된 기관을 열처리하고, 상기 탄소나노튜브를 활성화하여 수직 정렬시켜 제조된 에미터; 상기 에미터 하부에 형성된 베이스 기재; 상기 에미터 상부에 이격되어 형성된 타겟층; 및 상기 타겟층 상에 형성된 상부 기재를 포함하는 전계방출장치를 제공한다.

발명의 효과

[0021] 상술한 바와 같이 본 발명에 따르면, 금속 부착층을 기관과 탄소나노튜브 사이에 형성한 후 일정 온도에서 열처리함으로써, 에미터의 전기전도도 향상과 부착력을 증가시킬 수 있다.

[0022] 또한, 금속 부착층의 평균 입자 크기(grain size)를 조절하여 탄소나노튜브 사이의 거리를 최적화시켜 탄소나노튜브들간의 전계간섭에 의한 전계방출효과의 감소를 최소화시키고 전계보강인자를 크게 향상시킬 수 있다.

[0023] 다만, 본 발명의 효과들은 이상에서 언급한 효과로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 효과들은 아래의

기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

- [0024] 도 1 내지 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 전계방출 에미터 제조방법을 공정단계에 따라 나타낸 단면도들이다.
- 도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 전계방출용 에미터 제조방법에 의해 제조된 에미터의 개략도이다.
- 도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 전계방출용 에미터 제조방법에 의해 제조된 에미터를 포함하는 전계방출 장치의 단면도이다.
- 도 8은 제조예 1 및 비교예 1의 전계방출용 에미터의 SEM 이미지이다.
- 도 9는 제조예 1 및 비교예 1의 전계방출용 에미터의 전계 방출 J-E 커브를 나타낸 그래프이다.
- 도 10은 제조예 1의 전계방출용 에미터의 시간에 따른 전류밀도를 나타낸 그래프이다.
- 도 11 내지 도 13은 제조예들 1 내지 3에 따른 전계방출용 에미터의 제조방법 중 얻어진 SEM 이미지이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0025] 이하, 첨부한 도면들을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예들을 상세히 설명한다. 그러나, 본 발명은 여기서 설명되는 실시예들에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있다. 오히려, 여기서 소개되는 실시예들은 개시된 내용이 철저하고 완전해질 수 있도록 그리고 당업자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 제공되는 것이다. 도면들에 있어서, 층 및 영역들의 두께는 명확성을 기하기 위하여 과장된 것이다. 명세서 전체에 걸쳐서 동일한 참조번호들은 동일한 구성요소들을 나타낸다. 또한, 하기에서 본 발명을 설명함에 있어 관련된 공지 기능 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명은 생략할 것이다.

[0026] 실시예 1

- [0027] 도 1 내지 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 전계방출 에미터 제조방법을 공정단계에 따라 나타낸 단면도들이다.
- [0028] 도 1을 참조하면, 먼저, 기판(100)을 준비한다. 상기 기판(100)은 에미터의 타입(type)에 따라 다양한 형태일 수 있다. 예를 들어, 포인트 타입의 에미터인 경우, 상기 기판(100)은 막대 또는 와이어 형태일 수 있다. 상기 기판(100)은 Ni, Fe, Co, Cu, Ag, Au, Pd, Pt, Zn, Sn, Pb, Cr, Ti, Ta, Al, In, W, Si, Mo 및 이들의 합금으로 구성된 군에서 선택된 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [0029] 도 2를 참조하면, 상기 기판(100) 상에 금속 부착층(200)을 형성한다. 상기 형성 직후(as deposition)의 금속 부착층(200)의 평균 입자 크기(grain size)는 나노미터 크기, 예컨대, 수 내지 수십 나노미터 크기일 수 있다. 예를 들어, 금속 부착층(200)의 평균 입자 크기(grain size)는 1nm 내지 10nm일 수 있다. 상기 금속 부착층(200)은 스퍼터링(sputtering), 열증착법(thermal evaporation), 전기영동법(electrophoresis), 페이스트 프린팅법(paste printing) 또는 전기도금법(electroplating)을 이용하여 형성할 수 있다. 상기 금속 부착층(200)은 Ni, Fe, Co, Cu, Ag, Au, Pd, Pt, Zn, Sn, Pb, Cr, Ti, Ta, Al, In, W, Si, Mo 및 이들의 합금으로 구성된 군에서 선택된 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [0030] 도 3을 참조하면, 상기 금속 부착층(200)을 열처리하여 상기 금속 부착층(200)의 표면 자유에너지를 감소시킨다. 상기 금속 부착층(200)의 표면 자유에너지는 후술하는 공정단계에서 설명되는 상기 금속 부착층(200)에 형성되는 탄소나노튜브의 밀도에 영향을 미친다.
- [0031] 상기 금속 부착층(200)의 평균 입자 크기가 작을수록 열역학적으로 매우 불안정한 바, 표면 자유에너지가 매우 크다. 따라서, 상기 열처리에 의해 상기 금속 부착층(200)의 입자를 성장시키면, 표면 자유에너지를 감소시킬 수 있다.
- [0032] 상기 열처리에 의해 입자 성장된 금속 부착층(210)의 평균 입자는 마이크로 크기 일 예로서, 수 μm 내지 수십 μm , 바람직하게는 0.5 μm 내지 50 μm 의 크기일 수 있다. 만일, 상기 입자 성장된 금속 부착층(210)의 평균 입자를

0.5 μ m 미만의 크기로 성장시킬 경우, 상기 금속 부착층의 표면 자유에너지가 여전히 커서, 후술하는 공정단계에서 설명되는 상기 금속 부착층에 형성되는 탄소나노튜브의 밀도가 높아져, 탄소나노튜브들간 전계간섭으로 인해 전계방출 효과가 저감될 수 있다. 또한, 만일, 상기 입자 성장된 금속 부착층(210)의 평균 입자를 50 μ m 초과한 크기로 성장시킬 경우, 금속 부착층의 표면 자유에너지가 너무 낮아, 상기 금속 부착층에 형성되는 탄소나노튜브의 밀도를 높이는 데 한계가 있을 수 있다.

[0033] 상기 금속 부착층(200)의 열처리하는 상기 금속 부착층(200)의 입자 성장(grain growth)이 일어나는 온도 이상으로 가열할 수 있다. 예를 들어, Ni 부착층을 300℃ 이상의 온도에서 열처리하면, 상기 Ni 부착층의 입자 성장을 일으킬 수 있다.

[0034] 다만, 실시의 형태에 따라, 탄소나노튜브의 밀도를 조절할 필요가 없는 경우, 상기 금속 부착층(200)의 열처리 단계를 생략할 수 있다.

[0035] 도 4를 참조하면, 상기 입자 성장된 금속 부착층(210) 상에 탄소나노튜브 필름(300)을 형성한다. 그 다음에, 상기 탄소나노튜브 필름(300)이 형성된 기판(100)을 가열하여 상기 기판(100)과 상기 탄소나노튜브(310)의 부착력을 증가시킨다.

[0036] 일 예로서, 상기 탄소나노튜브 필름(300)은 탄소나노튜브 용액을 고분자 멤브레인에 진공 여과하여 제조될 수 있다. 구체적으로 설명하면, 고분자 멤브레인(membrane)을 준비한다. 상기 고분자 멤브레인은 다수의 기공(pore)을 포함할 수 있다. 상기 고분자 멤브레인은 MCE(mixed cellulose ester) 멤브레인 또는 PVDF(polyvinylidene difluoride) 멤브레인일 수 있다. 그 다음에, 고분자 멤브레인 상에 탄소나노튜브 용액을 진공 여과시킨다. 상기 탄소나노튜브 용액은 탄소나노튜브 및 계면활성제를 포함할 수 있다. 상기 계면활성제는 소듐 도데실 설페이트(Sodium dodecyl sulfate, SDS)를 포함할 수 있다. 진공 여과된 탄소나노튜브에 잔류하는 SDS를 증류수 등을 이용하여 제거하거나 열처리를 통해 제거한다. 그 다음에, 상기 기판(100)으로부터 상기 고분자 멤브레인을 제거한다. 예를 들어, 아세톤 등을 이용하여 상기 고분자 멤브레인을 용해시켜 탄소나노튜브 필름(300)만 잔류시킬 수 있다.

[0037] 상기 탄소나노튜브 필름(300)이 형성된 기판(100)을 열처리하는 단계는 공기 분위기, 진공 분위기 또는 수소 등의 환원 분위기에서 수행될 수 있다.

[0038] 상기 탄소나노튜브 필름(300)이 형성된 기판(100)의 열처리하는 상기 금속 부착층(200) 물질의 용점까지 가열할 수 있다. 다만, 공기 중에서는 일정 온도 이상으로 가열시 탄소나노튜브(310)가 손상될 수 있으므로, 약 650℃ 까지 제한될 수 있다. 한편, 진공 분위기 또는 환원 분위기에서는 탄소나노튜브(310)가 손상될 가능성이 작으므로 금속 부착층 물질의 용점 온도까지 가열할 수 있다. 따라서, 진공 분위기 또는 환원 분위기에서 열처리하는 경우, 공기 중에서 열처리하는 경우보다 더 높은 온도에서 가열할 수 있어서, 부착력을 보다 강화시킬 수 있는 장점이 있다.

[0039] 또한, 상기 탄소나노튜브 필름(300)이 형성된 기판(100)의 열처리 온도를 높일수록 많은 탄소나노튜브(310)가 상기 금속 부착층에 결합되므로 최종적으로 기판 상에 남아있는 탄소나노튜브(310)의 수를 증가시킬 수 있다.

[0040] 도 5를 참조하면, 상기 기판(100)과 상기 탄소나노튜브(310)의 부착력을 증가시키는 단계 이후에, 탄소나노튜브(310)를 활성화(activating)하여 상기 탄소나노튜브(310)를 수직 정렬시킨다. 예를 들어, 엘라스토머(elastomer)를 이용하여 탄소나노튜브(310)를 활성화하여 탄소나노튜브(310)를 수직 정렬시킬 수 있다.

[0041] 한편, 상기 탄소나노튜브(310)에 금속산화물 코팅하는 단계(미도시)를 더 수행할 수 있다. 상기 코팅 방법은 종래의 다양한 방법으로 수행될 수 있다. 상기 금속산화물은 Ni, Fe, Cu, Co, Ag, Ti, Zn, Rh, Sn, Cd, Cr, Be, Pd, In, Pt, Au, Si, W, Mo, Al 및 이들의 혼합물로 구성된 군에서 선택된 어느 하나의 산화물일 수 있다. 상기 탄소나노튜브(310)에 금속산화물 코팅을 수행함으로써 탄소나노튜브(310)를 산화성 분위기에서 저항력을 갖게 한다. 또한, 견고한 구조를 가져 탄소나노튜브들(310)이 전계방출 중에 쉽게 풀어지지 않게 하여 수명을 증가시킬 수 있다.

[0042] 도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 전계방출용 에미터 제조방법에 의해 제조된 에미터의 개략도이다. 금속 부착층이 코팅된 금속 와이어(110)의 상부에 탄소나노튜브(310)가 형성되어 있다.

[0043] 도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 전계방출용 에미터 제조방법에 의해 제조된 에미터를 포함하는 전계방출 장치의 단면도이다.

[0044] 도 7을 참조하면, 에미터(400)는 기판(100) 상에 금속 부착층을 형성한 후 열처리하여 입자 성장된 금속 부착층

(210)을 형성하고, 상기 입자 성장된 금속 부착층(210) 상에 탄소나노튜브 필름을 형성한 후, 상기 탄소나노튜브 필름이 형성된 기판을 열처리하고, 상기 탄소나노튜브(310)를 활성화하여 수직 정렬시켜 제조된 것일 수 있다.

[0045] 베이스 기재(500)는 상기 에미터(400) 하부에 형성되어 있다. 상기 베이스 기재(500)는 캐소드 기판의 역할을 하기 위해 전도성 물질을 포함할 수 있다.

[0046] 타겟층(600)은 상기 에미터(400) 상부에 이격되어 형성되어 있다. 상기 타겟층(600)은 가시광선을 방출시키기 위하여 형광물질을 포함하거나, X선을 방출시키기 위하여 금속물질을 포함할 수 있다. 상기 금속물질은 W, Cu, Mo, Co, Cr, Te, Ag 및 이들의 합금으로 구성된 군에서 선택된 어느 하나일 수 있다.

[0047] 상부 기재(700)는 상기 타겟층(600) 상에 형성되어 있다. 상기 상부 기재(700)는 애노드 기판의 역할을 하기 위해 전도성 물질을 포함할 수 있다.

[0048] 또한, 상기 에미터(400) 및 상기 타겟층(600) 사이에 지지대 역할을 하는 스페이서(미도시)가 더 형성될 수 있다.

[0049] 제조예 1

[0050] 본 발명의 일 실시예에 따른 전계방출용 에미터를 제조하였다.

[0051] 먼저, 직경이 1.24mm인 Cu 와이어에 Ni을 전기도금하여 Ni 코팅된 Cu 와이어를 형성하였다.

[0052] 한편, 5nm 내지 9nm의 직경을 가진 다중벽 탄소나노튜브(MWCNT)를 준비하였다. 상기 MWCNT 30mg을 1wt%의 소듐 도데실 설페이트(sodium dodecyl sulfate, SDS)와 함께 100mL의 증류수에 넣어 탄소나노튜브 용액을 제조하였다. 상기 탄소나노튜브 용액을 3시간 동안 저 에너지 볼 밀링(low energy ball milling)을 수행 후, 30분 동안 300W에서 초음파처리(ultrasonication)하였다. 상기 탄소나노튜브 용액을 47mm 직경의 혼합된 셀룰로스에스터(MCE) 멤브레인에 진공 여과(vacuum-filtration)하여 탄소나노튜브 필름을 형성하였다. 그 다음에, 상기 MCE 멤브레인을 아세톤에 녹여 제거하였다. 그리고, 상기 탄소나노튜브 필름을 순수 아세톤에 3번 담가서 상기 탄소나노튜브 필름에 남아있는 MCE 잔류물을 제거하였다.

[0053] 상기 형성된 탄소나노튜브 필름을 Ni이 코팅된 Cu 와이어의 상부로 이동시키고, 상온에서 건조시킨 후에 상기 탄소나노튜브 필름이 형성된 와이어를 공기 중에서 30분 동안 약 400℃에서 열처리하였다.

[0054] 그 결과, 모든 탄소나노튜브들은 와이어의 상부 표면에 부착되는데 상기 탄소나노튜브는 상기 와이어의 표면에 누워있는 형태가 된다. 따라서, 폴리디메틸실록산(polydimethylsiloxane, PDMS) 엘라스토머(elastomer)를 이용하여 상기 탄소나노튜브를 활성화시켜 상기 탄소나노튜브를 수직 정렬시켰다.

[0055] 제조예 2

[0056] 상기 형성된 탄소나노튜브 필름을 Ni이 코팅된 Cu 와이어의 상부로 이동시키는 단계 이전에, 상기 Ni이 코팅된 Cu 와이어를 400℃로 가열한 것을 제외하고, 상기 제조예 1과 동일하게 수행하여 전계방출용 에미터를 제조하였다.

[0057] 제조예 3

[0058] 상기 형성된 탄소나노튜브 필름을 Ni이 코팅된 Cu 와이어의 상부로 이동시키는 단계 이전에, 상기 Ni이 코팅된 Cu 와이어를 800℃로 가열한 것을 제외하고, 상기 제조예 1과 동일하게 수행하여 전계방출용 에미터를 제조하였다.

[0059] 비교예 1

[0060] Ni이 코팅된 Cu 와이어 대신 pristine Cu 와이어를 사용하는 것을 제외하고, 상기 제조예 1과 동일하게 수행하여 전계방출용 에미터를 제조하였다.

- [0061] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실험예(example)를 제시한다. 다만, 하기의 실험예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것일 뿐, 본 발명이 하기의 실험예에 의해 한정되는 것은 아니다.
- [0062] **실험예**
- [0063] 도 8은 비교예 1 및 제조예 1의 전계방출용 에미터의 SEM 이미지이다. 비교예 1의 전계방출용 에미터의 상부 표면((a) 내지 (c))과 제조예 1의 전계방출용 에미터의 상부 표면((d) 내지 (f))을 SEM 이미지로 측정하였다.
- [0064] 도 8(a) 내지 도 8(c)를 참조하면, 에미터의 상부 표면에 CuO 나노와이어와 탄소나노튜브가 존재함을 알 수 있다.
- [0065] 도 8(d) 내지 도 8(f)를 참조하면, 에미터의 상부 표면에 탄소나노튜브가 존재함을 알 수 있다.
- [0066] 따라서, 단위면적당 탄소나노튜브의 개수는 Ni 부착층이 존재하는 경우가 Ni 부착층이 존재하지 않는 경우보다 많아, 탄소나노튜브의 밀도가 높음을 알 수 있다.
- [0067] 도 9는 비교예 1 및 제조예 1의 전계방출용 에미터의 전계 방출 J-E 커브를 나타낸 그래프이다.
- [0068] 도 9(a)를 참조하면, 비교예 1에서, pristine Cu 와이어의 상부에 부착된 탄소나노튜브 필름을 가열한 경우와 가열하지 않은 경우의 전계방출용 에미터의 J-E 커브를 측정하였다. 탄소나노튜브 필름을 가열한 경우와 가열하지 않은 경우의 턴온 전계(turn-on field)는 각각 $1.39 \text{ V}/\mu\text{m}$ 및 $3.67 \text{ V}/\mu\text{m}$ 이다. 이는 탄소나노튜브 필름을 가열한 경우, 턴온 전계값이 오히려 증가함을 알 수 있다. 이는 pristine Cu 와이어의 상부에 부착된 탄소나노튜브 필름을 가열할 경우 Cu의 촉매 산화(catalytic oxidation)에 의해 탄소나노튜브가 타버리고, CuO 나노와이어와 약간의 탄소나노튜브가 남기 때문이다. 따라서, 탄소나노튜브의 밀도가 낮아져 턴온 전계값이 증가한 것이다.
- [0069] 도 9(b)를 참조하면, Ni 코팅된 Cu 와이어의 상부에 부착된 탄소나노튜브 필름을 가열한 경우와 가열하지 않은 경우의 전계방출용 에미터의 J-E 커브를 측정하였다. 탄소나노튜브 필름을 가열한 경우와 가열하지 않은 경우의 턴온 전계(turn-on field)는 각각 $1.73 \text{ V}/\mu\text{m}$ 및 $0.81 \text{ V}/\mu\text{m}$ 이다. 이는 탄소나노튜브 필름을 가열한 경우, 턴온 전계값이 감소함을 알 수 있다. 따라서, 열처리 공정에 의해 Ni 부착층에 강하게 부착된 탄소나노튜브의 수가 증가함을 알 수 있다.
- [0070] 도 10은 제조예 1의 전계방출용 에미터의 시간에 따른 전류밀도를 나타낸 그래프이다.
- [0071] 도 10을 참조하면, $6.7 \text{ V}/\mu\text{m}$ 의 전계하에서, $2\text{mA}(167\text{mA}/\text{cm}^2)$ 의 전류가 흐를 때, 초반에 급격히 전류가 감소되고, 그 이후 25시간까지 초기 값의 반으로 천천히 감소되었다. $6.7 \text{ V}/\mu\text{m}$ 의 전계하에서, $0.72\text{mA}(60\text{mA}/\text{cm}^2)$ 의 전류가 흐를 때, 40시간까지 전류가 유지되었다. 따라서, Ni 부착층에 의하여 탄소나노튜브 에미터의 수명이 향상됨을 알 수 있다.
- [0072] 도 11 내지 도 13은 제조예들 1 내지 3에 따른 전계방출용 에미터의 제조방법 중 얻어진 SEM 이미지이다.
- [0073] 도 11(a), 도 12(a) 및 도 13(a)는 탄소나노튜브 필름을 적층하기 전의 Ni이 코팅된 Cu 와이어의 상부 이미지들이다.
- [0074] 도 11(b), 도 12(b) 및 도 13(b)는 제조예들 1 내지 3에 따른 전계방출용 에미터의 상부 이미지들이다.
- [0075] 도 11(a), 도 12(a) 및 도 13(a)을 참조하면, Ni 부착층의 평균 입자 크기는, Ni 부착층을 열처리하지 않은 경우 약 10nm , 400°C 에서 열처리 한 경우 약 $1.5\mu\text{m}$ 및 800°C 에서 열처리 한 경우 약 $100\mu\text{m}$ 임을 알 수 있다. 따라서, 도 11(b), 도 12(b) 및 도 13(b)을 참조하면, 상기 부착층의 평균 입자 크기가 커질수록, 즉, Ni 부착층의 열처리 온도가 높을수록 탄소나노튜브의 밀도가 작아짐을 알 수 있다.
- [0076] 이상, 본 발명을 바람직한 실시예를 들어 상세하게 설명하였으나, 본 발명은 상기 실시예에 한정되지 않고, 본 발명의 기술적 사상 및 범위 내에서 당 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의하여 여러 가지 변형 및 변경이 가능하다.

부호의 설명

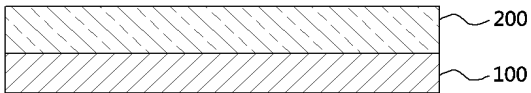
[0077]	100: 기판	110: 금속 부착층이 코팅된 와이어
	200: 금속 부착층	210: 입자 성장된 금속 부착층
	300: 탄소나노튜브 필름	310: 탄소나노튜브
	400: 에미터	500: 베이스 기재
	600: 타겟층	700: 상부 기재

도면

도면1



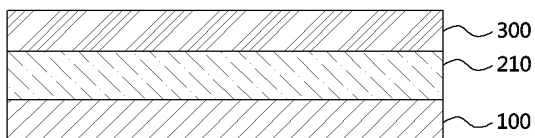
도면2



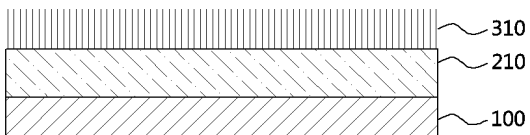
도면3



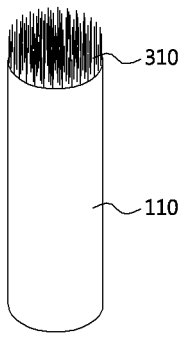
도면4



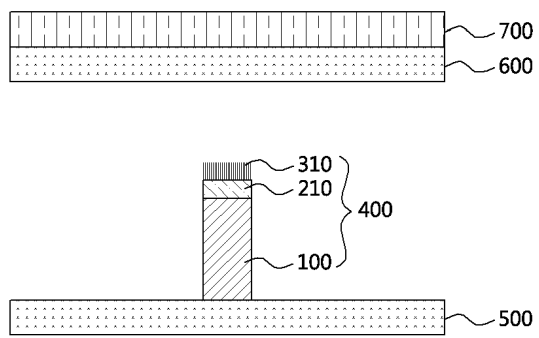
도면5



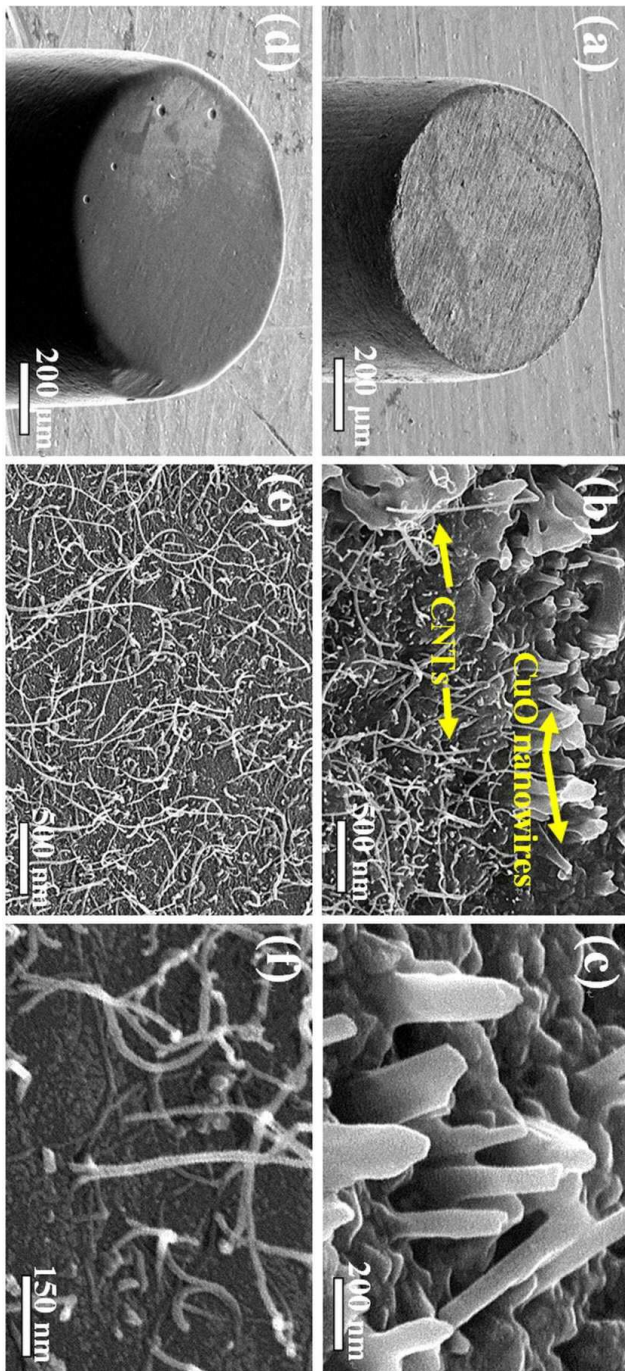
도면6



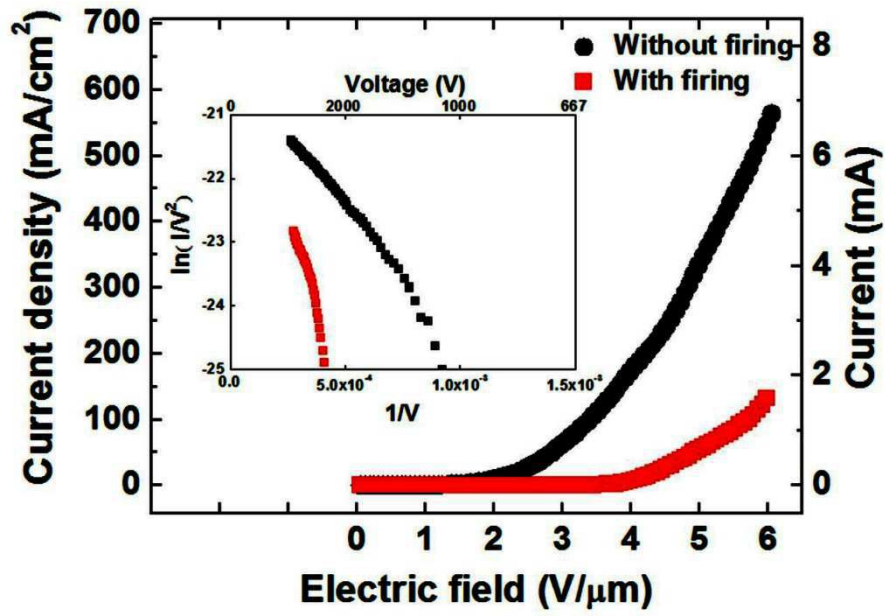
도면7



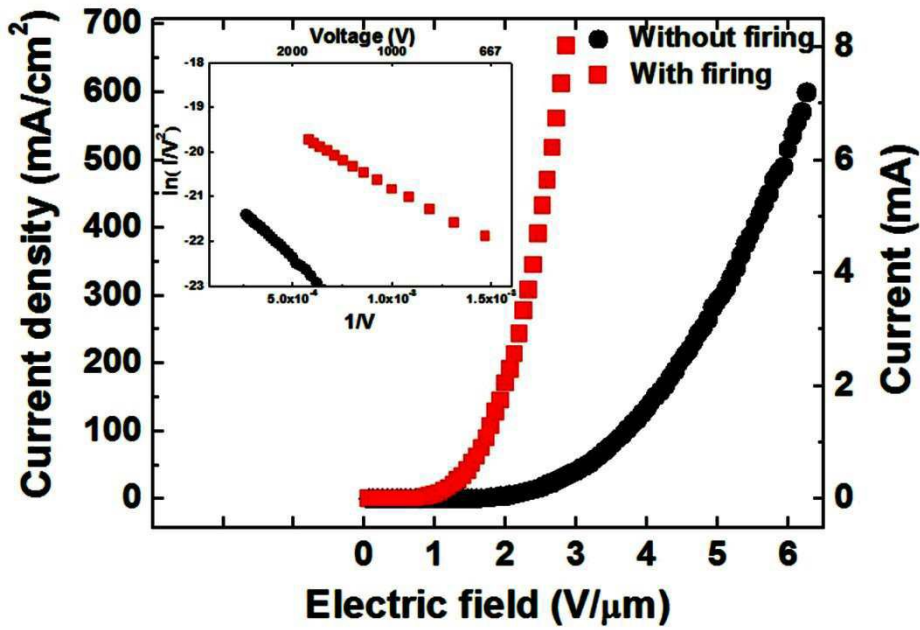
도면8



도면9

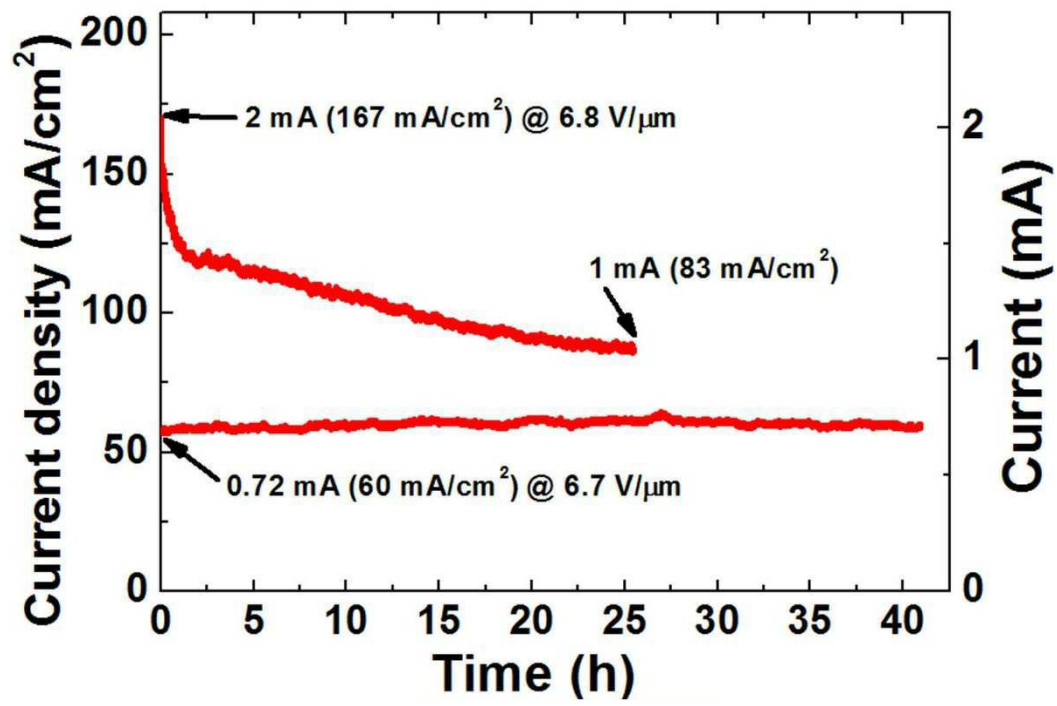


(a)

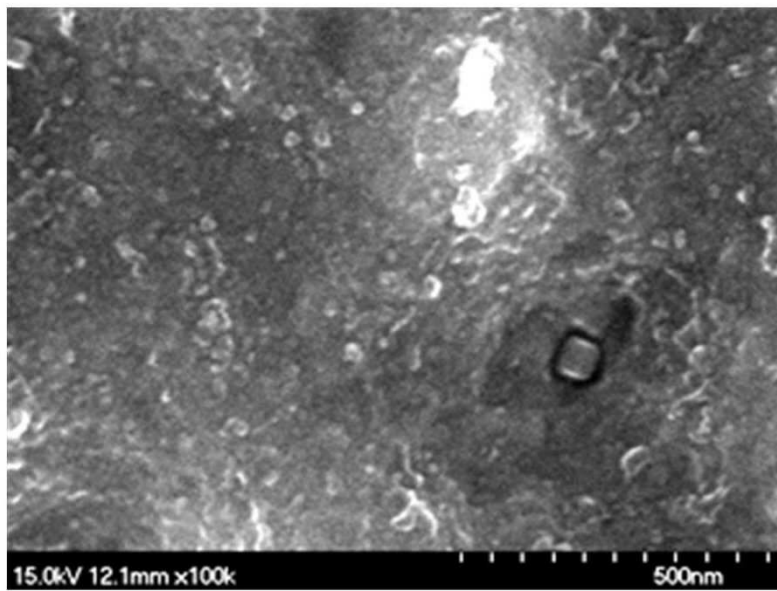


(b)

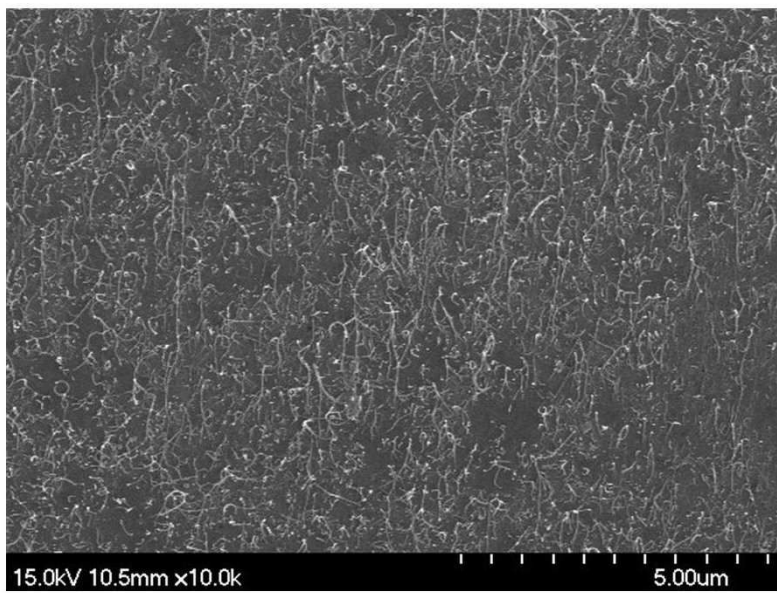
도면10



도면11

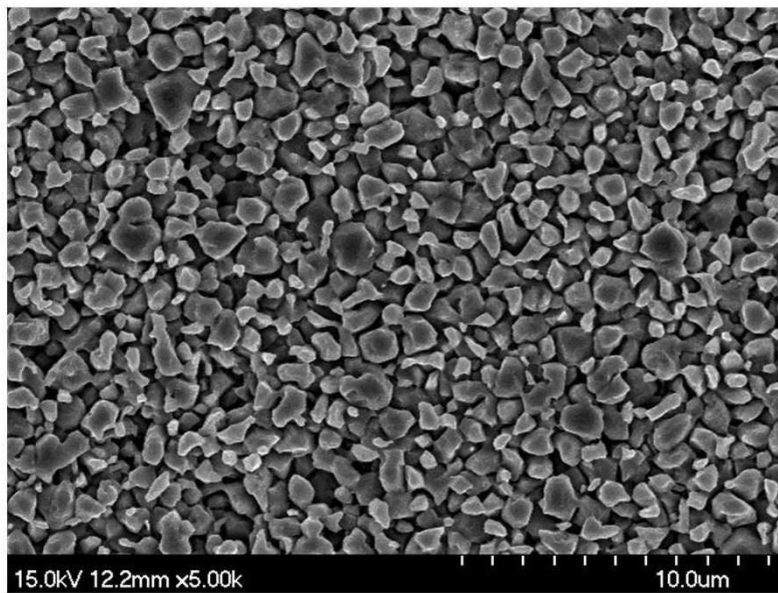


(a)

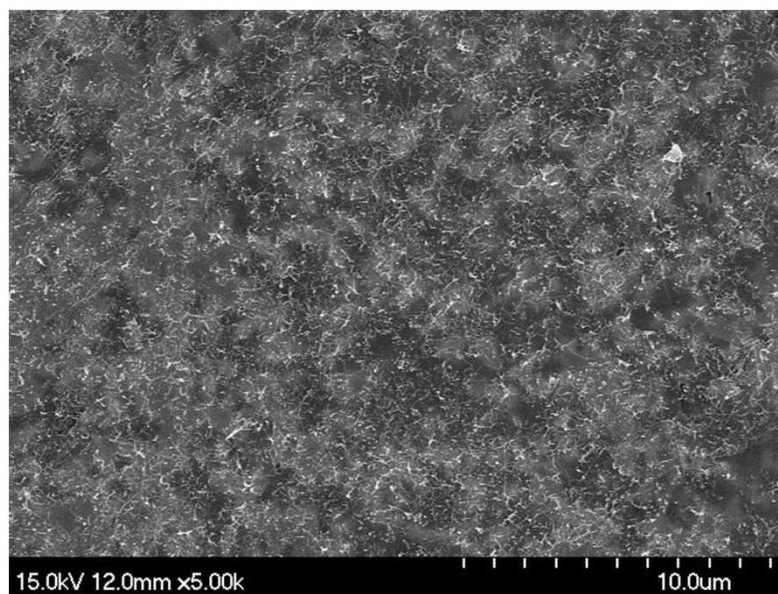


(b)

도면12

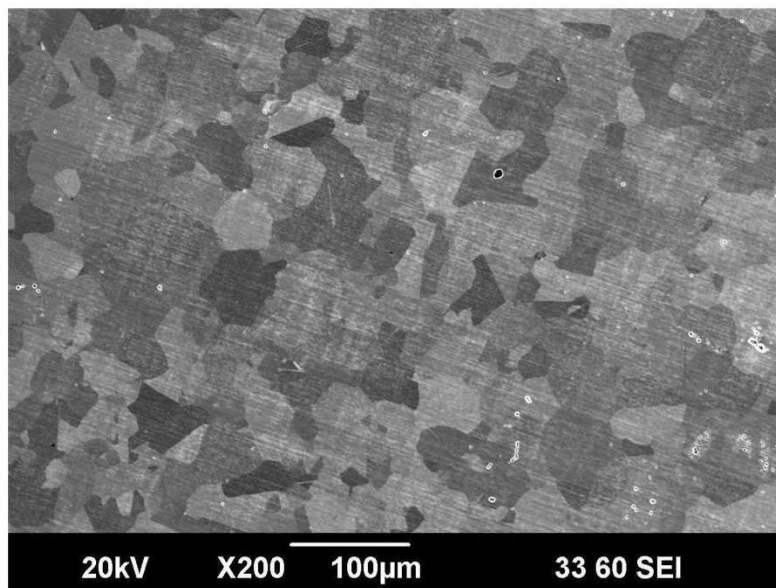


(a)

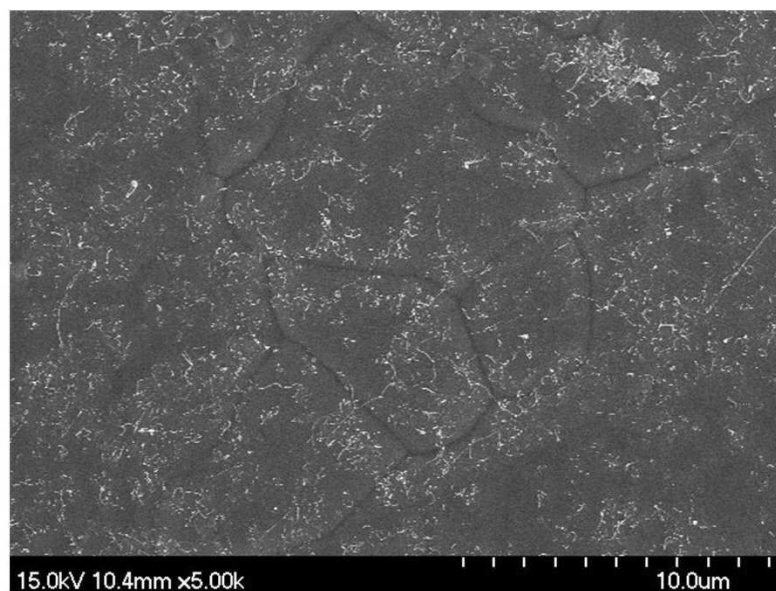


(b)

도면13



(a)



(b)