



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년06월08일
(11) 등록번호 10-1151409
(24) 등록일자 2012년05월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01J 9/02 (2006.01) H01J 1/304 (2006.01)
H01J 35/06 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2011-0015536
(22) 출원일자 2011년02월22일
심사청구일자 2011년02월22일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020090011818 A

(73) 특허권자
세종대학교산학협력단
서울특별시 광진구 능동로 209 (군자동, 세종대
학교)
(72) 발명자
이내성
서울특별시 양천구 목동서로 130, 목동신시가지
아파트 402동 302호 (목동)
최주성
서울특별시 광진구 동일로56다길 10, 지층2호 (군
자동)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인엠에이피에스

전체 청구항 수 : 총 10 항

심사관 : 박남현

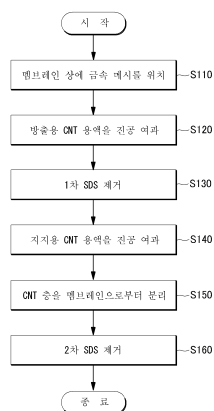
(54) 발명의 명칭 탄소 나노튜브를 이용한 에미터 제조 방법 및 그 방법으로 제조된 에미터

(57) 요약

본 발명은 탄소 나노튜브를 이용하여 전계 방출용 에미터를 제조하는 방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는, 직경이 서로 상이한 복수의 탄소 나노튜브를 이용하여 전계 방출용 에미터를 제조하는 방법에 관한 것이다.

탄소 나노튜브를 이용한 에미터 제조 방법은 (a) 복수의 기공을 포함하는 멤브레인(membrane)에 방출용 탄소 나노튜브(carbon nanotube, CNT) 용액을 진공 여과시켜 방출용 탄소 나노튜브 층을 형성하는 단계, (b) 상기 방출용 탄소 나노튜브 용액의 진공 여과에 의해 방출용 탄소 나노튜브 층이 형성된 멤브레인에 지지용 탄소 나노튜브 용액을 진공 여과시켜 지지용 탄소 나노튜브 층을 형성하는 단계 및 (c) 상기 형성된 방출용 탄소 나노튜브 층 및 상기 지지용 탄소 나노튜브 층으로부터 상기 멤브레인을 제거하는 단계를 포함하고, 상기 방출용 탄소 나노튜브의 직경 및 상기 지지용 탄소 나노튜브의 직경이 서로 상이하며, 상기 방출용 탄소 나노튜브가 상기 복수의 기공에 삽입되어 에미터 팁을 형성할 수 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

이한성

서울특별시 광진구 광나루로17길 14-4 (군자동)

곽정춘

서울특별시 광진구 동일로56길 54-2 (군자동)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 20100393

부처명 지식경제부

연구사업명 산업원천기술개발사업

연구과제명 세기조절 마이크로 포커스 멀티엑스선원 기술개발

주관기관 한국 전자 통신 연구원

연구기간 2010.06.01 ~ 2015.05.31

특허청구의 범위

청구항 1

탄소 나노튜브를 이용한 에미터 제조 방법에 있어서,

- (a) 복수의 기공을 포함하는 멤브레인(membrane)에 방출용 탄소 나노튜브(carbon nanotube, CNT) 용액을 진공 여과시켜 방출용 탄소 나노튜브 층을 형성하는 단계,
- (b) 상기 방출용 탄소 나노튜브 용액의 진공 여과에 의해 방출용 탄소 나노튜브 층이 형성된 멤브레인에 지지용 탄소 나노튜브 용액을 진공 여과시켜 지지용 탄소 나노튜브 층을 형성하는 단계 및
- (c) 상기 형성된 방출용 탄소 나노튜브 층 및 상기 지지용 탄소 나노튜브 층으로부터 상기 멤브레인을 제거하는 단계

를 포함하고,

상기 방출용 탄소 나노튜브의 직경 및 상기 지지용 탄소 나노튜브의 직경이 서로 상이하며, 상기 방출용 탄소 나노튜브가 상기 복수의 기공에 삽입되어 에미터 팁을 형성하는 것인 탄소 나노튜브를 이용한 에미터 제조 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 (a) 단계는,

- (a1) 상기 멤브레인 상에 금속 메시(mesh)를 위치시키는 단계,
 - (a2) 상기 금속 메시가 위치한 상기 멤브레인에 상기 방출용 탄소 나노튜브 층을 형성하는 단계
- 를 포함하는 것인 탄소 나노튜브를 이용한 에미터 제조 방법.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

상기 지지용 탄소 나노튜브 및 상기 금속 메시가 에미터 몸체를 형성하는 것인 탄소 나노튜브를 이용한 에미터 제조 방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 (c) 단계는,

- (c1) 상기 멤브레인을 수축시키는 단계 및
- (c2) 상기 수축된 멤브레인을 형성된 방출용 탄소 나노튜브 층 및 상기 지지용 탄소 나노튜브 층으로부터 제거하는 단계

를 포함하는 것인 탄소 나노튜브를 이용한 에미터 제조 방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 방출용 탄소 나노튜브 용액은 방출용 탄소 나노튜브 및 SDS(Sodium dodecyl sulfate)를 포함하고,

상기 (a) 단계는,

(a3) 상기 형성된 방출용 탄소 나노튜브 층에 포함된 SDS(Sodium dodecyl sulfate)를 증류수를 통해 제거하는 단계

를 포함하는 것인 탄소 나노튜브를 이용한 에미터 제조 방법.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

상기 지지용 탄소 나노튜브 용액은 지지용 탄소 나노튜브 및 SDS(Sodium dodecyl sulfate)를 포함하고,

상기 (c) 단계는,

(c3) 상기 형성된 방출용 탄소 나노튜브 층 또는 지지용 탄소 나노튜브 층에 포함된 SDS(Sodium dodecyl sulfate)를 열처리를 통해 제거하는 단계

를 포함하는 것인 탄소 나노튜브를 이용한 에미터 제조 방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 방출용 탄소 나노튜브의 직경은 상기 지지용 탄소 나노튜브의 직경보다 작은 것인 탄소 나노튜브를 이용한 에미터 제조 방법.

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

탄소 나노튜브 에미터에 있어서,

지지용 탄소 나노튜브를 포함하는 에미터 몸체(body) 및

상기 에미터 몸체에 결합되고, 방출용 탄소 나노튜브를 포함하는 에미터 팁(tip)

을 포함하고,

상기 지지용 탄소 나노튜브의 직경 및 상기 방출용 탄소 나노튜브의 직경은 서로 상이한 것인 탄소 나노튜브 에미터.

청구항 14

제 13 항에 있어서,
상기 에미터 몸체 및 상기 에미터 팁 사이에 위치하는 금속부를 더 포함하는 것인 탄소 나노튜브 에미터.

청구항 15

제 13 항에 있어서,
상기 방출용 탄소 나노튜브의 직경은 상기 지지용 탄소 나노튜브의 직경보다 작은 것인 탄소 나노튜브 에미터.

명세서

기술 분야

[0001] 본 발명은 탄소 나노튜브를 이용하여 전계 방출용 에미터를 제조하는 방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는, 직경이 서로 상이한 복수의 탄소 나노튜브를 이용하여 전계 방출용 에미터를 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 탄소 나노튜브(carbon nanotube, CNT)는 팁(tip)에서의 나노미터 크기의 곡률 반지름과 높은 종횡비(aspect ratio), 우수한 기계적, 열적, 화학적 성질을 가지고 있어 에미터(emitter) 재료로서 주목 받고 있는 소재 중 하나이다.
- [0003] CNT는 LCD(liquid crystal display)의 BLU(backlight unit), 면광원, FED(field emission display) 등 대면적 소자의 전계방출 에미터만이 아니라 고해상도 엑스선튜브, 마이크로파 증폭기 등과 같이 작은 면적에서 고전류를 요구하는 전계방출 에미터 재료로도 많은 연구가 되고 있다.
- [0004] 하지만 CNT 에미터를 고전류에서 작동할 때 여러 가지 문제점이 발생하게 되는데, 특히 줄 가열(Joule heating), 정전기적 상호작용(electrostatic interaction) 등으로 인한 에미터 손상이 가장 큰 문제점으로 떠오르고 있다.
- [0005] 따라서, 고전류 방출에 의한 손상 문제를 해결하기 위해서, CNT 에미터는 우수한 재료적, 형태적 결정성, 낮은 가스 방출률, 최적화된 분포밀도 및 종횡비, 높이 균일도, 기관과의 강한 접착력 등의 요구특성을 갖추어야 한다.
- [0006] CNT 에미터를 제작하는 방법으로는 CVD를 이용한 수직성장법, 스크린프린팅법, 스프레이 분사법, 진공여과법, 전기영동법 등이 있다.
- [0007] 이와 같은 방법 중에서, 진공여과법은 용매에 계면활성제와 CNT가 분산되어 있는 용액을 기반으로 하기 때문에 공정이 간단하며, 소성에 의해 모든 유기물을 제거하고 CNT만이 남기 때문에 전계방출 시에 가스방출이 적으며, 멤브레인의 기공 크기 및 분포를 조절하여 에미터의 형성을 최적화할 수 있는 장점을 가지고 있다.
- [0008] 그러나 이러한 진공여과법은 대면적보다는 작은 면적의 CNT emitter 제조에 더 적합한 방법임에도 불구하고 아직까지 작은 면적에서 고전류의 전계방출을 요구하는 응용에 대한 연구가 거의 없는 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0009] 본 발명의 일 실시예는 고분자 멤브레인과 금속 메시(mesh)를 이용하여 서로 다른 종류의 탄소 나노튜브(CNT) 분산 용액을 진공 여과시켜 CNT 에미터를 제조하는 방법 및 그 방법으로 제조된 CNT 에미터를 제공하고자 한다.
- [0010] 또한, 본 발명의 일 실시예는 직경이 가늘고 결정성이 우수한 다중벽 CNT가 방출(emission) 층을 형성하고, 직경이 굵은 다중벽 CNT가 방출 층을 지지하는 CNT 에미터를 제공하고자 한다.
- [0011] 또한, 본 발명의 일 실시예는 멤브레인 위에 필름 형태로 형성된 방출층을 멤브레인에서 분리하는 경우, 멤브레인의 기공 속에서 형성된 에미터의 팁의 형상이 그대로 유지된 상태로 분리될 수 있는 CNT 에미터 제조 방법을 제공하고자 한다.
- [0012] 또한, 본 발명의 일 실시예는 금속 메시지를 이용하여 CNT 에미터의 깨짐 현상을 방지하고 CNT를 고정시켜주어 높은 전압에서의 에미터 팁의 내구성을 향상시킬 수 있는 CNT 에미터 제조 방법을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

- [0013] 상술한 기술적 과제를 달성하기 위한 기술적 수단으로서, 본 발명의 제 1 측면은 (a) 복수의 기공을 포함하는 멤브레인(membrane)에 방출용 탄소 나노튜브(carbon nanotube, CNT) 용액을 진공 여과시켜 방출용 탄소 나노튜브 층을 형성하는 단계, (b) 상기 방출용 탄소 나노튜브 용액의 진공 여과에 의해 방출용 탄소 나노튜브 층이 형성된 멤브레인에 지지용 탄소 나노튜브 용액을 진공 여과시켜 지지용 탄소 나노튜브 층을 형성하는 단계 및 (c) 상기 형성된 방출용 탄소 나노튜브 층 및 상기 지지용 탄소 나노튜브 층으로부터 상기 멤브레인을 제거하는 단계를 포함하고, 상기 방출용 탄소 나노튜브의 직경 및 상기 지지용 탄소 나노튜브의 직경이 서로 상이하며, 상기 방출용 탄소 나노튜브가 상기 복수의 기공에 삽입되어 에미터 팁을 형성하는 것인 탄소 나노튜브를 이용한 에미터 제조 방법을 제공할 수 있다.
- [0014] 본 발명의 제 1 측면에서, 상기 (a) 단계는 (a1) 상기 멤브레인 상에 금속 메시(mesh)를 위치시키는 단계, (a2) 상기 금속 메시가 위치한 상기 멤브레인에 상기 방출용 탄소 나노튜브 층을 형성하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0015] 또한, 본 발명의 제 1 측면에서, 상기 지지용 탄소 나노튜브 및 상기 금속 메시가 에미터 몸체를 형성할 수 있다.
- [0016] 또한, 본 발명의 제 1 측면에서, 상기 (c) 단계는 (c1) 상기 멤브레인을 수축시키는 단계 및 (c2) 상기 수축된 멤브레인을 형성된 방출용 탄소 나노튜브 층 및 상기 지지용 탄소 나노튜브 층으로부터 제거하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0017] 또한, 본 발명의 제 1 측면에서, 상기 방출용 탄소 나노튜브 용액은 방출용 탄소 나노튜브 및 SDS(Sodium dodecyl sulfate)를 포함하고, 상기 (a) 단계는 (a3) 상기 형성된 방출용 탄소 나노튜브 층에 포함된 SDS(Sodium dodecyl sulfate)를 증류수를 통해 제거하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0018] 또한, 본 발명의 제 1 측면에서, 상기 지지용 탄소 나노튜브 용액은 지지용 탄소 나노튜브 및 SDS(Sodium dodecyl sulfate)를 포함하고, 상기 (c) 단계는 (c3) 상기 형성된 방출용 탄소 나노튜브 층 또는 지지용 탄소 나노튜브 층에 포함된 SDS(Sodium dodecyl sulfate)를 열처리를 통해 제거하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0019] 또한, 본 발명의 제 1 측면에서, 상기 방출용 탄소 나노튜브의 직경은 상기 지지용 탄소 나노튜브의 직경보다 작을 수 있다.
- [0020] 또한, 본 발명의 제 2 측면은 (a) 복수의 기공을 포함하는 멤브레인(membrane) 상에 금속 메시(mesh)를 위치시키는 과정, (b) 상기 금속 메시가 위치한 상기 멤브레인에 방출용 탄소 나노튜브(carbon nanotube, CNT) 용액을 진공 여과시켜 방출용 탄소 나노튜브 층을 형성하는 과정, (c) 상기 방출용 탄소 나노튜브 용액의 진공 여과에 의해 방출용 탄소 나노튜브 층이 형성된 멤브레인에 지지용 탄소 나노튜브 용액을 진공 여과시켜 지지용 탄소 나노튜브 층을 형성하는 과정 및 (d) 상기 멤브레인을 수축시키고, 상기 수축된 멤브레인을 형성된 방출용 탄소 나노튜브 층 및 상기 지지용 탄소 나노튜브 층으로부터 제거하는 과정을 통해 제조되고, 상기 방출용 탄소 나노튜브의 직경 및 상기 지지용 탄소 나노튜브의 직경이 서로 상이하며, 상기 방출용 탄소 나노튜브가 상기 복수의 기공에 삽입되어 에미터 팁을 형성하는 것인 탄소 나노튜브 에미터를 제공할 수 있다.
- [0021] 또한, 본 발명의 제 3 측면은 지지용 탄소 나노튜브를 포함하는 에미터 몸체(body) 및 상기 에미터 몸체에 결

합되고, 방출용 탄소 나노튜브를 포함하는 에미터 팁(tip)을 포함하고, 상기 지지용 탄소 나노튜브의 직경 및 상기 방출용 탄소 나노튜브의 직경은 서로 상이한 것인 탄소 나노튜브 에미터를 제공할 수 있다.

[0022] 본 발명의 제 3 측면에서, 상기 에미터 몸체 및 상기 에미터 팁 사이에 위치하는 금속부를 더 포함할 수 있다.

발명의 효과

[0023] 전술한 본 발명의 과제 해결 수단에 의하면, 서로 다른 직경의 탄소 나노튜브를 조합하여 높은 전압에서의 접착력이 향상된 탄소 나노튜브(carbon nanotube, CNT) 에미터를 제조할 수 있다.

[0024] 또한, 전술한 본 발명의 과제 해결 수단에 의하면, 금속 메시(mesh)를 고정틀로 이용하여 더 큰 형태의 팁(tip)을 가지며 금속 메시의 형상대로 자체적인 패터닝이 되어 전계 강화가 우수한 에미터를 제조할 수 있으며, 금속 메시와 CNT가 전기적인 소통으로 함으로써 전극 역할을 하고, 이로 인해 에미터로의 전류 전달이 용이하여 작동 전계가 작아지고 전계 강화 인자가 큰 값을 갖는 에미터를 제조할 수 있다.

[0025] 또한, 전술한 본 발명의 과제 해결 수단에 의하면, 금속 메시지를 이용함으로써 CNT 에미터의 깨짐 현상을 방지하고 CNT를 고정시켜주어 높은 전압에서의 에미터 팁의 내구성을 향상시킬 수 있다.

[0026] 또한, 전술한 본 발명의 과제 해결 수단에 의하면, 서로 다른 직경의 CNT를 이용함으로써, 직경이 작은 방출용 CNT는 에미터의 팁을 형성하고 상대적으로 직경이 큰 지지용 CNT는 필러(filler) 역할을 수행하여 전계 방출 특성이 향상된 에미터를 제공할 수 있다.

[0027] 또한, 전술한 본 발명의 과제 해결 수단에 의하면, 용액 기반으로 에미터가 제조되므로 제조 과정이 간단하고 경제적인 측면에서 저렴한 공정비용으로 제조가 가능하며, 제조된 에미터는 작은 면적에서 우수한 전계 방출 특성과 소자 적용 시 안정된 신뢰성을 가질 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0028] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 상이한 직경의 탄소 나노튜브를 이용한 에미터 제조 방법의 흐름을 도시한 순서도,

도 2a 내지 도 2d는 본 발명의 일 실시예에 따른 상이한 직경의 탄소 나노튜브를 이용한 에미터 제조 방법을 단계적으로 나타낸 도면,

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따라 에미터 제조를 위해 이용된 탄소 나노튜브의 특성을 도시한 도면,

도 4는 본 발명의 일 실시예에 따라 금속 메시지를 이용하여 제조된 에미터 및 금속 메시지를 이용하지 않고 제조된 에미터의 특성을 도시한 도면,

도 5는 본 발명의 일 실시예에 따라 직경이 서로 상이한 두 개의 탄소 나노튜브를 이용하여 제조한 에미터 및 하나의 카본 나노튜브를 이용하여 제조한 에미터의 형상 및 전계방출 특성을 도시한 도면,

도 6은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 에미터의 멤브레인의 기공의 크기에 따른 특성을 도시한 도면,

도 7은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 에미터의 수명을 도시한 도면.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0029] 아래에서는 첨부한 도면을 참조하여 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본 발명의 실시예를 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다. 그리고 도면에서 본 발명을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.

[0030] 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 "연결"되어 있다고 할 때, 이는 "직접적으로 연결"되어 있는 경우 뿐 아니라, 그 중간에 다른 소자를 사이에 두고 "전기적으로 연결"되어 있는 경우도 포함한다. 또한 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는

것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

- [0031] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 상이한 직경의 탄소 나노튜브를 이용한 에미터 제조 방법의 흐름을 도시한 순서도이다.
- [0032] 단계(S110)에서, 고분자 멤브레인(membrane) 위에 금속 메시(mesh)를 위치시킨다. 고분자 멤브레인은 다수의 기공(pore)을 포함할 수 있으며, 예를 들어 기공의 크기가 1, 3, 5 μm 인 MCE(mixed cellulose ester) 멤브레인, 기공의 크기가 0.45 μm 인 PVDF(polyvinyl difluoride) 멤브레인이 이용될 수 있다.
- [0033] 또한, 금속 메시는 오픈닝(opening) 면적이 $28 \times 28 \mu\text{m}^2$ 이며 두께가 60 μm 인 스테인리스(stainless) 304 재질의 #500가 이용될 수 있다.
- [0034] 단계(S120)에서, 방출(emission)용 탄소 나노튜브(carbon nanotube, CNT) 용액을 금속 메시가 위치한 고분자 멤브레인에 대하여 진공 여과시킨다. 방출용 CNT 용액은 SDS(Sodium dodecyl sulfate)을 녹인 증류수에 방출용 CNT를 넣어 혼 타입의 초음파발생기(horn-type sonicator)로 분산하여 제조될 수 있다.
- [0035] 단계(S130)에서는, 단계(S120)에서 진공 여과된 방출용 CNT 층 내에 있는 SDS를 증류수 등을 이용하여 제거한다.
- [0036] 단계(S140)에서, 단계(S120)에서 방출용 CNT 용액이 진공 여과되어 방출용 CNT 층이 형성된 고분자 멤브레인에 대하여 지지용(supporting) CNT 용을 진공 여과시킨다.
- [0037] 지지용 CNT 용액은 방출용 CNT 용액과 마찬가지로 SDS(Sodium dodecyl sulfate)을 녹인 증류수에 지지용 CNT를 넣어 혼 타입의 초음파발생기(horn-type sonicator)로 분산하여 제조될 수 있다.
- [0038] 단계(S150)에서, 단계(S120) 및 단계(S140)에서 수행된 진공여과에 의해 형성된 방출용 CNT층 및 지지용 CNT층을 건조에 의하여 고분자 멤브레인으로부터 분리시킨다.
- [0039] 즉, 방출용 CNT 용액 및 지지용 CNT 용액이 진공 여과된 후, 일정 온도, 예를 들어 약 70℃에서 건조하는 경우, 건조에 의해 고분자 멤브레인은 길이 방향으로 수축되는 것에 반해 금속 메시에 의해 고정된 CNT 층은 수축되지 않으며, 이로 인하여 CNT 층은 고분자 멤브레인으로부터 분리될 수 있다.
- [0040] 이처럼 CNT 층이 고분자 멤브레인으로부터 분리되는 경우, 진공 여과에 의해 고분자 멤브레인의 기공 속으로 빨려 들어가 형성된 CNT는 수직으로 발달된 다발(bundle) 형태를 유지할 수 있으며, 이로 인해 멤브레인으로부터 분리된 후 추가적인 공정이 없이도 CNT 에미터의 팁(tip)이 형성될 수 있다.
- [0041] 이와 달리, 금속 메시지를 사용하지 않고 단지 서로 다른 직경의 CNT를 이용하여 에미터를 제조하는 경우, CNT 층과 고분자 멤브레인은 함께 수축되므로 CNT층이 멤브레인으로부터 분리되는 것이 용이하지 않다.
- [0042] 이로 인해 멤브레인을 아세톤 등의 물질을 이용하여 녹이고 소성한 후 별도의 과정을 통해 CNT 에미터의 팁을 형성하여야 한다.
- [0043] 단계(S160)에서, 고분자 멤브레인으로부터 분리된 CNT 층에 대하여 열처리를 수행하여 잔류 SDS를 제거한다. SDS는 약 300℃에서 제거되므로 350℃에서의 열처리를 통해 잔류 SDS를 제거할 수 있다.
- [0044] 이처럼 잔류 SDS를 제거함으로써 CNT 에미터 팁을 포함하는 CNT 에미터가 제조될 수 있다.
- [0045] 도 2a 내지 도 2d는 본 발명의 일 실시예에 따른 상이한 직경의 탄소 나노튜브를 이용한 에미터 제조 방법을 단계적으로 나타낸 도면이다.
- [0046] 고분자 멤브레인(110) 위에 금속 메시(120)가 위치되고, 고분자 멤브레인(110) 및 금속 메시(120)에 대하여 방출용 CNT 용액이 진공 여과되어 방출용 CNT층(130)이 형성된다.
- [0047] 방출용 CNT층(130)은 고분자 멤브레인(110)과 금속 메시(120) 사이에만 위치하는 것이 아니라 금속 메시(120)에 형성된 홀(hole) 사이에도 위치할 수 있다.
- [0048] 또한, 방출용 CNT층(130)은 고분자 멤브레인(110)에 형성된 기공(pore)에 방출용 CNT 용액이 진공 여과되어 형성된 팁(tip) 부분을 포함할 수 있다.
- [0049] 방출용 CNT층(130)이 형성된 고분자 멤브레인(110)에 대하여 지지용 CNT 용액이 진공 여과되어 지지용 CNT층(140)이 형성된다.

- [0050] 지지용 CNT층(140)은 금속 메시(120)뿐만 아니라 금속 메시(120)에 형성된 홀을 통해 방출용 CNT층(130)과도 접촉하여 결합될 수 있다.
- [0051] 지지용 CNT층(140)이 형성된 후 건조 과정을 통해 고분자 멤브레인(110)은 수축하게 되며, 방출용 CNT층(130) 및 지지용 CNT층(140)은 금속 메시(120)에 의하여 수축하지 않는다.
- [0052] 이처럼 고분자 멤브레인(110)만 수축하게 됨에 따라, 방출용 CNT층(130), 금속 메시(120) 및 지지용 CNT층(140)을 포함하는 CNT 막(film)(160)과 고분자 멤브레인(110)이 서로 분리하게 되고, 방출용 CNT층(130)에 포함된 CNT 에미터 팁(150)도 고분자 멤브레인(110)으로부터 분리될 수 있다.
- [0053] 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따라 에미터 제조를 위해 이용된 탄소 나노튜브의 특성을 도시한 도면이다.
- [0054] 도 3의 (a) 내지 (c)는 방출용 CNT의 SEM(scanning electron microscopy) 및 TEM(transmission electron microscopy) 사진을 포함하며, 도 3의 (d) 내지 (f)는 지지용 CNT의 SEM 및 TEM 사진을 포함한다.
- [0055] CNT의 라만 스펙트럼(Raman spectrum)에서 C-C 결합(bond)의 스트레칭(stretching)에 의해 약 1582 cm^{-1} 에 나타나는 G 피크(peak)와 비정질탄소 등의 불순물과 구조적 결함에 의해 1350 cm^{-1} 에 나타나는 D 피크(peak)의 강도(intensity) 비율인 IG/ID를 통해 CNT의 결정성이 평가될 수 있다.
- [0056] 또한, TGA(thermogravimetric analysis) 곡선을 미분한 DTG(differential thermogravimetric) 곡선의 피크(peak) 온도인 산화(oxidation) 온도를 통해 CNT의 결정성이 평가될 수 있다. CNT 내에 함유된 불순물의 양은 TGA에서 고온까지 연소한 후 남은 잔류물의 질량을 통해 측정된다.
- [0057] 도 3에 도시된 바와 같이, 본 발명의 일 실시예에서 이용된 방출용 CNT는 직진성이 크고 분산성이 우수하며 직경 및 길이가 지지용 CNT보다 작다. 또한, 본 발명의 일 실시예에서 방출용 CNT로 이용되는 CNT는 지지용 CNT보다 큰 IG/ID 값과 더 높은 산화(oxidation) 온도를 갖고 이로 인해 지지용 CNT보다 결정성과 열적 안정성이 더 우수할 수 있다.
- [0058] 예를 들어, 방출용 CNT는 직경이 2~9 nm이며 길이가 10~20 μm 이며, IG/ID는 2.04이며, 652.9°C 및 20 wt.%의 산화(oxidation) 온도 및 잔류질량을 가질 수 있다.
- [0059] 또한, 지지용 CNT는 직경 및 길이가 12~17 nm, 200 μm 이고, IG/ID 및 산화 온도가 각각 1.07 및 570.1°C 이며, 잔류질량이 약 10 wt.% 미만일 수 있으며, 서로 엉켜 큰 덩어리 상태를 만들 수 있다.
- [0060] 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따라 금속 메시지를 이용하여 제조된 에미터 및 금속 메시지를 이용하지 않고 제조된 에미터의 특성을 도시한 도면이다.
- [0061] 도 4의 (a) 내지 (c)는 금속 메시지를 이용하지 않고 제조된 CNT 에미터의 단면적 및 단면적으로부터 30° 경사로 촬영한 SEM 사진을 포함하고, 도 4의 (d) 내지 (f)는 금속 메시지를 이용하여 제조된 CNT 에미터의 단면적 및 단면적으로부터 30° 경사로 촬영한 SEM 사진을 포함한다.
- [0062] 또한, 도 4의 (g)는 전계방출 전류-전압 곡선을 나타내고, 도 4의 (h)는 F-N(Fowler-Nordheim) 플롯을 나타낸다.
- [0063] 도 3에 대한 설명에서 상술한 특성을 갖는 방출용 CNT 및 지지용 CNT를 이용하여 에미터를 제조하는 경우, 금속 메시의 사용 여부에 따라 제조된 CNT 막(film)의 두께가 상이해진다.
- [0064] 예를 들어, 방출용 CNT 용액 및 지지용 CNT 용액을 각각 10ml 사용하여 CNT 에미터를 제조할 때, 금속 메시지를 사용하지 않는 경우, CNT 막이 약 $60\mu\text{m}$ 의 두께로 형성되며, 표면에는 소성에 따른 수축으로 인하여 크랙(crack)이 발생하여 CNT 에미터가 깨지기 쉬운 상태가 될 수 있다.
- [0065] 이에 비해, 동일한 조건에서 금속 메시지를 사용하는 경우, CNT 층이 중간에 금속 메시가 위치하므로 CNT 막의 두께가 $94.8\mu\text{m}$ 로 형성되며 소성 후에도 표면 크랙이 발생하지 않으므로 보다 견고해질 수 있다.
- [0066] 또한, 도 4의 (a)에 도시된 바와 같이 금속 메시지를 이용하지 않고 제조된 CNT 에미터의 표면에는 액티베이션(tape activation) 후에도 CNT 에미터 팁이 잘 형성되어 있지 않은 반면, 금속 메시지를 이용하여 제조된 CNT 에미터는 CNT 에미터 팁이 잘 발달되어 있다. 이처럼 금속 메시지를 이용하는 경우 고분자 멤브레인의 기공을 이용한 CNT 에미터 팁의 형성이 용이할 수 있다.
- [0067] 도 4의 (g) 및 (h)는 본 발명의 일 실시예에 따라 금속 메시지를 이용하지 않고 제조된 CNT 에미터 및 금속 메

시를 이용하여 제조된 CNT 에미터의 전계 방출 특성을 측정한 결과를 도시한다.

[0068] 금속 메시를 사용하지 않은 경우의 액티베이션(activation) 전과 후, 1 μ A의 전류를 방출하는 작동(turn-on) 전계 및 금속 메시를 사용하는 경우의 1 μ A의 전류를 방출하는 작동(turn-on) 전계는 각각 약 1.76, 0.71, 0.59 V/ μ m이었다.

[0069] 또한, 약 4 V/ μ m의 전계에서 금속 메시를 사용하지 않은 경우의 액티베이션(activation) 전과 후에 대한 전류 밀도 및 금속 메시를 사용하여 제조된 CNT 에미터에 대한 전류 밀도는 각각 약 18.5, 148.6 mA/cm² 및 190.9 mA/cm²이다.

[0070] 도 4의 (h)는 전계방출 I-V 곡선에 아래의 수학식 1 및 2의 F-N(Fowler-Nordheim) 방정식을 적용하여 획득될 수 있다.

수학식 1

$$I = AV^2 \exp\left(\frac{b\phi^{\frac{3}{2}}}{\beta V}\right)$$

[0071]

수학식 2

$$\beta = 0.95 \frac{Bd\phi^{\frac{3}{2}}}{b}$$

[0072]

수학식 3

$$B = \frac{4\sqrt{2m_e}}{3e\hbar} = 6.87 \times 10^7$$

[0073]

[0074] 수학식 1 내지 3에서, ϕ 는 일함수(4.61 eV), B는 상수, b는 F-N(Fowler-Nordheim) 플롯(plot)의 기울기이다. 그래프 (h)에 도시된 바와 같이 직선 형태의 F-N(Fowler-Nordheim) 플롯으로부터 측정 전류가 전계 방출에 의한 것임을 판단할 수 있으며, 수학식 1 내지 3을 이용하여 계산한 전계강화인자는 각각 2638, 10306 및 12351이다.

[0075] CNT층 내부에 삽입된 금속 메시는 건조 시에 CNT층이 멤브레인으로부터 잘 분리되도록 CNT층을 고정하는 역할을 하고, 멤브레인에 포함된 기공에 의해 CNT 에미터 팁이 수직으로 형성시키는 역할을 수행한다.

[0076] 이로 인해 본 발명의 일 실시예에 따라 금속 메시를 이용하여 제조된 에미터는 금속 메시를 이용하지 않고 제조된 에미터에 비하여 우수한 전계 방출 특성을 갖게 된다.

[0077] 즉, 금속 메시를 이용하여 에미터를 제조함으로써 인해, 금속 메시와 CNT가 전기적인 소통으로 함으로써 전극 역할을 하고, 이로 인해 에미터로의 전류 전달이 용이하여 작동 전계가 작아지고 전계 강화 인자가 큰 값을 갖는 에미터가 제조될 수 있다.

[0078] 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따라 직경이 서로 상이한 두 개의 탄소 나노튜브를 이용하여 제조한 에미터 및 하나의 카본 나노튜브를 이용하여 제조한 에미터의 형상 및 전계방출 특성을 도시한 도면이다.

[0079] 도 5의 (a) 내지 (c)는 방출용 CNT만을 이용하여 제조된 CNT 에미터의 SEM 이미지를 포함하고, 도 5의 (d) 내지 (f)는 지지용 CNT만을 이용하여 제조된 CNT 에미터의 SEM 이미지를 포함하며, 도 5의 (g) 내지 (i)는 방출

용 CNT 및 지지용 CNT를 모두 이용하여 제조된 CNT 에미터의 SEM 이미지를 포함한다.

- [0080] 도 5의 (a)에서 도시된 바와 같이, 방출용 CNT만을 사용하는 경우 금속 메시 형상에서 돌출부와 계곡부 사이에 구멍이 존재하며, 이러한 빈 공간은 방출용 CNT는 직경이 가늘고 분리가 용이하므로 CNT 사이의 응집력이 지지용 CNT에 비하여 약하므로 금속 메시 위에 방출용 CNT가 완전히 도포되지 못하여 발생한다.
- [0081] 이에 비해 도 5의 (d)에 도시된 바와 같이, 지지용 CNT만을 사용하는 경우, 지지용 CNT는 직경이 두껍고 서로 엉켜져 있는 성질이 있으므로, 지지용 CNT가 평평하게 금속 메시지를 도포하여 빈 공간이 존재하지 않고 돌출부와 계곡부의 두께 차이가 거의 존재하지 않는다.
- [0082] 또한, 도 5의 (g)에 도시된 바와 같이, 방출용 CNT 및 지지용 CNT를 모두 이용하는 경우, 돌출부와 계곡부의 두께 차이는 지지용 CNT만을 사용하는 경우의 두께 차이보다는 크지만 방출용 CNT만을 사용하는 경우의 두께 차이보다는 작고 빈 공간이 없이 금속 메시에 도포된다. 따라서, 방출용 CNT 및 지지용 CNT를 모두 이용하여 방출용 CNT 및 지지용 CNT가 빈틈없이 금속 메시지를 도포하도록 할 수 있다.
- [0083] 도 5의 (b), (c), (e), (f), (h) 및 (i)는 에미터에 포함된 에미터 팁의 형상을 포함한다.
- [0084] 방출용 CNT는 길이가 짧고 직진성이 우수하여 서로 엉키는 경향이 적은 반면에, 지지용 CNT는 길이가 길고 서로 쉽게 엉키는 경향이 크다.
- [0085] 따라서, 도 5의 (b), (c), (e) 및 (f)에 도시된 바와 같이, 방출용 CNT만으로 제조된 에미터에 포함된, 멤브레인의 기공에 의해 형성된 CNT 에미터 팁의 높이는 낮은 반면, 상대적으로 지지용 CNT만으로 제조된 에미터에 포함된 CNT 에미터 팁의 높이는 높다.
- [0086] 이 경우 도 5의 (h) 및 (i)에 도시된 바와 같이, 방출용 CNT 및 지지용 CNT를 모두 사용하여 제조된 CNT 에미터 팁은 방출용 CNT만을 사용하여 제조된 CNT 에미터 팁과 유사한 형태 및 분포를 갖는다.
- [0087] 즉, 방출용 CNT는 방출 특성을 좌우하는 팁(tip)의 형태와 분포를 결정하고, 지지용 CNT는 금속 메시의 돌출부와 계곡부에 빈 공간이 존재하지 않도록 채워주는 필터의 역할을 수행한다.
- [0088] 도 5의 (j) 및 (k)는 제조된 CNT 에미터의 전계 방출 곡선 및 F-N(Fowler-Nordheim) 플롯을 도시한 그래프이다.
- [0089] 도 5의 (j)에 도시된 방출용 CNT만을 사용하여 제조된 CNT 에미터, 지지용 CNT만을 사용하여 제조된 CNT 에미터, 방출용 CNT 및 지지용 CNT를 사용하여 제조된 CNT 에미터 각각의 전계 방출 특성에서, $1\mu\text{A}$ 의 전류를 방출하는 작동(turn-on) 전계는 각각 1.29, 3.06, $0.59\text{ V}/\mu\text{m}$ 이고, 전계 강화 인자는 각각 4006, 1171, 12351에 해당한다.
- [0090] 이처럼 직경이 두꺼운 지지용 CNT만을 사용하여 제조한 CNT 에미터는 팁(tip)의 크기가 작고 팁의 끝이 두껍기 때문에 작동(turn-on) 전계 또는 전계 강화 인자의 특성이 상대적으로 낮다.
- [0091] 이에 비해, 도 5의 (a) 내지 (i)에서 유사한 형상을 갖는 방출용 CNT만을 사용하여 제조된 CNT 에미터와 방출용 CNT 및 지지용 CNT를 모두 사용하여 제조된 CNT 에미터의 전계 방출 특성은 유사하다.
- [0092] 다만, 방출용 CNT 및 지지용 CNT를 모두 사용하여 제조된 CNT 에미터의 작동(turn-on) 전계가 더 작으며, 이는 방출용 CNT만을 사용한 경우에 생기는 빈 공간을 지지용 CNT가 채워줌으로써 전류전도를 균일하게 할 수 있기 때문이다.
- [0093] 따라서, 방출용 CNT 및 지지용 CNT를 모두 사용하여 제조된 CNT 에미터의 경우, 방출용 CNT의 특성을 최대한으로 이끌어 낼 수 있도록 지지용 CNT가 지지함으로써 방출용 CNT의 전계 방출 특성이 더 향상될 수 있다.
- [0094] 이처럼 본 발명의 일 실시예에 따른 에미터 제조 방법에 따르면, 직경이 상대적으로 큰 지지용 CNT로 인해 CNT 에미터의 몸체(body)가 높게 형성되고, 그 위에 지지용 CNT보다 직경이 작은 방출용 CNT로 인해 CNT 에미터의 팁(tip)이 형성되어 전자 방출을 수행한다.
- [0095] 도 6은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 에미터의 멤브레인의 기공의 크기에 따른 특성을 도시한 도면이다.
- [0096] 도 6의 (a) 내지 (c)는 본 발명의 일 실시예에 따라 기공의 크기가 $0.45\mu\text{m}$ 인 고분자 멤브레인을 이용하여 제조된 에미터의 SEM 이미지를 포함하고, 도 6의 (d) 내지 (f)는 본 발명의 일 실시예에 따라 기공의 크기가 $1\mu\text{m}$ 인 고분자 멤브레인을 이용하여 제조된 에미터의 SEM 이미지를 포함하고, 도 6의 (g) 내지 (i)는 본 발명

의 일 실시예에 따라 기공의 크기가 $3\mu\text{m}$ 인 고분자 맴브레인을 이용하여 제조된 에미터의 SEM 이미지를 포함하며, 도 6의 (j) 내지 (l)은 본 발명의 일 실시예에 따라 기공의 크기가 $5\mu\text{m}$ 인 고분자 맴브레인을 이용하여 제조된 에미터의 SEM 이미지를 포함한다.

[0097] 도 6의 (a)~(l)을 통해, 고분자 멤브레인의 기공 크기에 의해 제조되는 에미터의 팁의 크기와 모양이 변화하는 것을 파악할 수 있다.

[0098] 즉, 도 6의 (c), (f), (i) 및 (l)에서, 고분자 멤브레인의 기공의 크기가 커질수록, 방출용 CNT 용액을 진공 여과할 때 빨아들이는 힘이 강하게 되며, 이로 인해 고분자 멤브레인의 기공에 빨려 들어가는 방출용 CNT의 양이 많아지므로, 고분자 멤브레인과 분리하는 과정에서 에미터 팁(tip)의 크기가 커지게 되어 에미터의 팁이 산맥과 같은 형태를 형성하는 정도가 더 커진다.

[0099] 또한, 도 6의 (a), (d), (g) 및 (j)에서, 고분자 멤브레인의 기공 크기가 작을수록 금속 메시의 돌출부와 계곡부의 두께의 차이가 많이 나며, 이를 통해 방출용 CNT 용액을 빨아들이는 힘이 기공의 크기에 비례함을 알 수 있다.

[0100] 도 6의 (m) 및 (n)은 서로 다른 크기의 기공을 갖는 고분자 멤브레인으로 제조된 에미터의 전계 방출 곡선 및 F-N(Fowler-Nordheim) 곡선을 각각 포함한다.

[0101] 도 6의 (m) 및 (n)에서, 고분자 멤브레인의 기공의 크기가 0.45 μm , 1 μm , 3 μm 및 5 μm 인 경우, 1 μA 를 방출하는 작동(turn-on) 전계는 각각 2.33, 2.11, 1.17 및 0.59 V/ μm 이며, 전계 강화 인자는 각각 1748, 1925, 5457 및 12351이다.

[0102] 이처럼 방출용 CNT 용액을 빨아들이는 힘은 고분자 멤브레인의 기공의 크기에 비례하게 되고, 이에 따라 고분자 멤브레인의 기공에 빨려 들어간 방출용 CNT의 양이 결정되고 에미터의 팁의 크기가 결정된다.

[0103] 따라서 5 μm 의 기공의 크기를 갖는 고분자 멤브레인을 이용하여 제조된 에미터의 형상학적 특성, 즉 모양과 전계 방출 특성이 가장 우수하다.

[0104] 도 7은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 에미터의 수명을 도시한 도면이다.

[0105] 도 7은 본 발명의 일 실시예에 따라 기공의 크기가 5 μm 인 고분자 멤브레인을 이용하여 제조된 에미터의 수명 측정 곡선을 포함하며, 특히 전계방출 면적이 $0.5 \times 0.5 \text{ cm}^2$ 인 캐소드 판과 금속 애노드(anode) 판 사이에 알루미늄 시트(sheet)를 넣어 340 μm 의 간격을 유지한 상태에서, 약 5×10^{-7} Torr의 진공챔버에서 캐소드에는 접지(ground)를, 애노드에는 DC 전압(HCN1400-12500)을 인가하면서 방출전류(HP34401A)를 측정한 결과를 포함한다.

[0106] 도 7에 도시된 바와 같이, 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 에미터에 있어서, 40 mA/cm^2 의 초기 전류밀도로부터 시작하여 초기 전류밀도의 절반의 전류밀도인 20 mA/cm^2 에 도달할 때까지 약 80시간이 소요되는 것으로 측정된다. 이처럼 본 발명의 일 실시예에 따라 CNT 에미터를 제조하는 경우, 서로 다른 직경의 CNT 층 사이의 접착력이 향상되므로, 종래의 기술에 따른 진공여과를 이용하여 제조된 에미터에 비해 수명이 증가될 수 있다.

[0107] 전술한 본 발명의 설명은 예시를 위한 것이며, 본 발명이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수 있다.

[0108] 본 발명의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

부호의 설명

[0109] 110 : 고분자 멤브레인

120 : 금속 메시

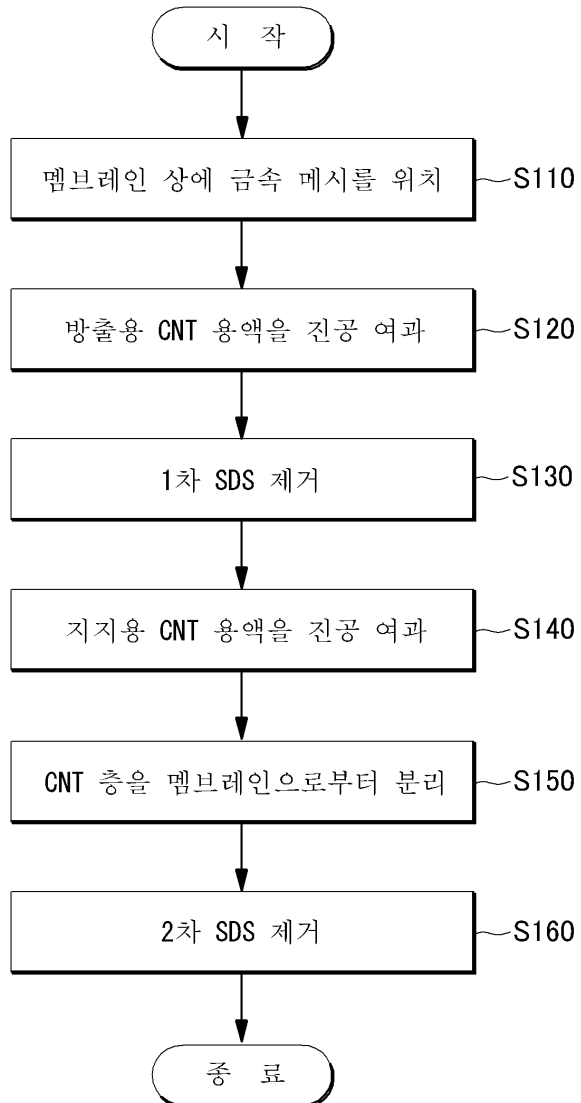
130 : 방출용 탄소 나노튜브 층

140 : 지지용 탄소 나노튜브 층

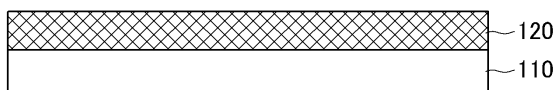
150 : 탄소 나노튜브 에미터 팁

도면

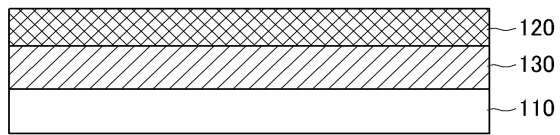
도면1



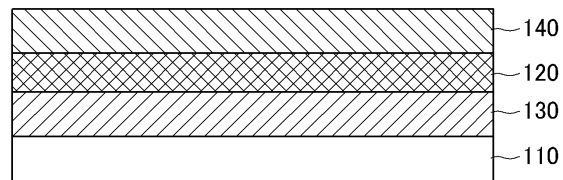
도면2a



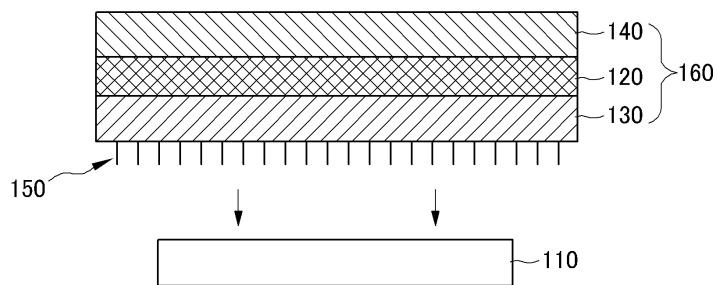
도면2b



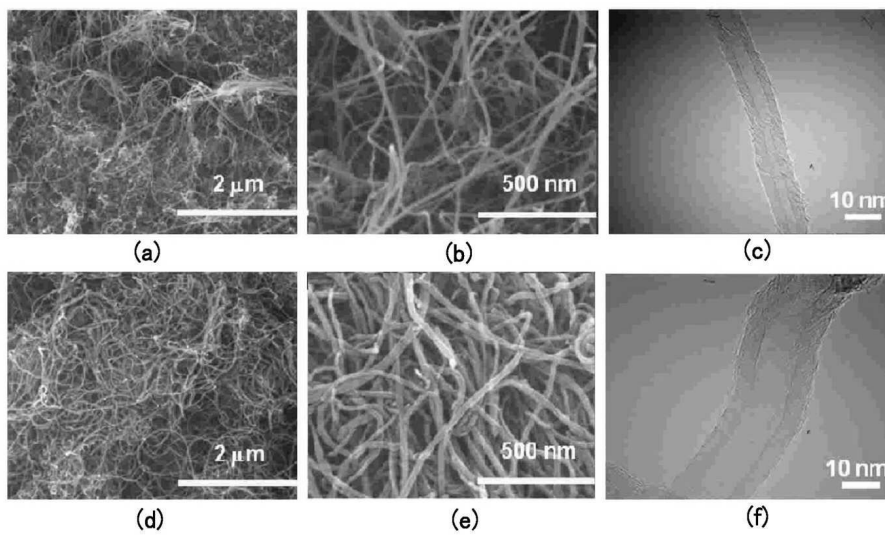
도면2c



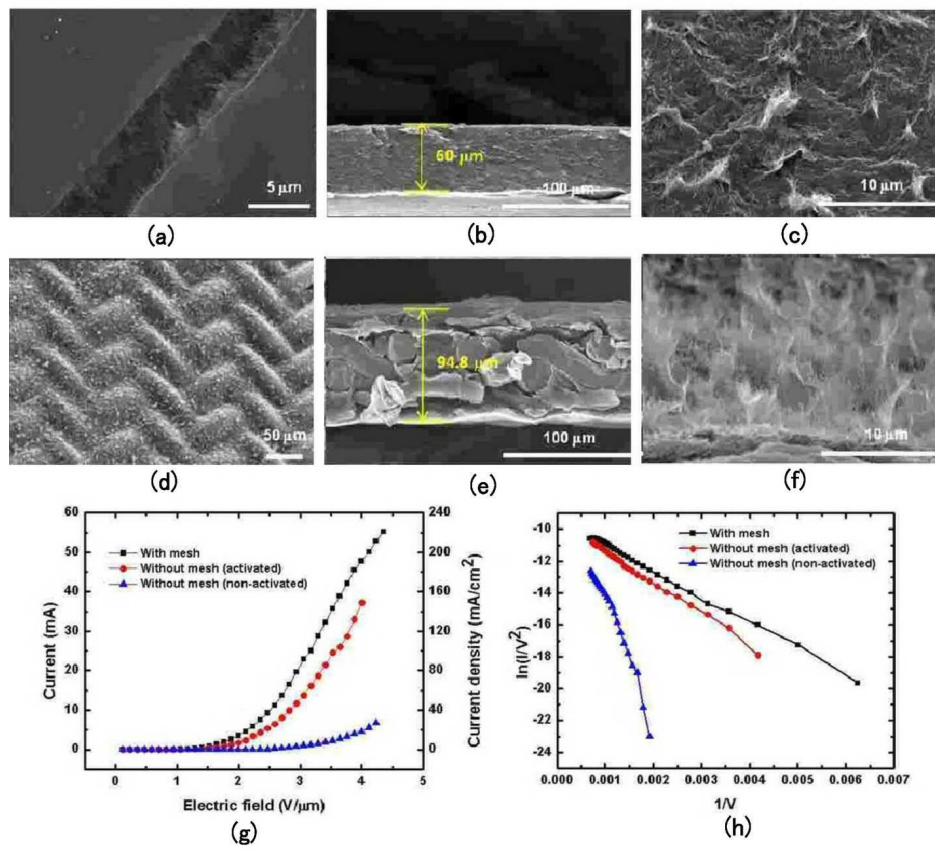
도면2d



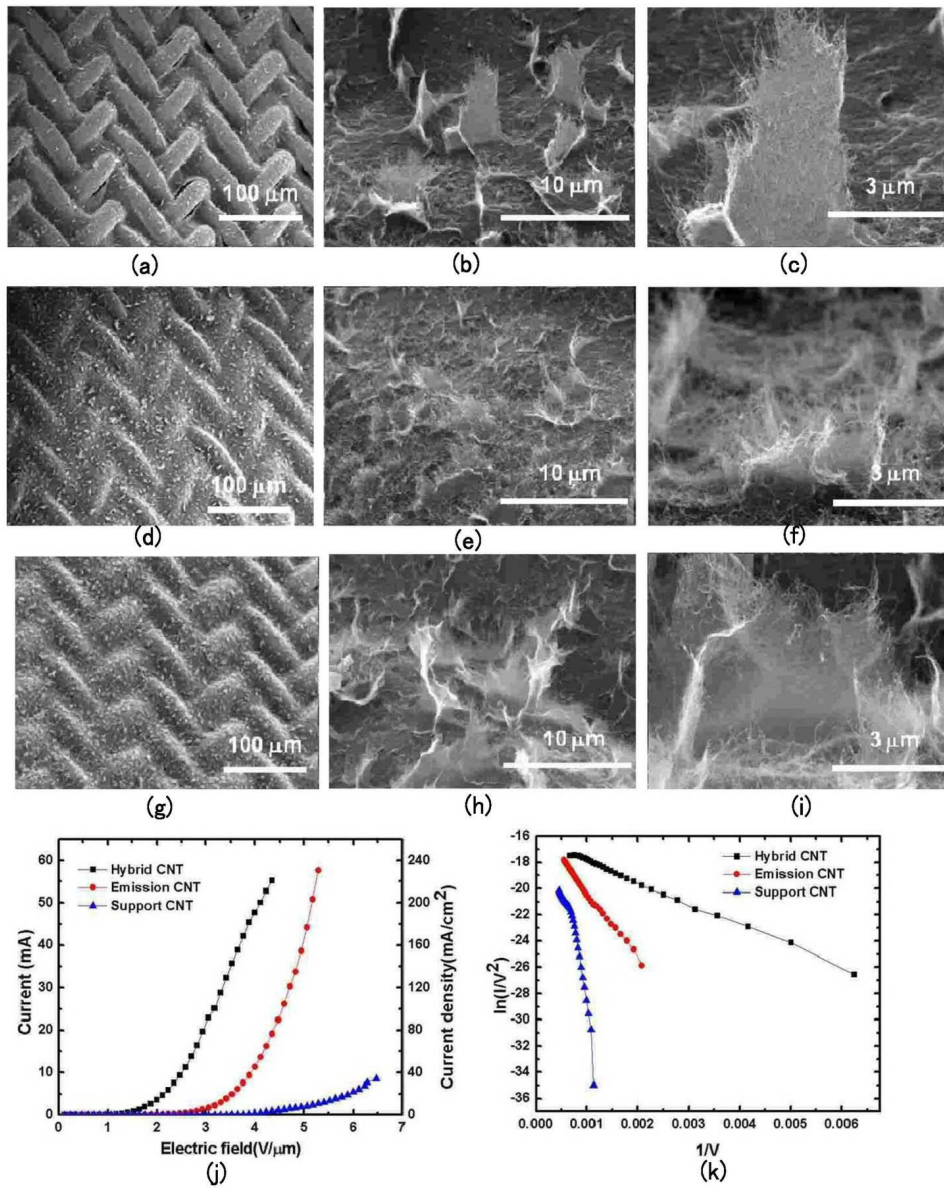
도면3



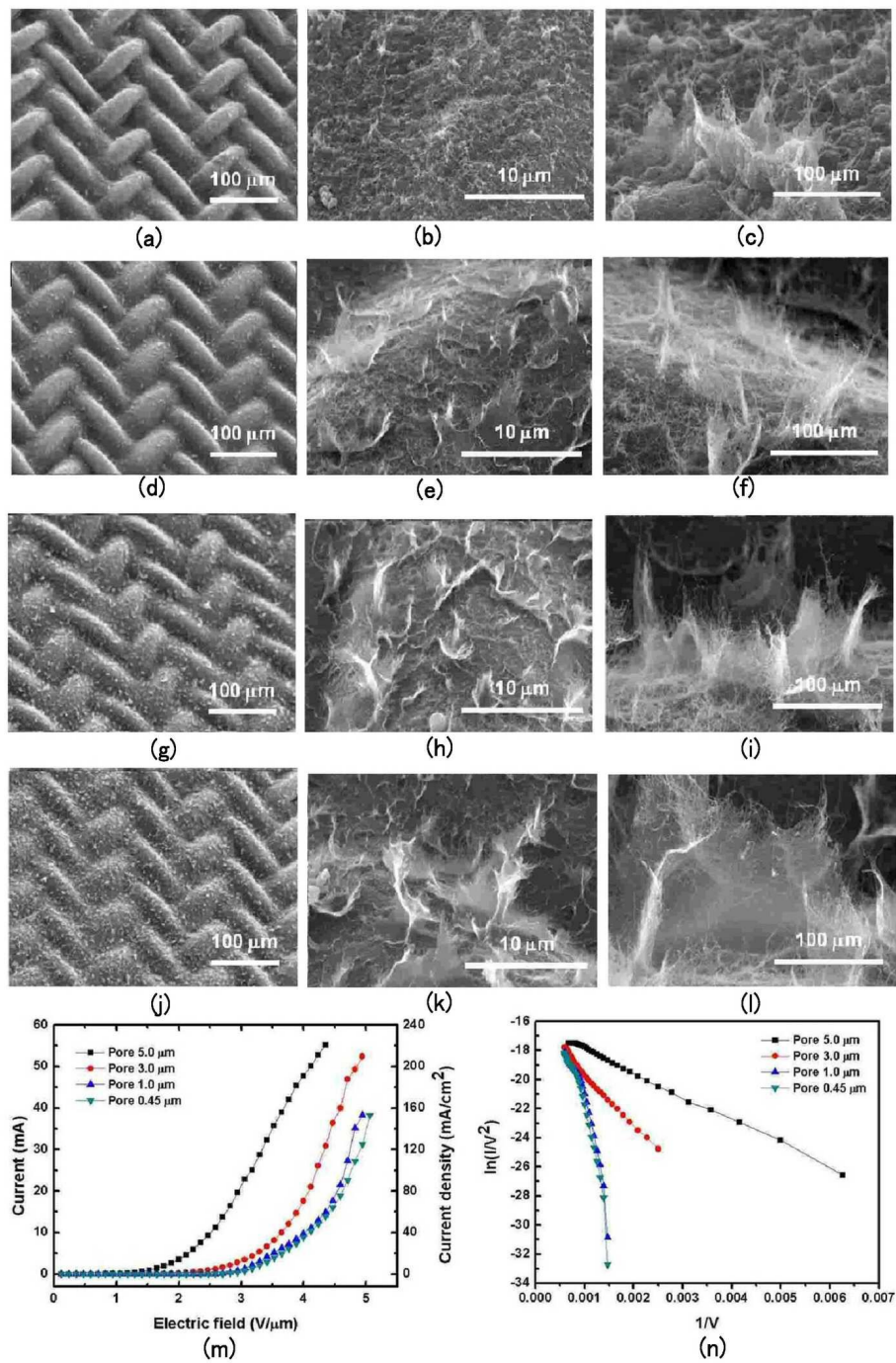
도면4



도면5



도면6



도면7

