

(51) 국제특허분류:

H01J 35/06 (2006.01)

H01J 35/16 (2006.01)

(21) 국제출원번호:

PCT/KR2023/012214

(22) 국제출원일:

2023년 8월 17일 (17.08.2023)

(25) 출원언어:

한국어

(26) 공개언어:

한국어

(30) 우선권정보:

10-2022-0102841 2022년 8월 17일 (17.08.2022) KR

(71) 출원인: 주식회사 바텍 (VATECH CO., LTD.) [KR/

KR]; 18449 경기도 화성시 삼성1로2길 13, Gyeonggi-do (KR). 세종대학교 산학협력단 (INDUSTRY ACADEMY COOPERATION FOUNDATION OF SEJONG UNIVERSITY) [KR/KR]; 05006 서울특별시 광진구 능동로 209, Seoul (KR).

(72) 발명자: 심소라 (SIM, So Ra); 18449 경기도 화성시

삼성1로2길 13, Gyeonggi-do (KR). 박석주 (PARK, Seok Ju); 18449 경기도 화성시 삼성1로2길 13, Gyeonggi-do (KR). 윤덕환 (YOON, Duck Hwan); 18449 경기도 화성시 삼성1로2길 13, Gyeonggi-do (KR). 이내성 (LEE, Nae Sung); 07980 서울특별시 양천구 목동서로 38, 116-904, Seoul (KR).곽정준 (GOAK, Jeung Choon);

13002 경기도 하남시 감일로 86, 103- 401, Gyeonggi-do (KR). 아바스제이드 자파 (ABBAS, Sayed Zafar); 05002 서울특별시 광진구 동일로36길 15, B#1, Seoul (KR). 변선애 (BYUN, Seon Ae); 04998 서울특별시 광진구 능동로27길 19-6, B#103, Seoul (KR).

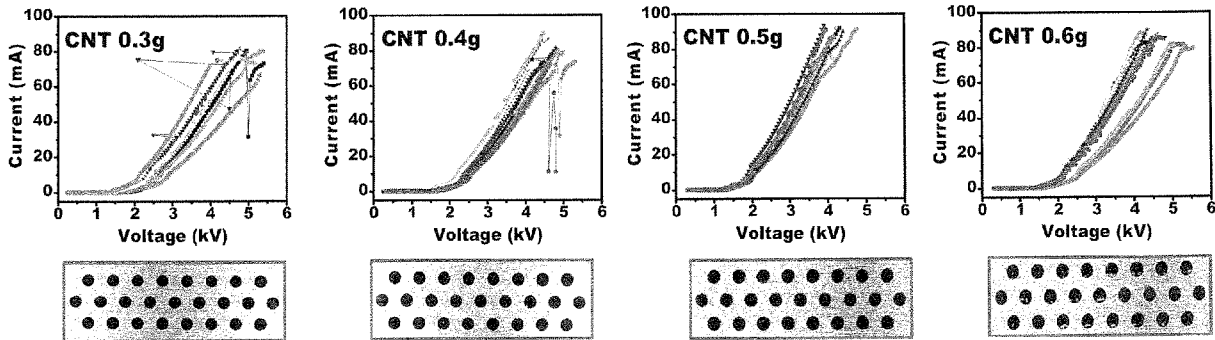
(74) 대리인: 특허법인(유한) 다래 (DARAE LAW & IP, LLC); 06235 서울특별시 강남구 테헤란로 132, 10층 (역삼동, 한독타워), Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,

(54) Title: CNT EMITTER PASTE COMPOSITION, AND CNT EMITTER AND FIELD-EMISSION X-RAY SOURCE WHICH USE SAME

(54) 발명의 명칭: CNT 에미터의 페이스트 조성물 및 이를 이용한 CNT 에미터와 전계방출 엑스선 소스



CNT weight		0.3	0.4	0.5	0.6
Dot size on printing mask		250 μ m			
Magnetic plate thickness		2 mm			
Fabrication condition		Firing: 400 $^{\circ}$ C, Vacuum annealing: 800 $^{\circ}$ C			
Defect No. on dot pattern (tape activation)		2/25	4/25	6/25	20/25
Max. I	Saturated sample	74.0 $\pm$ 5.1 mA	79.1 $\pm$ 7.1 mA	89.0 $\pm$ 2.3 mA	84.0 $\pm$ 3.3 mA
Max. V		4878 $\pm$ 531 V	4695 $\pm$ 306 V	3969 $\pm$ 227 V	4712 $\pm$ 374 V
		0/8	1/10	6/10	1/10

(57) Abstract: A high performance CNT emitter paste composition according to the present invention is a CNT emitter paste composition comprising CNT, an organic binder, filler and a solvent, wherein the filler includes Ni and metal nitride.

(57) 요약서: CNT 에미터의 표면활성화가 용이하면서도 고전압/ 고전류에 잘 견디고, 장기간 균일한 성능을 구현할 수 있도록 한 고성능 CNT 에미터의 페이스트 조성물로 CNT, 유기바인더, 필러 및 용매를 포함하고, 필러는 Ni 및 금속질화물을 포함하는 것을 특징으로 하며, 해당 페이스트 조성물을 경화한 CNT 에미터를 캐소드 전극으로 한 전계 방출형 엑스선 소스를 제공하는 것을 특징으로 한다.

ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,
ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM,
TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

- 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))
- 청구범위 보정 기한 만료 전의 공개이며, 보정서를
접수하는 경우 그에 관하여 별도 공개함 (규칙 48.2(h))

명세서

발명의 명칭: CNT 에미터의 페이스트 조성물 및 이를 이용한 CNT 에미터와 전계방출 엑스선 소스

기술분야

- [1] 본 발명은 CNT 에미터의 페이스트 조성물, 및 이를 이용한 CNT 에미터와 전계방출 엑스선 소스에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 엑스선 소스 등에 활용되는 CNT(탄소나노튜브) 에미터는, 일반적으로 기판에 CNT 페이스트를 인쇄하고 대기소성과 고온진공열처리를 수행함으로써 제조되는데, 이 경우 대부분의 CNT가 페이스트 내부에 누워있는 상태로 존재하므로, 점착성 테이프나 롤러로 표면활성화를 통해 CNT를 표면에 노출시키고 일으키는 과정이 필요하다.
- [3] 예컨대 대한민국 공개특허 제2016-0084148호는 CNT 페이스트, 이의 제조방법 및 이를 이용한 CNT 에미터의 제조방법에 관한 것으로서, CNT, 그래핀을 포함하는 혼합재 및 유기바인더를 포함하는 CNT 페이스트를 제조하는 단계; 상기 CNT 페이스트를 음전극에 프린팅 및 소성시키는 단계; 및 롤러를 포함하는 표면처리 장치를 이용하여, 상기 소성된 CNT 페이스트로부터 상기 그래핀 및 상기 그래핀에 점착된 상기 CNT를 상기 롤러와의 점착에 의해 제거하는 단계를 포함하는 CNT 에미터의 제조방법에 대한 내용을 개시한다.
- [4] 하지만 고온진공 열처리 후 CNT 페이스트 경화물의 결합력이 너무 강하면 표면활성화가 되기 어렵고, 결합력이 너무 약하면 작동 중 강한 전계에 의해 쉽게 박리될 수 있는 문제가 있다.
- [5] 따라서 CNT 에미터의 표면활성화가 용이하면서도 고전압/고전류에 잘 견디고, 장기간 균일한 성능을 구현할 수 있도록 기판과의 강한 결합력을 가져, 뛰어난 전기전도성 및 높은 열 안정성을 가지는 CNT 에미터의 개발이 요구되고 있는 실정이다.
- [6] [선행기술문헌]
- [7] [특허문헌]
- [8] (특허문헌 1) 대한민국 공개특허 제2016-0084148호(2016.07.13)

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [9] 본 발명은 CNT 에미터의 표면활성화가 용이하면서도 고전압/고전류에 잘 견디고, 장기간 균일한 성능을 구현할 수 있도록 기판과의 강한 결합력을 가져, 뛰어난 전기전도성 및 높은 열 안정성을 갖는 CNT 에미터의 제조가 가능한 CNT 에미터의 페이스트 조성물을 제공하고자 한다.

[10] 또한, 본 발명은 용이한 표면활성화, 기관과의 강한 결합력, 우수한 전기전도성, 높은 열 안정성, 및 전계에 대한 뛰어난 장기 내구성을 갖는 CNT 에미터를 제공하고자 한다.

[11] 또한, 본 발명은 전술한 CNT 에미터의 페이스트 조성물을 이용하여 제조된 CNT 에미터를 포함하여, 우수한 최대 전류 및 최대 전류밀도를 달성하면서, 전계에 대한 장기 내구성이 뛰어난 전계방출 엑스선 소스를 제공하고자 한다.

과제 해결 수단

[12] 본 발명은 CNT, 유기바인더, 필러, 용매를 포함하는 CNT 에미터의 페이스트 조성물로서, 상기 필러는 Ni 및 금속질화물을 포함하는 CNT 에미터의 페이스트 조성물을 제공한다.

[13] 상기 금속질화물은 질화알루미늄(AlN), 질화규소(Si₃N₄), 질화티탄(TiN), 질화붕소(BN) 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나를 포함할 수 있다.

[14] 또한 본 발명은 상기 CNT 에미터의 페이스트 조성물로부터 제조되는, CNT 에미터를 제공한다.

[15] 또한 본 발명은 상기 CNT 에미터가 결합된 캐소드 전극; 상기 캐소드 전극과 대향하여 위치되며, 전자와의 충돌에 의해 엑스선을 발생시키는 타겟이 구비된 애노드 전극; 상기 캐소드 전극과 상기 애노드 전극 사이에 위치되는 게이트 전극; 및 상기 캐소드 전극과 상기 게이트 전극의 사이, 상기 게이트 전극과 상기 애노드 전극의 사이, 또는 이들 모두에 위치하는 절연층을 포함하는 전계방출형 엑스선 소스를 제공한다.

발명의 효과

[16] 본 발명에 따른 CNT 에미터의 페이스트 조성물은 제조되는 CNT 에미터로 하여금 표면활성화가 용이하면서도 고전압/고전류에 잘 견디고, 장기간 균일한 성능을 구현할 수 있도록 기관과의 강한 결합력을 갖게 하는 이점이 있다.

[17] 또한, 본 발명에 따른 CNT 에미터는 용이한 표면활성화, 기관과의 강한 결합력, 우수한 전기전도성, 높은 열 안정성, 및 전계에 대한 뛰어난 장기 내구성을 가지는 이점이 있다.

[18] 또한, 본 발명에 따른 CNT 에미터를 포함한 전계방출형 엑스선 소스는 최대 전류, 최대 전류밀도가 높아 엑스선 방출효율이 높고 고전압/고전류 환경에서도 수명이 우수한 이점이 있다.

도면의 간단한 설명

[19] 도 1은 CNT 함량에 따른 Ni-AlN-CNT 페이스트 에미터의 전계방출 특성 및 표면처리 후 dot 이미지를 나타낸 도이다.

[20] 도 2는 AlN/Ni 비율에 따른 Ni-AlN-CNT 페이스트 에미터의 전계방출 특성 및 표면처리 후 dot 이미지를 나타낸 도이다.

- [21] 도 3a는 CNT 함량(페이스트 조성물 A의 #1-4)에 따른 Ni-AlN-CNT 페이스트 에미터의 최대 전류와 전압 그래프를, 그리고 도 3b는 AlN/Ni 비율(페이스트 조성물 A의 #5-9)에 따른 Ni-AlN-CNT 페이스트 에미터의 최대 전류와 전압 그래프를 나타낸 도이다.
- [22] 도 4는 페이스트 조성물 A의 #7에 의한 CNT 에미터의 진공 열처리 온도 변화에 따른 전계방출 특성을 나타낸 도이다.
- [23] 도 5는 페이스트 조성물 A의 #7에 의한 CNT 에미터의 진공열처리 온도 변화에 따른 최대 전류와 최대 전압 변화를 나타낸 도이다.
- [24] 도 6은 마그네틱 관 두께에 따른 페이스트 조성물 A의 #7에 의한 CNT 에미터의 전계방출 특성 및 dot 이미지를 나타낸 도이다.
- [25] 도 7a는 마그네틱 관 두께에 따른 페이스트 조성물 A의 #7에 의한 CNT 에미터의 표면 처리 전과 후의 dot 크기 변화를, 그리고 도 7b는 이의 표면 처리 후 최대 전류와 최대 전압 변화를 나타낸 도이다.
- [26] 도 8은 동일 조건에서 3회 제조한 페이스트 조성물 A의 #7에 의한 CNT 에미터의 전계방출 재현성 특성을 나타낸 도이다.
- [27] 도 9는 동일 조건에서 3회 제조한 페이스트 조성물 A의 #7에 의한 CNT 에미터의 최대 전류 및 최대 전압을 나타낸 도이다.
- [28] 도 10은 인쇄 기관 dot 직경에 따른 페이스트 조성물 A의 #7에 의한 CNT 에미터의 전계방출 특성 및 dot 이미지를 나타낸 도이다.
- [29] 도 11은 인쇄 기관 dot 직경에 따른 페이스트 조성물 A의 #7에 의한 CNT 에미터의 최대 전류와 최대 전압 및 최대 전류밀도와 전계를 나타낸 도이다.
- [30] 도 12는 Ni-AlN-CNT 페이스트 에미터의 진공 열처리 후 표면 처리 전과 후의 CNT 에미터 dot에 대한 SEM 이미지를 나타낸 도이다.
- [31] 도 13a는 Ni-AlN-CNT 페이스트 에미터의 진공 열처리 후 1차 표면처리를 거친 SEM 및 EDS 분석 이미지를, 그리고 도 13b는 8차 표면처리를 거친 SEM 및 EDS 분석 이미지를 나타낸 도이다.
- [32] 도 14는 Ni-AlN-CNT 페이스트 에미터의 대기소성(400°C)과 진공열처리(830°C) 후 측정한 XRD 스펙트럼을 나타낸 도이다.
- [33] 도 15는 Ni-AlN-CNT 페이스트 에미터의 대기소성(400°C)과 진공열처리(830°C)와 표면처리 후 기관 표면에 위치한 나노입자의 TEM HAADF 이미지와 EDS 분석결과를 나타낸 도이다.
- [34] 도 16은 Ni 함량에 따른 Ni-Al-AlN-CNT 페이스트 에미터의 전계방출 특성 및 표면처리 후 dot 이미지를 나타낸 도이다.
- [35] 도 17은 Ni 함량에 따른 Ni-Al-AlN-CNT 페이스트 에미터의 최대전류와 전압 및 최대 전류밀도와 전계그래프를 나타낸 도이다.
- [36] 도 18은 Ni-Al-AlN-CNT 페이스트 에미터의 진공열처리 후 표면처리 전과 후의 CNT 에미터 dot에 대한 SEM 이미지를 나타낸 도이다.

- [37] 도 19a는 Ni-Al-AlN-CNT 페이스트 에미터의 1차 표면처리를 거친 SEM 및 EDS 분석 이미지를, 그리고 도 19b는 8차 표면처리를 거친 SEM 및 EDS 분석 이미지를 나타낸 도이다.
- [38] 도 20은 Ni-Al-AlN-CNT 페이스트 에미터의 100°C 유지 후, 대기소성(400°C) 및 진공열처리(830°C) 후 측정한 XRD 스펙트럼을 나타낸 도이다.
- [39] 도 21은 Ni-Al-AlN-CNT 페이스트 에미터의 대기소성과 진공열처리와 표면 처리 후 기판 표면에 위치한 나노입자의 TEM HAADF 이미지와 EDS 분석결과를 나타낸 도이다.
- [40] 도 22는 Ni-Al 상태도 및 금속간화합물 생성 화학반응식을 나타낸 도이다.
- [41] 도 23a는 Ni-AlN-CNT 페이스트 에미터의 limit test에 따른 J-E 그래프를, 그리고 도 23b는 Ni-Al-AlN-CNT 페이스트 에미터의 limit test에 따른 J-E 그래프를 나타낸 도이다.
- [42] 도 24는 Ni-Al-AlN-CNT 페이스트 에미터의 진공 열처리 후 여러 번 표면 활성화 후 이미지를 나타낸 도이다.
- [43] 도 25는 Ni-Al-AlN-CNT 페이스트 에미터의 limit test에 의한 손상 이미지 결과를 나타낸 도이다.
- [44] 도 26은 Ni-Al-AlN-CNT 페이스트 에미터의 표면활성화처리와 단계적 aging 후 SEM 이미지를 나타낸 도이다.
- [45] 도 27은 Ni-Al-AlN-CNT 페이스트 에미터를 장착한 엑스선 소스의 10 mA 수명 측정 그래프를 나타낸 도이다.

발명의 실시를 위한 형태

- [46] 이하, 본 발명에 대하여 더욱 상세히 설명한다.
- [47] 본 발명에서 어떤 부재가 다른 부재 "상에" 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부재가 다른 부재에 직접 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 개재되는 경우도 포함한다.
- [48] 본 발명에서 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.
- [49] <CNT 에미터의 페이스트 조성물>
- [50] 본 발명의 한 양태는, CNT, 유기바인더, 필러 및 용매를 포함하는 CNT 에미터의 페이스트 조성물로서, 상기 필러는 Ni 및 금속질화물을 포함하는 것을 특징으로 하는 CNT 에미터의 페이스트 조성물에 관한 것이다.
- [51] 본 발명에 따른 CNT 에미터의 페이스트 조성물은 상기 필러가 특히, Ni 및 금속질화물을 포함함으로써, 용이한 표면활성화, 기판과의 강한 결합력, 우수한 전기전도성, 높은 열 안정성, 및 전계에 대한 뛰어난 장기 내구성을 갖는 고성능 CNT 에미터를 제조할 수 있는 이점이 있다.
- [52] CNT

- [53] 본 발명에 따른 CNT 에미터의 페이스트 조성물은 CNT를 포함한다. 상기 CNT는 단일벽 CNT(SWCNT), 이중벽 CNT(DWCNT) 또는 다중벽 CNT(MWCNT)일 수 있으나, 이에 제한되는 것이 아니다.
- [54] 상기 CNT는 예컨대 상기 CNT 에미터의 페이스트 조성물 전체 100 중량부에 대하여 1 내지 10 중량부, 바람직하게는 2 내지 8 중량부, 더욱 바람직하게는 3 내지 6 중량부로 포함될 수 있다. 상기 CNT가 상기 범위 내로 포함되는 경우 제조되는 CNT 에미터로 하여금 전기장이 인가되었을 때 전자를 충분히 방출시킬 수 있으며, 기관과의 접촉력을 우수한 수준으로 달성할 수 있다.
- [55] 유기바인더
- [56] 본 발명에 따른 CNT 에미터의 페이스트 조성물은 유기바인더를 포함한다.
- [57] 상기 유기바인더는 예컨대 에틸 셀룰로오스계 수지, (메트)아크릴계 수지 등을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다. 상기 유기바인더는 예컨대 상기 CNT 에미터의 페이스트 조성물 전체 100 중량부에 대하여 10 내지 50 중량부, 바람직하게는 10 내지 30 중량부, 더욱 바람직하게는 10 내지 20 중량부로 포함될 수 있다.
- [58] 필러
- [59] 본 발명에 따른 CNT 에미터의 페이스트 조성물은 특히, Ni 및 금속질화물을 포함하는 필러를 포함한다.
- [60] 상기 Ni는 탄소에 대한 친화력이 좋고 탄소의 산화에 대한 촉매 작용이 약하기 때문에 상기 CNT 에미터의 페이스트 조성물의 필러로서 바람직하다. 또한 전기 전도성을 높이는 역할을 수행할 수 있고, 상기 CNT 에미터의 페이스트 조성물의 응집력의 향상을 촉진할 수 있어 바람직하다.
- [61] 상기 금속질화물은 세라믹 필러로서, 열에 대한 전도성과 안정성을 높이면서 기관과의 결합력을 강화시키는 동시에 페이스트의 응집력을 적절히 제어하는 역할을 수행할 수 있어 바람직하다. 또한, 상기 금속질화물은 금속산화물이나, 탄화규소만을 사용한 경우에 비하여, 기관과의 결합력을 더욱 향상시킬 수 있는 이점이 있다. 이러한 효과는 진공 분위기 하에서 고온의 열처리 동안 기관과 접촉하는 금속질화물의 입자 표면에서 발생하는 기관 금속 성분의 촉매작용으로 인한 것으로 보인다. 그에 따라, 본 발명에 의한 CNT 에미터는 최대 전류 및 최대 전류밀도가 더욱 증가하며, 또한 강한 전계에 의해 손상되는 정도가 저하되거나 억제되어 장기간 균일한 성능을 구현할 수 있다.
- [62] 상기 금속질화물은 질화알루미늄(AIN), 질화규소(Si₃N₄), 질화티탄(TiN), 질화붕소(BN) 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나를 포함할 수 있다. 또한, 상기 금속질화물은 질화알루미늄(AIN)을 포함할 수 있고, 상기 금속질화물의 총 중량을 기준으로 상기 질화알루미늄(AIN)을 예컨대 30 중량% 내지 100 중량%로 포함할 수 있다.
- [63] 상기 필러는 나노 사이즈의 입자일 수 있다.

- [64] 상기 금속질화물은 볼 밀링된 것일 수 있고, 볼 밀링된 금속질화물은 나노 사이즈의 입자일 수 있으며, 이 경우 금속질화물이 페이스트 조성물 내에서 보다 균일하게 혼합될 수 있다. 이때, 볼 밀링에 사용된 볼은 CNT 에미터의 제조 전에 페이스트 조성물로부터 제거된다.
- [65] 상기 금속질화물의 평균 직경은 약 10nm 내지 약 500nm일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.
- [66] 상기 필터는 상기 CNT 에미터의 페이스트 조성물 전체 100 중량부에 대하여 0.1 내지 10 중량부, 바람직하게는 1 내지 10 중량부, 더욱 바람직하게는 5 내지 9 중량부로 포함될 수 있다.
- [67] 본 발명의 또 다른 실시형태에 있어서, 상기 필터 및 상기 CNT의 중량비는 1:0.4 내지 1:0.9일 수 있고, 바람직하게는 1:0.5 내지 1:0.8일 수 있다. 상기 필터 및 상기 CNT의 중량비가 상기 범위 내인 경우 제조되는 CNT 에미터에 있어서, 최대 전류 및 최대 전류밀도를 우수한 수준으로 달성할 수 있고, 또한 이러한 최대 전류 및 최대 전류밀도를 장기간 안정적으로 구현할 수 있다.
- [68] 본 발명의 또 다른 실시형태에 있어서, 상기 Ni 및 금속질화물의 중량비는 1:1 내지 1:5일 수 있다. 상기 Ni 및 금속질화물의 중량비가 상기 범위 내인 경우 고온 진공 열처리 후 CNT 페이스트 경화물의 결합력이 우수하여, CNT 층이 기판 표면으로부터 활성화되기 쉬우면서도, 작동 중 강한 전기장에 의해 CNT 층이 박리되는 현상을 효과적으로 방지할 수 있다.
- [69] 본 발명의 또 다른 실시형태에 있어서, 상기 Ni 및 AlN의 중량비는 예컨대 1:1 내지 1:5일 수 있고, 구체적으로는 1:1.5 내지 1:4.5일 수 있고, 보다 구체적으로는 1:2.5 내지 1:4.4일 수 있다.
- [70] 본 발명의 또 다른 실시형태에 있어서, 상기 CNT 에미터의 페이스트 조성물에 있어서, 상기 필터는 Al을 더 포함할 수 있다.
- [71] 상기 Al이 더 포함되는 경우 진공 분위기 하에서 고온의 열처리 동안 Al 및 Ni의 화학반응으로 니켈 알루미늄아이드(nickel aluminide)를 형성하여, 페이스트의 응집력을 향상시킴으로써, 상기 CNT 에미터의 전기전도성과 열 안정성을 강화할 수 있다. 또한, 상술한 Al 및 Ni 사이의 화학반응은, 기판 내의 Ni 성분과 상기 Al 간에도 발생할 수 있고, 이 화학반응은 기판과 페이스트의 계면에서 일어나게 되므로, 제조되는 CNT 에미터에 있어서, 기판과의 접착력을 보다 향상시킬 수 있다.
- [72] 본 발명의 또 다른 실시형태에 있어서, 상기 Al 및 Ni의 중량비는 예컨대 1:1.3 내지 1:4일 수 있고, 또한 예컨대 1:2.1 내지 1:3.5일 수 있다. 여기서 상기 Al의 중량은 상기 CNT 에미터의 페이스트 조성물에 더 포함되는 Al의 중량을 의미하는 것이고, 필터에 포함되는 Al의 총 중량, 즉 더 포함되는 Al의 중량과 AlN에서의 Al의 중량을 합하여 계산한 총합을 의미하는 것이 아니다. 상기 Al 및 Ni의 중량비가 상기 범위 내인 경우 니켈 알루미늄아이드(nickel aluminide)를 효과적으로 형성함으로써, 제조되는 CNT 에미터의 기판과의 접착력, 전기전도성, 열 안정성을 강화할 수 있다.

- [73] 본 발명의 또 다른 실시형태에 있어서, 상기 필터는 Ni, Al 및 금속질화물을 포함할 수 있다.
- [74] 용매
- [75] 본 발명에 따른 CNT 에미터의 페이스트 조성물은 용매를 포함한다. 상기 용매는 유기 용매일 수 있고, 예컨대, 텍사놀(2,2,4-트리메틸-1,3-펜탄디올 모노이소부티레이트), 테르피네올(terpineol) 등을 포함할 수 있지만, 이에 제한되는 것이 아니다. 상기 텍사놀은 상기 CNT 에미터의 페이스트 조성물 내에 용매로 포함되어, 상기 CNT 에미터의 페이스트 조성물의 점성을 조절하는 역할을 수행한다.
- [76] 상기 용매는 예컨대, 상기 CNT 에미터의 페이스트 조성물 전체 100 중량부에 대하여 20 내지 80 중량부, 또한 예컨대 30 내지 80 중량부, 또한 예컨대 50 내지 75 중량부로 포함될 수 있다. 또한, 상기 텍사놀은 예컨대 상기 CNT 에미터의 페이스트 조성물 전체 100 중량부에 대하여 20 내지 80 중량부, 또한 예컨대 30 내지 80 중량부, 또한 예컨대 50 내지 75 중량부로 포함될 수 있다.
- [77] <CNT 에미터>
- [78] 본 발명의 다른 양태는, 상기 CNT 에미터의 페이스트 조성물로부터 제조되는, CNT 에미터에 관한 것이고, 상기 CNT 에미터의 페이스트 조성물의 경화물을 포함한다.
- [79] 상기 CNT 에미터는 본 발명의 CNT 에미터의 페이스트 조성물을 이용하여 제조되는 것을 특징으로 하는 것이고, 이때 CNT 에미터의 제조방법이 특별히 한정되는 것이 아니다.
- [80] 상기 CNT 에미터는 예컨대 하기의 제조방법에 의해 제조될 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.
- [81] 상기 CNT 에미터는,
- [82] CNT, 유기바인더, 필터 및 용매를 포함하고, 상기 필터는 Ni 및 금속질화물을 포함하는 CNT 에미터의 페이스트 조성물을 제조하는 단계;
- [83] 기관 또는 전극 상에 상기 CNT 에미터의 페이스트 조성물을 도포하는 단계;
- [84] 도포된 CNT 에미터의 페이스트 조성물을 소성하는 단계; 및
- [85] 소성된 표면이 활성화되도록 표면 처리를 하는 단계
- [86] 를 포함하는 방법에 의해 제조될 수 있다.
- [87] 상기 CNT 에미터의 페이스트 조성물을 제조하는 단계에서 예컨대 용매, 필터, CNT, 유기바인더 순으로 혼합할 수 있거나, 또는 용매에 CNT, 또는/및 필터를 혼합한 후 유기바인더를 첨가하여 혼합할 수 있으나, 이에 한정되지 않는다. 또한, 상술한 성분들의 혼합은 믹싱 공정, 밀링 공정 등을 이용하여 수행할 수 있다.
- [88] 상기 기관 또는 전극 상에 상기 CNT 에미터의 페이스트 조성물을 도포하는 단계에서는 예컨대 스크린 프린팅 방법 등을 이용할 수 있고, 스크린 프린팅 방법 등에 의해 패터닝을 수행할 수 있다.
- [89] 상기 도포된 CNT 에미터의 페이스트 조성물을 소성하는 단계에서는 대기 분위기, 및 약 250°C 내지 약 420°C 범위의 온도에서 1차 소성하는 단계; 및 진공 분

위기, 및 약 750°C 내지 약 950°C 범위의 온도에서 2차 소성하는 단계를 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

- [90] 상기의 2차 소성하는 단계에서 소성 온도가 너무 낮으면 필러와 기판의 결합력이 약해지고, 소성 온도가 너무 높으면 고온에서 CNT가 손상을 입게 되어, 두 가지 경우 CNT 에미터의 전계방출 성능 감소에 원인이 될 수 있다.
- [91] 또한, 상기 2차 소성하는 단계에서는 예컨대, 약 800°C 내지 약 830°C 범위의 온도에서 열처리를 수행할 수 있고, 이 경우 유기물이 충분히 제거됨으로써, CNT 에미터 작동 시 유기물 분해에 의한 아킹(arcing) 발생을 막아 CNT 에미터의 전계방출 수명을 보다 증가시킬 수 있다.
- [92] 구체적으로, 800~830°C의 진공 열처리 온도에 따른 CNT 에미터의 전계방출 특성을 도 4에 표시하였다. 여기서는 후술하는 실시예에서 제조한 페이스트 조성물 A의 #7을 사용하여 실험을 수행하였다. 도 4를 참고하면, 최대 전류가 800°C에서 평균 89.0 mA로 가장 큰 값을 보인 후 온도 증가에 따라 전반적으로 감소하고, 진공 열처리 온도 증가에 따라 최대 전압은 증가하는 경향을 보이고 있다.
- [93] 또한, 진공 열처리 온도에 따른 CNT 에미터의 최대 전류와 최대 전압을 도 5에 그래프로 표시하였다. 일반적으로 CNT 엑스션 소스 제작과 관련하여 에미터 진공 열처리 및 진공 브레이징 단계의 2차례 진공 열처리 온도가 830°C인 점을 고려하여 진공 열처리 공정 온도를 설정할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 도 5를 참고하면 800°C에서 최대 전류가 가장 높고 최대 전압이 가장 낮았으나, 810~830°C의 온도에서는 최대 전류 및 최대 전압이 비슷한 값을 보이고 있다.
- [94] 상기 소성된 표면이 활성화되도록 표면 처리를 하는 단계에서는 예컨대 플라즈마 처리, 고전계 처리, 테이핑 처리, 롤링 처리 등을 특별한 제한 없이 이용할 수 있으나, 바람직하게는 롤링 처리나 테이핑 처리를 이용할 수 있다. 또한, 테이핑 처리를 이용하는 경우 여기서 이용하는 마그네틱 판의 두께는 예컨대 1.5mm 내지 2mm일 수 있고, 또한 예컨대 약 1.7mm일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.
- [95] 도 6은 점착성 테이프를 이용한 에미터의 표면활성화 처리를 위해 에미터를 자기력으로 부착하는 마그네틱 판 두께를 1.5, 1.7, 2T(mm)로 변경하며 측정한 CNT 에미터의 전계방출 특성이다. 여기서는 실시예에서 제조한 페이스트 조성물 A의 #7을 사용하여 실험을 수행하였다. 마그네틱 판 두께가 1.5, 1.7, 2T(mm)일 때 표면 활성화 처리에 의해 dot 직경이 각각 4.0%, 4.3%, 5.9% 감소하였다. 직경 감소는 주로 dot 에지(edge)의 탈리에 의한 것으로 지나친 감소는 최종 dot 크기 제어에 어려움이 있을 수 있긴 하지만, 전술한 범위에서는 문제되지 않는다. 예컨대 표면 처리 시 최대 전류도 높고 최대 전압의 표준편차 변화($4,267 \pm 197$ V)도 크지 않으면서 dot 직경 감소도 크지 않은 1.7T의 마그네틱 판 두께를 선정할 수 있으나, 이에 한정되는 것이 아니다. 도 7에는 마그네틱 판 두께에 따른 CNT 에미터의 표면 처리 전과 후의 dot 크기 변화 및 표면 처리 후 최대 전류와 최대 전압 변화를 그래프로 보였다.

- [96] 본 발명에 따른 CNT 에미터는 Ni 및 금속질화물을 포함하는 필러를 포함하는 CNT 에미터의 페이스트 조성물을 이용하여 제조됨으로써 금속 기판과의 결합력이 우수하고, 전기전도성 및 열안정성이 우수한 이점이 있다.
- [97] 본 발명에 따른 CNT 에미터는 특별한 제한 없이 기판 또는 전극 상에 소정의 패턴의 형태로 형성될 수 있다. 예컨대, CNT 에미터는 복수의 도트 패턴의 형태로 형성될 수 있으며, 각각의 도트 패턴은 예컨대 지름 약 $10\mu\text{m}$ 내지 약 $300\mu\text{m}$, 또는/및 두께 약 $0.1\mu\text{m}$ 내지 약 $20\mu\text{m}$ 일 수 있고, 각각의 도트 패턴 간 간격은 약 $10\mu\text{m}$ 내지 약 $500\mu\text{m}$ 일 수 있으나, 이에 한정되는 것이 아니며, 필요에 따라 언제든지 상술한 수치범위를 벗어나는 형태로 형성할 수도 있다.
- [98] 상기 기판은 금속 기판일 수 있으며, 상기 전극은 캐소드 전극일 수 있다. 상기 금속 기판은 Fe를 가진 재질에서 선택될 수 있고, 예컨대, Kovar가 사용될 수 있다. 상기 Kovar는 Fe 54%, Ni 29%, Co 17%의 페르니코계의 합금으로 이루어진다.
- [99] 구체적으로 본 발명에 있어서, 상기 금속 기판은 Kovar일 수 있다.
- [100] 상기 CNT 에미터는 Ni-AlN을 포함할 수 있다.
- [101] 상기 CNT 에미터는 Ni-Al-AlN을 포함할 수 있다.
- [102] 본 발명에 따른 CNT 에미터는 위와 같이 Ni-AlN, 또는 Ni-AlN 및 Ni-Al-AlN 기반 재료로 이루어져 있으므로, 기판과의 결합력, 특히 Kovar와의 결합력이 우수하고, 전기전도성과 열 안정성이 우수하며, 에미터 성능이 더욱 최적화된다.
- [103] 본 발명의 또 다른 실시형태에 있어서, 상기 CNT 에미터에 의해 형성되는 최대 전류밀도는 예컨대 약 $3\text{A}/\text{cm}^2$ 내지 약 $12\text{A}/\text{cm}^2$ 일 수 있고, 바람직하게는 약 $5.1\text{A}/\text{cm}^2$ 내지 약 $12\text{A}/\text{cm}^2$ 일 수 있고, 보다 바람직하게는 약 $8\text{A}/\text{cm}^2$ 내지 약 $12\text{A}/\text{cm}^2$ 일 수 있다. 이처럼 본 발명에 의한 CNT 에미터는 높은 최대 전류밀도를 달성할 수 있다.
- [104] <엑스션 소스>
- [105] 본 발명의 다른 양태는, 상술한 CNT 에미터를 포함하는 엑스션 소스에 관한 것이다. 상기 엑스션 소스의 형태 또는 구조는 통상적인 형태 또는 구조를 특별한 제한 없이 이용할 수 있고, 예시적으로는 아래의 구성 요소를 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.
- [106] 상기 엑스션 소스는 예컨대, 상술한 CNT 에미터를 갖는 캐소드 전극, 타겟을 갖는 애노드 전극, 게이트 전극, 그리고 절연층 또는/및 절연 스페이서를 포함할 수 있다. 상기 CNT 에미터는 별도의 기판에 마련되어 캐소드 전극에 결합될 수 있고, 또는 캐소드 전극 표면에 직접 형성될 수도 있다. 상기 캐소드 전극 및 애노드 전극은 절연층 또는/및 절연 스페이서에 의해 서로 전기적으로 절연된다. 게이트 전극은 캐소드 전극에 가깝게 배치될 수 있고, 전자 빔이 통과할 수 있는 게이트 홀을 포함할 수 있으며, 금속 메쉬의 형태를 가질 수도 있다. 상기 절연층은 캐소드 절연층, 게이트 절연층 등을 포함할 수 있다. 상기 절연 스페이서는 상기 캐소드 전극 및 상기 애노드 전극을 서로 전기적으로 절연시킬 수 있으나, 이에 제한

되지 않는다. 상기 절연층 및 상기 절연 스페이서는 절연 물질로 이루어질 수 있으며, 그 성분이 특별히 한정되지 않는다. 상기 애노드 전극은 타겟과 에미터로부터 방출되는 전자와의 충돌에 의해 엑스(X)선 등의 광을 발생시킬 수 있다. 상기 타겟은 예컨대, 가속된 전자 빔(E)의 타격에 의해 엑스선을 방출할 수 있는 텅스텐(W), 구리(Cu), 몰리브덴(Mo), 코발트(Co), 크롬(Cr), 철(Fe), 은(Ag), 탄탈륨(Ta) 또는 이트륨(Y) 등으로 이루어질 수 있으나, 이에 제한되지 않는다. 또한, 필요에 따라 집속 부재를 더 포함할 수도 있다.

- [107] 상기 엑스선 소스는 예컨대, 상술한 CNT 에미터가 형성된 캐소드 전극; 상기 캐소드 전극과 대향하여 위치되며, 전자와의 충돌에 의해 엑스선을 발생시키는 타겟이 구비된 애노드 전극; 상기 캐소드 전극과 상기 애노드 전극 사이에 위치되는 게이트 전극; 및 상기 캐소드 전극 및 상기 게이트 전극의 사이, 상기 게이트 전극 및 상기 애노드 전극의 사이, 또는 이들 모두에 위치하는 절연층을 포함할 수 있다. 또한, 상기 엑스선 소스는 상기 캐소드 전극 및 상기 게이트 전극의 사이, 상기 게이트 전극 및 상기 애노드 전극의 사이, 또는 이들 모두에 위치하는 절연 스페이서를 더 포함할 수 있다.
- [108] 또한, 상기 엑스선 소스는 예컨대, 상술한 CNT 에미터가 결합된 캐소드 전극; 상기 캐소드 전극 상에 구비된 게이트 전극; 상기 게이트 전극을 사이에 두고 상기 캐소드 전극과 대향하도록 구비되고 타겟이 형성된 애노드 전극; 및 상기 캐소드 전극, 게이트 전극, 애노드 전극을 고정시키고 그 내부로 엑스선 발생을 위한 진공공간을 정의하는 절연 스페이서;를 포함할 수 있다.
- [109] 본 발명의 엑스선 소스는 예컨대 상기 캐소드 전극과 상기 애노드 전극의 전압차에 의해 상기 CNT 에미터로부터 전계방출되는 전자가 상기 애노드 전극의 타겟면에 충돌할 때, 타겟에서 발생하는 엑스선이 절연 스페이서를 투과해서 엑스선 소스의 외부로 방출되는 반사형 구조일 수 있다. 또한 본 발명의 엑스선 소스는 상기 CNT 에미터로부터 전계방출되는 전자가 애노드 전압이 인가된 타겟면에 충돌할 때, 타겟에서 발생된 엑스선이 타겟을 투과해서 엑스선 소스의 외부로 방출되는 투과형 구조일 수 있다.
- [110] 상기 반사형 구조에서 상기 캐소드 전극과 상기 애노드 전극은 마주하도록 위치하며, 상기 애노드 전극은 상기 캐소드 전극과 소정 거리로 이격되어 위치할 수 있다. 상기 캐소드 전극과 대향하는 상기 애노드 전극의 표면은 소정 각도로 기울어질 수 있고, 상기 애노드 전극의 표면에는 텅스텐 층 등 전자의 충돌에 의해 엑스선을 발생시키는 타겟이 형성될 수 있다.
- [111] 상기 게이트 전극은 상기 캐소드 전극과 상기 애노드 전극 사이의 상기 캐소드 전극 측, 특히 CNT 에미터에 근접하여 위치되고, 상기 CNT 에미터와 대응되는 위치에 개구부, 예컨대 CNT 에미터의 도트 어레이와 일대일 대응되는 복수의 홀 형태의 개구부가 형성된 금속 기판을 포함할 수 있다.

- [112] 상기 게이트 전극과 상기 애노드 전극 사이에는 CNT 에미터로부터 방출되어 상기 게이트 전극의 개구부를 투과한 전자를 상기 애노드 전극의 타겟 상의 일정 영역인 포컬 스팟(focal spot)으로 집속하는 집속전극이 추가될 수 있다.
- [113] 이하에서, 첨부한 도면들을 참조하여, 본 발명의 실시예를 상세하게 설명한다. 이는 본 발명의 형태를 예시하기 위한 것으로서 이해되어야 하고, 특정한 실시예에 한정하려는 것이 아니며, 본 발명은 그 기술사상의 범위 내에서 가능한 모든 변형물, 균등물, 또는 대체물을 포함할 수 있다. 즉, 본 명세서에 따른 실시예들은 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 명세서의 범위가 아래에서 상술하는 실시예들에 한정되는 것으로 해석되지는 않는다. 본 명세서의 실시예들은 당 업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 명세서를 보다 완전하게 설명하기 위해 제공되는 것이다. 또한, 이하에서 함유량을 나타내는 "%" 및 "부"는 특별히 언급하지 않는 한 중량 기준이다.
- [114] 실시예
- [115] **1. Ni-AlN 기반 CNT 에미터의 페이스트 조성물(페이스트 조성물 A) 및 CNT 에미터의 제조**
- [116] CNT(XNM-HP-12050, Xin Nano), 유기 바인더(Ethyl cellulose, Kanto Chemical), 용매로서 텍사놀 및 필러로서 Ni(Nickel, Avention) 및 AlN(Aluminum nitride, Sigma Aldrich)을 혼합하여 페이스트 조성물 A를 제조하였다. 이러한 페이스트 조성물 A은 하기 표 1과 같이 CNT의 함량과 AlN/Ni의 비율을 변화시키며 총 9개(#1 ~ #9)로 제조하였다. 여기서, 페이스트 조성물 A는 직경이 3mm인 지르코니아 볼 20g을 사용하여, 1000rpm 속도로, 115분 동안 습식 볼 밀링 방법에 의해 혼합되었다. 이후, 지르코니아 볼은 CNT 에미터의 제조 전에 페이스트 조성물 A로부터 제거된다.
- [117] [표1]

페이스트 조성물 A	Ni (g)	AlN (g)	AlN/Ni ratio	CNT (g)	Texanol (g)	Binder (g)		
#1	0.150	0.530	3.5	0.3	6.5	1.1		
#2				0.4				
#3				0.5				
#4				0.6				
#5	0.000	0.680	Only AlN	0.5			6.5	1.1
#6	0.123	0.557	4.5					
#7	0.150	0.530	3.5					
#8	0.193	0.487	2.5					
#9	0.268	0.412	1.5					

[118] 위와 같이 제조된 페이스트 조성물 A(#1 ~ #9)을 Kovar 기판(Kovar, Kerix, 두께 0.3 mm)에 스크린 프린팅 공정에 의해 각각의 dot 어레이를 형성하였다. 이어서, 형성된 각각의 dot 어레이를 대기 분위기, 400°C의 조건에서 1차 소성한 후, 진공 분위기, 830°C의 조건에서 2차 소성하였다. 이어서, 소성된 각각의 페이스트의 표면을 마그네틱 판을 이용하여 점착력이 있는 테이프로 처리하는 것에 의해 표면을 활성화시켜 CNT 에미터를 제조하였다. 제조된 각각의 CNT 에미터를 실시예 1-1 내지 1-9로 하였다.

[119] 실험예 1: 실시예 1-1 내지 1-9에 따른 CNT 에미터의 전류 및 전압 특성 평가

[120] 먼저, 상기 표 1을 참조하면, 페이스트 조성물 A의 #1 내지 #4를, 총 필러의 양을 0.680g로 하여, AlN/Ni 비율을 3.5로 고정하고, CNT의 함량을 0.3 내지 0.6g 범위에서 증가시켜 제조하였다.

[121] 도 1은 CNT 함량에 따른 Ni-AlN-CNT 페이스트 에미터의 전계방출 특성 및 표면처리 후 광학현미경(Dino-lite, AM3113T)으로 측정한 dot 이미지를 나타낸 도이다. 도 1에 나타나는 바와 같이, CNT 함량 증가에 따라 페이스트 조성물 A의 #1 내지 #3에 의한 CNT 에미터에서 각각 25개 CNT 에미터 dot 상의 결함수 (Defect No. on dot pattern)가 2개 내지 6개의 느린 속도로 증가하다가 CNT 함량을

최대로 증가시킨 페이스트 조성물 #4에 의한 CNT 에미터에서 기판에 대한 접착력 감소로 표면 결함을 가진 dot 수가 20개로 증가하였다.

- [122] 여기서 전계방출 특성은 캐소드 전극 위의 CNT 에미터와 애노드 전극 사이에 300 μm 간격을 유지한 이극관 구조에서 아킹이 발생하기까지 전압을 올리면서 방출 전류를 기록하는 limit test 방식으로 측정되었으며, 아킹이 발생하는 즉시 측정을 멈추었다. 본 실험예와 이하의 실험예에서, limit test는 전부 동일한 기기인 High Voltage Power Supplies(FuG HCN 1400-12500), 디지털 멀티미터(Keysight 34461A)을 이용하였다. 이렇게 해서 아킹이 발생하기 직전의 최대 전계방출 전류 및 최대 전계방출 전압을 얻었다. 이때, CNT 에미터의 최대 전계방출 전류는 높을수록 그 성능이 우수한 것이며, 최대 전계방출전압은 낮을수록 동등한 전류 조건에서 에미터에 걸리는 전압이 낮아지는 것이므로, 유리한 것이다.
- [123] CNT 함량에 따라 최대 전류가 증가하다가 페이스트 조성물 A의 #3(CNT 함량 0.5 g)에 의한 CNT 에미터에서 평균 89 mA의 최대값에 도달한 후 감소하였다. 최대 전압은 CNT 함량에 따라 감소하다가 페이스트 조성물 A의 #3에 의한 CNT 에미터에서 평균 3,969 V의 최저값을 보인 후 다시 증가하였다.
- [124] 따라서, 총 필러의 질량이 0.680 g일 때, 바람직한 CNT 함량은 0.5 g(페이스트 조성물 A의 #3)으로서, 이때 필러 및 CNT의 중량비는 1:0.74이었다.
- [125] 이어서, 위와 같이 CNT의 함량이 0.5 g일 때가 바람직한 조건임을 고려하여, 상기 표 1을 참조하여, 페이스트 조성물 A의 #5 내지 #9를, CNT의 함량을 0.5 g으로 고정한 상태에서 AlN/Ni의 비율을 변화시켜 제조하였다.
- [126] 도 2는 AlN/Ni 비율에 따른 Ni-AlN-CNT 페이스트 에미터의 전계방출 특성 및 표면처리 후 dot 이미지를 나타낸 도이다. 도 2를 참고하면, CNT의 함량을 0.5 g으로 고정한 상태에서 AlN/Ni의 비율이 감소함에 따라 dot 직경 감소율(Change of dot size)이 줄어들었다. AlN/Ni 비율이 3.5인 페이스트 조성물 A의 #7일 때 CNT 에미터의 최대 전류가 평균 89.1 mA의 가장 큰 값에 도달하였으며, 이때의 최대 전압은 평균 3,926 V로 가장 낮은 값을 보였다.
- [127] 도 1 및 2의 결과를 정리하여, 도 3a CNT 함량(페이스트 조성물 A의 #1 내지 #4)에 따른 Ni-AlN-CNT 페이스트 에미터의 최대 전류와 최대 전압, 및 도 3b AlN/Ni 비율(페이스트 조성물 A의 #5 내지 #9)에 따른 Ni-AlN-CNT 페이스트 에미터의 최대 전류와 최대 전압을 도시하였다.
- [128] CNT 함량에 따른 전계방출 특성을 나타낸 도 3a에서 볼 수 있듯이, AlN/Ni 비율이 3.5일 때 CNT 함량이 0.5 g인 페이스트 조성물 A의 #3번이 가장 우수한 특성을 보였다. 또한 CNT의 함량을 0.5 g으로 고정한 상태에서 AlN/Ni 비율에 따른 전계방출 특성을 보인 도 3b에서 AlN/Ni 비율이 3.5인 페이스트 조성물 A의 #7이 가장 우수한 특성을 보였다.
- [129] 실험예 2: 실시예 1-7에 따른 CNT 에미터의 재현성 평가
- [130] 페이스트 조성물 A의 #7을 동일한 제조방법으로 3회 제조하여, 재현성을 평가하였다. 3회 제조한 CNT 에미터의 전계방출 특성을 도 8 및 9에 보였다. CNT 에

미터의 최대 전류와 최대 전압은 각각 84 내지 89 mA, 3,926 내지 4,326 V로 재현성을 보였다.

[131] 실험예 3: 실시예 1-7에 따른 CNT 에미터 dot 크기에 따른 최대 전류

[132] 페이스트 조성물 A의 #7을 이용하여 인쇄 기판의 dot 직경을 200, 250, 305, 320 μm 로 변화하여 CNT 에미터를 제작한 후 전계방출 특성을 측정하였다. 도 10 및 11에서 볼 수 있듯이 dot 직경이 클수록 90 mA(측정 장비 전류측정 한계)에 도달하여 포화되는(saturated sample) 경우가 많았다. 장비의 전류 측정 한계인 90 mA에 도달하면 CNT 에미터가 실제 방출할 수 있는 최대 전류를 알 수가 없다. 따라서 CNT 에미터 9개 모두에서 장비의 전류 측정 한계(90 mA)에 도달하기 전에 CNT 에미터가 최대 전류에 도달하도록 인쇄 기판의 dot 직경을 200 μm 로 CNT 에미터 면적을 줄여 다시 제작하고 측정하였다. 그 결과 200 μm 로 제작한 10개의 시편에서 최대 전류가 90 mA에 도달한 경우가 없었으며, 이때의 최대 전류는 62.4 mA이었다. 이를 전류밀도로 환산하면 8.8 A/cm^2 에 해당한다. 이 전류밀도 값을 기준으로 직경 250, 305, 320 μm 크기의 25개 dot 에미터가 방출할 수 있는 최대 전류를 각각 계산해 보면, 약 105, 147, 169 mA로 CNT dot 직경이 커짐에 따라 증가함을 알 수 있었다.

[133] 실험예 4: 실시예 1-7에 따른 CNT 에미터 및 기판 표면 분석

[134] 이하에서, 각 평가 및 분석은 페이스트 조성물 A의 #7을 이용하여 제조한 CNT 에미터에 대해 수행하였다.

[135] 도 12는 Ni-AlN-CNT 페이스트의 1차 표면처리 전과 후의 CNT 에미터 dot에 대한 SEM 이미지를 보여준다. 표면처리 전에는 CNT와 필러 입자들이 서로 뭉쳐서 표면에 평활하게 누워있는 형상을 보인다. 하지만 표면처리에 따라 표면층이 박리되어 내부에 있던 필러 입자와 CNT들이 표면으로 드러나 일으켜 세워진 형태를 보이고 있다. 표면처리 후 전체적으로 평활한 CNT dot 표면을 가지지만, 수 마이크로미터 크기의 필러 입자들이 표면에 강하게 부착되지 못하고 불안정하게 서있는 모습이 여러 곳에서 관찰되었다. 기판과 페이스트의 계면을 관찰하기 위하여 8회까지 점착성 테이프에 의한 표면활성화 처리를 진행하여 CNT나 필러를 대부분 제거하였다. CNT 페이스트를 제거한 기판 표면에는 수백 나노미터 크기의 입자들이 표면에 단단히 부착되어 있음을 볼 수 있다. 이러한 수백 나노미터 크기의 입자들이 기판 표면에 고르게 분포하여 CNT 에미터의 기판에 대한 접착력을 부여할 것으로 예상된다.

[136] SEM에서 관찰된 마이크로미터 또는 수백 나노미터 크기의 입자들을 EDS를 통해 성분 분석을 진행한 결과를 도 13에 나타냈다. 도 13a에 1차 표면처리 후 표면에 존재하는 마이크로 크기 입자의 SEM 이미지와 EDS 성분분석 결과를 표로 정리하였다. Kovar 기판으로 인해 Fe, Ni, Co 성분이 측정되었고, 마이크로 입자는 Al 성분이 주로 분석되어 필러로 도입된 AlN 마이크로 입자인 것으로 확인되었다. 도 13b는 8회 표면처리 후 기판에 붙어있는 나노입자를 분석한 SEM과 EDS 결과로 마이크로 입자 분석 결과와 같이 AlN 나노입자인 것으로 확인되었다.

- [137] 도 14는 Ni-AlN-CNT 페이스트의 대기 소성(400°C) 후 및 진공열처리(830°C) 후 측정된 XRD 결과이다. 대기 소성 과정에서 Ni 피크가 줄어들면서 NiO 피크가 증가하였고, 반면에 진공열처리 후 NiO 피크가 감소하고 Ni 피크가 증가하였다. 이는 대기소성 과정에서 Ni이 NiO로 산화되고, 진공열처리 과정에서 Ni로 다시 환원되었음을 의미한다. 한편 대기 소성과 진공 열처리 과정에서 AlN 피크는 변화가 없었으며, 이는 페이스트에 도입된 필러인 AlN과 Ni이 서로 화학적으로 반응하지 않았다는 것을 의미한다. 도 12 및 13의 분석 결과로부터 기판 표면에 고르게 분포된 AlN 나노입자가 페이스트의 기판 접착력을 부여했을 것으로 보이나 XRD 결과에서 AlN과 기판의 화학적 반응이 확인되지 않았다. SEM, EDS, XRD 분석만으로는 AlN이 페이스트의 기판 접착력을 향상시키는 메커니즘을 정확히 파악하기는 어렵다.
- [138] 도 15는 도 12와 13에서 관찰된 기판 표면에 부착되어 있는 수백 나노미터 크기의 AlN 입자에 대해 투과전자현미경(TEM, Jeol, JEM-ARM200F)으로 관찰한 High-angle annular dark-field(HAADF) 이미지(왼편)를 보여준다. 이하의 실험에 있어서 이미지 분석은 동일한 기기로 수행하였다. 다른 이미지들은 Kovar 기판 및 기판의 계면에 형성된 AlN 나노입자를 EDS 맵핑에 의한 원소의 분포를 관찰한 것이다. HAADF 이미지에서 기판과 나노입자의 위치를 정확히 구분하기 위하여 붉은 색의 보조선으로 표시했으며, 아래의 부분은 Fe, Ni, Co 원소를 포함한 Kovar 기판이고, 윗부분은 Al과 N 원자를 가지는 AlN 나노입자로 확인된다. EDS에 의한 원소 분석 결과, AlN 입자에 해당하는 영역에서 기판의 원소인 Fe, Ni, Co 중 어떤 원소도 관찰되지 않아 AlN과의 화학적 반응에 의한 금속화합물은 형성되지 않았다. AlN 나노입자로 표시된 영역의 EDS 이미지로부터 Al 원소는 기판의 경계면까지 고르게 분포하고 있는 반면에, N 원소는 기판 표면 근처에서 농도가 급격히 줄어드는 결과를 보인다. 이러한 원인은 기판과 접촉한 AlN 나노입자 표면에서 기판 금속 성분의 촉매작용으로 국부적으로 AlN이 분해되어 Al₂O₃를 형성한 것으로 보이며, 이로 인해 고온진공열처리 과정에 의해 AlN 나노입자가 기판 상에 강력한 접착력이 생성된 것으로 보인다.
- [139] **2. Ni-Al-AlN 기반 CNT 에미터의 페이스트 조성물(페이스트 조성물 B) 및 CNT 에미터의 제조**
- [140] CNT(XNM-HP-12050, Xin Nano), 유기 바인더(Ethyl cellulose, Kanto Chemical), 용매로서 텍사놀 및 필러로서 Ni(Nickel, Avention), Al (Aluminium, Avention) 및 AlN(Aluminum nitride, Sigma Aldrich)을 혼합하여 페이스트 조성물 B를 제조하였다. 이러한 페이스트 조성물 B는 하기 표 2와 같이 Al 0.075 g, AlN 0.53 g, CNT 0.5 g, texanol 7.5 g, binder 1.1 g로 고정한 상태에서 Ni의 함량을 변화시키며 총 5개(#1 ~ #5)로 제조하였다. 여기서, 페이스트 조성물 B는 직경이 3mm인 지르코니아 볼 20g을 사용하여 1000 rpm 속도로 115분 동안 습식 볼 밀링 방법에 의해 혼합되었다. 이후, 지르코니아 볼은 CNT 에미터의 제조 전에 페이스트 조성물 B로부터 제거된다.

[141] [표2]

페이스트 조성물 B	Ni (g)	Al (g)	AlN (g)	CNT (g)	Texanol (g)	Binder (g)
#1	0.10	0.075	0.53	0.5	7.5	1.1
#2	0.15					
#3	0.20					
#4	0.25					
#5	0.30					

[142] 위와 같이 제조된 페이스트 조성물 B(#1 ~ #5)을 Kovar 기판(Kovar, Kerix, 0.3 mm)에 스크린 프린팅 공정에 의해 각각의 dot 어레이를 형성하였다. 이어서, 형성된 각각의 dot 어레이를 대기 분위기, 400°C의 조건에서 1차 소성한 후, 진공 분위기, 830°C의 조건에서 2차 소성하였다. 이어서, 소성된 각각의 페이스트의 표면을 마그네틱 판을 이용하여 점착력이 있는 테이프로 처리하여 표면을 활성화시켜 CNT 에미터를 제조하였다. 제조된 각각의 CNT 에미터를 실시예 2-1 내지 2-5로 하였다.

[143] 실험예 5: 실시예 2-1 내지 2-5에 따른 CNT 에미터의 전류 및 전압 특성 평가

[144] 우선, 상기 실험예 3에서 살펴본 바와 같이 Limit test에서 전류 측정 한계인 90 mA에 도달하는 것을 방지하기 위해 인쇄 마스크의 dot 직경을 200 μm 로 감소시켰다. 도 16과 같이 Ni 함량 증가에 따라 최대 전류가 증가하다가 페이스트 조성물 B의 #4 (Ni 함량 0.25 g)에 의한 CNT 에미터에서 86.0 mA의 최대값에 도달한 후 감소하였다. 최대 전압은 Ni 함량에 따라 감소하다가 페이스트 조성물 B의 #4에 의한 CNT 에미터에서 3,843 V의 최저값을 보인 후 다시 증가하였다. 또한 전류밀도는 페이스트 조성물 B의 #4에 의한 CNT 에미터에서 11.6 A/cm²의 최대값을 보였고, 전계는 7.7V/ μm 의 최저값을 보였다. 인쇄 마스크의 dot 직경을 200 μm 로 줄였음에도 불구하고 페이스트 조성물 B의 #3, #4, #5에서 limit test를 진행한 10개의 에미터 중에서 90 mA에 도달한 에미터가 각각 1개, 2개, 2개였다.

[145] 도 16의 결과를 정리하여 도 17에 그래프로 표시하였다. 도 17에서 볼 수 있듯이 Ni 함량이 0.25 g 인 페이스트 조성물 B의 #4에 의한 CNT 에미터에서 가장 우수한 특성을 보였고, 이때 Ni 및 Al의 중량비는 1:0.3이었다.

[146] 실험예 6: 실시예 2-4에 따른 CNT 에미터 및 기판 표면 분석

[147] 이하에서, 각 평가 및 분석은 페이스트 조성물 B의 #4를 이용하여 제조한 CNT에 대해 수행하였다.

- [148] 도 18은 Ni-Al-AlN-CNT 페이스트 1차 표면처리 전과 후의 CNT 에미터 dot에 대한 SEM 이미지를 보여준다. 표면처리 전에는 CNT와 필러 입자들이 서로 뭉쳐서 표면에 평활하게 누워있는 형상을 보인다. 하지만 표면처리에 따라 표면층이 박리되어 내부에 있던 필러 입자와 CNT들이 표면으로 드러나 일으켜 세워진 형태를 보이고 있다. 기판과 페이스트의 계면을 관찰하기 위하여 6회까지 표면처리를 진행하여 Kovar 기판으로부터 CNT나 필러를 대부분 제거하였다. CNT 페이스트를 제거한 기판 표면에는 수백 나노미터 크기의 입자들이 표면에 단단히 부착되어 있음을 볼 수 있다. 이러한 수백 나노미터 크기의 입자들이 기판 표면에 고르게 분포하여 Kovar 기판에 대한 CNT 에미터의 접착력을 부여할 것으로 예상된다.
- [149] SEM에서 관찰된 마이크로미터 또는 수백 나노미터 크기의 입자들을 EDS를 통해 성분 분석을 진행한 결과를 도 19에 나타내었다. 도 19a에 1차 표면처리 후 표면에 존재하는 마이크로미터 크기 입자의 SEM 이미지와 EDS 성분분석 결과를 표로 정리하였다. Kovar 기판으로 인해 Fe, Ni, Co 성분이 측정되었고, 마이크로 입자는 Al 성분이 주로 분석되어 필러로 도입된 AlN 마이크로 입자인 것으로 보인다. 도 19b는 6회 표면처리 후 기판에 붙어있는 나노입자를 분석한 SEM과 EDS 결과로 마이크로 입자 분석 결과와 같이 Al, O 화합물인 것으로 확인되었다.
- [150] 도 20은 최적 조성인 Ni-Al-AlN-CNT 페이스트 조성물 B의 #4의 100°C 대기 유지 후, 대기 소성(400°C) 후 및 진공열처리(830°C) 후 측정한 XRD 결과이다. 100°C 대기 유지한 상태에서는 CNT와 Ni, Al, AlN 필러 원소제의 피크가 관찰된다. 대기 소성 후에는 Ni 피크가 줄어들고 NiO 피크가 생성되었다. 진공열처리 후에는 NiO 피크가 감소하고 Ni 피크가 다시 증가하였다. 대기소성 과정에서 Ni이 NiO로 산화되고, 진공열처리 과정에서 Ni로 다시 환원되었음을 알 수 있다. 한편 대기 소성과 진공 열처리 과정에서 AlN 피크는 변화가 없었으며, 이는 페이스트에 도입된 필러인 AlN과 Ni이 서로 화학적으로 반응하지 않았다는 것을 의미한다. 대기 소성 후에는 Al이 변화가 없지만 진공 열처리 후에는 Al 피크가 사라지고 AlNi 피크가 새롭게 나타났다. 이는 모든 Al이 Ni과 반응하여 AlNi(Ni aluminide)를 생성한 것이다. Al이 페이스트의 Ni 필러와 반응하여 AlNi를 생성한 것으로 보인다. 이러한 반응은 페이스트의 응집력을 향상시킬 것이다. 또한 Kovar 기판에도 Ni이 포함되어 있기 때문에 이러한 반응이 기판과 페이스트 사이의 계면에서도 일어날 수 있다. 이러한 반응은 페이스트의 기판 접착력을 향상시킬 것이다.
- [151] 도 21은 투과전자현미경(TEM)을 이용하여, 기판 표면에 부착되어 있는 수십 나노미터 크기의 Al 입자와 기판의 HAADF 이미지와 EDS 맵핑에 의한 원소의 분포를 관찰한 것이다. 전체 이미지에서 기판과 나노입자의 위치를 정확히 구분하기 위하여 보조선으로 표시했으며, 아래의 부분은 Fe, Ni, Co 원소를 포함한 Kovar 기판이고, 윗 부분은 Al과 O 성분을 포함한 Al₂O₃ 나노입자로 보인다. EDS에 의한 원소 분석 결과, Al₂O₃ 입자에 해당하는 영역에서 기판의 원소인 Fe, Ni,

Co 중 어떤 원소도 관찰되지 않아 Al과 기판과의 화학적 반응은 없는 것으로 보인다. 페이스트 내의 일부 Al이 고온 진공열처리에 의해 기판에 용착되고 Al_2O_3 로 변화되었으며, 이 Al_2O_3 나노입자가 기판과의 접착력 향상에 도움이 된 것으로 예측된다.

- [152] 이로써 Ni, Al, AlN을 필러로 사용하여 CNT 페이스트를 제조한 후 Kovar 기판에 코팅하고, 건조, 대기소성 및 830 °C의 진공 열처리로 에미터를 제조하는 과정에서, Al과 Ni은 서로 화학적으로 반응하여 AlNi를 형성하는 것을 알 수 있다. 이러한 반응은 페이스트의 응집력을 향상시킨다. 또한 첨가된 일부 Al이 830 °C의 진공 열처리에 의해 기판에 용착되어 기판과 페이스트 사이에 Al_2O_3 나노입자를 형성함으로써 기판에 대한 페이스트의 접착력을 향상시키는 것으로 보인다.
- [153] 도 22는 Ni과 Al의 2원계 상태도 및 화학반응식이다. Ni과 Al 사이에는 조성에 따라 다양한 형태의 Ni aluminide 금속간화합물을 형성한다. Ni-Al-AlN-CNT 페이스트 조성물 B의 #4의 조성에서는 NiAl이 생성되는 것 같다. NiAl은 융점이 약 1400°C 이상으로 높으며 전기전도성도 금속에 가까운 특성을 가지고 있다.
- [154] **3. 본 발명의 실시예에 따른 CNT 에미터 및 기존 CNT 에미터의 비교 분석**
- [155] **1) 본 발명의 실시예에 따른 CNT 에미터 및 기존 CNT 에미터의 제조**
- [156] 여기서는, 본 발명의 실시예에 따른 CNT 에미터로서, 표 1의 페이스트 조성물 A의 #7을 이용하여 제조한 SJ emitter-1, 및 표 2의 페이스트 조성물 B의 #4를 이용하여 제조한 SJ emitter-2를 이용하였다.
- [157] 비교예로서 기존 CNT 에미터(VT emitter)는 필러를 Ni 및 SiC로 변경한 것을 제외하고는 실시예 1-7에 의한 에미터와 동일한 조건 및 방법으로 제조하였다.
- [158] **2) 전계 방출 특성**
- [159] 도 23a는 Ni-AlN 기반 페이스트 조성물 A의 #7을 이용하여 제조된 dot 직경이 191 μ m인 본 발명에 따른 CNT 에미터(SJ emitter-1) 및 275 μ m인 기존 CNT 에미터(VT emitter)의 J-E 그래프이다.
- [160] 본 발명에 따른 CNT 에미터(SJ emitter-1)의 최대 전류밀도는 8.8 A/cm² 인 것과 비교하여, 기존 CNT 에미터(VT emitter)의 최대 전류밀도는 5.0 A/cm²에 불과했다. 즉, 본 발명에 따른 CNT 에미터(SJ emitter-1)가 기존 CNT 에미터(VT emitter)에 비해 약 1.8배 우수한 것으로 나타났다.
- [161] 도 23b는 Ni-Al-AlN 기반 페이스트 조성물 B의 #4를 이용하여 제조된 dot 직경이 191 μ m인 본 발명에 따른 CNT 에미터(SJ emitter-2) 및 275 μ m인 기존 CNT 에미터(VT emitter)의 J-E 그래프이다.
- [162] 본 발명에 따른 CNT 에미터(SJ emitter-2)의 최대 전류밀도는 11.6 A/cm² 인 것과 비교하여, 기존 CNT 에미터(VT emitter)의 최대 전류밀도는 5.0 A/cm²에 불과했다. 즉, 본 발명에 따른 CNT 에미터(SJ emitter-2)가 기존 에미터(VT emitter)에 비해 약 2.3배 우수한 것으로 나타났다.

[163] 표 3은 본 발명에 따른 CNT 에미터(SJ emitter-1 및 SJ emitter-2)와 기존 CNT 에미터(VT emitter)의 limit test에 따른 I-V 및 J-E 비교한 결과이다.

[164] [표3]

	SJ emitter-1		SJ emitter-2		VT emitter	
Current (mA)	64.4 ±5.1	Dot diameter 191 μm	86.0±5.3	Dot diameter 195 μm	73.8±11.6	Dot diameter 275 μm
Voltage (kV)	5.1±0.3		3.8±0.6		4.6±0.7	
J (Acm ⁻²)	8.8±0.7		11.6±0.7		5.0±0.8	
E (V μm ⁻¹)	10.1±0.8		7.7±1.1		9.1±1.4	

[165] 후술하는 3) 표면 활성화 처리 횟수 내지 6) 엑스선 소스 제조 및 특성 평가에서는 본 발명에 따른 CNT 에미터(SJ emitter-2)와 기존 CNT 에미터(VT emitter)를 비교 분석하였다.

[166] **3) 표면 활성화 처리 횟수**

[167] 도 24는 페이스트가 기판에서 대부분 제거될 때까지 테이프에 의한 표면 처리를 수행한 이미지이다. 본 발명에 따른 CNT 에미터(SJ emitter-2)는 총 8회 표면 처리를 거쳐야 대부분의 페이스트가 제거되었지만 기존 CNT 에미터는 6회 표면처리에 의해 대부분의 페이스트가 제거되어 본 발명에 따른 CNT 에미터(SJ emitter-2)의 기판과의 접착력이 더욱 우수함을 알 수 있다.

[168] **4) Limit test에 의한 에미터 손상**

[169] 도 25는 전기적 아킹이 발생할 때까지 전압을 지속적으로 올리는 limit test 후의 에미터 표면 이미지이다. Limit test에 의해 에미터에 강한 전계가 걸리면 정전기적 인력에 의해서 페이스트가 기판으로부터 탈리되어 에미터에 손상을 일으킬 수 있다. 또한, 도 25를 보면 기존 CNT 에미터 대비 본 발명에 따른 CNT 에미터(SJ emitter-2)의 최대 전류밀도가 더 높으면서도, 손상도(붉은 화살표 표시)는 기존 에미터보다 더욱 낮은 것으로 나타났다.

[170] **5) 표면 활성화 처리와 단계적 aging 후 SEM 이미지**

[171] 도 26는 표면 활성화와 단계적 에이징을 통해 페이스트 내부의 CNT를 수직 배열시킨 후의 SEM 이미지이다. 고배율 이미지를 보면 CNT 밀도는 크게 차이가 나지 않는다. Dot 하나의 표면을 찍은 저배율 이미지를 보면 본 발명에 따른 CNT 에미터(SJ emitter-2)의 표면은 비교적 균일한 반면, 기존 CNT 에미터 표면은 고르지 않은 것을 확인할 수 있다. 이는 페이스트 내의 CNT 및 필러 분산이 잘 이루

어지지 않아 표면 활성화 후 표면 평탄도가 떨어지기 때문으로 보인다. 또한 본 발명에 따른 CNT 에미터(SJ emitter-2)에서 페이스트의 점도는 35,000 cP 이상으로 높은데 비해 기존 CNT 에미터에서 페이스트의 점도는 20,000 cP 이하로 낮다. 낮은 점도는 페이스트 내에 solvent 함량이 높기 때문으로 보이며, 이러한 경우 인쇄된 dot의 두께가 얇아질 것이고 이는 열처리를 통해 수축되는 dot 내의 CNT와 필러 고형분 총량이 낮아짐을 의미할 수 있다. 종합적으로 열처리 후의 dot 두께가 어느 정도는 되어야 고형분 성분이 많을 것이고, 페이스트가 열처리에 의해 표면에 강하게 부착되며 페이스트 자체의 응집력도 강할 것이다. 이러한 차이가 도 25에서 볼 수 있는 바와 같이 limit test에 의한 에미터 손상도의 차이를 만드는 것으로 판단된다.

[172] **6) 엑스선 소스 제조 및 특성**

[173] 본 발명에 따른 CNT 에미터(SJ emitter-2)와 기존 CNT 에미터로 전계방출형 엑스선 소스를 제작한 후 60 kV, 10 mA, 0.1 sec On, 6 sec Off, duty 1:60의 조건으로 200,000 shot까지 수명을 측정하여 도 27에 보였다.

[174] 본 발명에 따른 CNT 에미터(SJ emitter-2)로 제작된 전계방출형 엑스선 소스(SJ TUBE, 이하 본 발명의 엑스선 소스)와 기존 CNT 에미터로 제작된 전계방출형 엑스선 소스(VT TUBE, 이하 기존 엑스선 소스)의 시작 게이트 전압은 각각 2,898 V, 2,754 V로 기존 엑스선 소스의 시작 전압이 약 140 V 정도 낮았다. 본 발명에 따른 엑스선 소스는 198,000 shot까지 구동하는 동안 게이트 전압이 336 V 증가하였으나 기존 엑스선 소스는 19,000 shot 구동되는 동안 게이트 전압이 312 V 상승하였다. 기존 엑스선 소스의 게이트 전압이 급격히 상승하는데 비해, 본 발명에 따른 엑스선 소스는 거의 200,000 shot까지 안정적으로 구동하였다. 이는 기존 엑스선 소스 대비 본 발명에 따른 엑스선 소스의 최대 전류밀도가 높고 기관과의 부착력이 우수하기 때문으로 보인다.

[175] 표 4에 발명에 따른 엑스선 소스(SJ)와 기존 엑스선 소스(VT)의 수명 측정 데이터를 나타내었다.

[176] [표4]

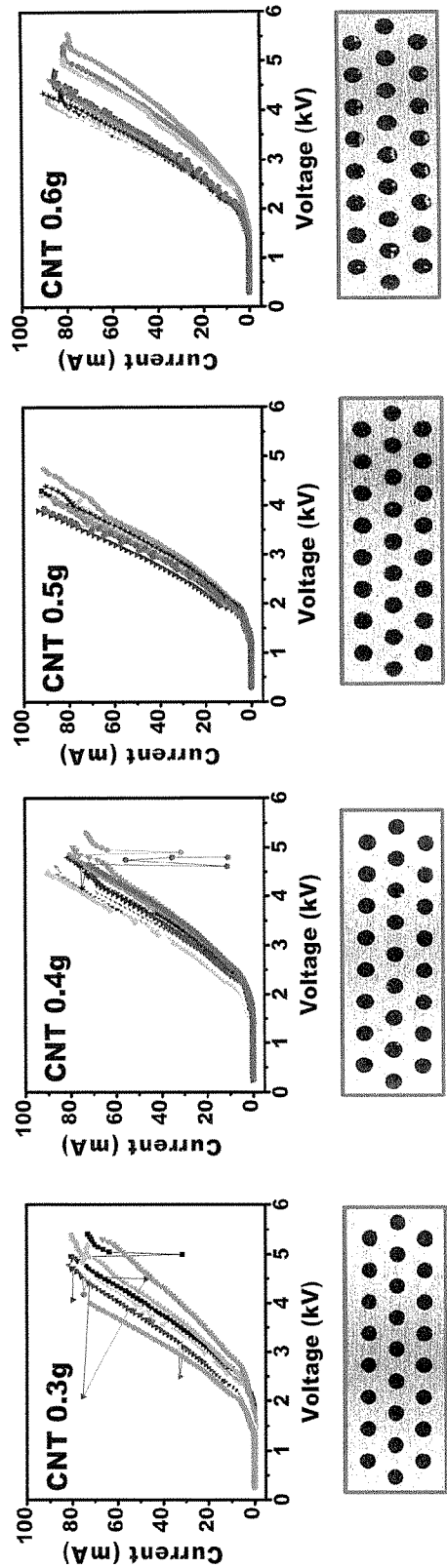
	Start Vg (kV)	Final Vg (kV)	ΔVg (kV)	No. of shots
SJ	2.898	3.234	0.336	198,301
VT	2.754	3.066	0.312	18,854

청구범위

- [청구항 1] CNT, 유기바인더, 필러 및 용매를 포함하고, 상기 필러는 Ni 및 금속질화물을 포함하는 CNT 에미터의 페이스트 조성물.
- [청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 금속질화물은 질화알루미늄(AlN), 질화규소(Si_3N_4), 질화티탄(TiN), 질화붕소(BN) 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나를 포함하는 CNT 에미터의 페이스트 조성물.
- [청구항 3] 제1항에 있어서, 상기 필러는 Al을 더 포함하는 CNT 에미터의 페이스트 조성물.
- [청구항 4] 제3항에 있어서, 상기 Al 및 상기 Ni의 중량비는 1:1.3 내지 1:4인 CNT 에미터의 페이스트 조성물.
- [청구항 5] 제1항에 있어서, 상기 Ni 및 상기 금속질화물의 중량비는 1:1 내지 1:5인 CNT 에미터의 페이스트 조성물.
- [청구항 6] 제1항에 있어서, 상기 필러 및 상기 CNT의 중량비는 1:0.4 내지 1:0.9인 CNT 에미터의 페이스트 조성물.
- [청구항 7] CNT, 유기바인더, 필러 및 용매를 포함하고, 상기 필러는 Ni 및 금속질화물을 포함하는 CNT 에미터의 페이스트 조성물의 경화물을 포함하는 CNT 에미터.
- [청구항 8] 제7항에 있어서, 상기 금속질화물은 질화알루미늄(AlN), 질화규소(Si_3N_4), 질화티탄(TiN), 질화붕소(BN) 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나를 포함하는 CNT 에미터의 페이스트 조성물.
- [청구항 9] 제7항에 있어서, 상기 필러는 Al을 더 포함하는 CNT 에미터의 페이스트 조성물.
- [청구항 10] 제9항에 있어서, 상기 Al 및 상기 Ni의 중량비는 1:1.3 내지 1:4인 CNT 에미터의 페이스트 조성물.
- [청구항 11] 제7항에 있어서, 상기 Ni 및 상기 금속질화물의 중량비는 1:1 내지 1:5인 CNT 에미터의 페이스트 조성물.
- [청구항 12] 제7항에 있어서, 상기 필러 및 상기 CNT의 중량비는 1:0.4 내지 1:0.9인 CNT 에미터의 페이스트 조성물.

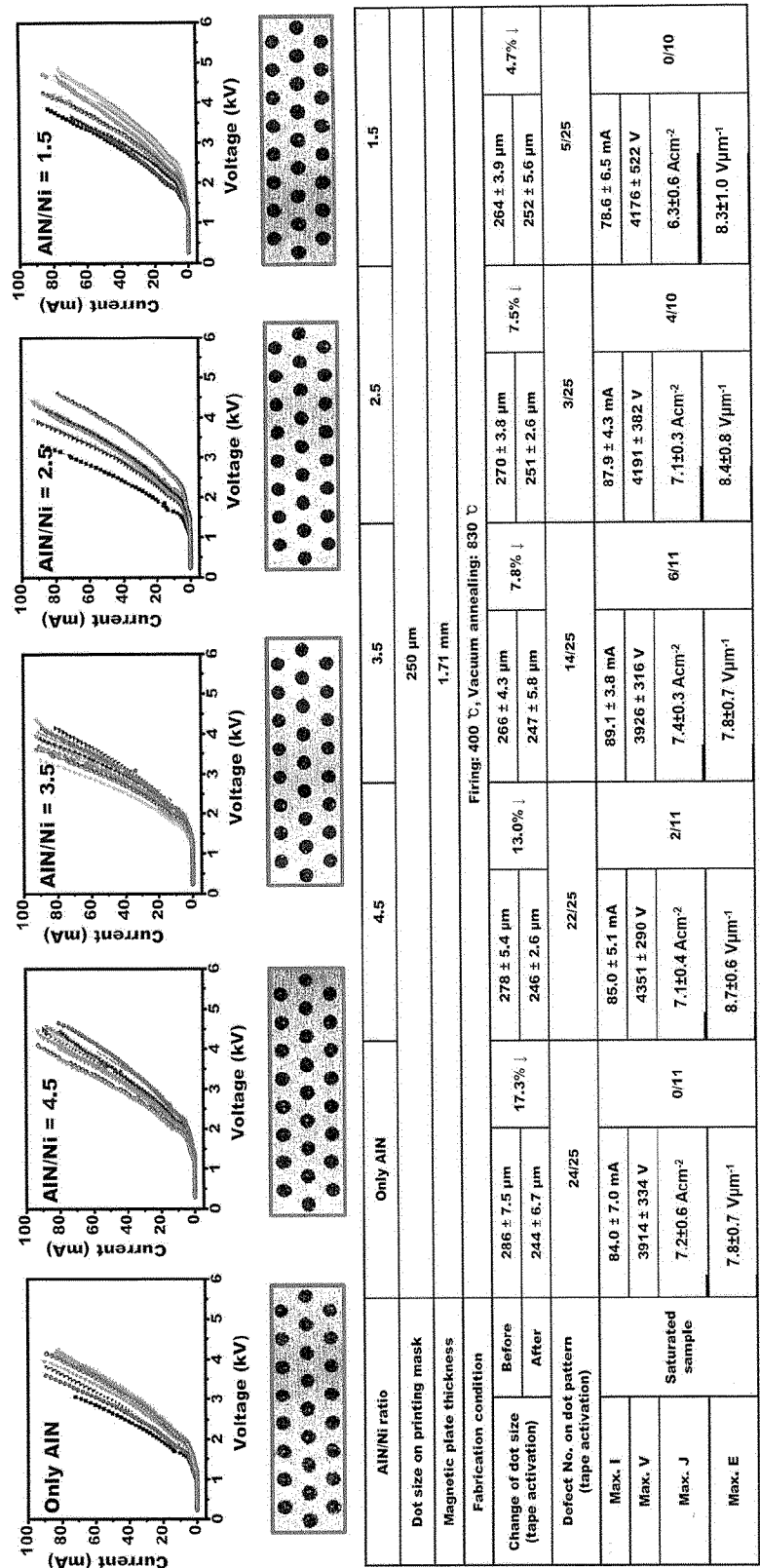
- [청구항 13] 제7항에 있어서,
최대 전류밀도가 3 A/cm^2 내지 12 A/cm^2 인 CNT 에미터.
- [청구항 14] CNT, 유기바인더, 필러 및 용매를 포함하고, 상기 필러는 Ni 및 금속질화물을 포함하는 CNT 에미터의 페이스트 조성물의 경화물을 포함하는 CNT 에미터가 형성된 캐소드 전극;
상기 캐소드 전극과 대향하여 위치되며, 전자와의 충돌에 의해 엑스선을 발생시키는 타겟이 구비된 애노드 전극;
상기 캐소드 전극과 상기 애노드 전극 사이에 위치되는 게이트 전극; 및
상기 캐소드 전극 및 상기 게이트 전극의 사이, 상기 게이트 전극 및 상기 애노드 전극의 사이, 또는 이들 모두에 위치하는 절연층을 포함하는 전계 방출형 엑스선 소스.
- [청구항 15] 제14항에 있어서,
상기 금속질화물은 질화알루미늄(AlN), 질화규소(Si_3N_4), 질화티탄(TiN), 질화붕소(BN) 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나를 포함하는 CNT 에미터의 페이스트 조성물.
- [청구항 16] 제14항에 있어서,
상기 필러는 Al을 더 포함하는 CNT 에미터의 페이스트 조성물.
- [청구항 17] 제16항에 있어서,
상기 Al 및 상기 Ni의 중량비는 1:1.3 내지 1:4인 CNT 에미터의 페이스트 조성물.
- [청구항 18] 제14항에 있어서,
상기 Ni 및 상기 금속질화물의 중량비는 1:1 내지 1:5인 CNT 에미터의 페이스트 조성물.
- [청구항 19] 제14항에 있어서,
상기 필러 및 상기 CNT의 중량비는 1:0.4 내지 1:0.9인 CNT 에미터의 페이스트 조성물.
- [청구항 20] 제14항에 있어서,
최대 전류밀도가 3 A/cm^2 내지 12 A/cm^2 인 CNT 에미터.

[5]

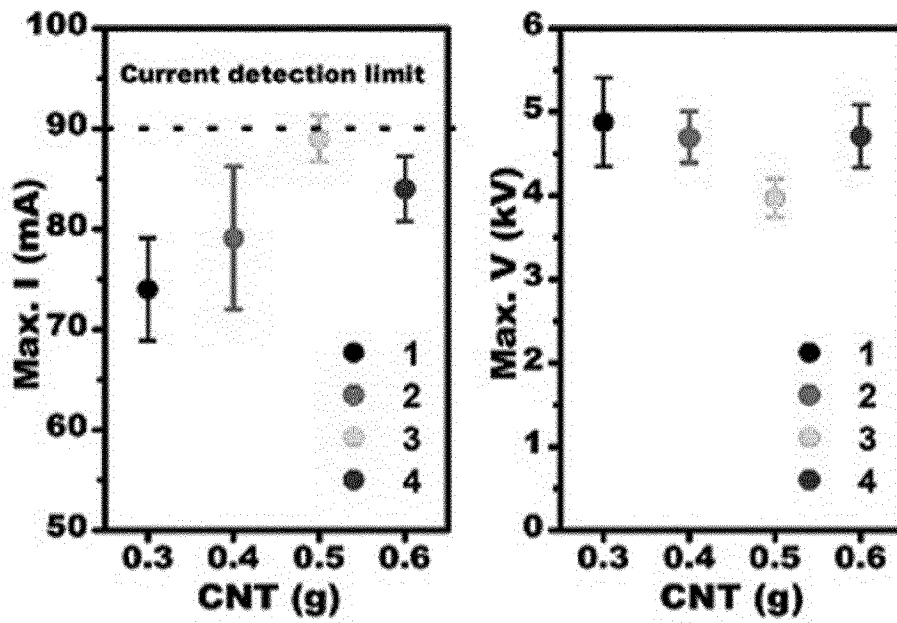


CNT weight	0.3	0.4	0.5	0.6
Dot size on printing mask	250 μ m			
Magnetic plate thickness	2 mm			
Fabrication condition	Firing: 400 $^{\circ}$ C, Vacuum annealing: 800 $^{\circ}$ C			
Defect No. on dot pattern (tape activation)	2/25	4/25	6/25	20/25
Max. I	74.0 $\pm$ 5.1 mA	79.1 $\pm$ 7.1 mA	89.0 $\pm$ 2.3 mA	84.0 $\pm$ 3.3 mA
Max. V	4878 $\pm$ 531 V	4695 $\pm$ 306 V	3969 $\pm$ 227 V	4712 $\pm$ 374 V
Saturated sample	0/8	1/10	6/10	1/10

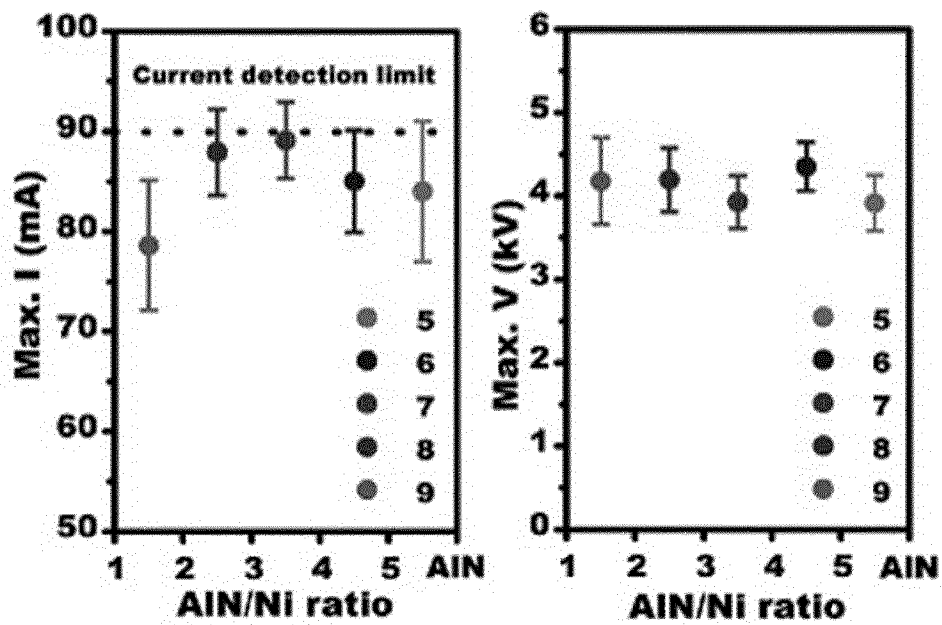
[도2]



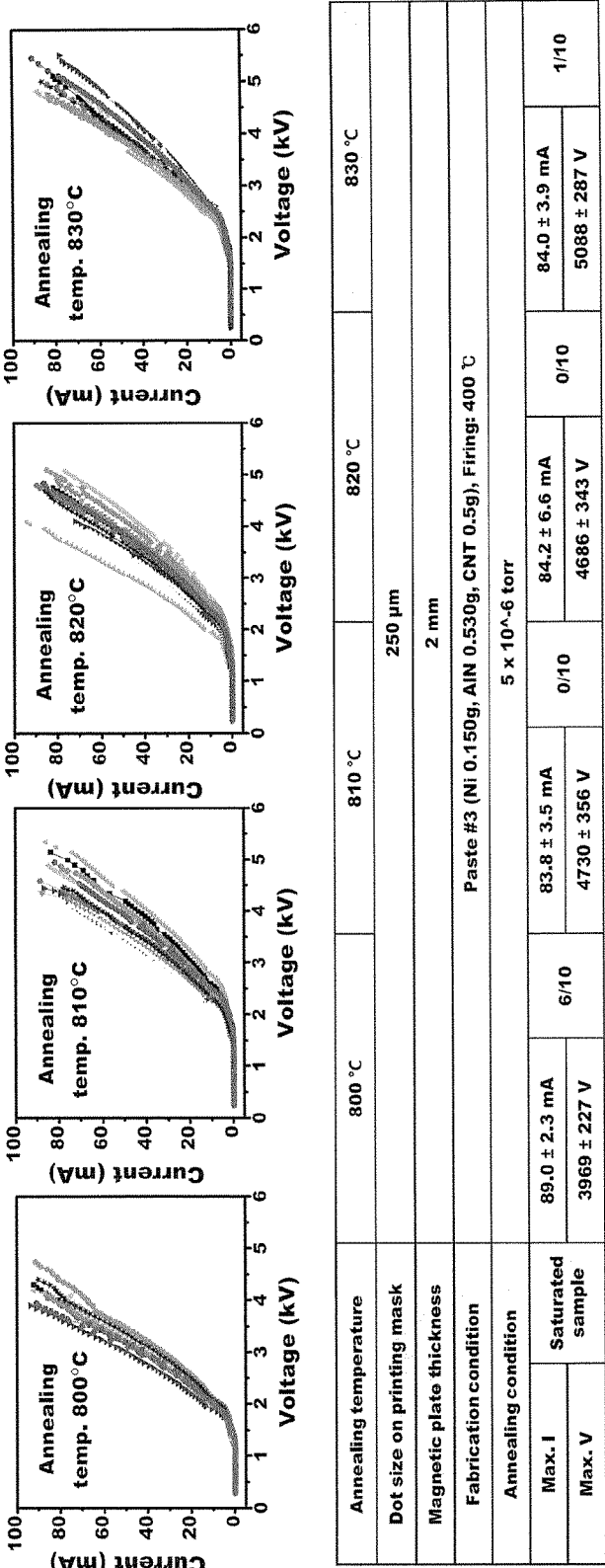
[도3a]



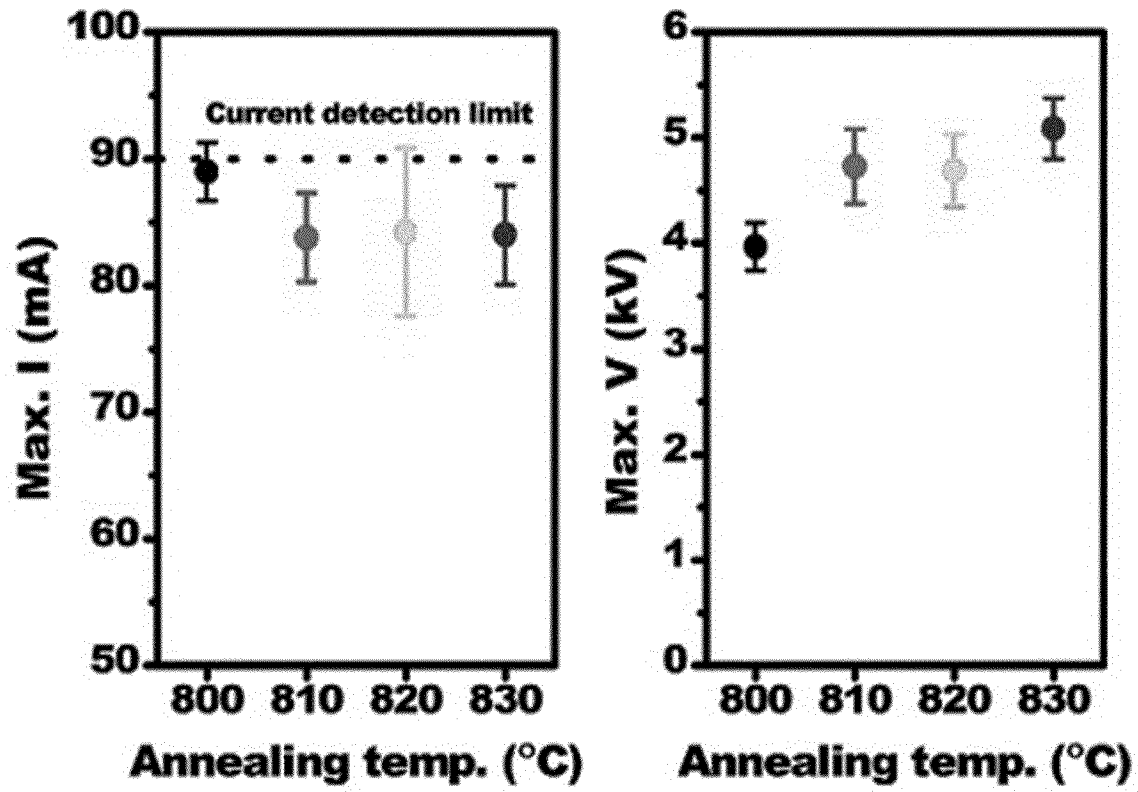
[도3b]



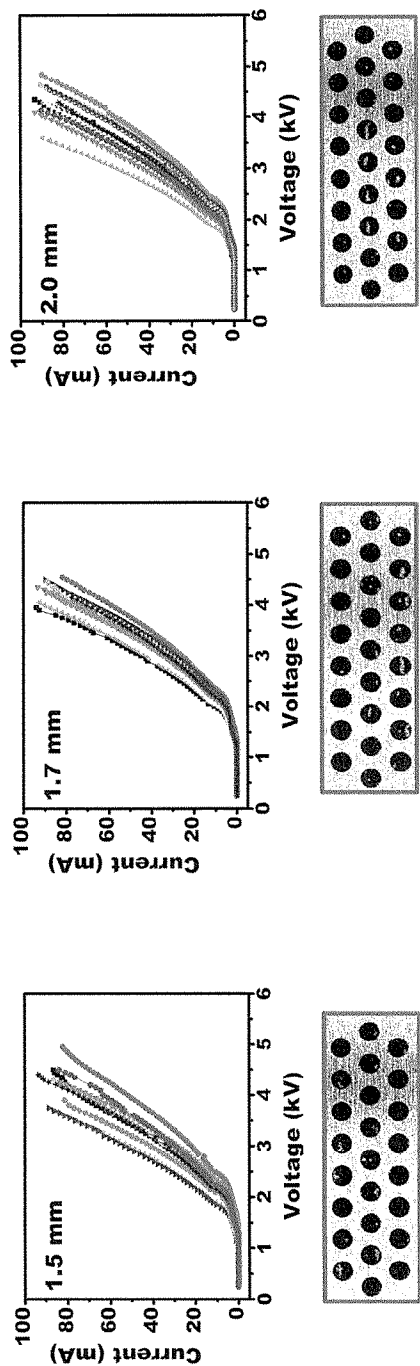
[도4]



[도5]

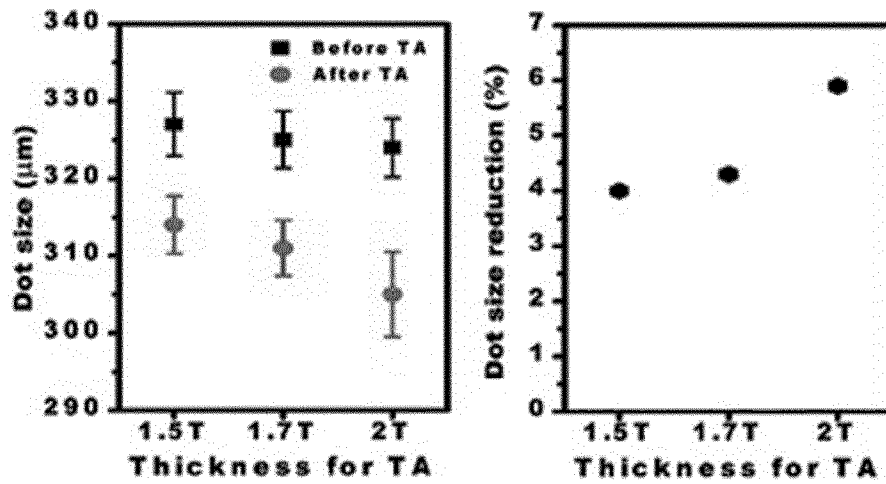


[도6]

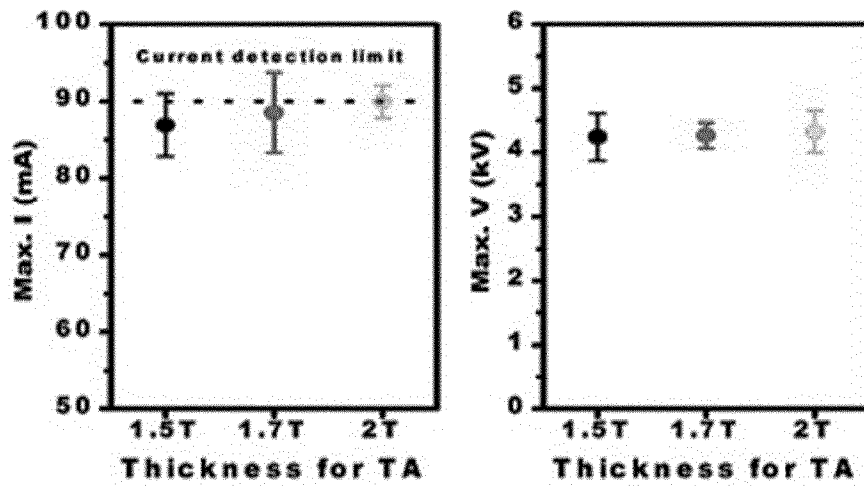


Thickness of magnetic plate	1.5 mm	1.7 mm	2.0 mm
Dot size on printing mask	320 μ m		
Annealing furnace	VT-company		
Fabrication condition	Paste #3 (Ni 0.150g, AlN 0.530g, CNT 0.5g), firing: 400 $^{\circ}$ C, annealing: 830 $^{\circ}$ C		
Change of dot size (tape activation)	Before	327 $\pm$ 4.1 μ m	325 $\pm$ 3.7 μ m
	After	314 $\pm$ 3.7 μ m	311 $\pm$ 3.6 μ m
Defect No. on dot pattern (tape activation)	14/25	16/25	16/25
Max. I	86.9 $\pm$ 4.1 mA	88.5 $\pm$ 5.2 mA	89.9 $\pm$ 2.1 mA
Max. V	4,241 $\pm$ 371 V	4,267 $\pm$ 197 V	4321 $\pm$ 327 V

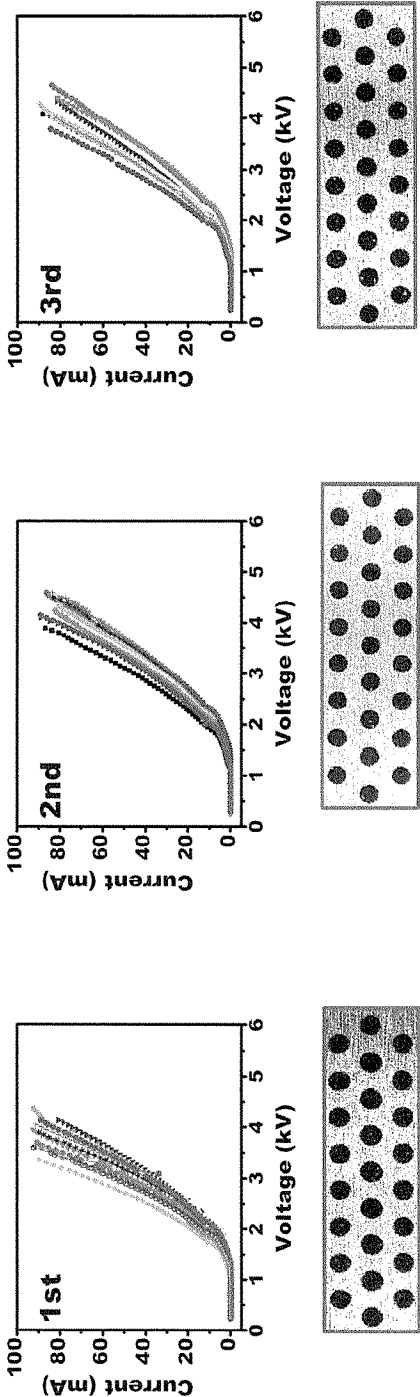
[도7a]



[도7b]

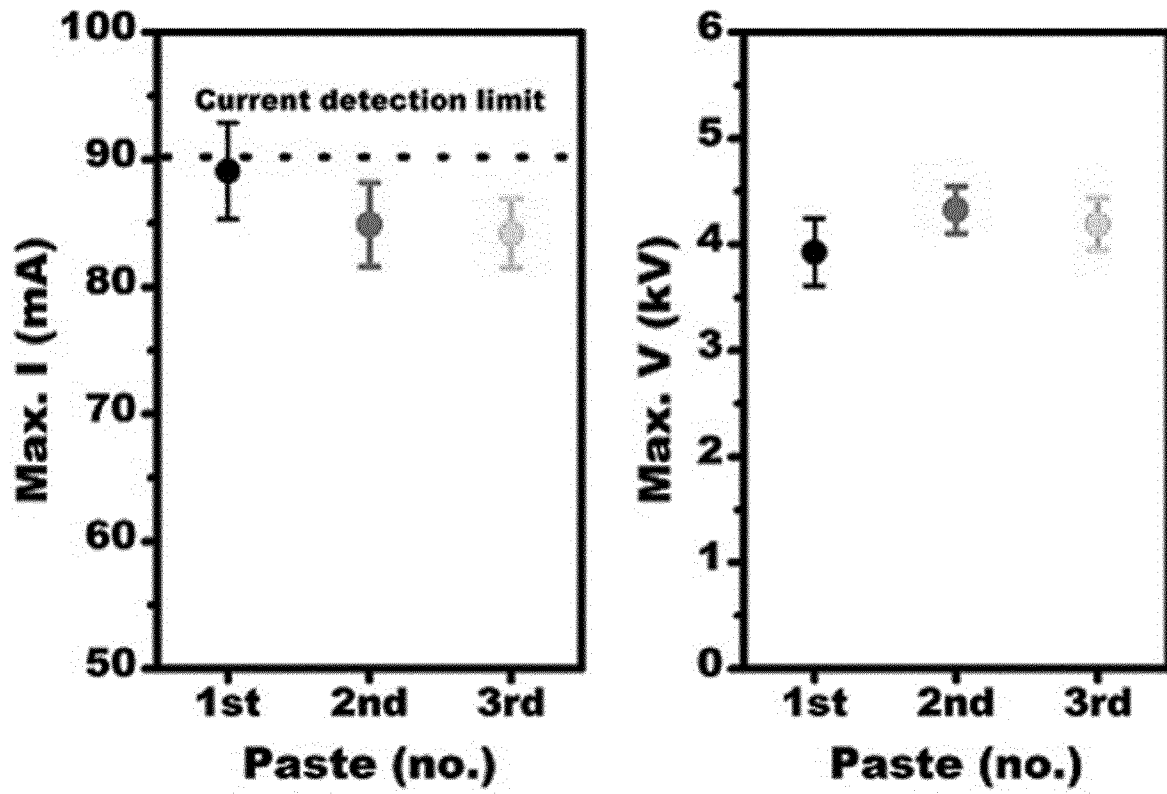


[도8]

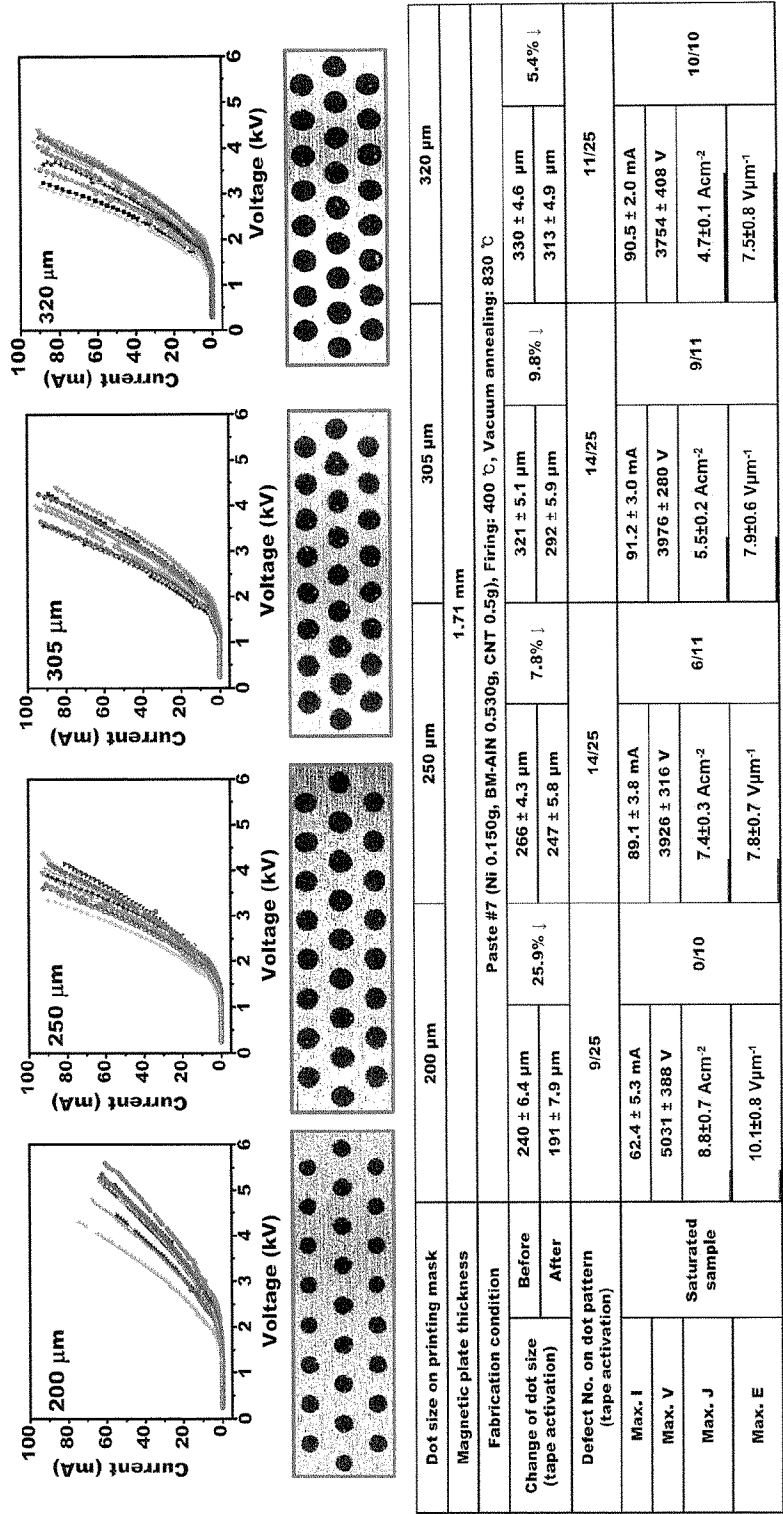


Paste no.		1st		2nd		3rd			
Dot size on printing mask		250 μm							
Magnetic plate thickness		1.71 mm							
Fabrication condition		Paste #7 (Ni 0.150g, BM-AIN 0.530g, CNT 0.5g), Firing: 400 $^{\circ}\text{C}$, Vacuum annealing: 830 $^{\circ}\text{C}$							
Max current	Saturated sample	89.1 $\pm$ 3.8 mA		6/11	84.9 $\pm$ 3.3 mA		2/10	84.2 $\pm$ 2.7 mA	
Max voltage		3926 $\pm$ 316 V			4326 $\pm$ 220 V			4190 $\pm$ 243 V	

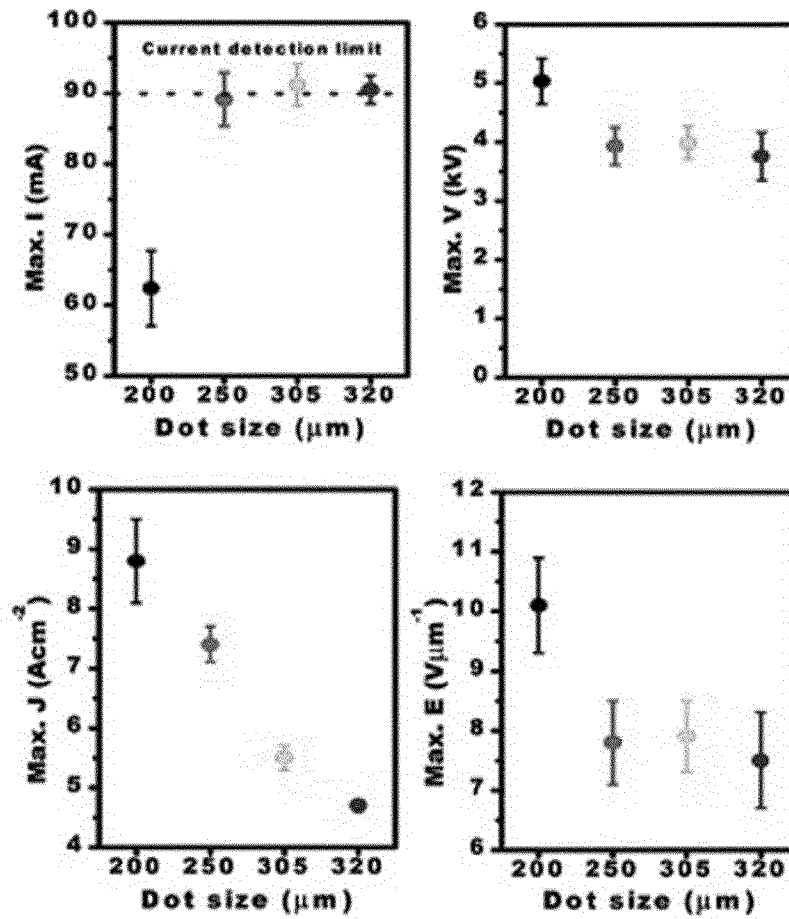
[도9]



[도10]

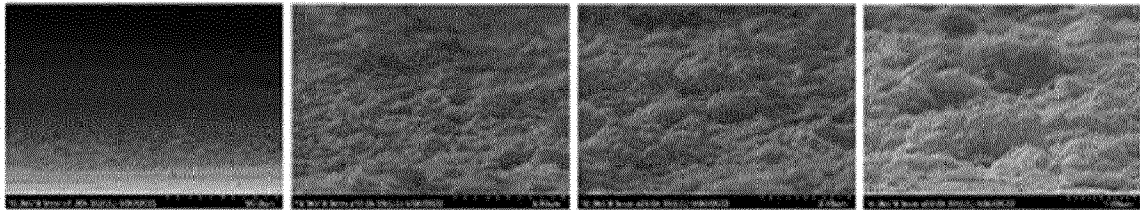


[도11]

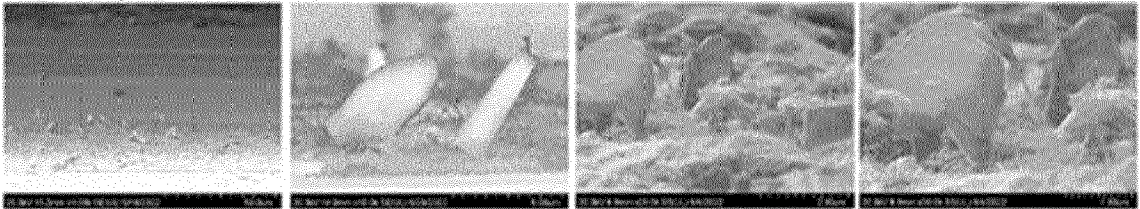


[도12]

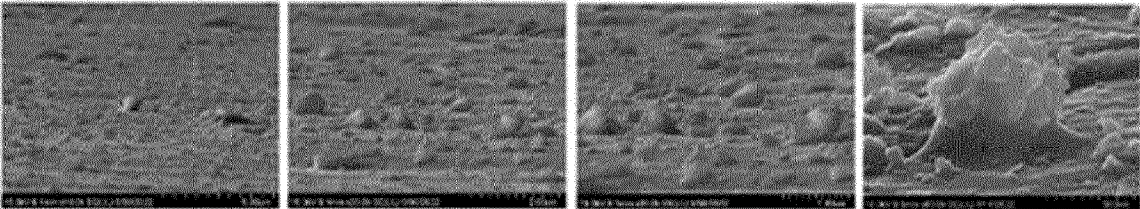
Before tape activation



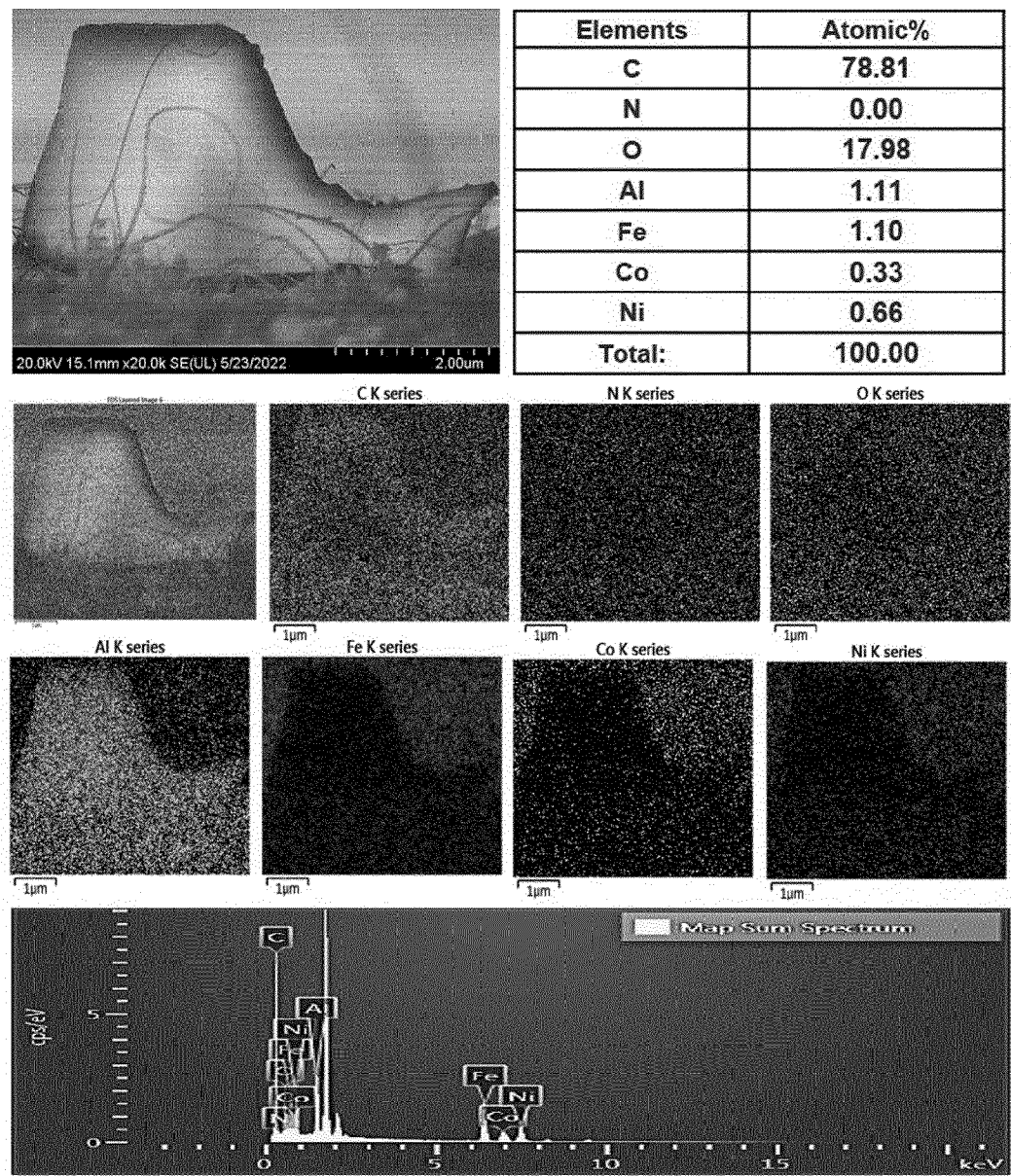
After tape activation



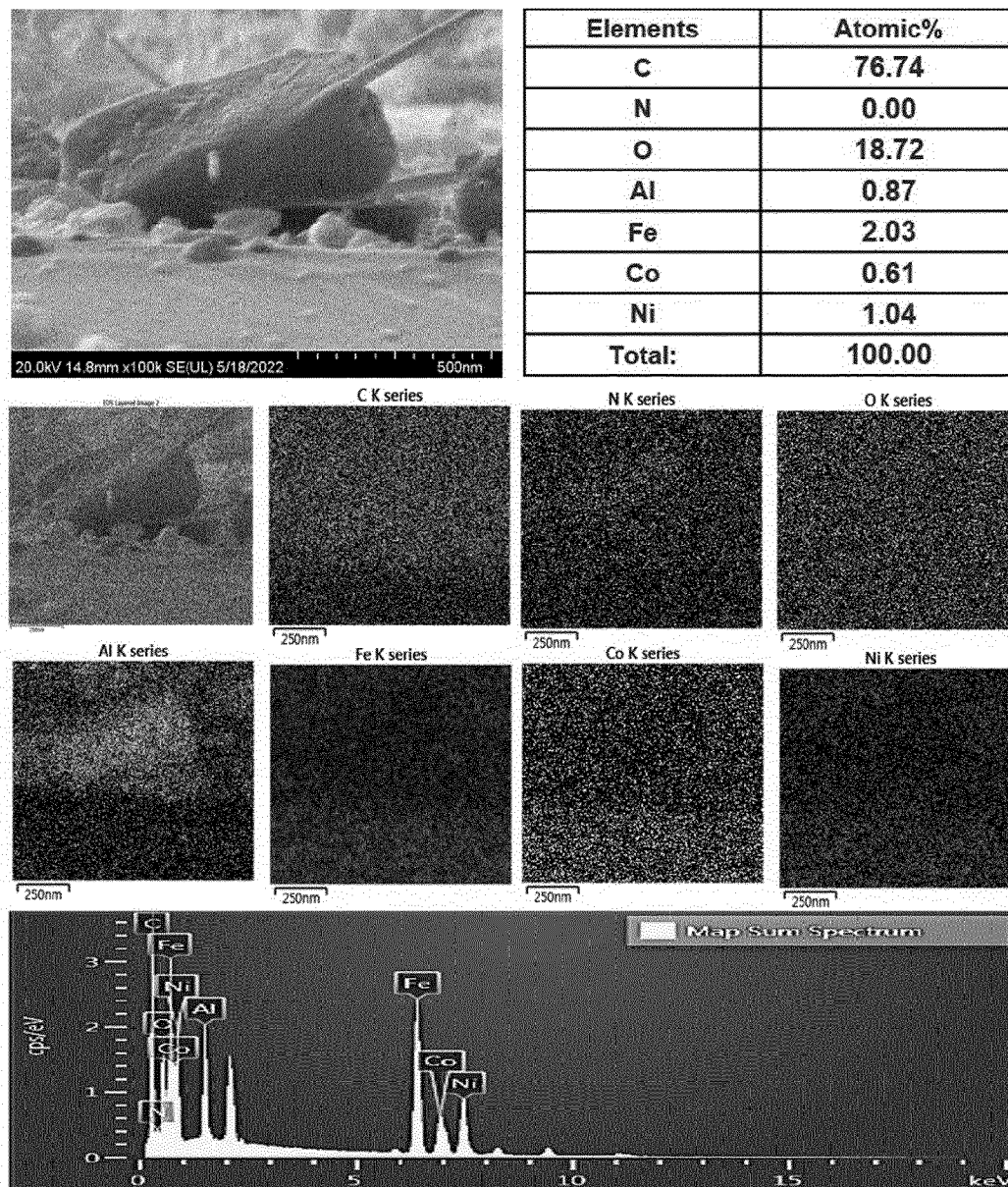
After several tape activation



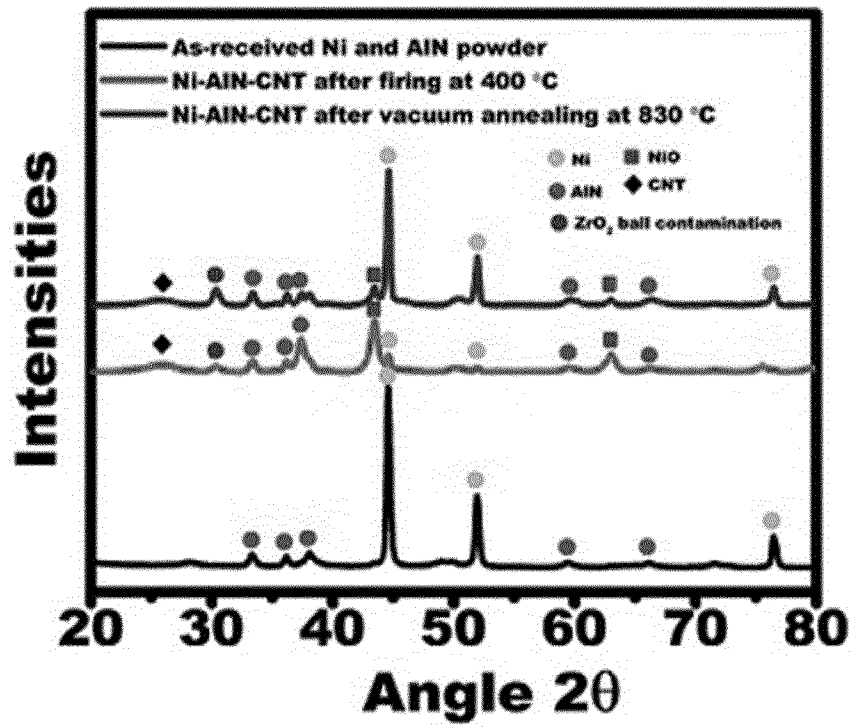
[도 13a]



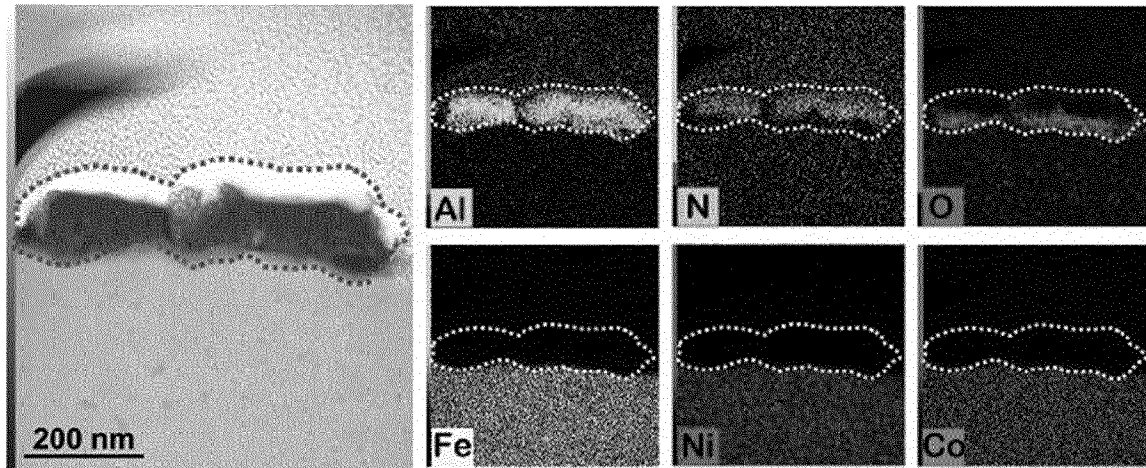
[도 13b]



[도14]

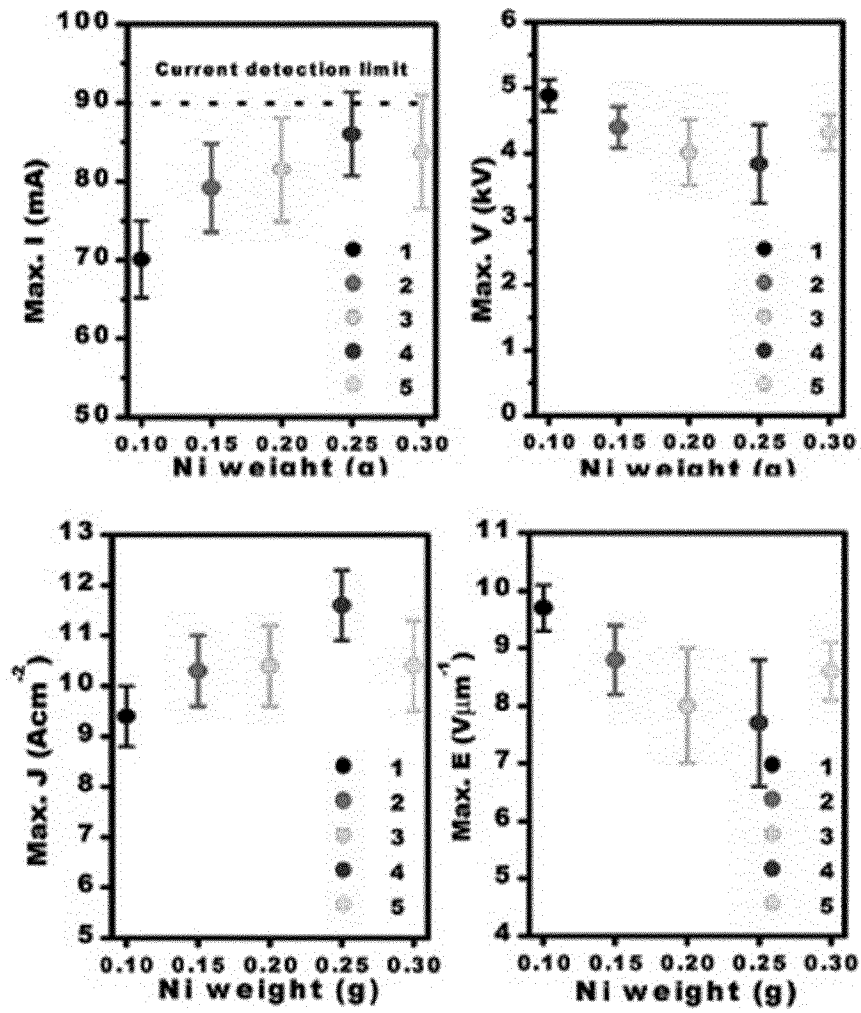


[도15]

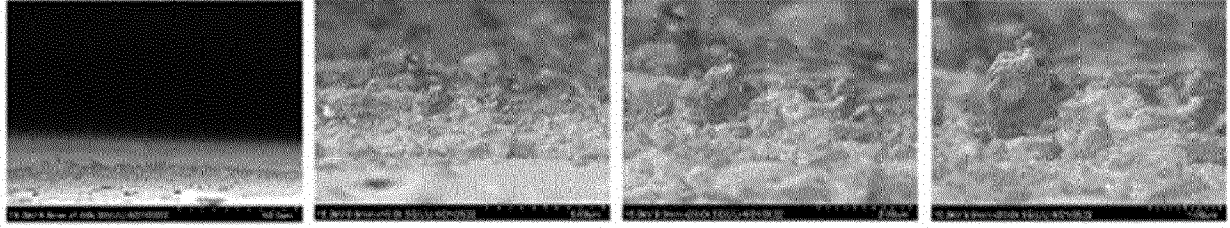
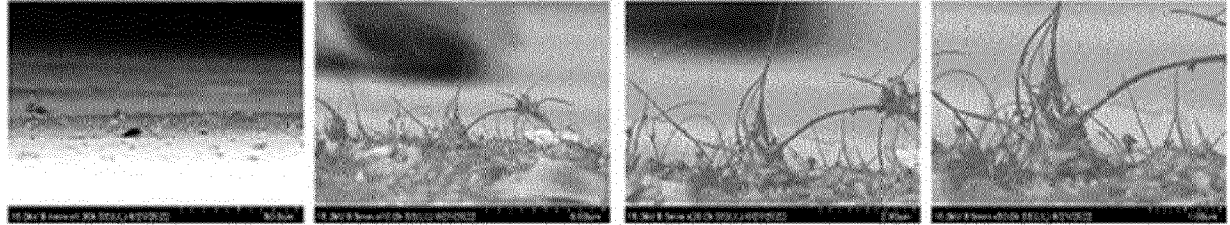


Ni weight (g)		0.10	0.15	0.20	0.25	0.30
Dot size on printing mask		200 μm				
Magnetic plate thickness		1.7 mm				
Firing: 400 °C, Vacuum annealing: 830 °C						
Change of dot size (tape activation)	Before	220 $\pm$ 6.5 μm	218 $\pm$ 7.9 μm	215 $\pm$ 6.3 μm	210 $\pm$ 7.2 μm	218 $\pm$ 6.5 μm
	After	195 $\pm$ 3.7 μm	198 $\pm$ 8.5 μm	200 $\pm$ 7.0 μm	195 $\pm$ 8.2 μm	202 $\pm$ 5.1 μm
Max. I		70.1 $\pm$ 4.9 mA	79.2 $\pm$ 5.6 mA	81.5 $\pm$ 6.6 mA	86.0 $\pm$ 5.3 mA	83.7 $\pm$ 7.2 mA
Max. V		4886 $\pm$ 242 V	4401 $\pm$ 314 V	4015 $\pm$ 504 V	3843 $\pm$ 598 V	4320 $\pm$ 267 V
Max. J	Saturated sample	9.4 $\pm$ 0.8 Acm ⁻²	10.3 $\pm$ 0.7 Acm ⁻²	10.4 $\pm$ 0.8 Acm ²	11.6 $\pm$ 0.7 Acm ⁻²	10.4 $\pm$ 0.9 Acm ⁻²
Max. E		9.7 $\pm$ 0.4 V μm^{-1}	8.8 $\pm$ 0.6 V μm^{-1}	8.0 $\pm$ 1.0 V μm^{-1}	7.7 $\pm$ 1.1 V μm^{-1}	8.6 $\pm$ 0.5 V μm^{-1}

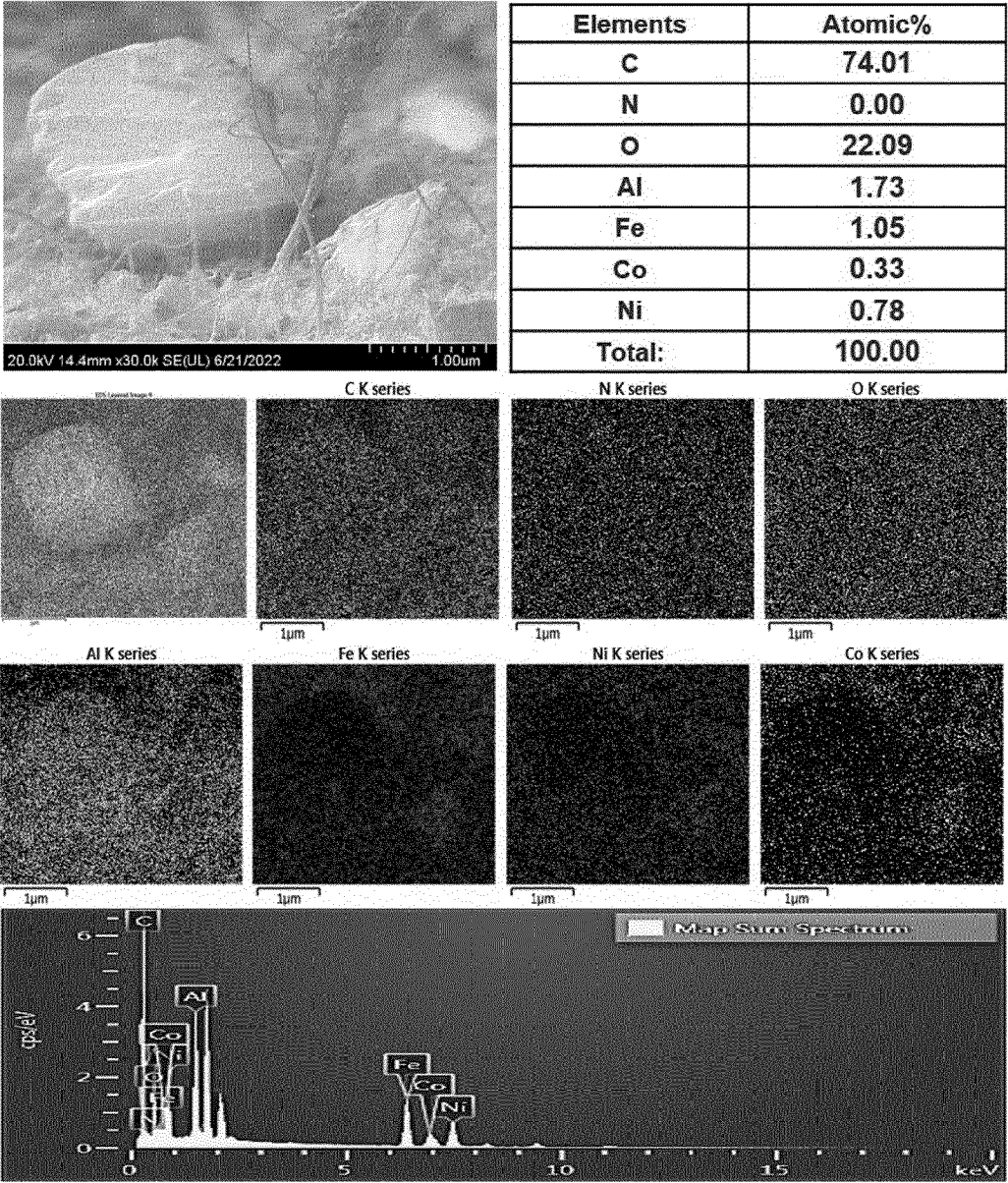
[도17]



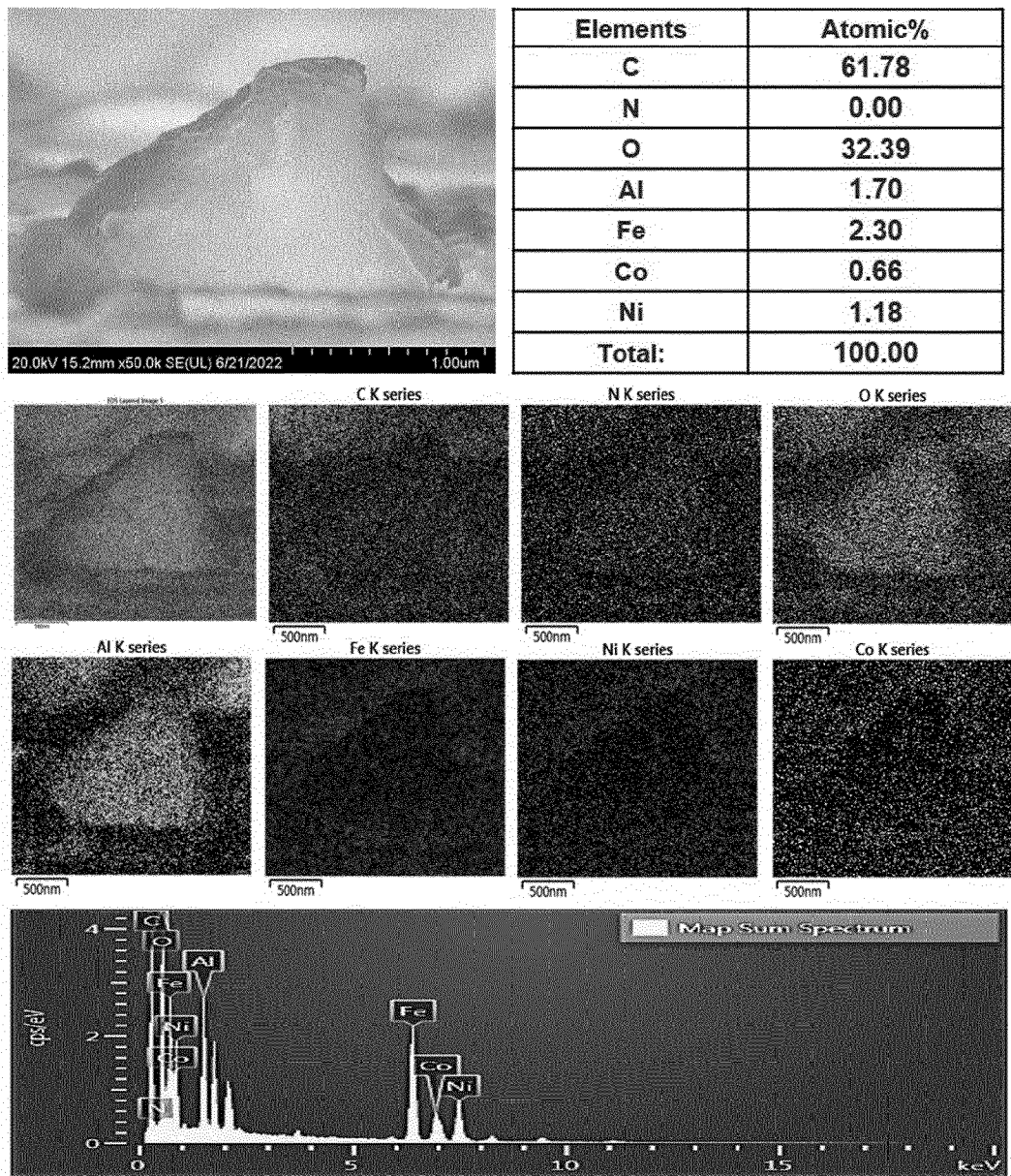
[도18]

Before tape activation**After one time tape activation****After several time tape activation**

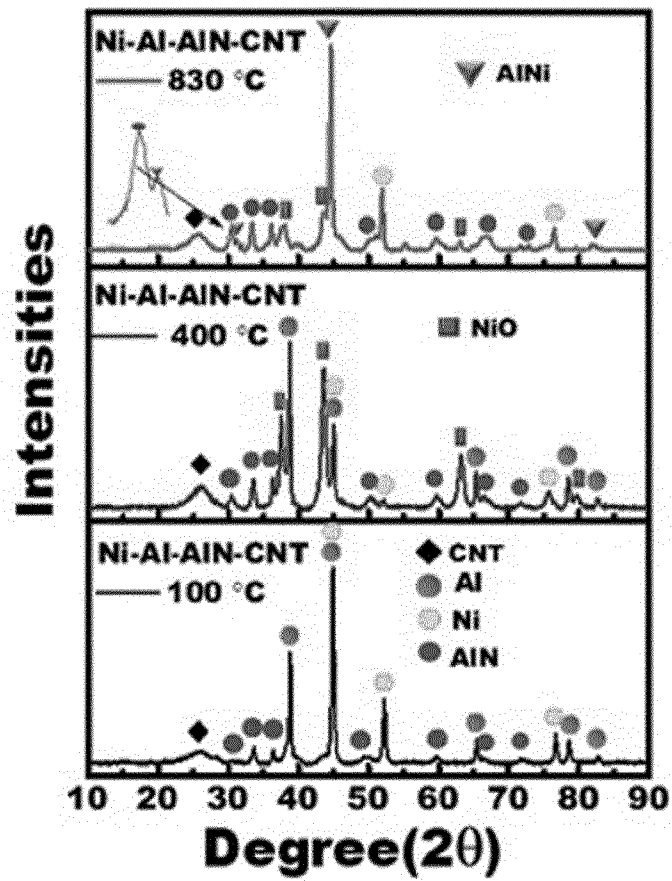
[도 19a]



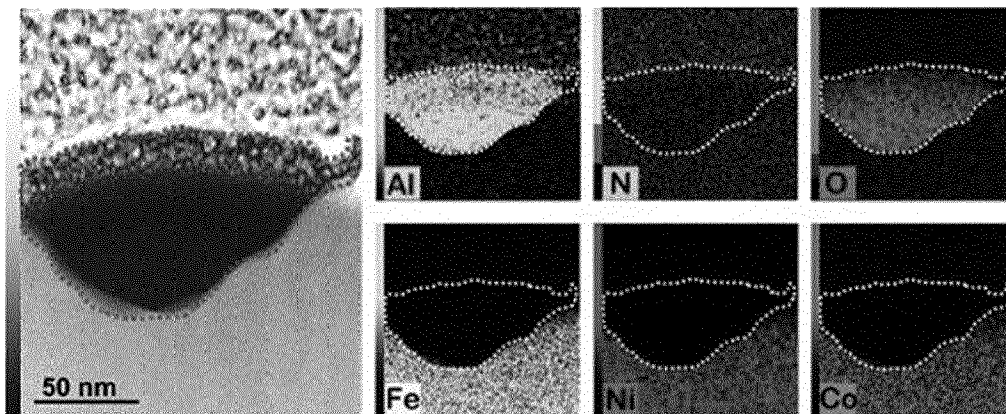
[도 19b]



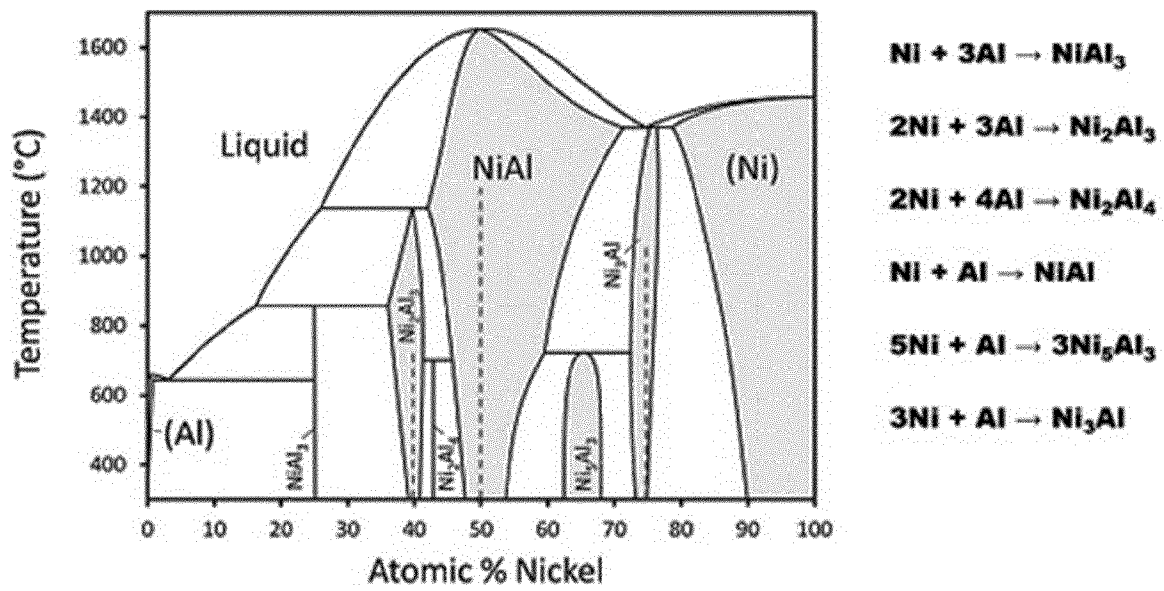
[도20]



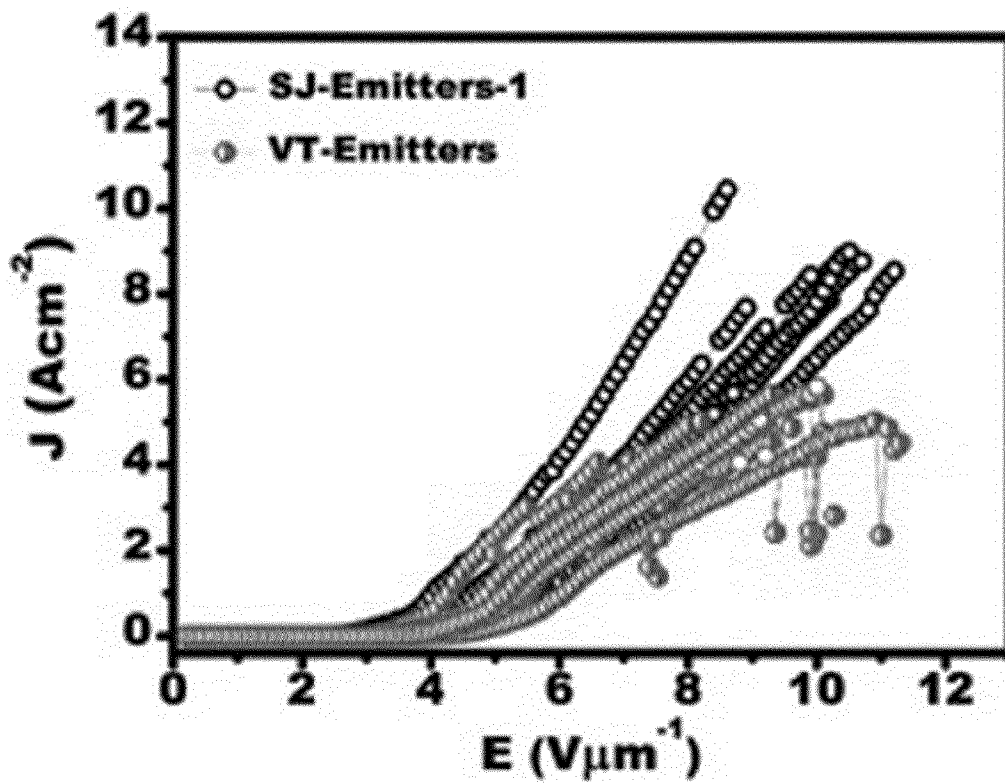
[도21]



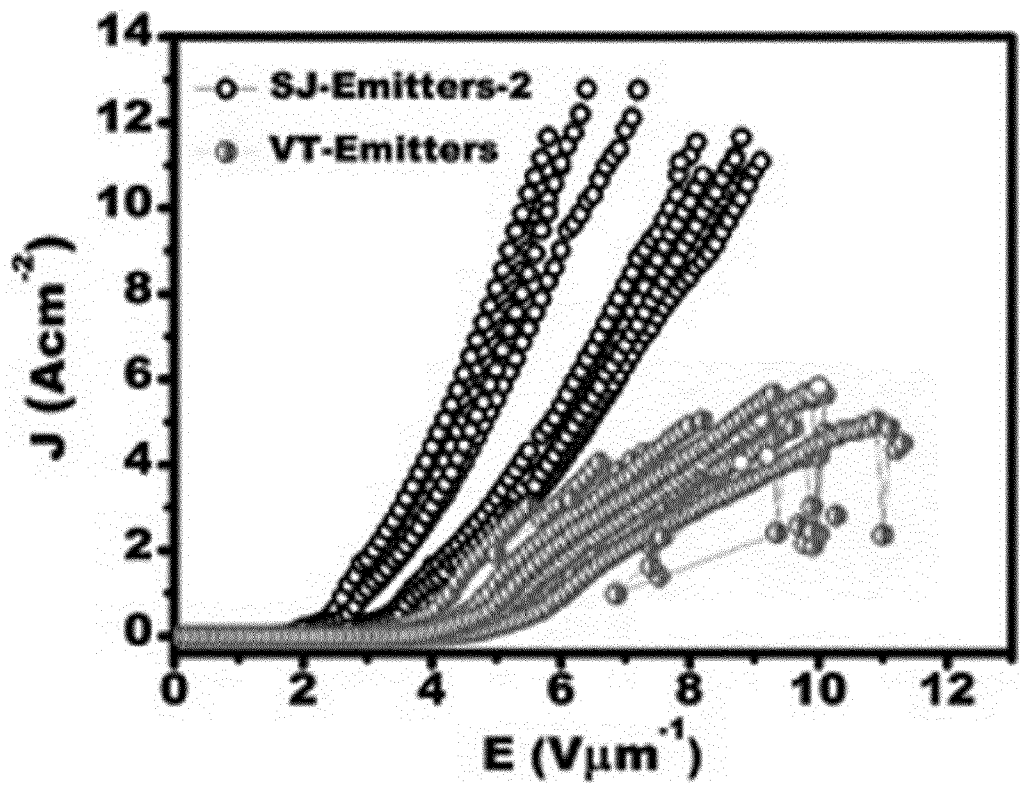
[도22]



[도23a]

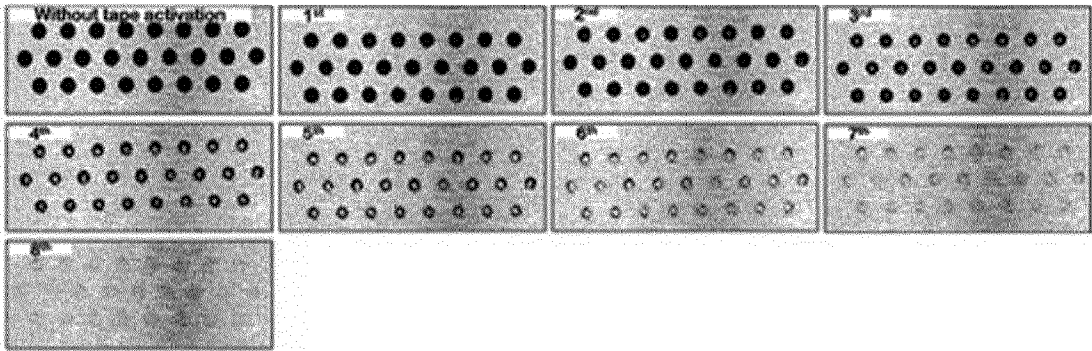


[도23b]

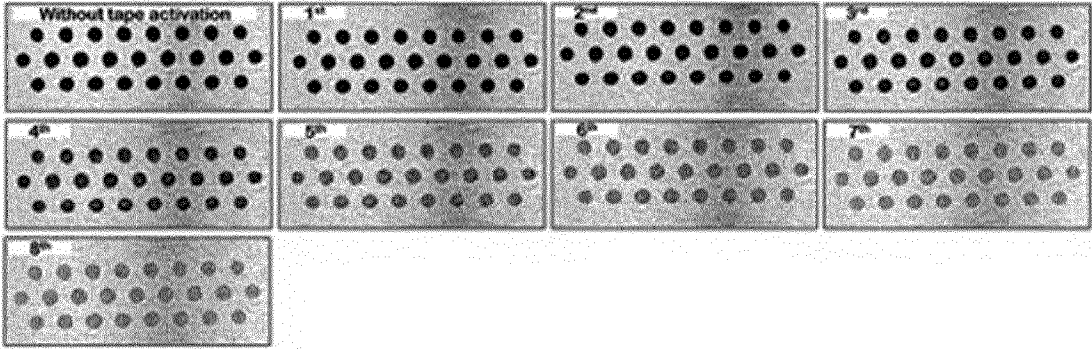


[도24]

SJ emitter-2

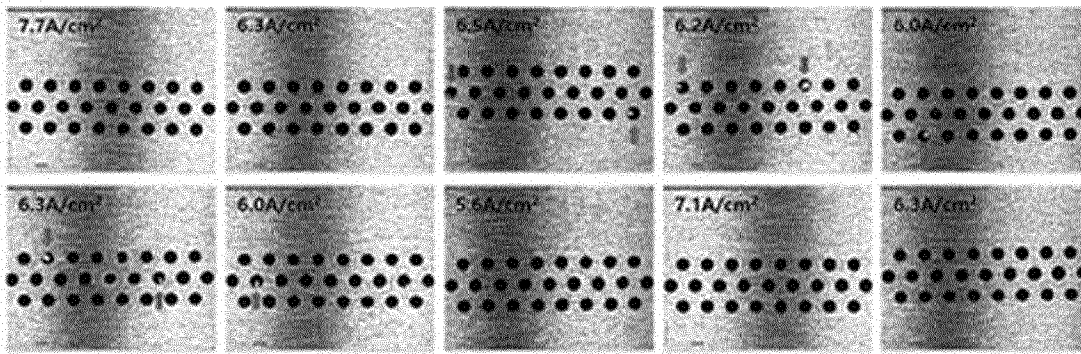


VT emitter

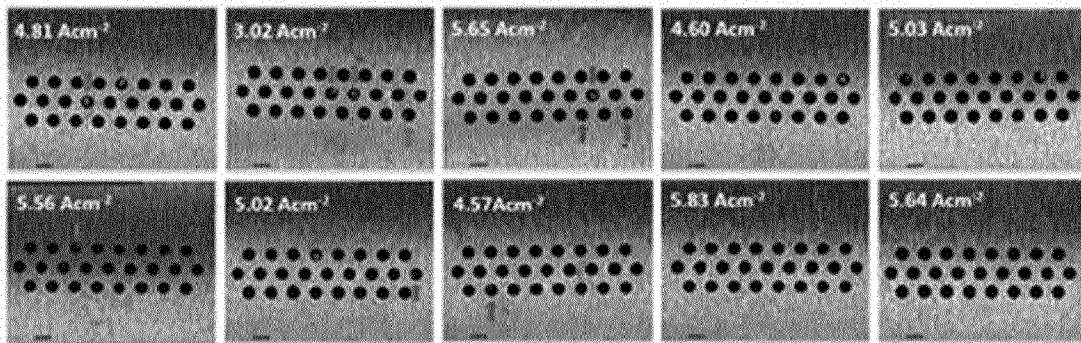


[도25]

SJ emitter-2

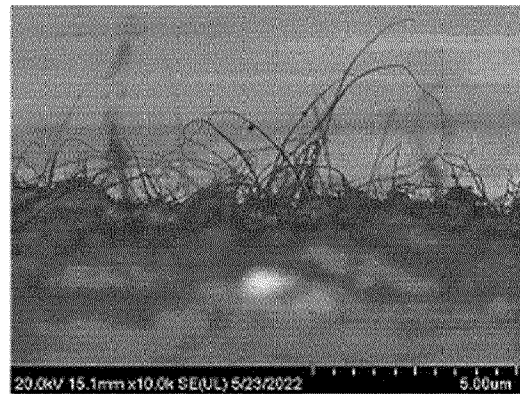
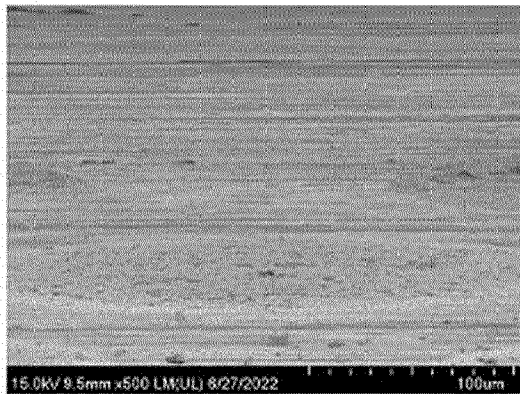


VT emitter

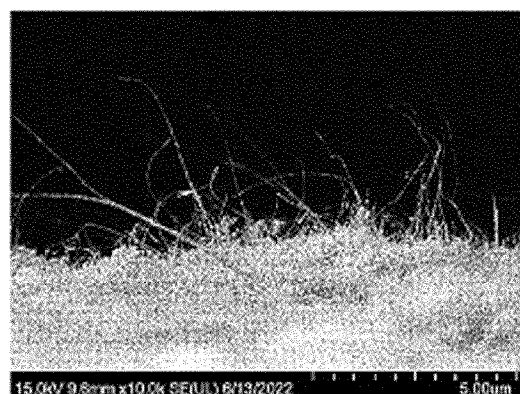
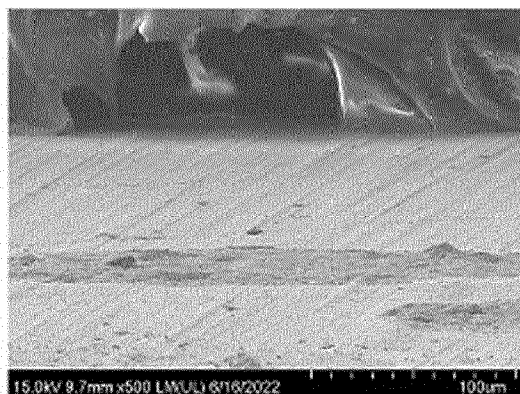


[도26]

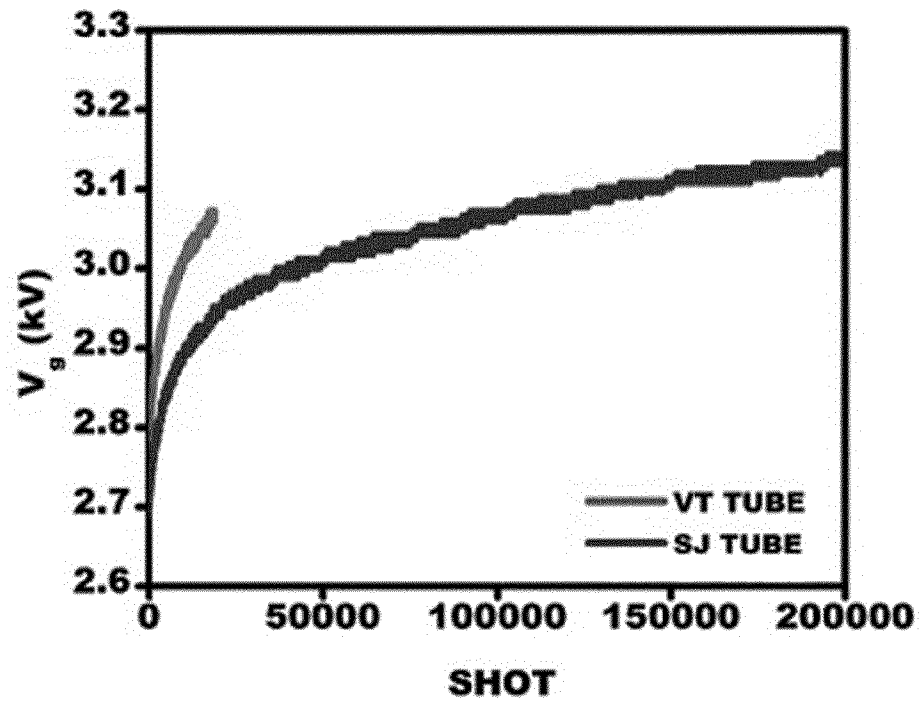
SJ emitter-2



VT emitter



[도27]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2023/012214

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER H01J 35/06(2006.01)i; H01J 35/16(2006.01)i According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01J 35/06(2006.01); B82Y 40/00(2011.01); H01B 1/20(2006.01); H01B 1/24(2006.01); H01J 1/144(2006.01); H01J 1/304(2006.01); H01J 9/02(2006.01); H05G 1/34(2006.01) Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean utility models and applications for utility models: IPC as above Japanese utility models and applications for utility models: IPC as above Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) eKOMPASS (KIPO internal) & keywords: CNT(Carbon NanoTube), 페이스트(paste), 용매(solvent), 질화물(nitride), x-선(x-ray), 니켈(Ni, nickel)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-1309537 B1 (VACUUM SCIENCE & INSTRUMENT CO., LTD.) 14 October 2013 (2013-10-14) See paragraphs [0016]-[0052], claims 1-4 and figures 1-5.	1-12
Y		13-20
Y	KR 10-1916711 B1 (VATECH CO., LTD. et al.) 24 January 2019 (2019-01-24) See paragraphs [0018]-[0021], claim 1 and figure 1.	13-20
A	KR 10-2032291 B1 (ELECTRONICS AND TELECOMMUNICATIONS RESEARCH INSTITUTE) 08 November 2019 (2019-11-08) See paragraphs [0034]-[0049], claims 1-12 and figures 1a-1f.	1-20
A	KR 10-2022-0099104 A (INDUSTRY ACADEMY COOPERATION FOUNDATION OF SEJONG UNIVERSITY) 12 July 2022 (2022-07-12) See claims 1-26 and figure 1.	1-20
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "D" document cited by the applicant in the international application "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 11 December 2023		Date of mailing of the international search report 11 December 2023
Name and mailing address of the ISA/KR Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsaro, Seo-gu, Daejeon 35208 Facsimile No. +82-42-481-8578		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2023/012214

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-2010-0082219 A (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD. et al.) 16 July 2010 (2010-07-16) See entire document.	1-20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2023/012214

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
KR	10-1309537	B1	14 October 2013	None			
KR	10-1916711	B1	24 January 2019	None			
KR	10-2032291	B1	08 November 2019	KR	10-2015-0060490	A	03 June 2015
				US	2015-0146865	A1	28 May 2015
				US	9478385	B2	25 October 2016
KR	10-2022-0099104	A	12 July 2022	None			
KR	10-2010-0082219	A	16 July 2010	KR	10-1605131	B1	21 March 2016
				US	2010-0171407	A1	08 July 2010
				US	8593049	B2	26 November 2013

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

H01J 35/06(2006.01)i; H01J 35/16(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

H01J 35/06(2006.01); B82Y 40/00(2011.01); H01B 1/20(2006.01); H01B 1/24(2006.01); H01J 1/144(2006.01);
H01J 1/304(2006.01); H01J 9/02(2006.01); H05G 1/34(2006.01)

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: CNT(Carbon NanoTube), 페이스트(paste), 용매(solvent), 질 화물(nitride)
, x-선(x-ray), 니켈(Ni, nickel)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-1309537 B1 ((주) 브이에스아이) 2013.10.14 단락 16-52, 청구항 1-4 및 도면 1-5 참조.	1-12
Y		13-20
Y	KR 10-1916711 B1 (주식회사 바텍 등) 2019.01.24 단락 18-21, 청구항 1 및 도면 1 참조.	13-20
A	KR 10-2032291 B1 (한국전자통신연구원) 2019.11.08 단락 34-49, 청구항 1-12 및 도면 1a-1f 참조.	1-20
A	KR 10-2022-0099104 A (세종대학교산학협력단) 2022.07.12 청구항 1-26 및 도면 1 참조.	1-20
A	KR 10-2010-0082219 A (삼성전자주식회사 등) 2010.07.16 전체 문헌 참조.	1-20

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을
정의한 문헌

“D” 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일
이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의
공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여
인용된 문헌

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과
상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기
위해 인용된 문헌“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의
신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른
문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우
청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일

2023년12월11일(11.12.2023)

국제조사보고서 발송일

2023년12월11일(11.12.2023)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동,
정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

이강하

전화번호 +82-42-481-5003

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-1309537 B1	2013/10/14	없음	
KR 10-1916711 B1	2019/01/24	없음	
KR 10-2032291 B1	2019/11/08	KR 10-2015-0060490 A	2015/06/03
		US 2015-0146865 A1	2015/05/28
		US 9478385 B2	2016/10/25
KR 10-2022-0099104 A	2022/07/12	없음	
KR 10-2010-0082219 A	2010/07/16	KR 10-1605131 B1	2016/03/21
		US 2010-0171407 A1	2010/07/08
		US 8593049 B2	2013/11/26