



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년01월08일
(11) 등록번호 10-1936514
(24) 등록일자 2019년01월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01J 1/304 (2006.01) H01J 9/02 (2006.01)
B82Y 10/00 (2017.01)
(52) CPC특허분류
H01J 1/304 (2013.01)
H01J 9/025 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-0086372
(22) 출원일자 2017년07월07일
심사청구일자 2017년07월07일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020050104035 A*
KR1020140142200 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
세종대학교산학협력단
서울특별시 광진구 능동로 209 (군자동, 세종대학교)
(72) 발명자
이내성
서울특별시 양천구 목동서로 100 목동신시가지아파트 310동 808호
옥디아 플로워리
서울특별시 광진구 능동로 209
(74) 대리인
특허법인이상

전체 청구항 수 : 총 14 항

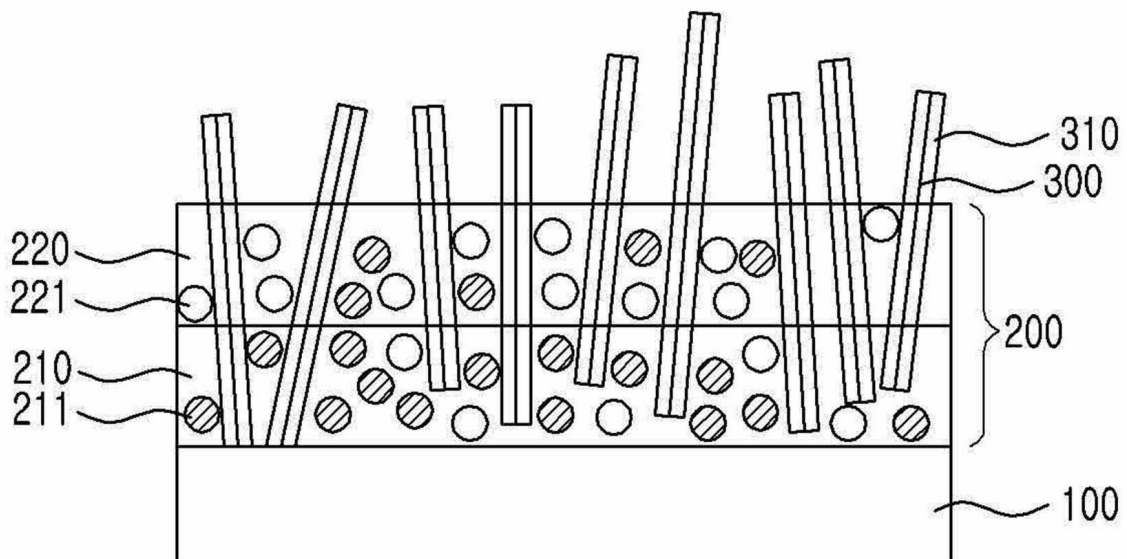
심사관 : 이양근

(54) 발명의 명칭 전자방출 소자 및 그 제조방법

(57) 요약

전자방출 소자 및 그 제조방법이 개시된다. 전자방출 소자의 제조를 위해 보호 용액 및 탄소나노튜브 페이스트가 준비된다. 1차 혼합물의 형성 및 2차 혼합물의 형성을 통해 탄소나노튜브, 바인더 및 조막제가 고르게 분포된 상태를 얻을 수 있다. 또한, 2차 혼합물에 대한 소결 공정을 통해 바인더에 포함된 금속 입자와 세라믹 입자의 열적 이동을 확보하고, 탄소나노튜브의 표면 상에 붕소 또는 인을 결합시킬 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B82Y 10/00 (2013.01)

H01J 2201/30469 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711031840

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 바이오·의료기술개발

연구과제명 신개념의 고속, 고선량 디지털 엑스선 튜브 및 차세대 Cone-Beam Breast CT 기술 개발

기여율 1/1

주관기관 한국전자통신연구원

연구기간 2015.11.01 ~ 2020.07.31

공지예외적용 : 있음

명세서

청구범위

청구항 1

기판 상에 형성된 필터층;

상기 필터층 상에 돌출된 형태로 제공되는 탄소나노튜브; 및

상기 탄소나노튜브 상에 형성된 보호층을 포함하고,

상기 보호층은 상기 탄소나노튜브를 boron oxide(BO) 또는 ammonium pentaborate octahydrate(APO)로 표면처리하여 형성된 C-O-B 결합 또는 상기 탄소나노튜브를 tri-butyl phosphate(TBP)로 표면처리하여 형성된 C-O-P 결합을 가지는 것을 특징으로 하는 전자방출 소자.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 필터층은

기판과 접하고 금속 입자가 세라믹 입자에 비해 높은 농도를 가지는 접착층; 및

상기 접착층 상에 형성되고, 상기 세라믹 입자가 상기 금속 입자에 비해 높은 농도를 가지는 산화 차단층을 포함하는 것을 특징으로 하는 전자방출 소자.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 세라믹 입자는 TiO₂를 가지며, 상기 금속 입자는 Ni을 가지는 것을 특징으로 하는 전자방출 소자.

청구항 4

제2항에 있어서, 상기 접착층에서 상기 금속 입자의 농도는 상기 기판에 가까울수록 증가하는 것을 특징으로 하는 전자방출 소자.

청구항 5

제2항에 있어서, 상기 산화 차단층에서 상기 세라믹 입자의 농도는 상기 기판과 대향하는 상기 필터층의 표면에 가까울수록 증가하는 것을 특징으로 하는 전자방출 소자.

청구항 6

삭제

청구항 7

boron oxide(BO), ammonium pentaborate octahydrate(APO) 또는 tri-butyl phosphate(TBP)가 포함된 보호 용액을 준비하는 단계;

금속 입자 및 세라믹 입자를 가지는 필터 입자들 및 탄소나노튜브가 포함된 탄소나노튜브 페이스트를 준비하는 단계;

상기 보호 용액과 상기 탄소나노튜브 페이스트를 혼합하여 1차 혼합물을 형성하는 단계;

상기 1차 혼합물에서 상기 보호 용액의 용매를 제거하고, 바인더 및 조막제가 포함된 2차 혼합물을 형성하는 단계;

기판 상에 상기 2차 혼합물을 도포하는 단계;

상기 도포된 2차 혼합물을 소결하여 상기 바인더 및 상기 조막제를 제거하고, 상기 보호 용액에 포함된 붕소 또는 인으로 상기 탄소나노튜브를 표면 처리하는 단계; 및

상기 표면 처리된 탄소나노튜브를 활성화시키는 단계를 포함하는 전자방출 소자의 제조방법.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 탄소나노튜브 페이스트를 준비하는 단계는

상기 필터 입자들 및 상기 탄소나노튜브를 알코올류에 혼합하는 단계; 및

상기 알코올류를 필터링하여 상기 탄소나노튜브 페이스트를 제조하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 전자방출 소자의 제조방법.

청구항 9

제7항에 있어서, 상기 2차 혼합물을 형성하는 단계는

상기 1차 혼합물에 포함된 상기 보호 용액의 용매를 제거하기 위해 가열 공정을 수행하는 단계; 및

상기 가열 공정에서 상기 보호 용액의 용매가 잔류하는 상태에서 상기 바인더 및 상기 조막제를 혼합하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 전자방출 소자의 제조방법.

청구항 10

제9항에 있어서, 상기 바인더 및 상기 조막제를 혼합하는 단계 이후에, 상기 가열 공정의 진행을 통해 상기 보호 용액의 용매를 완전히 제거하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 전자방출 소자의 제조방법.

청구항 11

제9항에 있어서, 상기 보호 용액의 용매의 끓는점 보다 상기 조막제의 끓는점이 더 높은 것을 특징으로 하는 전자방출 소자의 제조방법.

청구항 12

제11항에 있어서, 상기 조막제는 텍사놀(texanol) 또는 테르피네올(terpeneol)인 것을 특징으로 하는 전자방출 소자의 제조방법.

청구항 13

제11항에 있어서, 상기 가열 공정을 위해 인가되는 온도는 상기 보호 용액의 끓는점 이상이고, 상기 조막제의 끓는점 미만인 것을 특징으로 하는 전자방출 소자의 제조방법.

청구항 14

제7항에 있어서, 상기 도포된 2차 혼합물을 소결하는 단계는 상기 금속 입자 및 상기 세라믹 입자에 열 에너지를 인가하여 상기 기판에 인접할수록 상기 금속 입자의 농도가 증가하고, 상기 기판과 대향하는 면을 향해 상기 세라믹 입자의 농도가 증가하도록 수행되는 것을 특징으로 하는 전자방출 소자의 제조방법.

청구항 15

제14항에 있어서, 상기 도포된 2차 혼합물을 소결하는 단계는 상기 탄소나노튜브의 표면 처리에 의해 상기 탄소나노튜브의 표면 상에 보호층을 형성하고, 상기 보호층은 상기 탄소나노튜브의 탄소 원자와 C-O-B 결합 또는 C-O-P 결합을 가지는 것을 특징으로 하는 전자방출 소자의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 전자방출 소자 및 그 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 우수한 열안정성 및 낮은 구동전압을 가지는 전자방출 소자 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 고진공 상태에서 전계에 의해 전자를 방출하는 소자는 전계 방출형 디스플레이 등에 활발히 적용이 검토된 바

있다. 전자의 방출이 일어나기 위해서는 양극과 음극 사이에 높은 전계가 인가되어야 하며, 적절한 방출 소재가 선택되어야 한다.

- [0003] 전자를 방출하기 위해 적합한 소재로는 금속 및 탄소 기반의 소재 등이 있다.
- [0004] 금속을 이용하여 전자를 방출하는 경우, 종횡비(직경에 대한 높이의 비율)가 크도록 뾰족하게 가공하기가 어렵기 때문에 인가전압이 높아지는 문제점이 있다.
- [0005] 탄소 기반의 물질이 방출 소재로 선택되는 경우, 큰 종횡비로 합성되는 탄소나노튜브가 적합하다. 다만, 탄소나노튜브는 고전류의 전계방출에 의해 주울(Joule) 열이 과도하게 발생하는 경우 튜브 구조의 말단 및 표면결함 등에서 탄소가 산화되는 문제가 발생된다. 즉, 전자를 방출하는 과정에서 과도한 열이 발생하면 탄소 원자가 산소와 결합하는 산화반응에 의해 소실될 수 있다. 또한 전계방출 소자가 고 전계에서 작동하는 경우 탄소나노튜브에 높은 정전기력(electrostatic force)이 작용하므로 탄소나노튜브를 강하게 당기어 상기의 손상 과정은 더욱 가속화될 수도 있다. 따라서, 탄소나노튜브를 이용한 전자방출 소자는 고전류 또는 고전압 구동에서 장시간의 사용에 제약이 따르며, 이 경우 전자의 방출횟수가 증가할수록 탄소나노튜브가 손상되어 전자의 방출에 요구되는 구동전압이 증가하는 단점을 가진다.
- [0006] 또한, 전자방출 소자의 연구는 디스플레이 기술분야에 그 적용이 활발히 검토되고 있다. 즉, 양 전극들 사이에 전자방출 소자를 화소별로 패터닝하고, 개별적인 화소의 전자방출을 제어할 수 있다.
- [0007] 한국등록특허 제777113호 및 제911370호는 디스플레이용 전자방출 소자를 개시한다. 제조공법은 5단계로 구성된다. 탄소나노튜브, 바인더, 감광제, 모노머 및 금속입자를 혼합하고, 패터닝, 소성 및 표면활성화 처리 과정을 가진다. 감광제를 이용하여 모노머의 중합이 수행되고 전자방출 소자의 패터닝이 수행된다.
- [0008] 이외, 일본공개특허 제2001-319560호는 금속 전극 상에 금속 미립자를 분산 배치하고, 유기용매 등에 탄소나노튜브를 분산하여 도포하는 기술을 개시한다.
- [0009] 상기 특허들은 모두 디스플레이의 화소에 적용되고 있으며, 탄소나노튜브를 전자방출 소자로 이용하고 있다. 다만, 탄소나노튜브의 장기간의 사용에 따라 탄소나노튜브에서 손상이 발생하는 문제가 예측된다. 또한, 하부에 제공되는 전극의 재질에 따라 탄소나노튜브가 전극과 원활이 전기적으로 연결되는지에 대한 의문이 남는다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0010] 본 발명이 이루고자 하는 제1 기술적 과제는 높은 열적 안정성을 가지는 전자방출 소자를 제공하는데 있다.
- [0011] 또한, 본 발명이 이루고자 하는 제2 기술적 과제는 상기 제1 기술적 과제를 달성하기 위한 전자방출 소자의 제조방법을 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

- [0012] 상술한 제1 기술적 과제를 달성하기 위한 본 발명은, 기판 상에 형성된 필러층; 상기 필러층 상에 돌출된 형태로 제공되는 탄소나노튜브; 및 상기 탄소나노튜브 상에 형성된 보호층을 포함하고, 상기 보호층은 붕소 또는 인이 산소를 매개로 하여 상기 탄소나노튜브의 탄소와 결합된 것을 특징으로 하는 전자방출 소자를 제공한다.
- [0013] 상술한 제2 기술적 과제를 달성하기 위한 본 발명은, boron oxide(BO), ammonium pentaborate octahydrate(APO) 또는 tri-butyl phosphate(TBP)가 포함된 보호 용액을 준비하는 단계; 금속 입자 및 세라믹 입자를 가지는 필러 입자들 및 탄소나노튜브가 포함된 탄소나노튜브 페이스트를 준비하는 단계; 상기 보호 용액과 상기 탄소나노튜브 페이스트를 혼합하여 1차 혼합물을 형성하는 단계; 상기 1차 혼합물에서 상기 보호 용액의 용매를 제거하고, 바인더 및 조막제가 포함된 2차 혼합물을 형성하는 단계; 기판 상에 상기 2차 혼합물을 도포하는 단계; 상기 도포된 2차 혼합물을 소결하여 상기 바인더 및 상기 조막제를 제거하고, 상기 보호 용액에 포함된 붕소 또는 인으로 상기 탄소나노튜브를 표면 처리하는 단계; 및 상기 표면 처리된 탄소나노튜브를 활성화시키는 단계를 포함하는 전자방출 소자의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

- [0014] 상술한 본 발명에 따르면, 전자방출 소자는 필러층 상에 돌출된 형태로 제공된다. 필러층은 제조과정에서 유동성을 부여하는 조막제에 의해 집착층과 산화 차단층으로 층상 분리된다. 이를 통해 탄소나노튜브의 전도성과 접

착력을 확보하고, 금속 입자의 산화를 방지할 수 있다.

[0015] 또한, 탄소나노튜브의 표면 상에는 보호층이 형성된다. 보호층은 탄소나노튜브의 표면과 C-O-B 또는 C-O-P 결합을 형성한다. 즉, 탄소가 산소와 결합할 수 있는 부위를 봉소 또는 인 원자와의 결합을 통해 차단한다. 이를 통해 높은 열적 안정성을 확보할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0016] 도 1은 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 전자방출 소자를 도시한 단면도이다.
- 도 2는 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 전자방출 소자의 제조방법을 설명하기 위한 흐름도이다.
- 도 3 내지 도 6은 본 발명의 제조예 1에 따라 탄소나노튜브 표면에 보호층이 형성된 양상을 도시한 TEM 이미지들이다.
- 도 7은 본 발명의 제조예 1에 따른 탄소나노튜브들의 열중량 측정 분석(Thermogravimetric analysis)을 도시한 그래프이다.
- 도 8은 본 발명의 제1 제조예에 따른 탄소나노튜브들에 관한 FT-IR 특성 그래프이다.
- 도 9는 본 발명의 제조예 2에 따라 제조된 전자방출 소자의 전류-전압 특성을 도시한 그래프이다.
- 도 10은 본 발명의 제조예 2에 따라 제조된 전자방출 소자의 전류-전압 특성의 신뢰성을 도시한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0017] 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 형태를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 본문에 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 이는 본 발명을 특정한 개시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 각 도면을 설명하면서 유사한 참조부호를 유사한 구성요소에 대해 사용하였다.
- [0018] 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가지고 있다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥 상 가지는 의미와 일치하는 의미를 가지는 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.
- [0019] 이하, 첨부한 도면들을 참조하여, 본 발명의 바람직한 실시예를 보다 상세하게 설명하고자 한다.
- [0021] 실시예
- [0022] 도 1은 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 전자방출 소자를 도시한 단면도이다.
- [0023] 도 1을 참조하면, 본 실시예의 전자방출 소자는 기판(100), 필러층(200), 탄소나노튜브(300) 및 보호층(310)을 포함한다.
- [0024] 상기 기판(100)은 고농도로 도핑된 반도체 기판, 전도성 산화물 또는 금속층일 수 있다. 즉, 상기 기판(100)은 전극으로 작용할 수 있다.
- [0025] 상기 기판(100) 상에는 필러층(200)이 형성되고, 필러층(200) 내에 탄소나노튜브(300)가 장입된 형태 또는 탄소나노튜브(300)의 말단부가 필러층(200)으로부터 돌출된 형태로 제공된다.
- [0026] 필러층(200)은 금속입자(211) 및 세라믹 입자(221)를 가진다. 금속 입자(211)는 다양한 재질로 선택될 수 있으나, Ni임이 바람직하다. 또한, 세라믹 입자(221)는 산화물, 탄화물, 질화물, 붕화물 또는 이들의 혼합물이나 화합이다. 특히, 상기 세라믹 입자(221)는 TiO₂, SiO₂ 또는 SnO₂ 임이 바람직하다. 세라믹 입자(221)의 도입에 의해 금속 입자(211)가 산소와 결합하여 산화되어 탄소나노튜브(300)의 전기적 연결을 방해하는 현상은 방지된다.
- [0027] 또한, 상기 세라믹 입자(221)는 금속 입자(211)에 비해 낮은 밀도를 가짐이 바람직하다. 이를 통해 필러층(200) 내에서 세라믹 입자(221)는 상부에 주로 분포되고, 금속 입자(211)는 하부에 주로 분포된다. 따라서, 세라믹 입자(221)의 선택은 금속 입자(211)의 종류에 의존하는 특징을 가진다. 즉, 세라믹 입자(221)는 금속 입자(211)에 비해 낮은 밀도를 가져야 하므로 소재의 선택은 제한적이다.

- [0028] 또한, 필러층(200)은 기관(100) 상에 형성되고, 기관(100)과 접촉된다. 또한, 필러층(200)을 관통하는 형상으로 탄소나노튜브(300)가 제공된다. 상기 탄소나노튜브(300)의 말단은 필러층(200)의 표면으로부터 돌출된 상태로 제공된다.
- [0029] 또한, 상기 필러층(200)은 기관(100) 상으로부터 상부로 갈수록 세라믹 입자(221)의 농도가 증가하는 특징을 가진다. 즉, 기관(100)을 향할수록 금속 입자(211)의 농도가 세라믹 입자(221)의 농도에 비해 증가하며, 기관(100)으로부터 상부로 갈수록 금속 입자(211)의 농도는 세라믹 입자(221)의 농도에 비해 감소하는 특징을 가진다.
- [0030] 따라서, 상기 필러층(200)은 금속 입자(211)가 다수를 차지하고 세라믹 입자(221)에 비해 높은 농도로 형성된 접착층(210) 및 세라믹 입자(221)가 다수를 차지하고 높은 농도로 형성된 산화 차단층(220)으로 구성된다.
- [0031] 즉, 접착층(210)에서 기관(100)에 접하는 부위가 산화 차단층(220)과 접하는 부위보다 금속 입자(211)의 농도는 높은 값을 가진다. 또한, 접착층(210) 내에 풍부하게 분포된 금속 입자(211)는 탄소나노튜브(300)의 하부면과 전기적인 접촉을 수행하는데 사용되며, 소정의 용착에 의해 탄소나노튜브(300)와 견고한 접합을 형성한다.
- [0032] 또한, 산화 차단층(220)은 상부로 갈수록 세라믹 입자(221)의 농도는 증가한다. 산화 차단층(220)에서 풍부하게 분포된 세라믹 입자들(221)은 탄소나노튜브(300)와 약한 결합력을 가지므로 탄소나노튜브(300)의 활성화 공정에서 활성화를 용이하게 하며, 산소를 차단하는 기능을 수행한다. 또한, 세라믹 입자들(221)에 의해 탄소나노튜브(300)의 하부면과 접하는 금속 입자(211)의 산화는 방지된다.
- [0033] 상기 탄소나노튜브(300)는 단일벽 탄소나노튜브 또는 다중벽 탄소나노튜브일 수 있다.
- [0034] 탄소나노튜브(300)의 표면 상에는 보호층(310)이 형성된다. 상기 보호층(310)은 붕소(B) 또는 인(P)을 포함한다. 바람직하게 상기 보호층(310)은 탄소나노튜브(300)의 측면 상에 형성되며, 탄소나노튜브(300)의 측면의 탄소와 공유결합을 형성한다. 예컨대, C-O-B 결합 또는 C-O-P 결합이 형성되어 탄소나노튜브(300)의 측면은 보호된다. 실시의 형태에 따라서 상기 보호층(310)은 탄소나노튜브(300)의 말단부 상에도 형성될 수 있다.
- [0035] 도 2는 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 전자방출 소자의 제조방법을 설명하기 위한 흐름도이다.
- [0036] 도 2를 참조하면, 보호 용액이 준비된다(S100). 상기 보호 용액은 boron oxide(BO), ammonium pentaborate octahydrate(APO) 또는 tri-butyl phosphate(TBP)를 포함한다. BO와 APO는 고상으로 제공되고, TBP는 액상으로 제공된다. BO와 APB는 약 70℃ 이상에서 물에 용해되는 특성이 있으며 TBP는 상온에서 에탄올에 용해된다.
- [0037] 따라서, BO 또는 APB를 물에 용해하여 보호 용액을 형성할 수 있으며, TBP는 에탄올에 용해하여 보호 용액을 형성할 수 있다.
- [0038] 또한, 탄소나노튜브 페이스트가 형성된다(S200). 상기 탄소나노튜브 페이스트는 탄소나노튜브와 필러를 가진다. 필러는 금속 입자와 세라믹 입자들로 구성된다. 탄소나노튜브 페이스트를 만들기 위해 용매인 이소프로판올 등의 알코올류에 금속 입자와 세라믹 입자가 투입되고, 탄소나노튜브가 혼합되어 이소프로판올 용액이 형성된다.
- [0039] 이어서, 비드 밀링을 통해 필러 입자들 및 탄소나노튜브는 고르게 분쇄된다. 밀링이 수행된 이후, 이소프로판올은 제거되고 탄소나노튜브 페이스트가 형성된다.
- [0040] 이소프로판올의 제거는 필터링에 의해 수행되며, 탄소나노튜브는 소정의 점도를 가진 페이스트의 형태로 제조된다.
- [0041] 계속해서, 제조된 보호 용액과 탄소나노튜브 페이스트는 혼합되고, 1차 혼합물이 형성된다(S300).
- [0042] 또한, 형성된 1차 혼합물에 대한 처리를 통해 2차 혼합물이 형성된다(S400).
- [0043] 2차 혼합물의 형성을 위해 1차 혼합물은 가열되고, 보호 용액에 포함된 용매는 제거된다. 다만, 보호 용액에 포함된 용매가 완전히 제거되지 않은 상태에서 바인더와 조막제가 혼합된다. 조막제는 상기 보호 용액에 포함된 용매에 비해 높은 끓는점을 가질 것이 요구된다. 즉, 1차 혼합물에 대한 가열 공정에도 불구하고, 투입된 조막제는 열에 의해 휘발되지 않을 것이 요구된다. 따라서, 보호 용액의 용매를 제거하기 위한 가열 공정에서의 온도는 조막제의 끓는점 미만이고, 보호 용액의 용매의 끓는점 이상임이 바람직하다.
- [0044] 만일, 1차 혼합물에서 보호 용액에 포함된 용매가 완전히 제거된 상태에서 바인더 및 조막제가 혼합되는 경우, 탄소나노튜브 페이스트는 조막제 상에서 충분히 혼합되지 못하고 상호간에 응집 또는 엉김 현상이 발생된다.

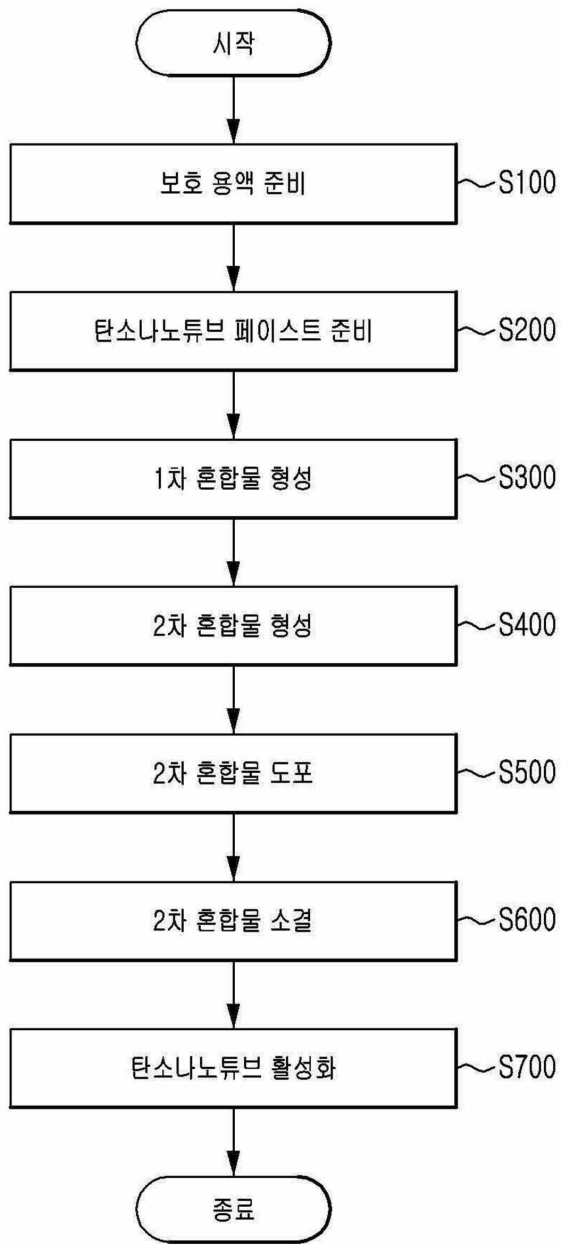
- [0045] 가열 공정에 의해 보호 용액의 용매가 제거되는 과정에 투입되는 바인더 및 조막제에 의해 탄소나노튜브 페이스트에 포함된 필러 및 탄소나노튜브들은 충분히 고르게 혼합된다. 가열 공정이 완료되면, 보호 용액의 용매는 완전히 제거되고, 조막제 내에 탄소나노튜브 및 필러가 고르게 분산된 2차 혼합물이 형성된다.
- [0046] 바인더는 에틸 셀룰로즈(ethyl cellulose)이며, 조막제는 텍사놀(texanol) 또는 테르피네올(terpineol)임이 바람직하다. 바인더와 조막제를 1차 혼합물에 투입할 때, 보호 용액에 포함된 용매는 완전히 제거된 상태가 아님이 바람직하다. 또한, 상기 조막제는 1차 혼합물에 포함된 용매보다 높은 끓는점을 가질 것이 요구된다. 즉, 조막제로 사용되는 텍사놀은 254℃의 끓는점을 가지고, 테르피네올은 219℃의 끓는점을 가지므로 가열 공정에서 보호 용액의 용매가 제거되더라도 조막제는 제거되지 않고, 탄소나노튜브와 필러가 고르게 분산되도록 한다.
- [0047] 만일, 바인더와 조막제를 1차 혼합물에 투입하기 전에 1차 혼합물에 포함된 용매가 완전히 제거될 경우, 탄소나노튜브와 필러가 재응집 또는 엉기는 현상을 일으킬 수 있다. 따라서, 바인더와 조막제가 투입되더라도 균일하게 분산된 용액을 얻을 수 없다. 즉, 1차 혼합물에서 용매가 잔류하는 상태에서 바인더와 조막제가 투입되고, 탄소나노튜브와 금속 입자 및 세라믹 입자는 고르게 분산된다. 또한, 조막제는 1차 혼합물에서의 용매에 비해 높은 끓는점을 가지므로 용매의 제거를 위한 가열에서도 조막제는 휘발되지 않는다.
- [0048] 따라서, 탄소나노튜브, 금속 입자 및 세라믹 입자들이 고르게 분산된 2차 혼합물이 형성된다.
- [0049] 이어서, 기관 등에 2차 혼합물을 도포한다(S500).
- [0050] 2차 혼합물의 도포시 조막제에 의해 2차 혼합물은 기관 상에 균일한 두께를 가지고 도포된다. 상기 조막제는 2차 혼합물의 도포시 막질의 유동성을 제공하여 탄소나노튜브를 포함하는 필름이 균일한 두께 및 고른 분산도를 가지도록 한다.
- [0051] 계속해서 조막제를 제거하기 위한 소결 공정이 실시된다(S600).
- [0052] 금속 입자가 막질의 하부에 주로 분포하고, 세라믹 입자가 막질의 상부에 주로 분포하도록 한다. 또한, 바인더에 의해 탄소나노튜브는 필러들 사이에 유입되고, 소결의 물리적 결합력을 가진다. 소결 공정에 의해 필러층을 형성하는 금속 입자 및 세라믹 입자는 열 에너지를 공급받고, 잔류하는 조막제에 의해 재배열이 수행된다. 즉, 금속 입자는 높은 밀도를 가지고, 세라믹 입자는 금속 입자에 비해 낮은 밀도를 가지므로 잔류하는 조막제 내에서 금속 입자는 필러층의 하부로 이동하고, 세라믹 입자는 상부로 이동한다. 이는 조막제가 가열 공정에 의해 완전히 제거될 때까지 수행된다.
- [0053] 특히 바인더가 투입된 상태에서 세라믹 입자와 금속 입자의 유동은 원활히 수행되지 않는다. 따라서, 통상의 휘발성 용매가 조막제로 투입되는 경우, 필러층을 구성하는 세라믹 입자와 금속 입자의 유동은 거의 미미하게 발생되며, 세라믹 입자와 금속 입자는 균일하게 필러층 내에서 분포한다.
- [0054] 그러나, 조막제를 구성하는 텍사놀 등은 높은 비등점을 가지므로 세라믹 입자와 금속 입자가 밀도에 따라 유동할 수 있는 에너지가 공급된다. 따라서, 조막제의 제거와 함께 필러층은 기관 상에 접하는 면으로부터 생성된 접합층과 산화 차단층으로 분리될 수 있다.
- [0055] 진술한 바대로 접합층에서 금속 입자는 세라믹 입자에 비해 높은 농도를 가지며, 기관에 접하는 면을 향해 그 농도가 증가한다. 또한, 산화 차단층에서 세라믹 입자는 금속 입자에 비해 높은 농도를 가지며, 기관과 대향하는 면을 향해 농도가 증가하는 프로파일일 가진다.
- [0056] 또한, 소결 공정을 통해 바인더는 제거되고, 잔류할 수 있는 조막제도 완전히 제거된다.
- [0057] 특히, 소결 공정에서 금속 입자는 표면에서 부분 용융되고, 금속 입자들은 표면들끼리 강하게 결합하며, 기관에 대해서도 높은 접착력을 가지게 된다. 또한, 탄소나노튜브도 금속 입자와 강한 접착력을 유지한다. 이를 통해 탄소나노튜브는 하부의 기관과 전기적으로 연결되며, 필러층의 접착층에 견고하게 고정될 수 있다.
- [0058] 또한, 접착층 상에는 산화 차단층이 형성된다. 소결 공정이 진행되더라도 산화 차단층은 세라믹 입자들로 구성되므로 세라믹 입자들의 표면에서의 부분 용융은 약하게 일어난다. 따라서, 산화 차단층을 구성하는 세라믹 입자들과 탄소나노튜브의 접합력은 금속 입자의 경우에 비해 약하다. 산화 차단층의 약한 접합력을 이용하여 탄소나노튜브에 대한 활성화 공정을 원활히 수행할 수 있다. 산화 차단층의 접합력이 너무 강해 필러층의 활성화가 제대로 안 되면 탄소나노튜브가 필러층 표면으로 돌출되기 어렵다. 따라서 탄소나노튜브의 표면 돌출을 유도하는 필러층의 활성화 공정이 원활히 수행되도록 산화 차단층의 접합력이 적절히 제어되어야 한다.
- [0059] 또한, 상기 소결 공정에서 보호 용액에 포함된 BO, APB 또는 TBP에 포함된 붕소 원자 또는 인 원자는 탄소나노

튜브의 탄소과 산소를 매개로 하여 강하게 결합된다. 즉, 탄소나노튜브의 표면 상에는 C-O-B 또는 C-O-P의 결합이 생성되며, 탄소나노튜브를 구성하는 탄소 원자와 강하게 공유결합된 보호층이 형성된다. 상기 보호층은 -O-B의 구성 또는 -O-P의 구성을 가진다.

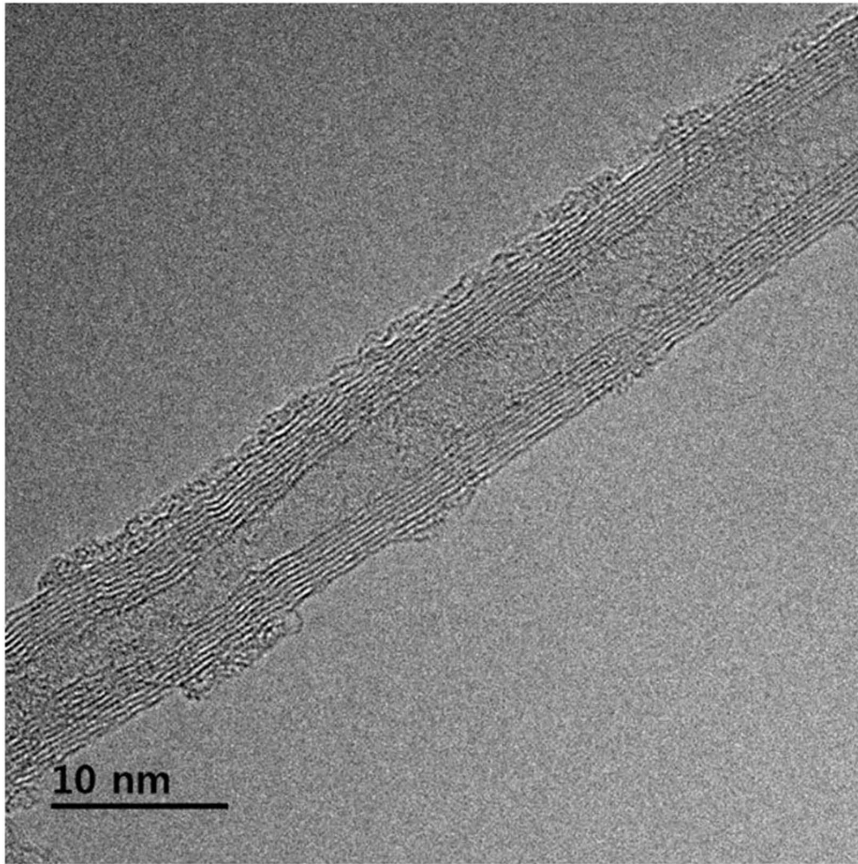
- [0060] 이후에는 보호층으로 표면 처리된 탄소나노튜브에 대한 활성화 공정이 수행된다(S700). 바람직하기로는 테이프를 소결 공정이 진행된 막질 상에 부착하고, 막질 상에 테이프를 제거하는 공정을 통해 표면 처리된 탄소나노튜브의 말단을 필터층의 표면으로부터 돌출시킨다.
- [0061] 상술한 과정을 통해 전자방출 소자가 제조된다. 제조된 전자방출 소자는 전자를 방출하는 탄소나노튜브의 표면에 보호층이 형성된다. 형성된 보호층은 고온 환경에서 탄소나노튜브의 산화를 방지하고, 안정적인 전자방출 동작을 수행하게 한다. 또한, 형성된 필터층은 금속 입자 및 세라믹 입자의 농도 구배에 따라 접착층과 산화 차단층으로 구분된다. 이를 통해 탄소나노튜브는 접착층에 견고히 부착된다. 또한, 산화 차단층은 필터층의 표면으로부터 소정 깊이까지 형성되고, 금속 입자의 산화를 차단한다. 이를 통해 금속 입자의 산화를 통해 탄소나노튜브가 전기적으로 접착층과 개방되는 현상을 방지한다.
- [0063] 제조예 1 : 보호층의 제조 및 보호층으로 표면 처리된 탄소나노튜브의 열적 안정성 평가
- [0064] Boron oxide(B_2O_3 , 99.98%, Sigma Aldrich), ammonium pentaborate octahydrate($(NH_4)_2B_{10}O_{16} \cdot 8H_2O$, 99%, Alfa Aesar), 및 tri-butyl phosphate($C_{12}H_{27}O_4P$, 98%, Alfa Aesar)가 각각 준비된다. 준비되는 BO, APO 및 TBP는 각각의 분자 내에 포함된 B 및 P의 몰비가 동일하도록 설정된다.
- [0065] 즉, BO는 0.5mmol의 농도, APO는 0.1mmol의 농도, TBP는 1mol의 농도를 가지도록 각각 용매에 용해된다. 고상의 BO와 APB는 70℃의 물에 용해되고, 액상의 TBP는 상온에서 에탄올에 용해된다. BO가 물에 용해된 상태를 제1 보호 용액, APO가 물에 용해된 상태를 제2 보호 용액, TBP가 에탄올에 용해된 상태를 제3 보호 용액이라 지칭한다.
- [0066] 각각의 보호 용액들에 외직경이 7nm이고, 길이가 10um 이상인 다중벽 탄소나노튜브 0.1g씩을 혼합한다. 이어서 200℃에서 용매들을 증발시킨 후, 435℃로 가열하여 보호 용액에 포함된 B 또는 P 원소를 탄소나노튜브의 표면에 결합시켜 보호층들을 형성한다.
- [0067] 도 3 내지 도 6은 본 발명의 제조예 1에 따라 탄소나노튜브 표면에 보호층이 형성된 양상을 도시한 TEM 이미지들이다.
- [0068] 도 3은 보호 용액에 투입되지 않은 상태의 탄소나노튜브를 도시하고, 도 4는 BO가 함유된 제1 보호 용액에 의해 처리된 탄소나노튜브를 도시하며, 도 5는 APB가 함유된 제2 보호 용액에 의해 처리된 탄소나노튜브를 도시하고, 도 6은 TBP가 함유된 제3 보호 용액에 의해 처리된 탄소나노튜브를 도시한다.
- [0069] 도 3에서 탄소나노튜브의 표면은 다른 막질이나 이물질이 함유되지 않은 상태로 나타나나, 도 4 및 도 5에서는 탄소와 -O-B가 결합하여 탄소나노튜브의 외벽을 코팅하고 있음(붉은 선으로 표시됨)을 알 수 있으며, 도 6에서도 탄소와 -O-P가 결합하여 탄소나노튜브의 외벽을 감싸고 있음을 알 수 있다.
- [0070] 도 7은 본 발명의 제조예 1에 따른 탄소나노튜브들의 열중량 측정 분석(Thermogravimetric analysis)을 도시한 그래프이다.
- [0071] 도 7을 참조하면, 보호층으로 표면 처리된 탄소나노튜브들은 상온에서 900℃까지 온도가 상승하며, 분당 5℃로 가열된다. 표면 처리되지 않은 탄소나노튜브는 571℃에서 탄소의 표면 산화가 발생되나, B 또는 P로 표면처리된 탄소나노튜브는 600℃ 이상에서 표면 산화가 발생됨을 알 수 있다. 특히, 보호층을 형성하기 위한 보호 용액의 농도를 상승시킬 경우, 표면 산화의 온도는 더욱 상승할 수 있다.
- [0072] 따라서, 보호층으로 표면 처리된 탄소나노튜브는 뛰어난 열적 안정성을 가지고 있음을 알 수 있다.
- [0073] 도 8은 본 발명의 제1 제조예에 따른 탄소나노튜브들에 관한 FT-IR 특성 그래프이다.
- [0074] 도 8을 참조하면 BO 및 APB로 표면 처리되고 보호층이 형성된 탄소나노튜브는 B-O의 피크가 관찰된다. 또한, TBP로 표면 처리되고 보호층이 형성된 탄소나노튜브는 P-O의 피크가 관찰된다. 이를 통해 BO 또는 APB로 표면 처리되는 경우, 보호층에는 B-O가 포함되고, 이는 탄소나노튜브의 표면의 탄소와 결합하여 C-O-B 결합을 형성함을 알 수 있다. 또한, 탄소나노튜브가 TBP로 표면 처리되고, 보호층이 형성되는 경우, 보호층에는 P-O가 포함되고, 이는 탄소나노튜브 표면의 탄소와 결합하여 C-O-P 결합을 형성함을 알 수 있다.

- [0076] 제조예 2 : 전자 방출 소자의 제조 및 열적 안정성의 평가
- [0077] 상기 제조예 1에 의해 제조된 제1 보호 용액, 제2 보호 용액 및 제3 보호 용액이 준비된다. 제1 보호 용액은 물과 BO로 구성되고, 제2 보호 용액은 물과 APO로 구성되며, 제3 보호 용액은 에탄올과 TBP로 구성된다. 제1 보호 용액은 BO가 6mmol의 농도를 가지며, 제2 보호용액은 APO가 1.2mmol의 농도를 가진다. 또한, 제3 보호용액은 TBP가 12mmol의 농도를 가지도록 준비된다.
- [0078] 또한, 탄소나노튜브 페이스트가 준비된다. 탄소나노튜브 페이스트의 형성을 위해 다중벽 탄소나노튜브와 필러가 혼합된다. 필러는 Ni 입자와 TiO₂ 입자를 포함한다. 먼저, 다중벽 탄소나노튜브, Ni 입자 및 TiO₂ 입자가 혼합되고, 이소프로판올이 투입된 상황에서 고에너지 비드 밀링이 수행된다. 비드로는 지르코니아 비드가 사용된다. 비드 밀링은 1 mm 직경의 지르코니아 비드들이 이용되고, 2000rpm의 속도로 3시간 진행된다. 비드 밀링이 진행되는 중에 다중벽 탄소나노튜브가 추가로 투입될 수 있다.
- [0079] 비드 밀링이 수행된 혼합물은 이소프로판올에 대한 필터링을 통해 탄소나노튜브 페이스트로 형성된다. 형성된 탄소나노튜브 페이스트는 이소프로판올이 잔류할 수 있으며, 소정의 점도를 가진다.
- [0080] 이어서, 보호 용액과 탄소나노튜브 페이스트가 혼합된 제1 용액이 형성된다.
- [0081] 제1 용액에 대한 가열 공정이 수행되어 보호 용액의 용매에 대한 제거공정이 실시된다. 보호 용액의 용매의 제거를 위한 가열 공정은 130℃에서 실시된다. 또한, 가열 공정을 통한 보호 용액의 용매는 완전히 제거되지 않도록 함이 바람직하다. 즉, 보호 용액의 용매가 잔류하는 상태에서 바인더와 조막제가 혼합된다. 사용되는 바인더는 ethyl cellulose이며, 조막제는 텍사놀이 사용된다. 이는 탄소나노튜브 및 필러의 재응집 또는 엉킴 현상을 방지하기 위한 것으로 보호 용액의 용매가 완전히 제거되기 이전에 바인더와 조막제가 투입된다. 이를 통해 보호 용액의 용매가 완전히 제거되고, 조막제인 텍사놀 상에 탄소나노튜브 및 필러가 균일하게 혼합된 제2 용액을 얻을 수 있다.
- [0082] 제2 용액은 고농도로 도핑된 실리콘 웨이퍼 상에 스크린 프린팅된다. 마지막으로 435℃에서 소결 공정을 실시하여 ethyl cellulose와 텍사놀을 제거한다. 이를 통해 보호 용액에 포함된 B 또는 P는 탄소나노튜브의 외벽에 결합되고, Ni 입자는 부분 용융을 통해 상호간에 높은 결합력을 가진다.
- [0083] 또한, 소결 공정이 진행된 후, 테이프를 이용한 활성화를 통해 탄소나노튜브들을 필러층의 표면으로부터 돌출시킨다.
- [0084] 마지막으로 도전성의 SUS를 반대 전극을 이용하여 전자방출 소자를 제조한다. 반대 전극인 SUS와 대향하는 실리콘 기판 사이의 거리는 500um이며, 고진공 상태($\sim 10^{-7}$ torr)에서 전류-전압 특성이 측정된다.
- [0085] 도 9는 본 발명의 제조예 2에 따라 제조된 전자방출 소자의 전류-전압 특성을 도시한 그래프이다.
- [0086] 도 9를 참조하면, 4개의 샘플에 대한 전류-전압 특성이 도시된다. □ 그래프는 보호 용액으로 표면처리되지 않은 전자방출 소자의 특성을 도시한 것이며, △ 그래프는 BO를 포함하는 제1 보호 용액으로 표면 처리된 전자방출 소자의 특성을 도시한 것이고, ○ 그래프는 APB를 포함하는 제2 보호 용액으로 표면 처리된 전자방출 소자의 특성을 도시한 것이며, ☆ 그래프는 TBP를 포함하는 제3 보호 용액으로 표면 처리된 전자방출 소자의 특성을 도시한 그래프이다.
- [0087] 또한, 좌측의 그래프는 고진공 상태에서의 전류-전압 특성이며, 우측의 그래프는 고진공 상태에서 835℃로 열처리된 이후의 전류-전압 특성을 도시한 그래프이다.
- [0088] 고진공 상태에서 고온으로 열처리되면, 진공 챔버 내에 잔류하는 산소에 의해 탄소나노튜브는 산화된다. 따라서, 열처리 후에는 소정의 전류를 방출하기 위한 문턱전압은 상승한다. 다만, B 또는 P로 표면 처리된 샘플들은 표면 처리되지 않은 샘플에 비해 문턱전압의 상승의 정도는 낮은 것으로 나타난다. 이를 통해 표면 처리된 탄소나노튜브가 높은 열적 안정성을 확보하고 있음을 알 수 있다.
- [0089] 도 10은 본 발명의 제조예 2에 따라 제조된 전자방출 소자의 전류-전압 특성의 신뢰성을 도시한 그래프이다.
- [0090] 도 10을 참조하면, 상기 도 9와 동일하게 고진공 상태에서 830℃로 가열된 전자방출 소자의 전자방출 수명 특성이 개시된다. 각각의 전자방출 소자의 전자방출량에 따른 전류는 5mA로 설정된다. 또한, 표면 처리가 되지 않은 전자방출 소자는 "additive"로 표시되고, BO로 표면 처리된 샘플은 "BO"로 표시되며, APB로 표면 처리된 샘플은 "APB"로 표시되고, TBP로 표면 처리된 샘플은 "TBP"로 표시된다.

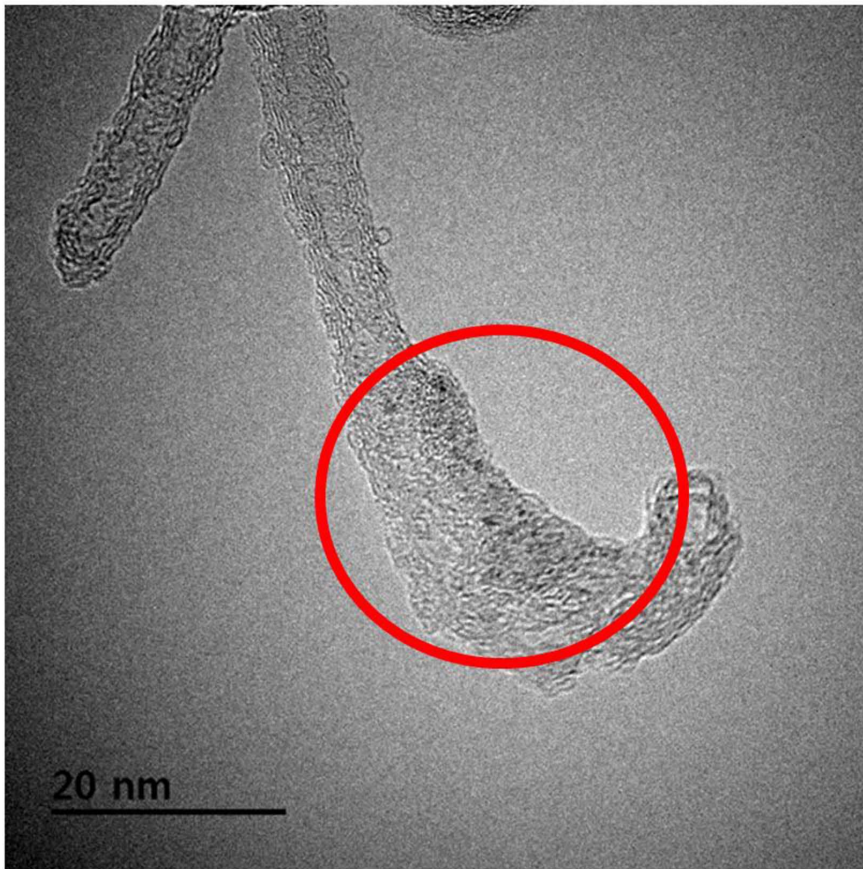
도면2



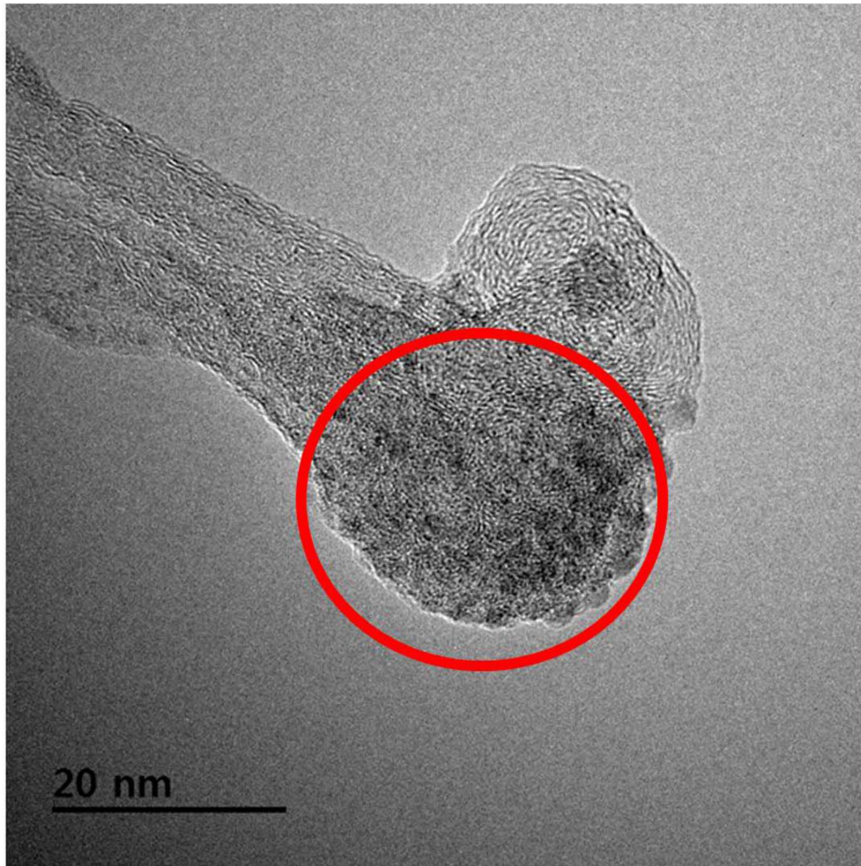
도면3



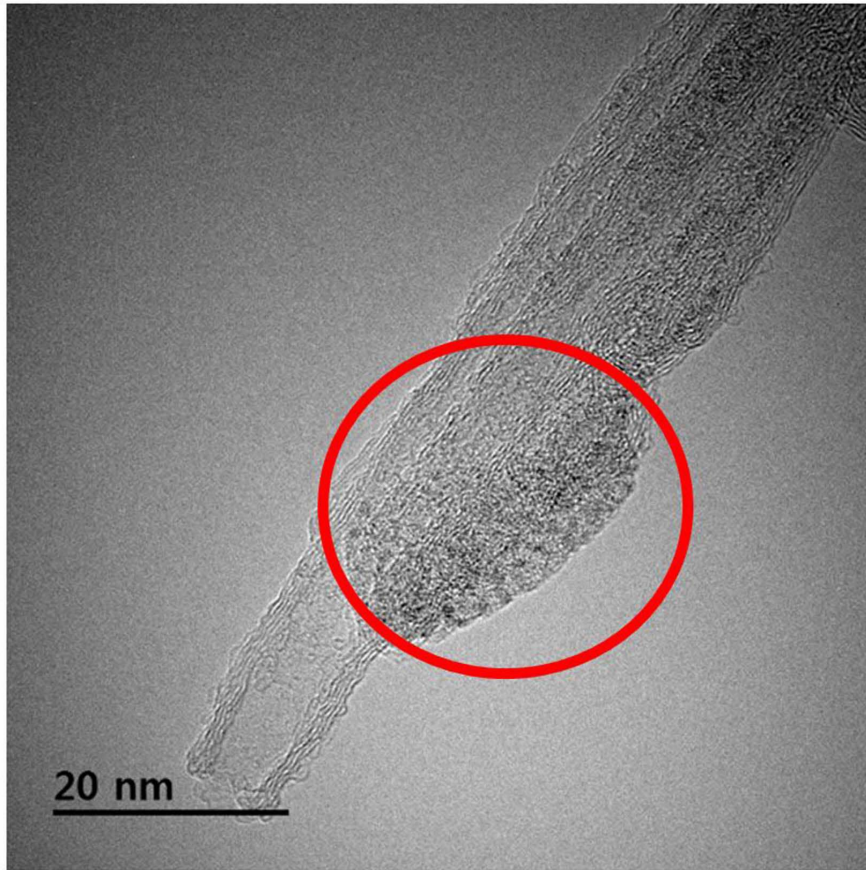
도면4



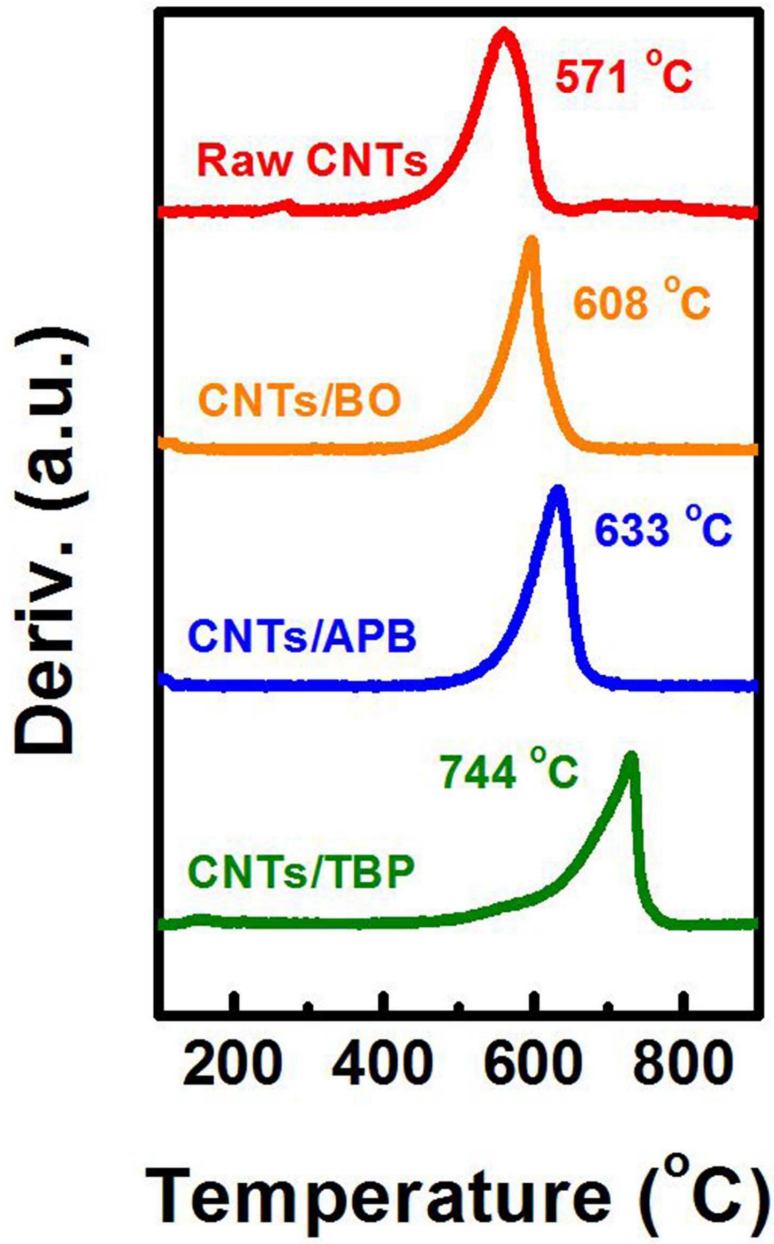
도면5



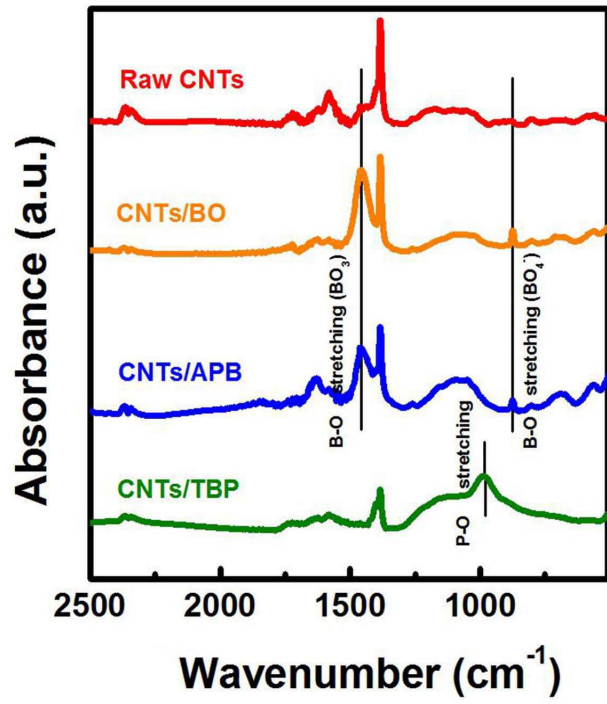
도면6



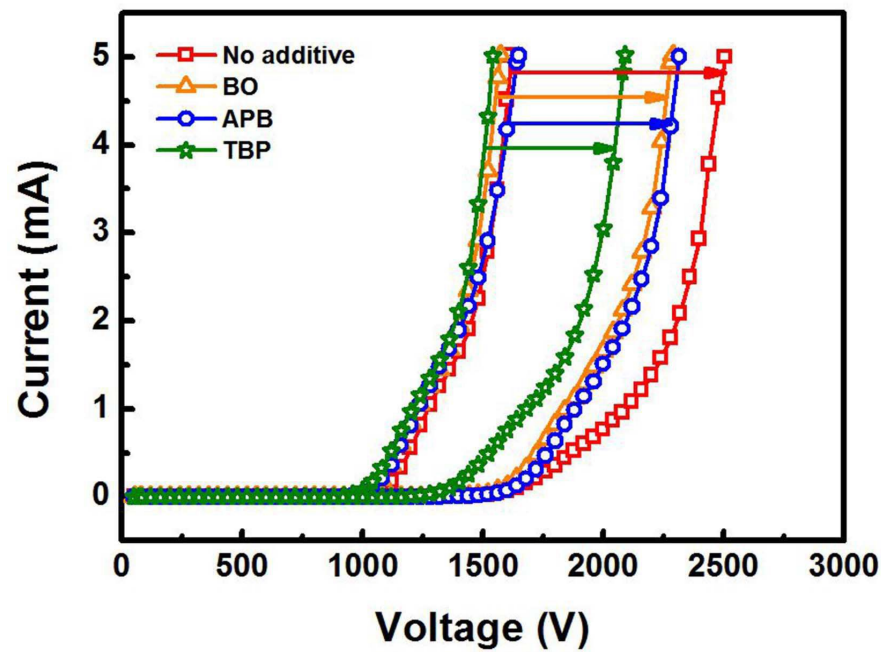
도면7



도면8



도면9



도면10

