



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년07월02일  
(11) 등록번호 10-1281168  
(24) 등록일자 2013년06월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
H01J 1/304 (2006.01) H01J 9/02 (2006.01)  
C01B 31/02 (2006.01)  
(21) 출원번호 10-2007-0001703  
(22) 출원일자 2007년01월05일  
심사청구일자 2012년01월03일  
(65) 공개번호 10-2008-0064612  
(43) 공개일자 2008년07월09일  
(56) 선행기술조사문헌  
JP2006315920 A  
KR1020060108165 A

(73) 특허권자  
삼성전자주식회사  
경기도 수원시 영통구 삼성로 129 (매탄동)  
(72) 발명자  
민요셉  
경기도 용인시 기흥구 덕영대로2077번길 8, 104동  
1506호 (영덕동, 두진아파트)  
배은주  
경기도 용인시 기흥구 덕영대로2077번길 8, 104동  
1506호 (영덕동, 두진아파트)  
박완준  
서울 강남구 대치동 청실아파트 19-408  
(74) 대리인  
리앤목특허법인

전체 청구항 수 : 총 20 항

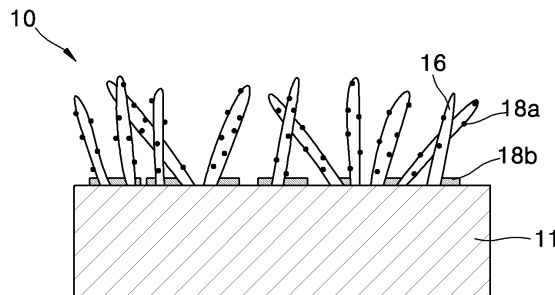
심사관 : 최진호

(54) 발명의 명칭 전계 방출 전극, 이의 제조 방법 및 이를 구비한 전계 방출소자

(57) 요약

본 발명은 기판, 상기 기판 상에 형성된 탄소나노튜브 및 상기 기판 표면의 일부 이상을 덮는 도전층을 포함하고, 상기 탄소나노튜브의 외벽에 도전성 나노 입자가 부착된 전계 방출 전극에 관한 것이다. 또한, 상기 전계 방출 전극의 제조 방법 및 이를 구비한 전계 방출 소자에 관한 것이다.

대표도 - 도1



## 특허청구의 범위

### 청구항 1

기관;

상기 기관 상에 형성된 탄소나노튜브; 및

상기 기관 표면의 일부 이상을 덮는 도전층;

을 포함하고,

상기 탄소나노튜브의 외벽에 도전성 나노 입자가 부착되어 있고,

상기 도전성 나노 입자와 상기 도전층을 이루는 물질이 서로 동일한, 전계 방출 전극.

### 청구항 2

제1항에 있어서,

상기 탄소나노튜브는 상기 기관 상부에 직접 성장한 것을 특징으로 하는 전계 방출 전극.

### 청구항 3

제1항에 있어서,

상기 탄소나노튜브가 H<sub>2</sub>O 플라즈마를 이용한 화학기상증착법을 이용하여 형성된 것을 특징으로 하는 전계 방출 전극.

### 청구항 4

제1항에 있어서,

상기 탄소나노튜브가 단일벽 탄소나노튜브인 것을 특징으로 하는 전계 방출 전극.

### 청구항 5

제1항에 있어서,

상기 도전성 나노 입자가 상기 탄소나노튜브 외벽의 결함(defect)에 부착된 것을 특징으로 하는 전계 방출 전극.

### 청구항 6

제1항에 있어서,

상기 도전성 나노 입자가 금속 산화물 및 금속으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상인 것을 특징으로 하는 전계 방출 전극.

### 청구항 7

제1항에 있어서,

상기 도전성 나노 입자가 ZnO, ZnO:Al, SnO<sub>2</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>, MgIn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, ZnSnO<sub>3</sub>, GaInO<sub>3</sub>, Zn<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, In<sub>4</sub>Sn<sub>3</sub>O<sub>12</sub>, Pt, Ru, Ir 및 Al으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상인 것을 특징으로 하는 전계 방출 전극.

### 청구항 8

제1항에 있어서,

상기 도전층은, 상기 기관 표면 중 상기 탄소나노튜브가 형성된 영역을 제외한 영역의 일부 이상을 덮는 것을 특징으로 하는 전계 방출 전극.

### 청구항 9

삭제

#### 청구항 10

제1항에 있어서,

상기 도전성 나노 입자의 부착과 상기 도전층의 형성이 원자층 증착법에 이루어진 것을 특징으로 하는 전계 방출 전극.

#### 청구항 11

제1항에 있어서,

상기 도전층이 금속 산화물 및 금속으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상을 포함한 것을 특징으로 하는 전계 방출 전극.

#### 청구항 12

제1항에 있어서,

상기 도전층이 ZnO, ZnO:Al, SnO<sub>2</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>, MgIn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, ZnSnO<sub>3</sub>, GaInO<sub>3</sub>, Zn<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, In<sub>4</sub>Sn<sub>3</sub>O<sub>12</sub>, Pt, Ru, Ir 및 Al으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상인 것을 특징으로 하는 전계 방출 전극.

#### 청구항 13

제1항에 있어서,

상기 기판 상부에 탄소나노튜브 성장 촉진용 촉매가 더 존재하는 것을 특징으로 하는 전계 방출 전극.

#### 청구항 14

제13항에 있어서,

상기 촉매가 Fe, Co, Ni 및 이들의 합금으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상인 것을 특징으로 하는 전계 방출 전극.

#### 청구항 15

제1항에 있어서,

상기 기판이 유리 또는 반도체 기판인 것을 특징으로 하는 전계 방출 전극.

#### 청구항 16

기판 상에 탄소나노튜브를 형성하는 제1단계; 및

상기 기판 표면의 일부 이상에 도전층을 형성하면서, 동시에 상기 탄소나노튜브의 외벽에 도전성 나노 입자를 부착시키는 제2단계;

를 포함하고, 상기 도전성 나노 입자와 상기 도전층을 이루는 물질이 서로 동일한, 전계 방출 전극의 제조 방법.

#### 청구항 17

제16항에 있어서,

상기 제1단계를 H<sub>2</sub>O 플라즈마를 이용한 화학기상증착법을 이용하여 수행하는 것을 특징으로 하는 전계 방출 전극의 제조 방법.

#### 청구항 18

제17항에 있어서,

상기 H<sub>2</sub>O 플라즈마를 이용한 화학기상증착법이,

- a) 진공챔버를 준비하는 단계;
  - b) 상기 진공챔버 내에 기관을 장착하는 단계;
  - c) H<sub>2</sub>O를 기상화(vaporization)하여 상기 진공챔버 내에 공급하는 단계;
  - d) 상기 진공챔버 내에 H<sub>2</sub>O 플라즈마 방전을 발생시키는 단계; 및
  - e) 상기 진공챔버 내에 소스 가스를 공급하여 상기 H<sub>2</sub>O 플라즈마 분위기 하에서 상기 기관 상부에 탄소나노튜브를 성장시키는 단계;
- 를 포함하는 것을 특징으로 하는 전계 방출 전극의 제조 방법.

**청구항 19**

제17항에 있어서,

상기 탄소나노튜브가 500℃ 이하의 온도 범위 내에서 성장하는 것을 특징으로 하는 전계 방출 전극의 제조 방법.

**청구항 20**

제16항에 있어서,

상기 제2단계를 원자층 증착법을 이용하여 수행하는 것을 특징으로 하는 전계 방출 전극의 제조 방법.

**청구항 21**

제1항 내지 제15항 중 어느 한 항의 전계 방출 전극을 포함한 전계 방출 소자.

**명세서**

**발명의 상세한 설명**

**발명의 목적**

**발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술**

- [0012] 본 발명은, 탄소나노튜브를 에미터로서 이용한 전계 방출 전극, 이의 제조 방법 및 이를 포함한 전계 방출 소자에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 도전성 나노 입자가 탄소나노튜브 외벽에 부착되어 있으며, 도전층을 포함한 전계 방출 전극, 이의 제조 방법 및 이를 포함한 전계 방출 소자에 관한 것이다. 상기 전계 방출 전극의 탄소나노튜브는 고수명을 가질 수 있는 바, 이를 이용하면 고품질의 전계 방출 소자를 얻을 수 있다.
- [0013] 최근 디스플레이 기술이 발달함에 따라, 전통적인 음극선관(CRT: Cathod Ray Tube) 대신 평판 표시 장치(Flat Panel Display)가 널리 보급되고 있다. 이러한 평판 표시장치로는 액정 디스플레이와 플라즈마 디스플레이 패널이 대표적인데, 최근에는 탄소나노튜브를 이용한 전계 방출 디스플레이가 개발되고 있다. 전계 방출 디스플레이는 음극선의 장점인 높은 밝기와 넓은 시야각은 물론 LCD의 장점인 얇고 가벼운 특성까지 동시에 갖춰 차세대 디스플레이로 기대되고 있다.
- [0014] 이러한 전계 방출 디스플레이는 캐소드로부터 방출된 전자가 애노드 측의 형광체층과 충돌하게 되면, 형광체가 여기됨으로써 특정 색상의 빛이 발광하게 된다. 하지만 전계 방출 디스플레이는 음극선관과는 달리 전자 방출원이 냉음극(cold cathod) 물질로 이루어져 있다는 점에서 차이가 있다.
- [0015] 이러한 전계 방출 디스플레이의 전자 방출원인 에미터로 주로 사용되는 것이 탄소나노튜브이다. 그 중에서도 단일벽 탄소나노튜브는 다중벽 탄소나노튜브와 비교하여 직경이 작아 저전압에서 전자를 방출할 수 있는 장점이 있어 전계 방출 전극의 에미터로서 주목 받고 있다.
- [0016] 탄소나노튜브를 이용한 전계 방출 전극은 예를 들면, 미국특허 제6,057,637호에 개시되어 있다. 이에 따르면, 탄소나노튜브를 포함한 페이스트(paste)를 기관 상에 도포한 후, 이를 열처리함으로써 전자 방출원을 형성한다.

그러나, 상기 페이스트에 포함되어 있던 각종 유기물(예를 들면, 용매, 바인더 등)이 열처리 후 잔탄으로서 남아, 소자 수명 등을 단축시키는 문제점이 있다.

[0017] 한편, 탄소나노튜브는 탄소나노튜브를 이루는 탄소 간 결합인  $sp^2$  결합의 손상 등에 기인하는 결함(defect)을 필연적으로 갖는다. 이러한 결함은 탄소나노튜브 수명 저하의 원인이 될 수 있는 바, 이의 개선이 필요하다.

**발명이 이루고자 하는 기술적 과제**

[0018] 전술한 바와 같은 문제점을 해결하기 위하여, 고수명을 갖는 탄소나노튜브를 포함한 전계 방출 전극, 이의 제조 방법 및 이를 구비한 전계 방출 소자를 제공하는 것을 목적으로 한다.

**발명의 구성 및 작용**

[0019] 전술한 바와 같은 본 발명의 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은, 기판, 상기 기판 상에 형성된 탄소나노튜브 및 상기 기판 표면의 일부 이상을 덮는 도전층을 포함하고, 상기 탄소나노튜브의 외벽에 도전성 나노 입자가 부착된 전계 방출 전극을 제공한다.

[0020] 상기 탄소나노튜브는 상기 기판 상부에 직접 성장한 것일 수 있으며,  $H_2O$  플라즈마를 이용한 화학기상증착법을 이용하여 형성될 수 있다.

[0021] 상기 기판 상부에는 탄소나노튜브 성장 촉진용 촉매가 더 존재할 수 있다.

[0022] 상기 도전층의 형성 및 도전성 나노 입자의 부착은 원자층 증착법(ALD)을 이용하여 수행된 것일 수 있다.

[0023] 전술한 바와 같은 본 발명의 다른 목적을 이루기 위하여, 본 발명은,

[0024] 기판 상에 탄소나노튜브를 형성하는 제1단계 및 상기 기판 표면의 일부 이상에 도전층을 형성하면서, 동시에 상기 탄소나노튜브의 외벽에 도전성 나노 입자를 부착시키는 제2단계를 포함하는 전계 방출 전극의 제조 방법을 제공한다.

[0025] 전술한 바와 같은 본 발명의 또 다른 목적을 이루기 위하여, 본 발명은, 전술한 바와 같은 전계 방출 전극을 구비한 전계 방출 소자를 제공한다.

[0026] 상기 전계 방출 전극의 탄소나노튜브는 고수명을 가질 있는 바, 이를 이용하면 고품질의 전계 방출 소자를 얻을 수 있다.

[0027] 이하, 본 발명을 보다 상세히 살펴보기로 한다.

[0028] 도 1은 본 발명을 따르는 전계 방출 전극의 일 구현예를 개략적으로 도시한 단면도이다.

[0029] 도 1에 도시된 전계 방출 전극(10)은 기판(11), 상기 기판(11) 상에 형성된 탄소나노튜브(16) 및 상기 기판(11) 표면의 일부 이상을 덮는 도전층(18b)을 구비하며, 상기 탄소나노튜브 (16)의 외벽에는 도전성 나노 입자(18a)가 부착되어 있다.

[0030] 상기 기판(11)으로는 통상의 전계 방출 전극의 지지체로 사용될 수 있는 유리 또는 반도체 기판을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0031] 상기 기판(11) 상에는 탄소나노튜브(16)가 형성되어 있다. 상기 탄소나노튜브(16)는 상기 기판(11) 상부에 직접 성장된 것으로서, 이러한 탄소나노튜브(16)를 기판(11) 상부에 형성하는 방법은 공지된 다양한 방법을 이용할 수 있다. 또는, 상기 탄소나노튜브(16)를 기판(11) 상부에 형성하는 방법으로서,  $H_2O$  플라즈마를 이용한 화학기상증착법(CVD)을 이용할 수도 있다. 상기  $H_2O$  플라즈마를 이용한 화학기상증착법에 대한 상세한 설명은 후술하기로 한다.

[0032] 상기 탄소나노튜브(16)는 다중벽 탄소나노튜브 또는 단일벽 탄소나노튜브일 수 있다. 상기 탄소나노튜브(16)의 직경은 예를 들면, 5nm 이하, 바람직하게는 0.001nm 내지 5nm, 보다 바람직하게는 0.001nm 내지 3nm일 수 있으며, 길이는 예를 들면, 수백 nm일 수 있어, 가로세로비(aspect ratio)가 매우 높다. 상기 탄소나노튜브(16)은 보다 작은 직경을 가질 수 있는 단일벽 탄소나노튜브인 것이 바람직하다.

- [0033] 상기 탄소나노튜브 (16)의 외벽에는 도전성 나노 입자(18a)가 부착되어 있다.
- [0034] 바람직하게, 상기 탄소나노튜브 (16) 외벽 중 결함(defect)에 상기 도전성 나노 입자(18a)가 부착될 수 있다. 이로써, 탄소나노튜브(16)의 수명 단축의 원인이 될 수 있는 결함에서 도전성 나노 입자에 의한 추가적인 전계 방출이 이루어 질 수 있어, 탄소나노튜브(16)의 수명 특성이 개선될 수 있다.
- [0035] 상기 도전성 나노 입자(18a)는 탄소나노튜브 (16) 외벽에 부착될 수 있으며, 전계 방출에 기여할 수 있는 물질이라면 특별히 제한되지 않는다. 예를 들어, 상기 도전성 나노 입자(18a)는 금속 산화물 또는 금속일 수 있다. 이들 중 2 이상의 조합(예를 들면, 합금)도 가능하다. 보다 구체적으로, 상기 도전성 나노 입자(18a)는 ZnO, ZnO:Al, SnO<sub>2</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>, MgIn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, ZnSnO<sub>3</sub>, GaInO<sub>3</sub>, Zn<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, In<sub>4</sub>Sn<sub>3</sub>O<sub>12</sub>, Pt, Ru, Ir 및 Al으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0036] 상기 도전성 나노 입자(18a)의 평균 입경은 수 nm일 수 있다. 이 때, 탄소나노튜브 (16)의 평균 입경보다 크지 않는 것이 바람직하다. 예를 들면, 상기 도전성 나노 입자(18a)의 평균 입경은 10nm 이하, 바람직하게는 5nm 이하일 수 있다.
- [0037] 상기 도전층(18b)은 기판(11) 표면의 일부 이상을 덮고 있다. 보다 구체적으로, 상기 도전층(18b)은 기판(11) 표면 중, 탄소나노튜브(16)가 형성된 영역을 제외한 영역의 일부 이상을 덮도록 구비될 수 있다. 이는 기판(11) 상부에 탄소나노튜브(16)가 먼저 형성된 다음, 도전층(18b)이 형성되기 때문이다.
- [0038] 상기 도전층(18b)을 이루는 물질과 탄소나노튜브 (16)의 외벽에 부착된 도전성 나노 입자(18a)는 동일한 물질일 수 있다. 예를 들면, 원자층 증착법을 이용하면, 상기 도전층(18b)의 형성과 도전성 나노 입자(18a)의 부착을 동시에 진행할 수 있는데, 이 때, 도전층(18b)을 이루는 물질과 도전성 나노 입자(18b)를 이루는 물질이 동일할 수 있다. 상기 원자층 증착법에 대한 상세한 설명은 후술하기로 한다.
- [0039] 상기 도전층(18b)은 전계 방출 전극(10)이 전계 방출 소자에 구비될 경우, 캐소드로서의 역할을 할 수 있다. 이러한 점을 고려해 볼 때, 상기 도전층(18b)의 비저항은 10<sup>2</sup> Ωcm 이하, 바람직하게는 1x10<sup>-4</sup> Ωcm 내지 1x10<sup>-2</sup> Ωcm 일 수 있다.
- [0040] 한편, 상기 도전층(18b)은 금속 산화물 및 금속으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상을 포함할 수 있다. 이 중, 2 이상의 조합(예를 들면, 합금)도 가능하다. 보다 구체적으로, ZnO, ZnO:Al, SnO<sub>2</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>, MgIn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, ZnSnO<sub>3</sub>, GaInO<sub>3</sub>, Zn<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, In<sub>4</sub>Sn<sub>3</sub>O<sub>12</sub>, Pt, Ru, Ir 및 Al으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상을 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0041] 예를 들면, 상기 도전층(18b)은 ZnO로 이루어질 수 있는데, ZnO 단결정은 상온에서 n형 반도체이고, 산소 결함, 격자간(interstitial) Zn, 또는 수소와 같은 점결함으로 인해 비저항이 약 10<sup>2</sup> Ωcm 정도일 수 있다. 상기 도전층(18b)이 ZnO로 이루어질 경우, ZnO 도전층의 비저항은 1 x 10<sup>-5</sup> Ωcm 내지 10<sup>2</sup> Ωcm의 범위를 가질 수 있다.
- [0042] 상기 도전층(18b)의 두께는 1nm 내지 1000nm, 바람직하게는, 1nm 내지 50nm일 수 있다. 상기 도전층(18b)의 두께를 전술한 바와 같은 범위로 조절할 경우, 상기 도전층(18b)와 함께 형성되는 도전성 나노 입자(18a)의 크기를 적절히 조절할 수 있다.
- [0043] 도 2는 본 발명을 따르는 전계 방출 전극의 다른 일 구현예를 개략적으로 도시한 것이다.
- [0044] 도 2의 전계 방출 전극(10)은 기판(11), 기판(11) 상부에 형성된 탄소나노튜브(16) 및 도전층(18b)을 구비하며, 상기 탄소나노튜브 (16)의 외벽에는 도전성 나노 입자(18a)가 부착되어 있다. 이 때, 도전층(18b)은 기판(11) 표면 중 탄소나노튜브 (16)가 형성된 영역을 제외한 모든 영역에 덮도록 구비되어 있다. 도 2 중, 기판(11), 탄소나노튜브 (16), 도전성 나노 입자(18a) 및 도전층(18b)에 대한 상세한 설명은 전술한 바를 참조한다.
- [0045] 도 3은 본 발명을 따르는 전계 방출 전극의 또 다른 일 구현예를 개략적으로 도시한 것이다.
- [0046] 도 3의 전계 방출 전극(10)은 기판(11), 기판(11) 상부에 형성된 탄소나노튜브(16) 및 도전층(18b)을 구비하고, 상기 탄소나노튜브(16)의 외벽에는 도전성 나노 입자(18a)가 부착되어 있다. 이 때, 상기 기판(11) 상부에 탄소나노튜브 성장 촉진용 촉매(14)가 박막 형태로 존재할 수 있다.
- [0047] 상기 탄소나노튜브 성장 촉진용 촉매(14)는 탄소나노튜브(16)의 성장을 촉진하는 촉매로서, 예를 들면, Fe, Co, Ni 또는 이들의 합금 등으로 이루어질 수 있으나, 이에 한정되지 않는다. 상기 탄소나노튜브 성장 촉진용 촉매

(14)를 박막 형태로 기판(11) 상부에 형성하기 위하여, 예를 들면, 화학기상증착법, 스퍼터링법, 스핀 코팅법, 원자층 증착법 등이 이용될 수 있다.

[0048] 도 3 중, 기판(11), 탄소나노튜브 (16), 도전성 나노 입자(18a) 및 도전층(18b)에 대한 상세한 설명은 전술한 바를 참조한다.

[0049] 도 4는 본 발명을 따르는 전계 방출 전극의 또 다른 일 구현예를 개략적으로 도시한 것이다. 도 4에 도시된 전계 방출 전극(10) 중 탄소나노튜브 성장 촉진용 촉매(14)는 기판(11) 상부에 입자 형태로 부착되어 있다. 도 4 중, 기판(11), 탄소나노튜브 (16), 도전성 나노 입자(18a), 도전층(18b), 탄소나노튜브 성장 촉진용 촉매(14)에 대한 상세한 설명은 전술한 바를 참조한다.

[0050] 도 5a 및 5b는 본 발명을 따르는 전계 방출 전극의 제조 방법의 일 구현예를 설명하는 도면이다.

[0051] 먼저, 도 5a에서와 같이 기판(21) 상부에 탄소나노튜브(26)를 형성한다. 이 때, 기판(20) 상부에 탄소나노튜브(26)를 직접 성장시키는 종래의 공지된 모든 방법을 이용할 수 있다. 또는, H<sub>2</sub>O 플라즈마를 이용한 화학기상증착법(CVD)을 이용할 수도 있다. 한편, 도 5a에는 도시하지 않았으나, 탄소나노튜브(26)를 형성하기 전, 기판(21) 상부에 전술한 바와 같은 탄소나노튜브 성장 촉진용 촉매의 박막을 형성하거나, 탄소나노튜브 성장 촉진용 촉매 입자를 부착시킬 수 있음은 물론이다.

[0052] 상기 기판 상에 탄소나노튜브를 형성하는 방법의 일 구현예로서, H<sub>2</sub>O 플라즈마를 이용하는 화학기상증착법은, a) 진공챔버를 준비하는 단계, b) 상기 진공챔버 내에 기판을 장착시키는 단계, c) H<sub>2</sub>O를 기상화(vaporization)하여 상기 진공챔버 내에 공급하는 단계, d) 상기 진공챔버 내에 H<sub>2</sub>O 플라즈마 방전을 발생시키는 단계 및 e) 상기 진공챔버 내에 소스가스를 공급하여 상기 H<sub>2</sub>O 플라즈마 분위기에서 상기 기판 위에 탄소나노튜브를 성장시키는 단계를 포함할 수 있다.

[0053] 전술한 바와 같은 H<sub>2</sub>O 플라즈마를 이용한 CVD 장비로서, 리모트 PECVD(remote plasma enhanced chemical vapor depositoin)를 이용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 일반적으로 플라즈마 CVD(chemical vapor deposition) 장비에서 방전을 일으키는 전원은 직류(DC) 또는 고주파 전원의 두 가지로 구분되며, 고주파 전원으로는 RF(13.56 MHz)와 Microwave(2.47 GHz)를 대표적으로 사용한다. 플라즈마 방식은 양전극에 인가되는 고주파 전원에 의하여 진공챔버 내에 글로우 방전을 발생시키는 방법으로, 이러한 플라즈마 CVD의 원리 및 장치는 일반적으로 널리 알려져 있으므로, 이에 대한 상세한 설명은 생략하기로 한다.

[0054] 먼저, 진공챔버를 준비한다. 일반적인 플라즈마 CVD 장비에 구비된 진공챔버는 플라즈마 발생을 위한 RF 플라즈마 코일 및 상기 진공챔버를 소정온도로 가열하는 가열로를 구비할 수 있다.

[0055] 그리고 나서, 진공챔버 내에 탄소나노튜브가 성장할 기판을 장착한다. 상기 기판으로는 Si, SiO<sub>2</sub> 또는 글라스 재질의 기판을 이용할 수 있다. 상기 기판 상부에는 탄소나노튜브 성장 촉진용 촉매가 박막 형태로 구비될 수 있는데, 상기 탄소나노튜브 성장 촉진용 촉매는 Fe, Ni 및/또는 Co를 포함할 수 있으며, 이는 상기 기판 상부에 열증착법, 스퍼터링법 또는 스핀코팅법 등으로 증착하여 이용할 수 있다.

[0056] 그 다음으로, H<sub>2</sub>O를 기상화(vaporization)하여 상기 진공챔버 내에 공급한다. 이 때, 상기 진공챔버를 서서히 가열하여 500℃ 이하의 온도범위를 유지한다.

[0057] 이 후, 진공챔버에 구비된 RF 플라즈마 코일에 RF전원을 인가하여 상기 진공챔버 내에, H<sub>2</sub>O 플라즈마 방전을 발생시킨다. 이 때, 상기 H<sub>2</sub>O 플라즈마의 파워(power)는 80W 이하로 제어할 수 있다.

[0058] 그리고 나서, 상기 진공챔버 내에 탄소나노튜브 성장을 위한 소스가스를 공급하여 상기 H<sub>2</sub>O 플라즈마 분위기에서 상기 기판 상부에 탄소나노튜브를 성장시킨다. 일반적으로, 탄소나노튜브를 합성하기 위해 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 및 CO 등의 소스가스가 이용될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 소스가스의 유량은 탄소나노튜브 성장 조건에 따라 상이할 것이나, 대략 20 내지 60sccm 범위에서 공급될 수 있다. 한편, 탄소나노튜브 성장은 탄소나노튜브 성장 조건에 따라 상이할 것이나, 대략 10 내지 600초(sec) 범위의 시간 동안 수행될 수 있다.

[0059] 전술한 바와 같은 H<sub>2</sub>O 플라즈마를 이용한 화학기상증착법을 이용하면, 저온(예를 들면, 500℃ 이하의 온도)에서

탄소나노튜브, 바람직하게는 단일벽 탄소나노튜브를 용이하게 형성할 수 있다.

- [0060] 전술한 바와 같은 H<sub>2</sub>O 플라즈마는 탄소나노튜브의 성장시에 약한 산화제(mild oxidant) 또는 약한 에천트(mild etchant)로써 작용하여 탄소질 불순물(carbonaceous impurity)이 제거될 수 있다. 특히, H<sub>2</sub>O 플라즈마 분위기에서 탄소나노튜브를 성장시킬 경우, 500℃ 이하의 비교적 낮은 온도범위에서 탄소나노튜브를 성장시키는 것이 가능하며, 종래 800℃ 이상의 고온공정으로 탄소나노튜브를 성장시킬 경우 발생하는 비정질 탄소(amorphous carbon) 등과 같은 불순물(impurity)의 양을 상당히 줄일 수 있다. 따라서, 이와 같은 방법에 의해 탄소질 불순물(carbonaceous impurity)과 결함성 탄소(disordered carbon)가 적은 단일벽 탄소나노튜브(SWNT)를 얻을 수 있으며, 특히 이러한 단일벽 탄소나노튜브(SWNT)는 저온공정에서 성장되면서 결정성이 매우 우수할 수 있다.
- [0061] 이 후, 도 5b에 도시된 바와 같이 기관(21) 상부에 탄소나노튜브(26)를 형성한 다음, 상기 기관(21) 표면의 일부 이상을 덮는 도전층(28b)을 형성하면서, 동시에 탄소나노튜브(26)의 외벽에 도전성 나노 입자(28b)를 부착시킨다.
- [0062] 이를 위하여, 원자층 증착법(Atomic Layer Deposition)(29)을 이용할 수 있다. 원자층 증착법은 표면포화반응(surface saturation reaction)에 기초한 나노박막형성기술로서, 이를 이용하면 탄소나노튜브(26)의 외벽에 필연적으로 존재할 수 밖에 없는 결함에 선택적으로 도전성 나노 입자(28a)를 부착시킬 수 있다.
- [0063] 탄소나노튜브 중 탄소 원자들은 sp<sup>2</sup> 결합에 의하여 육각형 벌집 구조를 갖는다. 따라서, 결함(defect) 또는 불순물이 전혀 없는 이상적인(ideal) 탄소나노튜브에는 일반적으로 임의의 화학종의 흡착이 잘 일어나지 않는다. 그러나, 탄소나노튜브는 필연적으로 결함을 함유하며, 상기 결함은 탄소나노튜브의 수명 특성 저하의 원인이 될 수 있다.
- [0064] 하지만 본 발명에 따르면, 이와 같은 탄소나노튜브 외벽의 결함은 오히려, 원자층 증착법 수행시 도전성 나노 입자의 전구체가 부착하는 사이트(site)가 될 수 있다. 이로써, 도전성 나노 입자가 탄소나노튜브의 결함에 부착될 수 있어, 탄소나노튜브의 수명 및 전계방출 특성이 향상될 수 있다. 또한, 기관(21) 상부에는 기관(21) 상부에 본래 존재하는 다양한 화학종들(예를 들면, -OH 등), 탄소나노튜브(26)의 성장에 필요한 촉매, 탄소나노튜브(26)의 성장시 필연적으로 발생하는 부산물 등이 존재하게 되는데, 이들은 원자층 증착법 수행시 도전층(28b)의 전구체와 반응하게 된다. 이 때, 도전성 나노 입자(28a)의 전구체와 도전층(28b)의 전구체는 동일한 것일 수 있다. 즉, 도 5a에 도시된 바와 같이 기관(21) 상부에 탄소나노튜브(26)를 형성한 다음, 이에 대하여 원자층 증착법을 이용하여 전구체를 증착시키면, 탄소나노튜브(26)의 외벽에 부착된 전구체는 도전성 나노 입자(28a)가 되는 것이고, 기관(21)의 표면에 부착된 전구체는 도전층(28b)이 되는 것이다.
- [0065] 예를 들어, 도 5b 중, 도전성 나노 입자(28a) 및 도전층(28b)이 ZnO로 이루어지고, 이의 형성 방법으로서 원자층 증착법을 이용할 경우, 예를 들면, 다이에틸цин크(diethylzinc)와 물을 전구체로 사용할 수 있다. 이들을 이용하여 원자층 증착법을 수행하면, 탄소나노튜브(26)의 외벽에는 ZnO 나노 입자가 부착되고, 기관(21) 상부에는 ZnO층이 동시에 형성될 수 있다.
- [0066] 이 때, 증착 온도는 100℃ 내지 500℃, 챔버 내 압력은 5 Torr 이하로 조절될 수 있다. 보다 바람직하게는 증착 온도 150℃ 내지 300℃, 챔버 내 압력 0.1 Torr 내지 2Torr로 조절될 수 있다.
- [0067] 전술한 바와 같이 본 발명을 따르는 전계 방출 전극은, 전계 방출 소자에 포함될 수 있다. 상기 전계 방출 소자는, 기관, 전계 방출 전극, 상기 전계 방출 전극과 절연된 게이트 전극, 상기 전계 방출 전극과 대향되게 위치한 제2전극 및 제2전극의 하면에 구비된 형광체층을 포함할 수 있다. 상기 전계 방출 소자는, 전계 방출 디스플레이, 백라이트(backlight), X-ray source, e-빔 건(e-beam gun) 등과 같은 다양한 용도로 이용될 수 있다.
- [0068] 도 6은, 본 발명에 따른 전계 방출 전극을 포함한 전계 방출 소자의 일 구현예를 나타낸 단면도이다.
- [0069] 도 6의 전계 방출 소자는 서로 소정 거리 이격된 제1기관(31) 및 제2기관(50)을 구비한다. 상기 제1기관(31) 상에는 전계 방출 전극(30)을 노출시키는 게이트 홀(41a)이 형성된 절연층(41)과, 상기 절연층(41) 상에서 상기 게이트 홀(41a)과 연통된 게이트 전극홀(43a)이 형성된 게이트 전극(43)이 형성되어 있다. 상기 전계 방출 전극(30)에 대한 상세한 설명은 전술한 바를 참조한다.
- [0070] 상기 제2기관(50)의 내면에는 애노드 역할을 하는 제2전극(52) 및 형광체층(54)이 순차적으로 형성되어 있다.

[0071] 상기 게이트 전극(43) 및 전계 방출 전극(37)에 음전압을 인가하면 에미터인 탄소나노튜브(36)으로부터 전자(46)가 방출된다. 이 때, 도전층(38b)은 캐소드로서의 역할을 할 수 있으며, 탄소나노튜브(36)의 외벽에 부착된 도전성 나노 입자(38a)는 탄소나노튜브(36)의 수명 저하를 방지하는 역할을 할 수 있다. 상기 전자(46)는 양전압이 인가된 애노드(52)를 향하며 상기 형광체층(54)를 여기시켜 광을 방출시킨다.

[0072] 본 발명을 따르는 전계 방출 소자는 도 6을 참조하여 설명하였으나, 이에 한정되는 것이 아니라, 다양한 변형이 가능함은 물론이다.

[0073] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 보다 상세하게 설명하고자 하나, 하기의 실시예에 의하여 본 발명이 제한되는 것은 아니다.

[0074] [실시예]

[0075] 실시예 1

[0076] a) 단일벽 탄소나노튜브의 합성

[0077] 투과전자현미경 관찰이 가능하도록 구리 그리드(grid)를 준비하여, 그 상부에 탄소나노튜브 성장용 촉매 입자를 함유한 용액(질산철(iron nitrate), 비스(아세틸아세토네이트)디옥소-몰리브덴(bis(acetylacetonate)dioxomolybdenum), 알루미늄 나노입자(alumina nanoparticle)를 함유한 수용액)을 스핀 코팅하여, 탄소나노튜브 성장용 촉매층을 형성하였다. 이를 플라즈마 CVD 장치(remote plasma enhanced CVD 장치)의 진공챔버에 장착한 다음, H<sub>2</sub>O 플라즈마 방전을 발생시키면서 탄소나노튜브를 직접 성장시켰다. 탄소나노튜브 성장 조건은 하기 표 1과 같다:

**표 1**

진공챔버 내 온도	450℃
진공챔버 내 압력	0.37torr
H <sub>2</sub> O 플라즈마 파워	15W
소스가스	CH <sub>4</sub> (물과 함께 주입함)
소스가스 유량	60sccm
탄소나노튜브 합성 시간	180초

[0079] 전술한 바와 같은 조건에서 성장한 탄소나노튜브의 투과전자현미경 사진을 확대율별로 도 7a, 7b 및 7c에 나타내었다. 상기 도면들로부터 단일벽 탄소나노튜브가 합성된 것을 확인할 수 있다.

[0080] b) ALD에 의한 ZnO층 및 ZnO 나노 입자의 형성

[0081] 이 후, 전술한 바와 같이 단일벽 탄소나노튜브가 성장한 구리 그리드를 ALD 장치의 챔버 내에 탑재한 다음, 디에틸징크(diethylzinc)와 물을 전구체로 이용하여 원자층 증착법을 수행하였다. 그 조건은 하기 표 2와 같다:

**표 2**

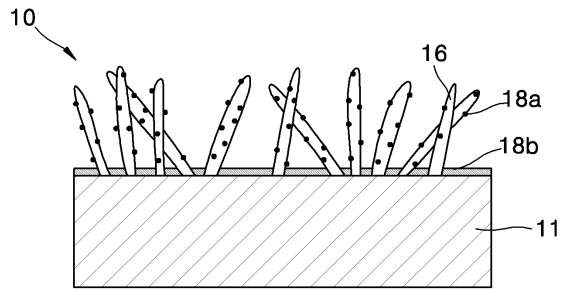
챔버 내 온도	200℃ 또는 250℃
챔버 압력	0.7torr
ALD 사이클	37, 70 또는 200
Zn 전구체(precursor)	디에틸징크(diethylzinc)
산화제(Oxidant)	물(water)
Zn-purge-H <sub>2</sub> O-purge	2-5-2-5 sec

[0083] ALD 수행 후, 탄소나노튜브를 투과전자현미경으로 관찰한 결과를 확대율별로 도 8a 및 8b에 나타내었다. 상기 도면들로부터, 단일벽 탄소나노튜브 외벽에 ZnO 나노 입자가 부착되어 있음을 확인하였다.

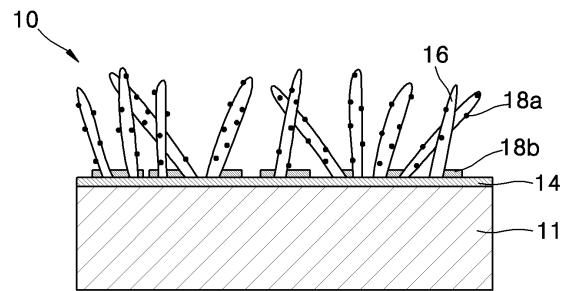
[0084] 한편, 탄소나노튜브 외벽에 ZnO 나노 입자가 부착된 것을 보다 명확히 확인하기 위하여, 도 9b에 도시된 바와 같이 도 9a의 단일벽 탄소나노튜브의 Z-컨트라스트 이미지를 확인하였다. 밝은 것은 ZnO이고, 어두운 부분은 단일벽 탄소나노튜브인 것을 확인할 수 있다.



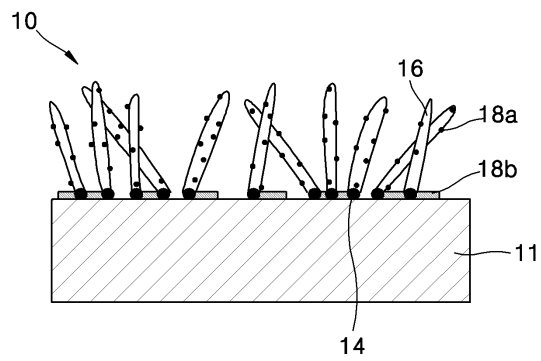
도면2



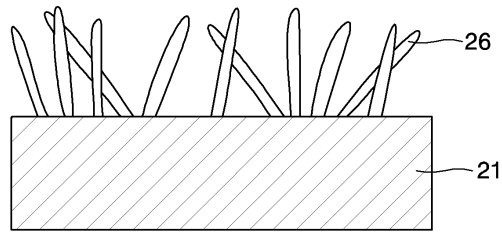
도면3



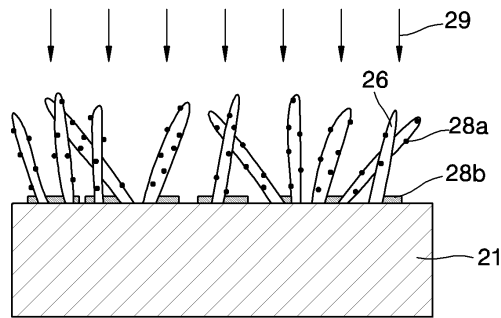
도면4



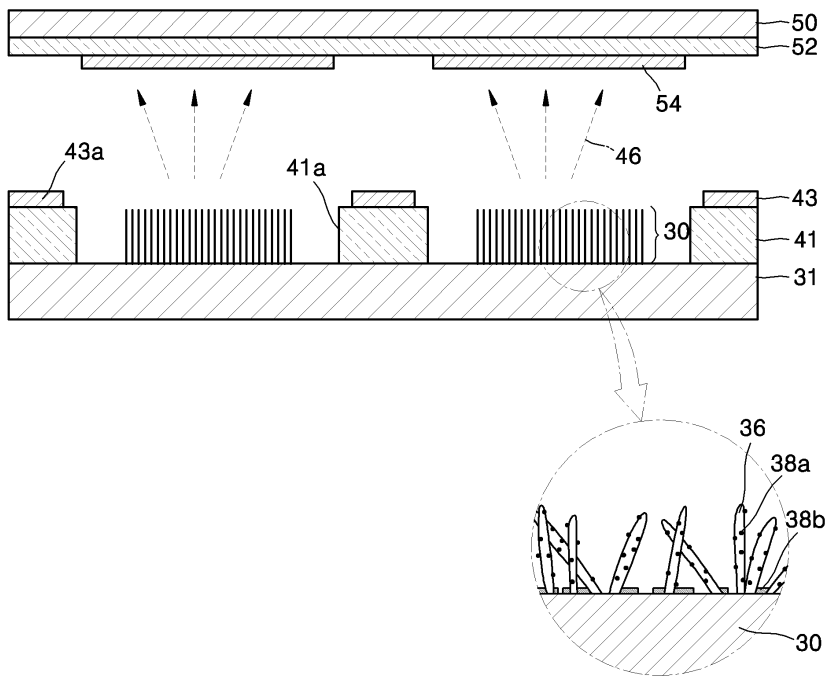
도면5a



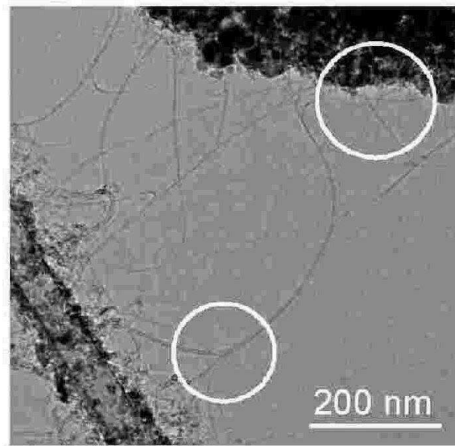
도면5b



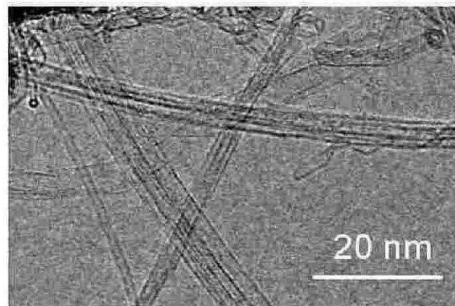
도면6



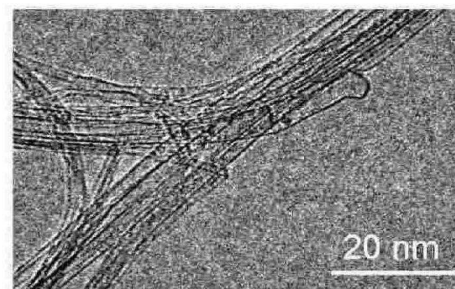
도면7a



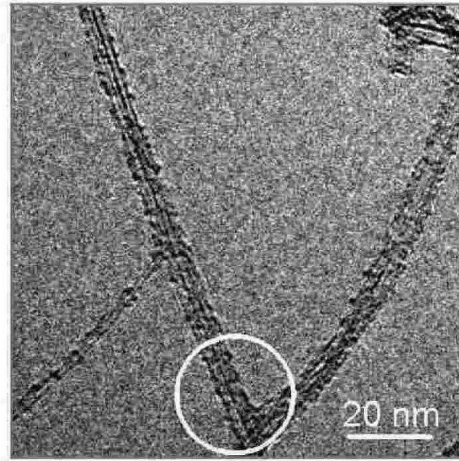
도면7b



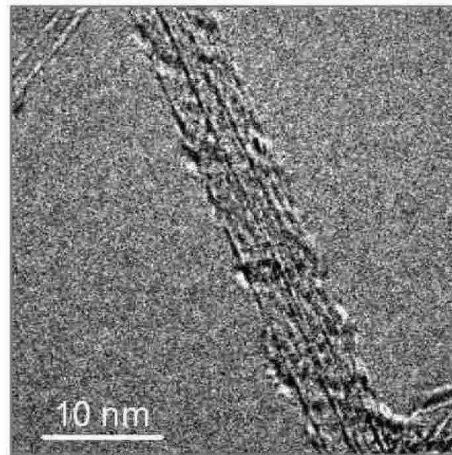
도면7c



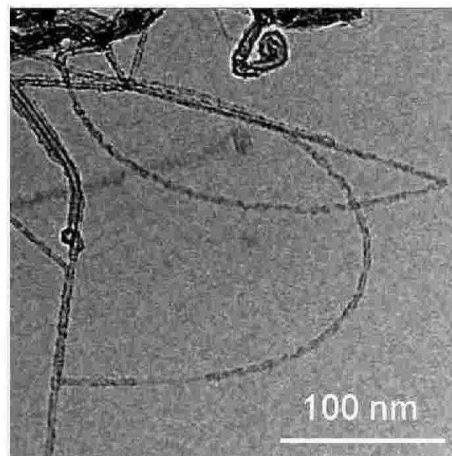
도면8a



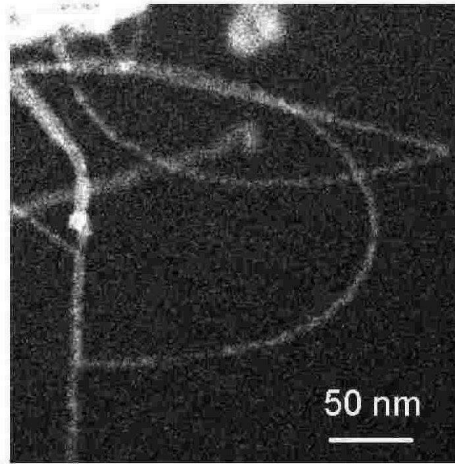
도면8b



도면9a



도면9b



도면10

