

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

H01J 9/02 (2006.01)

C01B 31/02 (2006.01)



# [12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200710003741.5

[43] 公开日 2008 年 1 月 2 日

[11] 公开号 CN 101097826A

[22] 申请日 2007.1.24

[21] 申请号 200710003741.5

[30] 优先权

[32] 2006. 6. 30 [33] KR [31] 60663/06

[71] 申请人 三星 SDI 株式会社

地址 韩国京畿道

[72] 发明人 金夏辰 韩仁泽 崔荣喆 郑光锡

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

代理人 张 波

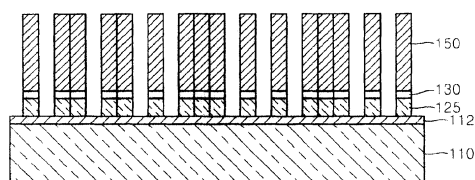
权利要求书 2 页 说明书 6 页 附图 6 页

## [54] 发明名称

形成碳纳米管结构的方法及用其制造场发射器件的方法

## [57] 摘要

本发明提供一种形成碳纳米管 (CNT) 结构的方法以及利用形成碳纳米管结构的该方法制造场发射器件的方法。形成 CNT 结构的方法包括：在基板上形成电极；在所述电极上形成缓冲层；在所述缓冲层上形成颗粒形催化剂层；蚀刻通过所述催化剂层暴露的所述缓冲层；以及从形成在所述被蚀刻的缓冲层上的所述催化剂层生长 CNT。



1. 一种形成 CNT (碳纳米管) 结构的方法, 包括:  
在基板上形成电极;  
在所述电极上形成缓冲层;  
在所述缓冲层上形成颗粒形催化剂层;  
蚀刻通过所述催化剂层暴露的所述缓冲层; 以及  
从形成在所述被蚀刻的缓冲层上的所述催化剂层生长 CNT。
2. 如权利要求 1 所述的方法, 其中所述缓冲层由相对于所述催化剂层具有蚀刻选择性的材料形成。
3. 如权利要求 2 所述的方法, 其中所述缓冲层由选自 Al、B、Ga、In、Tl、Ti、Mo 和 Cr 构成的组的至少一种金属形成。
4. 如权利要求 2 所述的方法, 其中所述缓冲层形成至 10-3000Å 的厚度。
5. 如权利要求 2 所述的方法, 其中所述催化剂层由选自 Fe、Co 和 Ni 构成的组的至少一种金属形成。
6. 如权利要求 1 所述的方法, 其中所述催化剂层形成至 2-100Å 的厚度。
7. 如权利要求 1 所述的方法, 其中所述缓冲层的蚀刻持续直到所述阴极电极被暴露。
8. 如权利要求 1 所述的方法, 其中所述电极由选自 Mo 和 Cr 构成的组的至少一种金属形成。
9. 如权利要求 1 所述的方法, 其中所述 CNT 通过 CVD (化学气相沉积) 方法生长。
10. 如权利要求 1 所述的方法, 还包括在所述电极的上或下表面上形成电阻层。
11. 如权利要求 10 所述的方法, 其中所述电阻层由非晶硅形成。
12. 一种制造 FED (场发射器件) 的方法, 包括:  
在基板上顺序形成阴极电极、绝缘层和栅极电极;  
构图所述栅极电极且通过蚀刻经所述构图的栅极电极暴露的所述绝缘层形成暴露所述阴极电极的发射体孔;  
在形成于所述发射体孔中的所述阴极电极上形成缓冲层;  
在所述缓冲层上形成颗粒形催化剂层;

蚀刻通过所述催化剂层暴露的所述缓冲层；以及  
从形成在所述被蚀刻的缓冲层上的所述催化剂层生长 CNT。

13. 如权利要求 12 所述的方法，其中所述缓冲层由相对于所述催化剂层具有蚀刻选择性的材料形成。

14. 如权利要求 13 所述的方法，其中所述缓冲层由选自 Al、B、Ga、In、Tl、Ti、Mo 和 Cr 构成的组的至少一种金属形成。

15. 如权利要求 13 所述的方法，其中所述缓冲层形成至 10-3000Å 的厚度。

16. 如权利要求 13 所述的方法，其中所述催化剂层由选自 Fe、Co 和 Ni 构成的组的至少一种金属形成。

17. 如权利要求 13 所述的方法，其中所述催化剂层形成至 2-100Å 的厚度。

18. 如权利要求 12 所述的方法，其中所述阴极电极由选自 Mo 和 Cr 构成的组的至少一种金属形成。

19. 如权利要求 12 所述的方法，其中所述发射体孔的形成包括：  
在所述构图的栅极电极上形成光致抗蚀剂；以及  
蚀刻通过所述光致抗蚀剂和所述栅极电极暴露的所述绝缘层直到所述阴极电极被暴露。

20. 如权利要求 19 所述的方法，其中所述缓冲层和所述催化剂层的形成包括：

在所述光致抗蚀剂和所述发射体孔中的所述阴极电极上形成所述缓冲层；以及在所述缓冲层上形成所述颗粒形催化剂层。

21. 如权利要求 20 所述的方法，还包括在通过所述催化剂层暴露的所述缓冲层被蚀刻之后，去除所述光致抗蚀剂和形成在所述光致抗蚀剂上的所述缓冲层和催化剂层。

22. 如权利要求 12 所述的方法，其中所述缓冲层的蚀刻持续直到所述阴极电极被暴露。

23. 如权利要求 12 所述的方法，其中所述 CNT 利用 CVD 方法生长。

24. 如权利要求 12 所述的方法，还包括在所述阴极电极的上或下表面上形成电阻层。

25. 如权利要求 24 所述的方法，其中所述电阻层由非晶硅形成。

## 形成碳纳米管结构的方法及用其制造场发射器件的方法

### 技术领域

本发明涉及形成碳纳米管结构的方法以及利用形成碳纳米管结构的该方法制造场发射器件的方法，更具体地，涉及在低温下形成高质量碳纳米管结构的方法以及利用形成碳纳米管结构的该方法制造场发射器件的方法。

### 背景技术

场发射器件（FED）由于从形成在阴极电极上的发射体发射的电子与形成在阳极电极上的荧光层的碰撞而发射可见光。FED可应用于利用场发射形成图像的场发射显示装置的 FED 型背光单元或液晶显示装置（LCD）的场发射型背光单元。

在 FED 中，由金属例如 Mo 形成的微尖（micro tip）用作传统的电子发射体。然而，近来碳纳米管（CNT）主要用作发射体。使用 CNT 当作发射体的 FED 由于 FED 的宽视角、高分辨率、低功耗、以及温度稳定性而可应用于各种领域例如汽车导航设备或电子图像显示器的取景器。特别地，使用 CNT 作为发射体的 FED 能够取代个人计算机、个人数字助理（PDA）终端、医疗设备、或高清电视机（HDTV）等中的显示设备。

制造使用 CNT 的 FED 时，所面对的障碍是增加寿命、制造大屏幕、降低成本、以及降低工作电压。

为了增加 FED 的寿命，CNT 可以利用化学气相沉积（CVD）方法合成。在该方法中，通过直接在基板上生长 CNT 而不使用有机粘合剂（organic binder）可以防止 CNT 的退化，且因此增加 FED 的寿命。但是，该方法的缺点在于由于不使用有机粘合剂而导致 CNT 与基板之间的粘合力弱，并且由于催化剂层与基板反应而导致用于生长 CNT 的催化剂层的活性降低。

FED 大屏幕的制造和成本的降低可以通过使用便宜的碱石灰玻璃（sodalime glass）基板来实现。然而，碱石灰玻璃基板具有约 480℃ 的较低变形温度。换言之，使用 CVD 方法在碱石灰基板上合成 CNT 必须在低于 480℃ 的温度下进行。然而，技术上难以做到如此。即，为了在低温合成 CNT，

反应气体必须在低于 480℃ 的温度分解，并且必须满足复杂的反应条件，藉此分解的气体必须通过扩散到催化剂层中而被沉淀。

为了降低 FED 的操作电压，必须控制合成的 CNT 的密度。CNT 用作 FED 中的发射体的原因之一是 CNT 由于每个 CNT 的大的纵横比而具有高的场增强效应。然而，如果 CNT 的密度太高，CNT 束的纵横比远小于每个 CNT。在这种情况下，为了发射电子需要高操作电压。为了解决该问题，CNT 的密度控制是重要的。

在 CNT 的合成工艺期间，催化剂层必须作为颗粒存在，使得扩散进催化剂层中的碳原子能够以管形沉淀。然而，催化剂层在 CNT 的合成温度下具有聚集成团的倾向。因此，需要防止催化剂层在合成工艺期间聚集成团。

## 发明内容

本发明提供一种形成碳纳米管（CNT）结构的方法以及利用该 CNT 结构制造场发射器件（FED）的方法，所述 CNT 结构可以实现长寿命，可用于大屏幕，具有低制造成本，且通过在低温下合成高质量 CNT 而可以以低工作电压运行。

根据本发明的一个方面，提供一种形成 CNT 结构的方法，包括：在基板上形成电极；在所述电极上形成缓冲层；在所述缓冲层上形成颗粒形的催化剂层；蚀刻通过所述催化剂层暴露的所述缓冲层；以及从形成在所述被蚀刻的缓冲层上的所述催化剂层生长 CNT。

所述缓冲层可由相对于所述催化剂层具有蚀刻选择性的材料形成。所述缓冲层可由选自 Al、B、Ga、In、Tl、Ti、Mo 和 Cr 构成的组的金属形成。所述缓冲层形成至 10-3000Å 的厚度。

所述催化剂层可由选自 Fe、Co 和 Ni 构成的组的至少一种金属形成。所述催化剂层可形成至 2-100Å 的厚度。

所述缓冲层的蚀刻可持续直到所述阴极电极被暴露。所述电极可由选自 Mo 和 Cr 构成的组的至少一种金属形成。所述 CNT 可利用 CVD 方法形成。

所述方法还可包括在所述电极的上或下表面上形成电阻层。所述电阻层可由非晶硅形成。

根据本发明的另一方面，提供一种制造 FED 的方法，包括：在基板上顺序形成阴极电极、绝缘层和栅极电极；构图所述栅极电极以及通过蚀刻经

所述构图的栅极电极暴露的所述绝缘层来形成暴露所述阴极电极的发射体孔；在形成在所述发射体孔中的所述阴极电极上形成缓冲层；在所述缓冲层上形成颗粒形催化剂层；蚀刻通过所述催化剂层暴露的所述缓冲层；以及从形成在所述被蚀刻的缓冲层上的所述催化剂层生长 CNT。

#### 附图说明

通过参照附图详细描述其示例性实施例，本发明的上述和其它特征及优点将变得更加明显，附图中：

图 1 至图 4 是剖视图，示出根据本发明一实施例形成碳纳米管（CNT）结构的方法；

图 5 是扫描电子显微镜（SEM）图像，示出利用根据本发明一实施例的形成 CNT 的方法生长的 CNT；以及

图 6 至 11 是剖视图，示出根据本发明另一实施例制造场发射器件（FED）的方法。

#### 具体实施方式

现在将参照附图更完整地说明本发明，附图中示出本发明的示例性实施例。附图中，相似的附图标记始终表示相似的元件。为了清晰起见，图中层的厚度和区域被放大。

图 1 至图 4 是剖视图，示出根据本发明一实施例形成碳纳米管（CNT）结构的方法。

参照图 1，电极 112 沉积在基板 110 上。基板 110 可以是玻璃基板或硅晶片。电极 112 可以通过例如沉积预定金属 Mo 和 Cr 中的至少一种来形成。尽管未示出，但是还可以包括在电极 112 的上或下表面上形成电阻层的工艺。电阻层被形成从而从 CNT 150（参照图 4）诱发一致的电子发射，且电阻层可以由非晶硅形成。

然后，具有预定厚度的缓冲层 120 形成在电极 112 上。缓冲层 120 相关于形成在缓冲层 120 上的催化剂层 130（参照图 2）具有高粘合性并相关于形成于其下的基板 110 或电极 112 具有低反应性。缓冲层 120 可以由具有与基板 110 或电极 112 的高粘合性以及相对于催化剂层 130 的蚀刻选择性的材料形成。缓冲层 120 可由两性金属例如 Al、B、Ga、In、或 Tl 形成，另外，

如果缓冲层 120 具有相对于催化剂层 130 的蚀刻选择性，可以由诸如 Ti、Mo 或 Cr 的金属形成。上述金属可以作为纯金属或者这些金属的两种或更多的合金使用。缓冲层 120 可以形成 10 至 3000Å 的厚度。

参照图 2，颗粒形催化剂层 130 形成在缓冲层 120 的上表面上。催化剂层 130 可以通过在缓冲层 120 的上表面上以薄膜形状沉积催化剂金属而形成。当催化剂层 130 沉积至 2-100Å 的厚度时，催化剂层 130 能够以不连续颗粒形状形成。催化剂层 130 可以由过渡金属例如 Fe、Ni、Co 以纯态或者两种或更多这些金属的合金形成。

参照图 3，通过颗粒形催化剂层 130 暴露的缓冲层 120 被蚀刻至预定深度。更具体地，当图 2 所示的结构浸在只能选择性蚀刻缓冲层 120、但不蚀刻催化剂层 130 的蚀刻溶液中预定时间时，位于颗粒形催化剂层 130 之下的缓冲层 120 保持未被蚀刻，但通过催化剂层 130 暴露的缓冲层 120 被选择性蚀刻至预定深度。缓冲层 120 的蚀刻可以持续直到电极 112 被暴露。以此方式，当缓冲层 120 在室温下通过颗粒形催化剂层 130 被选择性蚀刻时，可以防止在生长 CNT 150（参照图 4）的过程中催化剂层 130 的聚集成团。

参照图 4，CNT 150 从形成在被选择性蚀刻的缓冲层 120 上的催化剂层 130 生长。CNT 150 可以通过化学气相沉积（CVD）方法生长。CNT 150 可以例如在低于 480℃ 的低温下生长。图 5 是根据本发明一实施例利用上述方法生长的 CNT 的扫描电子显微镜（SEM）图像。

如上所述，根据本发明一实施例，通过选择性蚀刻通过颗粒形催化剂层 130 暴露的缓冲层 120，即使 CNT 150 在低温下从催化剂层 130 生长，也防止了颗粒形催化剂层 130 聚集成团。因此，可以在低温获得高质量 CNT 150。另外，通过控制缓冲层 120 的厚度和蚀刻工艺时间，可以控制所生长的 CNT 150 的密度。

下面将描述利用上述形成 CNT 结构的方法制造 FED 的方法。根据下面的方法制造的 FED 不仅可以应用于利用场发射显示图像的场发射显示装置，还可以应用于液晶显示装置的场发射型背光单元。

图 6 至 11 是剖视图，示出了根据本发明另一实施例制造 FED 的方法。

参照图 6，阴极电极 212、电阻层 214、绝缘层 217、以及栅极电极 219 顺序形成在基板 210 上。基板 210 可以是玻璃基板或硅晶片。阴极电极 212 可以通过在基板 210 的上表面上沉积金属 Mo 和 Cr 中的至少一种并以预定

形状例如条形构图所沉积的金属来形成。电阻层 214 还可以形成在阴极电极 212 的上表面上。电阻层 214 被形成从而通过如下所述向发射体 300 的 CNT 250 应用一致的电流而从发射体 300 (参照图 11) 诱发一致的电子发射。电阻层 214 可以由非晶硅形成。在图 6 中, 电阻层 214 形成在阴极电极 212 的上表面上, 但电阻层 214 可以形成在阴极电极 212 的下表面上, 或者可以不形成电阻层 214。下面, 将描述电阻层 214 形成在阴极电极 212 的上表面上的情形。覆盖阴极电极 212 和电阻层 214 的绝缘层 217 形成之后, 栅极电极 219 沉积在绝缘层 217 的上表面上。栅极电极 219 可以通过在绝缘层 217 的上表面上沉积导电金属例如 Cr 而形成。

参照图 7, 栅极电极 219 被构图之后, 光致抗蚀剂 240 形成在构图的栅极电极 219 的上表面上。通过蚀刻经光致抗蚀剂 240 和栅极电极 219 暴露的绝缘层 217, 在绝缘层 217 中形成发射体孔 215。绝缘层 217 的蚀刻持续到电阻层 214 被暴露。因此, 电阻层 214 的上表面通过发射体孔 215 被暴露。同时, 当不形成电阻层 214 或电阻层 214 形成在阴极电极 212 的下表面上时, 阴极电极 212 的上表面通过发射体孔 215 被暴露。

参照图 8, 缓冲层 220 在经发射体孔 215 暴露的电阻层 214 的上表面上以及光致抗蚀剂 240 的上表面上形成至预定厚度。缓冲层 220 相关于形成在缓冲层 220 上的颗粒形的催化剂层 230 具有高粘合性且相关于形成在催化剂层 230 下面的阴极电极 212 或电阻层 214 具有低反应性。优选地, 缓冲层 220 可以由相对于阴极电极 212 或电阻层 214 具有高粘合性的材料形成并相对于形成在缓冲层 220 上的催化剂层 230 具有蚀刻选择性。缓冲层 220 可由两性金属例如 Al、B、Ga、In、或 Tl 形成, 另外, 如果 Ti、Mo、或 Cr 相对于催化剂层 230 具有蚀刻选择性, 则可以由诸如 Ti、Mo 或 Cr 的金属形成。所述金属可以作为纯金属或两种以上这些金属的合金使用。缓冲层 220 可以形成至 10-3000Å 的厚度。

然后, 颗粒形催化剂层 230 形成在缓冲层 220 的上表面上。催化剂层 230 可以通过在缓冲层 220 的上表面上以薄膜形状沉积催化剂金属来形成。当催化剂层 230 沉积至 2-100Å 的厚度时, 催化剂层 230 以不连续颗粒状形成。催化剂层 230 可以由过渡金属例如 Fe、Ni、Co 以纯金属态或两种或更多种这些金属的合金形成。

参照图 9, 通过催化剂层 230 暴露的缓冲层 220 被蚀刻至预定深度。更

具体地，当图 8 所示的结构浸在仅选择性蚀刻缓冲层 220，而不蚀刻催化剂层 230 的蚀刻溶液中预定时间时，位于颗粒形催化剂层 230 之下的缓冲层 225 保持未被蚀刻，但通过催化剂层 230 暴露的缓冲层 220 被选择性蚀刻至预定深度。缓冲层 220 的蚀刻可以持续直到电阻层 214 被暴露。同时，当未形成电阻层 214 或电阻层 214 形成在阴极电极 212 的下表面上时，缓冲层 220 的蚀刻可以持续直到阴极电极 212 被暴露。

以此方式，当缓冲层 220 在室温下通过颗粒形催化剂层 230 被选择性蚀刻时，可以防止在如下所述生长 CNT 250（参照图 11）的过程中颗粒形催化剂层 230 聚集成团。然后，参照图 10，光致抗蚀剂 240、以及堆叠在光致抗蚀剂 240 上的缓冲层 220 和催化剂层 230 通过例如顶离（lift-off）法被去除。

参照图 11，当 CNT 250 从形成在被蚀刻的缓冲层 225 上的催化剂层 230 生长时，在发射体孔 215 中形成了电子发射体。CNT 250 可以通过 CVD 方法形成。CNT 250 可以在例如低于 480℃ 的低温形成。通过控制缓冲层 220 的厚度和蚀刻时间，可以控制在该工艺中生长的 CNT 250 的密度。

如上所述，根据本发明，通过在颗粒形催化剂层的下表面上形成由相对于催化剂层具有蚀刻选择性的材料形成的缓冲层且选择性蚀刻经催化剂层暴露的该缓冲层，可以在低温实现精细颗粒形催化剂层的形成并防止催化剂层的聚集成团，其在现有技术中是在高温实现的。因此，可以在低温合成高质量 CNT。

尽管本发明参照其实施例进行了特定示出和描述，但是本领域技术人员能够理解，在不脱离本发明的权利要求所定义的精神和范围的情况下可以进行形式和细节上的各种改变。

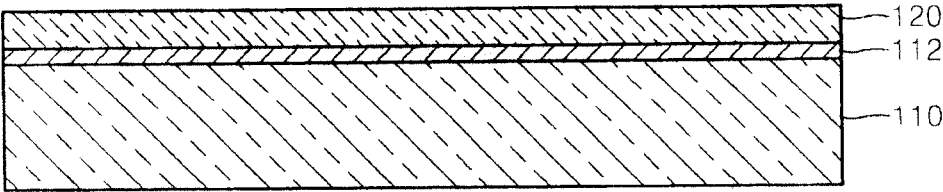


图 1

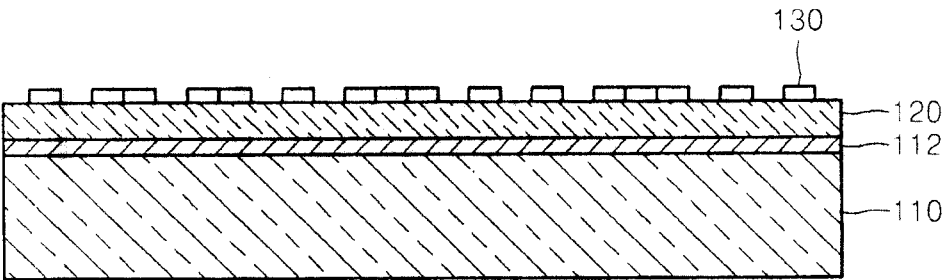


图 2

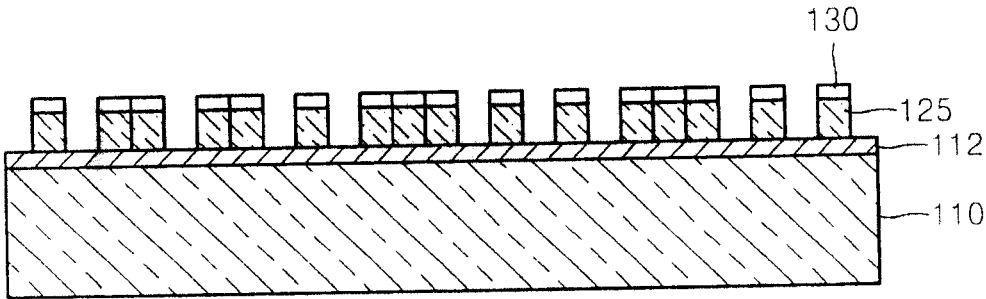


图 3

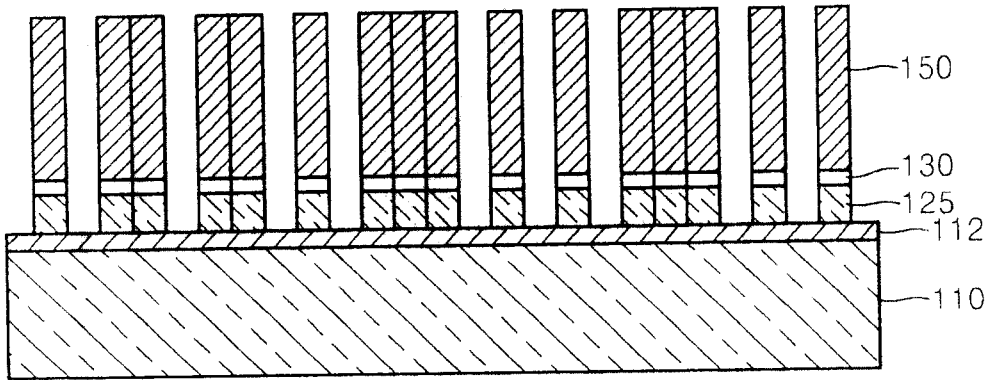


图 4

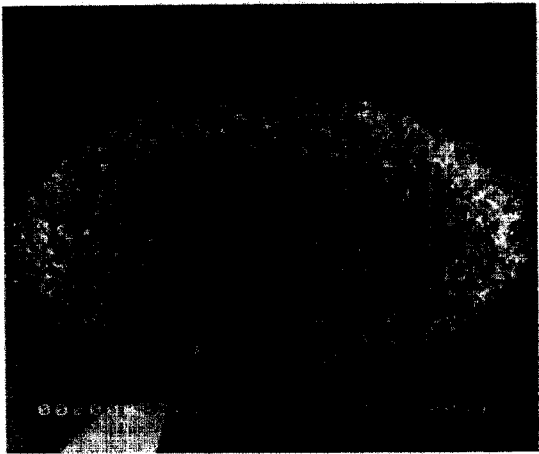


图 5

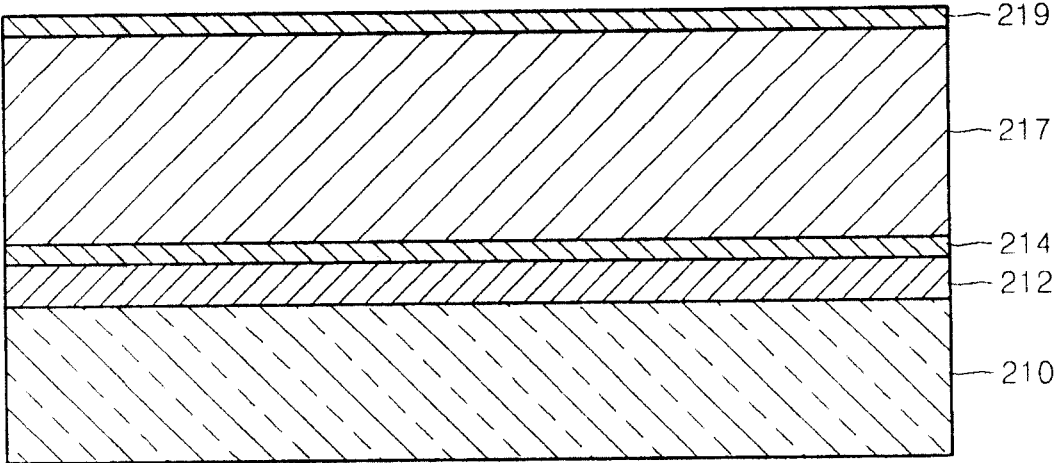


图 6

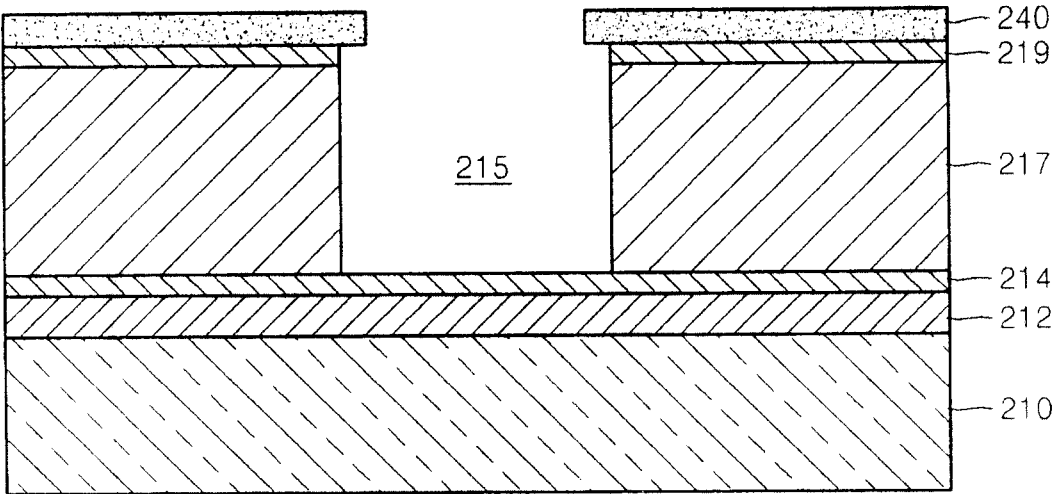


图 7

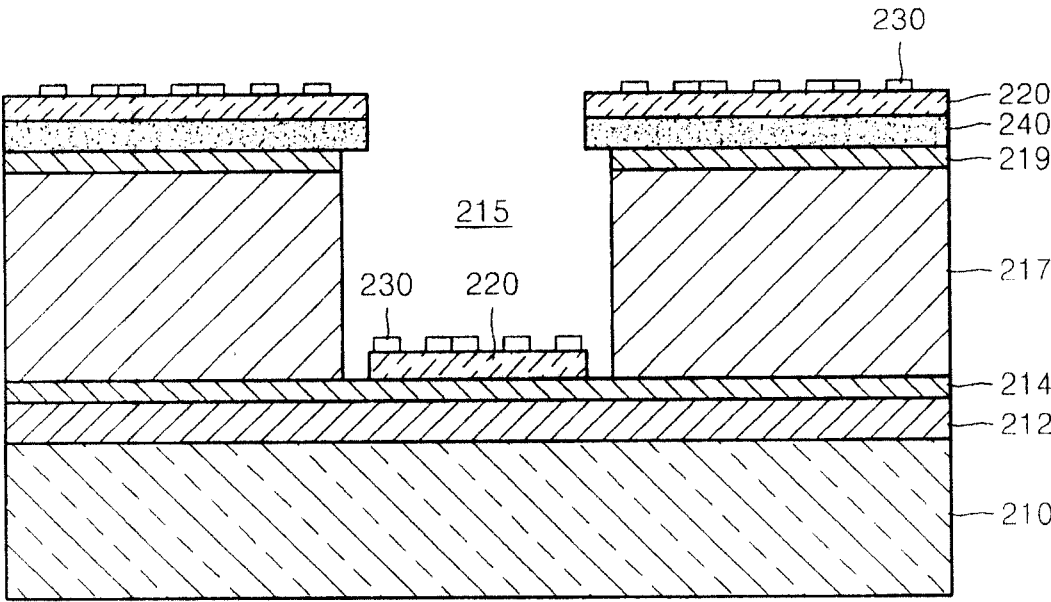


图 8

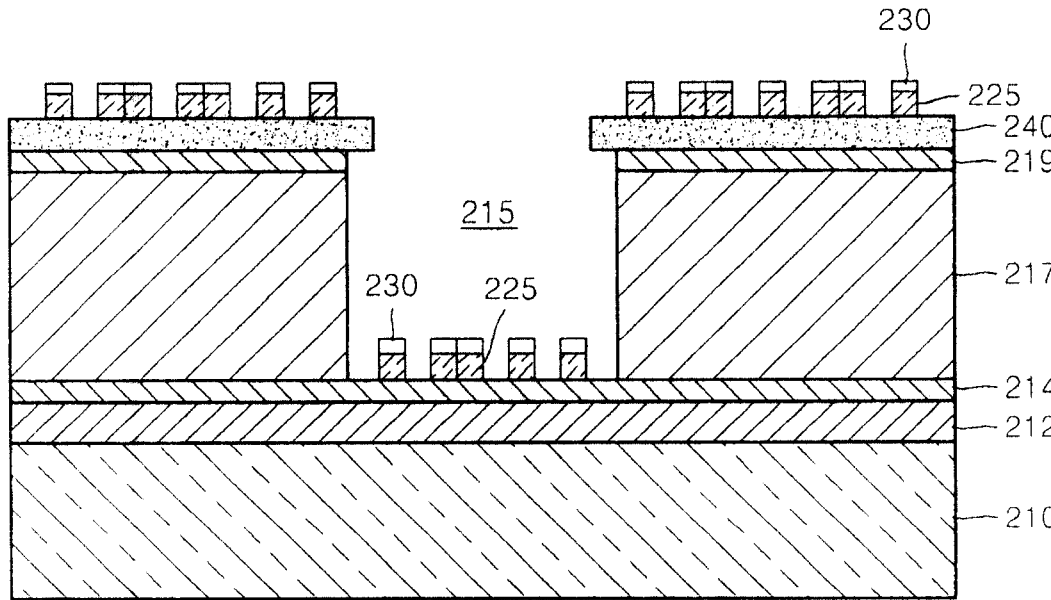


图 9

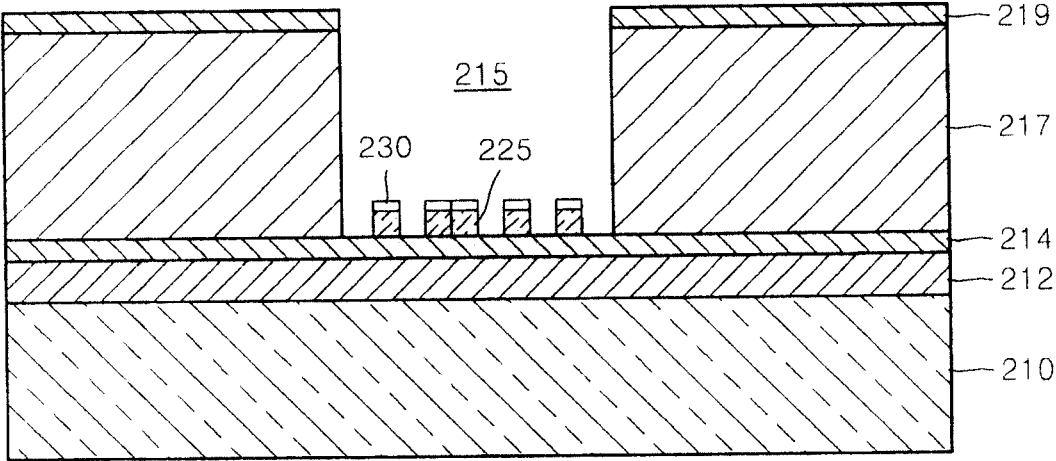


图 10

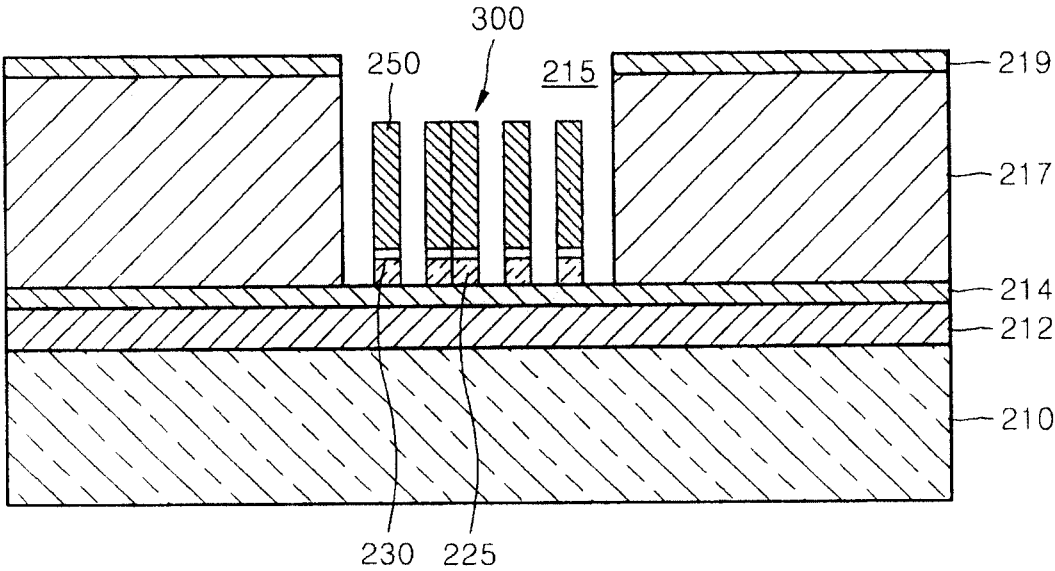


图 11