(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。Int. Cl. [6]
H01J 1/30

(45) 공고일자 2002년11월18일
(11) 등록번호 10-0350859
(24) 등록일자 2002년08월19일

(21) 출원번호 10-1996-0045730
(22) 출원일자 1996년10월14일

(65) 공개번호 특1998-0027072
(43) 공개일자 1998년07월15일

(30) 우선권주장 95-290644 1995년10월13일 일본(JP)
96-174384 1996년06월14일 일본(JP)
96-287347 1996년10월11일 일본(JP)

(73) 특허권자 캐논 가부시끼가이샤
일본 도꾜도 오오따꾸 시모마루꼬 3쪼메 30방 2고

(72) 발명자 고바야시, 신
일본 도꾜도 오오따꾸 시모마루꼬 3쪼메 30방 2고 캐논 가부시끼가이샤내
후루세, 쯔요시
일본 도꾜도 오오따꾸 시모마루꼬 3쪼메 30방 2고 캐논 가부시끼가이샤내

(74) 대리인 구영창
장수길
주성민

심사관 : 박성호

(54) 전자방출소자,전자원및화상형성장치의제조방법

요약

본 발명은 전자 방출부를 갖는 전도성 막이 전극 사이에 배열되어 있는 전자 방출 소자의 제조 방법, 및 각각 상기 전자 방출 소자를 이용한 전자원 및 화상 형성 장치의 제조 방법에 관한 것이다. 전도성 막의 형성 단계는 금속 원소 및 아미노산기를 포함하는 유기 금속 화합물 및 물을 함유하는 용액을 기판 상에 배열된 전극 사이의 부분에 용액에 열을 가하여 용액을 토출시키는 잉크 젯 방법을 이용하여 도포하고, 도포된 용액을 건조시키고 화합물을 분해시키는 단계를 포함한다.

대표도

도 1a

명세서

도면의 간단한 설명

도 1a 및 도 1b는 본 발명에 따른 표면 전도형 전자 방출 소자의 배열을 나타내는 개략 평면도 및 단면도.

도 2a 내지 도 2d는 본 발명에 따른 표면 전도형 전자 방출 소자의 제조 방법을 나타내는 개략도.

도 3은 측정 평가 기능을 갖는 진공 처리 장치의 개략도.

도 4a 및 도 4b는 본 발명에 따른 표면 전도형 전자 방출 소자의 제조시 이용될 수 있는 통전 포밍 처리에 있어서의 전압 파형을 나타내는 개략도.

도 5는 본 발명에 따른 표면 전도형 전자 방출 소자에 대한 방출 전류 Ie, 소자 전류 If 및 소자 전압 Vf 사이의 관계의 예를 나타내는 그래프.

도 6a 내지 도 6c는 본 발명의 표면 전도형 전자 방출 소자의 제조 단계에서의 액적 토출 패턴을 설명하는 도면.

도 7은 하트웰 (Hartwell)에 의한 표면 전도형 전자 방출 소자를 나타내는 개략도.

도 8은 본 발명에 따른 단순 매트릭스 배열의 전자원을 나타내는 개략 단면도.

도 9는 본 발명에 따른 단순 매트릭스 배열의 화상 형성 장치를 나타내는 개략도.

도 10은 본 발명에 따른 전자원의 일부를 나타내는 평면도.

도 11은 도 10에서 절취선 11-11을 따라 관찰한 전자원을 나타내는 단면도.

도 12a 내지 도 12h는 도 11의 전자원의 제조 단계 a 내지 h를 나타내는 단면도.

< 도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명 >

1: 절연 기판

2, 3: 소자 전극

4: 전도성 박막

5: 전자 방출부

23: 박막 부분

30: 전류계

31: 전원

32: 전류계

33: 전원

34: 애노드 전극

35: 진공 소자

36: 배기 펌프

81: 기판

82, 83: 배선

84: 전자 방출 소자

91: 배면 플레이트

92: 지지 프레임

93: 유리 기판

94: 인광물질막

95: 금속 백

96: 정면 플레이트

111: 절연 중간층

112: 접촉 호울

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 전자 방출 소자의 제조에 사용된 유기 금속 화합물 함유 용액, 및 그러한 유기 금속 화합물 함유 용액을 사용한 전자 방출 소자, 전자원 및 화상 형성 장치의 제조 방법에 관한 것이고, 더욱 상세하게는 잉크 젯 방법을 이용한 상기 제조 방법 및 그 제조 방법에 사용된 용액에 관한 것이다.

통상의 전자 방출 소자로서 2가지 유형의 전자 방출 소자, 즉 열이온 방출 소자와 냉음극형 방출 소자가 알려져 있다. 냉음극형 방출 소자로서는, 전기장 방출형 (field emission type device; 이하, 「FE형」으로 약칭함) 소자, 금속/절연층/금속형 (이하, 「MIM형」으로 약칭함) 방출 소자 및 표면 전도형 전자 방출 소자 등이 알려져 있다. FE형 소자의 예로서는 문헌 [예를 들어, W.P. Dyke & W.W. Dolan, " Field emission," advance in Electron Physics, 8, 89 (1956) 및 C.A. Spindt, " Physical properties of thin-film field emission cathodes with molybdenium cones," J. Appl. Phys., 47, 5248 (1976)]에 개시된 소자 등이 알려져 있다.

MIM형 방출 소자의 예로서는 문헌 [예를 들어, C.A. Mead, " Operation of Tunnel-Emission Devices" , J. Appl y. Phys., 32, 646 (1961)]에 개시된 소자 등이 알려져 있다.

표면 전도형 전자 방출 소자로서는, 문헌[M. I. Elinson, Radio Eng. Electron Pys., 10, 1290 (1965)]에 개시된 소자 등이 알려져 있다.

표면 전도형 전자 방출 소자는 기판 상에 형성된 소면적의 박막에 막면에 평행하게 전류를 흐르게 함으로써 전자가 방출되는 현상을 이용한다. 이 표면 전도형 전자 방출 소자로서는, 예를 들어 상기 엘린슨 (Elinson)에 의한 SnO_2 박막을 이용하는 상기 전자 방출 소자, Au 박막을 이용하는 전자 방출 소자 [G. Dittmer, " Thin Solid Films" , 9, 317 (1972)], In_2O_3/SnO_2 박막을 이용하는 전자 방출 소자 [M. Hartwell and C.G. Fonstad: " IEEE Trans. ED Conf.," 519 (1975)], 및 탄소 박막을 이용하는 전자 방출 소자 [Hisashi Araki et al., " Vacuum" , Vol. 26, 1, 22 (1983)] 등이 보고되어 있다.

상기 표면 전도형 전자 방출 소자의 개략적인 소자 배열로서, 엠. 하트웰에 의한 소자 배열을 이하 도 7에 개략적으로 나타내었다. 도 7에 있어서, 참고 번호 (1)은 기판이다. 참조 번호 (4)는 H형 패턴으로 스퍼터링함으로써 형성되는 금속 산화물 박막 등으로 이루어진 전도성 박막을 나타낸다. 전도성 박막(4)에 이후 통전 포밍이라 불리우는 통전 처리를 함으로써 전자 방출부(5)가 형성된다. 도 7에 나타낸 소자의 길이 L 및 폭 W'은 각각 약 0.5 1 mm 및 약 0.1 mm로 설정되어 있다.

상기 통상의 표면 전도형 전자 방출 소자에서, 전자 방출을 행하기 전에 전도성 막(4)에 통전 포밍으로 불리우는 통전 처리를 행하여 전자 방출부 (5)를 형성하는 것이 일반적이었다. 더욱 상세하게는, 「통전 포밍」에서는 상기 전도성 박막(4)의 양 말단에 DC 전압 또는 약 1 V/분 정도의 매우 느린 속도로 서서히 증가하는 전압을 인가하여 통전시켜서 전도성 박막을 국소적으로 파괴, 변형 또는 변질시켜서, 전기적으로 고저항 상태로 전자 방출부(5)를 형성시키는 것이다. 전자 방출부(5)에서는, 전도성 박막(4)의 일부에 균열이 생겨서, 그 균열 부근으로부터 전자가 방출된다. 통전 처리된 상기 표면 전도형 전자 방출 소자에서는 전도성 박막(4)에 전압을 인가하여 소자에 전류를 흐르게 함으로써 전자 방출부(5)가 전자를 방출하게 한다.

전도성 박막을 형성하는 방법으로서, 진공 또는 스퍼터링과 같은 박막 증착에 의해 기판 상에 전도성 물질을 직접 형성하는 방법이 알려져 있다. 다른 방법으로서는, 유기 금속 화합물 등의 용액을 기판 상에 코팅하고 그것을 가열하여 금속 또는 금속 산화물로 분해하는 방법이 알려져 있다. 이러한 방법에 따라서, 막 형성을 위해 진공 장치가 필수적인 것은 아니기 때문에, 제조 비용의 감소와 같은 생산 기술 상의 잇점을 얻을 수 있다.

상기한 바와 같이, 기판 상에 유기 금속 화합물 용액을 도포하여 전도성 박막을 형성하기 위하여 다음과 같은 패턴화 방법이 이용된다. 즉, 일정 패턴의 개구를 갖는 마스크를 기판 상에 형성한 후에, 유기 금속 화합물 용액을 딥핑, 스핀 코팅, 스프레이 코팅법 등에 의해 기판 상에 코팅하고 코팅된 막을 가열 분해하여 금속 또는 금속 산화물을 얻는다. 그후에, 마스크를 제거하여 일정 형태를 갖는 전도성 박막을 얻는다. 그러나, 기판의 전체 표면 상에 코팅된 용액을 패턴화할 필요가 없다면, 다수의 소자가 큰 기판 상에 배열되는 전자원이 제조되어야 할 때, 제조 상의 잇점을 얻을 수 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명의 목적은 저렴한 비용으로 간단한 공정에 의해 제조될 수 있는 전자 방출 소자의 제조 방법, 및 그러한 전자 방출 소자를 사용한 전자원 및 화상 형성 장치의 제조 방법을 제공하기 위한 것이다.

본 발명의 다른 목적은 증가된 수율로 대량 생산될 수 있는 전자 방출 소자의 제조 방법, 및 그러한 전자 방출 소자를 사용한 전자원 및 화상 형성 장치의 제조 방법을 제공하기 위한 것이다.

본 발명의 또다른 목적은 우수한 전자 방출 특성을 갖는 전자 방출 소자의 제조 방법 및 그러한 전자 방출 소자를 사용한 전자원 및 화상 형성 장치의 제조 방법을 제공하기 위한 것이다.

본 발명의 또다른 목적은 주요 성분으로서 물 및 유기 금속 화합물을 함유하는 용액을 (버블 젯) BJ 장치에 의해 액적 형태로 도포하여 전자 방출 소자를 위한 전도성 막을 형성하는 전자 방출 소자의 제조 방법 및 그러한 전자 방출 소자를 사용한 전자원 및 화상 형성 장치의 제조 방법을 제공하기 위한 것이다.

본 발명의 또다른 목적은 형성된 전도성 막의 패턴이 용액을 도포한 후에 액적 패턴의 변형으로 인해 원하는 것과 다르게 되는 것 또는 상기 제조 방법에 있어서 용액의 기판 표면과 전자 표면에 대한 습윤성의 차이를 억제하는 방법을 제공하기 위한 것이다.

발명의 구성 및 작용

본 발명에 따라서, 전자 방출부를 갖는 전도성 막이 전극 사이에 배열되어 있는 전자 방출 소자의 제조 방법에 있어서, 상기 전도성 막의 형성 단계가 금속 원소 및 아미노산기를 포함하는 유기 금속 화합물을 함유하는 용액을 기판 상에 배열된 전극 사이의 부분에 용액에 열을 가하여 용액을 토출시키는 잉크 젯 방법을 이용하여 도포하고, 도포된 용액을 건조시키고 화합물을 분해시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법이 제공된다.

본 발명에 따라서, 전자 방출부를 갖는 전도성 막이 전극 사이에 배열되어 있는 전자 방출 소자 및 상기 전자 방출 소자에 전압을 인가하기 위한 전압 인가 수단을 포함한 전자원의 제조 방법에 있어서, 상기 전자 방출 소자가 상기 방법에 의해 제조되는 것을 특징으로 하는 방법이 제공된다.

본 발명에 따라서, 전자 방출부를 갖는 전도성 막이 전극 사이에 배열되어 있는 전자 방출 소자 및 상기 전자 방출 소자에 전압을 인가하기 위한 전압 인가 수단을 포함한 전자원, 및 상기 전자원으로부터 방출된 전자를 수용하여 광을 방출하는 광 방출 부재를 포함한 화상 형성 장치의 제조 방법에 있어서, 상기 전자 방출 소자가 상기 방법에 의해 제조되는 것을 특징으로 하는 방법이 제공된다.

본 발명은 다음 사항에 기초하여 이루어진다.

전자 방출 소자의 제조시 목적하는 형태를 갖는 전도성 막을 얻는 방법으로서, 다음의 방법들이 알려져 있다. 즉, 유기 금속 화합물 용액을 잉크-젯 장치에 의해 기판상에 액적으로 도포하여 목적하는 형태를 형성시키고, 유기 금속 화합물 용액을 가열하고 분해시켜 전도성 막을 형성시키는 것이다. 잉크-젯 장치를 사용한 방법에 따라서, 기판의 전체 표면상에 코팅되는 용액은 패턴화될 필요가 없으며, 큰 기판상에 다수의 소자가 형성되는 전자원의 경우에 제조시 잇점을 얻을 수 있다.

잉크-젯 장치를 위한 한 방법으로서, 용액을 가열기에 의해 가열하여 용액을 급속히 버블링(bubbling)함으로써 용액을 노즐로부터 액적으로서 토출시키는 것(버블-젯, BJ로 언급됨)이 알려져 있다. 이 방법이 사용되는 경우, 용액의 주성분으로서 물을 사용하는 것이 바람직하다. 따라서, 전자 방출 소자의 전도성 막이 BJ 스킴에 의해 형성되는 제조 방법에 사용되는 용액에 함유되는 유기 금속 화합물은 어느 정도 물에 용해되어야만 한다.

BJ 스킴에 의해 액적이 생성되는 경우, BJ 장치의 가열기는 고온으로 반복적으로 가열된다. 이러한 이유로, 유기 금속 화합물로부터 유래된 침적물(이후 " 연소 잔재" 로 칭함)이 가열기 표면상에 생성되는 현상이 발견된다. 그러나, 연소 잔재의 침적이 증가할 때, 액적 토출 상태는 점차적으로 변화한다. 이러한 변화에 따라, 형성된 전도성 막의 상태도 변화하며, 형성되는 전자 방출 소자의 특징이 전자 방출 소자가 연속적으로 제조됨에 따라 변화될 수 있다. 또한, 연소 잔재가 액적과 함께 기판에 부분적으로 부착되어 형성되는 전도성 막의 일부는 형상 또는 저항에 있어서 다른 부분과 상이하며, 각각 상이한 특성을 갖는 전자 방출 소자가 형성될 수 있다. BJ 헤드의 방출부는 차단(clogging)될 수 있으며, 액적은 정상적으로 토출되지 않을 수 있다. 이러한 현상이 일어나기 때문에, 연소 잔재의 생성은 가능한 한 억제되는 것이 바람직하다.

용액이 BJ 장치에서 버블링될 때, 가열기의 표면 온도는 약 400 ℃가 된다. 이 용액에서 함유된 유기 금속 화합물의 열분해 온도(금속 원자 및 유기 성분 사이의 결합이 절단되는 온도)가 표면 온도보다 충분히 높을 때, 상기한 연소 잔재가 생성되지 않는다. 그러나, 액적이 기판상에 도포된 후에, 용액은 금속 또는 금속 산화물이 생성되도록 가열 분해되어야 한다. 기판이 가열될 수 있는 최고 온도는 기판, 전극 및 와이어링 재료의 내열 온도에 의해 결정되며, 통상 약 400 ℃로 고정된다. 기판이 실제적으로 가열되는 온도는 400 ℃보다 충분히 낮은 것이 바람직하다. 이러한 이유로, 분해 온도가 가열기 표면 온도보다 높게 고정되는 상기 방법은 사용될 수 없다.

따라서, 삼백 및 수십 ℃ 또는 그 미만의 온도에서 열 분해될 수 있으며, 상기 연소 잔재를 약간 생성시키는 유기 금속 화합물이 요구되어 왔다.

또한, 유기 금속 화합물을 함유하는 용액을 액적으로서 목적하는 패턴으로 도포하고, 용액을 건조하고(하거나) 열처리하여 목적하는 형상을 갖는 전도성 막을 형성한다. 이러한 과정에서 도포된 액적은 그의 원래 패턴을 유지하여야 한다. 그러나, 액적이 기판에 도포된 후 물이 서서히 증발할 때 원래 패턴은 유지되지 않을 수 있다. 이를 피하기 위하여, 용액의 점도는 전도성 막의 형성에 역효과를 나타내지 않으면서 적절한 범위내에서 조절되어야 한다.

비록 상기 액적 패턴이 한쌍의 소자 전극 및 그 사이의 기판 표면상에 형성된다 하여도, 목적하는 패턴을 형성하기 위해서는 이 용액의 소자 전극 표면에 대한 습윤성은 용액의 기판 표면에 대한 습윤성과 동일하도록 설정되어야 한다.

본 발명은 상기한 지식에 근거한 것이다. 본 발명에서 BJ 스킴에 의해 전도성 막의 형성시에 아미노산을 갖는 유기 금속 화합물을 사용한다. 보다 바람직하게는, 아미노산기가 히드록실기 또는(및) 헤테로환을 함유하는 유기 금속 화합물을 사용한다. 이들 유기 금속 화합물 중에서, 헤테로환을 갖는 아미노산을 함유하는 유기 금속 화합물이 가장 바람직하다.

히드록실기를 갖는 아미노산기를 분자내에 아미노기(통상 $-NH_2$), 카르복실기(-COOH) 및 히드록실기(-OH)를 갖는 화합물로부터 수소를 형식적으로 제거함으로써 얻어지는 원자단이다. 화합물의 구체적인 예로서, 세린, 트레오닌, 티로신, DOPA (3-(3,4-디히드록시페닐)-알라닌) 등을 들 수 있다. 특히, 세린 또는 트레오닌이 바람직하게 사용된다.

헤테로환을 갖는 아미노산기는, 분자내 아미노기, 카르복실기 및 탄소 원자가 각각에 환상으로 결합되어 있으며, 이러한 환이 적어도 하나의 헤테로 원자를 함유하는 부분을 갖는 화합물로부터 수소를 형식적으로 제거하여 얻어지는 원자단이다. 화합물의 구체적인 예로서, 프롤린, 히드록시프롤린, 피페콜린산, 트립토판, 히스티딘, 테트라히드로푸로산 등을 들 수 있다. 특히, 프롤린, 히드록시프롤린 또는 피페콜린산이 바람직하게 사용된다.

본 발명에 사용되는 유기 금속 화합물에 함유되는 금속 원소로는, 백금, 팔라듐 또는 루테늄과 같은 백금족 원소, 금, 은, 구리, 크롬, 탄탈룸, 철, 텅스텐, 납, 아연, 주석 등이 사용된다. 특히 백금족 원소, 특히 팔라듐이 바람직하게 사용된다.

아미노산기와 유기 금속 화합물을 구성하는 금속 원소의 조합으로서는, 금속 원소로서 작용하는 팔라듐과 아미노산기로서 프롤린, 히드록시프롤린, 세린, 트레오닌 및 피페콜린산 중 하나의 조합이 바람직하게 사용되며, 팔라듐과 프롤린, 히드록시프롤린 및 피페콜린산 중의 하나의 조합이 보다 바람직하게 사용되며, 팔라듐과 프롤린의 조합이 특히 바람직하게 사용된다.

상기 유기 금속 화합물을 함유하는 용액이 사용될 때, 연소 잔재의 형성이 억제되는 이유는 아직 충분히 이해되지 않았지만, 대충 다음과 같이 추정된다.

보다 특히, 유기 금속 화합물은 통상의 화합물 보다 비교적 높은 200 ℃ 이상의 분해 온도를 가지며, 가열기로부터의 열에 의한 분해 생성물을 보다 적은 양으로 생성한다. 또한, 유기 금속 화합물이 가열기로부터의 열에 의해 분해되는 경우라도, 분해 생성물이 물에 쉽게 용해되는 경우, 분해 생성물은 연소 잔재로서 침적되지 않는다.

히드록실기 및 헤테로환을 함유하는 원자단은 높은 결합 강도를 가지며, 열 분해시 쉽게 절단될 수 없는 결합을 포함한다. 이러한 이유로, 단지 소정의 결합 위치만 열분해로 절단되며, 분해에 의해 생성되는 분해 생성물의 유형은 제한되어 있다. 분해 생성물이 물에 용해될 수 있는 경우, 연소 잔재는 생성되지 않는다. 따라서, 몇몇 주된 분해 생성물이 물에 용해될 수 있도록 재료를 적절히 선택할 때 연소 잔재는 생성되지 않는다. 특히, 헤테로환의 결합 강도는 높으며, 헤테로환은 쉽게 절단되지 않는 것으로 이해된다. 이 이유로, 헤테로환을 함유하는 화합물이 바람직하게 사용된다.

한편, 그러한 원자단으로부터 유리된 화합물에는 쉽게 절단되는 다수의 결합이 포함된다. 이러한 이유로, 분해시 화합물 결합을 절단하는 방식에 따라서 여러 종류의 분해 생성물이 생성된다. 여러가지 유형의 분해 생성물이 물에 용해되지 않을 확률은 높으므로, 연소 잔재를 생성하지 않는 재료는 쉽게 발견되지 않을 수 있다.

상기 금속 조성물의 금속 농도 범위는 사용될 금속 화합물의 종류에 따라 약간 변화할 것이나, 금속 농도 범위는 일반적으로 0.1 내지 2.0 중량%로 고정된다. 금속 농도가 과도하게 낮을 경우, 목적하는 양의 금속을 기판에 도포하기 위하여 상기 용액의 다수 액적을 기판에 도포하여야 한다. 결과적으로, 액적을 도포하는데 필요한 시간이 길어지며, 기판상에 과도하게 큰 저장부가 형성되게 된다. 이러한 이유로, 금속을 단지 목적하는 위치에만 도포하려는 목적은 달성되지 않을 수 있다. 이와는 대조적으로, 용액의 금속 농도가 과도하게 높을 때 기판에 도포된 액적은 차후의 건조 또는 가열 처리시에 상당히 균일하게 된다. 결과적으로, 전자 방출 소자의 전도성 막은 쉽게 불균일하게 됨으로써, 전자 방출 소자의 특성을 저하시킨다.

본 발명에 사용되는 금속 조성물은 또한 바람직하게는 패턴 형성을 위한 부분적으로 에스테르화된 폴리비닐 알코올을 함유한다. 본 명세서에 기재된 부분 에스테르화된 폴리비닐 알코올은 비닐 알코올 단위와 비닐 에스테르 단위를 함유하는 중합체이다. 예를 들어, 아세트산 무수물과 같은 카르복실산 무수물 또는 아세틸 클로라이드와 같은 카르복실산 염화물로 일반적으로 입수 가능한 " 완전히" 가수분해된 폴리비닐 알코올을 부분 에스테르화하여 얻어지는 중합체는 부분 에스테르화된 폴리비닐 알코올이다. 폴리비닐 알코올의 통상의 생산 처리, 즉, 폴리비닐 아세테이트를 가수분해하여 폴리비닐 알코올을 생산하는 공정에서 폴리비닐 아세테이트의 가수분해가 반응 중간에 정지하도록 폴리비닐 아세테이트를 불완전하게 가수분해함으로써, 부분적으로 가수분해된 폴리비닐 알코올을 얻는다. 이러한 부분 가수분해된 폴리비닐 알코올도 또한 부분 에스테르화된 폴리비닐 알코올로 사용된다. 이용가능성 및 비용을 고려하여, 본 발명에 사용되는 부분 에스테르화된 폴리비닐 알코올로서는 부분 가수분해된 폴리비닐 알코올이 가장 효과적으로 사용된다.

상기한 아세틸기 이외에 에스테르를 구성하는 아실기로서는 프로피오닐기와 같은 아실기, 부티릴기 또는 카르본산과 같은 지방족 아세틸기로부터 생산된 스테아릴기가 있다. 이들 아실기 각각에서의 탄소 원자의 수는 2 또는 그 이상이어야 한다.

부분 에스테르화된 폴리비닐 알코올의 에스테르화도가 중요하다. 예를 들어, 소위 시판되는 " 완전히" 가수분해된 폴리비닐 알코올, 즉, 약 99%의 아세틸기가 제거된 폴리비닐 아세테이트 가수 분해물은 본 발명에 사용되는 금속 조성물에서 부분 에스테르화된 폴리비닐 알코올로 사용하기에 적절하지 않다. 이와는 대조적으로, 폴리비닐 아세테이트와 같은 완전히 에스테르화된 폴리비닐 알코올이 물에 실질적으로 용해되지 않기 때문에, 본 발명에 사용되는 금속 조성물에 쉽게 함유될 수 없다. 본 발명에 실제로 사용될 수 있는 부분 에스테르화된 폴리비닐 알코올의 에스테르화도는 바람직하게는 5 내지 25 몰%이다. 특히, 부분 에스테르화된 폴리비닐 알코올은 그의 에스테르화도가 8 내지 22 몰%의 범위내일때 가장 효과적이다. 본 명세서의 에스테르화도는 중합체내 모든 비닐 알코올 반복 단위의 수에 대한 결합된 아실기의 수의 비율을 나타낸다. 이 비율을 원소 분석 또는 적외선 흡수 분석으로 결정될 수 있다.

부분 에스테르화된 폴리비닐 알코올의 중합도는 400 내지 2,000 범위내인 것이 바람직하다. 중합도가 이 범위보다 낮을 때 금속 조성물의 코팅은 안정하게 형성되지 않는다. 중합도가 이 범위보다 높은 경우, 금속 조성물의 용액 점도는 높게 되며, 코팅 공정에 용액이 사용되거나 코팅의 두께가 증가되는 경우에 문제가 발생하게 된다. 적절한 두께를 갖는 전자 방출부의 전도성 막의 형성시에, 450 내지 1,200의 중합도를 갖는 부분 에스테르화된 폴리비닐 알코올이 가장 바람직하게 사용된다.

본 발명에 사용되는 금속 조성물 중 부분 에스테르화된 폴리비닐 알코올의 농도는 바람직하게는 0.01% 내지 0.5%로 조정된다. 농도가 이 범위보다 낮을 경우에, 중합체 부가에 의해 충분한 효과가 얻어질 수 없다. 농도가 이 농도 범위보다 높을 경우, 금속 조성물의 점도 증가에 의한 코팅 단계에서 문제점이 발생한다. 중합체 성분은 가열 처리시에 완전히 분해되지 않으며, 유기 성분은 전자 방출부에 남아 있을 수 있다.

또한, 본 발명에 사용되는 금속 조성물은 바람직하게는 패턴 형성 능력을 개선시키고, 습윤성 등을 개선시키기 위해 수용성 다가 알코올을 함유하는 것이 바람직하다. 본 명세서에 기재된 다가 알코올은 분자내에 복수의 알코올 히드록실기를 갖는 화합물이다. 특히, 탄소 원자수가 2 내지 4이고, 실온에서 액체 상태인 다가 알코올이 사용된다. 보다 특히, 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 1,3-프로판디올, 3-메톡시-1,2-프로판디올, 2-히드록시메틸-1,3-프로판디올, 디메틸렌 글리콜, 글리세린, 1,2,4-부탄트리올 등이 본 발명의 금속 조성물에 효과적으로 가해진다.

본 발명에 사용되는 금속 조성물에는 다가 알코올이 바람직하게는 0.05 내지 3 중량%, 보다 바람직하게는 0.02 내지 5 중량%의 양으로 가해진다. 이러한 방식으로, 다가 알코올의 농도가 높은, 기판상에 코팅된 금속 조성물의 건조 속도는 바람직하지 못하게 낮다. 농도가 상기 범위보다 낮을 때, 패턴 형성 능력 및 습윤성 등이 저하된다.

본 발명에 사용되는 금속 조성물은 바람직하게는 수용성 일가 알코올을 함유하여 금속 조성물의 건조 속도를 조정한다. 본 발명에 사용될 수 있는 수용성 일가 알코올로서, 1 내지 4개의 탄소 원자를 가지며, 실온에서 액상인 수용성 일가 알코올이 사용될 수 있다. 보다 특히, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 2-부탄올 등이 사용된다.

수용성 일가 알코올은 바람직하게는 금속 조성물에 5 내지 35 중량%의 농도로 가해지는 것이 바람직하다. 이 범위 보다 클때 수용성 유기 금속 화합물의 용해도는 감소한다. 또한, 용액이 기판상에 부분적으로 코팅되었을 때 기판상에서 코팅이 번지며, 단지 목적하는 부분에 코팅을 형성하는 것이 어려울 수 있다.

액적 도포 공정에서, 액적은 기판상 동일 위치에 단지 한 번만 도포하여야 할 필요는 없으며, 액적을 동일 위치에 2회 이상 도포하여 기판상에 목적하는 양으로 도포시킬 수 있다. 액적이 기판상에 독립적으로 도포될 때, 환형 또는 이와 유사한 형태를 갖는 작은 코팅이 형성된다. 복수의 액적을 기판상 도포 위치가 환형의 직경보다 작은 거리를 두고 있을 때 임의 형상의 연속 대형 코팅이 형성될 수 있다.

기판 상에 그리한 기법으로 도포된 금속 조성물은 건조 및 가열 처리되어 전도성 무기 미립자 막을 형성한다. 이러한 방식으로, 전자 방출을 위한 무기 미립자 막이 기판상에 형성된다. 본 명세서에 사용된 미립자 막은 복수의 미립자를 모아서 얻어진 막이며, 미립자가 독립적으로 분산되어 있고, 거시적 방식으로 배열된 막일 뿐만 아니라, 미립자가 서로 인접해 있거나 중첩되어 (아일랜드 형상 포함) 있는 상태를 갖는 막이다. 미립자 막의 입경은 그의 형상이 상기한 상태로 인식될 수 있는 각 미립자의 직경을 나타낸다.

건조 처리로서, 자발 건조 처리, 공기 취입 건조 처리, 열 건조 처리 등을 사용할 수 있다. 용액이 도포되는 기판은 그를 70℃ 내지 130℃ 전기 건조기에서 30초 내지 2분간 놓아둠으로써 건조시킬 수 있다. 열처리에서, 통상적으로 사용되는 열처리 수단을 사용할 수 있다. 가열 온도는 유기 금속 화합물이 분해되어 무기 미립자를 생성하는 충분한 온도로 설정되어야 하며, 온도는 150 내지 500℃로 고정시킨다. 가열 처리는 환원 가스 대기, 산화 가스 대기, 불활성 가스 대기

또는 진공 대기하에 수행될 수 있다. 환원 또는 진공 대기에서, 금속 미립자는 유기 금속 화합물을 열분해함으로써 종종 생성된다. 한편, 산화 대기에서, 금속 산화물의 미립자가 종종 생성된다. 그러나, 가열 대기 및 산화 상태는 상기한 바와 같이 간단히 결정되지는 않는다. 가열 처리가 산화 대기에서 수행되는 경우일지라도, 금속 산화물 입자는 먼저 유기 금속 화합물을 분해함으로써 생성된다. 가열 처리가 계속될 때, 금속은 산화되어 금속 산화물의 미립자를 생성하게 된다. 금속 또는 금속 산화물이 생성될 때, 전도성을 갖는 미립자 막이 형성되고, 미립자 막은 전자 방출 소자에 사용될 수 있다. 가열 장치를 단순화시키고, 생산 비용을 절감하기 위하여, 가열 처리는 공기 대기 중에서 우수하게 수행된다. 최적 가열 시간은 사용되는 유기 금속 화합물의 유형, 가열 대기 및 가열 온도에 따라서 변화한다. 가열 시간은 보통 약 2 내지 40분이다. 가열 온도는 일정할 수 있지만, 이는 소정의 프로그램에 따라 변화될 수 있다. 건조 처리 및 가열 처리는 반드시 다른 단계로 수행되지는 않지만, 이러한 처리는 한번에 연속적으로 수행될 수도 있다.

전도성 무기 미립자 막이 상기한 바와 같은 기판 상에 형성될 때, 전자-방출 소자가 제조될 수 있다. 보다 특히, 본 발명에 따른 전자 방출 소자의 제조 방법은 전자 방출 소자 및 소자에 전압을 인가하기 위한 전압 인가 수단을 포함하는 것으로서 전자 방출 소자가 상기한 방법으로 제조되는 것을 특징으로 하는 전자원의 제조 방법이다.

본 발명에 따른 화상 형성 장치의 제조 방법은 전자 방출 소자와 소자에 전압을 인가하기 위한 전압 인가 수단을 갖는 전자원, 및 소자로부터 방출된 전자를 수용하여 광을 방출하는 광-방출 부재를 갖는 것으로서, 전자 방출 소자가 상기 방법에 의해 제조되는 것을 특징으로 하는 화상 형성 장치의 제조 방법이다.

본 발명에 따른 화상 형성 장치의 제조 방법은 전자 방출 소자 및 소자에 전압을 인가하기 위한 전압 인가 수단을 갖는 전자원, 상기 소자로부터 방출된 전자를 수용하여 광을 방출하는 광 방출 부재 및 외부 시그날을 사용하여 소자에 인가된 전압을 제어하는 구동 회로로 이루어진 것으로서, 전자 방출 소자가 상기한 방법에 의해 제조되는 것을 특징으로 하는 화상 형성 장치의 제조 방법에 관한 것이다.

본 발명의 실시태양을 이하 설명한다. 본 발명은 이러한 태양으로 제한되는 것은 아니며, 각 소자의 대체, 디자인의 변경 등도 본 발명의 목적이 달성되는 한 수행될 수 있는 것이다.

< 실시예 1>

2.3 g의 프롤린과 20 ml의 물을 100 ml 에그플랜트형 플라스크에 부어서 수용액을 얻고, 1.7 g의 염화팔라듐을 이 용액에 가하여 얻어진 용액을 70 ℃로 가열하였다. 반응 후, 5 ml의 4N 수산화나트륨 수용액을 상기 용액에 가하고 용매를 증발시킨 후, 잔사를 소량의 열수에 용해시켰다. 용액을 뜨거운 판넬로 여과한 다음, 팔라듐-프롤린 복합체(PPro)로 여과하였다.

0.94 mmol(314 mg)의 PPro, 0.05 g의 86 % 비누화 폴리비닐 알코올(평균 중합도 : 500), 25 g의 이소프로필 알코올 및 1 g의 에틸렌 글리콜을 물과 혼합하여 총 100 g의 용액을 얻었다. 이 용액을 팔라듐 화합물 용액으로서 사용하였다.

< 실시예 2-5>

실시예 1의 프롤린 대신에 표 1에 따른 아미노산을 사용하여 실시예 1과 동일한 처리를 수행하여 팔라듐 화합물 용액을 제조하였다. 팔라듐 화합물 용액은 어느 아미노산으로 부터나 제조할 수 있다.

[표 1]

	아미노산	팔라듐-아미노산 복합체
실시예 2	세린	PSer
실시예 3	트레오닌	PThr
실시예 4	히드록시프롤린	PHyp
실시예 5	피페콜린산	PPip

< 실시예 6>

이 실시예에서 사용된 팔라듐-DL-알라닌 (이후, PAla로 언급됨)은 다음 방식으로 합성되었다.

5 g의 칼륨 클로로팔라데이트(II)를 50 cm^3의 물에 용해시키고, 이 용액에 5 g의 DL-알라닌을 가하였다. 생성된 용액을 실온에서 2시간 동안 교반하였다. 반응을 종결시킨 후에 용액을 냉각시켜 PAla를 재결정화시켰다. 반응 생성물을 흡입 여과하여 감압하에 건조시켰다.

공기 중에서 DSC 측정을 행하였을 때, PAla의 분해점은 270 ℃였다. 실시예 1에서의 프롤린 대신 PAla를 사용하여 실시예 1과 동일한 처리를 수행하여 팔라듐 화합물 용액을 제조하였다

< 실시예 7>

이 실시예에 사용된 팔라듐-β-알라닌(이후, PBal로 언급함)을 다음과 같이 합성하였다.

5 g의 칼륨 클로로팔라데이트(II)를 50 cm^3의 물에 용해시키고, 이 용액에 5 g의 β-알라닌을 가한 다음, 생성된 용액을 실온에서 2시간 동안 교반하였다. 반응 완결시 15 cm^3의 8N 수산화 나트륨 수용액을 반응 용액에 가하여 중화시켰다. 반응 용액을 20 cm^3으로 농축시킨 후 농축된 용액을 냉각시켜 PBal을 재결정화시켰다. 반응 생성물을 흡입 여과하고 감압하에 건조시켰다.

DSC 측정을 공기 중에서 행하였을 때, PBal 분해 온도는 316 ℃였다. 실시예 1에서 프롤린 대신 PBal을 사용하여 실시예 1과 동일한 처리를 수행하여 팔라듐 화합물 용액을 제조하였다.

< 실시예 8>

이 실시예에 사용된 팔라듐-ε-아미노 카프론산(이하, PAcx로 칭함)을 다음과 같이 합성하였다.

5 g의 칼륨 클로로팔라데이트(II)를 50 cm^3의 물에 용해시키고, 8 g의 ε-아미노 카프론산을 이 용액에 가하였다. 생성된 용액을 실온에서 2시간 동안 교반하여 PAcx를 재결정화시켰다. 재결정화 완결 후, 반응 생성물을 흡입 여과하여 감압하에 건조시켰다.

DSC 측정을 공기 중에서 수행하였을 때, PAcx의 분해 온도는 370 ℃였다. 실시예 1의 프롤린 대신 PAcx를 사용하여 실시예 1과 동일한 처리를 수행하여 팔라듐 화합물 용액을 제조하였다.

< 비교예 1>

실시예 1에서의 PPro 대신에 팔라듐 아세테이트를 사용하여 실시예 1과 동일한 처리를 수행하여 팔라듐 화합물 용액을 제조하였다. 그러나, 팔라듐 아세테이트는 용해됨이 없이 침적하고, 균일한 팔라듐 화합물 용액을 얻을 수 없었다.

< 실시예 9-11>

실시예 1-8에서 제조한 팔라듐 화합물 용액을 보어 크기 0.25 μm의 멤브레인 필터를 사용하여 여과하고, 여과된 용

액을 버블-젯 프린터 헤드에서 충진하였다. 소정의 헤드에서 가열기에 7 μs에 대한 1/60 주기로 40,000회 반복적으로 DC 전압 20 V를 인가하였다. 프린터 헤드를 해체하고 현미경으로 가열기 표면을 관찰하여 연소 잔재의 크기를 평가하였다. 결과는 표 2에 나타나 있다. 평가 부호는 다음과 같다. ◎ : 미세 연소 잔재, ○ : 작은 연소 잔재, △ : 중간 크기 연소 잔재, × : 큰 연소 잔재

[표 2]

	팔라듐-아미노산 복합체	평 가
실시예 9	PPro	◎
실시예 10	PSer	○
실시예 11	PThr	○
실시예 12	PHyp	◎
실시예 13	PPip	○
실시예 14	PAla	△
실시예 15	PBal	△
실시예 16	PAcx	△
비교예 2	PAme	×

< 비교예 2>

실시예 1의 팔라듐-프롤린 착화합물 대신에 팔라듐 아세테이트-에탄올 아민 착화합물(PAME)을 사용하여 실시예 1에서와 동일한 처리를 행하여 팔라듐 화합물 용액을 얻었다. 실시예 9에서와 동일한 처리를 수행하고, 가열기 표면을 관찰하여 연소 잔재의 크기를 평가하였다. 결과는 표 2에 나타냈다. 평가 기호는 다음과 같다; ◎: 미세 연소 잔재, ○ : 작은 연소 잔재, △: 중간 연소 잔재, x: 큰 연소 잔재.

< 실시예 17>

도 1a 및 도 1b에 나타낸 형태의 전자 방출 소자를 본 실시예에 따른 전자 방출 소자로서 제조하였다. 도 1a는 이 소자를 나타내는 평면도이고, 도 1b는 이 소자를 나타내는 단면도이다. 도 1a 및 도 1b에 관련하여, 참고 번호 1은 절연 기판이고, 2 및 3은 소자에 전압을 인가하기 위한 소자 전극이며, 4는 전도성 박막이고, 5는 전자 방출부이다. 도 1a에 관련하여 참조 기호 L은 소자 전극 (2)와 소자 전극 (3) 사이의 소자 전극 갭이며; W는 소자 전극 폭이고; d는 소자 전극 두께이다.

본 실시예에 따른 전자 방출 소자의 제작 방법은 도 2a 내지 2d를 참고로 하여 후술할 것이다.

석영 기판을 절연 기판 (1)로 사용하였고, 기판 (1)을 유기 용매 및 희석 수로 충분히 세척한 후, 200 ℃의 열기로 건조시켰다. Au로 이루어진 소자 전극 (2) 및 (3)을 기판 (1) 상에 형성하였다(도 2a). 이 때, 소자 전극 갭(L)(도 1a 및 1b)는 3 ㎛로 설정하고, 소자 전극 폭 (W)(도 1a 및 1b)는 500 ㎛로 설정하고, 소자 전극 두께 (d)는 1,000 Å으로 설정하였다.

PAla 0.048 g을 물 10 g 중에 용해시켜 BJ 도포용 수용액을 얻었다 (0.2 Pdw%).

BJ식을 사용하는 잉크 젯 소자를 사용하고, PAla 수용액을 소자의 노즐 (6)으로부터 소자 전극 (2) 및 (3) 사이의 부분에 가하였다 (도 2b). 이 유기 금속 착화합물 박막을 80 ℃에서 2 분 동안 건조시키고, 450℃에서 대기압을 갖는 오븐에서 12 시간 동안 가열하여 PAla를 분해하고 침적시킴으로써 산화 팔라듐 미립자(평균 입도: 60 Å)으로 이루어진 미립자 막을 전도성 박막 (4)로서 형성하였다(도 2c). X-선 분석에 의해 이 박막은 산화 팔라듐으로 이루어진 것이 확인되었다. 이 경우 전도성 박막 (4)는 300 ㎛의 폭 (소자 폭)를 가졌고, 소자 전극 (2) 및 (3)의 거의 중앙부에 배치되었다. 전도성 박막 (4)의 두께는 100 Å이었고, 그의 시이트 저항은 5×10^{4} Ω이었다.

본 명세서에서 기술한 미립자 막은 복수의 미립자를 모아서 얻었다. 이 막은 미립자가 각각 분산되고 배열된 미세 구조를 갖는 막 뿐만 아니라 미립자가 서로 인접하거나 겹친(섬 형을 포함함) 미세 구조를 갖는 막을 의미한다. 미립자 막의 입경은 그의 형상이 상기 상태로 인식될 수 있는 각 미립자의 직경을 의미한다.

전압을 소자 전극 (2) 및 (3)을 통하여 인가하여 전도성 박막 (4)에 전류 유도 처리(포밍 처리)를 수행함으로서 전자 방출부 (5)를 형성하였다(도 2d). 포밍 처리에서 전압의 파형은 도 4a에 나타냈다.

이 실시예에 있어서, 전압 파형의 펄스폭 (T1)은 1ms로 설정하고, 펄스폭 (T2)은 10 ms로 설정하고, 3각파의 피이크 값(포밍 전압에서 피이크 값)은 5 V로 설정하였으며, 포밍 처리는 약 1 x 10^{-6} Torr의 진공 분위기 중에서 60초 동안 수행하였다. 상기한 바와 같이 형성된 전자 방출부 (5)는 팔라듐을 주성분으로 함유하는 미립자가 분산되어 배열된 상태를 가지며, 미립자의 평균 입도는 28 Å이었다.

상기한 바와 같이 제조된 소자의 전자 방출 특성을 측정하였다. 도 3은 측정 평가 장치의 배열을 나타내는 개략도이다. 전자 방출 소자의 소자 전류 (If) 및 방출 전류 (Ie)의 측정에 있어서, 전원 (31) 및 전류계 (30)을 소자 전극 (2) 및 (3) 사이에 연결하고, 전원 (33) 및 전류계 (32)가 연결된 애노드 전극 (34)을 전자 방출 소자 상에 배열하였다.

전자 방출 소자 및 애노드 전극 (34)을 진공 소자 (35)에 배열하고, 진공 소자 (35)는 배기 펌프 (36) 및 진공 소자에 필요한 진공 게이지(나타내지 않음)로 이루어져서 이 소자의 측정 평가가 목적하는 진공 상태에서 수행될 수 있다. 본 실시예에 있어서, 애노드 전극 (34) 및 전자 방출 소자 사이의 거리는 4 ㎜이었고, 애노드 전극 (34)의 전위는 1 ㎸이었으며, 전자 방출 특성의 측정에서 진공 소자의 진공도는 1 x 10^{-6} Torr로 설정하였다.

상기한 측정 평가 장치를 사용하여 소자 전압을 전자 방출 소자의 전극 (2) 및 (3)을 가로질러 인가하고, 이 때 흐르는 소자 전류 (If) 및 방출 전류 (Ie)를 측정하였다. 이 경우, 도 5에 나타낸 전류-전압 특성을 얻었다. 이 소자에 있어서, 방출 전류 (Ie)는 약 8V의 소자 전압으로부터 급격히 증가하였고 평균 소자 전류 (If) 및 방출 전류 (Ie)는 16 V의 소자 전압에서 각각 2.2 ㎃ 및 1.1 ㎂이었고, 전자 방출 효율 η = Ie/If(%)는 0.05%였다.

전자 방출부가 상기한 실시예에서와 같이 형성되었을 때, 삼각 펄스를 소자 전극을 통하여 가하여 포밍 처리를 수행하였다. 그러나 소자 전극을 통하여 가해진 펄스의 파형은 삼각파에 한정되지 않고, 직사각파 등의 바람직한 파를 사용해도 좋다. 피크 값, 펄스 폭 및 펄스 간격은 상기한 값으로 제한되지 않으며, 바람직한 값은 전자 방출부가 바람직하게 형성된다면 이들 값으로서 선택될 수 있다.

< 실시예 18>

유기 금속 착화합물로 작용하는 PBal 0.56 g을 물 10 g 중에 용해시켜 BJ 도포용 수용액을 얻었다(2.0 Pdw%). 전자 방출 소자를 실시예 17에서와 동일한 전자 방출 소자의 제조 방법을 사용하여 제조하였다.

본 소자에 있어서, 방출 전류 (Ie)는 약 8.1 V의 소자 전압으로부터 급격히 증가하였고 평균 소자 전류 (If) 및 방출 전류 (Ie)는 16 V의 소자 전압에서 각각 2.3 ㎃ 및 1.2 ㎂이었고, 전자 방출 효율 η = Ie/If(%)는 0.051%였다.

< 실시예 19>

도 1a 및 도 1b에 나타낸 형의 전자 방출 소자를 본 실시예에 따라 전자 방출 소자로서 제작하였다. 도 1a는 이 소자를 나타내는 평면도이고, 도 1b는 이 장치를 나타내는 단면도이다. 도 1a 및 도 1b에 관련하여, 참고 번호 1은 절연 기판이고, 2 및 3은 소자에 전압을 인가하기 위한 소자 전극이며, 4는 전자 방출부를 포함한 박막이고, 5는 전자 방출부이다. 도 1a 및 1b에 관련하여 참조 기호 L은 소자 전극 (2)와 소자 전극 (3) 사이의 소자 전극 갭이며; W는 소자 전극 폭; 및 d는 소자 전극 두께이다.

본 실시예에 따른 전자 방출 소자의 제조 방법은 도 2a 내지 2d를 참고로 하여 후술할 것이다. 도 1a 및 1b에서와 동일한 참조 번호는 도 2a - 2d에서와 동일한 부분을 나타낸다. 석영 기판을 절연 기판 (1)로 사용하였고, 기판 (1)을 유기 용매로 충분히 세척하였다. Pt로 이루어진 소자 전극 (2) 및 (3)을 기판 (1) 상에 형성하였다(도 2a). 이 때, 소자 전극 갭(L)은 10 ㎛로 설정하고, 소자 전극 폭 (W)는 500 ㎛로 설정하고, 소자 전극 두께 (d)는 1,000 Å으로 설정하였다.

PPro 0.94 ㎜㏖(314 ㎎), 86% 사포닌화 폴리비닐 알코올(평균 중합도: 500) 0.05g, 이소프로필 알코올 25g, 에틸렌 글리콜 1g을 물과 혼합하여 전체 중량 100g의 용액을 얻었다. 이 용액을 팔라듐 화합물 용액으로 사용하였다. 팔라듐 화합물 용액을 내경 크기 0.25 ㎛의 막 필터에 의해 여과시키고, 여과된 용액을 버블 젯 프린터 헤드에 채웠다. 20 V의 DC 전압을 예정된 헤드에 7 ㎲ 동안 가열기에 가하여 팔라듐 화합물 용액을 석영 기판의 소자 전극 (2) 및 (3) 사이의 갭 부분으로 방전시켰다 (도 2b). 이 방전을 헤드 및 기판의 위치를 유지하면서 5회 반복하였다(도 6a). 얻어진 액적은 약 110 ㎛의 직경을 갖는 거의 원형이었다.

이 기판을 350℃에서 대기압을 갖는 오븐에서 15분 동안 가열하여 분해하고 금속 화합물을 기판상에 침적시킴으로써 산화 팔라듐 미립자(본 실시예에서 평균 입도: 65 Å)으로 이루어진 미립자 막을 전도성 박막 (4)로서 형성하였다(도 2c). 소자 전극 (2) 및 (3)의 저항은 10Ω이었다.

도 2d에 나타낸 바와 같이, 전압이 소자 전극 (2) 및 (3)을 가로지르도록 전자 방출부 (5)를 형성하여 전자 방출부 형성용 박막에 전류 유도 처리(포밍 처리)를 수행하였다. 포밍 처리에서 전압의 파형은 도 4b에 나타냈다. 도 4b에 관련하여, 참조 기호 T1 및 T2는 각각 전압 파형의 펄스 폭 및 펄스 간격을 나타낸다. 이 실시예에 있어서, T1 및 T2는 각각 1 ms 및 10 ms로 설정하고, 3 각파의 피이크 값(포밍 처리에서 피이크 값)을 증가시켰다. 포밍 처리는 약 1 x 10^{-6} Torr의 진공 분위기 중에서 수행하였다.

상기한 바와 같이 제조된 소자의 방출 전류 등을 평가하여 그의 전자 방출 특성을 평가하였다. 실시예 17에서와 같이 이 평가는 도 3에 나타낸 측정 평가 장치를 사용하여 수행하였다.

소자 전압을 전자 방출 소자의 전극 (2) 및 (3)을 가로질러 인가하고, 이 때 흐르는 소자 전류 (If) 및 방출 전류 (Ie)를 측정하였다. 이 경우, 도 5에 나타낸 전류-전압 특성을 얻었다. 본 소자에 있어서, 방출 전류 (Ie)는 약 7.4 V의 소자 전압으로부터 급격히 증가하였고 평균 소자 전류 (If) 및 방출 전류 (Ie)는 16 V의 소자 전압에서 각각 2.4 ㎃ 및 1.0 ㎂이었고, 전자 방출 효율 η = Ie/If(%)는 0.042%였다.

인막 및 금속 후판을 갖는 면판을 측정 평가 장치에서 애노드 전극 (34) 대신에 진공 소자 (35)에 배치하였다(도 3). 전자원으로부터 전자 방출이 시도되었을 때, 인막의 일부는 광을 방출하고, 광 방출 변화의 강도는 소자 전류 (Ie)에 따라 변한다. 이 방식으로, 본 소자는 광 방출 화상 형성 장치로서 기능함을 이해할 수 있을 것이다.

전자 방출부가 상기한 바의 실시예에서 형성되었을 때, 삼각 펄스를 소자 전극에 가로질러 인가하여 포밍 처리를 수행하였다. 그러나 소자 전극을 통하여 가해진 펄스의 파형은 삼각파에 한정되지 않고, 직사각파 등의 바람직한 파를 사용해도 좋다. 피크 값, 펄스 폭 및 펄스 주기는 상기한 값으로 제한되지 않으며, 바람직한 값은 전자 방출부가 바람직하게 형성된다면 이들 값으로서 선택될 수 있다.

< 실시예 19-2 및 19-3>

실시예 19에 사용된 PPro 대신에 PSer 및 PThr을 각각 실시예 19-2 및 19-3에 대해 사용하여 팔라듐 화합물 용액을 제조한 것을 제외하고는 실시예 19와 동일한 방식으로 전자 방출 소자를 제조하였다. 제조된 소자는 실시예 19의 소자의 특성과 실질적으로 동일한 전자 방출 특성을 나타냈다.

< 비교예 4>

Pt로 이루어진 소자 전극을 실시예 19에서와 동일한 방식으로 석영 기판 상에 형성시켰다.

팔라듐 화합물 용액을 PPro 대신에 0.94 ㎜ol을 사용하고, 팔라듐 화합물 용액을 사용하고, 액적을 BJ 소자의 수단에 의해 기판의 소자 전극 사이의 갭 부분에 가한 것을 제외하고는 실시예 19와 동일한 방식으로 제조하였다. 결과의 막을 300℃에서 15분 동안 공기 중 가열하여 분해하여 주로 산화 팔라듐 입자로 이루어진 전도성 박막을 형성하고, 포밍 처리를 실시예 19와 동일한 방식으로 전도성 박막에 수행하고, 전도성 박막의 전자 방출 특성을 측정하였다. 소자 전압을 16 V로 설정했을 때, 소자 전류 (If), 방출 전류 (Ie) 및 전자 방출 효율 (η)은 각각 2.3 ㎃, 1.1 ㎂ 및 0.048%였다.

계속하여, 기판을 이산화 실리콘이 0.5 ㎛의 두께를 갖도록 스퍼터링함으로써 소다 석회 유리 상에 침적되도록 하는 방식으로 형성시키고, 복수의 소자 전극쌍을 기판위에 형성시켰다. 각각의 소자 전극을 Pt 막이 스퍼터링에 의해 형성되고 사진평판술에 의해 패턴화되는 방식으로 형성시켰다. 소자 전극쌍은 100 x 100으로 2차원적으로 배열되었다. 즉, 소자 전극의 10,000 쌍이 한 기판 상에 형성시켰다.

실시예 17, 18, 19, 19-2, 19-3 및 비교예 4에서와 동일한 유기 팔라듐 용액을 사용함으로써 액적을 각 전극 쌍에 가하고 가열 및 분해 처리를 상기 실시예 및 비교예에서와 동일한 조건 하에서 수행하였다.

상기 6개 유형의 유기 팔라듐 용액을 사용함으로써 전도성 막을 각각 유기 팔라듐 각각에 대해 10개의 기판 상에 형성시켰다. 포밍 처리를 전도성 막이 각 유기 팔라듐 용액에 의해 형성된 처음 기판의 처음의 100 소자 및 전도성 막이 각 유기 팔라듐 용액에 의해 형성된 나중의 기판의 나중의 100 소자에 수행하고 전자 방출부의 형상을 주사 전자 현미경(SEM)에 의해 관찰하였다.

바람직한 전자 방출부는 실시예 17, 18, 19, 19-2, 19-3에서와 동일한 용액에 의해 얻어진 처음의 100 소자 및 나중의 100 소자에서 형성되었다. 그러나, 큰 이물질이 비교예 4에서와 동일한 용액에 의해 얻어진 나중의 100 소자의 100 중 5 소자의 전도성 박막에서 검출되었다. 이물질이 검출된 각 소자에 있어서, 소자 전극 갭의 중심부에 형성된 전자 방출부가 중심부 주위에 형성되므로서 전체적으로 전자 방출부의 변형을 초래한다. 이물질은 가열기에 침적된 연소 잔재가 이것으로부터 벗겨져서 액적과 함께 방출되도록 형성되는 것으로 평가되었다. 전자 방출 소자의 특성을 측정할 때, 5개의 소자의 방출 전류 (Ie)의 특성은 다른 소자의 것 보다 작았다.

전도성 막의 형성을 비교예 4의 용액을 사용하여 계속하였을 때, 전도막에서 큰 이물질의 혼합율이 점차 증대하는 것이 관찰되었다. 마지막으로, BJ 헤드를 막아서 액적이 방출되지 않았다.

한편, 전도성 막의 형성을 실시예 17, 18, 19, 19-2 및 19-3의 용액을 사용하여 계속할 때, 각 용액에 대한 100번째 기판의 마지막 100 소자를 관찰하였다. 그 결과, 벗겨진 연소 잔재로 보이는 큰 이물질이 각각 실시예 17, 18, 19-2 및 19-3의 용액을 사용하는 경우에 각각 12, 15, 2 및 3의 소자에서 발견된 반면, 실시예 19의 용액을 사용하는 경우에는 이물질이 발견되지 않았으며, 따라서 양호한 전도성 막이 형성되었다.

< 실시예 20-23>

실시예 19의 팔라듐 화합물 용액 대신에 실시예 2 - 5에서 제조된 팔라듐 화합물(PSer, PThr, PHyp 및 PPip)을 사용하여 실시예 19에서와 동일한 처리를 수행하여 전자 방출 소자를 형성하였다. 임의의 용액이 기판 표면에 용이하게 피복될 수 있다. 소자를 형성한 후, 전자 방출 현상이 14 내지 18 V의 소자 전압에서 확인되었다.

< 실시예 24>

소자 전극 (2) 및 (3)이 형성된 석영 기판을 실시예 19에서와 동일한 방식으로 형성하였다. 실시예 19에서 사용된 팔라듐 화합물 용액을 버블 젯 프린터 헤드에 채우고, 20 V의 외부 DC 전압을 예정된 헤드의 가열기에 7 μs 동안 인가하여 팔라듐 화합물 용액을 석영 기판의 소자 전극 (2) 및 (3) 사이의 갭 부분으로 6회 방전시켰다. 즉시, 기판을 갭 방향으로 70 ㎛ 이동시키고, 팔라듐 화합물 용액을 헤드로부터 6회 방전하였다(도 6b).

이 기판을 350℃에서 12분 동안 가열하여 팔라듐 화합물을 열분해했을 때, 산화 팔라듐을 발생되었다. 소자 전극 (2) 및 (3)의 전기 저항은 7Ω이었다.

예정된 통전 포밍 및 활성화 처리를 실시예 19에서와 동일한 방식으로 수행하고, 소자를 전자 방출 소자로서 평가하였다. 그 결과 전자 방출 효율은 16V의 소자 전압에서 0.044%였다.

< 실시예 25 - 28>

실시예 24의 팔라듐 화합물 용액 대신에 실시예 2 - 5에서 제조된 팔라듐 화합물 용액을 사용하여 실시예 24에서와 동일한 처리를 수행하여 전자 방출 소자를 형성하였다. 임의의 용액이 기판 표면에 용이하게 피복될 수 있다. 소자를 형성한 후, 전자 방출 현상이 14 내지 18 V의 소자에서 확인되었다.

< 실시예 29>

석영 기판을 절연 기판 (1)로 사용하였고, 기판 (1)을 유기 용매로 충분히 세척하였다. Pt로 이루어진 소자 전극 (2) 및 (3)을 기판 (1) 상에 형성하였다. 이 때, 소자 전극 갭(L)은 30 ㎛로 설정하고, 소자 전극 폭 (W)는 500 ㎛로 설정하고, 소자 전극 두께 (d)는 1,000 Å으로 설정하였다. 팔라듐 화합물 용액을 0.25 ㎛의 내경 크기를 갖는 멤브레인 필터에 의해 여과하고 여과된 용액을 버블 젯 프린터 헤드에 채웠다. 헤드를 평면 운동 단계로 고정시켜서 방전 포트 어레이의 방향이 기판의 전극 갭 방향과 일치되게 하고, 헤드를 기판 표면 상에 1.6 ㎜로 유지시켰다. 20 V의 외부 DC 전압을 5개의 예정된 인접 히터에 7 μs 동안 180 μ/sec의 간격으로 3회 인가하는 동안 헤드는 280 ㎜/sec로 소자 전극 갭에 직각인 방향으로 운동 단계에 의해 이동하였다. 15개의 액적으로 이루어진 직사각형 패턴을 기판의 전극 갭 주위에 형성시켰다(도 6c).

이 기판을 350℃에서 12분 동안 가열하여 팔라듐 화합물을 열분해했을 때, 균일한 산화 팔라듐이 직사각 패턴의 부분에 발생되었다. 소자 전극 (2) 및 (3)의 전기 저항은 3Ω이었다.

예정된 통전 포밍 및 활성화 처리를 실시예 19에서와 동일한 방식으로 기판상에 수행하고, 소자를 전자 방출 소자로서 평가하였다. 그 결과 전자 방출 효율은 14V의 소자 전압에서 0.04%였다.

< 실시예 30 - 33>

실시예 29의 팔라듐 화합물 용액 대신에 실시예 2 - 5에서 제조된 팔라듐 화합물 용액을 사용하여 실시예 29에서와 동일한 처리를 수행하여 전자 방출 소자를 형성하였다. 임의의 용액이 기판 표면에 용이하게 피복될 수 있다. 소자를 형성한 후, 전자 방출 현상이 14 내지 18 V의 소자 전압에서 확인되었다.

< 실시예 34>

사포닌화 폴리비닐 알코올(사포닌화도: 99%, 평균 중합도: 500) 1g을 디메틸포름아미드 80㎖에 첨가하고, 이 혼합물을 습기 없이 교반하였다. 트리메틸아민을 혼합물에 첨가하고, 이 혼합물을 얼음에 의해 냉각시켰다. 염화 아세틸 0.8 g을 혼합물에 첨가하고, 결과의 혼합물을 냉각시키면서 2시간 동안 교반하였다. 반응 혼합물을 물 350 ㎖ 중에 붓고 수용액을 탈염 이온 교환 수지 150g으로 교반시키고, 수지를 여과함으로써 용액 성분을 얻었다. 이 용액을 탈염 이온 교환 수지 100g으로 교반하고, 수지를 여과하여 용액 성분을 얻었다. 얻어진 용액을 감압하에서 서서히 농축시키고, 농축

용액에 물 약 30 ㎖을 첨가하였다. 결과의 용액을 진공 상태에서 동결 건조시킴으로서 중합체 0.8g을 얻었다. CHN 원소 분석에 의해 얻어진 결과를 토대로 하여, 폴리비닐 알코올의 아세틸화도는 8.2%로 측정되었다.

중합체 0.05g, PPro 0.94 ㎜㏖ (314㎎), 이소프로필 알코올 25g 및 에틸렌 글리콜 1g을 물과 혼합하여 전체 중량 100g의 용액을 얻었다. 실시예 29에서의 팔라듐 화합물 용액 대신에 이 용액을 사용하여 실시예 29에서와 동일한 처리를 수행하여 전자 방출 소자를 형성하였다. 전자 방출 현상은 16 V의 소자 전압에서 확인되었다.

< 실시예 35 - 38>

실시예 34의 PPro 대신에 실시예 2 - 5에서 제조된 팔라듐 아미노산 착화합물 용액을 사용하여 실시예 34에서와 동일한 처리를 수행하여 전자 방출 소자를 형성하였다. 임의의 용액이 기판 표면에 용이하게 피복될 수 있다. 소자를 형성한 후, 전자 방출 현상이 15 내지 18 V의 소자 전압에서 확인되었다.

< 실시예 39 - 48>

표 3에 따른 폴리비닐 알코올 에스테르를 실시예 34에 따른 방법에 의해 합성하였다. 얻어진 중합체 (A) 내지 (J)를 사용함으로써, 전자 방출 소자를 실시예 34에서와 동일한 방식으로 형성하였다. 표 3은 사용된 에스테르화제 및 이들의 양, 원소 분석에 기초한 에스테르화도의 측정값 및 얻어진 박막 부분의 비결함/결함 평가를 나타낸다. 평가는 패턴 포밍 능력에 관계되고, 평가법은 다음과 같다. 즉, 액적을 가한 직후 및 액적을 가한지 3 시간 후에 얻은 박막 부분(도 6c에서 23)을 현미경으로 관찰하고, 박막 부분의 영역비를 평가에 사용하였다. 평가에서 부호는 다음과 같다; ◎: 뛰어남 (영역비: 90% 이상), ○: 양호함(영역비: 90% 미만).

유기 금속 화합물 막을 서로 겹친 복수의 BJ 돗트로서 실시예 39 내지 42의 용액을 사용함으로써 그 위에 0.5 ㎛ 두께의 SiO_2 스퍼터링된 막을 갖는 소다 석회 유리 판 상에 형성하였다. BJ 장치의 방전 조건은 30 ㎛의 직경을 갖는 돗트를 형성하도록 조정하였고, 5 x 5 돗트가 인접 돗트의 중심사이에 18 ㎛의 거리를 갖는 것으로서 형성되었다. 액적의 첨가후, 이어서 건조 및 베이킹을 350 ℃에서 10 분 동안 수행하여 전도성 막을 얻고, 막의 배치를 주사 전자 현미경에 의해 관찰하였다.

관찰 결과, 실시예 39의 용액을 사용하여 형성된 일부 전도성 막들은 호울을 가졌으며, 실시예 42의 용애을 사용하여 형성한 것들 중에는 그러한 결함의 막이 발견되지 않았다. 그러한 호울은 건조 동안 돗트의 수축에 의해 형성되는 것으로 여겨진다. 즉, 건조 동안 돗트의 상당한 면적 감소를 유발하지 않는 용액의 사용이 보다 정확한 패턴을 형성할 것이다.

[표 3]

	중합체	아실화제	함량	에스테르화도	평가
실시예 39	(A)	염화 아세틸	80 ㎎	2.4%	○
실시예 40	(B)	염화 아세틸	110 ㎎	4.1%	○
실시예 41	(C)	염화 아세틸	130 ㎎	5.3%	◎
실시예 42	(D)	염화 아세틸	210 ㎎	9.9%	◎
실시예 43	(E)	염화 아세틸	460 ㎎	21.5%	◎
실시예 44	(F)	염화 아세틸	530 ㎎	24.6%	◎
실시예 45	(G)	염화 아세틸	590 ㎎	26.6%	○
실시예 46	(H)	염화 프로피오닐	250 ㎎	8.8%	◎
실시예 47	(I)	염화 프로피오닐	350 ㎎	12.7%	◎
실시예 48	(J)	염화 이소부티릴	290 ㎎	8.3%	◎

< 실시예 49 - 58>

실시예 39 - 48에서 얻은 중합체(A) 내지 (J)를 사용하여 실시예 35와 동일한 방법으로 전자 방출 소자를 제조하였다. 얻어진 소자의 박막 부분의 미결함/결함에 대한 평가를 표 4에 나타내었다. 평가는 실시예 39 - 48과 동일한 방법으로 수행하였으며, 평가에 사용된 기호는 다음과 같이 정의된다는 점에 유의한다;

◎ : 우수 (면적비: 90% 이상), ○ : 양호 (면적비 90% 미만).

[표 4]

	중 합 체	평 가
실시예 49	(A)	○
실시예 50	(B)	○
실시예 51	(C)	○
실시예 52	(D)	◎
실시예 53	(E)	◎
실시예 54	(F)	○
실시예 55	(G)	○
실시예 56	(H)	○
실시예 57	(I)	○
실시예 58	(J)	○

< 실시예 59 - 68>

실시예 39 - 48에서 얻은 중합체를 사용하여 실시예 36과 동일한 방법으로 전자 방출 소자를 제조하였다. 얻어진 소자의 박막 부분의 미결함/결함에 대한 평가를 표 5에 나타내었다. 평가는 실시예 39 - 48과 동일한 방법으로 수행하였고, 평가에 사용된 기호는 다음과 같이 정의된다는 점에 유의한다;

◎ : 우수 (면적비: 90% 이상), ○ : 양호 (면적비 90% 미만).

[표 5]

	중합체	평가
실시예 59	(A)	○
실시예 60	(B)	○
실시예 61	(C)	◎
실시예 62	(D)	◎
실시예 63	(E)	◎
실시예 64	(F)	◎
실시예 65	(G)	○
실시예 66	(H)	◎
실시예 67	(I)	○
실시예 68	(J)	○

< 실시예 69 - 78>

실시예 39 - 48에서 얻은 중합체를 사용하여 실시예 37과 동일한 방법으로 전자 방출 소자를 제조하였다. 얻어진 소자의 박막 부분의 미결함/결함에 대한 평가를 표 6에 나타내었다. 평가는 실시예 39 - 48과 동일한 방법으로 수행하였고, 평가에 사용된 기호는 다음과 같이 정의된다는 점에 유의한다;

◎ : 우수 (면적비: 90% 이상), ○ : 양호 (면적비 90% 미만).

[표 6]

	중합체	평가
실시예 69	(A)	○
실시예 70	(B)	○
실시예 71	(C)	○
실시예 72	(D)	◎
실시예 73	(E)	◎
실시예 74	(F)	○
실시예 75	(G)	○
실시예 76	(H)	◎
실시예 77	(I)	◎
실시예 78	(J)	◎

< 실시예 79 - 88>

실시예 39 - 48에서 얻은 중합체를 사용하여 실시예 38과 동일한 방법으로 전자 방출 소자를 제조하였다. 얻어진 소자의 박막 부분의 미결함/결함에 대한 평가를 표 7에 나타내었다. 평가는 실시예 39 - 48과 동일한 방법으로 수행하였고, 평가에 사용된 기호는 다음과 같이 정의된다는 점에 유의한다;

◎ : 우수 (면적비: 90% 이상), ○ : 양호 (면적비 90% 미만).

[표 7]

	중 합 체	평 가
실시예 79	(A)	○
실시예 80	(B)	○
실시예 81	(C)	◎
실시예 82	(D)	◎
실시예 83	(E)	◎
실시예 84	(F)	○
실시예 85	(G)	○
실시예 86	(H)	○
실시예 87	(I)	◎
실시예 88	(J)	◎

< 실시예 89 - 98>

실시예 29에서 사용된 팔라듐 화합물 용액의 에틸렌 글리콜 1g 대신에 하기 표 8에 나타낸 다가 알코올을 표 8에 지시된 양으로 각각 사용하여 용액을 제조하였다. 다가 알코올의 양이 1 g이 아닌 경우에는, 물의 양을 증가 또는 감소시켜 용액의 총량이 100 g이 되게 하였다. 실시예 29의 팔라듐 화합물 용액 대신에 상기 용액들을 사용하고 실시예 29와 동일하게 처리하여 전자 방출 소자를 제조하였다. 얻어진 소자의 박막 부분의 미결함/결함에 대한 평가를 표 8에 나타내었다. 평가에 사용된 기호는 다음과 같이 정의된다는 점에 유의한다; ◎ : 우수, ○ : 양호.

[표 8]

	다가 알코올	함량	평 가
실시예 89		0.0 g	○
실시예 90	에틸렌 글리콜	0.2 g	◎
실시예 91	에틸렌 글리콜	3.0 g	◎
실시예 92	에틸렌 글리콜	5.0 g	◎
실시예 93	에틸렌 글리콜	7.0 g	○
실시예 94	에틸렌 글리콜	10.0 g	○
실시예 95	글리세린	0.3 g	◎
실시예 96	글리세린	2.5 g	◎
실시예 97	글리세린	6.0 g	○
실시예 98	프로필렌 글리콜	1.0 g	◎

< 실시예 99 - 108>

실시예 30에서 사용된 팔라듐 화합물 용액의 에틸렌 글리콜 1g 대신에 하기 표 9에 나타낸 다가 알코올을 표 9에 지시된 양으로 각각 사용하여 용액을 제조하였다. 다가 알코올의 양이 1 g이 아닌 경우에는, 물의 양을 증가 또는 감소시켜 용액의 총량이 100 g이 되게 하였다. 실시예 30의 팔라듐 화합물 용액 대신에 상기 용액들을 사용하고 실시예 30과 동일하게 처리하여 전자 방출 소자를 제조하였다. 얻어진 소자의 박막 부분의 미결함/결함에 대한 평가를 표 9에 나타내었다. 평가에 사용된 기호는 다음과 같이 정의된다는 점에 유의한다; ◎ : 우수, ○ : 양호.

[표 9]

	다가 알코올	함량	평 가
실시예 99		0.0 g	○
실시예 100	에틸렌 글리콜	0.2 g	◎
실시예 101	에틸렌 글리콜	3.0 g	◎
실시예 102	에틸렌 글리콜	5.0 g	◎
실시예 103	에틸렌 글리콜	7.0 g	○
실시예 104	에틸렌 글리콜	10.0 g	○
실시예 105	글리세린	0.3 g	◎
실시예 106	글리세린	2.5 g	◎
실시예 107	글리세린	6.0 g	○
실시예 108	프로필렌 글리콜	1.0 g	○

< 실시예 109 - 118>

실시예 31에서 사용된 팔라듐 화합물 용액의 에틸렌 글리콜 1g 대신에 하기 표 10에 나타낸 다가 알코올을 표 10에 지시된 양으로 각각 사용하여 용액을 제조하였다. 다가 알코올의 양이 1 g이 아닌 경우에는, 물의 양을 증가 또는 감소시켜 용액의 총량이 100 g이 되게 하였다. 실시예 31의 팔라듐 화합물 용액 대신에 상기 용액들을 사용하고 실시예 31과 동일하게 처리하여 전자 방출 소자를 제조하였다. 얻어진 소자의 박막 부분의 미결함/결함에 대한 평가를 표 10에 나타내었다. 평가에 사용된 기호는 다음과 같이 정의된다는 점에 유의한다; ◎ : 우수, ○ : 양호.

[표 10]

	다가 알코올	함량	평 가
실시예 109		0.0 g	○
실시예 110	에틸렌 글리콜	0.2 g	◎
실시예 111	에틸렌 글리콜	3.0 g	◎
실시예 112	에틸렌 글리콜	5.0 g	◎
실시예 113	에틸렌 글리콜	7.0 g	○
실시예 114	에틸렌 글리콜	10.0 g	○
실시예 115	글리세린	0.3 g	◎
실시예 116	글리세린	2.5 g	◎
실시예 117	글리세린	6.0 g	○
실시예 118	프로필렌 글리콜	1.0 g	○

< 실시예 119 - 128>

실시예 32에서 사용된 팔라듐 화합물 용액의 에틸렌 글리콜 1g 대신에 하기 표 11에 나타낸 다가 알코올을 표 11에 지시된 양으로 각각 사용하여 용액을 제조하였다. 다가 알코올의 양이 1 g이 아닌 경우에는, 물의 양을 증가 또는 감소시켜 용액의 총량이 100 g이 되게 하였다. 실시예 32의 팔라듐 화합물 용액 대신에 상기 용액들을 사용하고 실시예 32와 동일하게 처리하여 전자 방출 소자를 제조하였다. 얻어진 소자의 박막 부분의 미결함/결함에 대한 평가를 표 11에 나타내었다. 평가에 사용된 기호는 다음과 같이 정의된다는 점에 유의한다; ◎ : 우수, ○ : 양호.

[표 11]

	다가 알코올	함량	평 가
실시예 119		0.0 g	○
실시예 120	에틸렌 글리콜	0.2 g	◎
실시예 121	에틸렌 글리콜	3.0 g	◎
실시예 122	에틸렌 글리콜	5.0 g	◎
실시예 123	에틸렌 글리콜	7.0 g	○
실시예 124	에틸렌 글리콜	10.0 g	○
실시예 125	글리세린	0.3 g	◎
실시예 126	글리세린	2.5 g	◎
실시예 127	글리세린	6.0 g	○
실시예 128	프로필렌 글리콜	1.0 g	◎

< 실시예 129 - 138>

실시예 33에서 사용된 팔라듐 화합물 용액의 에틸렌 글리콜 1g 대신에 하기 표 12에 나타낸 다가 알코올을 표 12에 지시된 양으로 각각 사용하여 용액을 제조하였다. 다가 알코올의 양이 1 g이 아닌 경우에는, 물의 양을 증가 또는 감소시켜 용액의 총량이 100 g이 되게 하였다. 실시예 33의 팔라듐 화합물 용액 대신에 상기 용액들을 사용하고 실시예 33과 동일하게 처리하여 전자 방출 소자를 제조하였다. 얻어진 소자의 박막 부분의 미결함/결함에 대한 평가를 표 12에 나타내었다. 평가에 사용된 기호는 다음과 같이 정의된다는 점에 유의한다; ◎ : 우수, ○ : 양호.

[표 12]

	다가 알코올	함량	평 가
실시예 129		0.0 g	○
실시예 130	에틸렌 글리콜	0.2 g	◎
실시예 131	에틸렌 글리콜	3.0 g	◎
실시예 132	에틸렌 글리콜	5.0 g	◎
실시예 133	에틸렌 글리콜	7.0 g	○
실시예 134	에틸렌 글리콜	10.0 g	○
실시예 135	글리세린	0.3 g	◎
실시예 136	글리세린	2.5 g	◎
실시예 137	글리세린	6.0 g	○
실시예 138	프로필렌 글리콜	1.0 g	◎

< 실시예 139>

도 10은 전자원의 일부를 도시한 평면도이고, 도 11은 도 10의 선 11 - 11을 따라 절취한 전자원의 단면도이다. 도 10과 도 11에서 동일 부호는 동일 부분을 나타낸다. 이 경우, 부호 (1)은 절연 기판을 나타내고, 부호(82)는 도 8의 DX_m에 대응하는 X 방향 배선(하부 배선이라고도 부름)을 나타내고, 부호(83)은 도 8의 Dy_n에 대응하는 Y 방향 배선(상부 배선이라고도 부름)을 나타내고, 부호 (4)는 전도성 박막을 나타내고, 부호 (2) 및 (3)은 소자 전극을 나타내고, 부호 (111)은 절연 중간층을 나타내고, 부호 (112)는 소자 전극(2)를 하부 배선 (82)에 전기적으로 연결시키기 위한 접촉 호울을 나타낸다.

단계 - a

스퍼터링에 의해 청정한 소다 석회 유리 위에 두께 0.5 μm의 산화규소막을 형성함으로써 얻어진 기판(1) 위에 두께 50Å의 Cr막 및 두께 6,000Å의 Au막을 진공 증착법에 의해 순차적으로 형성하고, 기판 위에 포토레지스트(AZ1370 ; Hoechst제)를 스피너에 의해 스핀 코팅시키고, 소성시켰다. 포토마스크를 노출시키고, 현상시켜 하부 배선(82)의 레지스트 패턴을 형성하였다. Au/Cu 증착막을 습식 에칭시켜 목적하는 형상을 갖는 하부 배선(82)을 형성하였다 (도 12a).

단계 - b

두께 1.0 μm의 산화규소막으로 이루어지는 절연 중간층 (111)을 RF 스퍼터링에 의해 증착시켰다 (도 12b).

단계 - c

단계 b에서 증착된 산화규소막에 접촉 호울 (112)를 형성하기 위한 포토레지스트 패턴을 형성하고, 절연 중간층(111)을 포토레지스트 패턴을 마스크로 사용하여 에칭시켜 접촉 호울 (112)를 형성하였다. 이 에칭에는 CF_4 및 H_2 가스를 사용하는 RIE(반응성 이온 에칭)법이 사용되었다 (도 12c).

단계 - d

이어서, 소자 전극 (2) 및 (3) 및 소자 전극간 갭 (L)을 형성하기 위한 패턴을 포토레지스트 (RD-2000N-41; Hitachi Chemical Co., Ltd.제)에 의해 형성하고, 이 결과 얻어진 구조체 위해 두께 50Å의 Ti막 및 두께 1,000Å의 Ni막을 진공 증착법에 의해 순차적으로 증착시켰다. 포토레지스트 패턴을 유기 용매와 함께 용해시켜 Ni/Ti 증착막을 리프팅-오프 (lifting-off)하여, 소자 전극간 갭 L이 3 μm이고 소자 전극 폭이 300 μm인 소자 전극 (2) 및 (3)을 형성하였다 (도 12d).

단계 - e

소자 전극 (2) 및 (3) 위에 상부 배선(83)을 위한 포토레지스트 패턴을 형성하고, 두께 50Å의 Ti막 및 두께 5,000Å의 Au막을 진공 증착법에 의해 순차적으로 증착시켰다. 불필요한 부분들을 리프팅-오프하여 제거함으로써 목적하는 형상을 갖는 상부 배선(83)을 형성하였다 (도 12e).

단계 - f

소자 전극간 갭 L 및 그 주변에 개구부를 갖는 마스크를 형성하고, 두께 1,000 Å의 Cr막 (133)을 진공 증착법에 의해 증착시키고, 마스크를 이용하여 패턴화하였다. 실시예 17에서 사용된 금속-아미노산 착물(PAla 수용액)을 BJ 잉크-제트 장치를 사용하여 소자 전극 (2) 및 (3) 사이의 일부분에 적용하고, 얻어진 구조체를 300℃에서 10 분 동안 가열 분해 처리하였다. 상기와 같이 하여 형성된 Pd를 주성분으로 하는 미립자로 구성된 전도성 박막(4)는 두께가 100 Å이고 시트 저항이 5.1×10^4였다. 본 명세서에서 기재된 미립자막은 다수의 미립자를 집합시킴으로써 얻어진 막이다. 이 막은 미립자들이 각각 분산 배열된 미세 구조를 갖는 막일 뿐만 아니라, 미립자들이 서로 인접하거나 또는 중첩된(섬 형상을 포함함) 미세 구조를 갖는 막을 의미한다. 미립자막의 입자 직경은 상기 상태에서 인식될 수 있는 형상을 갖는 각각의 미립자들의 직경을 의미한다 (도 12f).

단계 - g

Cr막(133), 및 전도성 박막(4)의 불필요한 부분을 산 에칭제로 에칭시켜 목적하는 패턴을 형성하였다 (도 12 G)

단계 - h

접촉 호울(112) 부분을 제외한 얻어진 구조체 위에 레지스트를 코팅하기 위한 패턴을 형성하고, 두께 50Å의 Ti막 및 두께 5,000Å의 Au막을 진공 증착법에 의해 순차적으로 형성하였다. 불필요한 부분을 리프팅-오프하여 제거하여 접착 호울 (112)를 매립하였다 (도 12h).

상기 단계들에 의해, 기판 (1) 위에 하부 배선 (82), 절연 중간층 (111), 상부 배선(83), 소자 전극 (2) 및 (3), 및 전도성 박막(4)가 형성되었다.

상기와 같이 하여 제조된 전자원으로 화상 형성 장치를 제조하였다. 이 실시예에 따른 화상 형성 장치의 제조 방법을 도 9를 인용하여 하기에서 설명한다.

상기와 같이 다수의 평면형 전자 방출 소자가 형성된 기판(81)을 배면 플레이트(91) 의에 고정시키고, 지지 프레임(92)를 통해 정면 플레이트 (96) [유리 기판(93)의 내부 표면 상에 인광물질막(94) 및 금속 백(back) (95)를 형성함으로써 구성됨]을 배치하였다. 정면 플레이트(96), 지지 프레임 (92) 및 배면 플레이트 (91)의 접합 부분 상에 프릿 유리를 코팅시키고, 이 부분들을 공기 또는 질소 분위기 중에서 400 내지 500 ℃에서 10 분 이상 동안 가열하여 서로 접착시켰다 (도 9). 기판(81)을 배면 플레이트 (91)에 고정시키는데도 프릿 유리를 사용하였다.

도 9에 있어서, 부호 (84)는 전자 방출 소자를 나타내고, 부호 (82) 및 (83)은 각각 X 방향 배선 및 Y 방향 배선을 나타낸다.

인광물질막 (94)는 인광 물질만으로 구성되지만, 이 실시예에서는 스트립 형상의 인광 물질을 사용하였다. 더 구체적으로 설명하자면, 먼저 블랙 스트립을 고정시키고, 블랙 스트립의 갭 부분 위에 각종 칼라의 인광 물질을 코팅하여 인광물질막(94)를 형성하였다. 블랙 스트립 물질로서는, 그래파이트를 주성분으로 하는 관용 물질(popular material)을 사용하였다. 유리 기판 (93) 상에 인광 물질을 코팅하는 방법으로서 슬러리법을 이용하였다.

금속 백(95)은 일반적으로 인광물질막(94)의 내부 표면측 위에 형성하였다. 금속 백은 다음 방법에 의해 형성하였다. 즉, 인광물질막을 형성하고, 인광물질막(94)의 내부 표면에 대해 평활 처리를 수행한 후, 진공 상태에서 내부 표면 위에 Al을 증착시켰다.

투명 전극 (도시되지 않음)을 인광물질막(94)의 외부 표면측 위의 정면 플레이트 (96) 위에 배치하여 인광물질막(94)의 전도도를 증가시킬 수 있다. 그러나, 금속 백 (95)만으로도 충분한 전도도를 얻을 수 있기 때문에, 투명 전극을 생략하였다.

상기 접착 작업에서, 각 칼라의 인광 물질이 칼라 화상 형성 장치의 전자 방출 소자에 대응되어야 하기 때문에 충분한 위치 조정을 수행하였다.

상기와 같이 완성된 유리 용기 (엔벨로프) 중의 분위기 가스를 배기 파이프(도시하지 않음)를 통해 배기 펌프에 의해 배기시켜 충분한 진공도를 얻었다. 이어서, 용기외 단자 Dox1 - Doxm 및 Doy1 - Doyn를 통해 전자 방출 소자 (84)의 전극 (2) 및 (3)을 가로질러서 전압을 인가하고, 전도성 박막(4)에 대해 전류 전도 처리 (포밍 처리)를 수행하여 전자 방출부(5)를 형성하였다. 포밍 처리의 전압 파형을 도 4a에 나타내었다.

도 4a에 있어서, 부호 T1 및 T2는 각각 전압 파형의 펄스 폭 및 펄스 간격을 나타낸다. 이 실시예에서, T1 및 T2는 각각 1 ms 및 10 ms로 설정하고, 삼각파의 피크치 (포밍 처리시의 피크 전압)을 5V로 설정하고, 포밍 처리는 약 $1x10^{-6}$ Torr의 진공 분위기에서 수행하였다.

상기와 같이 형성된 전자 방출부 (5)는 팔라듐을 주성분으로 하는 미립자들이 분산 배열된 상태를 가지고, 미립자들의 평균 입자 크기는 30Å이었다.

엔벨로프를 약 $1x10^{-6}$ Torr의 진공도로 유지시키고, 배기 파이프를 가스 버너로 가열하면서 엔벨로프에 용접하여 엔벨로프를 밀봉하였다.

마지막으로, 게터 처리를 수행하여 밀봉 후 진공도를 유지시켰다. 이 처리에서는, 화상 형성 장치의 소정의 위치(도시되지 않음)에 배치된 게터를 증착막을 형성하는 방법을 수행하기 위해 밀봉 직전에 고주파 가열법과 같은 가열법으로 가열하였다. 게터로서는 Ba 등을 주성분으로 하는 게터를 사용하였다.

화상 형성 장치를 상기한 바와 같이(구동 회로는 도시하지 않음) 형성하고, 신호 발생 수단(도시되지 않음)으로부터 발생되는 주사 신호 및 변조 신호를 각각 용기외 단자 Dox1 - Doxm 및 Doy1 - Doyn을 통해 전자 방출 소자에 인가하여 전자 방출 소자가 전자를 방출하게 하였다. 고전압 단자 Hv를 통해 금속 백 (95)에 수 kV 이상의 고전압을 인가하여 전자 비임을 가속시켰다. 전자 비임이 인광물질막(94)와 충돌하여 인광물질막(94)를 여기시키고 인광 물질막(94)가 발광하게 함으로써 화상을 표시하였다.

상기 단계들에 의해 제조된 평면형 전자 방출 소자의 특성을 알아보기 위해서, 도 1a 및 1b에 도시된 평면형 전자 방출 소자와 동일한 전극 갭, 전극 폭, 박막 폭 등을 갖는 표준 전자 방출 소자를 동시에 제조하고, 도 3에 도시한 측정 평가 장치를 이용하여 표준 전자 방출 소자의 전자 방출 특성을 측정하였다. 시료의 측정 조건은 다음과 같이 설정하였다: 애노드 전극 및 전자 방출 소자 사이의 거리는 4 mm로, 애노드 전극의 전위는 1kV로, 전자 방출 특성 측정시 진공 소자의 진공도는 $1x10^{-6}$ Torr로 설정하였다.

소자 전극 (2) 및 (3)을 가로질러서 소자 전압을 인가하고, 이 때 흐르는 소자 전류 If 및 방출 전류 Ie를 측정하였다. 이 경우, 도 5에 도시된 전류-전압 특성이 얻어졌다. 이 실시예에서 얻어진 소자에서, 방출 전류 Ie가 약 8V의 소자 전압에서부터 급격하게 증가하고, 평균 소자 전류 If 및 방출 전류 Ie는 소자 전압 16V에서 각각 2.2 mA 및 1.1 μA이었고, 전자 방출 효율 ?? = Ie/If (%)은 0.05%였다.

< 실시예 140>

실시예 29와 동일한 방법으로, 금속 화합물 액적을 BJ 잉크 제트 장치로 다수의 소자 전극 및 매트릭스형 배선이 형성된 기판의 대향 전극에 적용하였다. 기판을 가열하고, 이어서 포밍 처리하여 전자원 기판을 얻었다.

배면 플레이트(91), 지지 프레임 (92) 및 정면 플레이트 (96)을 전자원 기판에 연결하고, 진공 상태에서 밀봉하여 도 9에 도시한 화상 형성 장치를 얻었다. 소정의 전압을 단자 Dx1 내지 Dx16 및 Dy1 내지 Dy16을 통해 소자에 시간 분할적으로 인가하고, 단자 Hv를 통해 금속 백에 고전압을 인가하여 임의의 매트릭스 화상 패턴을 표시할 수 있었다.

< 실시예 141 - 144>

실시예 30 - 33과 동일한 방법으로, 금속 화합물 액적을 BJ 잉크 제트 장치로 실시예 140에서 사용된 소자 전극 및 매트릭스형 배선이 형성된 기판 (도 8)의 대향 전극에 적용하였다. 기판을 가열하고, 이어서 포밍 처리하여 전자원 기판을 얻었다. 전자원 기판에 대해 실시예 140과 동일한 처리를 수행할 때, 전자원 기판은 각각 임의의 매트릭스 화상 패턴을 표시할 수 있었다.

상기한 바와 같이, 본 발명의 전자 방출 소자를 제조하기 위한 금속 조성물은 전도성 박막이 BJ 방식에 의해 형성될 때 필요로 하는 물 함량을 가져서, 전도성 박막이 BJ 방식에 의해 형성될 때 가열기 위에 소각 물질을 쉽게 형성하지 않는다. 이 금속 조성물을 사용하여 BJ 방식으로 전도성 박막을 형성하는 경우, 금속 조성물 소적을 안정하게 방전시킬 수 있다. 이러한 이유 때문에, 균일한 크기를 갖는 전도성 박막이 장기간 형성될 수 있다. 특히, 금속 조성물은 표면 전도형 전자 방출 소자의 전자 방출부를 형성하기 위한 박막 형성시 여러 단계에서 효과적으로 사용된다.

본 발명의 전자 방출 소자를 제조하기 위한 금속 조성물은 이 금속 조성물이 기판 위에 코팅될 때 기판에 대한 습윤성이 양호하고 균일한 두께를 갖는 금속 조성물이다. 금속 조성물을 가열해서 분해시키면, 균일한 두께를 갖는 전도성 박막이 형성될 수 있다. 특히, 금속 조성물은 표면 전도형 전자 방출 소자의 전자 방출부를 형성하기 위한 박막 형성시 여러 단계에서 효과적으로 사용된다.

본 발명의 전자 방출 소자를 제조하기 위한 금속 조성물을 패턴 형상을 갖는 기판 상에 코팅하는 경우, 소정의 패턴을 갖는 코팅을 얻을 수 있다. 이 금속 조성물을 가열해서 분해시킴으로써 소정의 패턴 및 균일한 두께를 갖는 전도성 박막이 형성될 수 있다. 따라서, 표면 전도형 전자 방출 소자의 전자 방출부 형성시의 단계들을 단순화시킬 수 있고, 전자 방출부 형성을 위한 금속 물질의 양을 감소시킬 수 있다.

발명의 효과

본 발명의 전자 방출 소자를 제조하기 위한 금속 조성물을 사용하여 전자 방출 소자를 제조하는 방법에 따르면, 임의의 형상 및 임의의 크기를 갖는 전자 방출부를 간단히 형성할 수 있으며, 전자 방출 소자를 자유롭게 고안할 수 있다.

전자 방출부를 형성하기 위한 박막이 균질하기 때문에, 상기 전자 방출 소자를 제조하기 위한 금속 조성물을 사용하여 안정한 특성을 갖는 전자 방출 소자를 저렴한 비용으로 얻을 수 있다.

상기 전자 방출 소자를 갖고 안정한 특성을 갖는 화상 형성 장치를 저렴한 비용으로 얻을 수 있다.

화상 형성 장치가 안정한 특성을 가지기 때문에, 이 화상 형성 장치는 덜 불균일한 명도를 갖는 고품질 화상을 표시한다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

전자 방출부를 갖는 전도성 막이 전극 사이에 배열되어 있는 전자 방출 소자의 제조 방법에 있어서, 상기 전도성 막의 형성 단계가 금속 원소 및 아미노산기를 포함하는 유기 금속 화합물 및 물을 함유하는 용액을 기판 상에 배열된 전극 사이의 부분에 용액에 열을 가하여 용액을 토출시키는 잉크 젯 방법을 이용하여 도포하고, 도포된 용액을 건조시키고 화합물을 분해시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 2.

제1항에 있어서, 아미노산기가 분자 중에 히드록실기를 갖는 것인 방법.

청구항 3.

제2항에 있어서, 아미노산기가 히드록시프롤린, 세린 및 트레오닌으로부터 선택된 것인 방법.

청구항 4.

제1항에 있어서, 아미노산기가 분자 중에 헤테로환을 갖는 것인 방법.

청구항 5.

제4항에 있어서, 아미노산기가 프롤린, 히드록시프롤린 및 피페콜린산으로부터 선택된 것인 방법.

청구항 6.

제1항에 있어서, 금속 원소가 백금족 원소로부터 선택된 것인 방법.

청구항 7.

제6항에 있어서, 백금족 원소가 팔라듐인 방법.

청구항 8.

제1항에 있어서, 금속 원소의 함량이 0.1 내지 2.0 중량%로 설정된 방법.

청구항 9.

제1항에 있어서, 용액의 도포를 상기 전극 사이의 영역에 복수의 액적을 도포하여 수행하는 방법.

청구항 10.

제1항에 있어서, 용액의 도포를 액적의 서로간의 도포 위치를 이동시키면서 상기 전극 사이의 영역에 복수의 액적을 도포하여 수행하는 방법.

청구항 11.

제1항에 있어서, 상기 전자 방출 소자가 표면 전도형 전자 방출 소자인 방법.

청구항 12.

제1항 내지 11항 중 어느 한 항에 있어서, 전도성 막의 형성 단계가 화합물의 분해 후에 상기 전극을 통하여 전압을 인가하는 단계를 더 포함하는 방법.

청구항 13.

각각 전자 방출부를 갖는 전도성 막이 전극 사이에 배열되어 있는 복수의 전자 방출 소자 및 상기 전자 방출 소자에 전압을 인가하기 위한 전압 인가 수단을 포함한 전자원의 제조 방법에 있어서, 각각의 전자 방출 소자가 제1항 내지 제11항 중 어느 하나의 항에 따른 방법에 의해 제조되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 14.

제13항에 있어서, 상기 전자 방출 소자의 전도성 막의 형성 단계가 화합물의 분해 후에 상기 전극을 통하여 전압을 인가하는 단계를 더 포함하는 방법.

청구항 15.

각각 전자 방출부를 갖는 전도성 막이 전극 사이에 배열되어 있는 복수의 전자 방출 소자 및 상기 전자 방출 소자에 전압을 인가하기 위한 전압 인가 수단을 포함한 전자원, 및 상기 전자원으로부터 방출된 전자를 수용하여 광을 방출하는 광 방출 부재를 포함한 화상 형성 장치의 제조 방법에 있어서, 상기 전자 방출 소자가 제1항 내지 제11항 중 어느 하나의 항에 따른 방법에 의해 제조되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 16.

제15항에 있어서, 각각의 전자 방출 소자의 전도성 막의 형성 단계가 화합물의 분해 후에 상기 전극을 통하여 전압을 인가하는 단계를 더 포함하는 방법.

청구항 17.

전자 방출부를 갖는 전도성 막이 전극 사이에 배열되어 있는 전자 방출 소자의 제조 방법에 있어서, 상기 전도성 막의 형성 단계가 금속 원소 및 아미노산기를 포함하는 유기 금속 화합물, 부분 에스테르화된 폴리비닐 알코올 및 물을 함유하는 용액을 기판 상에 배열된 전극 사이의 부분에 용액에 열을 가하여 용액을 토출시키는 잉크 젯 방법을 이용하여 도포하고, 도포된 용액을 건조시키고 화합물을 분해시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 18.

제17항에 있어서, 부분 에스테르화된 폴리비닐 알코올의 함량이 0.01 내지 0.5 중량%로 설정된 방법.

청구항 19.

제17항에 있어서, 부분 에스테르화된 폴리비닐 알코올의 에스테르화도가 5 내지 25 몰%로 설정된 방법.

청구항 20.

제17항에 있어서, 부분 에스테르화된 폴리비닐 알코올의 평균 중합도가 450 내지 1200으로 설정된 방법.

청구항 21.

제17항에 있어서, 아미노산기가 분자 중에 히드록실기를 갖는 것인 방법.

청구항 22.

제21항에 있어서, 아미노산기가 히드록시프롤린, 세린 및 트레오닌으로부터 선택된 것인 방법.

청구항 23.

제17항에 있어서, 아미노산기가 분자 중에 헤테로환을 갖는 것인 방법.

청구항 24.

제23항에 있어서, 아미노산기가 프롤린, 히드록시프롤린 및 피페콜린산으로부터 선택된 것인 방법.

청구항 25.

제17항에 있어서, 금속 원소가 백금족 원소로부터 선택된 것인 방법.

청구항 26.

제25항에 있어서, 백금족 원소가 팔라듐인 방법.

청구항 27.

제17항에 있어서, 금속 원소의 함량이 0.1 내지 2.0 중량%로 설정된 방법.

청구항 28.

제17항에 있어서, 용액의 도포를 상기 전극 사이의 영역에 복수의 액적을 도포하여 수행하는 방법.

청구항 29.

제17항에 있어서, 용액의 도포를 액적의 서로간의 도포 위치를 이동시키면서 상기 전극 사이의 영역에 복수의 액적을 도포하여 수행하는 방법.

청구항 30.

제17항에 있어서, 상기 전자 방출 소자가 표면 전도형 전자 방출 소자인 방법.

청구항 31.

제17항 내지 30항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 전도성 막의 형성 단계가 화합물의 분해 후에 상기 전극을 통하여 전압을 인가하는 단계를 더 포함하는 방법.

청구항 32.

각각 전자 방출부를 갖는 전도성 막이 전극 사이에 배열되어 있는 복수의 전자 방출 소자 및 상기 전자 방출 소자에 전압을 인가하기 위한 전압 인가 수단을 포함한 전자원의 제조 방법에 있어서, 상기 전자 방출 소자가 제17항 내지 제30항 중 어느 하나의 항에 따른 방법에 의해 제조되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 33.

제32항에 있어서, 각각의 전자 방출 소자의 전도성 막의 형성 단계가 화합물의 분해 후에 상기 전극을 통하여 전압을 인가하는 단계를 더 포함하는 방법.

청구항 34.

각각 전자 방출부를 갖는 전도성 막이 전극 사이에 배열되어 있는 복수의 전자 방출 소자 및 상기 전자 방출 소자에 전압을 인가하기 위한 전압 인가 수단을 포함한 전자원, 및 상기 전자원으로부터 방출된 전자를 수용하여 광을 방출하는 광 방출 부재를 포함한 화상 형성 장치의 제조 방법에 있어서, 상기 전자 방출 소자가 제17항 내지 제30항 중 어느 하나의 항에 따른 방법에 의해 제조되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 35.

제34항에 있어서, 각각의 전자 방출 소자의 전도성 막의 형성 단계가 화합물의 분해 후에 상기 전극을 통하여 전압을 인가하는 단계를 더 포함하는 방법.

청구항 36.

전자 방출부를 갖는 전도성 막이 전극 사이에 배열되어 있는 전자 방출 소자의 제조 방법에 있어서, 상기 전도성 막의 형성 단계가 금속 원소 및 아미노산기를 포함하는 유기 금속 화합물, 수용성 다가 알코올 및 물을 함유하는 용액을 기판상에 배열된 전극 사이의 부분에 용액에 열을 가하여 용액을 토출시키는 잉크 젯 방법을 이용하여 도포하고, 도포된 용액을 건조시키고 화합물을 분해시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 37.

제36항에 있어서, 수용성 다가 알코올이 2 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 것인 방법.

청구항 38.

제36항에 있어서, 수용성 다가 알코올이 에틸렌 글리콜, 프로필렌 알코올 및 글리세린으로부터 선택된 것인 방법.

청구항 39.

제36항에 있어서, 수용성 다가 알코올의 함량이 0.2 내지 3 중량%로 설정된 방법.

청구항 40.

제36항에 있어서, 아미노산기가 분자 중에 히드록실기를 갖는 것인 방법.

청구항 41.

제40항에 있어서, 아미노산기가 히드록시프롤린, 세린 및 트레오닌으로부터 선택된 것인 방법.

청구항 42.

제36항에 있어서, 아미노산기가 분자 중에 헤테로환을 갖는 것인 방법.

청구항 43.

제42항에 있어서, 아미노산기가 프롤린, 히드록시프롤린 및 피페콜린산으로부터 선택된 것인 방법.

청구항 44.

제36항에 있어서, 금속 원소가 백금족 원소로부터 선택된 것인 방법.

청구항 45.

제44항에 있어서, 백금족 원소가 팔라듐인 방법.

청구항 46.

제36항에 있어서, 금속 원소의 함량이 0.1 내지 2.0 중량%로 설정된 방법.

청구항 47.

제36항에 있어서, 상기 용액이 부분 에스테르화된 폴리비닐 알코올을 더 함유하는 것인 방법.

청구항 48.

제47항에 있어서, 부분 에스테르화된 폴리비닐 알코올의 함량이 0.01 내지 0.5 중량%로 설정된 방법.

청구항 49.

제47항에 있어서, 부분 에스테르화된 폴리비닐 알코올의 에스테르화도가 5 내지 25 몰%로 설정된 방법.

청구항 50.

제47항에 있어서, 부분 에스테르화된 폴리비닐 알코올의 평균 중합도가 450 내지 1200으로 설정된 방법.

청구항 51.

제36항에 있어서, 용액의 도포를 상기 전극 사이의 영역에 복수의 액적을 도포하여 수행하는 방법.

청구항 52.

제36항에 있어서, 용액의 도포를 액적의 서로간의 도포 위치를 이동시키면서 상기 전극 사이의 영역에 복수의 액적을 도포하여 수행하는 방법.

청구항 53.

제36항에 있어서, 상기 전자 방출 소자가 표면 전도형 전자 방출 소자인 방법.

청구항 54.

제36항 내지 53항 중 어느 한 항에 있어서, 전도성 막의 형성 단계가 화합물의 분해 후에 상기 전극을 통하여 전압을 인가하는 단계를 더 포함하는 방법.

청구항 55.

각각 전자 방출부를 갖는 전도성 막이 전극 사이에 배열되어 있는 복수의 전자 방출 소자 및 상기 전자 방출 소자에 전압을 인가하기 위한 전압 인가 수단을 포함한 전자원의 제조 방법에 있어서, 상기 전자 방출 소자가 제36항 내지 제53항 중 어느 하나의 항에 따른 방법에 의해 제조되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 56.

제55항에 있어서, 각각의 전자 방출 소자의 전도성 막의 형성 단계가 화합물의 분해 후에 상기 전극을 통하여 전압을 인가하는 단계를 더 포함하는 방법.

청구항 57.

각각 전자 방출부를 갖는 전도성 막이 전극 사이에 배열되어 있는 복수의 전자 방출 소자 및 상기 전자 방출 소자에 전압을 인가하기 위한 전압 인가 수단을 포함한 전자원, 및 상기 전자원으로부터 방출된 전자를 수용하여 광을 방출하는 광 방출 부재를 포함한 화상 형성 장치의 제조 방법에 있어서, 상기 전자 방출 소자가 제36항 내지 제53항 중 어느 하나의 항에 따른 방법에 의해 제조되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 58.

제57항에 있어서, 각각의 전자 방출 소자의 전도성 막의 형성 단계가 화합물의 분해 후에 상기 전극을 통하여 전압을 인가하는 단계를 더 포함하는 방법.

청구항 59.

전자 방출부를 갖는 전도성 막이 전극 사이에 배열되어 있는 전자 방출 소자의 제조 방법에 있어서, 상기 전도성 막의 형성 단계가 금속 원소 및 아미노산기를 포함하는 유기 금속 화합물, 일가 알코올 및 물을 함유하는 용액을 기판 상에 배열된 전극 사이의 부분에 용액에 열을 가하여 용액을 토출시키는 잉크 젯 방법을 이용하여 도포하고, 도포된 용액을 건조시키고 화합물을 분해시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 60.

제59항에 있어서, 일가 알코올이 1 내지 4개의 탄소 원자를 가지며 실온에서 액체 상태인 것인 방법.

청구항 61.

제59항에 있어서, 일가 알코올이 메탄올, 에탄올, 1-프로판올, 2-프로판올 및 2-부탄올로부터 선택된 것인 방법.

청구항 62.

제59항에 있어서, 일가 알코올의 함량이 5 내지 35 중량%로 설정된 방법.

청구항 63.

제59항에 있어서, 용액이 수용성 다가 알코올을 더 함유하는 것인 방법.

청구항 64.

제63항에 있어서, 수용성 다가 알코올이 2 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 것인 방법.

청구항 65.

제63항에 있어서, 수용성 다가 알코올이 에틸렌 글리콜, 프로필렌 알코올 및 글리세린으로부터 선택된 것인 방법.

청구항 66.

제63항에 있어서, 수용성 다가 알코올의 함량이 0.2 내지 3 중량%로 설정된 방법.

청구항 67.

제59항에 있어서, 아미노산기가 분자 중에 히드록실기를 갖는 것인 방법.

청구항 68.

제67항에 있어서, 아미노산기가 히드록시프롤린, 세린 및 트레오닌으로부터 선택된 것인 방법.

청구항 69.

제59항에 있어서, 아미노산기가 분자 중에 헤테로환을 갖는 것인 방법.

청구항 70.

제69항에 있어서, 아미노산기가 프롤린, 히드록시프롤린 및 피페콜린산으로부터 선택된 것인 방법.

청구항 71.

제69항에 있어서, 금속 원소가 백금족 원소로부터 선택된 것인 방법.

청구항 72.

제71항에 있어서, 백금족 원소가 팔라듐인 방법.

청구항 73.

제59항에 있어서, 금속 원소의 함량이 0.1 내지 2.0 중량%로 설정된 방법.

청구항 74.

제59항에 있어서, 상기 용액이 부분 에스테르화된 폴리비닐 알코올을 더 함유하는 것인 방법.

청구항 75.

제74항에 있어서, 부분 에스테르화된 폴리비닐 알코올의 함량이 0.01 내지 0.5 중량%로 설정된 방법.

청구항 76.

제74항에 있어서, 부분 에스테르화된 폴리비닐 알코올의 에스테르화도가 5 내지 25 몰%로 설정된 방법.

청구항 77.

제74항에 있어서, 부분 에스테르화된 폴리비닐 알코올의 평균 중합도가 450 내지 1200으로 설정된 방법.

청구항 78.

제59항에 있어서, 용액의 도포를 상기 전극 사이의 영역에 복수의 액적을 도포하여 수행하는 방법.

청구항 79.

제59항에 있어서, 용액의 도포를 액적의 서로간의 도포 위치를 이동시키면서 상기 전극 사이의 영역에 복수의 액적을 도포하여 수행하는 방법.

청구항 80.

제59항에 있어서, 상기 전자 방출 소자가 표면 전도형 전자 방출 소자인 방법.

청구항 81.

제59항 내지 80항 중 어느 한 항에 있어서, 전도성 막의 형성 단계가 화합물의 분해 후에 상기 전극을 통하여 전압을 인가하는 단계를 더 포함하는 방법.

청구항 82.

각각 전자 방출부를 갖는 전도성 막이 전극 사이에 배열되어 있는 복수의 전자 방출 소자 및 상기 전자 방출 소자에 전압을 인가하기 위한 전압 인가 수단을 포함한 전자원의 제조 방법에 있어서, 상기 전자 방출 소자가 제59항 내지 제80항 중 어느 하나의 항에 따른 방법에 의해 제조되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 83.

제82항에 있어서, 각각의 전자 방출 소자의 전도성 막의 형성 단계가 화합물의 분해 후에 상기 전극을 통하여 전압을 인가하는 단계를 더 포함하는 방법.

청구항 84.

각각 전자 방출부를 갖는 전도성 막이 전극 사이에 배열되어 있는 복수의 전자 방출 소자 및 상기 전자 방출 소자에 전압을 인가하기 위한 전압 인가 수단을 포함한 전자원, 및 상기 전자원으로부터 방출된 전자를 수용하여 광을 방출하는 광 방출 부재를 포함한 화상 형성 장치의 제조 방법에 있어서, 상기 전자 방출 소자가 제59항 내지 제80항 중 어느 하나의 항에 따른 방법에 의해 제조되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 85.

제84항에 있어서, 각각의 전자 방출 소자의 전도성 막의 형성 단계가 화합물의 분해 후에 상기 전극을 통하여 전압을 인가하는 단계를 더 포함하는 방법.

청구항 86.

전도성 막을 형성하는 단계가 금속 원소와 아미노산기를 포함하는 유기 금속 화합물 및 물을 함유하는 용액을 용액의 액적을 토출시키는 잉크 젯 방법을 사용하여 기판 상에 배열된 전극 사이의 부분에 도포하고, 상기 도포된 용액을 건조시킨 후 상기 화합물을 분해시키는 단계를 갖는 것을 특징으로 하는 전자 방출부를 가지며 전극 사이에 배열된 전도성 막을 포함하는 전자 방출 소자의 제조 방법.

청구항 87.

전도성 막을 형성하는 단계가 금속 원소와 아미노산기를 포함하는 유기 금속 화합물, 부분 에스테르화된 폴리비닐 알코올 및 물을 함유하는 용액을 용액의 액적을 토출시키는 잉크 젯 방법을 사용하여 기판 상에 배열된 전극 사이의 부분에 도포하고, 상기 도포된 용액을 건조시킨 후 상기 화합물을 분해시키는 단계를 갖는 것을 특징으로 하는 전자 방출부를 가지며 전극 사이에 배열된 전도성 막을 포함하는 전자 방출 소자의 제조 방법.

청구항 88.

전도성 막을 형성하는 단계가 금속 원소와 아미노산기를 포함하는 유기 금속 화합물, 수용성 다가 알코올 및 물을 함유하는 용액을 용액의 액적을 토출시키는 잉크 젯 방법을 사용하여 기판 상에 배열된 전극 사이의 부분에 도포하고, 상기 도포된 용액을 건조시킨 후 상기 화합물을 분해시키는 단계를 갖는 것을 특징으로 하는 전자 방출부를 가지며 전극 사이에 배열된 전도성 막을 포함하는 전자 방출 소자의 제조 방법.

청구항 89.

전도성 막을 형성하는 단계가 금속 원소와 아미노산기를 포함하는 유기 금속 화합물, 일가 알코올 및 물을 함유하는 용액을 용액의 액적을 토출시키는 잉크 젯 방법을 사용하여 기판 상에 배열된 전극 사이의 부분에 도포하고, 상기 도포된 용액을 건조시킨 후 상기 화합물을 분해시키는 단계를 갖는 것을 특징으로 하는 전자 방출부를 가지며 전극 사이에 배열된 전도성 막을 포함하는 전자 방출 소자의 제조 방법.

청구항 90.

전도성 막을 형성하는 단계가 금속 원소와 아미노산기를 포함하는 유기 금속 화합물 및 물을 함유하는 용액을 용액의 액적을 토출시키는 잉크 젯 방법을 사용하여 기판에 도포하고, 상기 도포된 용액을 건조시킨 후 상기 화합물을 분해시키는 단계를 갖는 것을 특징으로 하는 전도성 막을 포함하는 막 소자의 제조 방법.

청구항 91.

전도성 막을 형성하는 단계가 금속 원소와 아미노산기를 포함하는 유기 금속 화합물, 부분 에스테르화된 폴리비닐 알코올 및 물을 함유하는 용액을 용액의 액적을 토출시키는 잉크 젯 방법을 사용하여 기판에 도포하고, 상기 도포된 용액을 건조시킨 후 상기 화합물을 분해시키는 단계를 갖는 것을 특징으로 하는 전도성 막을 포함하는 막 소자의 제조 방법.

청구항 92.

전도성 막을 형성하는 단계가 금속 원소와 아미노산기를 포함하는 유기 금속 화합물, 수용성 다가 알코올 및 물을 함유하는 용액을 용액의 액적을 토출시키는 잉크 젯 방법을 사용하여 기판에 도포하고, 상기 도포된 용액을 건조시킨 후 상기 화합물을 분해시키는 단계를 갖는 것을 특징으로 하는 전도성 막을 포함하는 막 소자의 제조 방법.

청구항 93.

전도성 막을 형성하는 단계가 금속 원소와 아미노산기를 포함하는 유기 금속 화합물, 일가 알코올 및 물을 함유하는 용액을 용액의 액적을 토출시키는 잉크 젯 방법을 사용하여 기판에 도포하고, 상기 도포된 용액을 건조시킨 후 상기 화합물을 분해시키는 단계를 갖는 것을 특징으로 하는 전도성 막을 포함하는 막 소자의 제조 방법.

청구항 94.

전도성 막을 형성하는 단계가 금속 원소와 아미노산기를 포함하는 유기 금속 화합물 및 물을 함유하는 용액을 용액의 액적을 토출시키는 잉크 젯 방법을 사용하여 기판에 도포하고, 상기 도포된 용액을 건조시킨 후 상기 화합물을 분해시키는 단계를 갖는 것을 특징으로 하는 전도성 막을 포함하는 전자 방출 소자의 제조 방법.

청구항 95.

전도성 막을 형성하는 단계가 금속 원소와 아미노산기를 포함하는 유기 금속 화합물, 부분 에스테르화된 폴리비닐 알코올 및 물을 함유하는 용액을 용액의 액적을 토출시키는 잉크 젯 방법을 사용하여 기판에 도포하고, 상기 도포된 용액을 건조시킨 후 상기 화합물을 분해시키는 단계를 갖는 것을 특징으로 하는 전도성 막을 포함하는 전자 방출 소자의 제조 방법.

청구항 96.

전도성 막을 형성하는 단계가 금속 원소와 아미노산기를 포함하는 유기 금속 화합물, 수용성 다가 알코올 및 물을 함유하는 용액을 용액의 액적을 토출시키는 잉크 젯 방법을 사용하여 기판에 도포하고, 상기 도포된 용액을 건조시킨 후 상기 화합물을 분해시키는 단계를 갖는 것을 특징으로 하는 전도성 막을 포함하는 전자 방출 소자의 제조 방법.

청구항 97.

전도성 막을 형성하는 단계가 금속 원소와 아미노산기를 포함하는 유기 금속 화합물, 일가 알코올 및 물을 함유하는 용액을 용액의 액적을 토출시키는 잉크 젯 방법을 사용하여 기판에 도포하고, 상기 도포된 용액을 건조시킨 후 상기 화합물을 분해시키는 단계를 갖는 것을 특징으로 하는 전도성 막을 포함하는 전자 방출 소자의 제조 방법.

청구항 98.

기판 상에 열과 행으로 배열되고, 그들 사이에 샌드위치된 갭을 갖는 한 쌍의 소자 전극 및 상기 갭에 상응하는 상기 기판상의 위치에 금속 원소와 아미노산기를 포함하는 유기 금속 화합물을 함유하는 액체 용액의 액적을 도포하고 도포된 용액을 열처리하여 얻어지는 상기 갭내에 배열된 박막 구조를 각각 포함하며, 상기 소자 전극 사이에 전기장을 적용하여 전자를 방출시킬 수 있는 다수의 전자 방출 소자를 포함하는 전자원 기판.

청구항 99.

기판 상에 열과 행으로 배열되고, 그들 사이에 샌드위치된 갭을 갖는 한 쌍의 전극 및 상기 갭에 상응하는 상기 기판상의 위치에 금속 원소와 아미노산기를 포함하는 유기 금속 화합물을 함유하는 액체 용액의 액적을 도포하고 상기 도포된 용액을 열처리한 후 상기 전극 쌍의 사이에 전류를 통과시켜 형성 처리를 수행하여 얻어지는 상기 갭 내에 배열된 박막

구조를 각각 포함하며, 상기 소자 전극 사이에 전기장을 적용하여 전자를 방출시킬 수 있는 다수의 전자 방출 소자를 포함하는 전자원 기판.

청구항 100.

제98항 또는 제99항에 있어서, 상기 액적이 잉크 젯 소자를 사용하여 토출되는 것인 전자원 기판.

청구항 101.

제98항 또는 제99항에 있어서, 상기 아미노산기가 분자 내에 히드록실기를 함유하는 아미노산기 인 전자원 기판.

청구항 102.

제101항에 있어서, 상기 아미노산기가 세린, 트레오닌 또는 히드록시프롤린으로부터 선택된 것인 전자원 기판.

청구항 103.

제98항 또는 제99항에 있어서, 상기 액체 용액이 다가 알코올을 더 함유하는 것인 전자원 기판.

청구항 104.

제98항 또는 제99항에 있어서, 상기 금속 원소가 백금, 팔라듐, 루테늄, 금, 은, 구리, 크롬, 탄탈, 철, 텅스텐, 아연, 납 또는 주석으로부터 선택된 것인 전자원 기판.

청구항 105.

제98항 또는 제99항에 있어서, 상기 유기 금속 화합물이 팔라듐-아미노산 복합체인 전자원 기판.

청구항 106.

제98항 또는 제99항에 있어서, 상기 박막 구조가 상기 박막 내에 형성된 틈(fissure)을 함유하는 것인 전자원 기판.

청구항 107.

기판 상에 열과 행으로 배열되고, 그들 사이에 샌드위치된 갭을 갖는 한 쌍의 전극 및 상기 갭에 상응하는 상기 기판상의 위치에 탄소를 포함하는 제1 막 및 금속 원소와 아미노산기를 포함하는 유기 금속 화합물을 함유하는 액체 용액의 액적을 도포하고 도포된 용액을 열처리하여 얻어지는 제2 막을 가지며 상기 갭 내에 배열된 박막 구조를 각각 포함하며, 상기 소자 전극 사이에 전기장을 적용하여 전자를 방출시킬 수 있는 다수의 전자 방출 소자를 포함하는 전자원 기판.

청구항 108.

기판 상에 열과 행으로 배열되고, 그들 사이에 샌드위치된 갭을 갖는 한 쌍의 전극 및 상기 갭에 상응하는 상기 기판상의 위치에 탄소를 포함하는 제1 막 및 금속 원소와 아미노산기를 포함하는 유기 금속 화합물을 함유하는 액체 용액의 액적을 도포하고 도포된 용액을 열처리한 후 상기 전극 쌍의 사이에 전류를 통과시켜 형성 처리를 수행하여 얻어지는 제2 막을 가지며 상기 갭 내에 배열된 박막 구조를 각각 포함하며, 상기 소자 전극 사이에 전기장을 적용하여 전자를 방출시킬 수 있는 다수의 전자 방출 소자를 포함하는 전자원 기판.

청구항 109.

제107항 또는 제108항에 있어서, 상기 액적이 잉크 젯 소자를 사용하여 토출되는 것인 전자원 기판.

청구항 110.

제107항 또는 제108항에 있어서, 상기 아미노산기가 분자 내에 히드록실기를 함유하는 아미노산기인 전자원 기판.

청구항 111.

제110항에 있어서, 상기 아미노산기가 세린, 트레오닌 또는 히드록시프롤린으로부터 선택된 것인 전자원 기판.

청구항 112.

제107항 또는 제108항에 있어서, 상기 액체 용액이 다가 알코올을 더 함유하는 것인 전자원 기판.

청구항 113.

제107항 또는 제108항에 있어서, 상기 금속 원소가 백금, 팔라듐, 루테늄, 금, 은, 구리, 크롬, 탄탈, 철, 텅스텐, 아연, 납 또는 주석으로부터 선택된 것인 전자원 기판.

청구항 114.

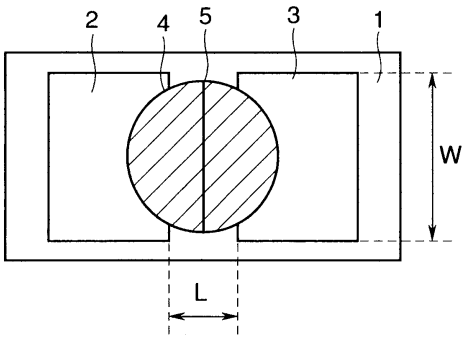
제107항 또는 제108항에 있어서, 상기 유기 금속 화합물이 팔라듐-아미노산 복합체인 전자원 기판.

청구항 115.

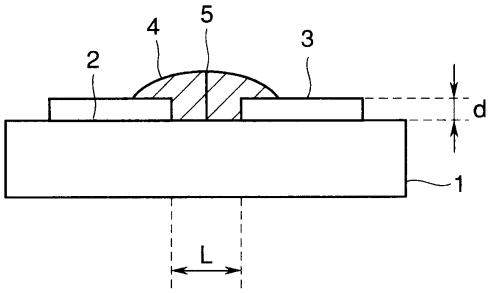
제107항 또는 제108항에 있어서, 상기 박막 구조가 상기 박막 내에 형성된 틈(fissure)을 함유하는 것인 전자원 기판.

도면

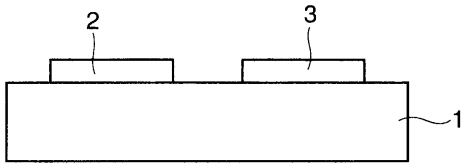
도면 1a



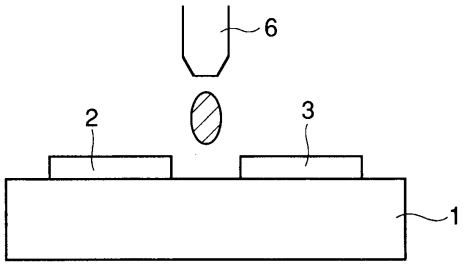
도면 1b



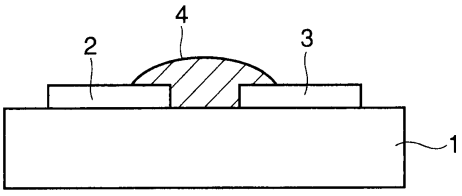
도면 2a



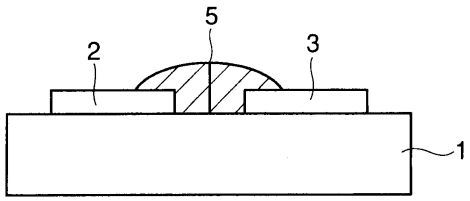
도면 2b



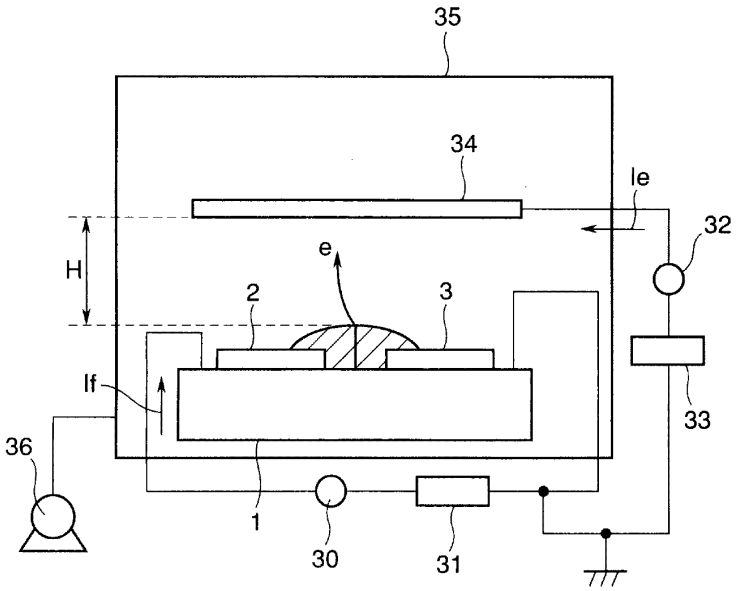
도면 2c



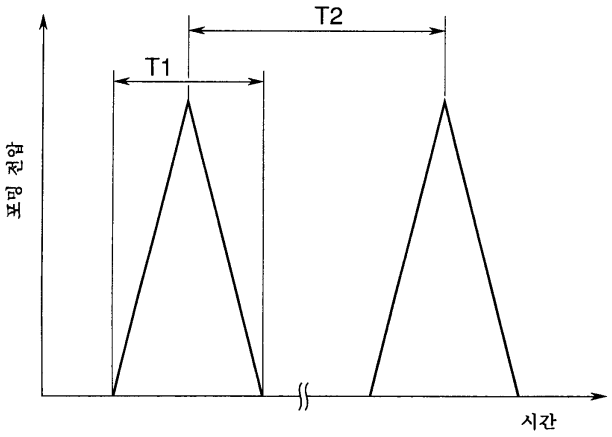
도면 2d



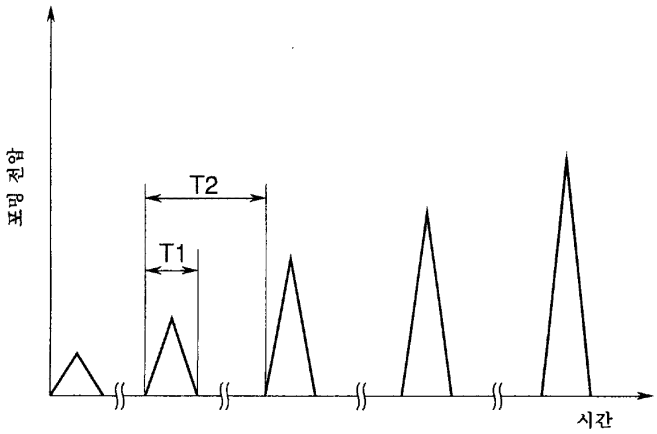
도면 3



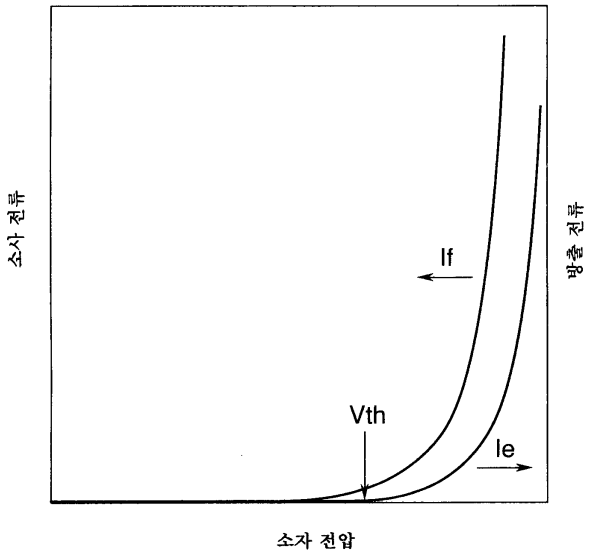
도면 4a



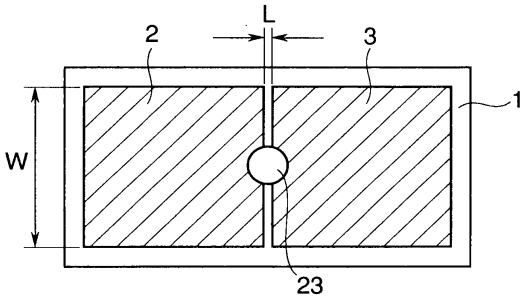
도면 4b



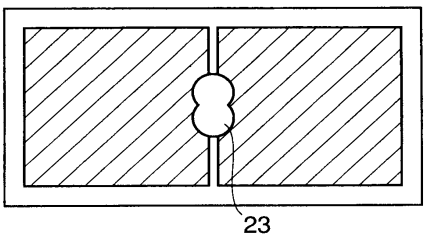
도면 5



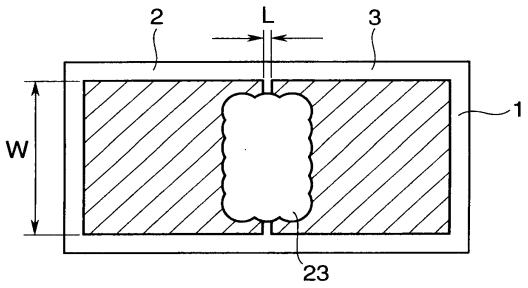
도면 6a



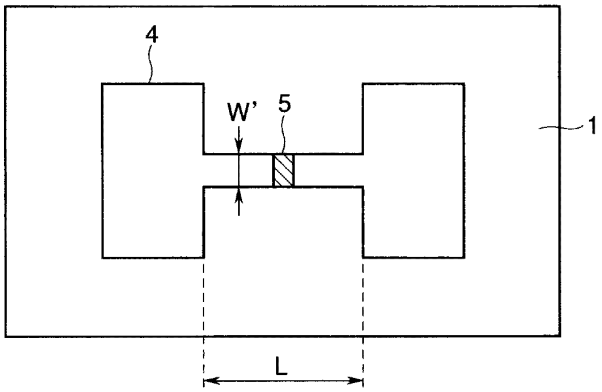
도면 6b



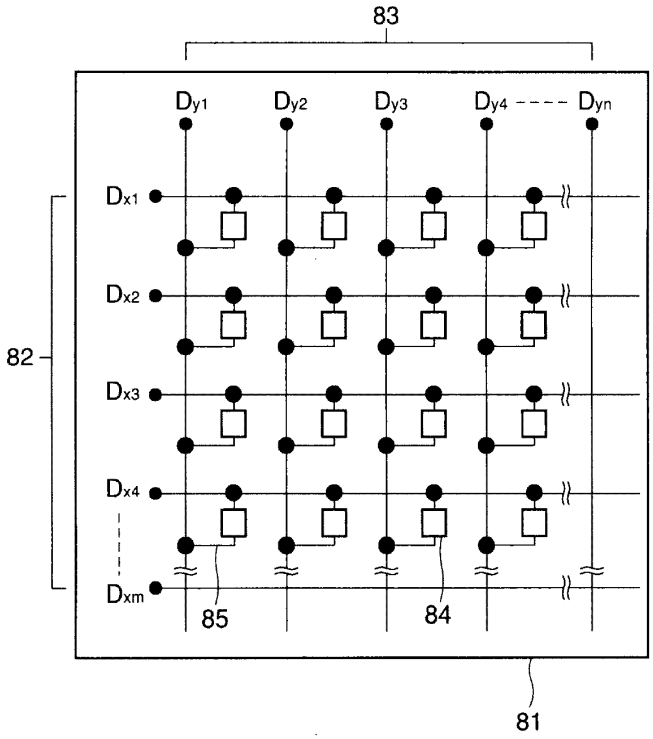
도면 6c



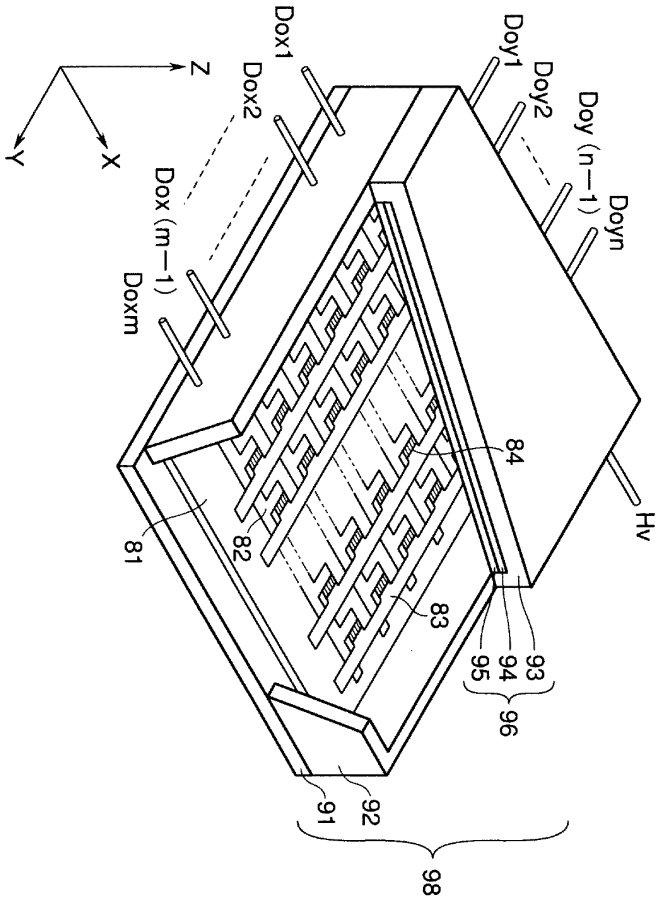
도면 7



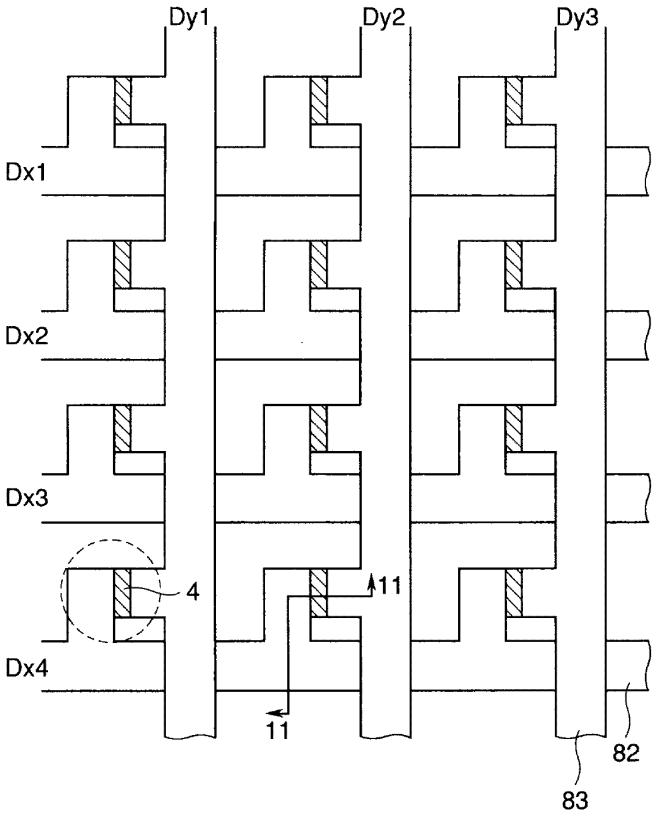
도면 8



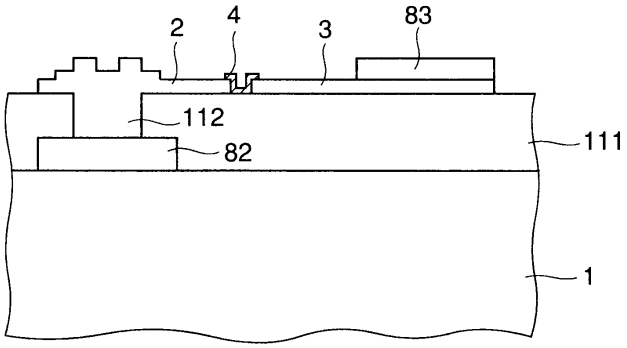
도면 9


Z
Y
X
Dox1
Dox2
Dox (m−1)
Doxm
Doy1
Doy2
Doy (n−1)
Doyn
Hv
81
82
83
84
91
92
93
94
95
96
98

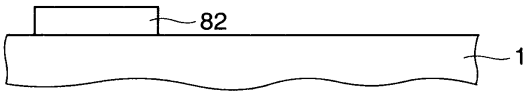
도면 10



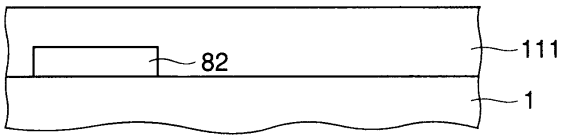
도면 11



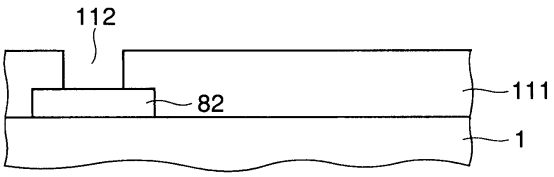
도면 12a



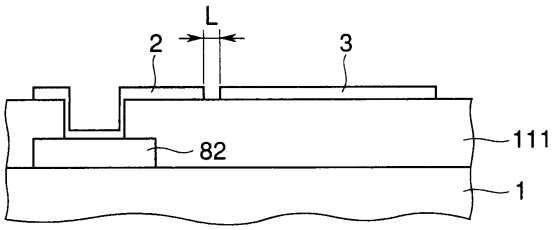
도면 12b



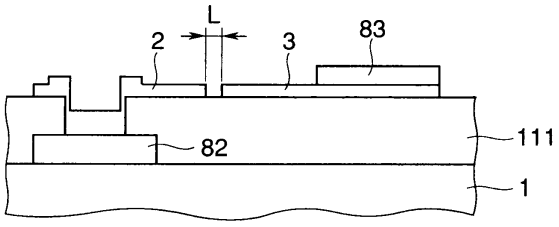
도면 12c



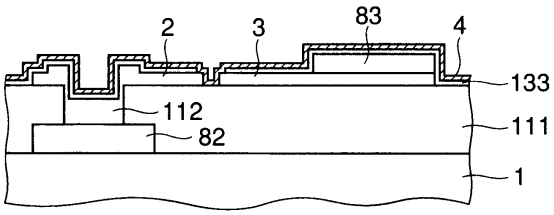
도면 12d



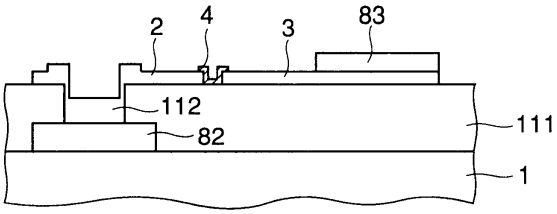
도면 12e



도면 12f



도면 12g



도면 12h

