



(19) 대한민국특허청(KR)
 (12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2007년12월20일
 (11) 등록번호 10-0787258
 (24) 등록일자 2007년12월12일

(51) Int. Cl.

H01J 1/30 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2005-0047010
 (22) 출원일자 2005년06월02일
 심사청구일자 2005년06월02일
 (65) 공개번호 10-2006-0049482
 (43) 공개일자 2006년05월19일
 (30) 우선권주장
 JP-P-2004-00165562 2004년06월03일 일본(JP)
 JP-P-2005-00142137 2005년05월16일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌

JP11176324 A
 (뒷면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 10 항

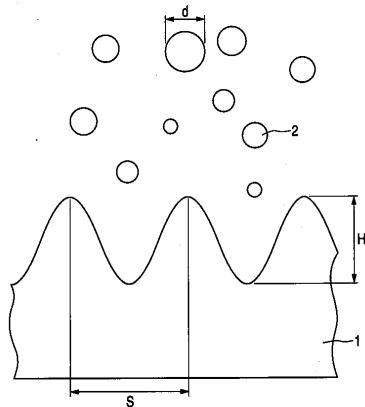
심사관 : 오준철

(54) 성막방법, 이 성막방법을 이용한 스페이서 및 박형의 플랫페널 디스플레이의 제조방법

(57) 요 약

본 발명은, 미세한 요철표면을 가지는 기체표면 위에, 균일한 막두께로 균일한 피막을 염가로 성막하는 방법을 제공한다.

본원 발명에 의하면, 볼록부정상사이의 최소간격(S)가 $1\sim60\mu\text{m}$ 이고, 높이(H)와 간격(S)의 비(H/S)가 0.2이상인 요철표면을 가지는 기체표면에, 산화물의 전구체 용액을, 직경(d)가 상기 요철표면의 최소간격(S)의 0.8배보다 작은 액적이 체적비율로 80%이상을 함유하는 안개상태로 해서, 가열한 상기 기체표면에 대해서 분무한다.

대표도 - 도1

(56) 선 행 기술 조사 문현

JP2000123724 A

JP2002184313 A

JP2003206158 A

KR1020040005411 A

특허청구의 범위

청구항 1

볼록부정상사이의 최소간격(S)가 1~60 μm 이고, 높이(H)와 간격(S)의 비(H/S)가 1/5 이상 2/3 이하인 요철표면을 가지는 기체표면에, 분무열분해법으로 산화물 피막을 형성하는 성막방법으로서,

상기 산화물의 전구체 용액을, 직경(d)가 상기 요철표면의 최소간격(S)의 0.8배 보다 작은 액적이 체적비율로 80%이상 함유되어 있는 안개상태로 해서, 가열한 상기 기체표면에 대해서 분무하는 것을 특징으로 하는 성막방법.

청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 액적을 형성하는 수단은 초음파 분무기인 것을 특징으로 하는 성막방법.

청구항 3

제 1항에 있어서, 액적 형성수단에 의해 발생한 상기 액적을 분급한 후, 상기 기체표면에 부여하는 것을 특징으로 하는 성막방법.

청구항 4

제 1항에 있어서, 상기 요철은, 직선모양의 오목한 스트라이프와 직선모양의 볼록한 스트라이프가 반복되어 형성된 형상이며, 상기 기체는, 상기 스트라이프에 직교하는 방향의 단면에 있어서 표면이 정현파형상 또는 구형파형상인 것을 특징으로 하는 성막방법.

청구항 5

제 1항에 있어서, 상기 성막방법에서 이용되는 산화물의 전구체용액의 용매는, 물, 메타놀, 에탄올, 아세톤, 이소프로필 알코올, 메틸 에틸 케톤 중의 어느 하나, 또는 이들의 2종 이상의 혼합용매인 것을 특징으로 하는 성막방법.

청구항 6

제 1항에 있어서, 상기 성막방법에서 사용되는 산화물의 전구체는, 금속 또는 Si를 포함하는 화합물의 어느 하나, 또는 이들의 2종이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 성막방법.

청구항 7

제 6항에 있어어, 상기 산화물의 전구체는, 암모늄염, 염화물, 질산염, 아세틸아세토네이트 착체, DMP 착체, 카르본산염 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 성막방법.

청구항 8

외위기를 가진 박형의 플랫 패널 디스플레이의 외위기내에 위치하는 스페이서의 제조방법에 있어서,

상기 외위기는, 복수의 전자방출소자와 상기 전자방출소자의 배선을 구비한 전자원을 가지는 제 1기판과, 상기 제 1기판과 대향하고 상기 전자방출소자로부터 방출된 전자의 조사에 의해 발광하는 발광부재를 구비한 제 2기판과, 상기 제 1기판과 제 2기판의 사이에 개재된 측벽을 포함하고, 상기 스페이서는, 상기 제 1기판과 제 2기판의 사이에 위치하고, 볼록부정상 사이의 최소간격(S)가 1~60 μm 이고, 높이(H)와 간격(S)의 비가 1/5 이상 2/3 이하인 요철표면을 가지는 기체와, 상기 기체의 표면을 덮는 저항막으로 이루어진 스페이서의 제조방법으로서,

상기 저항막을 제 1항에 기재한 성막방법에 의해 기체표면에 성막하는 것을 특징으로 하는 스페이서의 제조방법.

청구항 9

복수의 전자방출소자 및 상기 전자방출소자의 배선을 구비한 전자원을 가지는 제 1기판과, 상기 제 1기판과 대향하고 상기 전자방출소자로부터 방출된 전자의 조사에 의해 발광하는 발광부재를 구비한 제 2기판과, 상기 제 1기판과 제 2기판의 사이에 개재된 측벽과, 상기 제 1기판과 제 2기판의 사이에 위치하는 스페이서를 포함하는,

외위기를 가진 박형의 플랫 패널 디스플레이의 제조방법으로서,

상기 스페이서는, 볼록부정상사이의 최소 간격(S)가 1~60 μm 이고, 높이(H)와 간격(S)의 비가 1/5 이상 2/3 이하인 요철표면을 가지는 기체와, 상기 기체의 표면을 덮는 저항막으로 이루어지고, 제 8항에 기재된 스페이서의 제조방법에 의해 제조되는 것을 특징으로 하는 박형의 플랫 패널 디스플레이의 제조방법.

청구항 10

표면에 요철이 형성되고, 외위기를 가지는 박형의 플랫 패널 디스플레이의 외위기내에 위치하는 스페이서의 제조방법으로서,

표면에 요철이 형성된 스페이서의 기체를 가열하는 공정과;

가열된 기체에, 피막재료를 포함하는 액체를 도포해서 성막하는 공정을 구비하고,

상기 피막재료를 포함하는 액체의 도포는 초음파 분무기에 의해서 행하는 것을 특징으로 하는 스페이서의 제조방법.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

<28>

본 발명은 요철표면을 가진 기체(基體)의 표면에서 상기 요철의 형상을 유지한 채로 막두께 제어성이 좋은 성막방법에 관한 것으로서, 특히, 요철표면을 가진 기체상에, 분무열분해에 의해 성막을 실시하는 방법에 관한 것이며, 또, 이러한 성막방법을 이용해서 전자방출소자로 구성되는 박형의 플랫 패널 디스플레이용의 스페이서와, 박형의 플랫 패널 디스플레이의 제조방법을 제공하는 것이다.

<29>

두께가 얇은 대화면의 박형 디스플레이로서 전계방출형 디스플레이(FED)가 연구, 개발되고 있다. 이 디스플레이는, 전자방출소자로부터 방출된 전자를 가속하고 상기 전자를 형광체에 충돌시키도록 해서 발광을 행하며, CRT와 원리적으로는 같지만, CRT와 달리, 기본적으로 한 화소에 대해서 1개 이상의 전자방출소자를 가지는 것이 특징이다.

<30>

이러한 방식으로 박형의 디스플레이를 제조하기 위해서는 진공의 외위기가 필요하다. 일반적으로는, 2매의 유리기판을 평행하게 배치하고, 서로 대향하는 면의 한쪽면에는 복수의 전자방출소자와 배선을 포함하는 전자원을 배치하고, 다른 한쪽면에는 형광체를 배치하며, 2매의 유리기판사이를 예를 들면 프레임부재 등을 개재해서 밀봉하여, 그 내부를 진공으로 유지하는 형태가 이용되고 있다.

<31>

이러한 구성의 진공외위기는 외부로부터 가해지는 대기압에 의해 파손하기 쉽다. 그 때문에, 2매의 유리기판사이에 스페이서로 불리는 내대기압 구조체를 형성함으로써 대기압에 견딜 수 있는 구조로 하고 있다.

<32>

이 스페이서는, 평판형, 십자형, 원주형, 구형 등 다양한 형태를 취할 수 있지만, 기본적으로 필요한 요건으로서는, 기계적 강도가 충분하고, 또 대전하기 어려운 것 등을 들 수 있다. 이러한 스페이서의 근방에는 전자방출소자가 위치하기 때문에, 예를 들면 형광체면으로부터의 반사전자가 입사하거나 트리플 접합부로부터의 전자방출에 의해 쉽게 대전할 수 있다. 만약 스페이서가 대전하면, 근방의 전자방출소자로부터의 전자궤도를 흐트려서 화질을 떨어뜨리거나, 대전에 의한 방전현상이 일어날 가능성이 있다.

<33>

이러한 현상을 방지하기 위해서, 스페이서 표면에 대전방지막을 형성하거나 (일본국 특개평8-007806호 참조), 표면에 요철형상을 형성해서(USP 제 5,939,822호 참조) 대전하기 어렵게 하는 것이 제안되어 있다. 또, 표면에 요철을 형성한 기체상에 대전방지막을 형성하는 방법도 제안되어 있다.

<34>

상기한 바와 같은 대전방지막 등의 박막을 형성하기 위해서 종래부터 공지되어 있는 방법으로서는, CVD나 스퍼터링 등의 기상성막법, 디핑이나 스프레이법이나 스피드코트 등의 액상성막법, 및 분무열분해법을 들 수 있다.

<35>

성막챔버의 진공중에서 종종 행해지는 기상성막법은, 장치가 대형화하고 성막시간이 길어지기 때문에, 생산성, 코스트의 면에서 액상성막법에 비해 불리하다. 한편, 디핑이나 스프레이로 대표되는 액상성막법은 대형의 장치

나 진공계가 불필요하고 성막속도도 빠르기 때문에, 생산성이 좋고, 코스트의 면에서도 기상성막법에 비해 유리하다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

- <36> 그렇지만 액상성막법에 있어서는, 요철표면을 가지는 기체의 표면에 균일한 성막을 실시하는 것이 매우 어렵다. 특히 요철의 어스펙트비가 높고, 미세한 요철의 경우에는, 모세관현상이 일어나기 때문에, 균일한 피복을 실시하는 것이 곤란하다. 그 때문에, 평탄한 기판상에 성막을 행할 때에는 액상성막법이 사용되지만, 요철표면이 있는 기체에 균일한 막두께의 피막을 정밀도 좋게 행할 수는 없었다.
- <37> 이와 같이, 어스펙트비가 높고, 미소한 요철표면을 가지는 기체표면에 염가로 정밀도 좋게 성막을 실시할 수는 없었다. 그 때문에, 전계방출을 이용하는 화상표시장치의 내대기압 수단으로서의 스페이서로서, 미소한 요철표면을 가지는 기체표면에 대전방지막을 염가로 균일하게 형성할 수 없었다.
- <38> 본 발명의 목적은, 요철표면을 가지는 기체표면에 균일한 막두께의 막을 염가로 성막하는 방법, 또, 이 성막방법을 이용하는 화상표시장치의 스페이서의 제조방법, 그리고 화상표시장치의 제조방법을 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

- <39> 제 1측면에 있어서, 본 발명은, 볼록부정상사이의 최소간격(S)가 1~60 μm 이고, 높이(H)와 간격(S)의 비(H/S)가 0.2이상인 요철표면을 가지는 기체표면에 분무열분해법으로 산화물 피막을 형성하는 성막방법으로서, 상기 산화물의 전구체용액을 직경(d)가 상기 요철표면의 최소간격(S)의 0.8배 보다 작은 액적이 체적비율로 80%이상을 함유하는 안개상태로 해서, 가열한 상기 기체표면에 대해서 분무하는 것을 특징으로 하는 성막방법을 제공한다.
- <40> 또, 제 2측면에 있어서 본 발명은, 외위기를 가진 박형의 플랫 패널 디스플레이의 외위기내에 위치하는 스페이서의 제조방법에 있어서, 상기 외위기는, 복수의 전자방출소자와 이 전자방출소자의 배선을 구비한 전자원을 가지는 제 1기판과, 상기 제 1기판과 대향하고, 상기 전자방출소자로부터 방출된 전자의 조사에 의해 발광하는 발광부재를 구비한 제 2기판과, 상기 제 1기판과 제 2기판의 사이에 위치하고, 볼록부정상사이의 최소간격(S)가 1~60 μm 이고, 높이(H)와 간격(S)의 비가 0.2이상인 요철표면을 가지는 기체와, 상기 기체의 표면을 덮는 고저항막으로 이루어진 스페이서의 제조방법으로서, 상기 고저항막을 상기 본 발명의 제 1측면에 의한 성막방법에 의해 기체표면에 성막하는 것을 특징으로 하는 스페이서의 제조방법을 제공한다.
- <41> 제 3측면에 있어서, 본 발명은, 외위기를 가진 박형의 플랫 패널 디스플레이의 제조방법에 있어서, 상기 외위기는, 복수의 전자방출소자와 이 전자방출소자의 배선을 구비한 전자원을 가지는 제 1기판과, 상기 제 1기판과 대향하고 상기 전자방출소자로부터 방출된 전자의 조사에 의해 발광하는 발광부재를 구비한 제 2기판과, 상기 제 1기판과 제 2기판사이에 개재된 측벽과, 상기 제 1기판과 제 2기판의 사이에 위치하는 스페이서를 포함하고, 상기 스페이서는, 볼록부정상사이의 최소간격(S)가 1~60 μm 이고, 높이(H)와 간격(S)의 비가 0.2이상인 요철표면을 가지는 기체와, 상기 기체의 표면을 덮는 고저항막으로 이루어지는 박형의 플랫 패널 디스플레이의 제조방법으로서, 상기 스페이서를 상기 본 발명의 제 2측면에 의한 스페이서의 제조방법에 의해 제조하는 것을 특징으로 하는 플랫 패널 디스플레이의 제조방법을 제공하는 것이다.
- <42> 제 4측면에 있어서, 본 발명은, 표면에 요철이 형성되고, 외위기를 가진 박형의 플랫 패널 디스플레이의 외위기내에 위치한 스페이서의 제조방법으로서, 표면에 요철이 형성된 스페이서의 기체를 가열하는 공정과, 가열된 기체에 피막재료를 함유하는 액체를 도포해서 성막하는 공정을 포함하고, 상기 피막재료를 함유하는 액체의 도포는 초음파분무기에 의해 행하는 것을 특징으로 하는 스페이서의 제조방법을 제공하는 것이다.

- <43> 이하에 유첨도면을 참조해서 본 발명의 바람직한 실시예를 설명하지만, 본 실시예에 기재되어 있는 구성부품의 치수, 재질, 형상 및 그 상대배치 등은 특히 특정적인 기재가 없는 한, 본 발명을 그러한 기재로 한정하는 취지의 것은 아니다.
- <44> 도 1 및 도 2는, 본 발명의 성막방법에 이용되는 분무열분해법을 모식적으로 나타낸 도면이며, 도면에서, (1)은 기체(基體), (2)는 액적, (3)은 노즐, (4)는 히터이다.
- <45> 도 2에 표시한 바와 같이, 분무열분해법에 있어서는, 성막을 행하는 기체(1)을 히터(4)로 가열하고, 상부로부터 노즐(3) 혹은 그 외의 분무수단에 의해 산화물 전구체를 포함한 용액을 미세한 액적(2)으로해서 기체(1) 표면에 도포한다. 기체(1) 표면에 퇴적된 산화물 전구체를 열분해하고, 이에 의해 기체(1) 표면에 산화물의 피막을 형

성한다.

<46> 도 1은 본 발명의 성막방법의 특징인, 기체표면구조와 액적직경과의 관계를 나타낸 도면이다.

<47> 본 발명에서 이용되는 기체(1)은, 적어도 표면의 일부에 요철을 가지며, 이러한 요철은 볼록부정상의 최소간격(S)가 $1\sim60\mu\text{m}$ 이고, 높이(H)와 간격(S)의 비(H/S)는 0.2이상이다. 도 1은, 요철의 단면에 있어서 표면이 반복하는 정현파를 나타내는 구조예이다.

<48> 본 발명에서는, 전구체를 포함한 용액의 액적(2)의 직경을 (d)로 했을 때, 이 (d)와 상기 볼록부정상사이의 최소간격(S)의 관계가 $d < S \times 0.8$ 인 액적(2)이 체적비율로 80%이상이 되도록 액적(2)을 형성하고, 필요하면 액적(2)을 분급(分級)해서 기체(1)의 표면에 분무하는 것을 특징으로 한다.

<49> 분무열분해법에 대하여 이하 간단히 설명한다.

<50> 분무열분해법은 비용의 저렴화와 막두께제어특성을 이룰 수 있는 성막방법이다. 이 성막방법에 있어서는, 산화물의 전구체를 포함하는 용액(이하 "전구체용액"으로 칭함)을 가열된 기체에 분무해서 기체상에 산화물피막을 성장시키고, 이에 의해 산화물피막을 형성한다. 이 방법은, 최초, 유리기판에 투명한 산화주석의 도전막을 형성하는 방법으로서 연구 되었기 때문에, 특히 산화주석막에 대해서는 연구가 진행되고 있으며, 전구체로서는 염화주석의 수용액이나 염화주석의 알콜용액을 사용하고, 이 전구체용액을 분무 등에 의해 약 $300^\circ\text{C}\sim500^\circ\text{C}$ 까지 가열된 유리기판에 분무함으로써 크기가 크고 균일한 투명성도전막을 빠른 속도로 저렴하게 형성할 수 있다.

<51> 그러나, 액적의 분무에 의거하는 이러한 분무열분해법에 있어서도, 높은 어스펙트비의 요철이 형성된 기판에 이러한 요철을 유지한 상태에서 균일한 막두께를 가진 막을 형성하는 것은 어렵다. 분무열분해법에 있어서는, 착적의 확률이 높은 부분부터 피막이 형성되는 경향이 있기 때문에, 높은 어스펙트비의 요철의 표면에 있어서 볼록부에서는 피막성장속도가 빠르고 오목부에서는 막두께가 얕게 되는 현상이 발생한다. 또 기체표면이 리세스를 가지는 경우에는, 도포된 면이 매끄럽게 되지 않고 유통불통하게 되기 쉽다. 이것은, 액적이 오목부에 착적할 때 액체가 예를 들면 범핑현상에 의해 튀고, 오목부에서는 돌출부에서보다 온도가 좀 더 높기 때문에 성막조건이 어긋나서 피막을 변형시키는 메카니즘이라는 것으로 생각된다.

<52> 따라서 상기 방법은, 염가의 성막은 기대되지만, 어스펙트비가 높은 미세한 요철이 형성되는 기체의 요철을 도포하는데 적용하기는 어렵다.

<53> 분부열분해법에 있어서의 기체(1)의 온도와 액적의 상태를 도 3을 참조해서 이하 설명한다.

<54> 도면중 (a)는 기체의 온도가 가장 낮은 상태를 나타내고, (d)는 기체의 온도가 가장 높은 상태를 나타낸다.

<55> 도 3(a)에 나타낸 상태에 있어서는, 토출된 산화물 전구체를 포함한 용액의 액적(11)이 그대로의 상태로, 가열된 기체(1)상에 착적(着滴)해서 피막을 형성한다. 이 경우, 기체(1)에 액적(11)이 착적한 후에, 액적(11)의 용매가 휘발하고, 상기 액적(11)에 포함되는 산화물 전구체가 분해된다. 따라서, 용매의 선택이 부적절하거나, 액적직경이 너무 크면, 형성되는 피막의 형태에 악영향을 미칠 우려가 있다. 예를 들면, 액적의 자국이 발생하거나 용매의 급격한 휘발 또는 연소가 일어나기 때문에 막형상이 거칠어지는 경우가 있다. 특히, 요철표면을 가진 기체의 경우, 모세관현상에 의해 오목부에 용매가 이동하게 된다. 그 때문에, 이러한 오목부에서 용매의 급격한 휘발 또는 연소가 일어나서 막형상이 거칠어지기 쉬워진다.

<56> 도 3의 (b)에 있어서는 기체(1)는 (a)에서 보다도 온도가 높고, 이에 의해 액적(11)은 착적전에 용매가 휘발해서, 고체성분(전구체)(12)가 되어 기체(1)에 도달한다.

<57> 도 3(c)에 있어서는, (b)에서 보다도 한층 더 기체(1)의 온도가 높기 때문에, 적하된 액적(11)은 고체성분(12)의 상태를 거쳐서 기화하여, 가스형상성분(13)이 되어 기체(1)에 도달하고, 기체(1)상에서 열분해를 일으켜서, CVD와 유사한 메카니즘이된다.

<58> 도 3(d)에 있어서는, 기화한 가스형상성분(13)이 기체(1)에 도달하기 전에 열분해를 일으키고 산화물 미립자(14)가 되어 기체(1)에 퇴적한다.

<59> 일반적으로, 메카니즘(a)~(d)은 독립해서 일어나는 것은 아니고, 오버랩하는 방법으로 피막을 형성한다. 재료나 도포조건에 의해도 바뀌지만, 주로 메카니즘(d)에 의해 형성된 피막은 표면상태가 거칠어서 정밀도 좋은 막질균일성을 얻을 수 없다. 특히, 이 메카니즘은 전계방출형 디스플레이의 스페이서 표면의 대전방지막 등과 같이, 레벨이 높은 평활성 및 균질성의 피막이 요구되는 경우에는 적합하지 않다.

- <60> 메카니즘(b) 및 (c)의 경우는, 비교적 균질성 및 평활성이 좋은 막을 얻을 수 있는 가능성이 높다. 그러나, 실제로는, 메카니즘(b) 및 (c)는 매우 좁은 범위의 도포조건에서 일어나며, 해당 범위를 노려서 도포동작을 행하면, 메카니즘(d)도 반드시 포함하기 때문에, 프로세스 마진을 생각하면 실용화에 적절한 것으로 생각 할 수 없다.
- <61> 이상을 감안하면, 본 발명에 있어서는 메카니즘(a)를 주체로 하고, 메카니즘(b) 및 (c)도 병행해서 일어나는 조건을 선택하는 것이 바람직하다.
- <62> 실제로로, 기판의 온도는 아주 복잡한 파라미터에 의해 영향을 받는다. 기판의 온도를 계산으로 구하는 것은 어렵다. 왜냐하면, 기체(1)와 노즐(3)사이의 거리나, 분무량, 용매의 기화열, 용질의 농도, 분무된 입자의 속도 등은 여러가지 방법으로 상호간에 영향을 미치기 때문이다. 기체의 온도는 전구체의 분해온도이상에서 설정되지만, 그 이상의 온도범위에서 어디에 설정하는지는 실제의 성막조작을 실행하는 것에 의해 결정된다.
- <63> 예를 들면, 성막 후의 피막의 표면에 다수의 먼지모양의 미립자가 나타나는 경우에는, 프로세스(d)가 일어날 것으로 추정되며, 기체의 온도를 내리도록 성막조건을 결정하는 것이 바람직하다. 또, 성막은 되지만, SEM관찰에 의해 거친 면을 가진 것으로 생각되는 경우에는, 용매는 기체표면에서 돌빙(bump boiling)을 야기할 수 있으므로, 기판의 온도를 올리도록 프로세스 조건을 변경시킴으로써 바람직한 결과를 얻을 수 있다. 이러한 방법으로, 실제의 도포조작이 행해지고, 최적의 피막특성을 제공할 수 있는 온도에서 성막이 행해진다.
- <64> 상술한 바와 같이, 메카니즘(a)의 경우, 기체(1)가 요철의 표면을 가지는 경우에는, 오목부에 액적(11)이 이동하는 현상으로 되어서, 표면 평활성이나 균질성이 나쁜 피막이 성막되기 쉽다. 본 발명에 있어서는, 이러한 문제를 회피하기 위해서, 액적(11)의 방울크기의 분포를 제어해서, 메카니즘(a)을 주체로 한 도포조건이면서 요철 표면을 가지는 기체상에의 성막도 양호하게 행하는 것에 특징을 가진다.
- <65> 본 발명의 성막방법은, 미세한 요철표면을 가지는 기체상에 균일한 막두께와, 균질의 막질을 가진 산화물 피막을 염가로 형성할 수 있기 때문에, 예를 들면, 전계방출형 전자방출소자를 사용해서 구성되는 박형의 플랫 패널 디스플레이(이 디스플레이에는 이 후 간단히 "화상표시장치"로도 칭함)의 스페이서의 제조방법 및 이 스페이서를 사용한 화상표시장치의 제조방법에 바람직하게 적용할 수 있다.
- <66> 상술한 바와 같이, 이러한 스페이서는, 미세한 요철표면을 가지는 기체의 표면에 대전방지막을 형성한 형태가 바람직하고, 상기 대전 방지막은 매우 레벨이 높은 표면의 평활성, 균질성 및 표면요철에 대한 추종성이 요구된다.
- <67> 상기 대전 방지막의 균질성이 낮은 경우, 즉 조성이 치우쳤을 경우에는, 막내에 전기저항의 분포가 생긴다. 스페이서의 상단에는 전자를 가속하기 위한 전압(Va)이 인가되고, 그 하단에는 전자원의 저전위(예를 들면 GND전위)가 인가되어서, 스페이서 근방에 균일한 전계를 발생시킨다. 따라서, 대전방지막의 저항분포는, 스페이서 근방의 전계를 교란시켜서, 근방을 비상하는 전자의 궤도를 흐트러지게 하고, 화질을 저하시킨다.
- <68> 보다 구체적으로는, 스페이서의 상하단 사이에 인가되는 전압은 10kV, 또는 그 이상으로도 될 수 있으며, 이러한 초고압이 인가되었을 경우에는, 대전방지막으로 피복되어 있지 않은 미소한 돌기가 스페이서 표면에 존재하면, 용이하게 방전이나 전계방출을 일으킨다. 그 때문에, 스페이서 표면상의 피막은 기본적으로 스퍼터법과 같거나 또는 그 이상의 표면 추종성과 미시적인 표면 평활성이 요구되어, 도 3(d)에 표시한 상태를 포함하는 조건에서 분무열분해법으로 성막을 실시하는 경우, 방전확률은 매우 높아진다.
- <69> 본 발명의 성막방법에 의해 스페이서 표면에 대전방지막을 형성하는 경우에는, 표면평활성, 균질성 및 표면 요철의 추종성이 뛰어난 대전방지막을 얻을 수 있다.
- <70> 본 발명의 스페이서의 제조방법에서 사용되는 기체로서는 통상 유리가 사용된다. 또, 산화물 전구체로서는, 금속 또는 Si을 포함한 화합물을 들 수 있고, 바람직하게는, 이들의 암모늄염, 염화물, 질산염, 아세틸아세토네이트(acac)착체, DMP(dipivaloyl metanate)착체, 카르본산염을 들 수 있다. 이러한 화합물은 단독으로, 또는 2종 이상을 병용해서 사용할 수 있다. 또, 상기 전구체를 포함한 용액의 용매로서 바람직하게는, 물, 메타놀, 아세톤, IPA(이소프로필 알코올), 메틸 에틸 케톤을 들 수 있고, 이들은 단독으로, 또는 2종 이상을 임의의 비율로 혼합해서 사용할 수 있다.
- <71> 또, 기체표면의 요철구조로서는, 직선 모양의 볼록부와 오목부가 교대로 나타나는 스트라이프형상(리플)이 바람직하고, 이 스트라이프에 직교하는 스페이서의 단면에서는, 표면형상이 정현파 혹은 구형파(矩形波)형상인 것이 바람직하다.

- <72> 또, 본 발명의 성막방법에 있어서 액적을 형성하는 수단으로서는 특히 한정되지 않지만, 초음파 네뷸라이저(nebulizer)가 바람직하다. 또, 필요에 따라서, 이 액적을 기지의 분급수단에 의해 더욱 분급해서 소망의 액적 크기 분포를 얻는다.
- <73> 본 발명에 있어서는, 액적크기분포(체적분포)를 레이저광회절법에 의해 측정한다.
- <74> 본 발명에 있어서는, 도니찌 컴퓨터 어플리케이션사제(社製)의 레이저빔 회절법을 이용하는 LDSA-1400A에 의해 액적의 크기를 측정했다. 측정은, 2.0초의 BG(background)(분무이전의 상태) 페치시간(fetch time)과 자동개시 기능의 조건하에서 총점길이 100mm의 렌즈와 이 렌즈로부터 60mm의 거리에 위치한 네뷸라이저에 의해 행하였으며, 평균화회수 100회, 평균간격 50ms로, 50초 이상의 평균을 측정하였다.
- <75> 본 발명의 제조방법에 의해 제조되는 화상표시장치의 일예의 구성은 도 9에 나타낸다. 도 9는, 본 발명의 화상 표시장치를 구체화한 표시패널의 사시도이며, 내부구조를 나타내기 위해서 패널의 일부를 절결해서 나타내고 있다. 도면 중, (91)은 페이스 플레이트이며, 유리기판(96)의 내부면에 형광막(97)과 메탈 백(98)을 형성해서 이루어진다. (95)는 전자원기판이며, 복수의 전자방출소자(99)와, 행방향배선(85) 및 열방향배선(86)을 가진다. 또, (92)는 리어 플레이트이고, (93)은 측벽이며, 페이스 플레이트(91)와, 리어 플레이트(92) 및 측벽(93)에 의해 표시패널의 내부를 진공상태로 유지하기 위한 기밀용기를 형성하고 있다. 기밀용기를 조립하는데 있어서는 각 부재의 접합부에는 충분한 강도와 기밀성을 유지시키기 위한 밀봉을 할 필요가 있고, 예를 들면 플럿유리를 접합부에 도포하고, 대기중 혹은 질소분위기중에서 400~500°C에서 10분이상 소성하는 것으로 밀봉을 달성한다. 또, 상기 기밀용기의 내부는 10^{-4} Pa정도의 진공으로 유지되므로, 대기압이나 불의의 충격 등에 의한 기밀용기의 파괴를 방지할 목적으로 내 대기압 구조체로서 스페이서(94)가 설치되어 있다.
- <76> 리어 플레이트(92)에는, 전자원기판(95)이 고정되어 있고, 이 기판(95)상에는 전자방출소자(99)가 $n \times m$ 개 형성되어 있다(여기서, n, m은 2 이상의 정의 정수이며, 소망의 표시화소수에 따라서 적당히 선택된다. 예를 들면, 고품위 텔레비전의 표시를 목적으로 한 표시장치에 있어서는, n=3000, m=1000이상의 수를 선택하는 것이 바람직하다). 상기 $n \times m$ 개의 전자방출소자는, n개의 행방향배선(85)과 m개의 열방향배선(86)에 의해 단순 매트릭스 형상으로 접속되어 있다. 전자방출소자(99)는 재료, 형상 혹은 제법에 있어서 제한은 없다. 따라서, 표면전도형 전자방출소자나 FE형태 혹은 MIM형태 등의 냉음극소자를 사용할 수가 있다.
- <77> 도 8은, 도 9에 표시된 표시패널에 사용되는 전자방출소자(99)의 평면모식도이다. 도면에서, (81), (82)은 소자 전극, (83)은 도전성 박막, (84)는 전자방출부이다. 본 실시예의 전자방출소자는 표면전도형이며, 해당 소자는 행방향 배선(85)과 열방향배선(86)에 의해 단순 매트릭스형상으로 접속되어 있고, 행방향배선(85)의 하부에는 층간절연막(도시하지 않음)이 형성되어서 열방향 배선(86)과의 사이에 전기적인 절연을 유지하고 있다.
- <78> 상기한 바와 같은 구조의 전자방출소자(99)는, 미리 기판(95)상에 행방향배선(85), 열방향배선(86), 층간 절연막(도시하지 않음), 소자전극(81), (82) 및 도전성 박막(83)을 형성한 후, 행방향배선(85) 및 열방향배선(86)을 개재해서 각 소자에 급전하는 것에 의해 통전포밍처리와 통전활성화처리를 행함으로써 전자방출소자(84)를 제조한다.
- <79> 도 9에 도시한 구성에 있어서는, 기밀용기의 리어 플레이트(92)에 멀티 전자원의 기판(95)을 고정하는 구성으로 했지만, 멀티 전자원의 기판(95) 그 자체가 충분한 강도를 가지는 것인 경우에는, 기밀용기의 리어 플레이트(92)로서 멀티 전자원의 기판(95) 그 자체를 이용해도 된다.
- <80> 또, 페이스 플레이트(91)의 내면에는, 형광막(97)과, CRT의 분야에서는 이미 공지된 메탈 백(98)이 설치되어 있다. 메탈 백(98)을 설치하는 목적은, 형광막(97)이 발하는 광의 일부를 거울면 반사해서 광이용률을 향상시키고, 음이온의 충돌로부터 형광막(97)을 보호하며, 전자빔 가속전압을 인가하기 위한 전극으로서 작용시키고, 형광막(97)을 여기하는 전자의 도전로로서 작용시키기 위한 것이다. 메탈 백(98)은, 예를 들면, 형광막(97)을 유리기판(96)상에 형성하고, 형광막(97)의 표면을 평활화처리(통상 필링으로 불리운다)한 후, 알루미늄을 진공증착하는 방법에 의해 형성된다.
- <81> 또, 본실시예에서는 사용하지 않았지만, 가속전압의 인가용이나 형광막의 도전성 향상을 목적으로 해서, 유리기판(96)과 형광막(97)의 사이에, 예를 들면 ITO로 이루어진 투명전극을 설치해도 된다.
- <82> 실시예
- <83> (실시예 1)

- <84> 기체로서 소다 라임 유리를 사용하고, 유리몰드법에 의해 요철을 형성했다. 도 4(a)은, 본 실시예에서 사용한 기체를 모식적으로 나타내는 사시도이고, 도 4(b)는 도 4(a)에 있어서의 선(4B-4B)을 따른 부분 모식적 단면도이다. 본 실시예에서, 요철표면은 정현파 형상이며, $2\text{mm} \times 10\text{mm} \times 200\mu\text{m}$ 의 직사각형의 형태를 한 기체의 단면에 평행이 되도록 요철이 형성되어 있다. 요철의 볼록부정상의 최소간격(S)은 $60\mu\text{m}$ 이고, 깊이(H)는 $30\mu\text{m}$ 이다.
- <85> 기체(1)를 히터(4) 위에 평탄하게 놓고, 기체(1)의 표면온도가 450°C 가 되도록 히터(14)에 의해 가열했다. 성막은, Sn과 Al의 복합 산화물 피막을 형성하기 위해, 전구체로서 SnCl_4 과 Al(acac)_3 를 이용했다. 용매로서 에탄올을 사용해서 상기 전구체를 2질량%로 용해한 용액을 각각 준비했다.
- <86> 액적을 발생시키는 수단으로서는, 초음파 분무장치(이후 "네블라이저"라고도 함)를 사용했다. 2개의 초음파 네블라이저(2)를 사용해서, 각각의 용액을 안개화하고, 도중에 액적을 혼합해서 기체(1)상에 분무했다. 도 5는 모식적인 계를 나타내며, 상기 계는 안개화 유닛(51a), (51b), 밸브(52) 및 캐리어 가스(53)를 포함한다. 네블라이저는 2.4MHz 의 초음파 진동자를 사용하였으며, 안개화 능력은 최대 20ml/min 이었다. 각각 다른 종류의 전구체용액을 안개화하고, 캐리어 가스(53)로 반송해서, 도중에서 혼합하기 위한 방법으로서 2개의 안개화유닛(51a), (51b)를 사용하는 방법을 이용하였다. 2종류의 전구체는 각 안개화 유닛(51a), (51b)의 안개화량을 조절하던가, 또는 밸브(52)로 혼합비를 조절하던가, 또는 전구체의 농도를 조절하던가 해서 Sn/Al 의 혼합비를 조절할 수가 있다.
- <87> 레이저 빔 회절법에 의해 초음파 네블라이저의 노즐(3)로부터 분출되는 액적의 크기 분포를 측정한 바, 액적은 $1\sim 15\mu\text{m}$ 의 크기의 범위내에 80체적%이상이 분포하는 것을 확인하였다.
- <88> 노즐(3)로부터 분출되는 가스중에서, $\text{SnCl}_4/\text{EtOH}$ 는 1질량%, $\text{Al(acac)}_3/\text{EtOH}$ 는 2질량%로 선택했다. 밸브(52)와 안개화 레이트는 특별히 조절을 하지 않았고, 최대 개방도와 최대 레이트로 성막을 실시했다. 기체(1)의 가열은 표면온도가 430°C 에 달하도록 조절하였다. 분무를 2분간 행한 후, 30초 정지하고, 또 2분간 분무를 실시하는 간헐법으로 분무를 실시했다. 분무시간의 합계가 10분에 이르렀을 때 성막을 종료했다.
- <89> 성막조작의 종료후, 이 기체(1) 표면의 막상태의 관찰을 자세하게 하였다.
- <90> EDAX(Energy Dispersion X-ray analysis)에 의해 막조성의 분석을 실시한 바, 원자비 $\text{Sn}/\text{Al} \approx 1:4$ 로 되는 복합산화물 피막이 생성하고 있는 것을 알 수 있었다.
- <91> 고분해능SEM(주사형 전자현미경)에 의해 표면 및 단면의 관찰을 실시한 바, 미결정 상태의 평활한 막의 성막이 확인되고, 조성의 치움침이나, 액적자국, 또는 다른 막상태의 이상은 없었다.
- <92> 단면SEM관찰에 있어서는, 요철 전역에 막두께가 대략 $200\mu\text{m}$ 의 균일한 피막이 성막되어 있는 것이 확인되었다.
- <93> (비교예1)
- <94> 실시예1와 같은 기체 및 재료로, 이류체(二流體) 스프레이법을 이용해서 같은 조건에서 분무열분해법에 의해 성막을 실시했다. 그러나, 각각의 전구체 용액은 미리 질량비1:1로 혼합했다. 더 구체적으로는, $\text{SnCl}_4/\text{EtOH}$ 의 1질량%용액과 $\text{Al(acac)}_3/\text{EtOH}$ 의 2질량%용액을 질량비1:1로 혼합해서 0.5질량%의 SnCl_4 와 0.1질량%의 Al(acac)_3 를 함유하는 에탄올 용액을 얻었다. 이 용액을 430°C 로 가열한(실시예1과 같은 형상을 가진) 기체(1)에 분무해서 성막을 실시했다.
- <95> 스프레이 노즐분사 직후의 액적크기 분포를 측정한 바, 지름의 중심값이 약 $40\mu\text{m}$ 이며, 크기분포는 $48\mu\text{m}$ 이상의 직경의 액적이 차지하는 체적비율이 약35%이었다.
- <96> 분무는 실시예1과 같이 간헐법을 이용하였고, 2분간 분무하고, 30초 정지하는 조작을 5회 반복했다. 이와 같이 해서 성막한 것을, 마찬가지로 고분해능SEM으로 관찰한 바, $50\mu\text{m}$ 를 넘는 큰 액적자국이 다수 관찰되었다.
- <97> 또, 고분해능SEM에 의해 단면을 관찰한 결과 다음과 같은 사실을 알았다.
- <98> 먼저, 볼록부 표면에는 20nm 정도의 두께를 가진 매우 얇은 1층의 피막이 형성되고, 그 위에 비정질의 산화물 입자와 같은 물질이 상당한 두께로 퇴적되어 있었다. 한편, 오목부 표면에는, 균일한 막두께를 가진 피막은 거의 관찰되지 않았지만, 비정질의 산화물 입자와 같은 물질이 램덤하게 퇴적되어 있었고, 그 두께는 장소에 따라서는 거의 오목부 깊이의 반정도까지 달하고 있었다.
- <99> 이와 같이, 요철을 가진 표면에 어느 정도 이상의 크기의 액적을 분무하면, 그 액적의 적어도 일부는 착착한 장

소에 머무르지 않고 볼록부로 이동해서, 적절한 막성장을 일으키지 못하고 막형상의 이상을 일으키는 것으로 생각된다.

<100> (실시예2)

<101> 도9에 표시한 구성의 화상표시장치를 제조하였다. 스페이서(94)의 기체는 가열 및 연신법의 기술을 이용해서 형성하였으며, 그 형성방법을 도6을 참조해서 설명한다. 도 6에서, (61)은 모재, (62)는 히터, (63)은 연신롤러, (64)는 커터, (65), (67), (68)은 연신한 부재, (66)은 노즐이다.

<102> 도 6의 가열 및 연신법의 기술에 있어서는, 모재(61)는 히터(62)로 가열된다. 가열온도는 모재에 따라서 다르지만, 유리의 경우 통상 500°C 이상으로 설정된다. 이에 의해 유리가 용해되고, 연신가공이 가능하게 된다. 본 실시예 있어서, 가열온도는 750°C로 하였다.

<103> 용해된 유리를 연신롤러(63)로 신장하였다. 인출속도(V2)를 (V1) 보다 크게 하는 것에 의해, 모재(61)보다 단면적이 작은 연신 유리를 얻을 수 있다. 기본적으로는, 모재(61)와 인출 후의 부재(65)의 단면 형상은 상사가 되고, 인출속도가 빨라지면 빨라질수록 인출 후의 부재(65)의 단면적은 모재(61)에 비해 작아진다.

<104> 또, 연신롤러(63)의 표면에 요철을 형성하는 것에 의해, 인출후의 부재(65)의 표면에 요철을 형성할 수 있다. 본 실시예에 있어서는, 연신롤러(63)의 표면에 요철의 홈을 형성하는 것에 의해, 도 7A 및 도 7B에 표시한 바와 같은 형태의 요철을 부재(65)의 양면에 형성했다. 또, 연신된 부재(65)는 커터(64)에 의해 최종적으로 필요한 길이의 부재(68)로 절단 되었다. 본 실시예에 있어서, 최종적인 부재(68)는 825mm의 길이로 절단 되었다.

<105> 가열, 연신된 부재(65)는 500°C의 온도를 유지하고 있으며, 그 때문에, 분무열분해법으로 표면에 피막을 성막하기 위해 재가열할 필요가 없다. 도6에 있어서, 가열, 연신 직후의 부재(65)에 산화물 전구체를 포함한 용액을 분무하기 위한 노즐(66)이 설치되어 있다. 액적 형성수단으로서는, 노즐 이외에 스프레이어도 되고, 혹은 네뷸라이저를 사용해도 된다. 본 실시예에 있어서는, 초음파 스프레이(초음파 네뷸라이저)를 사용했다.

<106> 스페이서의 상세한 제조조건은 이하와 같다.

<107> 모재로서 전자선 디스플레이용의 Na함유량이 적은 유리를 사용하였으며, 750°C로 가열하고, 두께 $200\mu\text{m}$ 와 폭 1.5mm로 되는 속도로 연신을 실시했다. 연신롤러(63)에는 요철의 홈을 형성해서 부재(65)의 표면에 길이방향의 홈이 형성되도록 했다. 부재(65)(기체)의 표면에 형성된 홈은, 볼록부정상의 최소간격(S)이 $30\mu\text{m}$ 이고 깊이(H)가 $8\mu\text{m}$ 인 요철형상이다. 이러한 형태로 연신된 부재(65)에 노즐(66)을 이용한 분무열분해법에 의해 성막을 실시했다. 이 상태에서, 노즐(66)을 통과하는 부재(65)의 온도는, 분무열분해법에 적합한 약 520°C의 온도를 유지했다.

<108> 분무조건으로서는, 성막되는 피막은 Cr과 Al의 복합산화물이고(이하 Cr-Al-O로 표기함), 전구체로서는 Cr(acac)₃과 Al(acac)₃를 사용하였으며, 이들을 각각 에탄올에 1질량%의 농도로 용해했다.

<109> 다음에 Cr(acac)₃/EtOH용액과 Al(acac)₃/EtOH용액을 4:1의 질량비로 혼합해서 분무용액을 얻었다. 이 때, 혼합비를 변경하는 것에 의해 용액중의 Cr/A1비를 변화시킬 수가 있고, 이에 의해 저항을 조절한다. 본 실시예에 있어서는 원자비로 Cr/A1 ≈ 3.7이 되어 적당한 스페이서 저항을 얻을 수 있었다. 이 피막의 비저항은 약 $1 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 이었다.

<110> 실시예 1에서 사용한 네뷸라이저를 사용하여 안개화를 행하였으며, 중심직경이 약 $8\mu\text{m}$ 이고, 크기분포로서는 1~15 μm 의 크기가 80%체적을 나타냈으며, 안개화능력은 20ml/min이었다. 부재(65)의 전송속도(V2)는 15mm/min으로 했다. 이러한 조건으로, 막두께 약 $200\mu\text{m}$ 의 피막을 부재(65)상에 형성하였다.

<111> 피막이 형성된 부재(67)를 블레이드 커터(64)에 의해 825mm의 길이로 절단해서, 최종부재(스페이서)(68)를 얻었다.

<112> 다음에, 이와같이 해서 얻어진 스페이서를 사용해서 도 9에 나타낸 구성의 화상표시장치를 제조했다. 전자방출소자(99)의 구성은 도 8 및 도 9에 나타낸 바와 같다. 또, 상술한 바와 같이 제조한, 요철표면을 가지는 스페이서를, 도 9에 (94)로 나타낸 스페이서로서 사용했다.

<113> [공정 1]

<114> 소다 라임 유리를 기판(95)으로서 사용하고 세제와 순수로 세정하였으며, 스크린 인쇄법에 의해 MOD-페이스트

(DU-2110; 노리타케사제)를 이용하여 소자전극(81)(82)의 패턴을 형성했다. 이 MOD-페이스트는 금속성분으로서 금을 포함하였다.

<115> 인쇄 후, MOD-페이스트를 110°C에서 20분 동안 건조하고, 열처리장치에서 퍼크온도 580°C, 퍼크유지시간 8분의 조건으로 소성하여 두께 $0.3\mu\text{m}$ 의 소자전극(81), (82)을 얻었다. 또, 소자전극의 간격은 $10\mu\text{m}$ 이었다.

<116> [공정 2]

<117> 다음에, 금속성분으로서 은을 함유하는 페이스트 재료(NP-4028A; 노리타케사제)를 사용해서 스크린 인쇄법에 의해 열방향 배선(86)의 패턴을 형성하고, 실시예 1과 같은 조건에서 소성하여 열방향 배선(86)을 형성했다.

<118> [공정 3]

<119> 다음에 PbO를 주성분으로 하는 페이스트를 사용해서 충간절연막의 패턴을 인쇄하고, 이에 의해 충간절연막을 얻었다.

<120> [공정4]

<121> 공정2의 열방향 배선(86)과 같은 방법으로 행방향배선85을 형성했다.

<122> [공정5]

<123> 다음에, 도전성 박막(83)을 형성했다. 보다 구체적으로는, 유기 팔라듐 함유 용액을 버블제트방식(등록상표)의 잉크젯 분사장치를 사용해서, 폭이 $200\mu\text{m}$ 가 되도록 부여하고, 그 후 350°C에서 10분간 가열해서 산화 팔라듐의 미립자로 이루어지는 미립자막을 얻었다. 그 후, 상기 기판(95)을 약알칼리 세정액으로 초음파세정을 했다. 초음파 세정은 세정액으로서 0.4질량%의 TMAH(trimethyl ammonium hydrate)를 이용해서 2분간 행하였다. 세정후에, 흐르는 순수한 물로 5분간 행구었으며, 부착수를 에어 나이프로 제거한 후, 오븐에서 120°C로 2분간의 건조를 행하였다.

<124> 그 후 이하에 설명하는 방법에 의해 기판(95)의 표면을 저항막으로 피복했다.

<125> 저항막은, 산화주석에 산화 안티몬을 도프한 산화물 미립자를 에탄올과 이소 프로파놀의 1:1혼합액에 분산시킨 것을 이용해서 형성했다. 고형물의 질량농도는 약 0.1질량%이었다.

<126> 도포는 스프레이법으로 행하였다. 분무장치를 사용하였으며, 액압은 0.025MPa, 공기압은 1.5Kg/cm², 기판 헤드간 거리는 50mm, 헤드이동속도는 0.8m/sec로 하였다. 도포후에 425°C에서 20분간 대기소성을 하여 막을 안정화 하였다.

<127> 상기 기판(95)을 리어플레이트(92)상에 고정한 후, 스페이서(94)를 그 양단의 장력으로 유지시켰으며, 행방향배선에 등간격으로 11개 배치했다. 그 후, (유리기판(96)의 내면에 형광막(97)과 메탈 백(98)이 형성되어 있는) 페이스 플레이트(91)을, 측벽(93) 및 스페이서(94)상에 배치하고, 페이스 플레이트(91), 측벽(93) 및 리어플레이트(92)를 접합부에 플럿 유리를 도포하고, 대기중에서 450°C로 10분간 소성함으로써 밀봉했다.

<128> 또, 리어 플레이트(92)에의 기판(95)의 고정도 플럿 유리로 행하였다.

<129> 이상과 같이 해서 완성한 유리 외위기의 내부를 배기관(도시하지 않음)을 통해 진공펌프로 배기하고, 충분한 진공도에 이른 후, 외부단자(Dx1)~(Dxm)과 (Dy1)~(Dyn)를 통해서 전자방출소자(99)의 전극(81), (82)간에 전압을 인가해서, 도전성 박막(83)을 포밍처리하였으며, 이에 의해 전자 방출부(84)를 형성했다.

<130> 포밍처리를 한 전압의 파형은 도 10(b)와 같다. 본 실시예에 있어서는 T1을 1msec, T2를 10msec로 하고, 약 $2 \times 10^{-3}\text{Pa}$ 의 압력하에서 처리하였다. 또, 도 10(a)에 도시한 파형의 전압을 이용하는 것도 가능하다.

<131> 이와같이 해서 제조된 전자방출부(84)는, 팔라듐 원소를 주성분으로 하는 미립자가 분산 배치된 상태로 되었으며, 그 미립자의 평균 입자직경은 3nm이었다.

<132> 다음에, 패널의 배기관과 슬로우 리크 밸브를 통해 아세톤을 패널내에 도입해서 0.1Pa를 유지했다. 그 다음에, 상기 포밍처리에서 사용한 삼각파를 과고 14V의 구형파로 변경하고, 소자전류 If(소자전극(81), (82)간을 흐르는 전류)와, 방출전류 Ie(애노드(메탈 백(98))에 도달하는 전류)를 측정하면서 활성화 처리를 행했다.

<133> 상술한 포밍처리와 활성화처리를 실시해서, 전자방출부(84)를 형성하고, 전자방출소자(99)를 제작했다.

<134> 다음에, 10^{-4}Pa 정도의 압력까지 유리외위기를 배기하고, 도시하지 않은 배기관을 가스버너로 가열해서 용착하여

상기 유리외위기를 밀봉하였다.

<135> 마지막으로, 밀봉후의 진공도를 유지하기 위해서 고주파 가열법으로 계터처리를 실시했다.

<136> 이렇게 해서 완성한 본 실시예의 화상표시장치에 있어서, 각 전자방출소자(99)에는 외부단자(Dx1)~(Dxm) 및 (Dy1)~(Dyn)를 통해서, 주사신호 및 변조신호가 도시하지 않은 신호발생수단으로부터 인가되어서 전자가 방출되고, 고압단자(Hv)를 통해서 메탈백(98)에 $V_a=10kV$ 이상의 고압을 인가해서 전자빔을 가속하고 형광막(97)에 충돌시켜서 여기·발광시키는 것에 의해 화상을 표시했다.

<137> 그 결과, 전자빔의 편향이나 방전에 의한 파괴등이 없이 안정된 고품위의 화상을 얻었다. 또, 스페이서(94)의 주변에 있어서도, 다른 영역과 다른, 전자도달 위치(발광위치)의 혼란은 발생하지 않았고, 스페이서(94)에 기인한다고 생각되는 고정패턴도 전혀 볼 수 없었다.

<138> 그 후, 이 화상표시장치를 분해하고, 스페이서(94)를 고분해능SEM으로 관찰한 바, 오목부와 볼록부에 약 200nm 두께의 균일한 막이 성막되고, 표면도 미소한 요철이나 이상성장 등이 없고, 미시적으로 보아도 스퍼터링법에 필적하는 평활성과 청정성을 가진 것이 확인되었다.

<139> (비교예2)

<140> 도 6에 도시한 분무열분해법에 의한 성막시에 전구체를 안개화하는 네뷸라이저의 진동자를 바꾸어서 액적 크기의 분포를 다르게 한 것 이외는, 실시예2와 같은 방법으로 화상표시장치를 제조했다. 본 실시예에서의 네뷸라이저에 있어서는, 액적의 중심크기가 약 $25\mu m$ 이고, $24\mu m$ 이상의 크기의 액적이 점하는 체적비율이 약 65%이었다.

<141> 본 실시예의 화상표시장치에 있어서, 고압단자(Hv)를 통해서 메탈 백(98)에 고압(V_a)을 인가한 바, 약 7kV의 전압인가시에 스페이서(94)로부터 미소한 점발광이 일어나고 있는 것이 확인되었다. 또, 이 발광은 가속전압(V_a)을 증가시키면 휙도를 상승시키는 것도 확인되었다.

<142> 다음에, 전자방출소자(99)에 신호전류 및 주사전류를 공급해서 $V_a=10kV$ 에서 전자방출을 행함으로써 화상표시를 하였을 때, 수분 이내에 스페이서(94)의 점발광 부근에서 대방전이 발생하고, 그 후에 그 주위의 전자방출소자(99)가 파괴되어 스페이서 부근에서 화상표시를 하는 것이 불가능하게 되었다.

<143> 다음에, 이 화상표시장치의 구동을 정지하고 분해해서, 고분해능SEM으로 스페이서(94)를 관찰한 결과, 스페이서(94)의 표면이 매끄러워 균일한 피막이 성막되고 있는 것을 나타내고 있었지만, 실시예1의 스페이서 표면과 비교하면, 흐트러진 울퉁불퉁한 면을 가진 몇개의 부분들이 발견되었다. 스페이서(94)의 근방으로부터 발생한 미소한 점발광은, 이들의 미소한 울퉁불퉁함이 원인이 되어 고압이 걸렸을 때에 전계방출에 의해 발생하는 것으로 생각된다.

<144> 또, 이러한 점발광이 스페이서(94)의 대전을 일으키고, 화상표시를 했을 때에 스페이서의 대전량이 증가함으로써 최종적인 방전을 일으키는 것으로 생각된다.

<145> (실시예3)

<146> 스페이서의 기체표면에 볼록부정상의 최소간격(S)이 $15\mu m$ 이고, 깊이(H)가 $10\mu m$ 인 요철부를 형성하였다. 이것은, 도6에 표시된 연신롤러(63)에 설치되어 있는 흄형성 블레이드의 형상을 변경함으로써 얻어졌다.

<147> 분무열분해법에서 사용되는 분무수단은, 실시예2와 같고, 분무액적은, 중심직경이 약 $8\mu m$ 이고, 액적의 크기분포는 $1\sim 15\mu m$ 가 80체적%이었다. 본 실시예에 있어서는, 상기 액적을 미세구멍을 가지는 메쉬를 통과시키는 것에 의해 분급해서, 중심직경이 약 $7\mu m$ 이고, 크기분포는 $1\sim 10\mu m$ 의 크기범위에 전체 액적의 80체적%가 존재하는 분포를 표시하는 액적을 얻었다.

<148> 연신롤러(63)에 의한 전송속도는 $11mm/min$ 으로 하였으며, 이러한 조건에서 부재(65)상에 막두께가 200nm인 균일한 Cr-Al-O피막을 성막 했다. 실시예2와 같이 비저항은 $1 \times 10^7\Omega \cdot cm$ 이었다.

<149> 그 후, 실시예2와 마찬가지 방법으로 화상표시장치를 제조하고, $V_a=10kV$ 에서 화상표시를 행한 바, 전자빔의 편향이나 방전에 의한 파괴가 없이 안정된 고품위의 화상을 표시했다. 또, 스페이서(94)의 주변에 있어서, 다른 영역과는 다른, 전자도달위치(발광위치)의 혼란은 발생하지 않았으며, 스페이서(94)에 기인한다고 생각되는 왜곡된 패턴은 전혀 관찰되지 않았다.

<150> 그 후, 이 화상표시장치를 분해하고, 스페이서(94)를 고분해능SEM으로 관찰한 바, 요철의 표면에는 약 200nm 두께의 균일한 피막이 성막되었고, 표면에서 미소한 요철이나 피막의 이상성장 등이 없었으며, 미시적으로 보아도

스페터링법에 필적하는 평활하고 청정한 표면이 형성되어 있는 것이 확인되었다.

<151> (비교예3)

<152> 스페이서(94)의 제조에 있어서, 네뷸라이저로 생성되는 분무액성을 메쉬에 의해 분급하지 않고, 직접(중심지름이 약 $8\mu\text{m}$ 이고, 액적의 크기분포는 1~ $15\mu\text{m}$ 가 80체적%이며, $12\mu\text{m}$ 이상이 40체적%이상임)분무하는 것 이외는, 실시예3과 같은 방법으로 화상표시장치를 제조했다.

<153> 그 결과, 비교예2와 마찬가지로, 약 $V_a=7\text{kV}$ 에서부터 미소 점발광이 발생하였으며, $V_a=10\text{kV}$ 부근까지 (V_a)를 올려서 화상표시를 실시하면, 수분내에 방전이 발생하고, 고품위의 화상표시가 불가능하게 되었다.

<154> 그 후, 이 화상표시장치를 분해하고, 스페이서(94)를 고분해능SEM에 의해 관찰한 결과, 스페이서(94)의 거의 전역에 걸쳐서 매끄럽고 결함이 없는 괴막이 성막되었지만, 조금 평활한 표면이 경미하게 흐트러졌으며, 몇개의 위치에서 요철이 형성되었다.

<155> 이러한 스페이서(94) 표면의 요철은 방전의 원인이 되는 것으로 생각된다.

발명의 효과

<156> 본 발명의 성막방법에 따르면, 생산성이 높은 염가의 분무열분해법을 이용해서 미세한 요철이 형성되어 있는 기체의 표면에도 균일한 산화막을 형성할 수 있다. 따라서 이러한 성막방법에 의하면, 전자방출소자를 사용하는 화상표시장치에 있어서, 모세관현상 또는 액적의 자국과 같은 표면의 평활성에 악영향을 미치는 형상이 발생하는 일 없이, 표면에 미세한 요철이 형성된 기체에 표면평활성이 높고 두께가 균일한 대전방지막을 형성해서, 대전의 영향으로부터 보호되는 스페이서를 얻고, 이러한 스페이서를 사용하여 고품위의 화상표시를 실현할 수 있다.

도면의 간단한 설명

<1> 도 1은 본 발명에서 사용되는 분무열분해법에 있어서의 기체표면의 모식도

<2> 도 2는 본 발명에서 사용되는 분무열분해법의 모식도

<3> 도 3은 분무열분해법에 있어서의 기체온도와 성막메커니즘을 나타내는 모식도

<4> 도 4a 및 4b는 실시예 1에서 사용한 기체의 형상을 나타내는 모식도

<5> 도 5는 실시예 1에서 사용한 분무열분해법의 계의 모식도

<6> 도 6은 유리를 가열하고 연신하는 기술에 의한 기체형성공정의 모식도

<7> 도 7a 및 7b는 실시예 2에서 사용한 기체의 형상을 나타내는 모식도

<8> 도 8은 본 발명에 의한 화상표시장치를 구성하는 전자방출소자의 평면 모식도

<9> 도 9는 본 발명에 의한 화상표시장치의 표시패널의 구성을 모식적으로 나타내는 사시도

<10> 도 10a 및 10b는 본 발명의 화상표시장치의 제조방법에서 이용되는 포밍전압 파형의 설명도

<11> 도 11은 실시예 3에서 사용되는 기체의 단면형상을 나타내는 모식도.

<12> <도면의 주요부분에 대한 부호의 설명>

<13> 1: 기체 2: 액적

<14> 3: 노즐 4: 히터

<15> 11: 산화물 전구체를 포함한 용액 12: 고체성분

<16> 13: 가스형상 성분 14: 산화물 미립자

<17> 51a, 51b: 안개화 유니트 52: 밸브

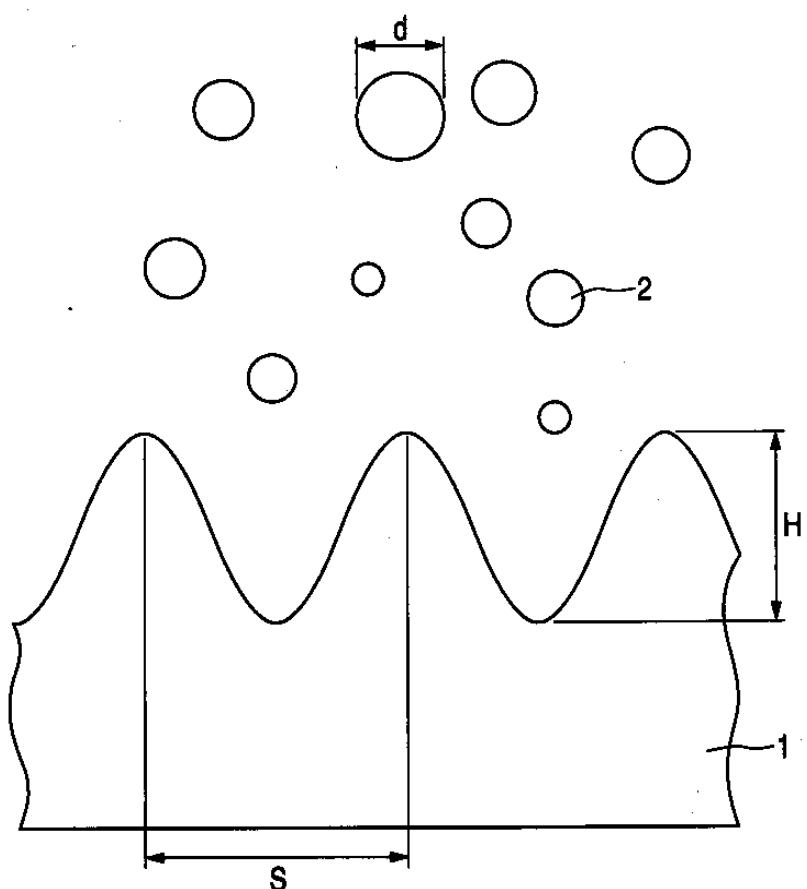
<18> 53: 캐리어 가스 61: 모재

<19> 62: 히터 63: 연신 롤러

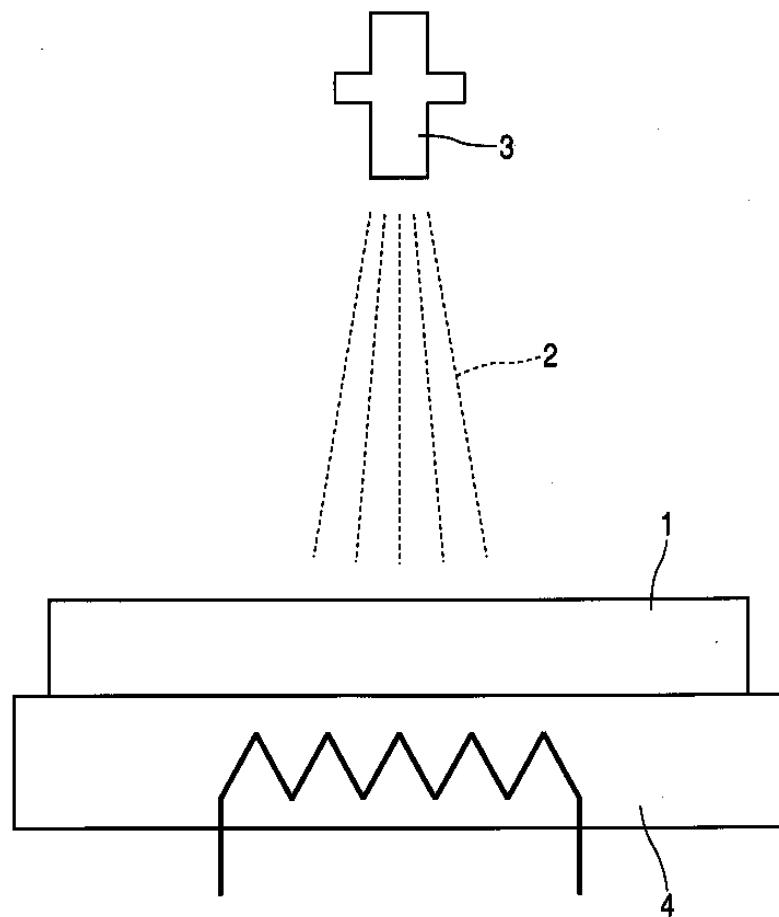
- | | | |
|------|--------------|----------------|
| <20> | 64: 커터 | 65, 67, 68: 부재 |
| <21> | 66: 노즐 | 81, 82: 소자 전극 |
| <22> | 83: 도전성 박막 | 84: 전자방출부 |
| <23> | 91: 페이스 플레이트 | 92: 리어 플레이트 |
| <24> | 93: 측벽 | 94: 스페이서 |
| <25> | 95: 전자원 기판 | 96: 유리 기판 |
| <26> | 97: 형광막 | 98: 메탈 백 |
| <27> | 99: 전자방출소자 | |

도면

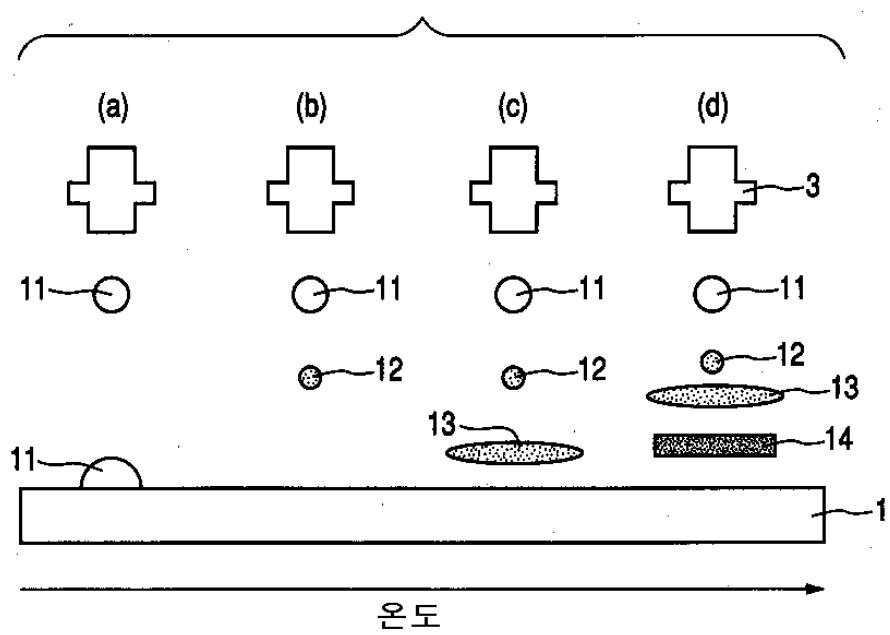
도면1



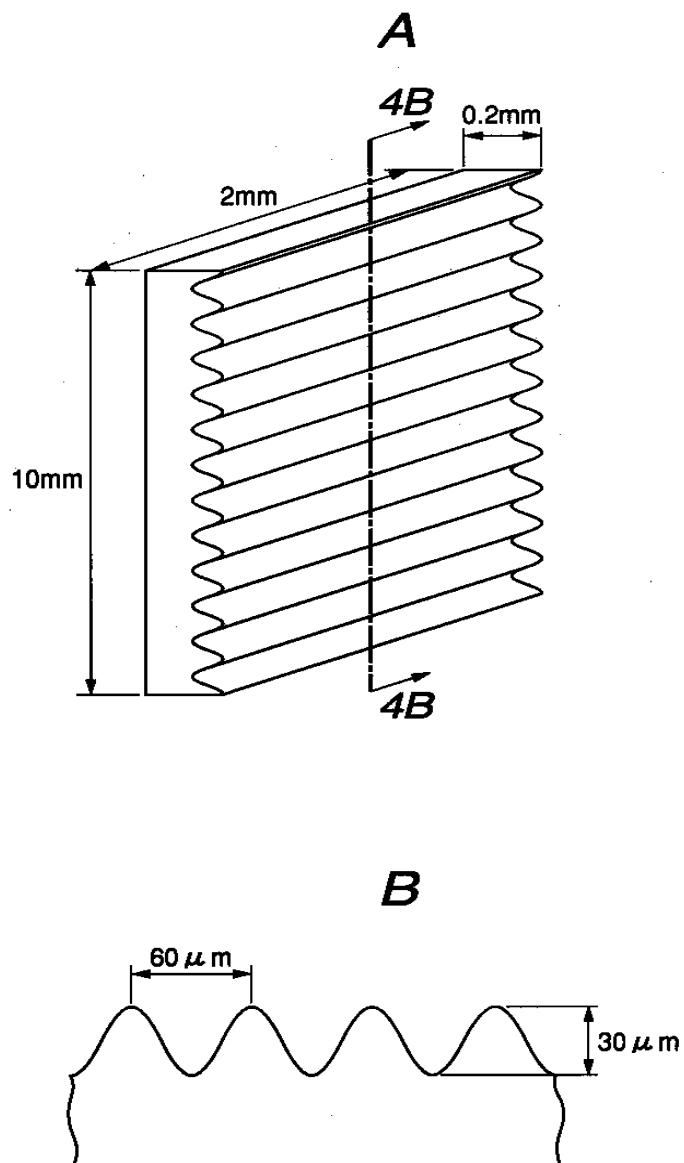
도면2



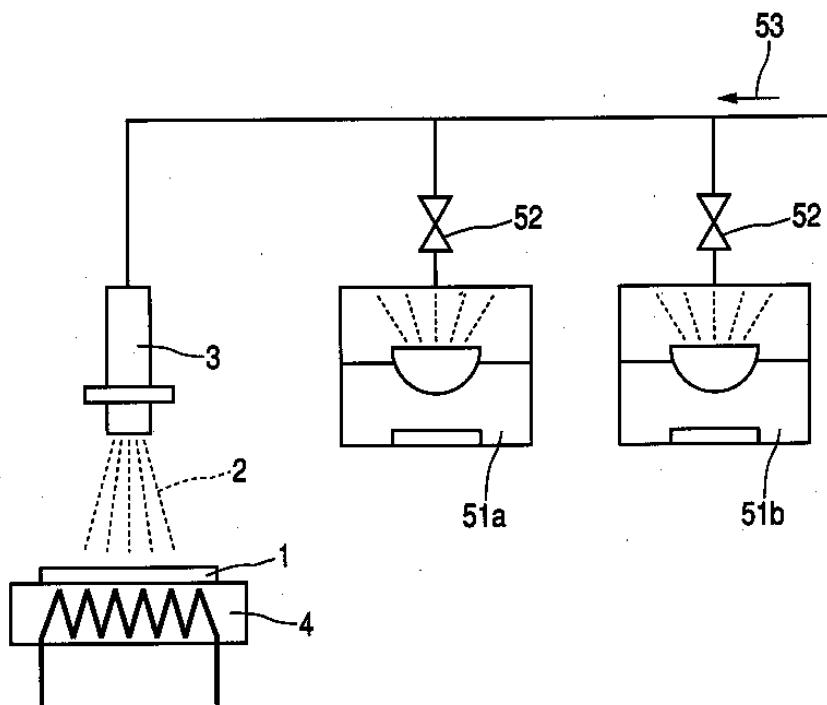
도면3



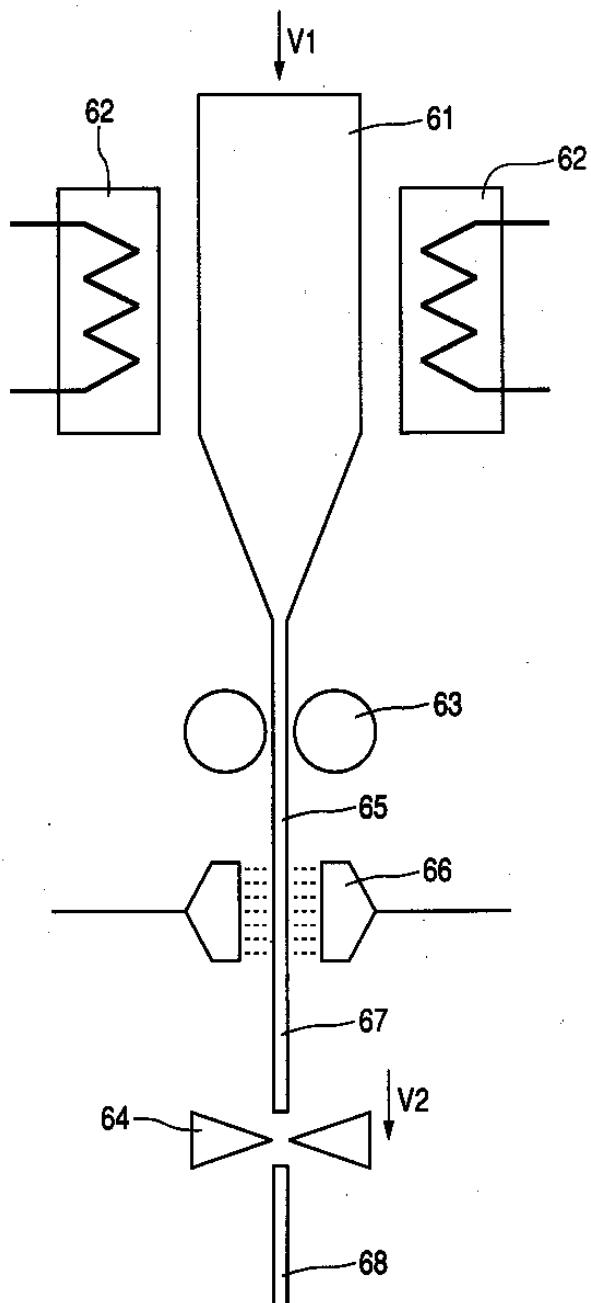
도면4



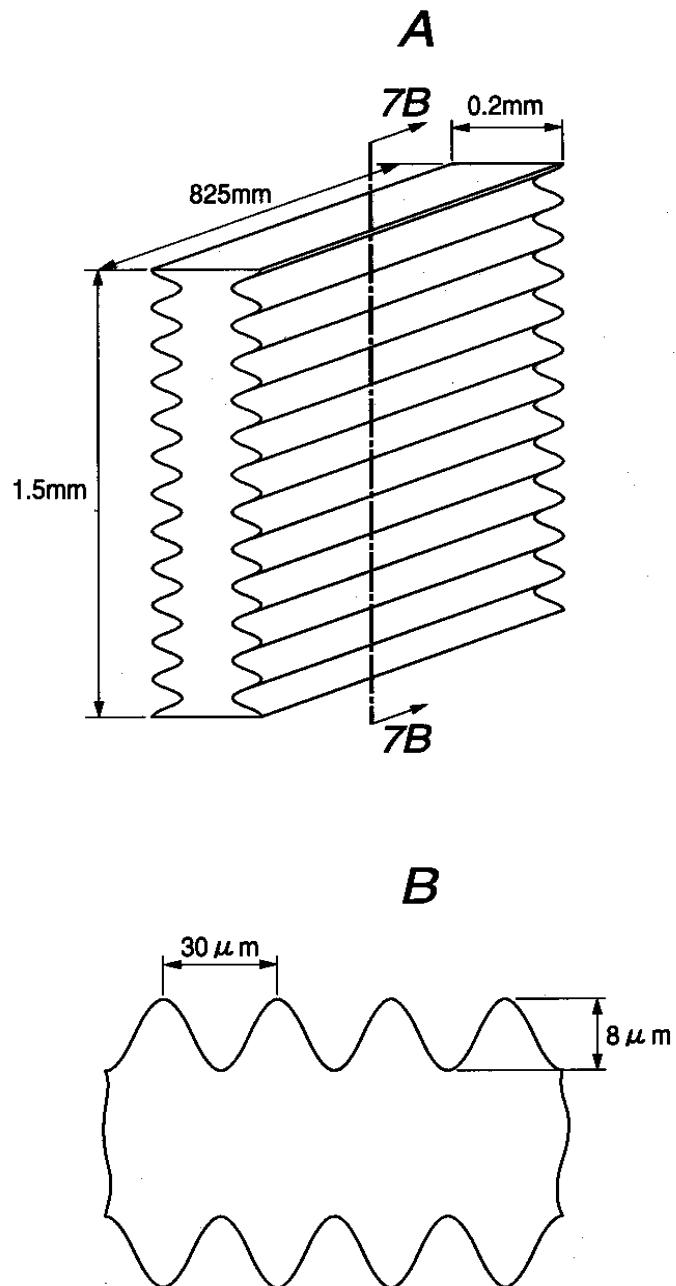
도면5



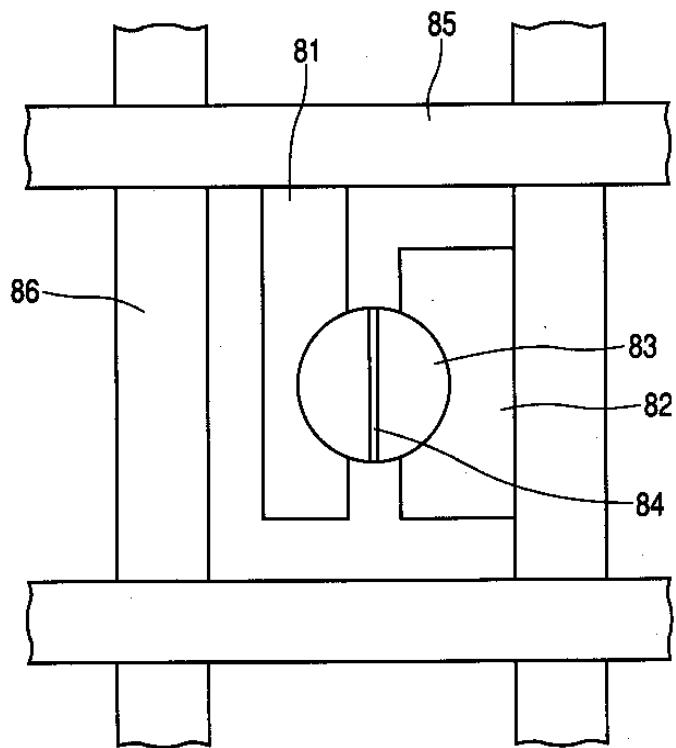
도면6



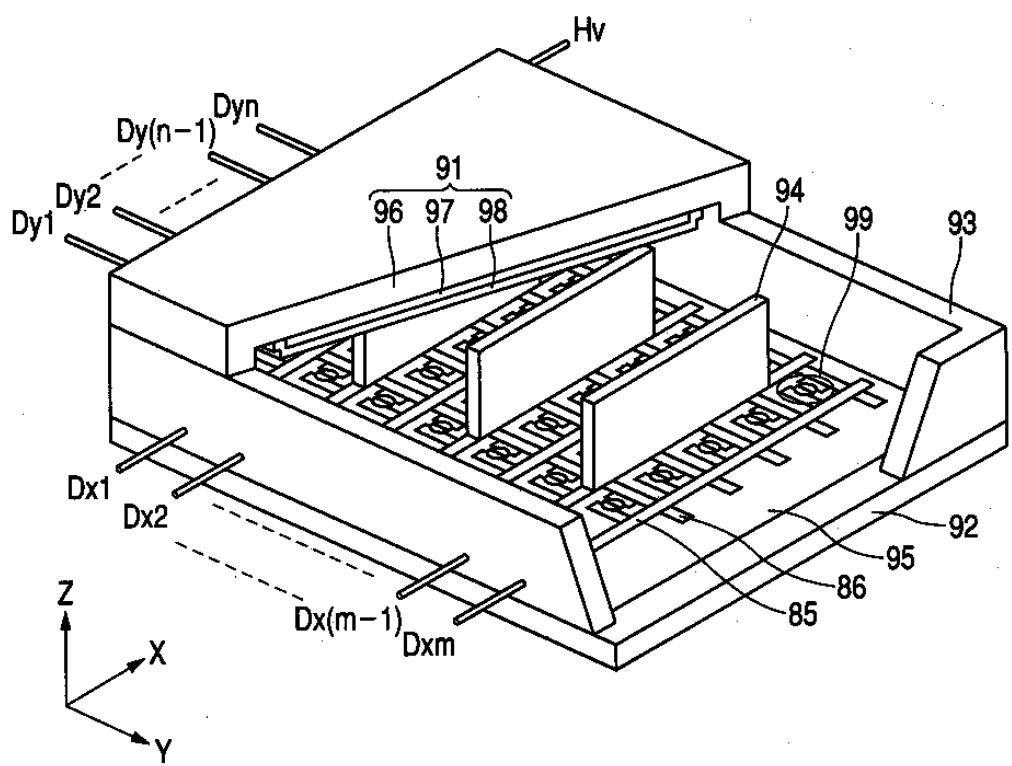
도면7



도면8

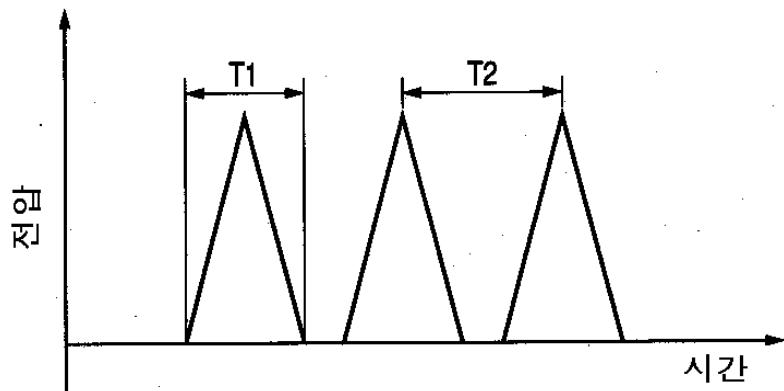


도면9

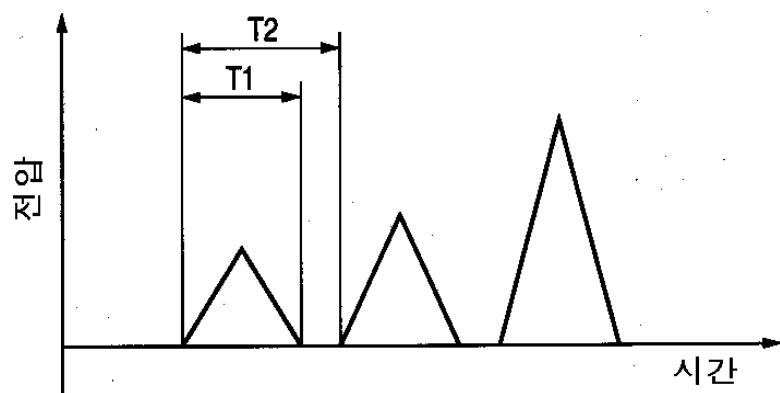


도면10

A



B



도면11

