



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200410089647.2

[43] 公开日 2005 年 6 月 22 日

[11] 公开号 CN 1630002A

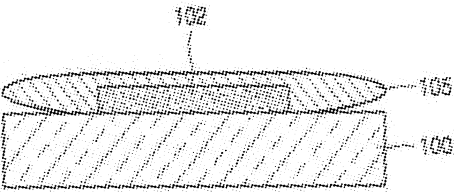
[22] 申请日 2004. 10. 29
[21] 申请号 200410089647. 2
[30] 优先权
[32] 2003. 12. 16 [33] KR [31] 91870/2003
[71] 申请人 三星 SDI 株式会社
地址 韩国京畿道
[72] 发明人 陈勇完 李炫姪 文钟云 郑得锡
崔浚熙 赵晟希

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所
代理人 陶凤波 侯 宇

权利要求书 2 页 说明书 7 页 附图 6 页

[54] 发明名称 形成碳纳米管发射器的方法
[57] 摘要

本发明提供一种形成碳纳米管发射器的方法。该形成碳纳米管发射器的方法包括：在衬底上以预定形状形成碳纳米管复合物；在该碳纳米管复合物上涂覆呈液相的表面处理材料，并进行干燥；以及将该变干的表面处理材料从该碳纳米管复合物上剥离。



ISSN 1008-4274

1. 一种形成碳纳米管发射器的方法, 包括:
在衬底上以预定形状形成碳纳米管复合物;
- 5 在该碳纳米管复合物上涂覆呈液相的表面处理材料, 并干燥该表面处理材料, 该表面处理材料包括有机聚合物粘合剂和无机化合物; 以及
 将该变干的表面处理材料从该碳纳米管复合物上剥离。
2. 根据权利要求1的方法, 其中该有机聚合物粘合剂包括从聚乙烯醇、聚乙酸乙烯酯和聚乙烯基吡咯烷酮构成的组中选出的至少一种。
- 10 3. 根据权利要求1的方法, 其中该表面处理材料中有机聚合物粘合剂的浓度是5~20%wt。
4. 根据权利要求1的方法, 其中该无机化合物包括从 TiO_2 、 SiO_2 和 Al_2O_3 构成的组中选出的至少一种。
5. 根据权利要求1的方法, 其中该表面处理材料中该无机化合物的浓
15 度是3~10%wt。
6. 根据权利要求1的方法, 其中该无机化合物的粒径为1nm~5 μm 。
7. 根据权利要求6的方法, 其中该无机化合物的粒径为10nm~1 μm 。
8. 根据权利要求1的方法, 其中该表面处理材料的粘度为100~5000厘泊。
- 20 9. 根据权利要求1的方法, 其中该碳纳米管复合物的形成包括:
 在衬底上涂覆包括碳纳米管、有机粘合剂、无机粘合剂和金属粉末的碳纳米管糊;
 将该碳纳米管糊构图成预定形状; 以及
 通过烘烤该形成了图案的碳纳米管糊来除去该有机粘合剂。
- 25 10. 根据权利要求9的方法, 其中该有机粘合剂包括单体、低聚物和光敏引发剂。
11. 根据权利要求10的方法, 其中该单体包括从丙烯酸苄酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、丙烯酸苯氧基乙酯、丙烯酸2(2-乙氧基)乙酯、丙烯酸2-乙基己酯和三羟甲基丙烷三丙烯酸酯构成的组中选出的至少一种。
- 30 12. 根据权利要求10的方法, 其中该低聚物包括从聚酯丙烯酸酯、环氧丙烯酸酯和聚氨酯丙烯酸酯构成的组中选出的至少一种。

13. 根据权利要求 10 的方法, 其中该光敏引发剂包括从苺基丙酮、苯偶姻正丁基醚和 α -羟基酮构成的组中选出的至少一种。
14. 根据权利要求 9 的方法, 其中该无机粘合剂包括含 $\text{PbO-ZnO-B}_2\text{O}_3$ 的玻璃料。
- 5 15. 根据权利要求 9 的方法, 其中该金属粉末包括从铝、银、锌、铜、镍和铁构成的组中选出的至少一种。
16. 根据权利要求 9 的方法, 其中该碳纳米管糊通过紫外线硬化并被构图。
17. 根据权利要求 9 的方法, 其中该碳纳米管糊的有机粘合剂通过在
10 400~500℃ 的温度下烘烤而去除。
18. 一种形成碳纳米管发射器的方法, 包括:
在衬底上以预定形状形成碳纳米管复合物;
在该碳纳米管复合物上涂覆包括硬化聚合物树脂的表面处理材料, 并硬化该表面处理材料; 以及
- 15 将该变硬的表面处理材料从该碳纳米管复合物上剥离。
19. 根据权利要求 18 的方法, 其中该表面处理材料利用从紫外线、热空气、电子束和远红外线构成的组中选出的一种来硬化。
20. 根据权利要求 19 的方法, 其中在该表面处理材料通过紫外线硬化时, 该表面处理材料包括从环氧丙烯酸酯、聚氨酯丙烯酸酯、酯丙烯酸酯、
20 醚丙烯酸酯和丙烯酸丙烯酸酯构成的组中选出的至少一种。

形成碳纳米管发射器的方法

5 技术领域

本发明涉及一种形成碳纳米管发射器的方法，具体涉及一种利用碳纳米管形成可提高电场发射的碳纳米管发射器(emitter)的方法。

背景技术

10 近来，碳纳米管(CNT)已经广泛用作场发射显示(FED)装置的场发射器或液晶显示(LCD)装置的背光。碳纳米管具有良好的电子发射特性和优异的化学机械耐久性。因此，许多涉及碳纳米管的物理性质和应用的研究得以进行。

在 FED 装置中，电子因阴极和阳极间的电场而从阴极上形成的场发射器发射出来，并撞击阳极，从而导致光从阳极上形成的荧光材料发出。

由诸如钼 Mo 的金属形成的微尖(micro-tip)被广泛用作 FED 装置的场发射器。但是，由于大气气体和 FED 装置内的非均匀电场，该微尖的寿命会缩短。此外，对可降低多少功函数以减小采用金属发射器的传统 FED 装置的驱动电压是有限制的。为了解决这些问题，场发射器用具有非常大的长径比、高耐久性和优异电子传导率的碳纳米管形成。

形成碳纳米管发射器时的一个重要方面是，碳纳米管必须自碳纳米管发射器的表面垂直伸出。其原因在于，即使碳纳米管的成分相同，碳纳米管的发射电流也会随排列状态而不同。因此，需要尽可能将碳纳米管形成(configure)为垂直排列。

25 通常，碳纳米管发射器采用化学气相沉积(CVD)法和糊剂法(paste method)形成，在化学气相沉积法中碳纳米管直接生长在衬底上，在糊剂法中碳纳米管形成为含树脂的糊。但是，尽管 CVD 法易于将碳纳米管布置在垂直位置上，但是其不能容易地用于玻璃衬底，因为其需要高于 500℃ 的反应温度下的热处理。此方法还需要用于形成大面积衬底的昂贵设备。此外，
30 必须适当控制碳纳米管的密度，否则在碳纳米管密度过高时，发射电流可能会下降。另一方面，碳纳米管糊剂法包括在衬底上印刷碳纳米管糊和烘

烤印刷过的衬底。但是, 如果碳纳米管发射器的表面不处理, 则碳纳米管的排列状态将变得不均匀, 导致碳纳米管发射器的非均匀光发射, 如图 1 所示。

5 发明内容

因此, 本发明提供一种形成碳纳米管发射器的方法, 其通过对碳纳米管发射器进行表面处理来改善电场发射。

根据本发明一方面, 提供一种形成碳纳米管发射器的方法, 包括: 在衬底上以预定形状形成碳纳米管复合物(composite); 在碳纳米管复合物上涂覆呈液相的表面处理材料, 并干燥该表面处理材料, 该表面处理材料包括有机聚合物粘合剂和无机化合物; 以及将变干的表面处理材料从该碳纳米管复合物上剥离。

该有机聚合物粘合剂可以包括从聚乙烯醇、聚乙酸乙烯酯和聚乙烯基吡咯烷酮(polyvinyl pyrrolidone)构成的组中选出的至少一种。

15 表面处理材料中有机聚合物粘合剂的浓度可以是 5~20%wt。

该无机化合物可以包括从 TiO_2 、 SiO_2 和 Al_2O_3 构成的组中选出的至少一种。

表面处理材料中无机化合物的浓度可以是 3~10%wt, 且无机化合物的粒径为 1nm~5 μm , 且可以是 10nm~1 μm 。

20 表面处理材料的粘度可以是 100~5000 厘泊(centipoise)。

该碳纳米管复合物的形成包括: 在衬底上涂覆包括碳纳米管、有机粘合剂、无机粘合剂和金属粉末的碳纳米管糊; 将该碳纳米管糊构图成预定形状; 以及通过烘烤该形成了图案的碳纳米管糊来除去该有机粘合剂。

该有机粘合剂可以包括单体、低聚物和光敏引发剂。在此情况下, 该单体可以包括从丙烯酸苄酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、丙烯酸苯氧基乙酯(phenoxylethyl acrylate)、丙烯酸 2-(2-乙氧基)乙酯、丙烯酸 2-乙基己酯和三羟甲基丙烷三丙烯酸酯构成的组中选出的至少一种。该低聚物可以包括从聚酯丙烯酸酯、环氧丙烯酸酯和聚氨酯丙烯酸酯构成的组中选出的至少一种。而且, 该光敏引发剂可以包括从苄基丙酮(benzyl dimethylketam)、苯偶姻正丁基醚和 α -羟基酮(alpha-hydroxy keton)构成的组中选出的至少一种。

30 该无机粘合剂可以包括含 PbO - ZnO - B_2O_3 的玻璃料(glass frit)。

该金属粉末可以包括从铝、银、锌、铜、镍和铁构成的组中选出的至少一种。

该碳纳米管糊可以通过紫外线硬化并被构图。该碳纳米管糊的有机粘合剂可以通过在 400~500℃ 的温度下烘烤而去除。

- 5 根据本发明的另一实施例，提供一种形成碳纳米管发射器的方法，包括：在衬底上以预定形状形成碳纳米管复合物；在该碳纳米管复合物上涂覆包括硬化聚合物树脂的表面处理材料并硬化该表面处理材料；以及将变硬的表面处理材料从该碳纳米管复合物上剥离。

10 该表面处理材料可以通过从紫外线、热空气、电子束和远红外线构成的组中选出的方法来硬化。

在表面处理材料通过紫外线硬化时，表面处理材料可以包括从环氧丙烯酸酯、聚氨酯丙烯酸酯、酯丙烯酸酯(ester acrylate)、醚丙烯酸酯(ether acrylate)和丙烯酸丙烯酸酯(acrylic acrylate)构成的组中选出的至少一种。

15 附图说明

图 1 是传统碳纳米管发射器发出的光的摄影图像；

图 2A 至 2C 是横截面视图，示出根据本发明一实施例的形成碳纳米管发射器的方法；

20 图 3 是曲线图，示出根据本发明，碳纳米管发射器在表面处理之前和之后的电流 - 电压特性；

图 4A 至 4C 是横截面视图，示出根据本发明另一示例性实施例的形成碳纳米管发射器的方法；

图 5 是曲线图，示出根据本发明另一实施例，碳纳米管发射器在表面处理之前和之后的电场发射特性；

25 图 6 是根据本发明另一实施例的碳纳米管发射器的 SEM 图像；

图 7 是透视图，示出在 FED 装置中根据本发明一实施例形成碳纳米管发射器的方法；

图 8 是横截面视图，示出在 FED 装置中根据本发明一实施例形成碳纳米管发射器的方法；

30 图 9 是图 8 所示的 FED 图像的 SEM 图像，其表面涂覆有表面处理材料；

图 10 是图 7 所示的 FED 在其表面已经被处理后所发射的光的摄影图像；以及

图 11 是图 8 所示的 FED 在其表面已经被处理后所发射的光的摄影图像。

5

具体实施方式

现在将参考附图更充分地说明本发明，附图中示出了本发明的示例性实施例。附图中相同的附图标记表示相同的元件。

图 2A 至 2C 是横截面视图，示出根据本发明一实施例的形成碳纳米管发射器的方法。

参见图 2A，具有预定形状的碳纳米管复合物 102 形成在衬底 100 上。玻璃衬底可以用作衬底 100。

更具体地，在形成含碳纳米管、有机粘合剂、无机粘合剂和金属粉末的碳纳米管糊后，利用丝网印刷方法将碳纳米管糊涂覆在衬底 100 上。

15 碳纳米管可以以单壁、双层壁或多层壁形成，且对壁的长度没有特别限制，但它可以约为 0.5~2 微米。碳纳米管糊中碳纳米管的浓度约为 1~30%wt。

该有机粘合剂包括单体、低聚物和光敏引发剂。该单体可以是丙烯酸苄酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、丙烯酸苯氧基乙酯(phenoxylethyl acrylate)、丙烯酸 2(2-乙氧基)乙酯、丙烯酸 2-乙基己酯和三羟甲基丙烷三丙烯酸酯构成的组中选出的至少一种。该低聚物可以是聚酯丙烯酸酯、环氧丙烯酸酯和聚氨酯丙烯酸酯构成的组中选出的至少一种。该光敏引发剂可以是苯基丙酮、苯偶姻正丁基醚和 α -羟基酮(alpha-hydroxy keton)构成的组中选出的至少一种。碳纳米管糊中有机粘合剂的浓度约为 30~90%wt。

25 该无机粘合剂包括含 $\text{PbO-ZnO-B}_2\text{O}_3$ 的玻璃料。该无机粘合剂的粒径可以是约 0.1~5 微米，且碳纳米管糊中无机粘合剂的浓度可以是约 0.1~20%wt。

该金属粉末是用于容易地向碳纳米管提供电的材料，可以包括从铝、银、锌、铜、镍和铁构成的组中选出的至少一种。优选地，金属粉末的粒径约为 1~500 纳米，且碳纳米管糊中金属粉末的浓度约为 0.1~20%wt。

30 接着，利用紫外线硬化法将涂覆在衬底 100 上的碳纳米管糊构图成预定形状。

在约 400~500℃ 的温度烘烤衬底 100 上形成了图案的碳纳米管。在此过程中，有机粘合剂从碳纳米管糊中去除，且形成了具有预定形状的碳纳米管复合物 102，该形状有利于真空中有效的电子发射。

但是，以此方式形成的碳纳米管复合物 102 中的碳纳米管在该加热过程中被掩埋或铺放在表面上。在此状态下，不会高效地进行电子发射。因此，必须对碳纳米管复合物 102 的表面进行处理以获得所需的电子发射。为了处理该表面，在本发明一实施例中采用了粘接收缩法(bonding and contraction method)。

参见图 2B，包括有机聚合物粘合剂和无机化合物的液相表面处理材料 105 被涂覆在碳纳米管复合物 102 上并被干燥。

该有机聚合物粘合剂用于形成膜，且可以包括从聚乙烯醇、聚乙酸乙烯酯和聚乙烯基吡咯烷酮构成的组中选出的至少一种。表面处理材料 105 中有机聚合物粘合剂的浓度可以是约 5~20%wt。

该无机化合物控制表面处理材料 105 的收缩，且可以包括从氧化钛(TiO₂)、氧化硅(SiO₂)和氧化铝(Al₂O₃)构成的组中选出的至少一种。表面处理材料 105 中无机化合物的浓度可以是约 3~10%wt。随着无机化合物的粒径变得更细，碳纳米管和表面处理材料 105 之间的粘接增强，但是当使用大量表面处理材料时，形成涂层变得困难。无机化合物的粒径为约 1nm~5μm，且优选地可以是约 10nm~1μm。

通过将水添加到有机聚合物粘合剂和无机化合物的混合物中，将表面处理材料 105 形成为糊。表面处理材料 105 中水的浓度可以是约 40~70%wt。表面处理材料 105 的粘度保持在约 100~5000 厘泊。将液相的表面处理材料 105 涂覆在衬底 100 上形成的碳纳米管复合物 102 上，并将其干燥。

参见图 2C，通过将变干的表面处理材料 105 从碳纳米管复合物 102 上剥离，获得了碳纳米管发射器，在其表面上具有大量垂直竖立的碳纳米管。

如上所述，在本发明一实施例中，利用有机聚合物粘合剂的粘合性能和无机化合物的收缩性能得以利用，以提高碳纳米管垂直竖立的程度。有机聚合物的粘合力取决于有机聚合物的表面能，且具有低分子规则性（即低结晶度）的有机化合物具有强粘合力。此外，在其官能团上具有乙酸盐、环氧基或醛的有机化合物具有强的粘合力，且剥离表面处理材料 105 的力随表面处理材料 105 的收缩率变化。该力可以通过有机聚合物的结晶度和

粘合力以及无机化合物的浓度来控制。即，具有低结晶度的有机聚合物具有高收缩率，且如果混合的无机化合物的量增加，则有机聚合物的收缩率降低。另一方面，虽然更高的粘合力 and 收缩率有利于碳纳米管的垂直竖立，但是如果这些过高，则在剥离表面处理材料 105 时 FED 装置的电极可能被
5 毁坏。因此，必须控制粘合力 and 收缩率。

图 3 是曲线图，示出表面处理之前和之后，根据本发明一实施例的碳纳米管发射器的电流 - 电压特性。

参见图 3，其表明，电流 - 电压特性在对表面进行处理后得以改善。

图 4A 至 4C 是横截面视图，示出根据本发明另一实施例的形成碳纳米
10 管发射器的方法。

参见图 4A，碳纳米管复合物 122 以预定形状形成在衬底 120 上。由于以上描述了形成碳纳米管复合物 122 的方法，所以此处略去其详细描述。

参见图 4B，包括液相硬化聚合物树脂的表面处理材料 125 涂覆在碳纳米管复合物 122 上。在干燥该表面处理材料 125 后，通过暴露在紫外光下，
15 该表面处理材料 125 被硬化。表面处理材料 125 也可以通过热空气干燥、或电子束或远红外线硬化。

在表面处理材料 125 通过紫外线硬化时，表面处理材料 125 可以包括从环氧丙烯酸酯、聚氨酯丙烯酸酯、酯丙烯酸酯、醚丙烯酸酯和丙烯酸丙烯酸酯构成的组中选出的至少一种。

参见图 4C，当从碳纳米管复合物 122 上剥离变硬的表面处理材料 125
20 时，形成了碳纳米管发射器 130，其具有从其表面伸出的大量碳纳米管。

图 5 是曲线图，示出表面处理之前和之后，根据本发明另一示例性实施例的碳纳米管发射器的电场发射特性。参见图 5，电场发射特性在表面处理后得以改善。

图 6 是根据本发明另一示例性实施例的，表面处理之后的碳纳米管发射器的表面的 SEM 图像。参见图 6，在表面处理之后，碳纳米管发射器具有从其表面伸出的大量碳纳米管。

图 7 是透视图，示出在 FED 装置中，根据本发明一实施例的形成碳纳米管发射器的方法。

图 8 是横截面视图，示出在 FED 装置中，根据本发明一实施例的形成碳纳米管发射器的方法。
30

参见图 7, FED 装置包括设置在衬底 200 上的多个碳纳米管复合物 202 和多个栅极电极 206。表面处理材料 205 涂覆在碳纳米管复合物 202 和栅极电极 206 上, 并被干燥。然后, 通过剥离所涂覆的表面处理材料 205 形成具有改善的电场发射的碳纳米管发射器。图 7 中, 附图标记 204 表示绝缘层。参见图 8, FED 装置通过在衬底 300 上顺序叠置阴极 301、绝缘层 304 和栅极电极 306 形成。碳纳米管复合物 302 形成在绝缘层 304 内形成的孔内侧的阴极 302 上。表面处理材料 305 涂覆在栅极电极 306 和碳纳米管复合物 302 上。由于表面处理材料 305 呈液相, 所以其可以被很好地涂覆在孔内侧的碳纳米管复合物 302 上。图 9 是图 8 所示 FED 装置的 SEM 图像, 其表面涂覆有表面处理材料 305。于是, 在将所涂覆的表面处理材料 305 干燥和剥离后, 形成了具有改善的电场发射的碳纳米管发射器。

图 10 是图 7 所示的 FED 在其表面已经处理过后所发出的光的摄影图像。图 11 是图 8 所示的 FED 在其表面已经处理过后的发出的光的摄影图像。参见图 10 和 11, 获得了均匀的光发射。

根据本发明的实施例, 借助于通过在碳纳米管复合物上涂覆液相表面处理材料并将该表面处理材料剥离掉来形成大量从碳纳米管发射器的表面垂直伸出的碳纳米管, 形成碳纳米管发射器的方法提供了具有改善的电场发射的碳纳米管发射器。而且, 由于根据本发明的形成碳纳米管的方法采用了液相表面处理材料, 所以该形成碳纳米管发射器的方法可用于包括碳纳米管发射器的各种结构装置。

虽然本发明已经参照其实施例得以具体示出和说明, 但是本领域技术人员知晓, 在不脱离本发明的由所附权利要求所限定的精神和范围的情况下, 可对其作形式和细节上的各种改变。

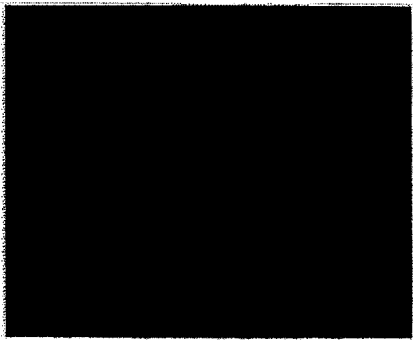


图 1

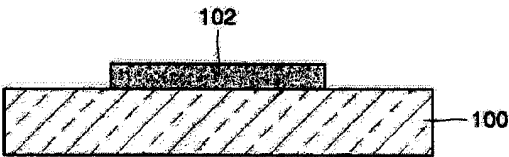


图 2A

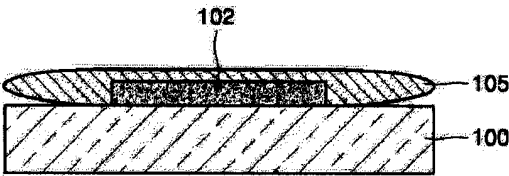


图 2B

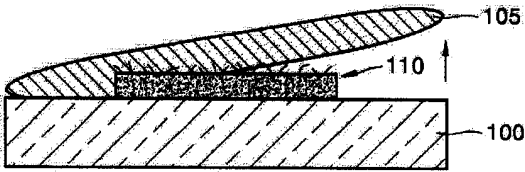


图 2C

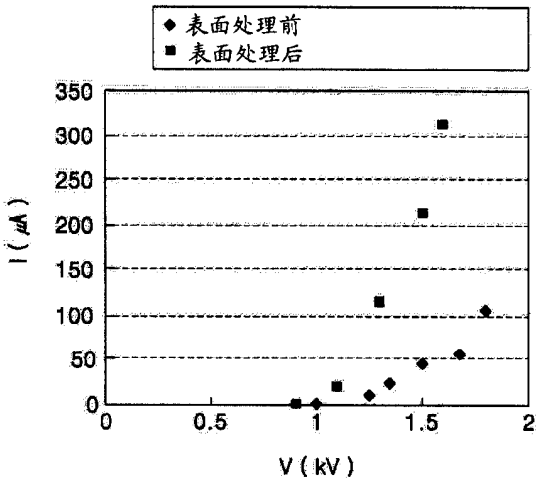


图 3

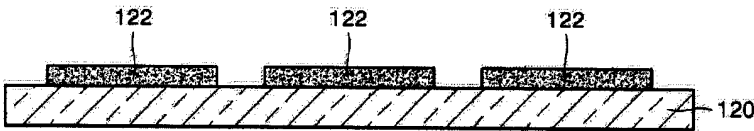


图 4A

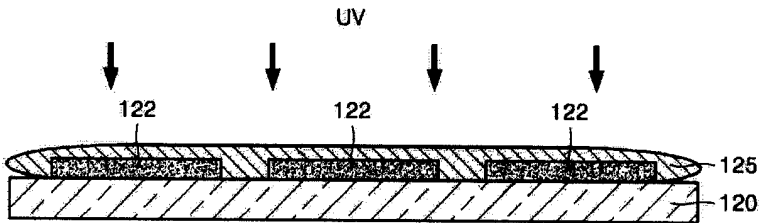


图 4B

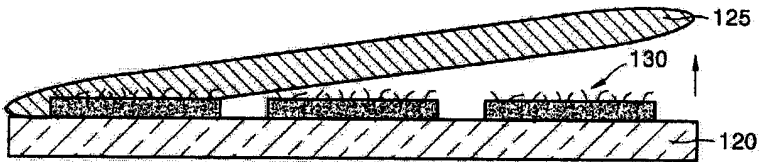


图 4C

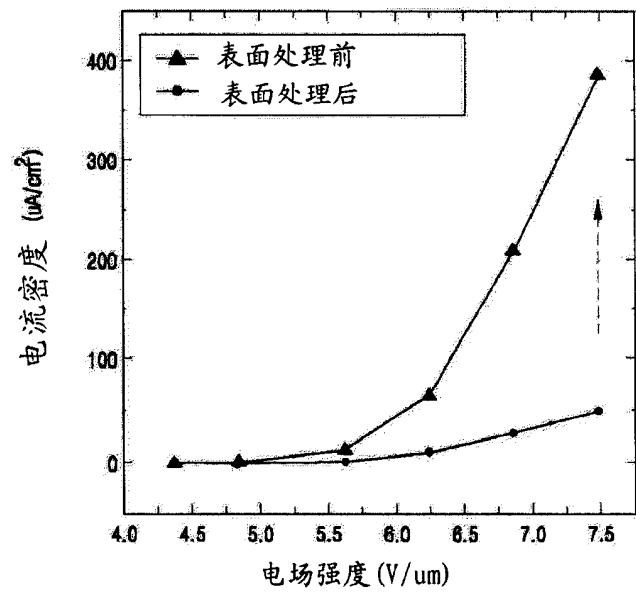


图 5

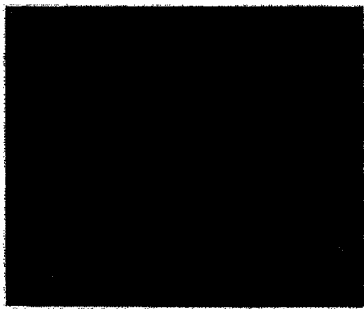


图 6

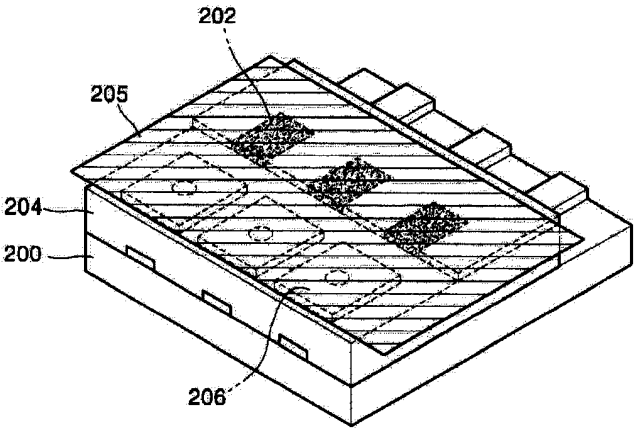


图 7

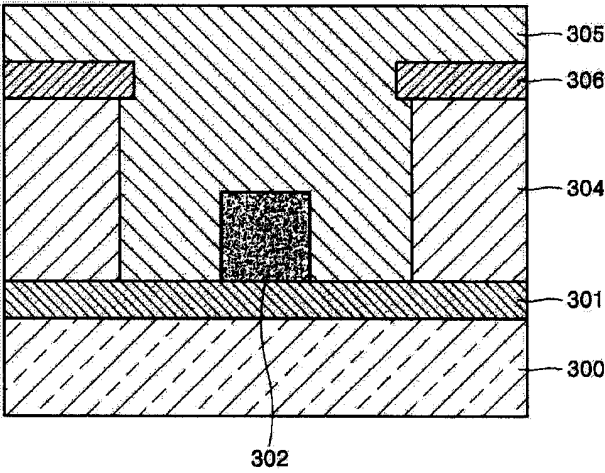


图 8

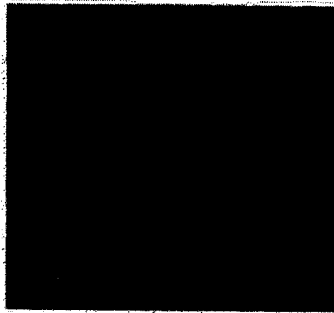


图 9

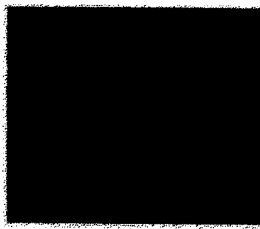


图 10

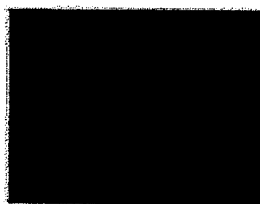


图 11