



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2010-0105828
(43) 공개일자 2010년09월30일

(51) Int. Cl.

H01J 1/30 (2006.01) H01J 9/02 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2010-0092010(분할)
(22) 출원일자 2010년09월17일
심사청구일자 2010년09월17일
(62) 원출원 특허 10-2008-0123156
원출원일자 2008년12월05일
심사청구일자 2008년12월05일

(71) 출원인

고려대학교 산학협력단

서울 성북구 안암동5가 1

(72) 발명자

이철진

서울특별시 강남구 신사동 622번지 신성아파트
101-201

김광섭

서울특별시 성북구 보문동2가 3-8번지 원일오피스
텔 204호

(74) 대리인

리엔목특허법인

전체 청구항 수 : 총 9 항

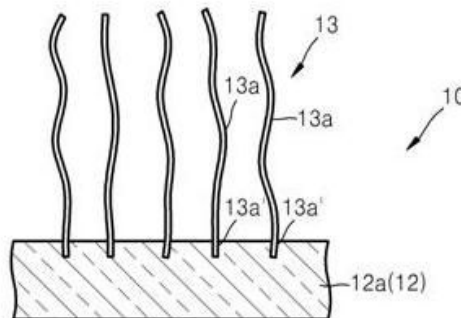
(54) 전자 방출원

(57) 요약

전자 방출원 및 이를 적용하는 전자소자에 관련되어 기술된다.

전자 방출원은 도전성 고정막과 고정막에 물리적으로 직접 고정되는 침상 전자방출 물질층을 구비한다. 전극은 고정막을 포함하며, 침상 전자방출 물질층은 CNT 층을 포함할 수 있다. 침상 전자방출 물질층은 현탁액 필터링법을 이용해 형성되며, 증착에 의한 고정층에 의해 전자방출물질이 상호 고정된다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

침상 전자방출물질(needle-shaped electron emission material)을 포함하는 전자방출부; 그리고

상기 전자방출부를 지지하는 것으로, 상기 침상 전자방출물질의 하단부가 심어져 매립 고정되는 전극(electrode);을 포함하는 전자 방출원.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 전극은 전기적 저항을 가지는 것을 특징으로 하는 전자 방출원.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 침상 전자방출물질은 SW(Single-walled) CNT, DW(double walled) CNT, MW(Multi-walled) CNT, 탄소나노파이버, 반도체 나노와이어, 도전성 나노막대 중의 적어도 어느 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 전자 방출원.

청구항 4

제 3 항에 있어서,

상기 전극은 복층 구조를 가지며, 상기 침상 전자방출물질의 일단부는 전극의 최상부에 마련되는 고정막(fixing layer)에 의해 고정되는 것을 특징으로 하는 전자 방출원.

청구항 5

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 전극은 복층 구조를 가지며, 상기 침상 전자방출물질의 일단부는 전극의 최상부에 마련되는 고정막(fixing layer)에 의해 고정되는 것을 특징으로 하는 전자 방출원.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

상기 전극:은

상기 고정막의 하부에 마련되는 도전성 지지막(support layer)과;

상기 고정막과 도전성 지지막의 사이에 마련되는 저항막(resistive layer);을 구비하는 것을 특징으로 하는 전자방출원.

청구항 7

제 4 항에 있어서,

상기 전극:은

상기 고정막의 하부에 마련되는 도전성 지지막(support layer)과;

상기 고정막과 도전성 지지막의 사이에 마련되는 저항막(resistive layer);을 구비하는 것을 특징으로 하는 전자방출원.

청구항 8

제 6 항에 있어서,

상기 고정막, 저항막 및 도전성 지지막은 상호 직접 본딩되어 있는 것을 특징으로 하는 전자 방출원.

청구항 9

제 7 항에 있어서,

상기 고정막, 저항막 및 도전성 지지막은 상호 직접 본딩되어 있는 것을 특징으로 하는 전자 방출원.

명세서

기술분야

[0001] 발명의 일 실시 예는 전자 방출원(Electron emission source)과 이를 응용하는 전자소자(electric device)에 관한 것으로 상세히는 침상(針狀) 전자방출물질(needle-shaped electron emission material)에 의한 캐소드, 이를 적용하는 전자 방출원 및 전자소자에 관련된다.

배경기술

[0002] 미세 구조물에 의한 전자 방출원에서, CNT(carbon nanotube) 또는 나노 파티클 등이 전자방출물질로서 선호된다. CNT는 튜브 또는 로드 형태로 성장(growth)되거나 합성(composited)된 미세 구조물로서 형태상 다양한 유형이 알려져 있다. 이러한 CNT는 매우 우수한 전기적, 기계적, 화학적, 열적 특성을 가지며, 이러한 장점으로 다양한 분야에 응용되고 있다. CNT는 낮은 일함수(low work function)와 높은 종횡비(high aspect ratio)를 가지며, 선단(top end, 또는 emission end)이 작은 곡률 반경을 가지기 때문에 매우 큰 전계강화인자(field enhancement factor)를 가지며, 따라서 낮은 포텐셜의 전계(electric field)하에서도 용이하게 전자를 방출할 수 있다.

[0003] 알려진 CNT 전자 방출원의 제작 방법으로는 CNT를 도전체, 예를 들어 캐소드 또는 기판 위에 직접 수직 성장시키는 방법 또는 별도 공정에서 합성된 CNT 분말을 도전체에 부착시키는 방법 등이 있다.

[0004] CNT를 성장하는 방법으로서, 고온 분해시킨 탄화수소 가스를 이용해 미세 촉매 금속에 CNT를 성장시키는 직접 성장법이 다수 알려져 있다. (참고문헌: Science vol. 283, 512, 1999; Chemical Physics Letters. 312, 461, 1999; Chemical Physics Letters. 326, 175, 2000; Nano Letter vol. 5, 2153, 2005; US006350488B1; US006514113B1)

[0005] 미리 합성된 CNT 분말을 캐소드 기판 위에 부착시키는 방법에는 현탁액 필터링법, 스크린 프린팅법, 전기영동법, 자기조립(Self assembling)법, 스프레이 법, 잉크젯 프린팅법 등이 있다.

[0006] 현탁액 필터링법은 CNT 현탁액을 미세구멍을 갖는 필터로 걸러서 필터에 잔류하는 CNT를 테프론 코팅된 캐소드 기판으로 전사한다. (참고문헌: Science vol. 268, 845, 1995; Applied Physics Letters vol. 73, 918, 1998),

[0007] 스크린 프린팅법은 폴리머 및 유기 용매를 함유하는 비이클, 무기 바인더 및 기타 첨가제와 CNT 분말을 섞은 페이스트를 캐소드 기판에 인쇄 후 소성하여 CNT 박막을 형성한다. (참고문헌: Applied Physics Letters vol. 75, 3129, 1999; 특허공개번호 10-2007-0011808)

[0008] 전기영동법은 계면활성제에 CNT 분말이 분산되어 있는 전해질 용액에 캐소드 기판을 담근 상태에서 전기적 영동에 의해 CNT를 캐소드 기판에 부착시킨다. (참고문헌: Advanced Materials vol. 13, 1770, 2001; Nano Letter vol. 6, 1569, 2006; US006616497B1; US20060055303A1)

[0009] 자기조립법은 탈이온수(Deionized Water) 용액에 친수성으로 표면 개질된 CNT를 잘 분산시킨 현탁액에 친수성

기관을 수직으로 넣은 후 점진적인 용액의 기화에 의해 CNT 박막을 형성시킨다.(참고문헌: Advanced Materials vol.14, 8990, 2002; US006969690B2)

- [0010] 스프레이 법은 잘 분산된 CNT 현탁액을 분무 노즐을 통해 분사시켜 캐소드 기관에 CNT 박막을 형성한다.(참고 문헌: Mat. Res. Soc. Symp. Proc. vol. 593, 215, 2000; Carbon vol. 44, 2689, 2006; The Journal of Physical Chemistry C.111, 4175, 2007; US006277318B1; 공개특허 10-2007-0001769)
- [0011] 잉크젯 프린팅 법은 분산이 잘된 CNT 현탁액을 잉크젯 프린터기로 캐소드 기관에 프린트하여 CNT 박막을 형성한다.(참고문헌: Small. vol.2, 1021, 2006; Carbon vol.45, 27129, 2007; US20050202578A1)
- [0012] 위와 같은 알려진 방법들에 있어서, 직접 성장법은 전도성 또는 비전도성의 캐소드 기관 위에 스퍼터링, 열 증착 또는 전자빔 증착 등의 방법으로 나노 크기의 촉매 금속을 증착한 후, 화학 기상 증착법으로 기상 및 액상 탄화소스 가스를 고온에서 열분해 하여 수직 정렬된 CNT 전계 전자 방출원을 제작하는 방법이다. 상기 방법은 CNT의 직경, 길이, 밀도, 패터닝 조절 등의 구조 제어가 용이하지만, 촉매 금속을 대면적(大面積))으로 증착할 시 전체적인 균질성 확보와 촉매 금속 입자의 크기 제어가 어려울 뿐만 아니라, 성장된 CNT와 캐소드 기관 사이의 접착력이 약하고 대면적화하기가 쉽지 않다.
- [0013] 상기와 같이 CNT와 캐소드 기관 사이의 접착력 문제와 CNT 전계 전자 방출원의 대면적화의 어려움 등을 해소하기 위하여 여러 가지 합성방법으로 제조된 CNT 분말을 정제, 분산, 기능화시켜 페이스트화 하거나 용매 및 계면활성제에 분산시킨 현탁액을 캐소드 기관에 부착시키는 다양한 방법들이 개발되었다. 그 중에서 CNT 분말, 폴리머, 바인더, 고분자, 유기용매, 금속충전제 및 기타 첨가제 등을 포함하는 CNT 페이스트 조성물을 캐소드 기관에 인쇄하여 건조, 노광, 소성 및 표면 돌출 처리 등의 과정을 거쳐 CNT 전자 방출원을 제작하는 스크린 프린팅 법은 캐소드 기관과 CNT 전자 방출원 사이의 접착력이 좋고 대면적화에 유리하지만, 활성 전자방출 사이트(site)의 밀도 조절이 어렵고, 각종 유, 무기물 바인더 및 고분자들 때문에 전계 전자방출 특성이 쉽게 저하될 뿐만 아니라, 공정 절차가 까다롭다. 전기 영동법은 전해액에 CNT 분말과 양극분산제를 혼합하여 잘 분산된 CNT 현탁액을 만든 후, 상기 CNT 현탁액에 두 전극 기관을 넣고 전기장을 건 다음, 전기장 안에서 (+)로 대전된 CNT를 (-)전압이 인가된 캐소드 기관에 증착시켜 CNT 전계 전자 방출원을 제작하는 방법으로서, 상온에서 선택적 증착이 가능하고 대면적화하기 쉬우나, 두께와 밀도 조절이 어렵고 균질성과 재현성이 좋지 못할 뿐더러 캐소드 기관과의 접착력이 좋지 않아 전계 전자방출시 신뢰성과 안정성 문제가 대두 되고 있다.
- [0014] 한편, 탈이온수에 친수성으로 표면 개질 된 CNT를 잘 분산시킨 현탁액에 친수성 기관을 수직으로 넣은 후 점진적인 용액의 기화에 의해 CNT 전계 전자 방출원을 형성시키는 자기조립법은 공정이 간단하고 상온에서 대면적화가 용이하지만, 전기영동법과 마찬가지로 형성된 CNT 박막과 캐소드 기관과의 접착력이 좋지 않고 많은 시간이 소요된다는 단점을 가지고 있다.
- [0015] 상기 스프레이 법도 마찬가지로 공정이 간단하고 상온에서 대면적화하기 용이하지만, 노즐에서 캐소드 기관까지 분사액의 이동 중 현탁액 증발 정도에 따라 박막 표면 상태가 결정되게 되므로 CNT 박막 두께, 밀도 조절 및 고른 CNT 박막 증착이 용이하지 않기에 균질성과 재현성이 떨어지며, 캐소드 기관과의 약한 접착력으로 인해 전계 전자방출 기간 동안 쉽게 떨어져 나오는 단점을 가지고 있다.
- [0016] 그리고 잉크젯 프린터기에 의한 전자 방출원의 제조방법은 친수성으로 표면 개질 된 CNT 분말을 탈이온수에 잘 분산시켜 만든 현탁액을 캐소드 기관에 선택적으로 프린팅하여 CNT 전계 전자 방출원을 형성한다. 이 방법은 CNT 막의 두께와 밀도 조절이 쉽고 선택적 패터닝을 실현할 수 있으며 상온에서 대면적화에 유리하지만, 프린팅된 CNT 전계 전자 방출원과 캐소드 기관 사이의 약한 접착력이 문제점이다. 또한, 잘 분산된 CNT 현탁액을 미세 구멍을 가진 필터 종이에 걸러 테프론 코팅된 금속 기관에 단순히 전사시켜 CNT 전계 전자 방출원을 형성시키는 현탁액 필터링법은 CNT 분말의 양이나 농도를 조절하여 박막 두께 및 밀도 조절이 용이하고 공정이 간단하여 대면적화하기 유리하지만, 마찬가지로 CNT 박막과 캐소드 기관과의 접착력이 문제가 되어왔다.

[0017] CNT 현탁액을 필터링하여 CNT 박막을 만든 후 캐소드 기관 위에 전사시키는 방법과는 달리, US 2004/0166235 A1에서는 금속 기관 위에 전도성 은(銀) 페이스트를 패턴화시킨 곳에 직접 성장법으로 수직 정렬된 CNT 박막을 접합시켜 열 압축하여 전사하거나, 유리시트 위에 패턴화된 전도성층을 깔고 전도성층 위에 전도성 탄소(은, 금 등) 페이스트를 증착시킨 곳에 직접 성장법으로 수직정렬된 CNT 박막으로부터 접착시트에 옮겨진 CNT를 이들에 전사시켜 CNT 전체 전자 방출원을 제작하는 방법이 개시되어 있다. 그러나 이 방법은 직접 성장법으로 수직 정렬된 CNT 박막을 대면적화하는 것이 어렵기 때문에, 결국 대면적화에 한계를 느끼게 되고 또한 전사시킬 때 접착이 잘 될 수 있도록 건조, 압축, 가열 또는 열 압축을 실시하는 복잡한 공정을 거치는 단점도 있다.

[0018] CNT 전자 방출원의 제조에 있어서, 신뢰성과 안정성 및 경제성이 겸비됨이 바람직하다. 양질의 CNT 전자 방출원의 제작을 위해서는 전자방출에 나쁜 영향을 주는 불순물의 혼입을 억제해야 한다. 그리고 균질하고 재현성 있는 전자방출을 위해서는 CNT 밀도 조절이 용이해야 한다. 또한, CNT 전자 방출원 신뢰성과 안정성의 확보를 위해서는 CNT와 이를 지지하는 캐소드 사이의 접착력 향상이 요구된다. 또한, CNT 전자 방출원 제조에 있어서 경제성을 확보하기 위해서는 제작 공정 절차가 간단하고 대면적화가 용이해야 한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0019] 본 발명의 실시 예에 따르면, 제작이 용이하고 신뢰성이 높을 뿐 아니라 높은 전류밀도를 가지는 전자 방출원법이 제공된다.

과제의 해결 수단

[0020] 본 발명의 일 실시 예에 따른 전자 방출원:은,
 [0021] 침상 전자방출물질(needle-shaped electron emission material)을 포함하는 전자방출부;와 그리고
 [0022] 상기 전자방출부를 지지하는 것으로 상기 침상 전자방출물질의 일단부를 물리적으로 매립 고정하는 전극(electrode);을 포함한다.

[0023] 한 실시 예에 따르면, 상기 전극은 전기적 저항을 가질 수 있다.

[0024] 다른 실시 예에 따르면, 전자방출 물질층은 SW(Single-walled) CNT, DW(double walled) CNT, MW(Multi-walled) CNT, 탄소나노파이퍼, 반도체 나노와이어, 도전성 나노막대 중의 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.

[0025] 또 다른 실시 예에 따르면, 상기 전극은 복층 구조를 가지며, 상기 전자방출물질의 일단부는 전극의 최상부에 마련되는 고정막(fixing layer)에 의해 고정될 수 있다.

[0026] 또 다른 실시 예에 따르면, 상기 전극은 상기 고정막의 하부에 마련되는 도전성 지지막(support layer)과; 상기 고정막과 지지막의 사이에 마련되는 저항막(resistive layer)을 구비할 수 있다.

[0027] 또 다른 실시 예에 따르면, 상기 고정막, 저항막 및 지지막은 상호 증착에 의해 직접 본딩될 수 있다.

발명의 효과

[0028] 이러한 본 발명은 전자 방출원을 적용하는 전자장치의 전체 제조 공정과는 별개로 전자 방출원을 단일 품목으로 생산이 가능하다. 따라서 전자 방출원이 전자장치의 제조와 함께 이루어짐으로써 발생할 수 있는 전도성 유기/무기물, 바인더 및 고분자 페이스트 등에 의한 전자소자의 오염 등을 방지할 수 있다. 또한, 전자 방출원이 별개로 제조됨으로써 전자소자의 제조가 복잡한 공정 없이 이루어질 수 있으며, 특히 대면적화가 용이하다. 특히

대면적의 전자방출면적을 얻기 용이하기 때문에 예를 들어 디스플레이 장치에서 하나의 화소에 하나의 CNT 층을 가지게 할 수도 있다.

도면의 간단한 설명

[0029]

도 1은 본 발명의 실시 예에 따른 전자방출원의 개략적 구조를 보인다.

도 2는 본 발명의 다른 실시 예에 따른 전자방출원의 개략적 구조를 보인다.

도 3은 도 1은 본 발명의 또 다른 실시 예에 따른 전자방출원의 개략적 구조를 보인다.

도 4는 본 발명의 또 다른 실시 예에 따른 전자방출원의 개략적 구조를 보인다.

도 5a 내지 도 5d 는 본 발명의 일 실시 예에 따른 전자 방출원의 제조방법을 보이는 공정도이다.

도 6의 (a)와 (b)는 전극에 무질서하게 고정 배치되어 있는 CNT를 전극에 대해 수직으로 정렬하는 표면처리 방법을 도시한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0030]

이하 첨부된 도면을 참조하면서, 본 발명의 예시적 실시 예들에 따른 전자 방출원, 이를 이용하는 디스플레이 및 이의 제조방법을 상세히 설명한다.

[0031]

도 1은 본 발명의 실시 예에 따른 단일 전자 방출원의 개략적 구조를 보인다.

[0032]

본 발명은 침상(針狀) 전자방출물질(needle-shaped electron emission material)을 이용한다. 침상 전자방출물질에는 속이 빈 나노튜브, 속이 채워진 나노 로드 등이 있으며, 그 대표적인 재료는 탄소이며, 그 외에 금속 물질에 의해 제조될 수도 있다. 본 발명의 침상 전자방출물질에는 구체적으로 SW(Single-walled) CNT, DW(double walled) CNT, MW(Multi-walled) CNT, 탄소나노파이버, 반도체 나노와이어, 도전성 나노막대 중의 적어도 어느 하나가 포함될 수 있다.

[0033]

이하의 실시 예의 설명에서는 침상 전자방출물질의 대표적인 물질인 CNT(carbon nanotube)를 중심으로 설명된다. 그러나 침상으로서 전자방출이 가능한 모든 물질이 적용될 수 있으며, 따라서 침상 전자방출물질의 특정한 예에 의해 본 발명이 제한되지 않는다.

[0034]

도 1을 참조하면, 흔히 캐소드 구조체(cathode structure)라 불리우는 전자 방출원(10)은 다수의 CNT(13a)를 포함하는 CNT층(13)과 이를 하부에서 지지하는 전극(12)을 구비한다. 전극(12)은 상기 CNT(13a)의 하단부(13a')를 물리적으로 고정하고 있는 고정막(12a)을 포함한다. 고정막(12a)은 증착에 의해 형성되는 것으로 도 1에 도시된 바와 같이 CNT(13a)의 하단부(13a')는 전극(12)의 한 요소인 고정막(12a)에 심어져 매립 고정된 상태를 가진다. 즉, 전극(12)의 고정막(12a)은 CNT(13a)를 물리적으로 확고히 고정하고 있으며, 따라서 촉매에 성장된 기존의 CNT의 고정 강도 이상의 확고한 고정구조를 가진다. 상기 고정막(12a)은 본 발명에 따른 전자방출원의 필수요소로서 Al, Ti, Cr, Ag, Au 중의 적어도 어느 하나를 포함하는 전도성이 좋은 금속 물질의 증착에 의해 얻어지는 것으로 이에 대해서는 후에 상세히 설명된다. 상기과 같은 고정막(12a)을 포함하는 전극(12)은 고정막(12a) 하 나만을 포함할 수 도 있으나, 추가적인 적층을 포함하는 다층 구조를 가질 수 있으며, 이에 대해서는 다른 실시 예의 설명을 통해 상세히 이해된다.

[0035]

본 발명에 따른 다른 실시 예의 전자방출원(10a)을 보이는 도 2를 참조하면, 전자 방출원(10a)은 베이스(11) 위에 상기 고정막(12a)을 포함하는 전극(12)이 형성되고, 전극(12) 위에 전술한 바와 같은 CNT 층(13)이 형성되어 있다. 베이스(11)는 도전체로 형성됨으로써 고정막(12a)과 함께 전극으로서의 기능을 가질 수 있으며, 부도체로 형성되는 경우 단순한 전자 방출원(10)의 하부 지지구조물이 될 수 있다. 여기에서 베이스(11)는 상징적으로 표현되어 있으며, 본 발명에 따른 전자 방출원의 응용 분야에 따라 다양한 형태로 설계될 수 있을 것이며, 이것은 본 발명의 기술적 범위를 제한하지 않음은 명백하다. 한편, 상기 고정막(12a)과 베이스(11)의 사이에는 다른 기

능층, 예를 들어 저항층 및/또는 고전도층 등이 개재될 수 있으며 이는 상기 전극이 다층 구조를 가질 수 있음을 의미하며 이 역시 본 발명의 기술적 범위를 제한하지 않는다.

[0036] 상기 고정막(12a)은 고열처리 등에 의한 확산에 의해 베이스에 직접 본딩될 수 있으며, 다른 실시 예에 따르면 접착제에 의해 본딩될 수 있다. 즉, 고정막(12a)과 베이스(11)의 사이에 접착제가 포함될 수 있다. 여기에서 베이스(11)가 전극(12)의 일부 요소로서의 기능을 가지는 경우 접착제에 도전성 파티클이 포함될 수 있다.

[0037] 도 3에 도시된 전자 방출원(10b)는 도 1에 도시된 전자 방출원(10)의 고정막(12a)의 하부에 고전도성 지지막(12b)이 추가된 본 발명의 또 다른 실시 예에 따른 것이다. 도 3을 참조하면, CNT층(13)은 고정막(12a)에 의해 직접 고정되어 있으며, 고정막(12a)의 하부에는 지지막(12b)이 마련되어 있다. 고정막(12a)과 지지막(12b)은 전극(12)의 구성요소들로서 Al, Ti, Cr 중의 적어도 어느 하나를 포함하는 도전성 물질의 증착 등에 의해 형성된다. 상기 고정막(12a)은 수 nm에서 수 μm 까지의 두께를 가질 수 있으며, 이는 설계 조건에 따라 용이하게 조절할 수 있다.

[0038] 도 4에 도시된 또 다른 실시 예에 따른 전자 방출원(10c)은 3 중층 구조의 전극(12)을 구비할 수 있다. 3 중층 구조의 전극(12)은 Al, Ti, Cr, Ag, Au 중의 적어도 어느 하나를 포함하는 고정막(12), Al, Ti, Cr 중의 적어도 어느 하나를 포함하는 그 하부의 고전도성 지지막(12b) 그리고 이들 사이의 저항막(12c)이 형성된 구조를 가진다. 상기 저항막(12c)은 Al_2O_3 , 비정질 실리콘(a-Si), SiO_2 중의 어느 하나의 물질로 형성될 수 있다. 상기 고정막(12a), 지지막(12b) 및 이들 사이의 저항막(12c)은 각각 수 nm에서 수 μm 의 두께를 가질 수 있으며 이들은 전자빔 증착법, 열증착법, 스퍼터링법 등의 물리적 증착법(PVD) 또는 화학적증착법(CVD) 등에 의해 형성될 수 있다.

[0039] 도 1내지 도 4에 도시된 전자방출원에서 모든 고정막(12a) 및 이 하부의 지지막(12b)이 평탄한 면을 가지는 형태로 도시되어 있는데, 다른 실시 예에 따르면 둥글거나 오목한 표면을 가지는 등 입체적 면을 가질 수 있다.

[0040] 이러한 전자 방출원은 다양한 분야의 전자 소자(electronic device)에 응용될 수 있다. 예를 들어, 이들 전자 소자에는 조명용으로 이용되는 가시 광원(Visible light source), 평판 디스플레이용 백라이트 장치, X-RAY 장치용 전자 소스, 고출력 마이크로 웨이브용 전자 소스 등이 있다. 이러한 전자 방출원은 평면상으로 형성될 수도 있으나, 입체적인 구조물에 고정되는 비평면상, 예를 들어 만곡된 곡면상 또는 구면상 등의 다양한 형태를 가질 수 있으며, 이러한 형태상의 변형 및 응용은 본 발명의 기술적 범위를 제한하지 않는다.

[0041] 위의 구조에서, 상기 고정막(12a), 또는 고정막(12a)과 지지막(12b)을 포함하는 전극(12)은 도전체로서 도전체 자체의 저항보다는 높은, 적절히 조절된 전기적 저항(electrical resistance)을 가짐으로써 고정막(12a)의 표면에 고정된 CNT 층(13)에 조절된 전류 공급이 가능하게 된다. 이러한 저항은 고정막(12a)이나 지지막(12b) 자체 적절한 저항물질을 포함시킴으로써 부여할 수 있으며, 도 4에 도시된 실시 예의 전자방출원(10c)에서와 같이 별도의 저항막(12c)을 가질 수 있다. 위의 실시 예 설명에서 전극(12)이 하나의 고정막(12a)에 의한 단일막 또는 고정막(12a)과 지지막(12b)에 의한 2중막, 또는 고정막(12a)과 저항막(12c) 그리고 지지막(12b)에 의한 3 중막 구조를 가질 수 있으며, 추가적으로 다른 막이 더 구비될 수 있다.

[0042] 이하, 본 발명의 단일 전자 방출원의 제조방법에 따른 예시적 실시 예를 살펴본다.

[0043] 먼저, CNT 콜로이드 현탁액(이하 현탁액)과 템플릿로서 테프론, 세라믹, AAO(Anodic Aluminum oxide), 폴리카보네이트 등의 재료로 된 여과지(여과 템플릿)를 준비한다. 현탁액은 용매 및 계면활성제에 분말 상태의 CNT를 분산시켜 만든 콜로이드 상태의 액체이다. 여기에서 상기 계면활성제는 선택적인 물질로서 계면활성제가 없

는 용매에 CNT 가 분산되어 있을 수 있다. 보다 고른 분산을 위해 초음파 처리하는 것이 바람직하다. 여과지는 현탁액을 여과하여 그 표면에 CNT 만 남게 되는데, CNT 현탁액을 건조시키고 CNT 만 소정 패턴으로 잔류시켜 판상 캐소드로 전사(transfer)하기 위한 것이다. CNT에는 SWCNT(Single-walled carbon nanotube), DWCNT(Double-walled carbon nanotube), 얇은 MWCNT(Multi-walled carbon nanotube), 두꺼운 MWCNT 등이 있다. 상기 용매로는 ethanol, dimethyl formamide, tetrahydrofuran, dimethyl acetamide, 1,2 dichloroethane, 1,2 dichlorobenzene중의 어느 하나이다.

[0044] 그리고 상기 계면활성제는 sodium dodecylbenzene sulfonate($\text{NaDDBS } \text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$), sodium butylbenzene sulfonate ($\text{NaBBS } \text{C}_4\text{H}_9\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$), sodium benzoate($\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{Na}$), sodium dodecyl sulfate (SDS; $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_3\text{Na}$), Triton X-100 (TX100; $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{-OH}$; $n \geq 10$), dodecyltrimethylammonium bromide (DTAB; $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$), 아라비아 고무(Arabic Gum) 중의 어느 하나이다.

[0045] 도 5a에 도시된 바와 같이, 상기와 같은 여과지(filter) 등으로 된 여과 템플리트(21)를 준비한 후 상기 현탁액을 소정 패턴으로 도포한 후 이를 건조시켜 CNT 막(13')을 형성한다. 현탁액의 도포 영역은 전자 방출원의 캐소드(전자방출부)의 형태에 따르며, 응용분야의 요구되는 캐소드의 형태에 따라 다양한 변화가 가능하다. 여기에서, 현탁액의 용매와 계면활성제 및 CNT의 비율 또는 농도를 제어함으로써 CNT 밀도를 자유로이 조절할 수 있고 주변 전기적 조건에 따른 최적의 전자방출 밀도 구현이 가능하고, 이러한 최적의 조건을 반복 재현 및 균질 한 밀도의 CNT 막을 형성할 수 있다. 현탁액을 여과 템플리트(21)에 형성하며, CNT 만 잔류하고 액상 물질은 여과 템플리트를 통과한다. 이 상태에서 건조 과정을 진행하면 템플리트(21) 표면에 CNT 막(13')이 형성되게 되는데 이러한 과정은 상온 또는 고온 상태에서 자연 건조 또는 진공 건조 과정을 포함할 수 있다.

[0046] 도 5b에 도시된 바와 같이, 상기 CNT 막(13') 위에 도전물질, 예를 들어 Al, Ti, Cr, Ag, Au 등을 증착하여 상기 CNT 막(13')의 CNT 들을 상호 고정하는 고정막(12a)을 수 nm 에서 수 μm 의 두께로 형성한다. 이때에 적절한 불순물을 포함시킴으로써 고정막(12a) 자체에 전기적 저항을 부여할 수 도 있을 것이다. 여기에서 증착 방법으로는 일반적인 방법으로서 전자빔 증착법, 열증착법, 스퍼터링법, CVD(Chemical vapor deposition)법을 이용할 수 있다. 여기까지의 과정을 거친 후 후속하는 다른 실시 예들에 따라 도 5d의 단계, 여과지 제거과정을 수행하는 도 5e의 단계로 건너 뛸 수 있으며, 또 다른 실시 예에 따라 도 5c의 단계를 수행할 수 있다.

[0047] 도 5c에 도시된 바와 같이, 상기 고정막(12a) 위에 전기적 저항물질을 증착하여 저항막(12c)을 수nm 내지 수 μm 의 두께로 형성한다. 그 재료로서는 고정막(12a)에 대해 피착 또는 증착이 가능한 어떠한 재료도 가능하며, 예를 들어 비정질 실리콘(a-Si), 알루미늄(Al_2O_3), 실리콘산화물(SiO_2) 등이 사용될 수 있다. 이러한 물질의 증착 방법으로서의 사용물질이 허용하는 공지의 어떠한 방법도 적용가능하다. 이와 같이 별도의 저항막(12c)이 형성되는 경우 고정막(12a)에 저항물질을 함유시키지 않아도 될 것이다. 도 5c에 도시된 바와 같은 과정을 거친 후 다른 실시 예에 따라 여과지 제거과정을 수행하는 도 5e의 단계를 수행할 수 도 있으며, 또 다른 실시 예에 따라 도 5d의 단계를 수행할 수 있다.

[0048] 도 5d에 도시된 바와 같이, 상기 저항막(12c) 위에 고전도성 물질, 예를 들어 Al, Ti, Cr 등을 증착하여 고정막(12a)과 저항막(12c)을 지지하는 지지막(12b)을 수 nm 에서 수 μm 의 두께로 형성한다. 이때에 적절한 불순물을 포함시킴으로써 고정막(12a) 자체에 전기적 저항을 부여할 수 도 있을 것이며, 이 경우 상기 저항막(12c)이 배제될 수 있다. 여기에서 증착 방법으로는 전술한 바와 같은 일반적인 전자빔 증착법, 열증착법, 스퍼터링법, CVD법을 이용할 수 있다.

[0049] 도 5e에 도시된 바와 같이 상기 여과 템플리트(21)를 제거하여 고정막(12a)과, 그 하단부(13b)가 고정막(12a)등을 포함하는 전극(12)에 물리적으로 고정되는 다수의 CNT(13a)를 갖는 CNT 층(13)을 가지는 전자 방출원을 얻는

다. 여기에서 분리하는 방법은 용제 또는 고온열처리에 의해서 제거하게 된다. 용제는 템플리트(21) 재료에 대해 용해성을 가지는 물질로서 예를 들어 NaOH 등을 이용될 수 있다. 한편, 고온열처리에 의하면 템플리트(21)는 열분해에 의해 제거되며, 이 정에서는 상기 고정막(12a), 저항막(12c), 지지막(12b) 등이 열처리되어 상호 접착력이 강화된다. 이러한 접착력 강화를 위한 열처리는 별도로 수행될 수 도 있다.

[0050] 상기와 같이 여과 템플리트(21)가 제거된 전자 방출원이 얻어진 후에 CNT 막의 활성화가 실시될 수 있다. 활성화는 플라즈마나 레이저 조사에 의해 수행될 수 있으며, 다른 실시 예에 따르면, 테이프 등에 의해 CNT를 전극(12)에 대해 일으켜 세우기 위한 단계가 진행될 수 있다.

[0051] 위의 과정을 통해서 도 1 내지 도 4에 도시된 바와 같은 가장 기본적인 형태의 전자방출원을 얻을 수 있게 된다. 이러한 제조 방법을 응용하여 다양한 형태로의 응용이 가능하다.

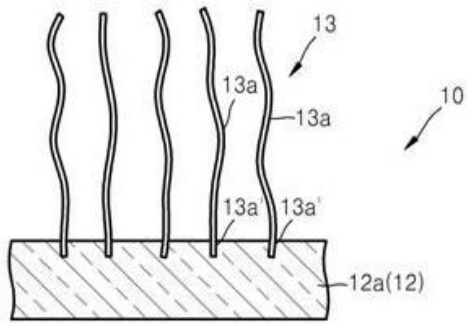
[0052] 도 6은 전극(12)에 무질서하게 고정 배치되어 있는 CNT 층(13)의 CNT (13a)들을 수직으로 정렬하는 CNT 층의 표면처리 방법을 도시한다. 도 6의 (a)에 도시된 바와 같이 테이블이나 고정용 기관(30)에 전자 방출원(10)을 고정시킨 후 점착성을 가진 테이프(22)를 전극(12) 상의 CNT 층(13)에 접착시킨 후 이를 들어올려서 떼어낸다. 이와 같이 하면, CNT 층(13)에서 표면에 노출된 CNT가 테이프(22)의 점착성에 의해 전극(12)에 대해 수직인 방향으로 정렬되게 된다. 즉, 테이프(22)를 이용해 고정막(12a)과 지지막(12b)을 포함하는 전극(12)에 대해 일으켜 세운다. 이러한 테이프(22)를 이용하는 방법 외에, 도 6의 (b)에 도시된 바와 같이 표면에 점착성을 가진 롤러(23)를 상기 CNT 층(13)의 표면을 소정 압력으로 굴림으로써 CNT를 전극(12)에 대해 일으켜 세워 수직 방향으로 정렬시킬 수 있다. 이와 같은 수직 정렬 과정에서 전극(12)의 고정층(12a)에 약하게 고정된 CNT는 이로부터 분리되어 제거될 것이나, CNT 대부분은 그 하단부가 전극(12)의 고정층에 매몰된 형태로 고정되어 있으므로 그 상단 부분이 위 방향으로 들리는 형태로 수직정렬될 것이다. 이러한 표면 처리 외에, 플라즈마나 레이저를 상기 전자방출물질의 표면의 가하는 표면 처리가 적용될 수 도 있다.

[0053] 전술한 바와 같은 구조와 방법에 의해 제조되는 다양한 실시 예에 따른 전자 방출원은 CNT 등의 침상 전자방출 물질이 전극에 확고히 고정된 구조를 가지며, 따라서 합성에 의해 제조된 CNT 등 침상 전자방출물질에 의해서도 양질의 전자방출원을 얻을 수 있다. 전극은, 기본적으로 침상 전자방출물질의 하단부가 적어도 증착으로 형성된 고정막을 구비하고 있는데, 이 고정막에 저항물질을 함유시킴으로써 전류 밀도의 고른 분포를 유도할 수 있고, 나아가서는 별도의 증착에 의해 저항막을 가짐으로써 소기의 목적을 달성할 수 있다. 가장 안정된 전극 구조로서 고정막과 그 하부의 저항막이 고전도성 지지막에 의해 확고히 지지된다. 따라서 상기 전극은 캐소드로 사용되며 전자방출 물질층은 에미터로서 기능을 가진다. 고정막이나 저항층의 두께 조절은 전체적인 전극의 저항의 조절을 가능하게 하는 것으로 이는 전자방출물질에 의해 에미션 특성 향상에 도움이 된다.

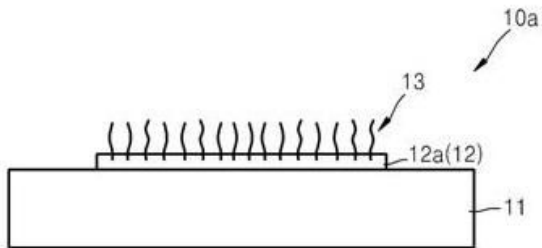
[0054] 지금까지, 본원 발명의 이해를 돕기 위하여 모범적인 실시 예가 설명되고 첨부된 도면에 도시되었다. 그러나, 이러한 실시 예는 단지 본 발명을 예시하기 위한 것이고 이를 제한하지 않는다는 점이 이해되어야 할 것이다. 그리고 본 발명은 도시되고 설명된 내용에 국한되지 않는다는 점이 이해되어야 할 것이다. 이는 다양한 다른 변형이 본 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 일어날 수 있기 때문이다.

도면

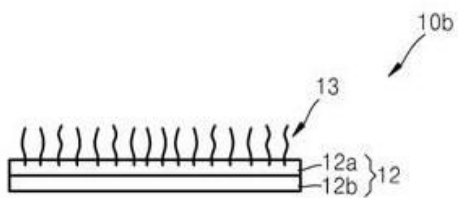
도면1



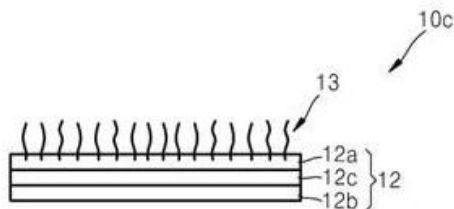
도면2



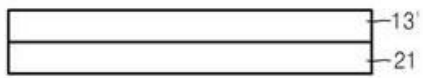
도면3



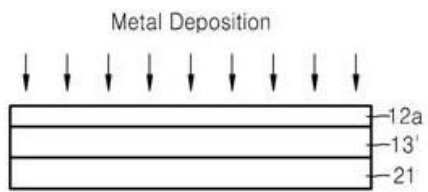
도면4



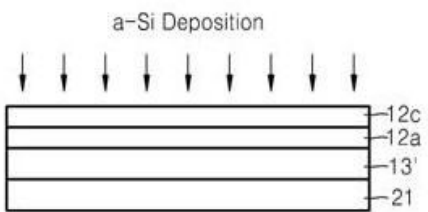
도면5a



도면5b



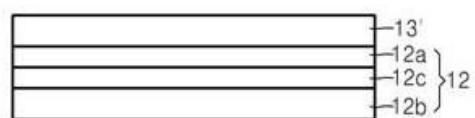
도면5c



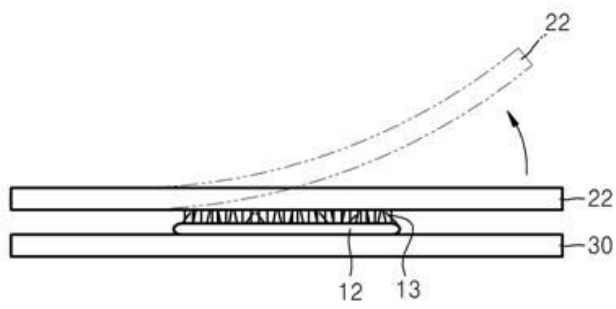
도면5d



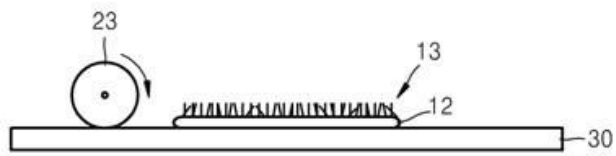
도면5e



도면6



(a)



(b)