



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2009년10월19일
(11) 등록번호 10-0922399
(24) 등록일자 2009년10월12일

(51) Int. Cl.

H01J 1/30 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2008-0019298

(22) 출원일자 2008년02월29일

심사청구일자 2008년02월29일

(65) 공개번호 10-2009-0093655

(43) 공개일자 2009년09월02일

(56) 선행기술조사문헌

KR1019980018330 A*

KR1020030012971 A*

KR1020030025639 A*

KR1020060064604 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

고려대학교 산학협력단

서울 성북구 안암동5가1 고려대학교 내

(72) 발명자

이철진

서울 강남구 신사동 622번지 신성아파트 101-201

정승일

서울 성동구 행당동 15-6

(74) 대리인

리엔목특허법인

전체 청구항 수 : 총 31 항

심사관 : 박남현

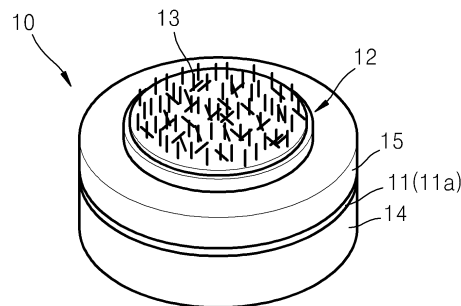
(54) 전자방출원, 이를 적용한 전자장치 및 전자방출원의제조방법

(57) 요약

전자방출원 및 이를 적용하는 디스플레이, 전자소자 그리고 그 제조방법을 개시한다.

전자방출원은 기관과 별도로 제조된 캐소드를 구비하며, 캐소드에는 접착층에 의해 고정된 침상 전자방출물질, 예를 들어 CNT 층이 마련된다. CNT 층은 현탁액 필터링법을 이용해 형성되며, 후속되는 전자방출물질 층의 표면 처리에 의해 전자방출밀도가 증가한다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

도전성 판상 캐소드와;

상기 캐소드의 표면에 형성되는 것으로, SW(Single-walled) CNT, DW(double walled) CNT, MW(Multi-walled) CNT, 나노와이어 중의 적어도 어느 하나를 포함하는 침상 전자방출물질(needle-shaped electron emission material) 층과;

상기 캐소드를 지지하는 베이스와;

상기 침상전자방출물질을 캐소드에 접착하는 것으로 접착수지를 포함하는 접착층; 그리고

상기 베이스에 상기 캐소드를 고정하는 고정요소; 를 구비하는 전자방출원.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 캐소드는 전기적 저항을 가지는 것을 특징으로 하는 전자방출원.

청구항 3

삭제

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 캐소드의 타 측면에 상기 캐소드를 상기 베이스에 고정하는 접착층이 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 전자방출원.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 캐소드는 상기 베이스에 대해 용접되어 있는 것을 특징으로 하는 전자방출원.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 베이스에는 상기 침상 전자방출물질층에 대응하는 돌출부가 형성되어 있고, 상기 고정요소는 상기 돌출부에 상기 캐소드의 가장자리 부분을 압착 고정하는 고정부재인 것을 특징으로 하는 전자방출원.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 캐소드는 도전성 판상 부재의 양면에 접착수지를 포함하는 접착층이 형성되어 있는 양면 테이프 형태를 가지는 것을 특징으로 하는 전자방출원.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 고정요소는 상기 베이스와 함께 상보적 결합 구조를 가지는 것을 특징으로 하는 전자방출원.

청구항 9

삭제

청구항 10

제 1 항, 제 2 항, 제 4 항 내지 제 8 항 중의 어느 한 항에 있어서,

상기 캐소드는 알루미늄, 구리, 니켈 중의 어느 하나를 함유하는 전도성 시트(Conductive Sheet) 및 전도성 패브릭(Conductive Fabric) 중의 어느 하나로 형성된 것을 특징으로 하는 전자방출원.

청구항 11

템플릿에 SW(Single-walled) CNT, DW(double walled) CNT, MW(Multi-walled) CNT, 나노와이어 중의 적어도 어느 하나를 포함하는 침상 전자방출물질 층을 형성하는 단계;

상기 전자방출물질 층을, 접착수지를 포함하는 접착층이 형성된 판상 캐소드에 전사하는 단계; 그리고

상기 캐소드로 전사된 전자방출물질 층을 표면 처리하여 전자방출물질을 캐소드에 대해 일으켜 세우는 정렬 단계; 를 포함하는 전자방출원의 제조방법.

청구항 12

제 11 항에 있어서,

상기 템플릿은 여과성을 가지는 여과 템플릿인 것을 특징으로 하는 전자방출원의 제조방법.

청구항 13

제 11 항에 있어서,

상기 템플릿 위에 전자방출물질 층을 형성하는 단계는:

템플릿 위에 상기 침상 전자방출물질이 분산된 현탁액을 공급하는 단계; 그리고

상기 현탁액을 건조시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 전자방출원의 제조방법.

청구항 14

제 11 항에 있어서,

상기 캐소드를 지지하는 베이스에 상기 캐소드를 고정하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 전자방출원의 제조방법.

청구항 15

제 11 항에 있어서,

상기 표면처리는 접착성 테이프를 이용한 방법, 물러 러빙법, 이온빔 조사법, 플라즈마 처리법, 레이저 빔 조사법, 중성자 빔 조사법, 수소 가스 노출법 중의 어느 하나를 이용하는 것을 특징으로 하는 전자방출원의 제조방법.

청구항 16

제 13 항에 있어서,

상기 현탁액은 용매와 계면활성제를 포함하는 것을 특징으로 하는 전자방출원의 제조방법.

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

제 11 항 내지 제 16 항 중의 어느 한 항에 있어서,

상기 캐소드는 알루미늄, 구리, 니켈 중의 어느 하나를 함유하는 전도성 시트(Conductive Sheet) 및 전도성 패브릭(Conductive Fabric) 중의 어느 하나로 형성된 것을 특징으로 하는 전자방출원의 제조방법.

청구항 21

기판의 상면에 고정되는 캐소드;

상기 캐소드의 상면에 일정 간격으로 형성되는 것으로, SW(Single-walled) CNT, DW(double walled) CNT, MW(Multi-walled) CNT, 나노와이어 중의 적어도 어느 하나를 포함하는 다수의 침상 전자방출물질 층;

상기 침상 전자방출물질 층을 상기 캐소드에 고정하는 것으로, 접착 수지를 포함하는 접착층;

상기 기판에 이격되어 있는 전면판;

상기 침상 전자방출물질 층에 마주 대하는 상기 전면판의 내면에 형성되는 애노드;

상기 애노드의 표면에 형성되는 형광체층; 그리고,

상기 캐소드와 형광체층의 사이에 위치하여 침상 전자방출물질 층으로부터 전자를 추출하는 그리드; 를 구비하는 디스플레이.

청구항 22

제 21 항에 있어서,

상기 캐소드는 전기적 저항을 가지는 것을 특징으로 하는 디스플레이.

청구항 23

삭제

청구항 24

제 21 항에 있어서,

상기 캐소드의 저면에, 상기 캐소드를 상기 기판에 고정하는 접착층이 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 디스플레이.

청구항 25

제 21 항에 있어서,

상기 캐소드는 상기 기판에 대해 용접되어 있는 것을 특징으로 하는 디스플레이.

청구항 26

삭제

청구항 27

제 21 항에 있어서,

상기 캐소드는, 도전성 판상 부재의 양면에 접착 수지를 포함하는 접착층이 형성되어 있는 양면 테이프 형태를 가지는 것을 특징으로 하는 디스플레이.

청구항 28

삭제

청구항 29

삭제

청구항 30

제 21 항, 제 22 항, 제 24 항, 제 25 항, 제 27 항 중의 어느 한 항에 있어서,

상기 캐소드는 알루미늄, 구리, 니켈 중의 어느 하나를 함유하는 전도성 시트(Conductive Sheet) 및 전도성 패브릭(Conductive Fabric) 중의 어느 하나로 형성된 것을 특징으로 하는 디스플레이.

청구항 31

애노드가 형성되는 전면판과 캐소드가 형성되는 배면판을 구비하는 디스플레이를 제조하는 방법에 있어서,

밴드 형태의 템플리트에, SW(Single-walled) CNT, DW(double walled) CNT, MW(Multi-walled) CNT, 나노와이어 중의 적어도 어느 하나를 포함하는 다수의 침상 전자방출물질 층을 일정 간격으로 형성하는 단계;

상기 전자방출물질 층들을, 접착 수지를 포함하는 접착층이 형성된 밴드 형태의 캐소드에 전사하는 단계; 그리고

상기 캐소드로 전사된 전자방출물질 층을 표면 처리하여 전자방출물질을 캐소드에 대해 일으켜 세우는 표면처리 단계; 그리고

상기 캐소드를 배면판에 고정하는 단계를 포함하는 디스플레이의 제조방법.

청구항 32

제 31 항에 있어서,

상기 템플리트는 여과성을 가지는 여과 템플리트인 것을 특징으로 하는 디스플레이의 제조방법.

청구항 33

제 31 항에 있어서,

상기 템플리트 위에 다수의 전자방출물질 층을 형성하는 단계는:

템플리트 위에 전자방출물질이 분산된 현탁액을 공급하는 단계;

상기 현탁액을 건조시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 디스플레이의 제조방법.

청구항 34

삭제

청구항 35

제 31 항에 있어서,

상기 표면처리 단계는 접착성 테이프를 이용한 방법, 롤러 러빙법, 이온빔 조사법, 플라즈마 처리법, 레이저 빔 조사법, 중성자 빔 조사법, 수소 가스 노출법 중의 어느 하나를 이용하는 것을 특징으로 하는 디스플레이의 제조방법.

청구항 36

제 33 항에 있어서,

상기 현탁액은 용매와 계면활성제를 포함하는 것을 특징으로 하는 디스플레이의 제조방법.

청구항 37

삭제

청구항 38

삭제

청구항 39

삭제

청구항 40

제 31 항 내지 제 33 항, 제 35 항, 제 36 항 중의 어느 한 항에 있어서,

상기 캐소드는 알루미늄, 구리, 니켈 중의 어느 하나를 함유하는 전도성 시트(Conductive Sheet) 및 전도성 패브릭(Conductive Fabric) 중의 어느 하나로 형성된 것을 특징으로 하는 디스플레이의 제조방법.

청구항 41

제 33 항에 있어서,

상기 현탁액을 공급하는 단계는 노즐을 이용해 상기 현탁액을 공급하는 것을 특징으로 하는 디스플레이의 제조방법.

청구항 42

제 33 항에 있어서,

상기 현탁액을 공급하는 단계는 상기 템플릿에 전자방출물질 층에 대응하는 관통공을 가지는 마스크를 부착시킨 후 상기 현탁액을 공급하는 것을 특징으로 하는 디스플레이의 제조방법.

청구항 43

제 1 항, 제 2 항, 제4 항 내지 제 8 항 중의 어느 한 항에 기재된 전자방출원을 포함하는 전자장치.

청구항 44

삭제

청구항 45

제 43 항에 있어서,

상기 캐소드는 알루미늄, 구리, 니켈 중의 어느 하나를 함유하는 전도성 시트(Conductive Sheet) 및 전도성 패브릭(Conductive Fabric) 중의 어느 하나로 형성된 것을 특징으로 하는 전자장치.

명세서

발명의 상세한 설명

기술분야

<1> 본 발명은 전자방출원, 이 전자방출원을 적용하는 전자 장치 및 전자방출원의 제조방법에 관한 것으로, 구체적으로 CNT 등과 같은 침상 전자방출물질에 의한 전자방출원에 관련된 것이다.

배경기술

- <2> 미세 구조물에 의한 전자방출원에서, CNT(carbon nanotube) 또는 나노 파티클 등이 전자방출물질로서 선호된다. CNT(carbon nanotube)는 튜브 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, 그 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 전자를 방출할 수 있다.
- <3> 종래의 CNT 전자방출원의 제작 방법으로는 CNT를 도전체, 예를 들어 캐소드 또는 기판 위에 직접 수직 성장시키는 방법과 별도 공정에서 합성된 CNT 분말을 캐소드에 부착시키는 방법이 있다.
- <4> CNT를 성장하는 방법으로 미세 촉매 금속이 증착된 다양한 캐소드 기판 위에 고온에서 탄화수소 가스의 분해에

의해 CNT를 기판 위에 수직 정렬시키는 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)

- <5> 합성된 CNT 분말을 캐소드 기판 위에 부착시키는 방법에는 현탁액 필터링법, 스크린 프린팅법, 전기영동법, 자기조립(Self assembling)법, 스프레이 법, 잉크젯 프린팅법 등이 있다.
- <6> 현탁액 필터링법은 CNT 현탁액을 미세구멍을 가진 필터종이에 걸러 테프론 코팅된 캐소드 기판에 CNT를 전사한다. (참고문헌: Science vol. 268, 845, 1995; Applied Physics Letters vol. 73, 918, 1998),
- <7> 스크린 프린팅법은 폴리머 및 유기 용매를 함유하는 비이클, 무기 바인더 및 기타 첨가제와 CNT 분말을 섞은 페이스트를 캐소드 기판에 인쇄, 소성하여 CNT 박막을 형성한다. (참고문헌: Applied Physics Letters vol. 75, 3129, 1999; 특허공개번호 10-2007-0011808)
- <8> 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)
- <9> 자기조립법은 탈이온수(Deionized Water) 용액에 친수성으로 표면 개질 된 CNT를 잘 분산시킨 현탁액에 친수성 기판을 수직으로 넣은 후 점진적인 용액의 기화에 의한 CNT 박막을 형성시킨다. (참고문헌: Advanced Materials vol.14, 8990, 2002; US006969690B2)
- <10> 스프레이 법은 잘 분산된 CNT 현탁액을 분무 노즐을 통해 분사시켜 캐소드 기판에 CNT 박막을 형성한다. (참고문헌: 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)
- <11> 잉크젯 프리팅법은 분산이 잘된 CNT 현탁액을 잉크젯 프린터기로 캐소드 기판에 프린트하여 CNT 박막을 형성한다. (참고문헌: Small. vol.2, 1021, 2006; Carbon vol.45, 27129, 2007; US20050202578A1)
- <12> 위와 같은 방법에 있어서, 직접 성장법은 전도성 또는 비전도성의 캐소드 기판 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 전자방출원을 제작하는 방법이다. 상기 방법은 CNT의 직경, 길이, 밀도, 패턴화 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 기판 사이의 접착력이 약하고 대면적화하기가 쉽지 않은 단점이 있다.
- <13> 상기와 같이 CNT와 캐소드 기판 사이의 접착력 문제와 CNT 전계 전자방출원의 대면적화의 어려움 등을 극복하기 위하여 여러 가지 합성방법으로 제조된 CNT 분말을 정제, 분산, 기능화시켜 페이스트화 하거나 용매 및 계면활성제에 분산시킨 현탁액을 캐소드 기판에 부착시키는 다양한 방법들이 개발되었다. 그 중에서 CNT 분말, 폴리머, 바인더, 고분자, 유기용매, 금속충전제 및 기타 첨가제 등을 포함하는 CNT 페이스트 조성물을 캐소드 기판에 인쇄하여 건조, 노광, 소성 및 표면 돌출 처리 등의 과정을 거쳐 CNT 전자방출원을 제작하는 스크린 프린팅법은 캐소드 기판과 CNT 전자방출원 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 기판을 넣고 전기장을 건 다음, 전기장 안에서 (+)로 대전된 CNT를 (-)전압이 인가된 캐소드 기판에 증착시켜 CNT 전계 전자방출원을 제작하는 방법으로서, 상온에서 선택적 증착이 가능하고 대면적화하기 쉬우나, 두께와 밀도 조절이 어렵고 균질성과 재현성이 좋지 못할 뿐더러 캐소드 기판과의 접착력이 좋지 않아 전계 전자방출시 신뢰성과 안정성 문제가 대두 되고 있다.
- <14> 한편, 탈이온수에 친수성으로 표면 개질 된 CNT를 잘 분산시킨 현탁액에 친수성 기판을 수직으로 넣은 후 점진적인 용액의 기화에 의해 CNT 전계 전자방출원을 형성시키는 자기조립법은 공정이 간단하고 상온에서 대면적화가 용이하지만, 전기영동법과 마찬가지로 형성된 CNT 박막과 캐소드 기판과의 접착력이 좋지 않고 많은 시간이 소요된다는 단점을 가지고 있다.
- <15> 상기 스프레이 법도 마찬가지로 공정이 간단하고 상온에서 대면적화하기 용이하지만, 노즐에서 캐소드 기판까지 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 기판과의 약한 접착력으로 인해 전계

전자방출 동안 탈착이 쉽게 발생하는 단점을 가지고 있다.

- <16> 그리고 잉크젯 프린터기에 의한 전자방출원의 제조방법은 친수성으로 표면 개질 된 CNT 분말을 탈이온수에 잘 분산시켜 만든 현탁액을 캐소드 기관에 선택적으로 프린팅하여 CNT 전계 전자방출원을 형성한다. 이 방법은 CNT 막의 두께와 밀도 조절이 쉽고 선택적 패터화를 실현할 수 있으며 상온에서 대면적화에 유리하지만, 프린팅된 CNT 전계 전자방출원과 캐소드 기관 사이의 접착력이 약한 문제점이 있다. 또한, 잘 분산된 CNT 현탁액을 미세 구멍을 가진 필터 종이에 걸러 테프론 코팅된 금속 기관에 단순히 전사시켜 CNT 전계 전자방출원을 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.
- <17> CNT 현탁액을 필터링하여 CNT 박막을 만든 후 캐소드 기관 위에 전사시키는 방법과는 달리, US 2004/0166235 A1에서는 금속 기관 위에 전도성 은(銀) 페이스트를 패터화시킨 곳에 직접 성장법으로 수직 정렬된 CNT 박막을 접합시켜 열 압축하여 전사하거나, 유리시트 위에 패터화된 전도성층을 깔고 전도성층 위에 전도성 탄소(은, 금 등) 페이스트를 증착시킨 곳에 직접 성장법으로 수직정렬된 CNT 박막으로부터 접착시트에 옮겨진 CNT를 이들에 전사시켜 CNT 전계 전자방출원을 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.
- <18> CNT 전자방출원의 제조에 있어서, 신뢰성과 안정성 및 경제성이 겸비됨이 바람직하다. 양질의 CNT 전자방출원의 제작을 위해서는 전자방출에 나쁜 영향을 주는 불순물의 혼입을 억제해야 한다. 그리고 균질하고 재현성 있는 전자방출을 위해서는 CNT 밀도 조절이 용이해야 한다. 또한, CNT 전자방출원 신뢰성과 안정성의 확보를 위해서는 CNT와 이를 지지하는 캐소드 사이의 접착력의 제고도 요구된다. 또한, CNT 전자방출원 제조에 있어서 경제성을 확보하기 위해서는 제작 공정 절차가 간단하고 대면적화가 용이해야 한다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

- <19> 본 발명의 예시적 실시예는 제작이 용이하고 신뢰성이 높은 전자방출원, 전자방출 디스플레이 및 이의 제조방법에 관련된다.

과제 해결수단

- <20> 본 발명의 예시적 실시예에 따르면,
- <21> 도전성 판상 캐소드와;
- <22> 상기 캐소드의 표면에 형성된 침상(needle-shaped) 전자방출물질(electron emission material) 층과;
- <23> 상기 캐소드를 지지하는 베이스와; 그리고
- <24> 상기 베이스에 상기 캐소드를 고정하는 고정요소; 를 구비하는 전자방출원이 제공된다.
- <25> 본 발명의 다른 예시적 실시예에 따르면,
- <26> 상기 전자방출물질과 도전성 테이프의 사이에 상기 전자방출물질을 도전성 테이프에 고정하는 접착층이 개재된다.
- <27> 본 발명의 또 다른 예시적 실시예에 따르면,
- <28> 상기 고정요소는 상기 베이스에 상기 도전성 테이프를 기계적으로 고정하는 고정부재, 접착제, 용접부위 중의 어느 하나이다.
- <29> 본 발명의 또 다른 예시적 실시예에 따르면,
- <30> 상기 캐소드를 지지하는 베이스와 캐소드를 상기 베이스에 고정하는 고정부재는 상보적 결합구조를 가진다. 본 발명의 또 다른 예시적 실시예에 따르면, 상기 베이스에는 상기 전자방출물질 층에 대응하는 돌출부가 마련되며, 상기 고정부재는 상기 돌출부가 끼워지는 테두리 형상을 가진다.
- <31> 본 발명의 예시적 실시예에 따른 전자방출원의 제조방법은,

- <32> 판상 템플릿에 전자방출물질 층을 형성하는 단계;
- <33> 상기 템플릿의 전자방출물질 층을 판상 캐소드로 전사하여 고정(Fixing)하는 단계; 그리고
- <34> 상기 전자방출물질 막의 전자방출물질을 상기 캐소드에 대해 일으켜 세우는(erecting) 표면처리 단계; 를 포함한다.
- <35> 본 발명의 다른 예시적 실시예에 따른 전자방출원의 제조방법에 따르면,
- <36> 상기 판상 템플릿은 다수의 공공부를 가지는 여과 템플릿이며, 상기 전자방출물질 막의 형성은 전자방출물질이 분산된 현탁액의 도포 및 건조 단계를 포함한다.
- <37> 또한, 상기 표면처리 단계는 상기 전자방출물질과 접촉력을 가지는 부재(electing member)로 가압한 후 이를 분리시킴으로써 상기 전자방출물질이 캐소드에 대해 세워지도록 하며, 구체적인 실시예에 따르면, 상기 부재는 접착성 테이프 또는 롤러이다.
- <38> 본 발명의 또 다른 예시적 실시예에 따른 전자방출원의 제조방법은, 상기 캐소드를 캐소드 베이스에 고정하는 캐소드 고정 단계를 더 포함하며, 구체적인 실시예에 따르면 캐소드 고정 단계는 상기 고정 단계와 표면처리 단계의 사이에 실시될 수 있다.
- <39> 본 발명의 또 다른 구체적이고 예시적인 실시예에 따르면, 상기 현탁액은 CNT가 분산된 용매 및 계면활성제를 포함한다.
- <40> 본 발명의 예시적 실시예에 따른 디스플레이는;
- <41> 기관의 상면에 고정되는 캐소드;
- <42> 상기 캐소드의 상면에 형성되는 침상 전자방출물질 층;
- <43> 상기 전자방출물질 층을 상기 캐소드에 고정하는 접착층;
- <44> 상기 기관에 이격되어 있는 전면판;
- <45> 상기 전자방출물질 층에 마주 대하는 상기 전면판의 내면에 형성되는 애노드;
- <46> 상기 애노드의 표면에 형성되는 형광체층;
- <47> 상기 캐소드와 형광체층의 사이에 위치하여 전자방출물질 층으로부터 전자를 추출하는 그리드; 그리고, 상기 캐소드 위에 상기 전자방출물질 층이 위치하는 관통공을 가지는 절연층을 구비한다.
- <48> 본 발명의 다른 예시적 실시예에 따르면, 상기 캐소드는 상기 기관에 대해 캐소드의 하부에 마련되는 접착층에 의해 고정된다.
- <49> 본 발명의 또 다른 예시적 실시예에 따르면, 상기 전자방출물질 층을 캐소드에 고정하는 접착층이 전자방출물질 층 하부에만 형성된다.
- <50> 본 발명의 또 다른 실시예에 따르면, 상기 캐소드의 양면에 상기 전자방출물질 층을 접착하는 접착층과 캐소드를 기관에 고정하는 접착층이 공히 마련된다.

효 과

<51> 본 발명은 여러 종류의 침상 전자방출물질, 즉 일정한 길이를 가지는 튜브 또는 로드 형태의 전자방출물질, 예를 들어 CNT 분말을 현탁액 필터링법을 이용하여 잘 분산된 CNT 콜로이드 현탁액을 제조하고, 이들을 미세구멍을 가진 여과 템플릿 위에 현탁액을 공급한 후, 이를 여과 건조시켜 전계 전자방출에 최적화된 밀도의 CNT 층을 형성한다. 현탁액에 분산된 CNT는 매우 균일하게 분산되어 있고, 따라서 이를 이용해 템플릿에 형성되는 CNT 층 역시 균일한 분포의 CNT를 가진다. 그리고 CNT 층을 접착층이 형성된 캐소드에 전사시킴으로써 캐소드에 안정적으로 고정된 CNT 층을 형성한다. 그리고 후속되는 CNT 층의 표면처리를 통해 CNT를 캐소드에 대해 일으켜 세워 수직 정렬함으로써 전자방출에 기여하는 CNT의 수를 획기적으로 증대시킨다. 이러한 본 발명은 고온이 아닌 저온 또는 상온의 상태에서 캐소드에 대한 CNT 층의 형성이 가능하므로 종래의 고온처리에 의해 겪었던 문제점을 가지지 않는다. 따라서 본 발명에 따른 전자방출원은 구조적으로 매우 안정되면서도 높고 고른 분포의 전자방출이 가능하다.

<52> 이러한 본 발명은 전계 전자방출 특성에 나쁜 영향을 주는 전도성 유기/무기물, 바인더 및 고분자 페이스트를 사용하지 않고 복잡한 공정 없이 상온에서 간단히 제조할 수 있어 대면적화가 용이하다. 특히 대면적의 전자방출면적을 얻기 용이하기 때문에 예를 들어 디스플레이 장치에서 하나의 화소에 하나의 CNT 층을 가지게 할 수도 있다.

<53> 또한, 현탁액을 이용해 CNT 층을 형성하므로 현탁액 중의 CNT 농도의 조절에 의해 CNT 층의 밀도 조절이 용이하고 따라서 목적하는 최적의 전계 전자방출원 밀도 구현이 가능하다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

<54> 이하 첨부된 도면을 참조하면서, 본 발명의 예시적 실시예들에 따른 전자방출원, 이를 이용하는 디스플레이 및 이의 제조방법을 상세히 설명한다.

<55> 도 1은 본 발명의 예시적 실시예에 따른 단일 전자방출원의 개략적 구조를 보이는 사시도이며, 도 2는 그 단면도이다.

<56> 본 발명은 침상(針狀) 전자방출물질(needle-shaped electron emission material)을 이용한다. 침상 전자방출물질에는 속이 빈 나노튜브, 손이 채워진 나노 로드 등이 있으며, 그 대표적인 재료는 탄소이며, 그 외에 금속 물질에 의해 제조될 수도 있다. 이하의 실시예의 설명에서는 침상 전자방출물질의 대표적인 물질인 CNT(carbon nanotube)을 중심으로 설명된다. 그러나 침상으로서 전자방출이 가능 모든 물질이 적용될 수 있으며, 따라서 침상 전자방출물질의 특정한 예에 본 발명이 제한되지 않는다.

<57> 도 1과 도 2를 참조하면, 전자방출원(10)은 CNT 층(13)이 접착층(12)에 의해 고정되는 관상 캐소드(11)와 이를 지지하는 캐소드 베이스(14)를 구비한다. 캐소드(11)는 베이스(14)에 대해 링 형 고정부재(15)를 구비한다. 고정부재(15)는 베이스(14)의 돌출부(14a)에 역시 끼움 상태로 결합하여 캐소드(11)의 스킵트 부분(11a)을 압착 고정한다. 상기 관상 캐소드(11)는 베이스(14)와는 별개로 제조된 관상 도전재료로 제조되며, 그 표면에 접착층(12)이 형성되어 CNT 층(13)의 각 CNT가 접착층(12)에 접촉하는 하단부에 의해 강하게 부착된다. CNT층(13)은 실질적으로 순수 CNT로 이루어지며, 이는 CNT 페이스트를 이용해 제조되는 종래 CNT 구조에 비해 안정적이며 신뢰도가 높다. 또한, 구조적으로 관상 캐소드(11)에 CNT 층(13)이 형성된 상태에서 전자방출원(10)의 지지구조물인 베이스(14)에 고정되므로 제조가 용이하다. 특히 이러한 구조는 고온 공정을 요구하지 않으며 따라서 고온 공정에 따른 경제적 부담이 불이익이 없다. 특히 유기물을 포함할 수 있는 접착층이 CNT 와 혼재하지 않고, 그 하부에만 마련되므로 전자에 충돌될 가능성이 매우 적고, 따라서 전자 충돌 등에 의한 유기 가스의 발생이 일어나지 않는다.

<58> 본 발명의 다른 예시적 실시예에 따르면, 도 3에 도시된 바와 같이, 상기 관상 캐소드(11)는 그 저면에 별도의 접착층(12a)이 형성되어 있으므로 이 접착층에 의해 베이스(14)에 대해 확고히 고정될 수 있다. 캐소드(11)와 CNT 층(13) 사이의 접착층(12) 즉 CNT를 고정하는 접착층(12)은 역시 상기 관상 캐소드(11) 자체의 표면에 형성되는 접착물질에 의해 제공될 수 있다. 따라서, 상기 관상 캐소드(11)는 양면에 접착층(12, 12a)이 도포된 상태, 양면 접착 테이프의 형태로 제조된 후 본 발명의 전자방출원(10)의 소재로 적용될 수 있다. 상기 CNT를 캐소드(11)에 고정하는 상부의 접착층(12)은 CNT 층(13)의 하부에만 형성될 수도 있고, 다른 실시예에 따르면, 캐소드(11)의 상면 전체에 형성될 수도 있다. 도 1에서는 CNT 층(13)의 하부에만 접착층(12)이 형성된 실시예를 도시한다.

<59> 위의 실시예의 설명에서 상기 캐소드(11)를 베이스(14)에 대해 고정하는 고정부재(15)는 선택적인 것으로서 베이스(14)와 고정부재(15)는 여하한 상보적인 결합 구조(complimentarily engaged structure), 즉 양자가 하나로 결합하여 그 사이의 캐소드(11)를 확고히 고정할 수 있는 어떠한 구조도 적용이 가능하다. 예를 들어 상기 돌출부(14a)는 도 4에 도시된 바와 같이 사각형, 마름모형, 삼각형, 오각형 등의 다각형, 타원형, 별, 알파벳, 한글, 숫자 모양 등 다양한 문자, 도형 등의 형태를 가질 수 있고, 이에 고정부재(15)는 돌출부(14a)와 이 맞춤(치합, engaged) 될 수 있는 상응하는 형태(corresponding formation)를 가질 수 있다.

<60> 한편, 상기 고정부재를 이용하지 않고, 도 5a와 도 5b에 도시된 바와 같이 CNT 층(113)이 접착층(112)에 의해 그 표면에 고정된 캐소드(111)를 캐소드 베이스(114)에 직접 용접할 수 있다. 도 5a, 5b의 실시예의 경우, 캐소드(111)가 밴드형태를 가지고 그리고 캐소드 베이스(114)는 경사진 측면을 가지는 돌출부(114a)를 포함한다. 이것은 캐소드(111)에 CNT 층을 먼저 형성한 후 캐소드(111)의 양측 단 부분을 잡아당겨 적절한 인장력을 부가한 상태에서 캐소드 베이스(114)의 돌출부(114a)에 용접된 것이다. 도면에서 111a는 용접 점을 나타내는 것으로 이와 같이 점 형태의 용접 점 또는 일정한 길이를 가지는 용접부를 가질 수 있다. 본 실시예는 도 1, 2에 도시된

바와 같은 고정 부재(15) 없이 직접 고정되는 형태를 예시하는 것으로 본 발명의 기술적 범위를 제한하지 않는다.

- <61> 도 6a 및 7a는 또 다른 실시예에 따른 전자방출원을 나타낸 것이며, 도 6b, 도 7b는 도 6a, 6b에 도시된 전자방출원의 단면 구조를 보인다.
- <62> 도 6a, 6b에 도시된 전자방출원은 도 5a, 5b에 도시된 실시예의 전자방출원과 유사한 구조로서 캐소드 베이스(124)의 돌출부(124a)는 상부가 만곡된 곡면을 가지며 이 부분을 캐소드(121)가 만곡되게 감싸고 있다. 캐소드(121)가 밴드형태를 가지고 그리고 캐소드 베이스(124)는 만곡된 측면을 가지는 돌출부(124a)를 포함한다. 이것은 캐소드(121)에 CNT 층(123)을 접착층(122)에 의해 고정된 후 캐소드(121)의 양측 단 부분을 잡아당겨 적절한 인장력을 부가한 상태에서 캐소드 베이스(124)의 돌출부(124a)의 하부 측에 용접부(121a)에 의해 고정된다.
- <63> 도 7a, 7b에 도시된 전자방출원은 캐소드 베이스(134)의 돌출부(134a)가 상단부에 만곡된 면이 형성되어 있는 원기둥형으로 되어 있다. 돌출부(134a)에 대응하는 부분의 캐소드(131) 상의 CNT 층(133)이 위치한다. CNT 층(133)은 역시 접착층(132)에 의해 캐소드(131)에 고정된다.
- <64> 캐소드(131)의 하단 둘레의 스커트(131a)는 고정부재(135)에 의해 돌출부(134a)에 강하게 눌러 있는 상태이다. 캐소드(131)는 알루미늄과 같이 연신이 잘되는 재료로 형성하는 것이 만곡된 상단부를 가지는 돌출부(134a)에 잘 밀착시킬 수 있으며, 변형량이 가장 많은 스커트(131a)에 주름진 부분(131b)을 포함할 수 있다.
- <65> 도 8은 본 발명의 또 다른 실시예에 따른 전자방출원을 나타내는 것으로서 캐소드(141)가 평판 상의 캐소드 베이스(144)에 용접된 형태를 가진다. 즉, 캐소드(141)는 원반 형태이며 그 중앙 부분에 CNT 층(143)이 형성되어 있고, 그 둘레의 스커트 부분(141a)이 캐소드 베이스(144)의 상면에 용접된다. 도면에서 141b는 용접부분을 나타낸다.
- <66> 전술한 실시예들에 있어서, 상기 캐소드(111, 141)는 비록 용접에 의해 캐소드 베이스(114, 144)에 고정되지만 그 하부에 접착층이 마련되어 보다 확고하고 안정된 고정을 도모할 수 있다.
- <67> 이러한 단일 전자방출원은 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, 고효율 마이크로 웨이브용 전자 소스 등이 있다.
- <68> 위의 구조에서, 상기 캐소드(11, 111, 121, 131, 141)는 도전체로서 적절히 조절된 전기적 저항(electrical resistance)을 가짐으로써 캐소드(11, 111, 121, 131, 141)의 표면에 고정된 CNT 층(13, 113, 123, 133, 143)에 전체적으로 고른 전류 공급이 가능하게 되고 따라서 CNT 층(13, 113, 123, 133, 143) 전체적으로 균일한 전자방출이 가능하게 된다.
- <69> 이하, 본 발명의 단일 전자방출원의 제조방법에 따른 예시적 실시예를 살펴본다.
- <70> 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. 보다 고른 분산을 위해 초음파 처리하는 것이 바람직하다. 여과지는 현탁액을 여과하여 그 표면에 CNT만 남기게 되는데, CNT 현탁액을 건조시키고 CNT만 소정 패턴으로 잔류시켜 관상 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 dichlorobenzene 중의 어느 하나이다.
- <71> 그리고 상기 계면활성제는 sodium dodecylbenzene sulfonate(NaDDBS $C_{12}H_{25}C_6H_4SO_3Na$), sodium butylbenzene sulfonate (NaBBS $C_4H_9C_6H_4SO_3Na$), sodium benzoate($C_6H_5CO_2Na$), sodium dodecyl sulfate (SDS; $CH_3(CH_2)_{11}OSO_3Na$), Triton X-100 (TX100; $C_8H_{17}C_6H_4(OCH_2CH_2)_n-OH$; n 10), dodecyltrimethylammonium bromide (DTAB; $CH_3(CH_2)_{11}N(CH_3)_3Br$), 아라비아 고무(Arabic Gum) 중의 어느 하나이다.
- <72> 도 9a에 도시된 바와 같이, 여과지(filter) 등으로 된 여과 템플릿(21)에 상기 현탁액을 소정 패턴으로 도포한 후 이를 건조시켜 CNT 막(13')을 형성한다. 현탁액의 도포 영역은 전자방출원의 캐소드의 형태, 예를 들어 도 4에 도시된 다양한 형태의 돌출부의 형상에 대응하며, 응용분야의 요구되는 캐소드의 형태에 따라 다양한 변화가 가능하다. 여기에서, 현탁액의 용매와 계면활성제 및 CNT의 비율 또는 농도를 제어함으로써 CNT 밀도를 자

유로이 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.

- <73> 도 9b에 도시된 바와 같이, 양면에 접착층(12, 12a)이 마련된 캐소드(11)를 준비한다. 실제 공정 중에는 하층 접착층(12a)은 이물질의 부착을 방지하는 이형지에 의해 보호될 것이며, 도면에는 도시되어 있지 않다. 캐소드(11)는 도전성 재료로서 도전성 직물(conductive fabric), 금속판 등이 적용될 수 있다. 상기 접착층(12, 12a)은 도전성을 가지는 것으로 도전성 입자, 예를 들어 개질 된 니켈(modified nickel)과 고분자 수지가 혼합된 재료로 형성될 수 있다. 구체적으로 캐소드(11)는 알루미늄 호일(Aluminum Foil, 두께: 0.01 ~ 0.04mm), 구리나 니켈 균으로 제조된 도전성 시트(Conductive Sheet, 두께: 0.01 ~ 0.04mm), 도전성 패브릭(Conductive Fabric, 두께: 0.01 ~ 0.20mm)으로 형성된다. 즉, 상기 캐소드(11)는 알루미늄, 구리, 니켈 중의 어느 하나를 함유하는 도전성 시트(Conductive Sheet) 및 도전성 패브릭(Conductive Fabric) 중의 어느 하나로 형성될 수 있다.
- <74> 상기 접착층(12, 12a)은 니켈, 카본 안료 등의 도전성 파우더와 아크릴 에스테르 폴리올 혼성중합체(Acrylic Ester Polyol Copolymer)등의 접착수지와 혼합물로서, 바람직하게는 전체 접촉 저항이 $0.1 \Omega/25\text{mm}^2$ 미만이고 허용 온도범위가 $-30^\circ\text{C} \sim 105^\circ\text{C}$ 인 도전성 테이프이다.
- <75> 도 9c에 도시된 바와 같이, 상기 템플리트(21) 상의 CNT 막(13')을 상기 캐소드(11)의 일측 접착층(12)에 소정 압력으로 접촉시킨 후 이를 분리시켜 템플리트(21)의 CNT 막(13')을 캐소드(11)측에 전자방출을 위한 CNT 막(13)을 형성한다.
- <76> 도 9d의 과정은 캐소드(11)에 무질서하게 배치되어 있는 CNT 층의 CNT 들을 수직으로 정렬하는 CNT 층의 표면처리 방법을 도시한다. 도 9d의 (a)에 도시된 바와 같이 접착성을 가진 테이프(22)를 캐소드(11) 상의 CNT 층(13)에 접촉시킨 후 이를 들어올려서 떼어낸다. 이와 같이 하면, CNT 층(13)에서 표면에 노출된 CNT가 테이프(22)의 접착성에 의해 캐소드(11)에 대해 수직인 방향으로 정렬되게 된다. 즉, 테이프(22)를 이용해 CNT를 캐소드(11)에 대해 일으켜 세운다. 이러한 테이프(22)를 이용하는 방법 외에, 도 9d의 (b)에 도시된 바와 같이 표면에 접착성을 가진 롤러(23)를 상기 CNT 층(13)의 표면을 소정 압력으로 굴림으로써 CNT를 캐소드(11)에 대해 일으켜 세워 수직 방향으로 정렬시킬 수 있다. 이와 같은 수직 정렬 과정에서 캐소드(11) 표면의 접착층(12)에 약하게 고정된 CNT를 이로부터 분리되어 제거될 것이나, CNT 대부분은 강한 접착성에 의해 그 하단부가 캐소드(11)에 고정되어 있으므로 그 상단 부분이 위 방향으로 들리는 형태로 수직정렬될 것이다.
- <77> 도 9e는 상기 캐소드(11)를 캐소드 베이스(14)에 결합시키는 것을 도시한다. 돌출부(14a)를 가지는 캐소드 베이스(14)를 준비한 후, 이 위에 상기 캐소드(11)를 얹어 놓는다. 이때에 캐소드(11) 상의 CNT 막(13)은 돌출부(14a)의 상면에 위치하도록 한다. 그리고 이와 같은 상태에서 상기 돌출부(14a)에 대응하는 결합공(15a)을 가지는 고정부재(15)를 준비한다. 도 9c~9e에서는 캐소드(11) 및 이 양면의 접착층(12, 12a)이 매우 두껍게 표현되었으나, 이는 이해를 돕기 위해 과장한 것이다.
- <78> 도 9f에 도시된 바와 같이 상기 고정부재(15)를 상기 돌출부(14a)에 결합하여, 상기 캐소드(11)를 캐소드 베이스(14)에 고정한다. 상기 고정부재(15)는 CNT 막 주변의 스커트 부분(11a)을 돌출부(14a)에 대해 고정한다. 이러한 과정을 통해 목적하는 단일 전자방출원(10)을 얻는다. 도 9f에는 캐소드(11) 양면의 접착층(12, 12a)이 의도적으로 도시되지 않았다.
- <79> 위에서 설명된 전자방출원(10)의 제조과정은 본 발명의 예시적 실시예에 따른 것으로서 다양한 형태로의 변형이 가능하다. 예를 들어 상기 CNT의 수직 정렬을 위한 CNT 층(13)의 표면처리 과정은 캐소드(11)가 캐소드 베이스(14)에 고정된 상태에서 진행될 수도 있다. 즉, 도 9c의 과정 이후에 도 9e 및 도 9f의 과정을 수행한 후 최종적으로 도 9d의 (a), (b)에 도시된 바와 같은 접착성 테이프(22)나 롤러(23) 등에 의해 표면처리를 진행하여 CNT 수직 정렬 과정을 수행할 수 있다. 그러나 본 발명은 위와 같은 CNT의 특정 표면처리에 의한 수직 정렬 방법에 제한되지 않고, 통상의 기술범위 내에서 다양한 방법으로 수행될 수 있다.
- <80> 본 발명의 특징으로 캐소드가 별도의 판상 도전체로서 그 표면에 CNT 막이 접착층에 의해 고정된 상태에서 캐소드 베이스에 고정되는 점이다. 즉, 종래에는 캐소드가 기판 등에 이미 고정된 상태에서 CNT 등이 성장 또는 고정되는 것이나, 본 발명은 기판이나 캐소드를 지지하는 캐소드 베이스와 결합되기 전의 상태에서 판상 캐소드에

CNT 막이 형성되는 것이다. 전술한 실시예에서 캐소드 베이스는 일반적인 전자방출원의 기관 등에 해당할 수 있다. 본 발명에 따른 전자방출원은 CNT가 그 하부의 집착층에 의해 캐소드에 고정되어 있는 점에 특징이 있는데, 이는 기존의 페이스에 의한 전자방출원, 즉 CNT와 페이스가 혼재하는 형태의 전자방출원과는 다른 구조적 특징을 가진다.

<81> 한편, 도 5a, 5b 및 도 6에 도시된 형태의 전자방출원의 제조는 도 9a 내지 도 9f의 과정을 이해함으로써 용이하게 이루어낼 수 있을 것이다.

<82> 도 10a, 10b는 표면처리되기 전/후의 CNT 층을 보이는 SEM 이미지 및 발광 패턴 이미지이다. 도 10a에 도시된 바와 같이, CNT 층을 표면처리를 하기 전에는 CNT들 대부분이 네트워크 형태로 얽혀서 누워있는 형상을 하고 있고 그 일부가 듬성듬성 수직으로 배열되어 있다. 이들의 전계 전자방출 균일성을 조사하기 위해 전계방출 발광 패턴 실험을 하였다. 전계 전자방출 발광패턴 실험은 ITO(Indium Tin Oxide)가 코팅된 투명 글라스에 형광체가 도포된 애노드와, 표면처리되지 않은 CNT 층을 이용한 캐소드로 구성된 2 전극 구조가 테스트 되었다. 이때 애노드와 캐소드 간의 거리는 400 μ m이었다. 발광 패턴 이미지(도 10a의 우상단의 이미지)를 살펴보면 전면 발광이 아닌 부분 발광이 관측되었다. 이러한 부분 발광은 SEM 이미지에서 관측된 바와 같이 CNT의 대부분이 누워있는 상태이어서 전계 전자방출에 기여하는 CNT 개수가 적기 때문이다. 그러나 도 10b에 도시된 바와 같이, 표면처리를 하여 수직정렬하면, 수평으로 누워있던 CNT들이 균일한 길이로 수직 방향으로 정렬되어 있음을 SEM 관측으로 확인할 수 있다. 발광패턴 이미지를 살펴보면 부분 발광이 아닌 전면 발광이 이루어지고 있음을 알 수 있다. 이것은 SEM 측정에서 볼 수 있듯이 CNT들이 대부분 수직 정렬되어 전계를 인가하였을 때 수직 정렬된 CNT 팁 끝에 전계가 집중되어 전계 전자방출이 쉽게 되므로 전체적으로 균일한 발광패턴을 보임을 확인할 수 있다.

<83> 도 11은 CNT 층의 표면처리 전, 후의 CNT 전자방출원의 전류밀도(The current density, J(A/cm²)) 대 전계(The applied electric field, F(V/ μ m)) 비교 데이터 그래프이다. 전계 전자방출 실험은 스테인리스 스틸 금속판인 애노드와, 표면처리 전, 후의 CNT 전계 전자방출원인 캐소드로 구성된 2 전극 구조체에서 실시 하였고, 두 전극 사이의 거리는 400 μ m이며, 전자방출 면적은 0.19625cm²이다. 진공 레벨은 2 * 10⁻⁷ torr이며, 인가 전압은 0V에서 3500 V이다. CNT 전계 전자방출원으로 사용된 CNT 분말은 Thin-MWCNT로 평균 직경이 약 7nm이다. CNT 콜로이드 현탁액의 농도는 20mg/l에서 실시하였다. 표면처리 전과 후의 0.1 μ A/cm²의 전류 밀도를 얻는데 필요한 턴-온 전계는 각각 1.24 V/ μ m와 0.88 V/ μ m이고 10 mA/cm²의 최대 전류 밀도를 얻는데 필요한 전계는 각각 2.70 V/ μ m와 1.98 V/ μ m이다. 표면처리 전보다 표면 돌출 처리 후 낮은 전계에서 높은 전계 전자방출 특성을 보여줌을 확인할 수 있다. 또한, 전도성 테이프가 된 캐소드와 CNT 층 사이에 접착력이 좋아서 높은 전계에서도 안정된 전계 전자방출을 보여준다. 도 11에 삽입된 그래프는 접착 테이프로 표면처리 전과 후의 CNT 전계 전자방출원의 전류밀도 대 전계 곡선 데이터에 일치하는 파울러 노드하임 플롯(Fowler-Nordheim plot)이다. 전계방출은 대개 파울러 노드하임 이론을 따르는데 $J = a(E_{10c}^2/\phi)\exp(-b\phi^{3/2}/E_{10c})$ 로 나타낸다. (a, b는 상수, ϕ 는 일함수(ev), E_{10c}은 CNT 전계 전자방출원 팁 끝에 걸리는 전계로 E_{10c} = βF (β : field enhancement factor 전계강화인자), F=V/d(V: 양극과 캐소드 사이에 걸리는 전압, d: 양극과 캐소드 사이의 거리)로 표현된다. 따라서 높은 전류밀도(J)를 얻기 위해서는 CNT 전계 전자방출원의 팁 끝에 전계(E_{10c})가 최대가 되고 일함수가 최소가 되면 작은 인가 전계에서 높은 방출 전류밀도를 얻을 수 있다. 하지만, CNT 전계 전자방출원의 팁 끝에 전계(E_{10c})를 크게 걸면 CNT 팁 끝이 열화 되고 변형되어 전계방출 특성이 저하되므로 효율적이지 않다. CNT 전자방출원의 형상을 변화시키는 방법이 가장 효과적인데 이와 관련되는 것이 전계강화인자 β 로서 이것은 애노드와 캐소드 사이에 인가되는 전계(F)와 CNT 전계 전자방출원의 팁 끝에 걸리는 전계(E_{10c})의 비례 상수이다. β 는 CNT 전계 전자방출원의 형상에 관계 있으므로 종횡비가 크면 β 가 크고 따라서 애노드와 캐소드 사이에 인가 전계(F)가 동일하더라도 CNT 전계 전자방출원의 팁 끝에 큰 전계(E_{10c})가 걸려 전계방출 특성이 좋게 된다. 파울러 노드하임 플롯에서 저전계 영역에서 기울기가 수직으로 나타나는데 이것은 전계 방출에 의한 전계 전자방출특성을 나타내고 기울기 값을 구해 β 값을 구할 수 있다. 표면 돌출 처리 전과 후의 β 값은 각각 2338과 3337로서 표면 돌출 처리 전에 수평으로 누워있던 CNT들이 표면 돌출 처리 후에 수직으로 정렬됨으로써 β 값이 향상되었음을 알 수 있고 이로 인하여 전계방출 특성이 좋아졌음을 확인할 수 있다.

<84> 도 12는 CNT 현탁액의 농도별로 형성된 CNT 전계 전자방출원의 표면 돌출 처리 시행 후의 전류밀도 대 전계 비교 데이터 그래프이다. 낮은 CNT 현탁액의 농도(1.25mg/l)를 가진 샘플에서부터 순차적으로 농도를 높여 중간 CNT 현탁액의 농도(20mg/l)를 가진 샘플까지의 측정결과는 낮은 전계에서 턴-온 전계와 최대 전류 밀도를 얻었

고, CNT 현탁액의 농도(40, 80mg/l)를 점점 높인 샘플의 측정결과는 턴-온 전계와 최대 전류 밀도를 얻는데 필요한 전계의 세기가 중간 CNT 콜로이드 현탁액의 농도(20mg/l)와 거의 같아져서 포화됨을 알 수 있다. 중간 CNT 콜로이드 현탁액의 농도(20mg/l)에서 뛰어난 전계 전자방출 특성을 보였고, 이것은 본 발명에서 최적화된 CNT 전계 전자방출 밀도를 쉽게 제어할 수 있음을 나타낸다. 도 12에 삽입된 그래프는 CNT 현탁액의 농도에 따른 표면 돌출 처리 후의 전류밀도 대 전계 곡선 데이터에 일치하는 파울러 노드하임 플롯이다. 낮은 CNT 콜로이드 현탁액의 농도(1.25mg/l)를 가진 샘플에서부터 순차적으로 농도를 높여 중간 CNT 현탁액의 농도(20mg/l)를 가진 샘플까지 β 값이 점점 좋아지다가, CNT 콜로이드 현탁액의 농도(40, 80mg/l)를 점점 높인 샘플의 β 값은 중간 CNT 콜로이드 현탁액의 농도(20mg/l)와 거의 같아져서 포화됨을 알 수 있다. 상기와 같이 CNT 농도 조절을 통해 최적화된 전계 전자방출원 밀도를 구현할 수 있고 이에 따라 최대 전계 방출 특성을 얻을 수 있다.

<85> 도 13은 도 10에서 보여준 비교 데이터를 CNT 콜로이드 현탁액의 농도에 따른 턴-온 전계, 문턱 전계, 최대 전계와 전계강화인자(β) 값을 비교해 보이는 그래프이다.

<86> 도 14a, 14b, 14c는 발광면적을 달리하는 3개의 샘플의 밝기 차이를 보여주는 광학 사진이다.

<87> 도 14a는 CNT 막의 직경이 5mm(0.19625cm^2), 도 14b는 10mm(0.785cm^2) 그리고, 도 14c는 20mm (3.14cm^2)이다. 전자방출원의 기본적인 형태는 도 1에 도시된 구조의 것으로서, ITO(Indium Tin Oxide)가 코팅된 투명 글라스에 형광체가 도포 된 애노드, 애노드와 캐소드 간의 간격은 $400\mu\text{m}$, 진공레벨은 2×10^{-7} torr, 그리고 인가 전압은 0V 에 3500V 이다. 도 14a, 14b, 14c를 통해서 매우 만족스러운 발광, 즉 발광면 전체적으로 매우 고른 휘도를 나타내고 있고 발광 면적이 커지더라도 매우 강한 발광이 일어남을 알 수 있다.

<88> 도 15는 CNT의 종류별 전자방출 안정성을 테스트한 결과를 보이는데, DWCNT에 비해 MWCNT가 보다 안정적임을 알 수 있다.

<89> 상기와 같은 단일 전자방출원을 응용함으로써 디스플레이 장치에 적용이 가능하다. 디스플레이 장치는 일반적으로 X-Y 매트릭스 상태에서 전기적 어드레싱이 가능한 화소를 가지는데, 캐소드는 다수 나란한 스트라이프 상태로 배치될 것이며, 따라서 각 캐소드는 화면의 어느 한 방향을 포괄하는 길이를 가지며, 그 표면에 각 화소에 대응하는 CNT 층을 구비할 것이다.

<90> 도 16은 디스플레이 장치의 기관(30) 상에 배치된 본 발명에 따른 캐소드(31)의 배열을 보이는 평면도이며, 도 17은 도 16의 A-A 선 단면도이다. 캐소드(31)의 표면에는 디스플레이 장치의 화소 간의 간격에 대응하는 간격을 두고 CNT 층(32)이 형성되어 있다. 상기 캐소드(31)는 도전성 또는 전기적 저항성을 가지는 물질로 형성되는 것으로 별도로 제작된 후 용접 또는 접착층(31b)에 의해 기관(30)에 고정된다. 그리고 상기 CNT 층(32) 역시 그 하부의 접착층(31a)에 의해 캐소드(31) 상면에 고정되어 있다. 상기 CNT 층(32)을 고정하는 접착층(31a)은 도 16에 도시된 바와 같이 캐소드(31) 상면 전체에 형성될 수도 있으나, 다른 실시예에 따르면 CNT 층(32) 하부에만 존재할 수 있다.

<91> 도 18은 본 발명의 예시적 실시예에 따른 디스플레이 장치의 구조를 개략적으로 도시하는 단면도이다.

<92> 도 18을 참조하면, 배면판인 기관(30)의 상면에 캐소드(31)가 접착층(31b)에 의해 부착되어 있다. 상기 접착층(31b)은 기관(30)에 캐소드(31)를 고정하기 위한 선택적 요소이며, 접착층(31b)을 이용하지 않는 경우 전술한 단일 전자방출 소스의 실시예에서 처럼 캐소드(31)가 용접이나 기타 접합법에 의해 고정될 수 있다. 상기 캐소드(31)의 상면에는 CNT 층(32)이 형성되어 있는데, 이는 그 하부의 접착층(31a)에 의해 고정된다. 상기 캐소드(31)는 기관(30)과는 별도의 과정을 제조되는 것으로 상기와 같은 접착층이나 기타 다른 수단에 의해 기관(30)에 고정되는 것이다. 상기 캐소드(31)에 대한 CNT 층(32)의 제조는 전술한 제조방법을 응용할 수 있다. 한편, 상기 캐소드(31) 위에는 상기 CNT 층(32)이 위치하는 관통공을 가지는 절연층(40)이 마련되고 절연층(40)의 위에는 전자의 추출을 위한 그리드(41)가 마련된다. 한편, 그리드(41) 위에는 별도로 제작된 후 하나로 결합된 전면판 구조체가 마련된다. 전면판 구조체는 전면판(50)과 그 내면에 형성되는 애노드(51)를 구비한다. 그리고 애노드(51)의 표면에는 형광체층(52)이 형성되어 있다.

<93> 상기 캐소드(31) 위의 CNT층(32)의 제조는 CNT 현탁액을 이용하게 되는데, 밴드 상의 캐소드(31)에 다수의 CNT 층(32)이 마련되므로 하나의 캐소드(31)에 대응하는 형태의 여과 템플릿의 다수의 영역에 CNT 현탁액을 도포할 필요가 있다. 이를 위하여 캐소드에 대해 인쇄 방법 또는 마스크를 이용하여 주어진 영역에만 CNT 현탁액을 공급할 수 있다.

<94> 즉, 도 19a에 도시된 바와 같이 노즐을 이용해 밴드 형태의 여과 템플릿(60)에 CNT 현탁액을 공급할 수 있다.

이와 같이 현탁액을 공급한 후, 전술한 실시예에서와 같이 건조 과정을 거친 후 캐소드로 전사함으로써 도 16, 17, 및 18에 도시된 바와 같은 형태의 CNT 층(32)을 가지는 캐소드(31)를 얻을 수 있다. 그리고 다른 방법으로서, 도 19b에 도시된 바와 같이 일시에 현탁액을 공급하는 방법으로서 CNT 층에 대응하는 관통공을 가지는 마스크(80)를 여과 템플리트(60) 위에 얹은 상태에서 현탁액을 공급함으로써 빠른 시간 내에 여과 템플리트(60)의 주어진 영역에 CNT 현탁액(32")을 공급할 수 있다. 이 경우 마스크(80)에 현탁액이 접촉된 상태이므로 건조 전 분리하게 되면 현탁액이 마스크(80)에 묻어나므로 템플리트(60) 상에 완전한 형태의 CNT 층을 형성할 수 없으므로, 적절히 또는 완전 건조된 CNT 층(32')을 이 형성된 후 마스크(80)를 여과 템플리트(60)로 부터 분리하는 것이 바람직하다. 이와 같이 템플리트(60) 상에 다수의 CNT 층이 형성된 후 전술한 바와 같은 방법에 의해 캐소드에 전사한다.

<95> 전술한 바와 같이 본 발명에 따르면, 현탁액 필터링법을 사용하여 형성된 CNT 박막을 접착력이 강한 전도성 테이프를 이용하여 쉽게 전사가 가능하고 또한, 상기 CNT 박막과 상기 전도성 테이프 상호 간의 접촉강도가 매우 우수하기 때문에 간단한 표면 후처리 공정을 통하여 상기 CNT 박막의 전계 전자방출 특성을 향상할 수 있고, 높은 전계에서도 전계 전자방출 동안 CNT 박막의 탈착 없이 안정적이고 신뢰성 있는 전계 전자방출 특성을 얻을 수 있다. 또한, 균일하게 분산된 CNT 콜로이드 현탁액의 농도를 조절함으로써 상기 CNT 박막의 활성 전자방출 사이트 밀도를 쉽게 할 수 있고, 아울러 상기 방법을 사용하면 균일한 특성을 갖는 CNT 박막을 대면적으로 간단하게 제작하는 것이 가능하여 대면적 CNT 전계 전자방출원을 제작할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- <96> 도 1은 본 발명의 예시적 실시예에 따른 단일 전자방출원의 개략적 구조를 보이는 사시도이다.
- <97> 도 2는 도 1에 도시된 전자방출원의 단면도이다.
- <98> 도 3은 본 발명에 따른 전자방출원에서, 캐소드의 적층 구조를 보이는 단면도이다.
- <99> 도 4는 본 발명에 따른 전자방출원에서, 캐소드를 지지하는 캐소드 베이스의 다양한 변형예를 보인다.
- <100> 도 5a는 본 발명의 다른 예시적 실시예에 따른 전자방출원의 사시도이다.
- <101> 도 5b는 도 5a에 도시된 본 발명에 따른 전자방출원의 측면도이다.
- <102> 도 6a는 본 발명의 또 다른 예시적 실시예에 따른 전자방출원의 사시도이다.
- <103> 도 6b는 도 6a에 도시된 본 발명에 따른 전자방출원의 측면도이다.
- <104> 도 7a는 본 발명의 다른 예시적 실시예에 따른 전자방출원의 사시도이다.
- <105> 도 7b는 도 7a에 도시된 본 발명에 따른 전자방출원의 측면도이다.
- <106> 도 8은 본 발명의 또 다른 예시적 실시예에 따른 전자방출원의 사시도이다.
- <107> 도 9a내지 도 9f는 본 발명의 예시적 실시예에 따른 전자방출원의 제조방법을 보이는 공정도이다.
- <108> 도 10a 및 10b는 SEM 이미지로서, 도 10a는 표면처리되지 않은 CNT 층을 보이며, 도 10b는 표면처리된 CNT층을 보인다.
- <109> 도 11은 CNT 층의 표면처리 전과 후의 전자방출원의 전류밀도(The current density, $J(A/cm^2)$) 대 전계(The applied electric field, $F(V/\mu m)$) 비교 데이터 그래프이다.
- <110> 도 12는 CNT 현탁액의 농도별로 형성된 CNT 전계 전자방출원의 표면 돌출 처리 시행 후의 전류밀도 대 전계 비교해 보이는 그래프이다.
- <111> 도 13은 도 11에 도시된 비교 데이터를 CNT 콜로이드 현탁액의 농도에 따른 턴-온 전계, 문턱 전계, 최대 전계와 전계강화인자(β) 값의 비교 해석 그래프이다.
- <112> 도 14a, 14b, 14c는 본 발명에 따라 제조된 것으로, 발광면적을 달리하는 3개의 샘플의 밝기 차이를 보여주는 광학 사진이다.
- <113> 도 15는 CNT의 종류별 전자방출 안정성을 테스트한 결과를 보인다.
- <114> 도 16은 본 발명에 예시적 실시예에 따른 디스플레이 장치의 캐소드 배열을 보이는 평면도이다.

<115> 도 17은 도 16의 A-A' 선 단면도이다.

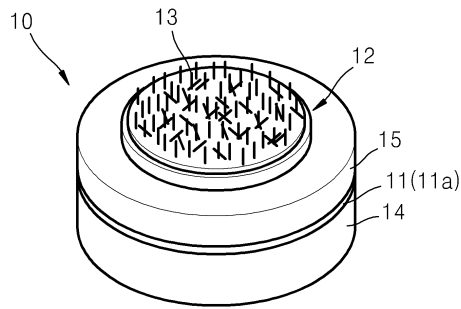
<116> 도 18은 본 발명의 예시적 실시예에 따른 디스플레이 장치의 구조를 개략적으로 도시하는 단면도이다.

<117> 도 19a는 본 발명의 예시적 실시예에 따른 디스플레이의 캐소드 제조방법을 보인다.

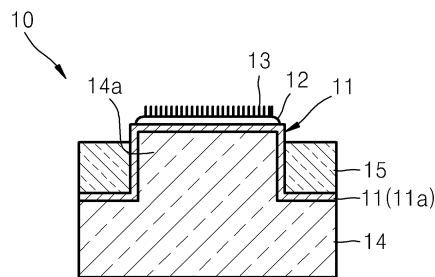
<118> 도 19b는 본 발명의 다른 예시적 실시예에 따른 디스플레이의 캐소드 제조방법을 보인다.

도면

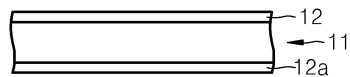
도면1



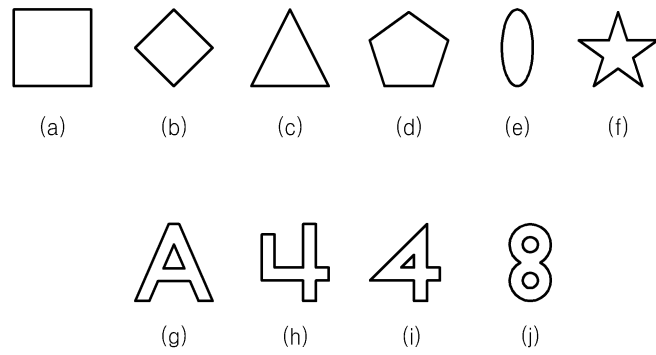
도면2



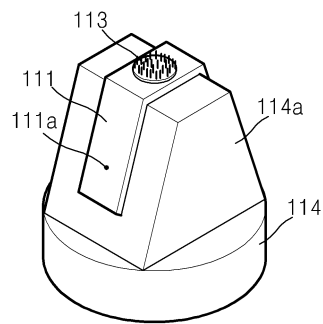
도면3



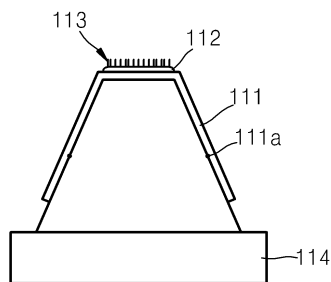
도면4



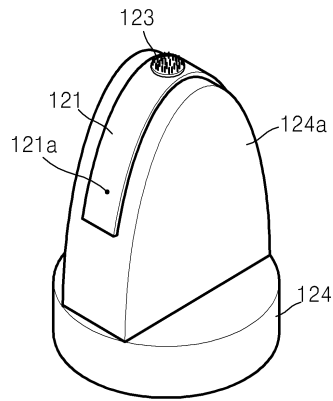
도면5a



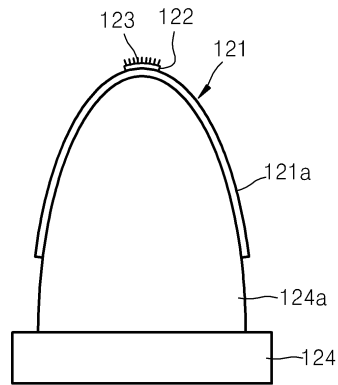
도면5b



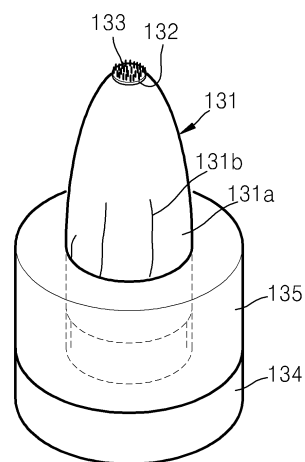
도면6a



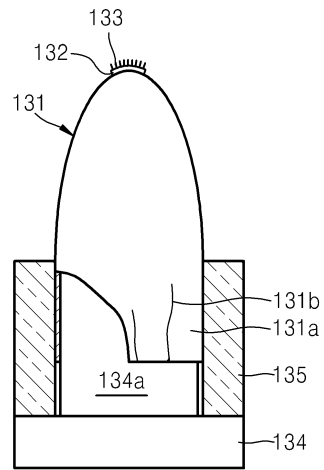
도면6b



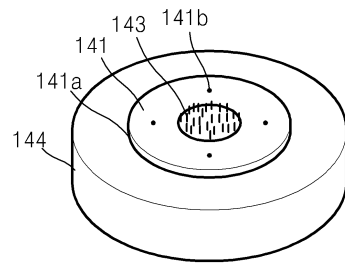
도면7a



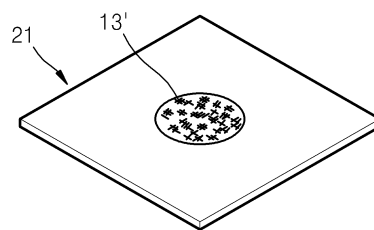
도면7b



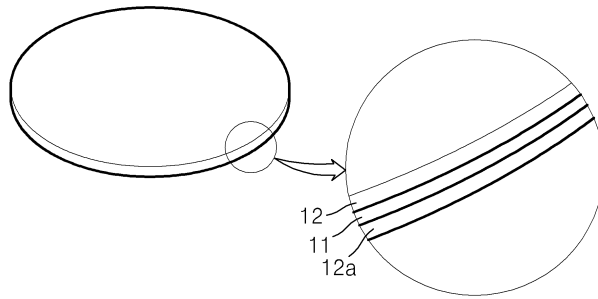
도면8



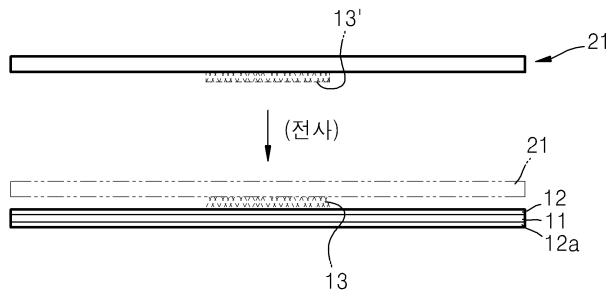
도면9a



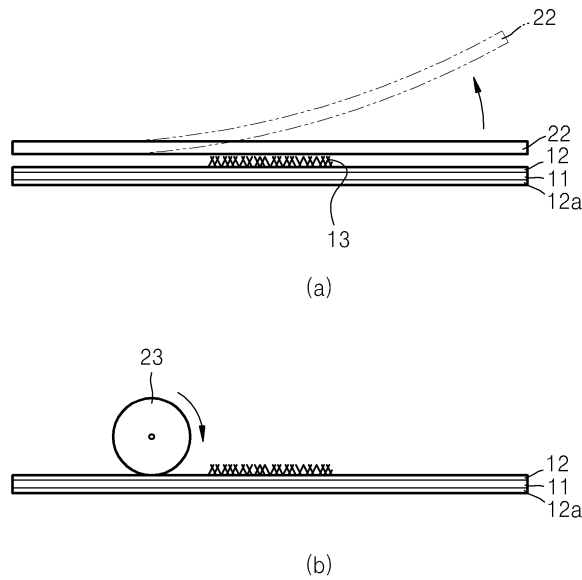
도면9b



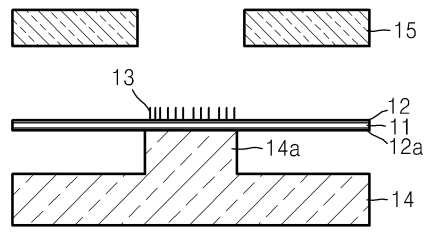
도면9c



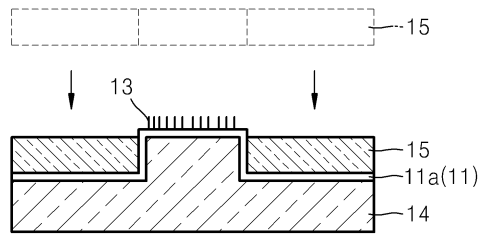
도면9d



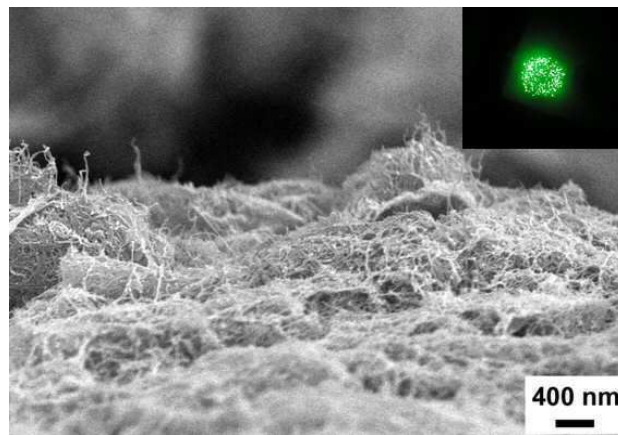
도면9e



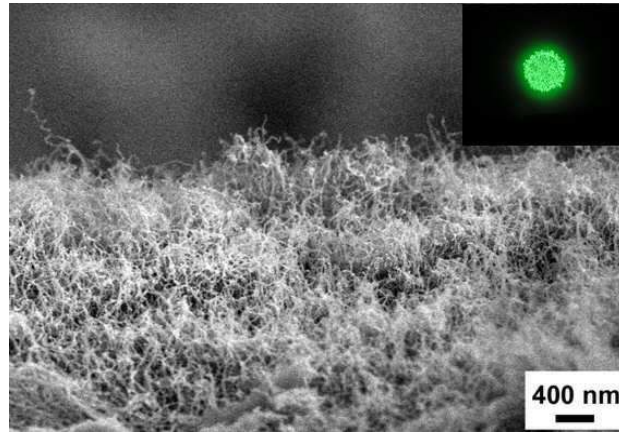
도면9f



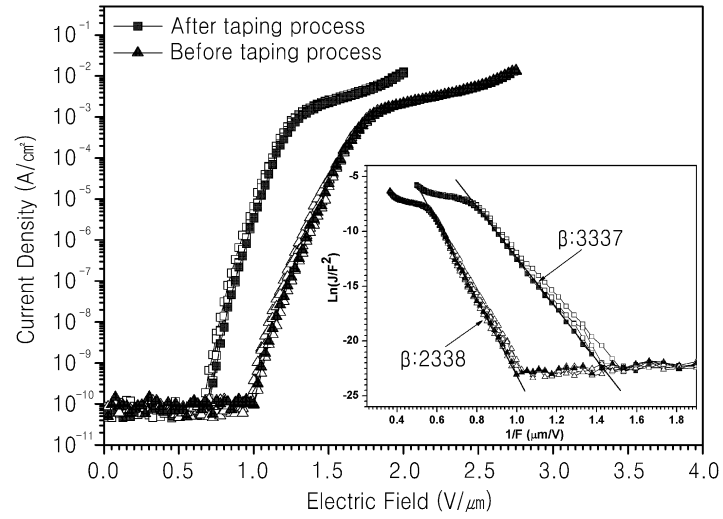
도면10a



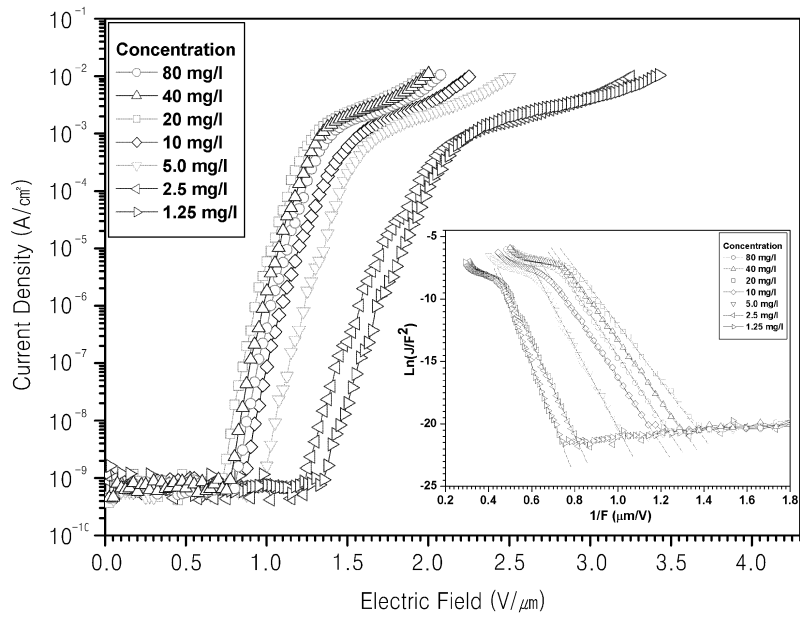
도면10b



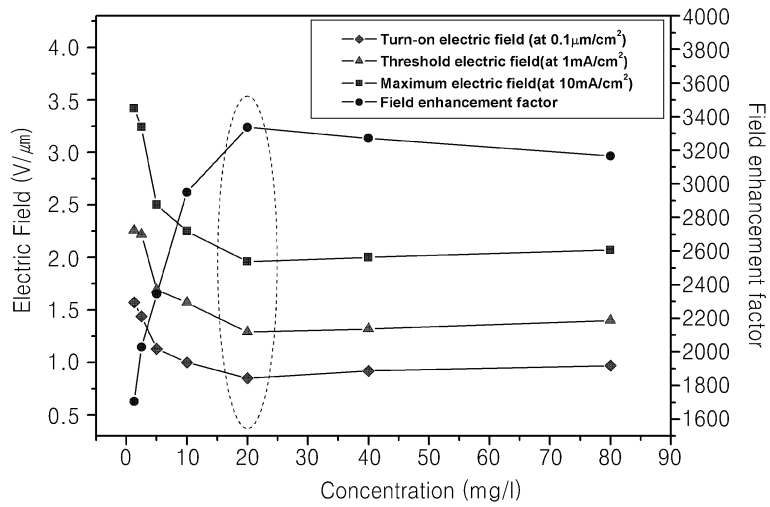
도면11



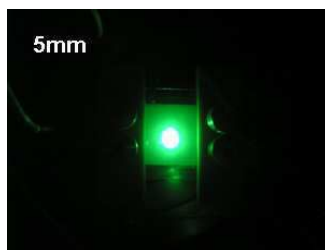
도면12



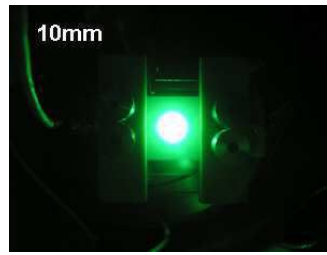
도면13



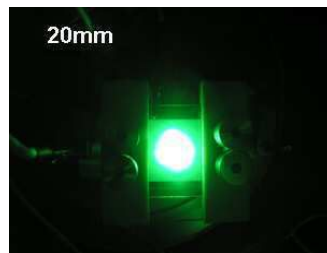
도면14a



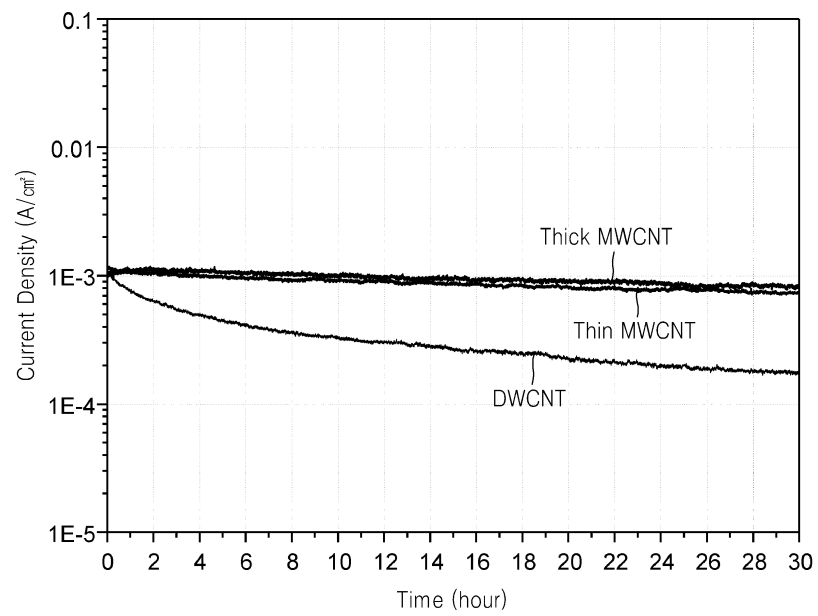
도면14b



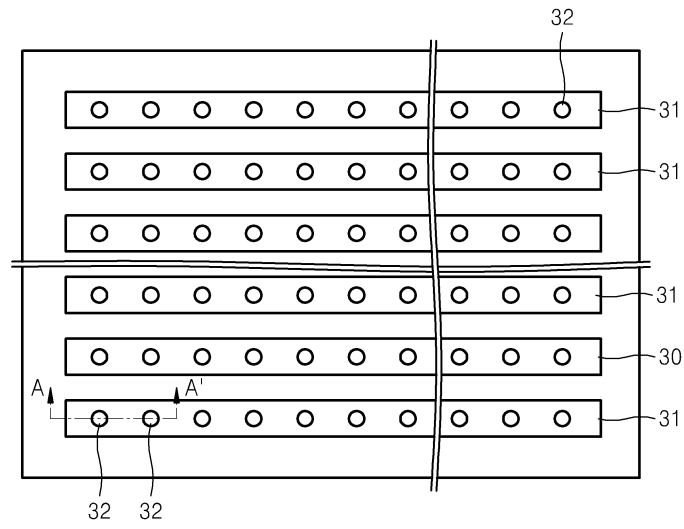
도면14c



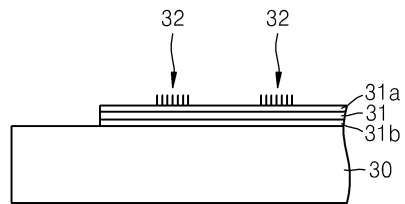
도면15



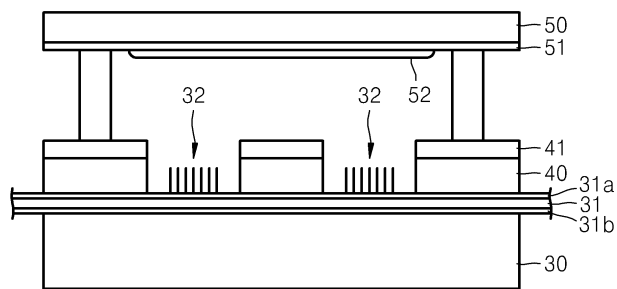
도면16



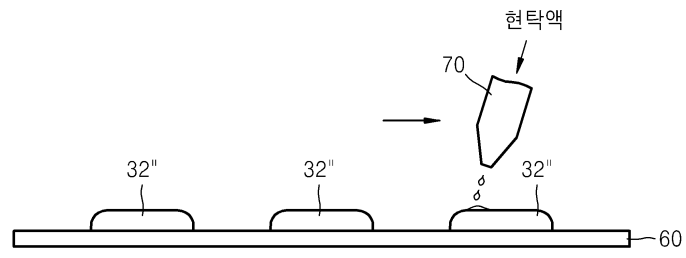
도면17



도면18



도면19a



도면19b

