



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1815665 B

(45) 授权公告日 2011.07.06

(21) 申请号 200510131579.6

(22) 申请日 2005.11.15

(30) 优先权数据

10-2004-0092993 2004.11.15 KR

(73) 专利权人 三星 SDI 株式会社

地址 韩国京畿道

(72) 发明人 南仲祐 柳美爱

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

司 72001

代理人 范赤 王景朝

(56) 对比文件

US 2004/0150311 A1, 2004.08.05, 全文.

US 2002/0006489 A1, 2002.01.17, 全文.

US 2003/0006684 A1, 2003.01.09, 全文.

审查员 赵致民

(51) Int. Cl.

H01J 1/30(2006.01)

H01J 29/04(2006.01)

C01B 31/00(2006.01)

C01B 31/02(2006.01)

B82B 1/00(2006.01)

B82B 3/00(2006.01)

H01J 9/02(2006.01)

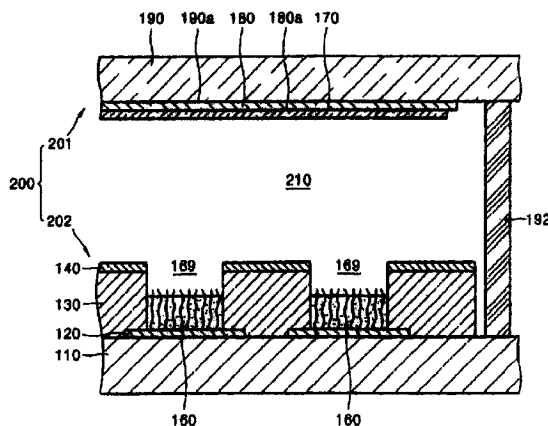
权利要求书 1 页 说明书 6 页 附图 4 页

(54) 发明名称

碳纳米管、电子发射源、电子发射装置和其制造方法

(57) 摘要

碳纳米管、电子发射源、电子发射装置和其制造方法本发明提供了一种 X 射线衍射的半峰全宽是 0.6 或更低的碳纳米管、包括该碳纳米管的电子发射源和包括该电子发射源的电子发射装置。



1. 一种碳纳米管,具有 0.5481 至 0.6 的 X 射线衍射的半峰全宽。
2. 根据权利要求 1 的碳纳米管,其中该碳纳米管在 X 射线衍射分析中具有 26.5 到 65 的 2θ 范围。
3. 根据权利要求 1 的碳纳米管,其中根据选自放电、激光沉积、蒸发、热化学气相沉积和等离子体增强化学气相沉积的方法来形成该碳纳米管。
4. 根据权利要求 3 的碳纳米管,其中由使用氢气的电弧放电来制造该碳纳米管。
5. 一种电子发射源,包括权利要求 1 的碳纳米管。
6. 根据权利要求 5 的电子发射源,其中通过在基底上直接生长碳纳米管或通过将该含有该碳纳米管的浆料组合物涂覆到基底上来形成该电子发射源。
7. 一种电子发射装置,包括:
 - 基底;
 - 设置在基底上的阴极;和
 - 电子发射源,该电子发射源与形成在基底上的阴极相连,并且包括 X 射线衍射的半峰全宽为 0.5481 至 0.6 的碳纳米管。
8. 一种制造电子发射装置的方法,包括
 - 制备用于电子发射源形成的组合物,该组合物包括 X 射线衍射的半峰全宽为 0.5481 至 0.6 的碳纳米管和载体;
 - 将该组合物印刷到基底上;
 - 烧结印刷的组合物;和
 - 激活烧结的印刷组合物以获得电子发射源。

碳纳米管、电子发射源、电子发射装置和其制造方法

[0001] 相关专利申请的相互参考

[0002] 本申请要求 2004 年 11 月 15 日在韩国知识产权局提交的韩国专利申请 No. 10-2004-0092993 的优先权,在此引用其作为参考,如同在此进行了充分阐述一样。

[0003] 技术领域

[0004] 本发明涉及一种碳纳米管、包括该碳纳米管的电子发射源以及包括该电子发射源的电子发射装置。尤其是,本发明涉及一种 X 射线衍射的半峰全宽 (FWHM) 是 0.6 或更小的碳纳米管、包括该碳纳米管的电子发射源和包括该电子发射源的电子发射装置。

[0005] 背景技术

[0006] 电子发射装置是通过发光来产生图像的显示器,发光是通过在电场下使阳极板的荧光层中的荧光剂与阴极的电子发射源发出的电子相碰撞产生的,该电场是给阳极和阴极施加电压时产生的。

[0007] 碳基材料,包括具有优良电子电导率的碳纳米管 (CNT),具有例如优良的场增强效应、低功函数、优良的场发射性能、低驱动电压和在大面积上进行装置制作的性能。因此,碳基材料是用于电子发射装置的优良电子发射源。

[0008] 韩国专利待审公开 No. 2001-0056153 公开了一种包括碳纳米管薄膜的场发射显示器及其制造方法。该场发射显示器具有阴极阵列结构,包括在阴极板的基底上形成的由金属制成的发射电子的阴极、绝缘层和用作发射体电极的碳纳米管薄膜,以及在该绝缘层上形成的门电极,其中绝缘层和用作发射体电极的碳纳米管薄膜交替形成在阴极上。

[0009] 日本专利待审公开 No. 平 15-288833 公开了一种用于形成碳纤维的催化剂和其制备方法、电子发射装置、电子发射源和图像形成设备。该电子发射装置包括多个含碳纤维的薄膜。该含碳纤维的薄膜在大约 514.5nm 的激光波长处表现出下面的拉曼散射光强分布特性:第一峰出现在大约 1355 ± 10 (Kaiser) 的拉曼频移范围内,第二峰出现在大约 1580 ± 10 (Kaiser) 的拉曼频移范围内,第一峰处的 FWHM (FWHM1) 与第二峰处的 FWHM (FWHM2) 具有近似于 $FWHM1/FWHM2 \leq 1.2$ 的关系。

[0010] 然而,目前可利用的电子发射装置,包括上述电子发射装置,碳纳米管不具有充分的晶体结构和 I-V 特性 (电流 - 电压特性:在施加的电压或电场 ($V/\mu m$) 下测量的电流或电流密度 ($\mu A/cm^2$) 的特性)。因此,应该开发具有高结晶度和改进了的 I-V 特性的碳纳米管。

发明内容

[0011] 本发明提供了一种具有高结晶度和优良 I-V 特性的碳纳米管、包括该碳纳米管的电子发射源和包括该电子发射源的电子发射装置。本发明还提供了一种制造该电子发射装置的方法。

[0012] 本发明的其它特征将在下面的说明书中进行阐述,并将在某种程度上从说明书中变得显而易见,或者可以通过本发明的实施来获知。

[0013] 本发明公开了一种 X 射线衍射的半峰全宽是 0.6 或更小的碳纳米管。

[0014] 本发明还公开了一种包括基底、形成在该基底上的阴极和电子发射源的电子发射装置,该电子发射源与形成在基底上的阴极电连接并且包括 X 射线衍射的半峰全宽是 0.6 或更小的碳纳米管。

[0015] 应该理解的是,无论前面的概括性描述还是下面的详细描述都是代表性的和解释性的,旨在提供对权利要求中的本发明的进一步解释。

附图说明

[0016] 包含附图以提供对本发明进一步的理解,并将附图包括在说明书中构成说明书的一部分,附图解释本发明的实施方案并与说明书一起用来解释本发明的原理。

[0017] 图 1 是图解根据本发明实施方案电子发射装置的横截面图。

[0018] 图 2A、2B 和 2C 图解根据本发明实施方案(图 2A)的碳纳米管和常规碳纳米管(图 2B 和 2C)的 X 射线衍射数据。

[0019] 图 3 是图解包括根据本发明实施方案的碳纳米管的电子发射源和包括常规碳纳米管的电子发射源的电流密度与电压的关系的图。

[0020] 图 4 是图解用放电的方法生产根据本发明实施方案的碳纳米管的放电设备结构的示意图。

具体实施方式

[0021] 现在下面将参考附图对本发明进行更加充分的描述,在附图中示出了本发明的优选实施方案。然而,本发明可以以许多不同的方式进行实施,并且不应该将本发明理解为限制于在此所阐述的实施方案中。

[0022] 本发明提供了一种 X 射线衍射的半峰全宽(FWHM)小于或等于 0.6 的碳纳米管。

[0023] 在 X 射线衍射分析中,术语“半峰全宽(FWHM)”指在最大峰值强度一半处的峰宽。当在具有基本上正常分布的钟形峰处,FWHM 轮廓表现出优良的结晶度时,峰宽在相同的 2θ 位置处看起来狭窄。用 FWHM 轮廓来确定晶体结构的均匀性。这样,能够用 FWHM 分析来确定结晶的程度。

[0024] 通常,随着碳纳米管结晶度的增加,碳纳米管变得更加坚固并且寿命增加,由此改进显示器的可靠性。碳纳米管的 I-V 特性表明了电子发射特性。具有优良 I-V 特性的碳纳米管表现出低电压驱动和高亮度特性。当低电压驱动显示器时,可以使用具有低驱动电压的驱动集成电路,这降低了成本和能量消耗。

[0025] 本发明提供了一种具有小于或等于 0.6 的 X 射线衍射的 FWHM 的碳纳米管。

[0026] 根据本发明的一个实施方案,碳纳米管基于 X 射线衍射分析具有从大约 26.5 到 65 的 2θ 范围。优选的是,在每个 2θ 位置处的 FWHM 小于或等于 0.6。当 FWHM 大于 0.6 时,结晶度可能变差并且电子发射特性可能降低。

[0027] 可以通过各种方法,包括放电、激光沉积、蒸发、热化学气相沉积和等离子体增强化学气相沉积来合成碳纳米管。优选的是,通过使用氢气的电弧放电来合成碳纳米管。本发明的碳纳米管可以通过下述的方法来形成。

[0028] 可以提供用于碳纳米管生长的催化金属。例如,该催化金属可以由钴、镍、铁或其合金来形成。例如,可以通过热沉积、电子束沉积或溅射在例如玻璃、石英、硅或三氧化二铝

(Al₂O₃) 的基底上将催化金属沉积到几到几百纳米的厚度。可以对形成的催化金属薄膜进行蚀刻以形成彼此分离的纳米级催化金属粒子。可以使用氨气、氢气、氢化物气体等作为蚀刻气体。蚀刻气体使催化金属薄膜的蚀刻沿着基底的晶界进行以形成彼此分离的高强度、均匀的纳米级催化金属粒子。

[0029] 根据本发明的另一个实施方案,使用沸石载体来提供催化金属。可以通过真空注入方法或离子交换方法将催化金属与沸石载体相结合。使用沸石载体制成的催化剂的例子包括 Co/Y 催化剂、Co/ZSM-5 催化剂和 Fe/Y 催化剂。例如,使用沸石载体进行催化剂的合成可以使用钴或铁的乙酸盐溶液来进行,最终的钴或铁含量可以是大约 2.5 重量%。

[0030] 例如,如上所述,在提供了用于碳纳米管生长的催化金属后,由催化金属来生长碳纳米管。碳供给气体可以是 C₁₋₃ 烃气体,例如乙炔、乙烯、乙烷、丙烯、丙烷或甲烷气体。通常在大约 700 到 800°C 的温度下生长碳纳米管。可以给碳供给气体提供输运气体,例如氢气或氩气,或者稀释气体,例如氢化物气体来调整碳纳米管的生长速率和时间。

[0031] 应该理解的是,合成碳纳米管的方法不限于上面描述的方法。

[0032] 根据上述方法制成的碳纳米管包括大量各种类型的杂质,这降低了电子发射源电子发射性能。因此,在上面讨论的合成方法之前可以进行杂质去除工艺,例如净化方法。净化方法可以从各种方法中选择,例如超声波清洗、离心法、化学沉淀法、过滤法和色谱分离法。

[0033] 本发明的一个实施方案提供了一种包括碳纳米管的电子发射源,在碳纳米管中 X 射线衍射的 FWHM 小于或等于 0.6 或更小。

[0034] 可以用例如化学气相沉积的方法通过在基底上直接生长碳纳米管或者用含碳纳米管的浆料组合物通过涂浆料的方法 (paste method) 来制备电子发射源。涂浆料的方法在批量生产和制作成本方面优于化学气相沉积方法。

[0035] 对于用涂浆料方法制作电子发射源,电子发射源可以包括一种或更多种胶粘剂组分和胶粘剂组分的烧结产物。胶粘剂组分增强碳纳米管与基底之间的粘附。无机胶粘剂组分可以包括玻璃粉、硅烷和水玻璃。有机胶粘剂组分可以包括纤维素树脂、丙烯酸树脂和乙烯基树脂,纤维素树脂例如是乙基纤维素和硝基纤维素,丙烯酸树脂例如是聚酯丙烯酸酯、环氧丙烯酸酯和氨基甲酸乙酯丙烯酸酯。具有低熔点的金属也可以用作胶粘剂组分。

[0036] 根据本发明的另一个实施方案,提供了一种包括基底、形成在基底上的阴极和电子发射源电子发射装置,电子发射源与该阴极相连并且包括 X 射线衍射的 FWHM 小于或等于 0.6 的碳纳米管。

[0037] 图 1 是图示根据本发明实施方案具有三极管结构的电子发射装置的部分横截面图。

[0038] 参考图 1,电子发射装置 200 包括上极板 201 和下极板 202。上极板 201 包括上基底 190、形成在上基底 190 下表面 190a 上的阳极 180 和形成在阳极 180 下表面 180a 上的荧光层 170。

[0039] 下极板 202 包括下基底 110,阴极 120、门电极 140、绝缘层 130、电子发射空穴 169 和电子发射源 160,下基底 110 基本平行于上基底 190 设置并与上基底 190 隔开预定的距离以限定内部空间,阴极 120 按照基本上成条带形的图案设置在下基底 110 上,门电极 140 按照与阴极 120 相交的基本上成条带形的图案设置,绝缘层 130 设置在门电极 140 和阴极

120 之间,电子发射空穴 169 由绝缘层 130 和门电极 140 来限定,电子发射源 160 设置在电子发射空穴 169 中低于门电极 140 并与阴极 120 电连接。

[0040] 上极板 201 和下极板 202 保持在低于大气压的低真空压力下。在上极板 201 和下极板 202 之间设置定位件 192 以支撑上极板 201 和下极板 202 并限定发射空间 210。

[0041] 阳极 180 提供使从电子发射源 160 发出的电子加速并在高速下与荧光层 170 碰撞所需的高电压。当受电子激发时,荧光层 170 在从高能级跃迁到低能级时发出可见光。对于产生彩色图像的电子发射装置,在多个发射空间 210 的每一个 210 中,将一起构成单元像素的红荧光层、绿荧光层和蓝荧光层设置在阳极 180 的下表面 180a 上。

[0042] 门电极 140 使电子很容易地从电子发射源 160 发射出去。绝缘层 130 限定了电子发射空穴 169 并使电子发射源 160 与门电极 140 绝缘。

[0043] 在电场下发出电子的电子发射源 160 是包括 X 射线衍射的 FWHM 小于或等于 0.6 的碳纳米管的电子发射源。

[0044] 根据本发明的另一个实施方案,提供了一种制造电子发射装置的方法,包括制备用于电子发射源形成的组合物,该组合物具有 X 射线衍射的 FWHM 小于或等于 0.6 的碳纳米管和载体 (vehicle);印刷用于电子发射源形成的组合物;烧结用于电子发射源形成的组合物;和激活形成的烧结产物。

[0045] 下面描述根据本发明的实施方案制造电子发射装置的方法。

[0046] 制备包括碳纳米管和载体的用于电子发射源形成的组合物。

[0047] 碳纳米管对于电子发射很重要。如上所述,可以使用 X 射线衍射的 FWHM 小于或等于 0.6 的碳纳米管。可以以大约 0.1 到 30 重量%,并且优选大约 5 到 20 重量%的含量使用碳纳米管。

[0048] 载体调整用于电子发射源形成的组合物的粘度和可印刷性。载体包括聚合物组分或有机溶剂组分。

[0049] 载体中的聚合物组分可以包括但不限于纤维素树脂、丙烯酸树脂以及乙烯基树脂,纤维素树脂例如是乙基纤维素和硝基纤维素,丙烯酸树脂例如是聚酯丙烯酸酯、环氧丙烯酸酯和氨基甲酸乙酯丙烯酸酯。基于用于电子发射源形成的组合物的总重量,可以以大约 5 到 60 重量%的含量使用聚合物组分。

[0050] 载体中的有机溶剂组分可以包括但不限于二甘醇一丁醚乙酸酯 (BCA)、松油醇 (TP)、甲苯、texanol 和二甘醇一丁醚 (BC)。基于用于电子发射源形成的组合物的总重量,可以以大约 40 到 80 重量%的含量使用有机溶剂组分。

[0051] 用于电子发射源形成的组合物可以包括胶粘剂组分以改进碳纳米管与基底之间的粘附。胶粘剂组分可以是无机胶粘剂组分、有机胶粘剂组分和具有低熔点的金属中选择的一种或更多种。

[0052] 用于电子发射源形成的组合物还可以包括填料、光敏树脂、粘度调节剂、分辨率增强剂等。填料改进可能不充分地附着到基底上的碳纳米管的导电性并且可以是银、铝、钼等。光敏树脂用来按照为电子发射源形成所准备的区域来印刷用于电子发射源形成的组合物。

[0053] 用于电子发射源形成的组合物还可以包括光敏单体、光敏引发剂、光敏树脂、非光敏聚合物、分散剂、消泡剂等,光敏树脂例如是聚酯丙烯酸酯,非光敏聚合物例如是纤维素、

丙烯酸酯和乙烯基聚合物。

[0054] 光敏单体可以用作图案分辨增强剂,并且可以包括可热分解丙烯酸酯单体、二苯甲酮单体、苯乙酮单体或噻吨酮单体。可以以大约 3 到 40 重量%的含量使用光敏单体。

[0055] 光敏引发剂可以是一种常规的光敏引发剂技术,并且可以以大约 0.05 到 10 重量%的含量使用光敏引发剂。

[0056] 具有上述组成的用于电子发射源形成的组合物可以具有大约 5,000 到 50,000cps 的粘度。

[0057] 后将这样制备的用于电子发射源形成的组合物印刷在基底上。术语“基底”指用于电子发射源形成的基底,可以是常规的基底。

[0058] 印刷方法根据用于电子发射源形成的组合物中存在或不存在光敏树脂而有所不同。当用于电子发射源形成的组合物包括光敏树脂时,不需要形成光刻胶图案。也就是,根据电子发射源的所需图案将具有光敏树脂的用于电子发射源形成的组合物印刷涂覆在基底上、进行曝光和显影。当用于电子发射源形成的组合物中不包括光敏树脂时,需要使用光刻胶薄膜图案的光刻工艺。也就是,在用光刻胶薄膜形成光刻胶薄膜图案后,用光刻胶薄膜图案来印刷用于电子发射源形成的组合物。

[0059] 然后将印刷的用于电子发射源形成的组合物进行烧结以改进碳纳米管和基底之间的粘附。此外,可以通过熔化和固化胶粘剂组分的至少一部分来提高耐久性的强化作用以及降低除气。根据载体蒸发的温度和时间以及用于电子发射源形成的组合物中胶粘剂组分的烧结来确定烧结温度。通常,可以在大约 350 到 500°C,并且优选大约 450°C 的温度下进行烧结。当烧结温度低于 350°C 时,载体的挥发可能不充分。当烧结温度高于 500°C 时,可能损坏碳纳米管。

[0060] 然后激活形成的烧结产物以形成电子发射源。例如,激活可以通过用可以通过加热形成薄膜的含聚酰亚胺聚合物表面处理剂涂覆形成的烧结产物,然后进行加热并将加热所形成的薄膜进行层离来进行。可选择的是,可以通过辊压工艺进行激活,例如在驱动源驱动的压辊表面上形成粘附部分,然后在预定压力下用该压辊压制形成的烧结产物。通过激活,可以使碳纳米管暴露于电子发射源的表面上或者可以调整碳纳米管从而使其垂直对准。

[0061] 下面用实施例描述本发明的实施方案。然而,应理解的是,提供下面的实施例仅用来进行例证。

[0062] 碳纳米管的制备

[0063] 用放电方法制备根据本发明一个实施方案的碳纳米管。图 4 示意性地图示了执行放电方法的放电装置的结构。根据该放电方法,用两个石墨或金属棒作为阴极 41 和阳极 42。在该两个电极之间施加直流电源以在该两个电极之间产生放电。

[0064] 由放电产生的大量电子移动到阳极 42 并与阳极 42 相碰撞。当电子与阳极 42 相碰撞时,碳壳层与阳极 42 分离并聚集到保持在低温的阴极 41 的表面上以制备碳纳米管。

[0065] 电子发射源的形成

[0066] 实施例 1

[0067] 将如上述制备的碳纳米管、玻璃粉、乙基纤维素、甲基丙烯酸和二甘醇一丁醚乙酸酯混合起来以制备具有 25,000cps 粘度的用于电子发射源制备的组合物,在该碳纳米管中

FWHM 是 0.5481 (见图 2A 的 X-射线衍射数据)。将该组合物涂覆在基底上,然后使用图案掩模和平行曝光设备进行曝光,该平行曝光设备具有大约 $2,000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 的曝光能量。通过喷射对曝光产物进行显影然后在大约 450°C 下进行烧结以获得电子发射源。

[0068] 比较例 1

[0069] 以与实施例 1 相同的方式形成电子发射源,除了使用具有 0.7188 的 FWHM (见图 2B 的 X-射线衍射数据) 的碳纳米管。

[0070] 比较例 2

[0071] 以与实施例 1 相同的方式形成电子发射源,除了使用具有 1.1028 的 FWHM (见图 2C 的 X-射线衍射数据) 的碳纳米管。

[0072] 电流密度测量

[0073] 测量实施例 1、比较例 1 和 2 的电子发射源的电流密度,在图 3 中示出了测量结果。如图 3 所示,根据本发明实施方案电子发射源的电流密度梯度比根据比较例电子发射源的电流密度梯度升降急剧。

[0074] 电子发射装置的制作

[0075] 制备下极板。在下极板上按照基本上成条带形的图案形成由透明氧化铟锡 (ITO) 材料制成的阴极。然后在阴极上丝网印刷聚酰亚胺绝缘材料以形成绝缘层。在绝缘层上丝网印刷含有导电材料,例如银 (Ag)、铜 (Cu) 和铝 (Al) 的浆料以形成门电极。然后蚀刻门电极和绝缘层从而暴露阴极的表面以限定电子发射空穴。通过光刻术将门电极图案化为基本上成条带形的形状以与阴极电极图案相交。

[0076] 然后将用于电子发射源形成的浆料涂覆在电子发射空穴中以形成电子发射源,用于电子发射源形成的浆料具有 X 射线衍射的 FWHM 小于或等于 0.6 的碳纳米管和载体。烧结所形成的结构然后进行激活以形成电子发射装置。

[0077] 根据上述本发明的实施方案,提供了一种 X 射线衍射的 FWHM 小于或等于 0.6、并且具有高结晶度和优良 I-V 特性的碳纳米管。使用包括上述碳纳米管的电子发射源使得能够生产比常规电子发射源亮度高和寿命长的电子发射装置。

[0078] 在不偏离本发明精神和范围的条件下,可以在本发明中进行各种修改和变化,这对本领域技术人员来说是显而易见的。因此,本发明旨在覆盖本发明的修改和变化,只要它们在附加权利要求和其等效物的范围内。

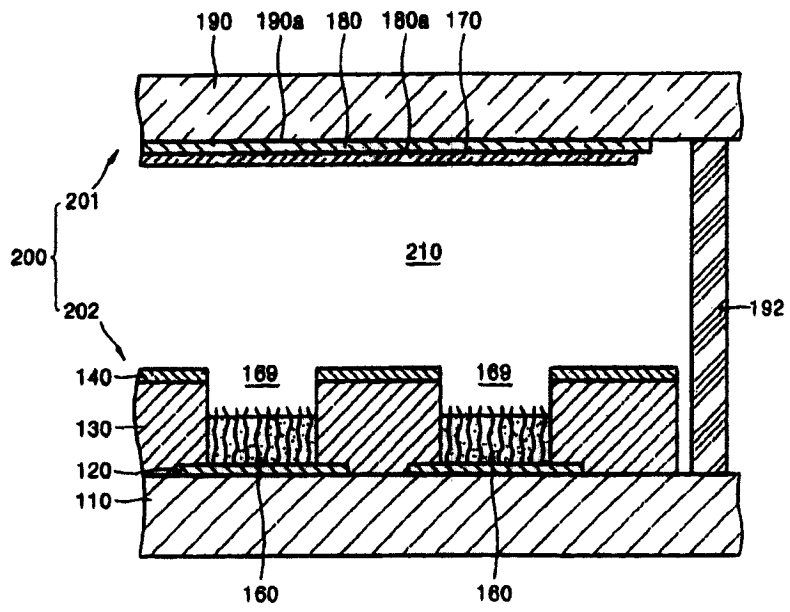


图 1

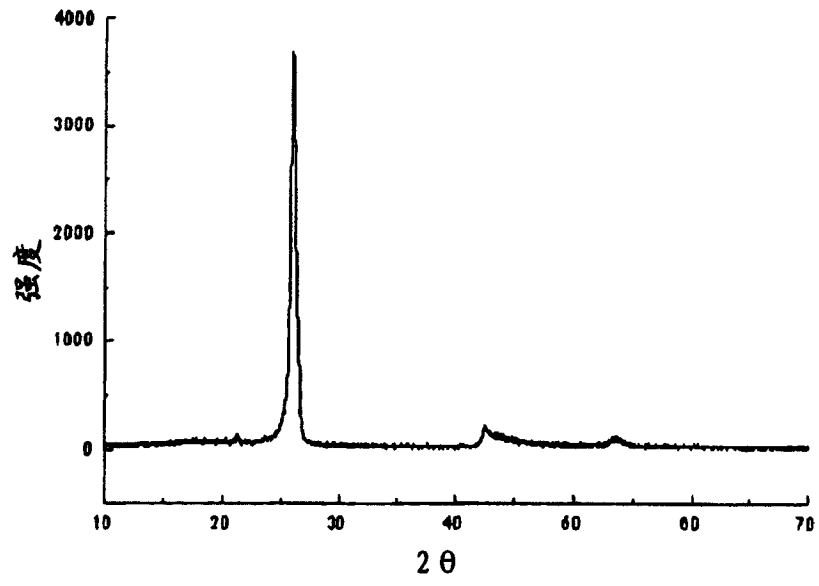


图 2A

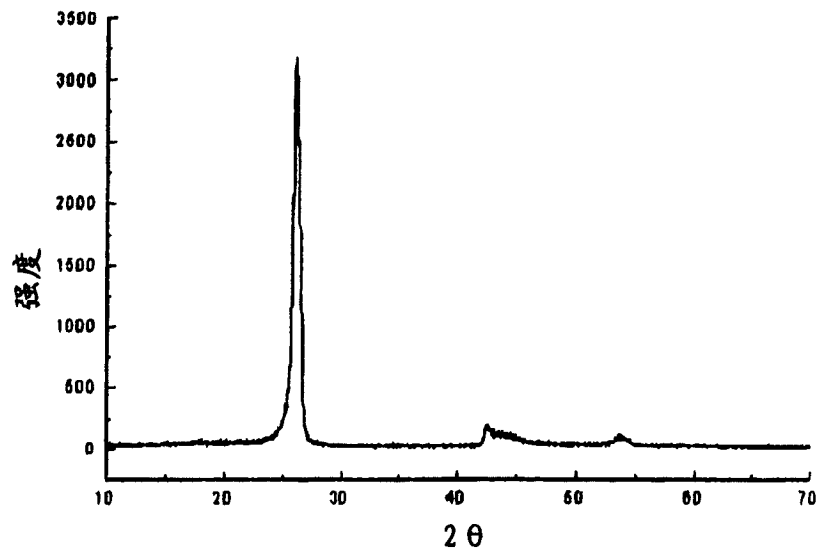


图 2B

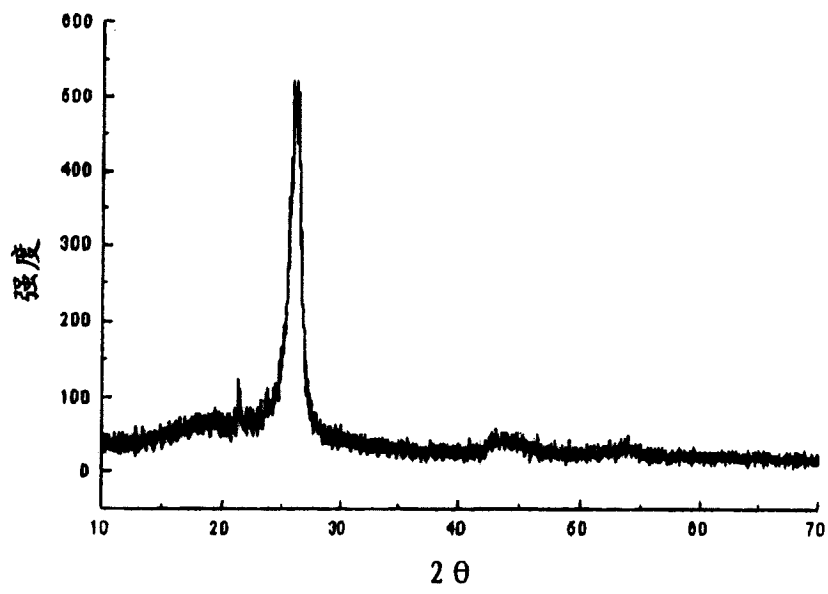


图 2C

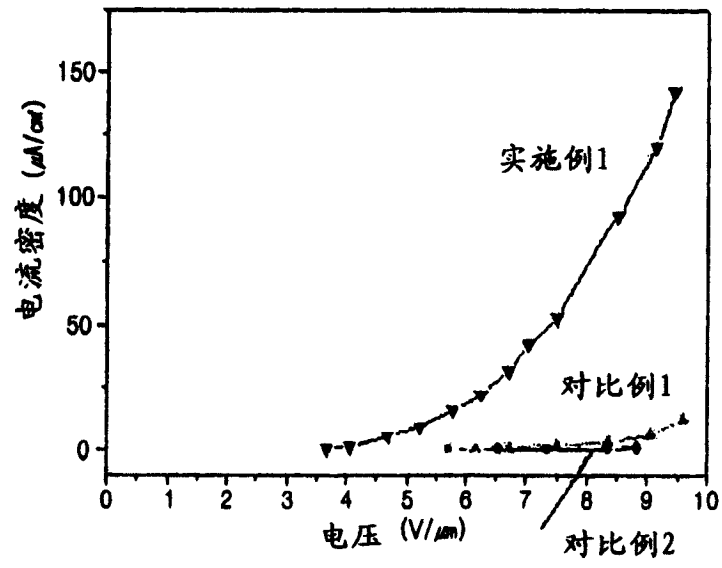


图 3

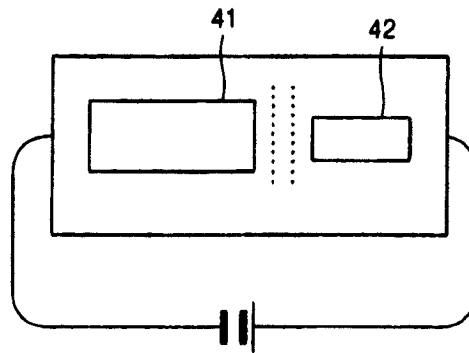


图 4