



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2011년01월04일
(11) 등록번호 10-1005267
(24) 등록일자 2010년12월24일

(51) Int. Cl.

H01J 1/304 (2006.01)

- (21) 출원번호 10-2003-7016414
- (22) 출원일자(국제출원일자) 2002년06월14일
심사청구일자 2007년06월14일
- (85) 번역문제출일자 2003년12월15일
- (65) 공개번호 10-2005-0025043
- (43) 공개일자 2005년03월11일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2002/019021
- (87) 국제공개번호 WO 2003/084865
국제공개일자 2003년10월16일

(30) 우선권주장
60/298,193 2001년06월14일 미국(US)

- (56) 선행기술조사문헌
JP12340098 A
JP13110303 A
KR1020010029644 A

전체 청구항 수 : 총 6 항

(73) 특허권자

하이페리온 커텔리시스 인터내셔널 인코포레이티드

미국 매사추세츠 02138 캠프리지 스미스 플레이스 38

(72) 발명자

다카이미키오

일본 오사카 효고 665-0868 다카라주카 나카야마 소엔 4-15

피셔알란비.

미국 매사추세츠 02139 캠프릿지 안트림 스트리트 80

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

차윤근

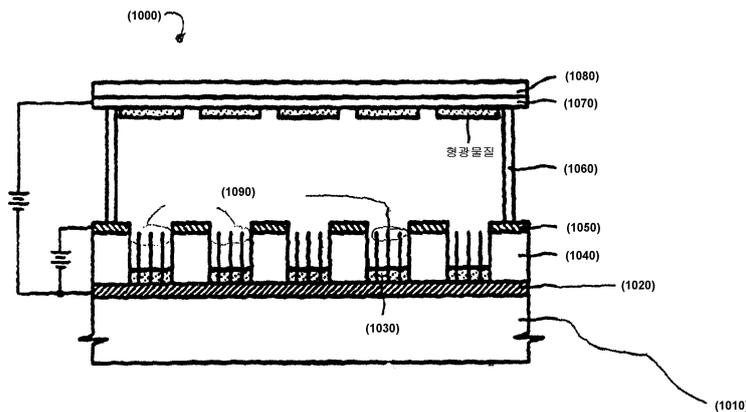
심사관 : 오준철

(54) 변형된 탄소 나노튜브를 사용하는 전기장 방출 장치

(57) 요약

본 발명은 양극, 및 에너지, 플라즈마, 화학적, 또는 기계적 처리된 탄소 나노튜브를 포함하는 음극을 포함하는 전기장 방출 장치에 관한 것이다. 본 발명은 또한 이렇게 처리된 탄소 나노튜브를 포함하는 전기장 방출 음극에 관한 것이다. 탄소 나노튜브의 처리 방법 및 전기장 방출 음극의 제조 방법 또한 기재된다. 이렇게 처리된 탄소 나노튜브를 함유하는 전기장 방출 표시장치도 기재된다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

니우준밍

미국 메사추세츠 02420 렉싱턴 포틀러 애버뉴 81

테넨트하워드지.

미국 펜실베이니아 19348 케네트 스퀘어 찬들러 밀
로드 301

호크로버트

미국 뉴욕 12439 헨슨빌 루트 296 1011

비에뷰익한스

미국 메릴랜드 20850 록빌 스틸링 코트 1

특허청구의 범위

청구항 1

음극;

및 음극과 이격된 양극

을 포함하고, 상기 음극은 에너지, 플라즈마, 화학적, 또는 기계적 처리된 탄소 나노튜브를 함유하는 방출기를 포함하는 전기장 방출 장치로서,

상기 나노튜브는 원주형인 탄소 원섬유이고, 상기 탄소 원섬유는 원주 축과 중심이 같은 그래파이트 층을 갖고, 상기의 탄소 원섬유에는 열분해적으로 침착된 탄소 오버코트가 부재하며, 탄소 원섬유의 직경은 1 내지 100 nm 사이로서 균일하고, 길이 대 직경의 비는 5 이상인, 전기장 방출 장치.

청구항 2

삭제

청구항 3

청구항 3은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제 1 항에 있어서, 나노튜브는 솜사탕형 응집체로 구성되는 그룹에서 선택된 응집체 형태인 전기장 방출 장치.

청구항 4

청구항 4은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제 1 항에 있어서, 나노튜브가 생선가시 형태를 갖는 전기장 방출 장치.

청구항 5

청구항 5은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제 1 항에 있어서, 나노튜브가 단일벽 나노튜브인 전기장 방출 장치.

청구항 6

청구항 6은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제 1 항에 있어서, 나노튜브가 필름 또는 매트 형태인 전기장 방출 장치.

청구항 7

청구항 7은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제 1 항에 있어서, 나노튜브가 이온 빔으로 처리된 전기장 방출 장치.

청구항 8

청구항 8은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제 1 항에 있어서, 나노튜브가 갈륨 이온 빔으로 처리된 전기장 방출 장치.

청구항 9

청구항 9은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제 1 항에 있어서, 나노튜브가 수소, 헬륨, 아르곤, 탄소, 산소, 및 제논 이온으로 구성된 그룹에서 선택되는 이온 빔으로 처리된 전기장 방출 장치.

청구항 10

청구항 10은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제 1 항에 있어서, 화학적 처리가 산처리, 금속 증기 처리, 화학적 증기 이동 및 화학적 수착으로 구성된 그룹에서 선택되는 전기장 방출 장치.

청구항 11

청구항 11은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제 1 항에 있어서, 화학적 처리가 산화제, 친전자체, 친핵체, 환원제, 강산, 강염기 및 이들의 혼합물로 구성된 그룹에서 선택되는 화학 시약을 사용하여 수행되는 전기장 방출 장치.

청구항 12

청구항 12은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제 1 항에 있어서, 화학적 처리가 프탈로시아닌 또는 포피린을 사용하여 수행되는 전기장 방출 장치.

청구항 13

청구항 13은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제 1 항에 있어서, 에너지 처리가 전자기복사, 전리선, 원자 빔, 전자 빔, 자외선, 마이크로파 복사, 감마선, 엑스선, 중성자 빔, 분자 빔 및 레이저 빔으로 구성된 그룹에서 선택되는 에너지원을 사용하여 수행되는 전기장 방출 장치.

청구항 14

청구항 14은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제 1 항에 있어서, 플라즈마 처리가 산소, 수소, 암모니아, 헬륨, 아르곤, 물, 질소, 에틸렌, 탄소 테트라플루오라이드, 황 헥사플루오라이드, 퍼플루오로에틸렌, 플루오로폼, 디플루오로-디클로로메탄, 브로모-트리플루오로메탄, 클로로트리플루오로메탄 및 이들의 혼합물로 구성된 그룹에서 선택되는 플라즈마를 사용하여 수행되는 전기장 방출 장치.

청구항 15

청구항 15은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제 1 항에 있어서, 처리 결과 탄소 나노튜브 위에 금속 원자가 도입된 전기장 방출 장치.

청구항 16

청구항 16은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제 1 항에 있어서, 처리 결과 탄소 나노튜브 위에 작용기가 도입된 전기장 방출 장치.

청구항 17

청구항 17은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제 16 항에 있어서, 작용기가 화학적 수착에 의해 도입되는 전기장 방출 장치.

청구항 18

청구항 18은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제 1 항에 있어서, 처리가 금속 증기의 존재하에 탄소 나노튜브를 가열하는 것을 포함하는 전기장 방출 장치.

청구항 19

청구항 19은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제 1 항에 있어서, 처리가 화학적 수작 후에 열처리하는 것을 포함하는 전기장 방출 장치.

청구항 20

청구항 20은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제 1 항에 있어서, 처리가 나노튜브를 어닐링(annealing)하는 것을 포함하는 전기장 방출 장치.

청구항 21

청구항 21은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제 1 항에 있어서, 음극이 결합제를 추가로 포함하는 전기장 방출 장치.

청구항 22

청구항 22은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제 21 항에 있어서, 결합제가 전도성 탄소 페이스트, 전도성 금속 페이스트 또는 탄화가능한 중합체인 전기장 방출 장치.

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

청구항 27

에너지, 플라즈마, 화학적, 또는 기계적 처리된 탄소 나노튜브를 포함하는 전기장 방출 음극로서,

상기 나노튜브는 원주형인 탄소 원섬유이고, 상기 탄소 원섬유는 원주 축과 중심이 같은 그래파이트 층을 갖고, 상기의 탄소 원섬유에는 열분해적으로 침착된 탄소 오버코트가 부재하며, 탄소 원섬유의 직경은 1 내지 100 nm 사이로서 균일하고, 길이 대 직경의 비는 5 이상인, 전기장 방출 음극.

청구항 28

삭제

청구항 29

청구항 29은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제 27 항에 있어서, 나노튜브는 숄사탕형 응집체 또는 새둥지형 응집체로 구성된 그룹에서 선택되는 응집체 형태인 전기장 방출 음극.

청구항 30

청구항 30은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제 27 항에 있어서, 나노튜브가 생선가시 형태를 갖는 전기장 방출 음극.

청구항 31

청구항 31은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제 27 항에 있어서, 나노튜브가 단일벽 나노튜브인 전기장 방출 음극.

청구항 32

청구항 32은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제 27 항에 있어서, 나노튜브가 필름 또는 매트 형태인 전기장 방출 음극.

청구항 33

청구항 33은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제 27 항에 있어서, 나노튜브가 이온 빔으로 처리된 전기장 방출 음극.

청구항 34

청구항 34은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제 27 항에 있어서, 나노튜브가 갈륨 이온 빔으로 처리된 전기장 방출 음극.

청구항 35

청구항 35은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제 27 항에 있어서, 나노튜브가 수소, 헬륨, 아르곤, 탄소, 산소, 및 제논 이온으로 구성된 그룹에서 선택되는 이온 빔으로 처리된 전기장 방출 음극.

청구항 36

청구항 36은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제 27 항에 있어서, 화학적 처리가 산처리, 금속 증기 처리, 화학적 증기 이동 및 화학적 수착으로 구성된 그룹에서 선택되는 전기장 방출 음극.

청구항 37

청구항 37은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제 27 항에 있어서, 화학적 처리가 산화제, 친전자체, 친핵체, 환원제, 강산, 강염기 및 이들의 혼합물로 구성된 그룹에서 선택되는 화학 시약을 사용하여 수행되는 전기장 방출 음극.

청구항 38

청구항 38은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제 27 항에 있어서, 화학적 처리가 프탈로시아닌 또는 포피린을 사용하여 수행되는 전기장 방출 음극.

청구항 39

청구항 39은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제 27 항에 있어서, 에너지 처리가 전자기복사, 전리선, 원자 빔, 전자 빔, 자외선, 마이크로파 복사, 감마선, 엑스선, 중성자 빔, 분자 빔 및 레이저 빔으로 구성된 그룹에서 선택되는 에너지를 사용하여 수행되는 전기장 방출 음극.

청구항 40

청구항 40은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제 27 항에 있어서, 플라즈마 처리가 산소, 수소, 암모니아, 헬륨, 아르곤, 물, 질소, 에틸렌, 탄소 테트라플루오라이드, 황 헥사플루오라이드, 퍼플루오로에틸렌, 플루오로폼, 디플루오로-디클로로메탄, 브로모-트리플루오

로메탄, 클로로트리플루오로메탄 및 이들의 혼합물로 구성된 그룹에서 선택되는 플라즈마를 사용하여 수행되는 전기장 방출 음극.

청구항 41

청구항 41은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제 27 항에 있어서, 처리 결과 탄소 나노튜브 위에 금속 원자가 도입되는 전기장 방출 음극.

청구항 42

청구항 42은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제 27 항에 있어서, 처리 결과 탄소 나노튜브 위에 작용기가 도입되는 전기장 방출 음극.

청구항 43

청구항 43은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제 42 항에 있어서, 작용기가 화학적 수착에 의해 도입되는 전기장 방출 음극.

청구항 44

청구항 44은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제 27 항에 있어서, 처리가 금속 증기의 존재하에 탄소 나노튜브를 가열하는 것을 포함하는 전기장 방출 음극.

청구항 45

청구항 45은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제 27 항에 있어서, 처리가 화학적 수착 후에 열처리하는 것을 포함하는 전기장 방출 음극.

청구항 46

청구항 46은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제 27 항에 있어서, 처리가 상기의 나노튜브를 어닐링하는 것을 포함하는 전기장 방출 음극.

청구항 47

청구항 47은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제 27 항에 있어서, 음극이 결합제를 추가로 포함하는 전기장 방출 음극.

청구항 48

청구항 48은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제 47 항에 있어서, 결합제가 전도성 탄소 페이스트, 전도성 금속 페이스트 또는 탄화가능한 중합체인 전기장 방출 음극.

청구항 49

청구항 49은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제 27 항에 있어서, 나노튜브가 기질 상에 침착되는 전기장 방출 음극.

청구항 50

액체 비히클에 탄소 나노튜브를 분산시켜 용액을 만드는 단계;

전기이동조에 침지된 양극과 음극을 포함하는 전기이동조를 만드는 단계;
 상기의 양극과 상기의 음극에 전압을 걸어, 상기의 음극에 탄소 나노튜브가 침착되도록 유발하는 단계;
 상기 전기이동조에서 음극을 빼내는 단계; 및
 상기의 음극 상에 침착된 나노튜브에 에너지, 플라즈마, 화학적, 또는 기계적 처리하는 단계를 포함하고,
 상기 화학적 처리는 프탈로시아닌 또는 포피린을 사용하여 수행되고,
 상기 처리에 의해 금속 원자가 탄소 나노튜브 상으로 도입되며,
 상기 처리에 의해 작용기가 탄소 나노튜브 상으로 도입되고,
 상기 처리는 금속 증기의 존재하에 상기 음극을 가열하는 것을 포함하며,
 상기 처리는 화학적 수착 후에 열처리하는 것을 포함하는,
 전기장 방출 음극의 제조 방법.

청구항 51

청구항 51은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제 50 항에 있어서, 나노튜브는 원주형인 탄소 원섬유이고, 상기 탄소 원섬유는 원주 축과 중심이 같은 그래파이트 층을 갖고, 상기의 탄소 원섬유에는 열분해적으로 침착된 탄소 오버코트가 부재하며, 탄소 원섬유의 직경은 1 내지 100 nm 사이로서 균일하고, 길이 대 직경의 비는 5 이상인 전기장 방출 음극의 제조 방법.

청구항 52

청구항 52은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제 50 항에 있어서, 나노튜브는 숄사탕형 응집체 또는 새둥지형 응집체로 구성된 그룹에서 선택되는 응집체 형태인 전기장 방출 음극의 제조 방법.

청구항 53

청구항 53은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제 50 항에 있어서, 나노튜브가 생선가시 형태를 갖는 전기장 방출 음극의 제조 방법.

청구항 54

청구항 54은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제 50 항에 있어서, 나노튜브가 단일벽 나노튜브인 전기장 방출 음극의 제조 방법.

청구항 55

청구항 55은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제 50 항에 있어서, 나노튜브가 필름 또는 매트 형태인 전기장 방출 음극의 제조 방법.

청구항 56

청구항 56은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제 50 항에 있어서, 음극이 이온 충격 처리되는 전기장 방출 음극의 제조 방법.

청구항 57

청구항 57은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제 50 항에 있어서, 음극이 갈륨 이온으로 충격 처리되는 전기장 방출 음극의 제조 방법.

청구항 58

청구항 58은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제 50 항에 있어서, 음극이 수소, 헬륨, 아르곤, 탄소, 산소, 및 제논 이온으로 구성된 그룹에서 선택되는 이온으로 충격 처리되는 전기장 방출 음극의 제조 방법.

청구항 59

청구항 59은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제 50 항에 있어서, 화학적 처리가 산처리, 금속 증기 처리, 화학적 증기 이동 및 화학적 수착으로 구성된 그룹에서 선택되는 전기장 방출 음극의 제조 방법.

청구항 60

청구항 60은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제 50 항에 있어서, 화학적 처리가 산화제, 친전자체, 친핵체, 환원제, 강산, 강염기 및 이들의 혼합물로 구성된 그룹에서 선택되는 화학 시약을 사용하여 수행되는 전기장 방출 음극의 제조 방법.

청구항 61

삭제

청구항 62

청구항 62은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제 50 항에 있어서, 에너지 처리가 전자기복사, 전리선, 원자 빔, 전자 빔, 자외선, 마이크로파 복사, 감마선, 엑스선, 중성자 빔, 분자 빔 및 레이저 빔으로 구성된 그룹에서 선택되는 에너지를 사용하여 수행되는 전기장 방출 음극의 제조 방법.

청구항 63

청구항 63은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제 50 항에 있어서, 플라즈마 처리가 산소, 수소, 암모니아, 헬륨, 아르곤, 물, 질소, 에틸렌, 탄소 테트라플루오라이드, 황 헥사플루오라이드, 퍼플루오로에틸렌, 플루오로폼, 디플루오로-디클로로메탄, 브로모-트리플루오로메탄, 클로로트리플루오로메탄 및 이들의 혼합물로 구성된 그룹에서 선택되는 플라즈마를 사용하여 수행되는 전기장 방출 음극의 제조 방법.

청구항 64

삭제

청구항 65

삭제

청구항 66

청구항 66은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제 50 항에 있어서, 작용기가 화학적 수착에 의해 도입되는 전기장 방출 음극의 제조 방법.

청구항 67

삭제

청구항 68

삭제

청구항 69

청구항 69은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제 50 항에 있어서, 처리가 나노튜브를 어닐링하는 것을 포함하는 전기장 방출 음극의 제조 방법.

청구항 70

청구항 70은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제 50 항에 있어서, 전압을 걸기 전에 상기 용액에 결합제를 첨가하는 단계를 추가로 포함하는 전기장 방출 음극의 제조 방법.

청구항 71

청구항 71은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제 70 항에 있어서, 결합제가 전도성 탄소 페이스트, 전도성 금속 페이스트 또는 탄화가능한 중합체인 전기장 방출 음극의 제조 방법.

청구항 72

에너지, 플라즈마, 화학적, 또는 기계적 처리된 탄소 나노튜브를 포함하는 음극;

상기 음극 위의 절연층;

상기 절연층 위의 게이트 전극;

인광물질 층, 양극 전도층, 및 투명 절연 기질을 포함하고, 상기의 음극과 이격된 양극; 및

전력공급장치를 포함하는 전기장 방출 표시장치로서,

상기 나노튜브는 원주형인 탄소 원섬유이고, 상기 탄소 원섬유는 원주 축과 중심이 같은 그래파이트 층을 갖고, 상기의 탄소 원섬유에는 열분해적으로 침착된 탄소 오버코트가 부재하며, 탄소 원섬유의 직경은 1 내지 100 nm 사이로서 균일하고, 길이 대 직경의 비는 5 이상인, 전기장 방출 표시장치.

청구항 73

삭제

청구항 74

삭제

청구항 75

삭제

청구항 76

삭제

청구항 77

삭제

청구항 78

기관;

에너지, 플라즈마, 화학적, 또는 기계적 처리된 탄소 나노튜브를 포함하는 음극;

상기 기관 상의 게이트;

상기 게이트와 이격된 인광물질로 코팅된 표면판;

상기의 인광물질로 코팅된 표면판 상의 표면판; 및

전력공급장치를 포함하는 전기장 방출 표시장치로서,

상기 나노튜브는 원주형인 탄소 원섬유이고, 상기 탄소 원섬유는 원주 축과 중심이 같은 그래파이트 층을 갖고, 상기의 탄소 원섬유에는 열분해적으로 침착된 탄소 오버코트가 부재하며, 탄소 원섬유의 직경은 1 내지 100 nm 사이로서 균일하고, 길이 대 직경의 비는 5 이상인, 전기장 방출 표시장치.

청구항 79

기질,

상기 기질 상의 세공성 상부층,

상기 상부층 상의 촉매 물질, 및

상기 촉매 물질 상의 음극을 포함하는 전기장 방출 장치로서, 상기 음극은 에너지, 플라즈마, 화학적, 또는 기계적 처리된 탄소 나노튜브 다발을 포함하는 전기장 방출 장치로서,

상기 탄소 나노튜브 다발의 탄소 나노튜브는 원주형인 탄소 원섬유이고, 상기 탄소 원섬유는 원주 축과 중심이 같은 그래파이트 층을 갖고, 상기의 탄소 원섬유에는 열분해적으로 침착된 탄소 오버코트가 부재하며, 탄소 원섬유의 직경은 1 내지 100 nm 사이로서 균일하고, 길이 대 직경의 비는 5 이상인, 전기장 방출 장치.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 본원에 참조로 인용된 2001년 6월 14일자 제출된 미국 예비 출원 번호 60/298,193을 우선권으로 한다.

[0002] 본 발명은 탄소 나노튜브를 사용하는 전기장 방출 음극에 관한 것이다.

배경기술

[0003] 전기장 방출 장치는 전자의 이동을 이용하는 장치이다. 전형적인 전기장 방출 장치는 적어도 하나의 음극, 방출기 팁(emitter tip), 및 음극과 이격된 양극을 포함한다. 전압이 음극과 양극 사이에 적용되어 방출기 팁으로부터 방출될 전자를 유도한다. 전자 이동 방향은 음극에서 양극쪽이다.

[0004] 이들 장치는 마이크로파 진공관 장치, 전력 증폭기, 이온 총, 고에너지 가속기, 자유전자 레이저, 및 전자 현미경, 특히 평판 표시장치를 포함하나, 이에 제한되지 않는 다양한 응용 분야에서 사용될 수 있다. 평판 표시장치는 통상의 음극선관에 대한 대체물로서 사용될 수 있다. 따라서, 이들은 텔레비전 및 컴퓨터 모니터에 적용된다.

[0005] 통상의 방출기 팁은 몰리브덴과 같은 금속, 또는 실리콘과 같은 반도체로 만들어진다. 금속성 방출기 팁과 관련된 문제점은 방출에 요구되는 제어 전압이 예를 들면 약 100 V로서 비교적 높다는 데 있다. 게다가, 이러한 방출기 팁은 균일성이 없어서, 픽셀 사이에 비균일한 전류 밀도를 초래한다.

[0006] 더욱 최근에는, 탄소재가 방출기 팁으로서 사용되어 왔다. 다이아몬드는 수소로 마감처리된 표면에 전자 친화성이 없거나 낮다. 그러나, 다이아몬드 팁은 증가된 방출 전류에서, 특히 약 30 mA/cm² 전류에서 그래파이트화 경향을 갖는다. 탄소 원섬유로도 알려져 있는 탄소 나노튜브는 방출기 팁 기술분야에서 가장 최신의 진보 기술이다. 전기장 방출 기술에서 방출기 팁으로서의 탄소 나노튜브 영역에 많은 연구들이 있어 왔지만, 특히 세 영역에서 실질적인 기술 개선이 여전히 필요하다. 이들 영역은 사용 전압을 감소시키는 것, 방출 전류를 증가시키는 것, 그리고 방출 부위를 증가시키는 것이다.

[0007] 사용 전압을 감소시키면 전자 방출의 용이성이 증가되고, 또한 방출기 팁의 수명이 연장된다. 방출 전류와 방출 부위의 개수 모두를 증가시키면 명도가 증가된다.

[0008] 발명의 목적

- [0009] 본 발명의 목적은 감소된 사용 전압으로 작동되고, 증가된 방출량과 증가된 방출 부위를 갖는, 방출기로서 탄소 나노튜브를 포함하는 개선된 전기장 방출 음극을 제공하는 것이다.
- [0010] 본 발명의 또다른 목적은 방출기가 처리된 탄소 나노튜브를 포함하는 것이 특징인, 개선된 전기장 방출 음극을 제공하는 것이다.
- [0011] 본 발명의 또다른 목적은 처리되었거나 비처리된 탄소 나노튜브를 함유하는 잉크를 사용하여 기질을 스크린 인쇄 또는 잉크젯 인쇄함으로써 개선된 전기장 방출 음극을 제조하는 방법을 제공하는 것이다.
- [0012] 본 발명의 또다른 목적은 감소된 사용 전압, 증가된 방출량 및 증가된 방출 부위와 같은 개선된 특성을 갖는, 개선된 전기장 방출 표시장치를 제공하는 것이다.
- [0013] 발명의 요약
- [0014] 본 발명은 탄소 나노튜브를 포함하는 전기장 방출 음극에 관한 것이며, 상기 나노튜브는 에너지, 화학적, 플라즈마 또는 기계적으로 처리된 것이다. 탄소 나노튜브는 음극을 형성할 수 있거나, 음극을 형성하기 위하여 기질에 침착될 수도 있다.
- [0015] 본 발명은 또한 양극 및, 상기와 같이 처리된 음극을 포함하는 전기장 방출 장치에 관한 것이다.
- [0016] 일 양태에서, 전기장 방출 장치는 기질, 상기 기질 위에 배치된 세공성 상부층, 상기 상부층 위에 배치된 촉매 물질 및 상기 촉매 물질 위에 배치된 음극을 포함하며, 상기 음극은 상기에 기술된 바와 같이 처리된 탄소 나노튜브 다발을 포함한다.
- [0017] 본 발명은 또한 각종 전기장 방출 표시장치를 포함한다. 일 양태에서, 전기장 방출 표시장치는 제 1 기질; 상기 제 1 기질 상의 제 1 금속 필름; 상기 제 1 금속 필름 상의 전도성 중합체 필름(이 전도성 중합체 필름은 상기와 같이 처리된 탄소 나노튜브를 포함하는 방출기 팁을 포함한다); 상기 제 1 금속 필름 상의 유전체 필름; 상기 유전체 필름 상의 제 2 금속 필름; 스페이서; 상기 스페이서에 의해 상기 제 2 금속 필름과 이격된 투명 전극; 상기 투명 전극의 일면 상의 형광 물질; 상기 투명 전극의 다른 일면 상의 제 2 기질; 및 전력공급장치를 포함한다.
- [0018] 다른 양태에서, 전기장 방출 표시장치는 상기에 기술된 바와 같이 처리된 탄소 나노튜브를 포함하는 음극; 상기 음극 상의 절연층; 상기 절연층 상의 게이트 전극; 인광물질층, 양극 전도층 및 투명 절연 기질을 포함하며, 상기 음극과 이격된 양극; 및 전력공급장치를 포함한다.
- [0019] 본 발명의 음극 및 전기장 방출 장치에 사용된 탄소 나노튜브는 단일벽 또는 다중벽일 수 있다. 이 탄소 나노튜브는 원주 축과 중심이 같은 하나 이상의 그래파이트층을 가지고, 열분해적으로 침착된 탄소 오버코트가 실질적으로 부재하며, 1 내지 100 nm 사이의 실질적으로 균일한 직경을 가지고, 5 이상의 길이 대 직경 비를 갖는 실질적으로 원주형인 탄소 원섬유를 포함한다. 탄소 나노튜브는 솜사탕형 응집체 또는 새둥지형 응집체와 같은 응집체의 형태일 수 있고, 또한 매트(mat) 또는 필름의 형태일 수 있다.
- [0020] 에너지 처리는 이온 빔, 전리선, 원자 빔, 전자 빔, 자외선, 마이크로파 복사, 감마선, 엑스선, 중성자 빔, 분자 빔 및 레이저 빔을 포함할 수 있다. 플라즈마 처리는 산소, 수소, 암모니아, 헬륨, 아르곤, 물, 질소, 에틸렌, 카본 테트라플루오라이드, 황 헥사플루오라이드, 퍼플로오로에틸렌, 플루오로폼, 디플루오로-디클로로메탄, 브로모-트리플루오로메탄, 클로로트리플루오로메탄 및 이들의 혼합물로 이루어지는 그룹 중에서 선택된 플라즈마를 사용하여 수행될 수 있다. 화학적 처리는 산처리, 금속 증기 처리, 화학적 증기 이동, 및 화학적 수축을 포함할 수 있다.
- [0021] 전기장 방출 음극은 탄소 나노튜브를 액체 비히클(vehicle)에 분산시켜 용액을 만들고; 상기 용액을 전기이동조에 넣은 다음(이 전기이동조는 이 속에 침지된 양극과 음극을 포함한다); 상기 양극과 음극에 전압을 걸어 상기 음극에 상기의 탄소 나노튜브가 침착되도록 유발한 다음; 상기의 전기이동조에서 음극을 빼낸 다음; 상기 음극을 가열한 다음; 이러한 음극을 상기에 기술한 바와 같이 처리하는 것에 의해 형성될 수 있다.

발명의 상세한 설명

[0044] 참고된 모든 특허, 특허 출원 및 공개문서는 본원에 참조로서 인용된다.

[0045] 정의

- [0046] "응집체(aggregate)"는 나노튜브의 미시적 입자 구조를 언급하는 것이다.
- [0047] "집합체(assemblage)"는 적어도 1차원적 축을 따라 비교적 또는 실질적으로 일정한 물리적 특성을 갖고, 바람직 하게는 집합체 내의 1 이상의 평면에서 비교적 또는 실질적으로 일정한 물리적 특성을 갖는, 즉 평면내에서 등 방성 물리적 특성을 갖는 나노튜브 구조를 언급한다. 이 집합체는 균일하게 분산되어 있는 각각의 상호연결된 나노튜브 또는, 나노튜브가 연결되어 있는 응집체의 덩어리를 포함할 수 있다. 다른 양태에서, 전체 집합체는 이의 1 이상의 물리적 특성에 관해 비교적 또는 실질적으로 등방성이다.
- [0048] "탄소 원섬유계 잉크"는 전기전도성 충전제가 탄소 원섬유인, 전기전도성 복합체를 언급한다.
- [0049] "그래프닉(graphenic)" 탄소는 본질적으로 평면인 층에서 탄소 원자가 다른 세개의 탄소 원자와 각각 연결되는, 육각형의 융합된 고리를 형성하는 탄소의 형태이다. 이 층은 직경 방향으로 단지 몇개의 고리만을 갖는 작은 판 (platelet) 모양이거나, 길이 방향으로 여러개 고리를 갖지만 폭 방향으로는 단지 몇 개의 고리만을 갖는 리본 모양이다.
- [0050] "그래프닉 유사체"는 그래프닉 표면에 도입된 구조를 언급한다.
- [0051] "그래파이트형" 탄소는 3.6 Å 이하로 서로 떨어져 있으면서 본질적으로 다른 것에 평행인 층들로 구성되어 있다.
- [0052] "나노튜브", "나노섬유" 및 "원섬유"는 혼용된다. 각각은 1 μm 미만의 직경을 갖는, 신장되어 있고 속이 빈 탄소 구조를 말한다. "나노튜브"라는 용어는 또한 "버키 튜브(bucky tube)"와, 그래프닉 평면이 오너무너 패턴 (herring bone pattern)으로 배향되어 있는 그래파이트 나노섬유도 포함한다.
- [0053] "방출기 팁" 및 "방출기"도 혼용된다. "팁"이라는 용어의 사용은 전자의 방출을 제한하는 것이 아니라, 탄소 나노튜브의 팁을 한정하기 위한 것이다. 전자는 탄소 나노튜브의 임의의 부분으로부터 방출될 수 있다.
- [0054] 탄소 나노튜브
- [0055] 탄소 나노튜브(CNT)는 직경이 500 nm 이하인 구불구불한 탄소 침착물이다. 이들은 다양한 형태로 존재하고, 금속 표면에서 각종 탄소함유 기체의 촉매적 분해를 통해, 고온 탄소 아크 방법(고체 탄소가 탄소 공급 원료로서 사용됨)에 의해, 그리고 그래파이트 막대(rod) 및 전이 금속의 동시 레이저 증발에 의해서 제조된다. Tennent의 미국 특허 4,663,230호에서는 원주형으로 배열된 그래파이트 코어와, 열분해성 탄소가 오염되지 않은 배열된 "성장한 대로(as grown)" 그래파이트 표면을 갖는 작은 직경 나노튜브를 성장시키는 데에 성공했다. Tennent은 연속적 열 탄소 오버코트가 없고, 원섬유 축에 실질적으로 평행한 여러개의 그래파이트 외부층을 갖는 탄소 나노튜브를 기재하였다. 이와 같이, 이들은 c-축을 갖는 것이 특징일 수 있는데, 이들 축은 그래파이트의 곡선층의 탄젠트에 수직이고, 원주 축에 대해 실질적으로 수직이다. 일반적으로는 이들의 직경은 0.1 마이크로미터 미만이고, 길이 대 직경 비는 적어도 5이다. 원섬유 축에 실질적으로 평행하고 직경이 3.5 내지 75 nm인 그래파이트 층을 갖는 이러한 나노튜브는, Tennent 등의 미국 특허 5,165,909호 및, Tennent 등의 미국 특허 5,171,560호에 기술되어 있다.
- [0056] 그래파이트 평면은 또한 원섬유 축에 대해 일정한 각을 가지고 배향될 수 있다. 이러한 구조는 종종 "생선가시형" 원섬유 또는 나노튜브로 불리는데, 이는 이 평면의 2차원 입면도 때문에 붙은 이름이다. 이러한 형태 및 이의 제조 방법은 Geus 등의 미국 특허 4,855,091호에 논의되어 있으며, 이 특허는 본원에 참조로 인용된다.
- [0057] 다중벽 나노튜브로 이루어지는 집합체(assemblages) 및 복합체(composites)가 Tennent 등의 미국 특허 5,691,054호에 기술된 바 있다. 이러한 집합체 및 복합체는 비교적 균일한 물리적 특성을 갖는 무작위 배향된 탄소 원섬유로 구성된다. 또한, 이들 다중벽 나노튜브에는 열분해적으로 침착된 탄소가 실질적으로 없다.
- [0058] 미국 특허 4,663,230호, 5,165,909호 및 5,171,560호에 기재된 탄소 나노튜브는 직경이 약 3.5 nm 내지 70 nm 범위일 수 있고, 길이는 이 직경의 100배 이상일 수 있으며, 배열된 탄소 원자의 본질적인 연속 다중층인 외부 영역과, 이와 구별되는 내부 코어 영역을 가질 수 있다. 단순히 설명하자면, 탄소 원섬유의 전형적인 직경은 약 7 내지 25 nm 정도일 수 있고, 전형적인 길이 범위는 1 내지 10 μm일 수 있다.
- [0059] 미국 특허 5,110,693호 및 이에 인용된 문헌에 기재된 바와 같이, 2 이상의 개별 탄소 원섬유는 얽힌 원섬유의 미시적 응집체를 형성할 수 있다. 이들 응집체는 5 nm 내지 수 cm 범위의 규모일 수 있다. 단순히 설명하자면, 일 유형의 미시적 응집체("솜사탕형 또는 CC")는 직경이 5 nm 내지 20 μm일 수 있고 길이가 0.1 내지 1000 μm 범위일 수 있는 섬유가 얽힌 방추형(spindle) 또는 막대(rod)와 유사하다. 다르게 설명하자면, 다른 유형의 미

시적 원섬유 응집체("새등지형, 또는 BN")는 직경이 0.1 내지 1000 μm 범위일 수 있는 개략적인 구형일 수 있다. 각 유형(CC 및/또는 BN)의 더욱 큰 응집체 또는 각각의 혼합물이 형성될 수도 있다.

[0060] 최근, 그래파이트를 포함하는 단일 벽을 갖는 탄소 나노튜브가 제조된 바 있다. 이들 단일 벽 탄소 나노튜브는 Bethune 등의 미국 특허 5,424,054호; Guo 등의 Chem. Physics Lett., 243:1-12(1995); Thess 등의 Science, 273:483-487(1996); Journet 등의 Nature, 388(1997)756; Vigolo 등의 Science, 290(2000) 1331에 기재되어 있다. 이들은 본원에 참조로 인용되는 "단일 벽 탄소 나노튜브의 로프(Ropes of Single-Walled Carbon Nanotubes)"라는 제목의 미국 특허 일련번호 08/687,665에 기재되어 있다.

[0061] 단일 벽 나노튜브의 또다른 제조방법은 본원에 참조로 인용되는 PCT 출원 번호 PCT/US99/25702 및 PCT 출원 번호 PCT/US98/16071에 기재되어 있다.

[0062] 단일 벽 나노튜브는 각종 응용분야에서 유용하다. 튜브 구조는 우수한 강도, 저중량, 안정성, 가요성, 열전도성, 넓은 표면적 및 다수 전기적 특성을 부여한다. 이들은 섬유 강화된 복합재 구조 또는 하이브리드 복합재 구조, 즉, 연속성 섬유 뿐 아니라 단일 벽 나노튜브와 같은 강화제를 함유하는 복합재에서 강화제로서 사용될 수 있다.

[0063] 탄소 나노튜브는 '만들어진 대로(as-made)'의 형태로 처리될 수 있거나, 적당한 기질 상에 필름으로서 침착된 다음 처리될 수도 있다.

[0064] 탄소 나노튜브를 함유하는 필름의 제조

[0065] 사용된 탄소 나노튜브는 메사추세츠주 캠프릿지 소재의 하이페리온 커탈리시스 인터내셔널에서 입수한 것이었다. 이들은 #1100 및 #1100 L로 표시된다. 샘플 #1100 L은 대략 4시간 동안 레드 데빌 셰이킹 볼 분쇄기 (Red Devil Shaking Ball Mill)에서 볼 분쇄된, 육안으로 봤을 때 소위 BN 형태를 갖는 탄소 나노튜브로 이루어진다. 일부 샘플은 볼 분쇄하기 전에 대기 환류하에 물 1.5 리터 중의 12 g의 H_3PO_4 로 산세척하여 처리하였다. 탄소 나노튜브는 볼 분쇄하기 전에 오븐에서 건조시켰다.

[0066] 나노튜브 용액

[0067] 나노튜브를 당업계에 잘 알려진 바와 같은, 예를 들면 이소프로필 알콜과 같은 적당한 용매 중에 공지된 방법으로 분산시켰다.

[0068] 기질

[0069] 약 55 mm x 45 mm x 1 mm 치수의 유리판 위에 알루미늄을 증기 침착시킴으로써 알루미늄 기질을 제조하였다. 아래에 증기 침착된 접착 층을 덧댐으로써 알루미늄 접착이 향상될 수 있다. 나노튜브 침착에 앞서 다수개 전극으로 알루미늄 표면을 패터닝하기 위하여 유전체 마스크를 적용할 수 있다.

[0070] 알루미늄은 탄소 나노튜브의 접착을 증진시키기 위해 전처리될 수도 있다. 이것은 임의의 공지된 알루미늄의 전처리법을 사용하여 수행될 수 있다. 탄소 나노튜브는 다른 기질, 예를 들면 SnO_2 -in/Sb에 접착될 수도 있다.

[0071] 전기이동조

[0072] 탄소 나노튜브의 전기이동적 침착은 전기이동조에서 수행하였다. 전기이동조는 탄소 나노튜브 용액을 담기 위한 챔버와, 반대 전극 사이의 탄소 나노튜브와 일정 거리를 두고 떨어져 있는 두 반대 전극을 침지하기 위한 수단으로 이루어진다. 전기이동조 외부의 DC 전력공급장치가 전기이동조 내에 침지된 두 전극 사이에 전압을 공급하기 위해 사용된다. 음극 납은 패터닝된 알루미늄 기질에 연결되고, 양극 납은 다른 전극에 연결된다. 탄탈륨이 제 2 금속으로 사용되었다. 두 전극에 적용되는 전압은 적합한 수준으로 조정될 수 있거나, 두 전극 사이의 적합한 전류를 수득하기 위하여 조정될 수도 있다.

[0073] 탄소 나노튜브를 알루미늄에 부착하는 것은 결합체에 의해 증진될 수 있다. 결합체는 Ag 페이스트, 탄소 나노튜브 및 에탄올의 혼합물일 수 있다. 또는 결합체는 전도성 탄소 페이스트, 전도성 금속 페이스트 또는 탄화가능한 중합체일 수 있다.

[0074] 기질 상에 탄소 나노튜브를 전기이동적으로 침착시킨

[0075] 전기장 방출기 기질을 전기이동조에 넣는다. 다수개의 음극을 유리 기질 위에 배열하고, 유전체 필름을 음극 위에 구멍을 뚫어 형성시킨다. 유전체 필름의 구멍 위에 배치되어 있는 유입구를 갖는 금속 게이트가 형성되어, 음극의 표면을 노출시키게 된다. 이어서, 실온에서 전기이동적으로 침착시킴으로써 구멍을 통해 노출된 음극의

표면 위에서, 탄소 나노튜브가 수득된 기질 상에 균일하게 침착된다.

[0076] 침착후 열처리

[0077] 전기이동에 의해 탄소 나노튜브 입자를 침착시킨 후, 저온 가열을 수행하여 음극 상의 탄소 나노튜브의 침착을 유지시키고 침착 도중 전기장 방출기에 혼입된 불순물을 제거한다.

실시예

[0078] 실시예 1

[0079] 알루미늄 기질 상 나노튜브 필름의 제조

[0080] 도 5를 참조하여, 이소프로필 알콜(IPA) 150 ml 및 산 세척된 탄소 나노튜브 0.44 g을 함유하는 용액을 제조했다. 이 용액을 전기이동조(5000)에 충전했다.

[0081] 패터화된, 알루미늄 코팅의 유리 기질(5002)을 전기이동조(5000)의 1 전극으로 사용했다. 패터는 픽셀 크기를 형성한다. 최소 배선폭은 약 1 마이크로일 수 있다. 알루미늄 코팅된 유리(5002) 크기는 약 55 mm x 45 mm x 1 mm이었다. 알루미늄 패터 크기는 약 9 mm x 9 mm이었다. 다른 전극인 탄탈륨(Ta) 전극(5004) 또한 전기이동조(5000)에 삽입했다. 스페이서(5006)는 알루미늄 코팅된 유리(5002)와 탄탈륨 전극(5004)을 분리해준다. 예를 들면 40 내지 120 V 사이, 예컨대 100 V의 DC 전압을 전극에 적용했다. 1.0 내지 5 mA 사이, 예를 들면 3.8 mA의 전류가 양 전극 사이에서 관찰되었다. 제조 지속 시간은 약 30 내지 약 90분 사이, 예를 들면 60분일 수 있다.

[0082] 도 6은 후술할 영국 특허 출원 2,353,138호에 개시된 방법에 따라 필름을 제조하는 대안적인 전기이동 방법을 도해한 것이다. 먼저, 탄소 나노튜브 현탁액을 제조한다. 탄소 나노튜브 입자의 길이는 약 0.1 내지 약 1 μm일 수 있다. 현탁액은 또한 계면활성제, 예를 들면 음이온성, 이온성, 양쪽성 또는 비이온성의 계면활성제, 또는 당업계에 공지된 다른 계면활성제를 포함할 수 있다. 적절한 계면활성제의 예로는 옥톡시놀, 술포숙신산 비스(1-에틸헥실)나트륨, 및 Mg(OH)₂, Al(OH)₃ 와 La(OH)₃의 질산화물이 있다.

[0083] 이어서 탄소 나노튜브 입자를 충전하기 위해 현탁액을 초음파 처리한다. 전기장의 강도 및 전기장 적용 시간은 탄소 나노튜브층의 두께를 규정짓는다. 강도가 크고 시간이 길수록 층이 두꺼워진다.

[0084] 도 6을 참조하여, 전기장 방출기 기질(6030)을 탄소 나노튜브 현탁액(6010)을 함유한 전기이동조(6000)에 충전한다. 전극판(6020)을 전기장 방출기 기질(6030)과 간격을 두고 전기이동조(6000) 내에 또한 설치한다. 전기이동조(6000)의 외부에 설치된 DC 전력공급장치(6040) 음극은 또다른 음극인 전기장 방출기 기질(6030)에 연결시키고 DC 전력공급장치(6040)의 양극은 전극판(6020)에 연결시킨다. 그 다음, 전극판(6020)과 전기장 방출기 기질(6030) 음극 사이에 DC 전력공급장치(6040)로부터 약 1 내지 약 1000 V의 바이어스 전압을 적용한다.

[0085] DC 전력공급장치(6040)의 양전압을 전극판(6020)에 적용하면, 탄소 나노튜브 현탁액(6010) 중의 양이온에 의해 전하를 띤 나노튜브 입자가 전기장 방출기 기질(6030)의 노출된 음극으로 이동 및 부착되어, 노출된 음극의 패터 내에 탄소 나노튜브 필름을 형성한다.

[0086] 잉크, 코팅, 또는 페이스트로도 알려진 인쇄된 탄소 나노튜브 필름의 높이는 10 마이크로 미만이 될 수 있으며, 산화 인듐 주석 및 인광물질로 된 산화 인듐 주석 양극과 탄소 나노튜브 음극 사이의 공간은 약 125 마이크로미터이다.

[0087] 전기이동 방법은 다이오드 및 트라이오드 모두에 적용할 수 있다. 다이오드에 대한 적용에서는, 전극 상 탄소 나노튜브 입자의 선택적 침착을 위해, 탄소 나노튜브 입자의 표면 전하와 반대인 전하를 갖는 전기장을 전기장 방출기 기질의 노출된 전극 표면에 적용시켰다. 게이트를 갖는 트라이오드에 대한 적용에서는, 게이트에는 약한 양전기장을 적용한 반면, 전기장 방출기 기질의 전극에는 양전기장을 적용함으로써, 게이트에 탄소 나노튜브 입자가 침착되는 것을 방지한다. 구체적으로는, 전극판을 DC 전력공급장치의 양극에 연결시키고 전기장 방출기 기질의 음극을 DC 전력공급장치의 음극에 연결시킨다. 양전위를 게이트에 적용하면, 게이트는 표면에서 탄소 나노튜브 현탁액 내 양이온을 반발시키는 반면, DC 전력공급장치의 음극에 연결된 전기장 방출기 기질의 노출된 음극은 구멍을 통해서 현탁액 중의 양이온을 끌어당긴다. 그 결과로, 탄소 나노튜브는 음극의 전체 노출 표면에만 침착되고, 전기장 방출기 기질의 게이트에는 침착되지 않는다. 이 때, 탄소 나노튜브 입자는 전기장 방출기 기질에 끌려서, 기질에 대해 실질적으로 수평이 되거나, 또는 실질적으로 평행이 되도록 배향되어, 탄소 나노튜브 입자가 구멍을 통해 음극으로 서서히 이동하게 해 줌으로써, 탄소 나노튜브가 침착될 수 있다.

[0088] 필름은 또한 유럽 특허 출원 EP 1 020 888 A1 - 탄소 잉크, 전자-방출 인자, 제조방법 및 전자-방출 인자와 이 미지 표시장치 - 에 개시된 탄소 잉크와 유사하게 제조될 수 있다.

[0089] 탄소 나노튜브 필름 제조의 대안적인 방법

[0090] 전기이동 외에, 스크린 인쇄와 같은 다른 방법을 패턴을 발생시키는 데 사용할 수 있다. 스크린 인쇄 방법은 미국 특허 6,270,369호에 개시되어 있다. 스크린 인쇄 외에, 탄소 나노튜브는 잉크젯 인쇄에 의해서도 기질에 적용될 수 있다. 잉크 인쇄는 원섬유가 거의 흩어져 있는 탄소 나노튜브계 액체 매개체 또는 잉크를 사용하여 달성된다. 잉크는 전형적으로 액체 담체 및 탄소 나노튜브를 함유하며, 무수형(즉, 액체 담체를 증발시킨 형태)일 수도 있다.

[0091] 탄소 나노튜브는 또한 매트 형태에 침착될 수도 있다. 0.10 내지 0.40 gm/cc 사이의 밀도를 갖는 이러한 다공성 매트는 미국 특허 6,099,965호 및 6,031,711호에 기재된 바와 같이 나노튜브 현탁액을 여과시킴으로써 통상적으로 제조된다. 산화된 나노튜브는 수성 매개체 내에서 쉽게 분산되며 이어서 이로부터 쉽게 여과된다. 전술한 특허에서 논의된 바와 같은 건고화 또는 가교결합 단계를 매트에 대해 수행할 수 있다.

[0092] 탄소 나노튜브 매트 음극은 비교적 낮게 적용된 전기장에서 일정한 방출 부위를 가지며, 10 mA/cm² 이상의 전류 밀도를 얻을 수 있다.

[0093] 전기이동적으로 침착된 탄소 나노튜브, 스크린 인쇄된 탄소 나노튜브 및 탄소 나노튜브 매트의 전자 방출 양태 비교를, 전기장의 함수에 따른 전류 밀도의 플롯 형태로 도 14에 도시했다. 전기이동적으로 침착된 탄소 나노튜브, 스크린 인쇄된 탄소 나노튜브 및 탄소 나노튜브 매트의 전자 방출 패턴에 대한 추가 비교를 도 15에 도시했다.

[0094] 탄소 나노튜브계 잉크

[0095] 또다른 방법에서는, 원섬유계 잉크를 분무 장치용으로 제조할 수 있다. 마스크 기술과 조합될 때, 원섬유계 잉크의 분무 페인팅은 단순하거나 복잡한 디자인의 원섬유 잉크 패턴을 침착시키는 적절한 방법을 제공한다. 분무 페인팅은 또한 마스크 기술을 사용하거나 사용하지 않고, 넓은 구역을 균일하게 코팅하는 데 사용될 수 있다. 분무 장치는 광범위한 점도 및 틱소트로피(thixotropy) 범위의 잉크/페인트를 수용할 수 있다. 에어브러쉬는 그래픽 아트 산업 및 미세한 분무질이 필요한 분야에서 널리 사용되는 분무기 유형이다.

[0096] 잉크는 스텐실(즉, 패턴을 절단한 마스크, 층 등)을 통해 분무되어 기질 상에 해당 패턴을 형성시키며 담체액은 증발시킬 수 있다. 공기 대 잉크의 비율 및 기질로부터의 거리는 에어러졸 비말이 기질 표면에 닿기 전에 최적의 건조 상태를 갖도록 조정될 수 있다. 이러한 방법에서 기질로의 비말의 부착 및 잉크의 흐름 또는 퍼짐 경향은 조절될 수 있다. 일단 건조되면 건조 잉크는 잉크 배합물에 포함될 수 있는 임의의 결합제 수준에 따라, 기본 원섬유 매트의 전도성에 근접한 전도성을 가질 수 있다.

[0097] 조성물은 먼저 수중에 산화된 원섬유를 분산시킨 다음, 필요하다면 다른 추가 성분을 첨가함으로써 제조된다.

[0098] 이들 조성물을 사용한 원섬유 필름의 제조는 인쇄 및 침지 코팅 모두에 의해서 달성될 수 있다. 텍스트 및 패턴은 Epson® 리본 인쇄기로 인쇄했다. 인쇄된 패턴의 표면 저항도는 약 3.5 x 10⁵ Ω-cm 로 측정되었다(표 1의 샘플 4). 패턴의 두께는 몇층의 원섬유에 해당하는 수십 nm 의 범위였다. 양면이 약 2.5 mm 의 원섬유로 코팅된 종이를 침지 코팅법으로 제조했다. 코팅된 종이에 대해 측정된 표면 저항도는 200 내지 300 Ω-cm 사이였다. 원섬유 코팅의 총괄 저항도는 자립성 원섬유 매트에 대해 측정된 것과 매우 가까운 수치인, 약 5 x 10⁻² Ω-cm 였다. 또한, 원섬유 표면의 작용기와 셀룰로오스 종이에 결합된 작용기 사이의 강력한 상호작용으로 인해, 원섬유 필름의 종이에 대한 접착도가 우수했다.

표 1

[0099] 원섬유계 잉크의 조성 및 특성

| 샘플 | 조성(%) | | | | | 저항도 | | | |
|----|-------|------------------|----|----|------|--------|-------|-------------------------|--------------------|
| | 원섬유 | H ₂ O | EG | SS | DIOP | V(cps) | t(μm) | ρ _{sur} (Ω-cm) | ρ(Ω-cm) |
| 1 | 2 | 98 | - | - | - | 0 | 2.5 | 200-300 | 5x10 ⁻² |

| | | | | | | | | | |
|---|-----|-------|----|------|-----|------|---|-------------------|--------------------|
| 2 | 4 | 96 | - | - | - | 19.2 | - | - | - |
| 3 | 2.5 | 77.5 | 20 | - | - | 0 | - | - | - |
| 4 | 2.5 | 77.17 | 20 | 0.03 | 0.3 | 0 | - | 3.5×10^5 | 5×10^{-2} |

[0100] 탄소 나노튜브 필름의 변형

[0101] 탄소 나노튜브, 또는 필름은 화학적 또는 기계적 처리에 의해서 변형될 수 있다. 표면은 작용기를 도입하도록 처리될 수 있다. 사용될 수 있는 기술은 탄소 나노튜브를 전자기 복사, 전리선, 플라즈마 또는 화학 시약, 예컨대 산화제, 친전자체, 친핵체, 환원제, 강산, 및 강염기 및/또는 이들의 배합물에 노출시키는 것을 포함한다. 이 중에서 특히 중요한 것은 플라즈마 처리이다.

[0102] 나노튜브 필름의 플라즈마 처리

[0103] 플라즈마 처리는 처리기간 동안 플라즈마와 접촉되는, 탄소 원섬유의 표면 특성, 원섬유 구조 및/또는 그 매트릭스를 변형시키기 위해서 수행되는 것으로서, 이는 처리된 원섬유 복합체가 작용화되거나 그렇지 않으면 목적하는대로 변형됨을 의미한다. 일단 본원의 교시를 익힌 당업자는 이러한 복합체 물질의 처리에 대한, 잘 공지되어 있는 플라즈마 처리 기술을 적합하게 바꾸어 이용할 수 있을 것이다. 즉, 처리는 플라즈마를 생성시키기 위한 적절한 압력 및 기타 다른 조건의 적절한 반응기에서 적절한 지속시간 동안, 플라즈마를 복합체 물질과 접촉시켜 목적인 종류 및 정도로 변형시킴으로써 수행될 수 있다. 산소, 수소, 암모니아, 헬륨, 또는 다른 화학적 활성 또는 불활성 가스를 주성분으로 하는 것과 같은 플라즈마를 이용할 수 있다.

[0104] 플라즈마를 생성시키는 데 이용되는 다른 가스의 예로는 아르곤, 물, 질소, 에틸렌, 카본 테트라플루오라이드, 설퍼헥사플루오라이드, 퍼플루오로에틸렌, 플루오로폼, 디플루오로-디클로로메탄, 브로모-트리플루오로메탄, 클로로-트리플루오로메탄 등이 있다. 플라즈마는 단일 가스 또는 2 이상의 가스의 혼합물로부터 생성될 수 있다. 복합체 물질을 1 이상의 유형의 플라즈마에 노출시키는 것이 유리할 수 있다. 또한 복합체 물질을 플라즈마에 연속적으로 수회 노출시키는 것이 유리할 수 있으며, 플라즈마 생성에 사용되는 조건, 이러한 연속 처리의 지속시간 및 이러한 연속 처리 간격 시간은 또한 물질에 일으키는 특정한 변형에 따라 달라질 수 있다. 또한 연속 처리 사이에, 물질을 기질에 코팅하는 것, 물질의 표면을 세척하는 것 등과 같이 복합체 물질을 처리하는 것이 가능하다.

[0105] 복합체 물질의 플라즈마 처리는 몇가지 변화를 야기할 수 있다. 예를 들면, 중합체 및 내부에 분산된 다수의 탄소 원섬유를 포함하는 복합체 물질을 플라즈마에 노출시킬 수 있다. 플라즈마에 대한 노출은 중합체를 부식시켜 복합체의 표면에 있는 탄소 원섬유를 노출시킴으로써, 노출된 탄소 원섬유의 표면적을 증가시키는데, 예를 들면 노출된 원섬유의 표면적은 복합체의 기하학적 표면적보다 커지게 된다. 플라즈마에 대한 노출은 원섬유 또는 중합체 상에 화학 작용기를 도입시킬 수도 있다.

[0106] 처리는 응집체, 매트, 견고한 다공성 원섬유 구조 및 심지어 이미 작용화된 원섬유 또는 원섬유 구조와 같은 원섬유 구조 뿐 아니라, 흩어진 원섬유에 대해서도 수행할 수 있다. 원섬유의 표면 변형은 F₂, O₂, NH₃, He, N₂ 및 H₂, 다른 화학적 활성 또는 불활성 가스, 1 이상의 반응성 기체와 1 이상의 불활성 가스의 기타 배합물 또는 예컨대 메탄, 에탄 또는 아세틸렌처럼 플라즈마-유도 중합반응이 가능한 가스를 주성분으로 하는 것을 포함하는 매우 다양한 플라즈마에 의해서 달성될 수 있다. 또한, 플라즈마 처리는 용액화, 세척, 증발 등을 수반하는 통상적인 "습윤" 화학 처리와 비교되는 "건조" 방법으로 이러한 표면 변형을 달성한다. 예를 들면, 기체 환경 내에 분산된 원섬유 상에 플라즈마 처리를 수행하는 것이 가능할 수 있다.

[0107] 일단 본원의 교시를 익힌 당업자는 잘 공지되어 있는 플라즈마 기술을 이용하여 본 발명을 실시할 수 있을 것이다. 사용된 플라즈마 유형 및 플라즈마를 원섬유와 접촉시키는 시간은 목적하는 결과에 따라 달라질 것이다. 예를 들어, 원섬유 표면의 산화를 목적으로 할 경우, O₂ 플라즈마가 사용되는 반면, 원섬유 표면에 질소-함유 작용기를 도입하는 데는 암모니아 플라즈마가 사용된다. 일단 본원의 교시를 익힌 당업자는 목적하는 변형/작용화의 정도를 야기시키는 처리 시간을 선택할 수 있을 것이다.

[0108] 보다 구체적으로는, 원섬유 또는 원섬유 구조는 플라즈마를 함유할 수 있는 반응기에 원섬유를 충전함으로써 플라즈마 처리된다. 플라즈마는 예를 들면, (1)용기 내에서 선택된 가스 또는 가스 혼합물의 압력을 예를 들면,

100 내지 500 mTorr 까지 낮추는 단계, 및 (2)저압 가스를 플라즈마 형성을 야기시키는 무선 주파수에 노출시키는 단계에 의해서 생성된다. 생성 즉시, 플라즈마를 소정의 기간, 전형적으로는 예를 들면, 샘플 크기, 반응기 구조, 반응기 동력 및/또는 플라즈마 유형에 따라 약 10분 내외 범위의 기간 동안 원섬유 또는 원섬유 구조와 계속 접촉시킴으로써, 작용화되거나 그렇지 않으면 표면이 변형된 원섬유 또는 원섬유 구조를 초래한다.

[0109] 전술한 바와 같이 탄소 원섬유 또는 탄소 원섬유 구조의 처리는 변형된 표면을 갖는 생성물을 초래하며 이렇게 변형된 표면 특성은 매우 유리하다. 변형은 원섬유 또는 원섬유 구조의 작용화, 예컨대 염소화, 플루오르화 등 일 수 있고, 또는 추후의 작용화, 선택적으로는 바람직한 또다른 기술에 의한 작용화에 민감한 표면 물질을 만드는 변형이거나, 바람직한 기타 다른 화학적 또는 물리적 변형일 수 있다.

[0110] 나노튜브 필름의 화학적 처리

[0111] 화학적 처리가 또한 사용될 수 있다. 산 처리, 특히 강산 처리는 나노튜브의 길이 절단, 나노튜브의 말단 예리화, 나노튜브의 표면 상 흡집 생성 및 나노튜브의 표면 상 작용기 도입을 초래한다. 산 처리된 나노튜브는 수중 분산성이기 때문에, 화학적 처리는 나노튜브 필름 전극의 형성에 이점을 제공한다. 작용기는 열 처리에 의해 거의 제거할 수 있다. 이러한 방법은 미국 특허 6,203,814호에 개시되어 있다. 산 처리의 효과를 측정하기 위해 라만(Raman) 효과 또는 적정을 사용할 수 있다. 라만법은 산 처리 동안 도입된 산소기를 제거한 후의 구조 결합도를 측정하는 데 사용할 수 있다. 처리의 효과는 상기 문헌에 개시된 바와 같은 전자 스핀 공명 또는 단순 적정으로 측정할 수 있다. 참조: R. Khan et al. Electron Delocalization in Amorphous Carbon by Ion Implantation, 63 PHYSICAL REVIEW B 121201-1(2001).

[0112] 금속 증기 처리 과정에서는 필름을 금속의 증기 하에서 가열함으로써 금속 원자를 나노튜브 필름에 도입할 수 있다. 예를 들면, 필름을 200°C 이상으로 유지된 Cs 소스(373°C에서 Cs의 증기압은 10 mmHg 이다)를 갖는 진공 챔버에 충전함으로써, 전기장 방출을 증진시키는 것으로 알려져 있는 Cs 원자를 나노튜브 필름에 도입할 수 있다.

[0113] 화학적 증기 전달법도 사용할 수 있다. 대부분의 금속은 매우 높은 온도에서 증발된다. 이들 금속의 금속 원자, 예컨대 Ga를 화학적 증기 전달에 의해서 나노튜브 필름에 도입할 수 있다. 나노튜브 필름을 진공 유리관의 한쪽 말단에 충전한다. 금속 입자는 다른쪽 말단에 충전한다. Cl₂, I₂, Br₂ 및 HCl과 같은 화학적 증기 전달제 또한 포함시킨다. 관을 3-구역 가열로에 넣는다. 나노튜브의 온도를 금속의 온도보다 낮게 유지하여, 전달제에 의해 금속 원자가 나노튜브 필름으로 전달되도록 한다.

[0114] 화학적 수착 후에 열 처리를 하는 방법을 사용할 수 있다. 먼저 나노튜브 필름 표면에 금속 할라이드 또는 유기 금속성 화합물과 같은 금속 화합물을 수착시킨 다음, 불활성 가스 대기 하에서 가열시켜 금속 할라이드 또는 유기 금속성 화합물을 금속 원자로 전환시킴으로써, 금속 원자를 나노튜브 필름에 도입할 수 있다. 예를 들면, GeBr₂ 알콜 용액으로부터 나노튜브 표면 상에 GeBr₂ 를 수착시킨 다음, 200 내지 400°C 사이에서 나노튜브 필름을 가열하여 GeBr₂를 분해시킴으로써 Ge 원자를 나노튜브 필름에 도입할 수 있다.

[0115] 화학적 수착에 의한 나노튜브의 작용화를 사용할 수 있는데, 금속 프탈로시아닌과 같은 일부 분자는 나노튜브의 일함수를 낮추는 효과를 가질 수 있으며, 나노튜브의 표면 상에 흡수되면 전기장 방출의 증진을 유발시킬 수 있다. 흡수는 나노튜브 필름 전극을 프탈로시아닌, 포피린 또는 메탈로포피린 용액에 담금으로써 수행될 수 있으며; 이러한 과정은 미국 특허 6,203,814호에 개시되어 있다. 작용화는 프탈로시아닌, 메탈로포피린, 포피린 또는 기타 다른 유기금속성 화합물에 의해 수행된다.

[0116] 처리는 또한 작용화 후의 필름의 어닐링(annealing)을 포함할 수 있다. 어닐링은 불활성 가스 내에서 200 내지 900°C 사이의 온도로, 또는 공기 중에서 360°C로 수행할 수 있다.

[0117] 탄소 나노튜브 필름의 이온충격처리

[0118] 탄소 나노튜브 필름을 전기장 방출 장치 또는 전기장 방출 음극에서 사용하기 전에 이온충격 처리한다.

[0119] 탄소 나노튜브의 충격에 사용된 조건은 다음과 같다:

[0120] 에너지: 30 keV. 본 발명에 적절한 다른 범위는 약 5 eV 내지 약 1 MeV, 예를 들면 10 내지 50 keV 일 수 있다.

[0121] 이온: Ga. 이온으로 Ga를 사용했지만, 임의 유형의 이온을 사용할 수 있다. 다른 유형의 이온으로는 예를 들면,

H, He, Ar, C, O, 및 Xe가 있다.

[0122] 스팟 크기: 디포커스형, 500 nm. 본 발명에 적절한 다른 범위로 약 1 nm 내지 약 1 마이크로론을 포함한다. 적절한 스팟 크기는 목적인 해상도 및 사용량에 따라 달라질 수 있다.

[0123] 주사 영역: 약 20초 동안 레스터주사된 760 마이크로론 x 946 마이크로론. 임의의 적절한 주사 영역이면 족하다.

[0124] 사용량: 약 10^2 / cm^2 내지 약 10^{20} / cm^2 인 범위에 포함되는 2×10^{14} / cm^2 .

[0125] 나노튜브 필름의 처리를 위한 추가적인 방법

[0126] 나노튜브 필름을 처리하는 데 이온충격 대신, 원자 빔, 전자 빔, 중성자 빔, 분자 빔, 레이저, 플라즈마, 자외선, x-선 및 감마선을 포함하는 기타 다른 에너지 빔/소스를 사용할 수 있다. 기계적 분해를 초래하는 기계적 처리, 예컨대 불 분쇄를 사용할 수 있다.

[0127] 탄소 나노튜브의 다른 특성을 상기 처리에 의해서 변형시킬 수 있다. 예를 들면, 처리는 표면 산소를 제거하고, 절연 산화 잔류물을 제거하고, 옻지, 끝, 및 특이성을 생성시키고, 튜브를 재결정화하고, 비-튜브성 탄소 나노입자를 생성시킬 수 있다. 처리는 또한 탄소 나노튜브의 세척, 예를 들면 산화에 의해 생성된 절연 코팅을 제거하는 세척 또는 산소를 제거하는 세척에 사용될 수 있다.

[0128] 처리된 필름의 특성

[0129] SEM으로 샘플을 관찰함으로써 명암 차이, 즉 어두운 이미지에 의해서, 조사된 영역을 발견하는 것이 가능하다. 도 12는 알루미늄 상 탄소 나노튜브에 대한 주사 전자 현미경 사진을 나타낸 것이다.

[0130] 도 7은 방출 측정값을 얻는 데 사용하는 장치를 개략적으로 도해한 것이다. 도 7은 평면도인 도 7a, 및 측면도인 도 7b를 도해한다. 도 7a는 산화 인듐 주석(ITO) 상의 6 mm x 6 mm 인광물질을 도시한다. 도 7b에서는, 패턴화된 탄소 나노튜브와 125 μm 의 간격을 두고 위치한 인광물질을 도시한다. 전체 시스템은 방출 챔버내 5×10^{-9} Torr 의 진공으로 진공화되어 있다.

[0131] 이온 빔 처리로 달성된 개선의 정도를 표 2에 요약했다.

표 2

| | 비처리된 CNT 음극 | 처리/변형된 CNT 음극 |
|--------|----------------|----------------|
| 역치 전압 | 350 V | 140 V |
| 역치 전기장 | 2.8 V/ μm | 1.1 V/ μm |
| 방출 전류 | 도 8 참조 | 6배 증가 |

[0133] 이온충격처리하면 사용 전압이 감소되고, 방출 전류가 증가되며 방출 부위의 수가 증가한다. 도 8을 참조하여, 이온 빔 처리의 결과로 턴-온 전압이 유의적으로 감소했음을 알 수 있다.

[0134] 도 9는 포울러-노드하임(Fowler-Nordheim; F-N) 플롯이다. 곡선의 모양은 FE의 이론적 증거를 제공한다. 곡선이 보다 낮은 전압 방향인 오른쪽으로 이동하는 것은 방출 부위의 수가 증가함을 가리킨다.

[0135] 유사한 개선점이 자외선, 레이저 빔 및 플라즈마로 탄소 나노튜브를 처리함으로써 수득될 수 있다.

[0136] 실시예 2

[0137] 이온 빔 처리된 나노튜브 필름의 방출 특성

[0138] 유리에 침착된 알루미늄 층 상에 전기이동함으로써 제조된 탄소 나노튜브 필름에 대해 집중 이온 빔을 국지적으로 조사했다. 음극과 양극 사이에 125 μm 의 간격이 있는 다이오드 구조를 방출 측정에 사용했다. 탄소 나노튜브 방출기에 대한 2.8 V/ μm 의 턴-온 전압과 375 μA 의 최대 방출 전류는, 집중 이온 빔 조사에 의해 전압은 1.1 V/ μm 까지 감소되고 방출 전류는 6배까지 증가되는 것으로 밝혀졌다.

[0139] 시험에 사용된 전류 범위는 전기장 방출에 대한 턴-온(역치) 전압에 가까운 약 400 내지 500 V의 양극 전압에서

는 낮은 범위였다. 도 9의 F-N 플롯에 나타난 격렬한 변화와 같이, 0.05에서 약 0.18 μA 내지 0.9 μA 초과까지 변화했다.

- [0140] 탄소 나노튜브에 대한 이온충격의 물리적 및 화학적 효과는 완전히 공지되어 있지 않다. 임의의 특정 이론으로 한정시키고자 하는 것은 아니지만, 이온충격의 효과는 전기장 방출을 증진시키는 표면 부위의 생성일 수 있다. 처리는 1)특히 고에너지 빔을 사용하는 경우에, 나노튜브의 길이를 절단시켜 보다 많은 말단을 생성시키고; 2)Ga와 같은 이온을 나노튜브 필름에 삽입시켜, 단일 튜브의 내부 및 외부 튜브에 이온이 존재하게 하며; 3)수소(수소 이온 빔/플라즈마를 사용하는 경우)의 땀글링(dangling) 결합을 포화시켜, 수소화처리된 표면을 초래시키고; 4)결합제 잔류물 및 산소화 기와 같은 불순물을 제거함으로써 나노튜브 표면을 세척하며; 5)피트(pit) 및 탄소 나노입자를 생성시키고 나노튜브의 표면 상 비결정질 탄소를 재결정화한 다음, 탄소 층을 분해함으로써 방출 부위를 증가시켜, 나노튜브 축을 따라 편재된 구역 및 비편재된 구역을 생성하고; 6)나노튜브 사이의 전기적 접촉을 개선시키는 것으로 사료된다.
- [0141] 이온충격으로 생성된 표면 부위는 흠집을 가질 수 있는데, 이는 엣지의 탄소 원자, 다른 원자, 예컨대 수소 원자, 및 삽입된 Ga 원자와 결합된 탄소 원자, 및 sp^3 배열 또는 sp^2 와 sp^3 사이의 배열을 갖는 탄소 원자이다. 흠집은 나노튜브의 말단(노출된), 및 나노입자, 피트 및 분해된 탄소 층과 결합된 단일 나노튜브의 표면에 존재할 수 있다.
- [0142] 처리된 탄소 나노튜브 음극을 사용하는 전기장 방출 표시장치의 제작
- [0143] 일반적으로, 전기장 방출 표시장치는 진공에서의 전자 방출에 기초한다. 방출기 팁은 강력한 전기장에서 가속화된 전자를 방출한다. 전자는 궁극적으로는 빛을 방출하는 형광 물질과 충돌한다. 음극선관과 같은 다른 유형을 증가하는 이러한 유형의 표시장치의 이점은, 이들이 매우 얇고 가벼우며 높은 명도 및 해상도를 산출한다는 것이다. 이들 장치를 제작하는 방법은 EP 1,073,090 A2에 개시되어 있다.
- [0144] 도 1은 처리된 탄소 나노튜브 음극을 사용하는 전기장 방출 표시장치의 예시적 양태를 도시한다. 전기장 방출 표시장치(1000)는 예를 들면, 제 1 기질(1010), 제 1 금속 필름(1020), 전도성 고분자 중합체 필름(1030), 유전체 필름(1040), 제 2 금속 필름(1050), 스페이서(1060), 투명 전극(1070), 제 2 기질(1080), 및 처리된 탄소 나노튜브 음극(1090)인 방출기 팁을 포함한다.
- [0145] 기질(1010)은 예를 들면, 유리 석영, 실리콘, 또는 알루미늄(Al_2O_3)로 이루어진다. 다른 기질로는 실리카, 백금, 철 및 그 합금, 코발트 및 그 합금, 니켈 및 그 합금, 및 세라믹이 있다.
- [0146] 제 1 금속 필름(1020)은 음극으로서 작용하며, 예를 들면 크롬, 티타늄, 텅스텐, 또는 알루미늄으로 이루어진다. 제 1 금속 필름(1020)의 두께는 약 0.2 내지 약 0.5 μm 이다.
- [0147] 제 1 금속 필름(1020) 상에는, 예를 들면 유전체 필름(1040)이 존재한다. 유전체 필름(1040)의 두께는 약 1 내지 약 5 μm 이다.
- [0148] 유전체 필름(1040) 상에는 제 2 금속 필름(1050)이 존재한다. 제 2 금속 필름(1050)은 게이트 전극으로서 작용하며, 예를 들면 크롬, 티타늄, 또는 팔라듐으로부터 제조된다. 제 2 금속 필름의 두께는 약 0.2 내지 0.5 μm 이다. 제 2 금속 필름(1050)은 또한 예를 들면 약 1.5 내지 약 2.0 μm 두께인 광저항 필름을 사용하여 패터닝될 수 있다. 광저항 필름은 광저항 패터를 형성시키기 위해 나중에 개발한 것이다. 가속화 게이트 전극은 약 1 내지 10 μm 정도로 방출 소스와 근접해야 한다.
- [0149] 제 1 금속 필름(1020) 및 유전체 필름(1040) 둘다 다수의 미세 구멍을 가진다. 구멍은 예를 들면 직경이 0.5 내지 10.0 μm 이고, 서로 약 2.0 내지 약 15.0 μm 떨어져 있다.
- [0150] 유전체 필름(1040) 및 제 2 금속 필름(1050)의 미세 구멍 안에 형성되어 있는 것은 전도성 고분자 중합체 필름(1030)이다. 전도성 고분자 중합체 필름(1030)은 예를 들면, 탄소 접착제 또는 은 접착제로부터 제조할 수 있다. 전도성 고분자 중합체 필름(1030)을 제 1 금속 필름(1020)에 부착시키기 위해, 전도성 고분자 중합체 필름(1030)을 가열에 의해 액화시켜 각 미세 구멍의 약 1/3이 충전되도록 채운다.
- [0151] 전도성 고분자 중합체 필름(1030) 내에 수직 또는 수평으로 배열된 것은 방출기 팁(1090)으로 사용되는 탄소 나노튜브이다. 방출기 팁(1090)은 전술한 이온충격처리된 탄소 나노튜브로부터 제조된다. 이들 방출기 팁(1090)은 낮은 사용 전압, 예컨대 약 1.5 $\text{V}/\mu\text{m}$ 에서도 다량의 방출 전류를 수득할 수 있다. 범위는 약 0.1 내지 약 2.0 $\text{V}/\mu\text{m}$, 예를 들면 약 0.8 $\text{V}/\mu\text{m}$ 내지 약 1.5 $\text{V}/\mu\text{m}$ 일 수 있다.

- [0152] 제 2 금속 필름(1050) 위에는 스페이서(1060)가 있다. 스페이서(1060)는 제 2 금속 필름(1050) 위에 약 100 내지 약 700 μm 정도로 설치했다.
- [0153] 투명 전극(1070)은 스페이서(1060)의 상층에 존재한다. 투명 전극(1070)은 양극으로서 작용하며 전도성 산화물, 예컨대 산화 인듐, 산화 인듐 주석, 산화 주석, 산화 구리, 또는 산화 아연으로 이루어진다.
- [0154] 제 2 기질(1080)은 투명 전극(1070) 상에 존재하며 유리로 이루어진 것일 수 있다. 투명 전극(1070)에 부착된 형광 물질은 전자와 접촉했을 때 적색광, 청색광, 또는 녹색광을 방출한다.
- [0155] 방출기 팁(1090)은 이온충격처리된 탄소 나노튜브로 이루어진다. 방출기 팁(1090)의 기하학적 외관은 작아야 한다. 예를 들면, 각 방출기 팁(1090)의 직경은 1.3 nm 정도로 작아야 한다. 나노튜브의 평균 높이는 약 0.1 내지 약 1000 μm , 바람직하게는 0.1 내지 100 μm 사이이다. 평균 직경은 나노튜브가 단일 벽으로 된 것인지 다중 벽으로 된 것인지에 따라 1.3 내지 200 nm 사이이다.
- [0156] 약 10 내지 약 100 nm의 튜브 직경으로 50%의 나노튜브 밀도를 보장하기 위해, 100 x 100 μm^2 의 픽셀당 10^4 이상의 방출 팁이 필요했다. 방출기 밀도는 바람직하게는 $1 / \mu\text{m}^2$, 특히 적어도 $10 / \mu\text{m}^2$ 이다. 전기장 방출 표시 장치(1000) 전체를 진공시켰다.
- [0157] 도 2에서는, 전기장 방출 표시장치(2000)를 도시한다. 전기장 방출 표시장치(2000)는 예를 들면, 기관(2010), 간격을 둔 인광물질로 코팅된 표면관(2020), 및 기관(2010)에 위치하며, 인광물질과 충돌하여 발광을 야기시키는 전자를 방출하는 전자 방출기 소자(2030)를 포함한다. 전기장 방출 표시장치(2000)의 부품은 진공상태에 있다. 전자 방출기 소자(음극, 2030)는 기관(2010)에 대해 평행, 수직, 또는 0 내지 90 도 사이인 임의의 각으로 배향된, 처리된 탄소 나노튜브로 이루어져 있다.(PCT/US99/13648 - 자립성 및 정렬성 탄소 나노튜브 및 그 합성 - 참조).
- [0158] 도 3은 전기장 방출 장치의 또다른 구체예를 도시한다. 장치(3000)는 예를 들면, 기질(3010), 다공성 상부층(3020), 촉매 물질(3030), 및 음극으로서 처리된 탄소 나노튜브 다발(3040)을 포함한다.
- [0159] 기질(3010) 및 다공성 상부층(3020)은 예를 들면 실리콘으로 이루어진 것일 수 있다. 촉매 물질(3030)은 특정 패턴으로 형성된 산화 철의 박막일 수 있다. 탄소 나노튜브 다발(3040)은 음극으로 사용되었다. 다발(3040)은 기질(3010)에 대해 실질적으로 수직 배향되어 있다. 대안적으로, 다발(3040)은 또한 기질(3010)에 대해 실질적으로 수평 배향될 수도 있다.
- [0160] 탄소 나노튜브 다발(3040)은 약 10 내지 250 μm 의 폭, 및 300 μm 이하 또는 그 이상의 높이를 가질 수 있다. 다발(3040)은 예를 들면, 촉매 물질(3030)의 패턴과 동일한 크기 및 모양의 것이다. 나노튜브 다발(3040)은 도면에 나타난 바와 같이 편평한 윗면 또는 보울형 윗면을 가질 수 있다. 나노튜브 다발(3040)의 예리한 엣지는 전기장 방출 영역으로서 작용한다. 각 다발(3040)은 평판 표시장치내 단독 픽셀에 대한 전기장 방출을 제공한다.
- [0161] 장치는 약 10^{-3} Torr 내지 약 10^{-9} Torr, 예를 들면 약 10^{-7} Torr 내지 약 10^{-8} Torr로 진공되어 있다.
- [0162] 장치(3000) 내 임의의 전기장은 적용된 전압을 방출기 팁에서 양극까지의 거리로 나누어 계산된다(PCT 출원 PCT/US99/26332 참조).
- [0163] 도 4는 평판 전기장 방출 표시장치(4000)의 또다른 구체예를 도시한다. 표시장치(4000)는 예를 들면, 다수의 처리된 탄소 나노튜브 방출 팁(4020)을 함유하는 음극(4010) 및 양극(4030)을 포함한다. 양극(4030)은 추가로 양극 전도체(4040) 및 인광물질 층(4050)을 포함한다. 음극(4010)과 양극(4030) 사이에는 구멍이 뚫린 전도성 게이트 전극(4060)이 존재한다. 게이트 전극(4060)과 음극(4010) 사이에는 절연층(4070)이 존재한다. 양극(4030)과 탄소 나노튜브 방출 팁 사이의 공간은 봉합 및 진공되어 있다. 전압은 전력공급장치로부터 공급된다. 방출기 팁(4020)으로부터 방출된 전자는 게이트 전극(4060)에 의해 가속화되어, 산화 인듐 주석과 같은 투명 전도체인 양극 전도체 층(4080)으로 이동한다. 게이트 전극(4060)은 방출 팁(4020)의 10 μm 이내에 존재해야 한다. 방출된 전자가 인광물질 층(4050)에 도달할 때, 빛이 방출된다(EP 1,022,763 A1 참조). 방출된 빛의 색은 사용된 인광물질에 따라 달라진다. 예를 들면, Zn:Scu,Al은 녹색이고, $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ 는 적색이며, ZnS:Ag는 청색이다.
- [0164] 음극 및 양극은 각각 소스(source) 및 드레인(drain)으로도 언급될 수 있다.
- [0165] 전기장 방출 장치의 작동

[0166] 전기장 방출 장치를 작동시키기 위해, 처리된 나노튜브 음극을 양극에 대해 반대 전위로 유지시켰다. 이러한 전위차의 결과로, 전자가 방출기 팁에서 방출되어 양극으로 이동한다. 게이트 전극은 방출된 전자를 가속화하는데 사용할 수 있다.

[0167] 전기장 방출 표시장치

[0168] 이온충격처리된 탄소 나노튜브 음극을 사용하여, 전기장 방출기 소자와 같은 다양한 장치를 제작할 수 있다. 소자에는 단일 나노튜브, 단일 다발, 또는 다수의 탄소 나노튜브 및 전기장 방출 표시장치, 예컨대 평면 텔레비전이 포함될 수 있다. 처리된 탄소 나노튜브는 소자를 구성할 수 있다. 도 10은 전통적인 전기장 방출기를 도시한 것이다.

[0169] 표 3은 전기장 방출 표시장치의 예시적 특성을 제시한다.

표 3

[0170]

| 방출 유형 | 낮은 전압 & 높은 전압 |
|------------------------|---------------|
| 명도(cd/m ²) | 150,600 |
| 시야각(도) | 160 |
| 방출 효율(lm) | 10-15 |
| 반응 시간 | 10-30 |
| 명암 비율 | > 100:1 |
| 색의 수 | 16,000,000 |
| 픽셀 수 | 640/480 |
| 해상도(mm 피치) | 0.31 |
| 전력 소비량(W) | 2 |
| 최대 스크린 크기(cm) | 26.4 |
| 판 두께(mm) | 10 |
| 사용 온도 범위(°C) | -5 내지 85 |

[0171] 음극선관과 같은 다른 유형의 표시장치를 능가하는 전기장 방출 표시장치의 이점에는, 높은 명도, 최대 명도, 충분한 시야각, 높은 방출 효율, 넓은 동작 범위, 빠른 반응 시간 및 낮은 전력 소비량이 포함된다.

참조문헌 목록

PCT Appln. PCT/SE00/015221 - A Light Source, and a Field Emission Cathode

Other Uses

PCT Appln. PCT/US99/13648 - Free-Standing and Aligned Carbon Nanotubes and Synthesis Thereof (scanning electron microscope, alkali metal batteries, electromagnetic interference shield, and microelectrodes).

[Articles further describing the invention incorporated herein by reference:

Yahachi Saito et al., *Cathode Ray Tube Lighting Elements with Carbon Nanotube Field Emitters*, 37 JAPAN. J. APPLIED PHYSICS 346 (1998).

Yahachi Saito et al., *Field Emission from Multi-Walled Carbon Nanotubes and its Application to Electron Tubes*, 67 APPLIED PHYSICS 95, (1998).

J.D. Carey et al., *Origin of Electric Field Enhancement in Field Emission from Amorphous Carbon Thin Films*, 78 APPLIED PHYSICS LETTERS 2339 (2001).

Kenneth A. Dean et al., *Current Saturation Mechanisms in Carbon Nanotube Field Emitters*, 76 APPLIED PHYSICS LETTERS 375 (2000).

W. Zhu et al., *Low-Field Electron Emission from Undoped Nanostructured Diamond*, 282 SCIENCE 1471 (1998).

L. Nilsson et al., *Carbon Nano-/Micro-Structures in Field Emission: Environmental Stability and Field Enhancement Distribution*, 383 THIN SOLID FILMS 78 (2001).

K.C. Walter et al., *Improved Field Emission of Electrons from Ion Irradiated Carbon*, 71 APPLIED PHYSICS LETTERS 1320 (1997)

[0172]

S. Dimitrijevic et al., *Electron Emission From Films of Carbon Nanotubes and ta-C Coated Nanotubes*, 75 APPLIED PHYSICS LETTERS 2680 (1999)

A. Wadhawan et al., *Effects of Cs Deposition on the Field-Emission Properties of Single-Walled Carbon-Nanotube Bundles*, 78 APPLIED PHYSICS LETTERS 108 (2001)

O. Yavas et al., *Improvement of Electron Emission of Silicon Field Emitter Arrays by Pulsed Laser Cleaning*, 18 J. VAC. SCI. TECHNOL. B. 1081 (2000)

O. Yavas, et al., *Laser Cleaning of Field Emitter Arrays for Enhanced Electron Emission*, 72 APPLIED PHYSICS LETTERS 2797 (1998)

M. Takai et al., *Effect of Laser Irradiation on Electron Emission from Si Field Emitter Arrays*, 16 J. VAC. SCI. TECHNOL. B. 780 (1998)

M. Takai et al., *Electron Emission from Gated Silicide Field Emitter Arrays*, 16 J. VAC. SCI. TECHNOL. B. 790 (1998).]

R. Khan et al. *Electron Delocalization in Amorphous Carbon by Ion Implantation*, 63 PHYSICAL REVIEW B 121201-1 (2001)

M. Takai et al., *Effect of Gas Ambient on Improvement in Emission Behavior of Si Field Emitter Arrays*, 16 J. VAC. SCI. TECHNOL. 799 (1998).

O. Yavas et al., *Field Emitter Array Fabricated Using Focused Ion and Electron Beam Induced Reaction*, 18 J. VAC. SCI. TECHNOL. 976 (2000)

O. Yavas et al., *Maskless Fabrication of Field-Emitter Array by Focused Ion and Electron Beam*, 76 APPLIED PHYSICS LETTERS 3319 (2000)

A. Seidl et al., *Geometry Effects Arising from Anodization of Field Emitters*, 18 J. VAC. SCI. TECHNOL. B 929 (2000).

O. Yavas et al., *Pulsed Laser Deposition of Diamond Like Carbon Films on Gated Si Field Emitter Arrays for Improved Electron Emission*, 38 JAPAN. J. APPLIED PHYSICS 7208 (1999).

[0173]

도면의 간단한 설명

[0022]

첨부되는 도면은 본 발명의 예시적 양태를 설명하는 것이다.

[0023]

도 1은 본 발명의 예시적 양태에 따른, 변형된 탄소 나노튜브 음극을 사용하는 전기장 방출 표시장치의 횡단면도이고;

[0024]

도 2는 본 발명의 또다른 예시적 양태에 따른, 변형된 탄소 나노튜브 음극을 사용하는 전기장 방출 표시장치의 횡단면도이며;

[0025]

도 3은 본 발명의 또다른 예시적 양태에 따른, 변형된 탄소 나노튜브 음극을 사용하는 전기장 방출 표시장치의 횡단면도이며;

[0026]

도 4는 본 발명의 또다른 예시적 양태에 따른, 변형된 탄소 나노튜브 음극을 사용하는 전기장 방출 표시장치의 횡단면도이며;

[0027]

도 5는 탄소 나노튜브 필름(전극)을 제조하는 데 사용된 전기이동조를 도시하는 도면이며;

[0028]

도 6은 탄소 나노튜브 필름(전극)을 제조하는 데 사용된 또다른 전기이동조를 도시하는 도면이며;

[0029]

도 7은 처리된(변형된) 것과 비처리된 것의 전기장 방출 특징 간의 차이를 측정하기 위한 개요를 도시하는 도면이며;

[0030]

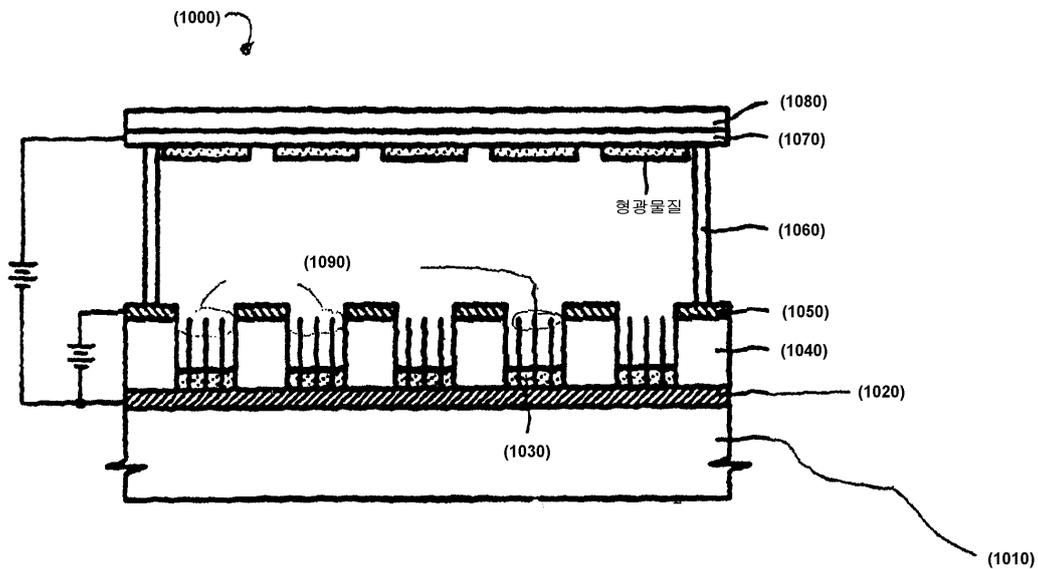
도 8은 전기장 방출 장치에서의 변형된 탄소 나노튜브 대 비처리된 나노튜브의 전압의 함수에 따른 음극 전류를

도시하는 그래프이며;

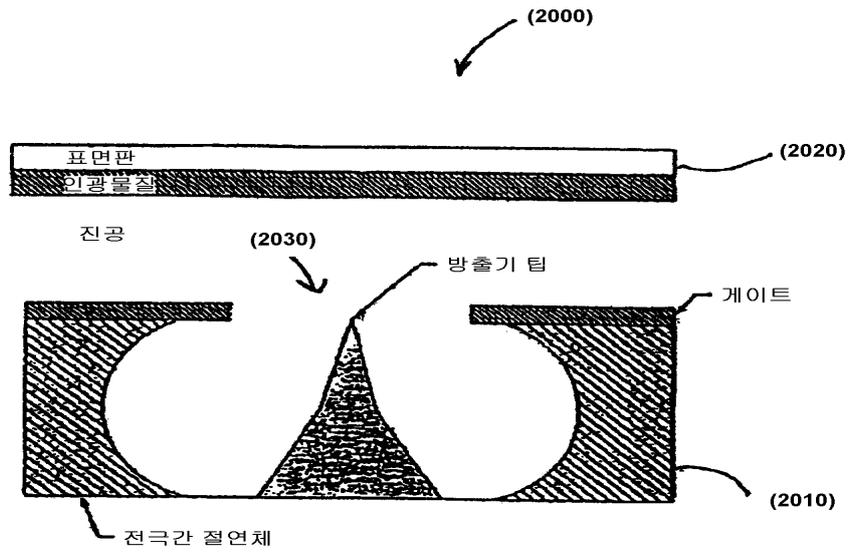
- [0031] 도 9는 전기장 방출 장치에서의 변형된 탄소 나노튜브 및 비처리된 나노튜브에 대한 Fowler-Nordheim 그래프이며;
- [0032] 도 10은 전통적인 전기장 방출기를 도시한 도면이며;
- [0033] 도 11은 이온 충격처리된 탄소 나노튜브를 사용하는 전기장 방출 장치를 도시한 도면이며;
- [0034] 도 12는 알루미늄 기질 상의 탄소 나노튜브의 SEM 사진이며;
- [0035] 도 13은 탄소 나노튜브 매트를 보이는 도면이며;
- [0036] 도 14는 전기이동에 의해 침착된 탄소 나노튜브, 스크린 인쇄된 탄소 나노튜브 및 탄소 나노튜브 매트, 전기장의 함수에 따른 전류 밀도의 그래프의 형태로 나타난 전자 방출 양상을 도시하는 도면이며;
- [0037] 도 15는 전기이동에 의해 침착된 탄소 나노튜브, 스크린 인쇄된 탄소 나노튜브 및 탄소 나노튜브 매트, 전자 방출 패턴을 나타낸 일련의 사진이며;
- [0038] 도 16은 잉크젯 인쇄된 탄소 나노튜브의 방출 특징을 나타낸 일련의 그래프이며;
- [0039] 도 17은 잉크젯 인쇄된 샘플 탄소 나노튜브로부터의 전자 방출 패턴을 나타낸 일련의 사진이며;
- [0040] 도 18은 샘플 262-67-01로 제조한 여러개의 잉크젯 인쇄된 탄소 나노튜브 음극의 사진이며;
- [0041] 도 19는 샘플 262-67-02로 제조한 여러개의 잉크젯 인쇄된 탄소 나노튜브 음극의 사진이며;
- [0042] 도 20은 샘플 262-67-04로 제조한 여러개의 잉크젯 인쇄된 탄소 나노튜브 음극의 사진이며;
- [0043] 도 21은 샘플 262-68-01로 제조한 여러개의 잉크젯 인쇄된 탄소 나노튜브 음극의 사진이다.

도면

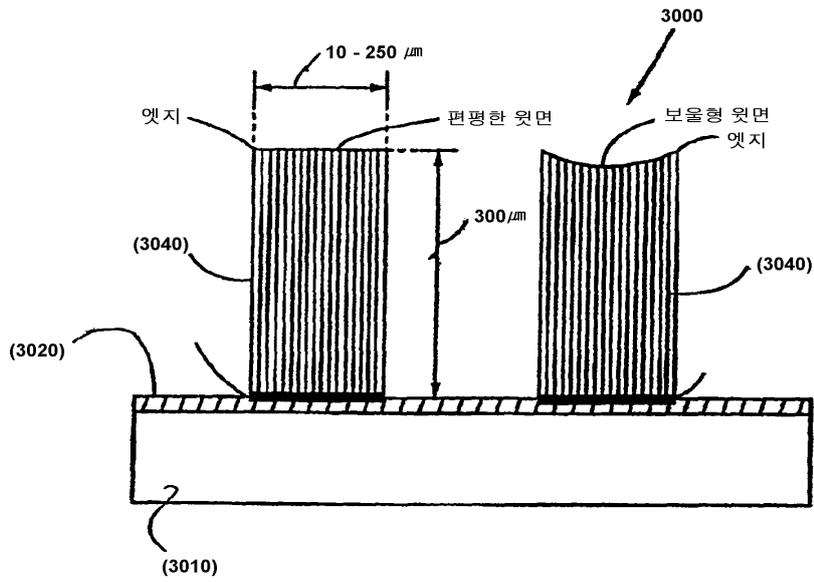
도면1



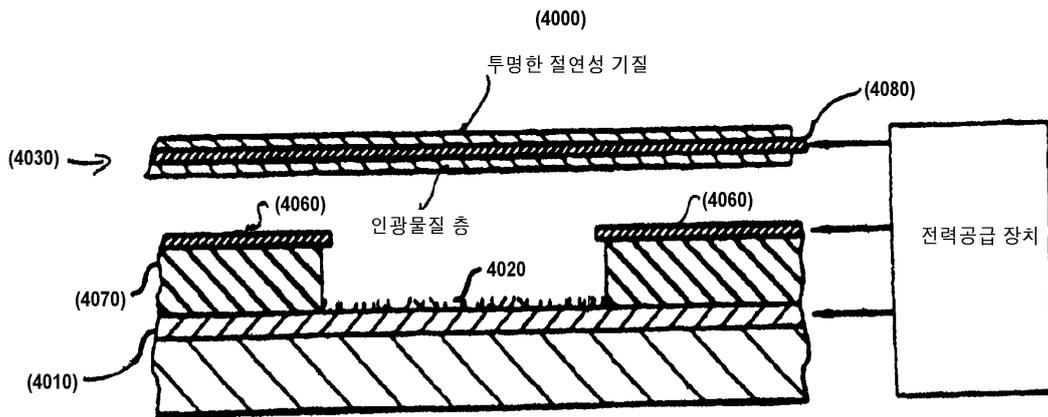
도면2



도면3



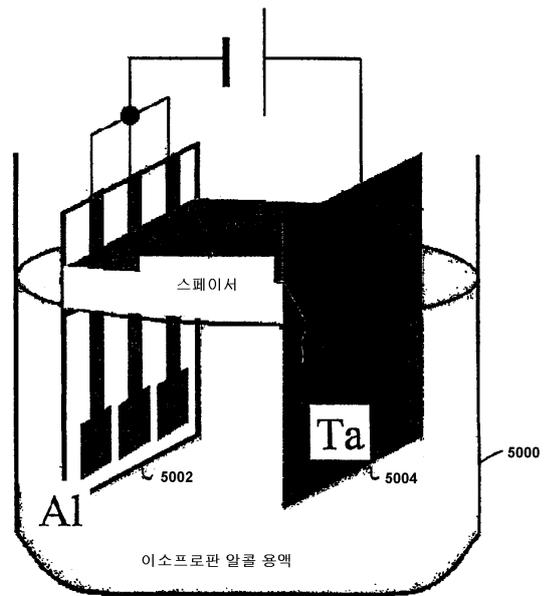
도면4



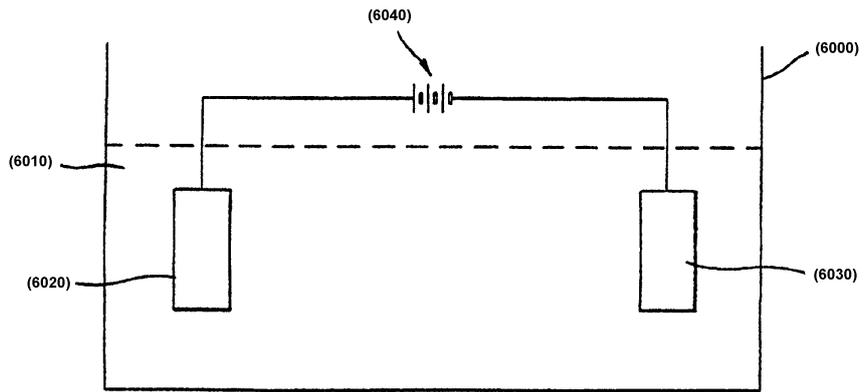
도면5

전기이동/수착

- 용액
CNT 0.44 g
IPA 150 ml
- 전극
Al (9 mm x 9 mm) x 3
- 전압
DC 100 V
- 전류
3.8 mA
- 시간 30 분

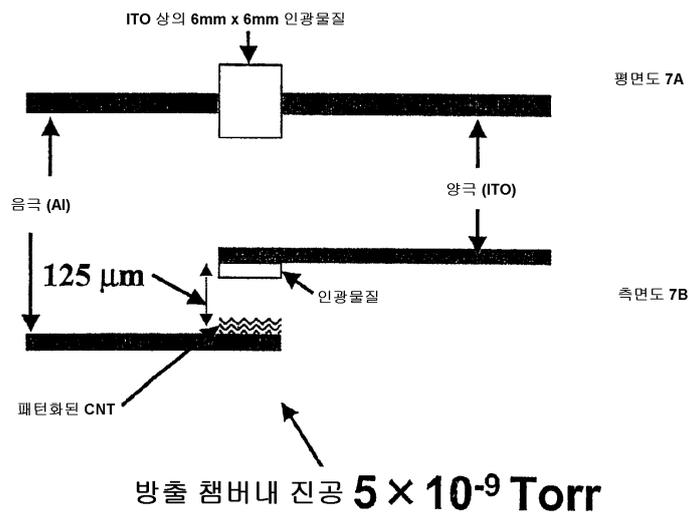


도면6

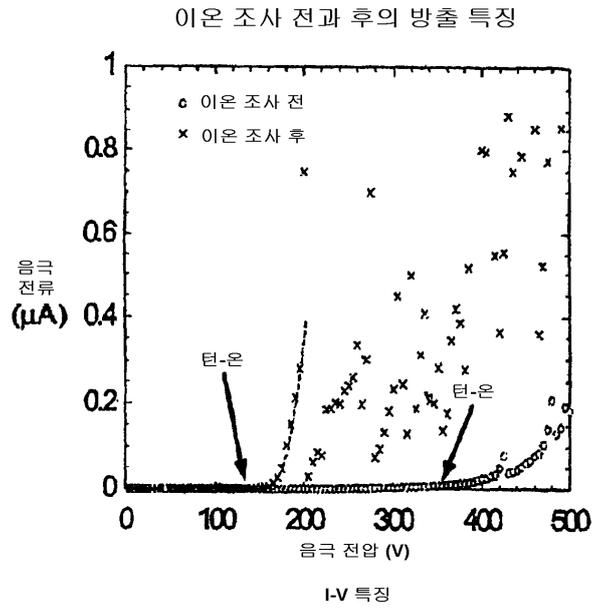


도면7

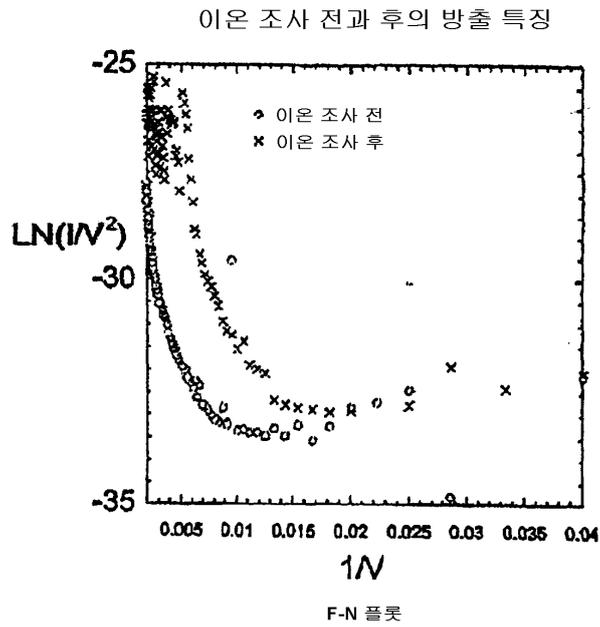
전기장 방출 측정의 개요



도면8

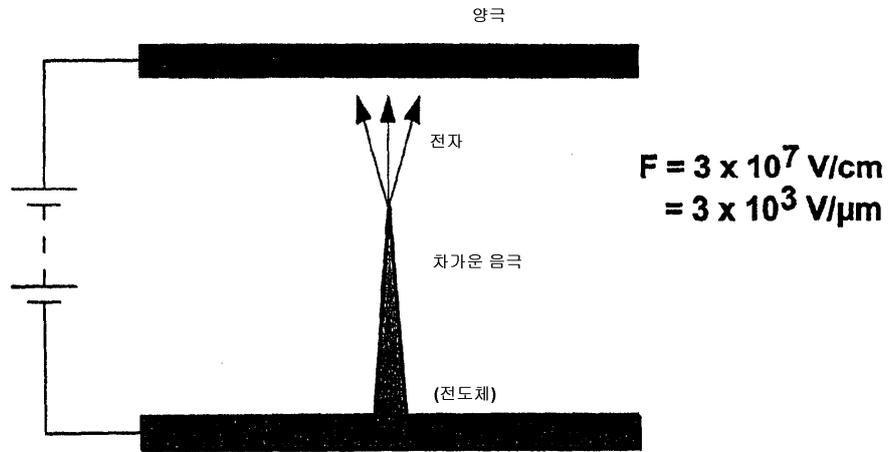


도면9



도면10

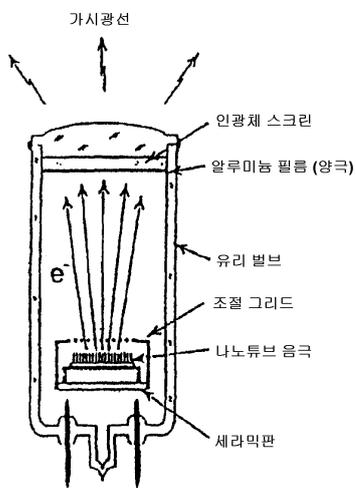
전통적인 전기장 방출기



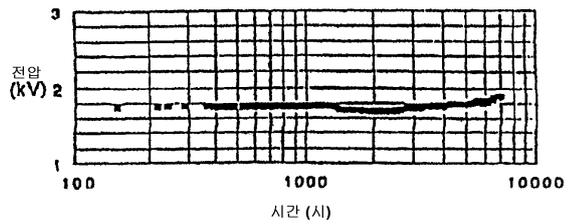
R.W. 우드에 의한 관찰 (1897)
Fowler 및 Nordheim에 의한 이론 (1928)

도면11

탄소 나노튜브를 함유하는 FED



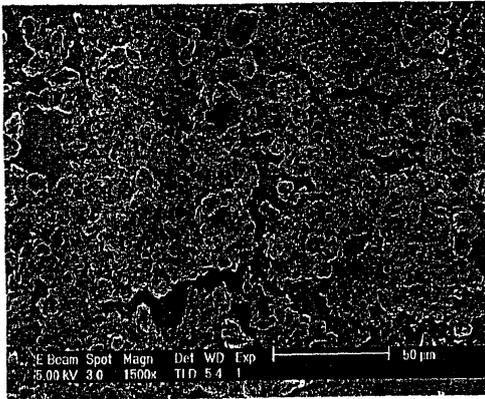
다중벽 CNT (MWCNT)



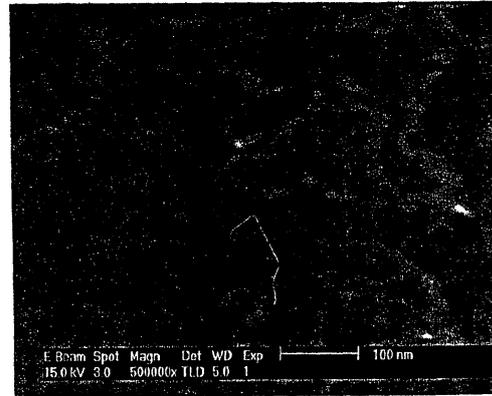
CNT를 함유하는 FED의 수명

도면12

AI 상의 CNT의 SEM 사진



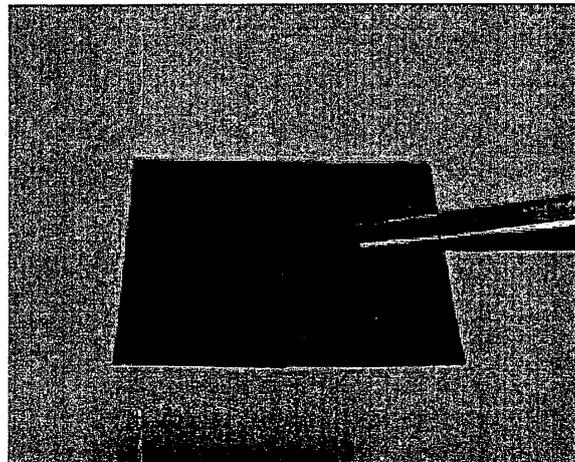
X 1,500



X 500,000

도면13

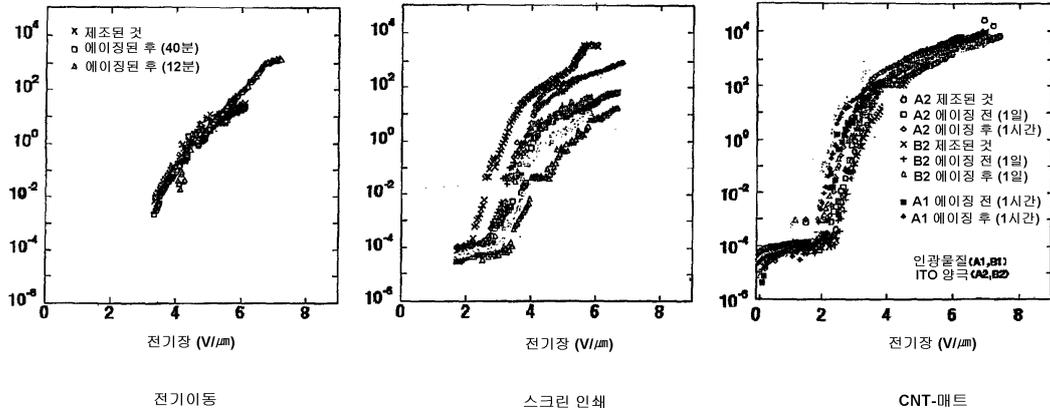
CNT 매트



CNT - 매트

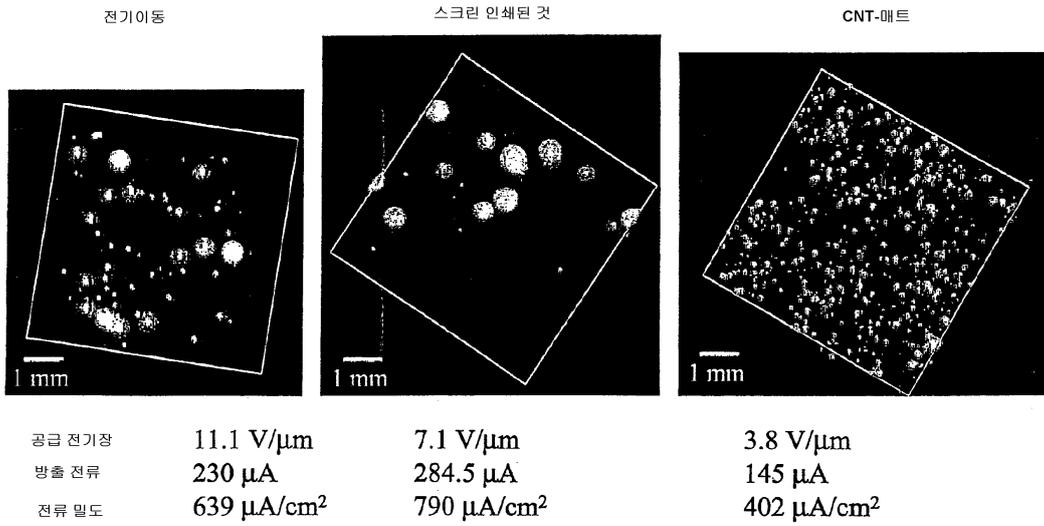
도면14

전자 방출 양상



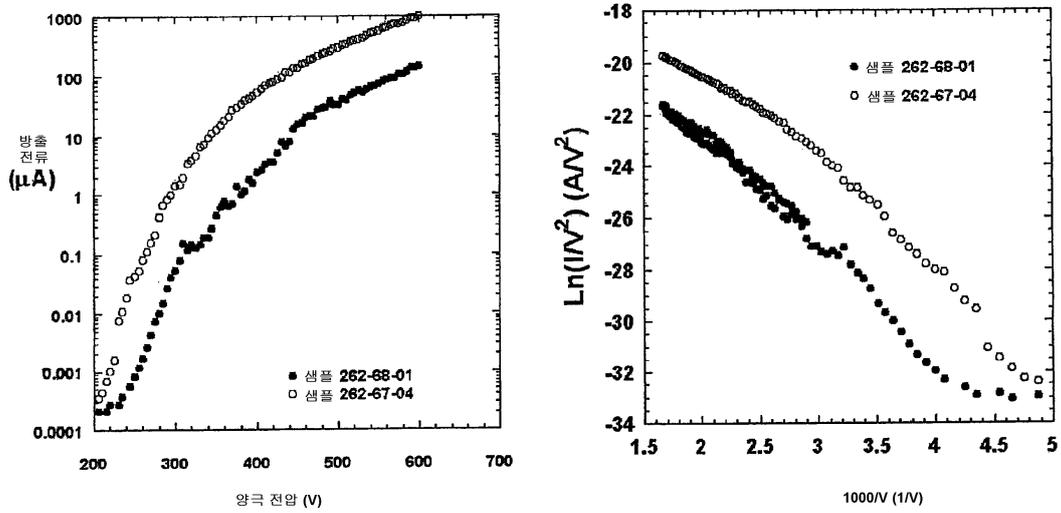
도면15

전자 방출 패턴



도면16

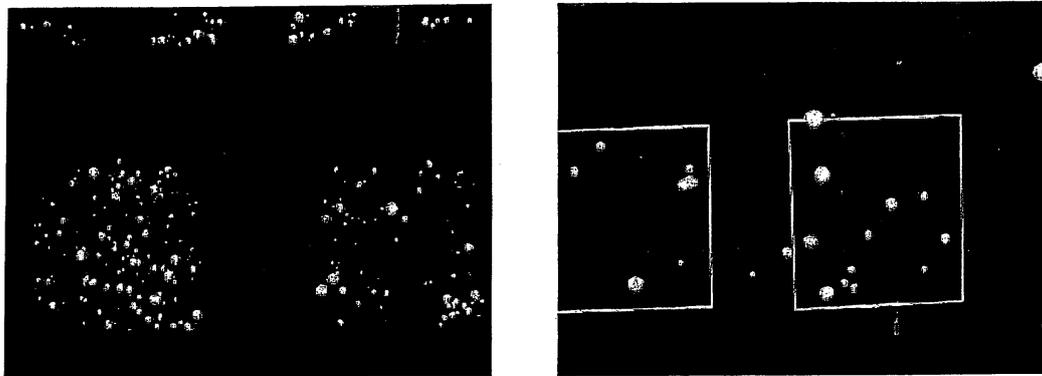
잉크젯 인쇄된 CNT의 방출 특징



음극과 양극간 갭은 150 μ m 이다

도면17

잉크젯 인쇄된 CNT로부터의 방출 패턴

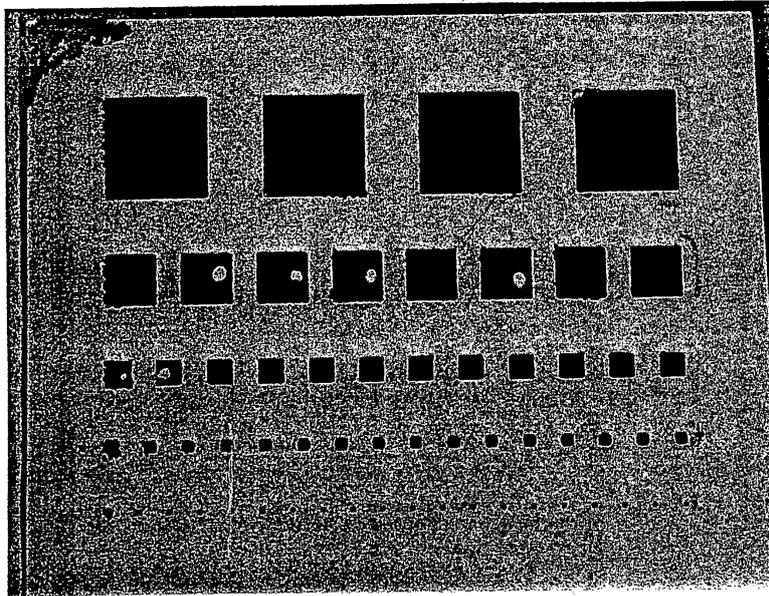


샘플 262-67-04

샘플 262-68-01

도면18

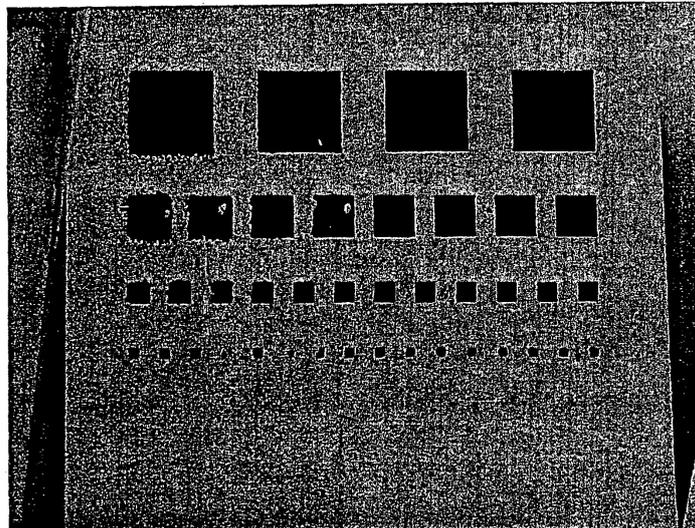
잉크젯 인쇄된 CNT 음극



샘플 262-67-01

도면19

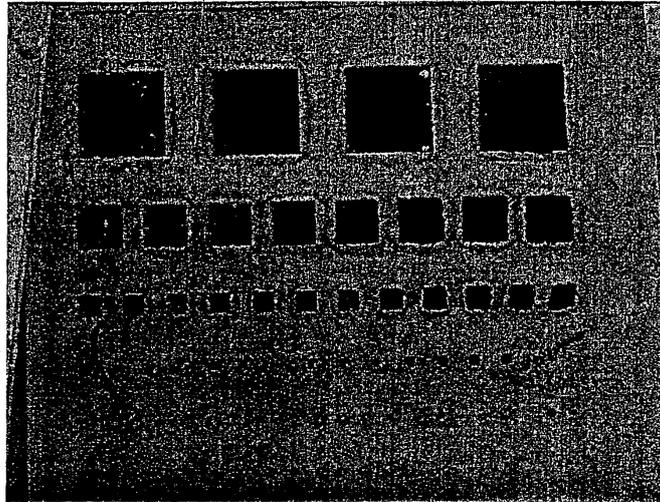
잉크젯 인쇄된 CNT 음극



샘플 262-67-02

도면20

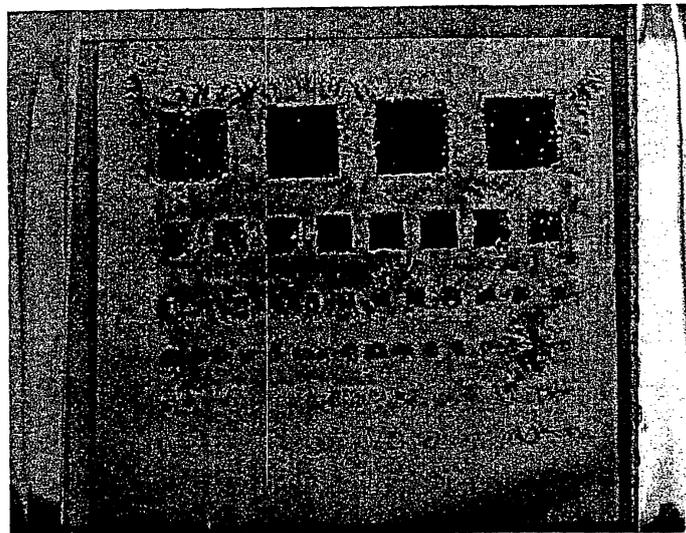
잉크젯 인쇄된 CNT 음극



샘플 262-67-04

도면21

잉크젯 인쇄된 CNT 음극



샘플 262-68-01