



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2008년01월21일  
(11) 등록번호 10-0796678  
(24) 등록일자 2008년01월15일

(51) Int. Cl.

H01J 1/30 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2001-0060739

(22) 출원일자 2001년09월28일

심사청구일자 2006년08월18일

(65) 공개번호 10-2003-0027450

(43) 공개일자 2003년04월07일

(56) 선행기술조사문헌

JP07254360 A

JP08096734 A

US5726524 A

전체 청구항 수 : 총 4 항

심사관 : 오준철

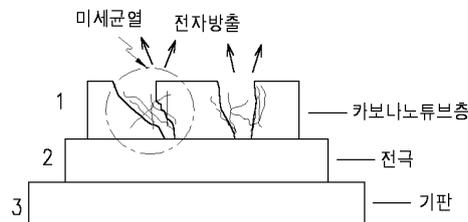
(54) 평면 표시 소자용 전자 방출원 조성물, 이를 이용한 평면 표시 소자용 전자 방출원의 제조방법 및 이를 포함하는 평면 표시 소자

(57) 요약

본 발명은 평면 표시 소자용 전자 방출원 조성물 및 이 조성물을 사용하는 평면 표시 소자용 전자 방출원의 제조 방법에 관한 것으로서, 상기 조성물은 카본 나노 튜브, 비히클 및 유기 티탄 또는 유기 금속 화합물 (organometallic compound)을 포함한다.

상기 조성물은 카본 나노 튜브 혼합물에 유기 티탄 또는 유기 금속 화합물을 첨가함으로써 물리적으로 캐소드 전극 상에 카본 나노 튜브의 접착을 용이하게 하고 소성 후 표면에 미세 균열을 통한 카본 나노 튜브의 노출로 안정적이고 균일한 전자 방출 특성을 가능하게 한다.

대표도 - 도2



## 특허청구의 범위

### 청구항 1

카본 나노 튜브;

비히클; 및

유기 티탄 또는 유기 금속 화합물

을 포함하는 전자 방출원 형성용 조성물.

### 청구항 2

삭제

### 청구항 3

카본 나노 튜브, 비히클, 및 유기 티탄 또는 유기 금속 화합물의 첨가제를 혼합하여 카본 나노 튜브 조성물을 제조하고;

상기 카본 나노 튜브 조성물을 기판 상에 스크린 인쇄하고;

얻어진 기판을 소성하는

공정을 포함하는 평면 표시 소자용 전자 방출원의 제조 방법.

### 청구항 4

삭제

### 청구항 5

제 3 항에 있어서, 상기 소성 공정은 250 내지 600°C에서 실시하는 것인 제조 방법.

### 청구항 6

기판;

상기 기판 위에 형성된 전극; 및

상기 전극 위에 형성되고, 표면에 0.1 내지 100 $\mu\text{m}$ 의 크랙(micro-crak)이 형성된 전자 방출원 층

을 포함하는 평면 표시 소자.

## 명세서

### 발명의 상세한 설명

#### 발명의 목적

#### 발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

<6> [산업상 이용 분야]

<7> 본 발명은 평면 표시 소자용 전자 방출원 조성물 및 이를 이용한 평면 표시 소자용 전자 방출원의 제조 방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 전극 상에 카본 나노 튜브의 접촉이 용이하고 안정적이고 균일한 전자 방출 특성을 나타내는 평면 표시 소자용 전자 방출원 조성물에 관한 것이다.

<8> [종래 기술]

<9> 평면 표시 소자 중, 초기에 제안된 전계 방출 표시 소자(FED: Field Emission Display)는 전자 방출원으로서 폴리브덴이나 실리콘 등의 물질을 적층시켜 선단을 뾰족하게 구성한 스피트(spindt) 타입을 사용하였으나, 상기 스피트 타입의 전자 방출원은 초미세 구조로서 제조 방법이 복잡하고, 고정밀도의 제조 기술이 요구되어 전계

방출 표시 소자를 대면적화하여 제작하는데 한계가 있다.

- <10> 따라서, 최근에는 낮은 일함수(work function)을 갖는 탄소계 물질을 전자 방출원으로 적용하는 연구가 활발하게 진행되고 있으며, 상기 탄소계 물질 가운데 특히 높은 종횡비를 갖는 카본 나노 튜브(CNT: Carbon Nano Tube)는 끝단의 곡률 반경이 100Å 정도로 극히 미세하여 1 내지 3V/ $\mu\text{m}$ 의 외부 전압에 의해서도 전자 방출을 원활하게 일으켜 이상적인 전자 방출원으로 기대되고 있다.
- <11> 일반적으로 상기 카본 나노 튜브는 용매 및 수지 등과 함께 페이스트 형태로 구비되어, 기판 사이에 스크린 인쇄된 후 열처리 과정을 거쳐 전자 방출원으로 형성된다. 이러한 카본 나노 튜브는 낮은 일함수 특성에 의해 저전압 구동이 가능하고, 제조가 용이하여 대면적 디스플레이 구현에 보다 유리한 장점을 갖는다.
- <12> 그러나 카본 나노 튜브와 같이 스크린 인쇄 방법에 의해 전자 방출원으로 형성되면, 도 5에 도시한 바와 같이 개개의 카본 나노 튜브(1)가 페이스트의 고형분과 섞여 상기 고형분 내부에 불규칙적으로 분포하게 되므로, 대부분의 카본 나노 튜브(1)는 그 끝단이 고형분 내부에 묻히게 된다.
- <13> 따라서, 카본 나노 튜브를 외부로 노출시키기 위한 연구가 진행되고 있다. 이러한 연구 중 하나로 국내 특허 공개 제 2000-74609 호에 카본 나노 튜브와 금속 분말을 혼합하는 방법이 기술되어 있다. 그러나 이 방법은 카본 나노 튜브를 노출시키고 배열을 위해 별도의 공정이 요구되는 등 공정이 복잡하다.
- <14> 또한, 일본 특허 공개 2000-223004 호에는 나노 튜브를 노출시키기 위해 카본과 금속 소립자를 혼합 컴팩트하고 이를 절단한 후 선택 에칭하는 방법이 기술되어 있다. 그러나 이 방법은 전계 방출 소자에서 전자 방출 어레이로 적용하기에는 현실적으로 다소 복잡하고 어려운 문제점이 있다.
- <15> 일본 특허 공개 2000-36243 호에는 인쇄 패턴 표면에 레이저를 조사하여 표면의 은입자 및 바인더를 선택적으로 제거하여 카본 나노 튜브를 노출시키는 방법이 기술되어 있다. 그러나 이 방법은 레이저의 조사로 카본 나노 튜브가 열적 데미지를 입을 가능성이 있다.

**발명이 이루고자 하는 기술적 과제**

- <16> 본 발명의 목적은 캐소드 전극 상에 카본 나노 튜브의 집착을 용이하게 하고, 안정적이고 균일한 전자 방출 특성이 가능한 평면 표시 소자용 전자 방출원 조성물을 제공하는 것이다.
- <17> 본 발명의 다른 목적은 상술한 조성물을 이용한 평면 표시 소자용 전자 방출원의 제조 방법을 제공하는 것이다.

**발명의 구성 및 작용**

- <18> 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 카본 나노 튜브; 비히클; 및 유기 티탄 또는 유기 금속 화합물을 포함하는 전자 방출원 형성용 조성물을 제공한다.
- <19> 본 발명은 또한 카본 나노 튜브, 비히클, 및 유기 티탄 또는 유기 금속 화합물의 첨가제를 혼합하여 카본 나노 튜브 조성물을 제조하고; 상기 카본 나노 튜브 조성물을 기판 상에 스크린 인쇄하고; 얻어진 기판을 소성하는 공정을 포함하는 평면 표시 소자용 전자 방출원의 제조 방법을 제공한다.
- <20> 이하 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.
- <21> 본 발명은 전계 방출 소자의 전자 방출원인 카본 나노 튜브를 포함하는 전자 방출원 조성물에 관한 것으로서, 이 조성물은 카본 나노 튜브(carbon nano tube)와 비히클을 포함하며, 유기 티탄 또는 유기 금속 화합물을 포함한다.
- <22> 상기 유기 티탄 또는 유기 금속 화합물의 양은 20 내지 95 중량%가 바람직하며, 40 내지 95 중량%가 더욱 바람직하다. 상기 유기 티탄 또는 유기 금속 화합물이 20 중량% 미만일 경우에는 크랙 발생이 잘 안되는 문제점이 있고, 95 중량%를 초과하는 경우에는 전자 방출원의 상대적인 양이 적어지고, 많은 양의 크랙 발생으로 카본 나노 튜브의 기판 집착성이 불리할 뿐만 아니라 인쇄 작업상에도 문제점이 있다. 본 발명에서 사용가능한 유기 금속 화합물의 대표적인 예로는 Ti, Si, B, Ta, Nb, Zr, Sn, Sr, Al, In, Sn, As 등의 3, 4, 5, 6족의 금속을 포함하는 유기 금속 화합물, 예를 들어 Si(O-n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), Al(iC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub> 또는 Ti(O-n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)등을 들 수 있으며, 소성 공정에서 미세 균열을 야기할 수 있는 물질이면 어떠한 것도 사용할 수 있다.
- <23> 상기 카본 나노 튜브는 열분해 과정을 통해 유입된 탄소 원료가 촉매상에서 촉매와 탄소 모재와의 화학적인 전위차(chemical potential) 차이로 형성된, 탄소가 튜브 혹은 실린더와 같은 모양을 갖고 있는 형태를 갖는 물질

을 말하며, 튜브의 직경이 보통 1 나노미터 정도이므로 나노 튜브라고 칭한다. 나노 튜브는 말린 형태에 따라서 단중벽 나노 튜브(single-wall nanotube), 다중벽 나노 튜브(multi-wall nanotube) 또는 코일형 나노 튜브(coil nanotube)로 구별된다. 본 발명의 전자 방출원 조성물은 카본 나노 튜브를 5 내지 60 중량% 포함한다. 이 양은 유기 티탄 또는 유기 금속 화합물 첨가제 및 비히클 양 등을 고려하여 상대적인 비에 의해 정해진다.

<24> 상기 비히클은 인쇄가 용이하게 되도록 조성물의 점도, 농도 등을 조절하는 역할을 하는 물질로서, 일반적으로 페이스트 조성물에 사용되는 것은 모두 사용할 수 있다. 비히클의 대표적인 종류로는 점착성 부여제, 결합제 및 용제 등이 있다. 점착성 부여제는 피막의 상호간의 밀착성을 좋게 하기 위하여 첨가되는 물질로서, 그 예로는 실리콘계 물질, 터피네올 등의 광유 등이 사용될 수 있다. 또한, 결합제로는 에틸 셀룰로오즈, 아크릴 수지, 에폭시 수지 등의 유기 수지가 사용될 수 있다. 용제로는 부틸 카비톨 아세테이트(butyl carbitol acetate), 테르페놀(terpineol), 에틸 셀룰로오즈(ethyl cellulose), 에틸 카비톨(ethyl carbitol), 동물성 기름 및 식물성 기름과 같은 유기 용제류 등이 사용될 수 있다.

<25> 비히클은 이와 같이 인쇄가 용이하게 도와주는 물질로서, 페이스트 조성물을 인쇄한 후, 소정 공정을 실시하면 완전 휘발되어 제거된다. 본 발명의 전자 방출원 조성물에서 비히클의 양은 주된 성분인 카본 나노 튜브와 유기 티탄 또는 금속 알콕사이드의 사용량에 따라 적절히 조절하면 되며, 특별히 제한되지 않는다.

<26> 본 발명의 전자 방출원 조성물로, 전자 방출원을 형성하는 방법은, 먼저, 카본 나노 튜브와 비히클의 혼합물에 유기 티탄 또는 유기 금속 화합물을 첨가하여, 전자 방출원 조성물을 제조한다.

<27> 제조된 전자 방출원 조성물을 기판에 형성된 캐소드 전극 위에 스크린 인쇄하여 전극 위에 전자 방출원 조성물 층을 형성한다(도 1). 이어서, 전자 방출원 조성물 층이 인쇄된 기판을 소성한다. 이 소성 공정은 250 내지 600℃에서 실시한다. 이때, 소성 온도는 유기 금속 첨가제의 완전 연소 온도와 카본 나노 튜브의 산화 온도를 고려하여 적절한 범위에서 결정된다. 상기 소성 공정에 따라 비히클은 모두 휘발되어 제거되고, 유기 티탄 또는 유기 금속 화합물에 의하여 카본 나노 튜브에는 미세 균열(micro-crack)이 형성되며, 이에 따라 카본 나노 튜브가 외부로 노출된다(도 2).

<28> 결과적으로 카본 나노 튜브가 외부로 노출됨에 따라 안정적인고 균일한(uniformity) 전자 방출 특성을 나타낼 수 있다. 또한, 유기 티탄 또는 유기 금속 화합물이 바인더의 역할을 함에 따라 물리적으로 캐소드 전극 상에 카본 나노 튜브의 접착을 용이하게 하고 소성 후 표면에 미세 균열(micro-crack)을 통한 카본 나노 튜브의 노출로 안정적인고 균일한 전자 방출 특성을 가능하게 한다.

<29> 이하 본 발명의 바람직한 실시예 및 비교예를 기재한다. 그러나 하기한 실시예는 본 발명의 바람직한 일 실시예일 뿐 본 발명이 하기한 실시예에 한정되는 것은 아니다.

<30> (실시예 1)

<31> 카본 나노 튜브 40 중량%와 용제로 터피네올(terpineol) 물질 20 중량%를 혼합하였다. 이 혼합물에 유기 금속 화합물로  $Ti(O-n-C_3H_7)_4$  40 중량%를 첨가하여 전자 방출원 조성물을 제조하였다.

<32> 제조된 전자 방출원 조성물을 기판에 형성된 캐소드 전극 위에 스크린 인쇄하고, 400℃에서 30분 동안 소성하였다.

<33> 상기 실시예 1의 방법으로 제조된 전자 방출원의 표면 SEM 사진을 도 3에 나타내었고, 이 도 3에 나타낸 사진을 100배 확대하여 도 4에 나타내었다. 도 3 및 도 4에서, 기호 1은 카본 나노 튜브층을 나타내고, 기호 2는 캐소드 전극, 기호 3은 기판을 나타낸다. 도 3 및 도 4에 나타낸 것과 같이, 실시예 1의 방법으로 제조된 전자 방출원의 표면은 미세 균열로 인하여 카본 나노 튜브가 외부로 노출되었음을 알 수 있다.

**발명의 효과**

<34> 본 발명의 전자 방출원 조성물은 카본 나노 튜브 혼합물에 유기 티탄 또는 금속 알콕사이드를 첨가함으로써 물리적으로 캐소드 전극 상에 카본 나노 튜브의 접착을 용이하게 하고 소성 후 표면에 미세 균열을 통한 카본 나노 튜브의 노출로 안정적인고 균일한 전자 방출 특성을 가능하게 한다.

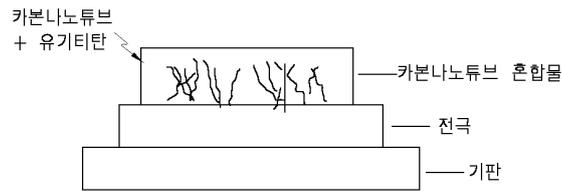
**도면의 간단한 설명**

<1> 도 1은 본 발명의 전자 방출원 조성물을 전극에 도포한 상태를 개략적으로 나타낸 단면도.

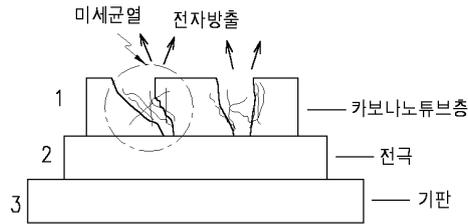
- <2> 도 2는 본 발명의 전자 방출원 조성물을 전극에 도포한 후, 소성하여 카본 나노 튜브 층에 미세 균열이 형성된 것을 개략적으로 나타낸 단면도.
- <3> 도 3은 본 발명의 실시예에 따라 제조된 전자 방출원의 표면을 나타낸 SEM(Scanning Electron Microscope) 사진.
- <4> 도 4는 도 3을 100배 확대하여 나타낸 SEM 사진.
- <5> 도 5는 종래 기술에 의한 전자 방출원의 개략도.

**도면**

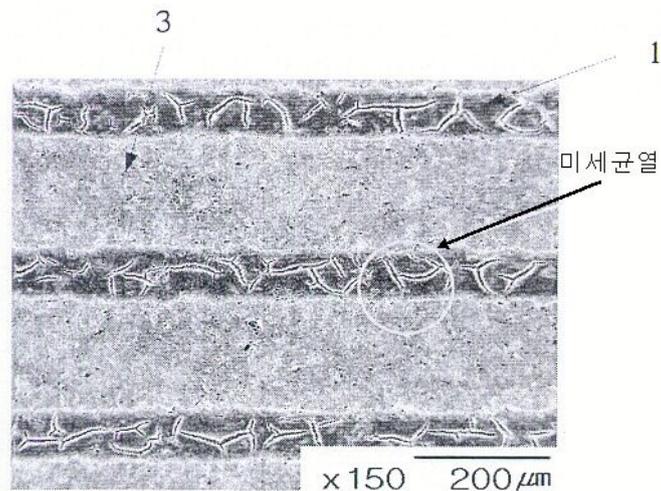
**도면1**



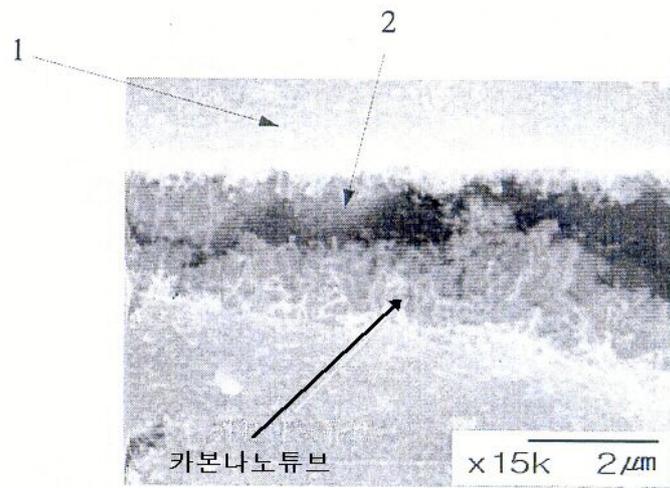
**도면2**



**도면3**



도면4



도면5

