



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2008년03월04일
(11) 등록번호 10-0809526
(24) 등록일자 2008년02월26일

(51) Int. Cl.

H01J 1/30 (2006.01) B82B 3/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2006-0082490

(22) 출원일자 2006년08월29일

심사청구일자 2006년08월29일

(56) 선행기술조사문헌

KR1020010051096 A

KR1020060042144

KR1020010011136

(73) 특허권자

고려대학교 산학협력단

서울 성북구 안암동5가1 고려대학교 내

(72) 발명자

주진수

서울시 중랑구 목동 신내두산아파트 525동 402호

박동혁

서울시 성북구 안암동2가 138번지

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인무한

전체 청구항 수 : 총 6 항

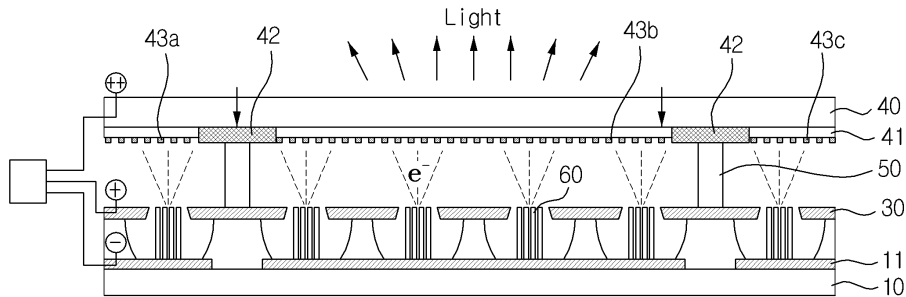
심사관 : 오준철

(54) 플라즈마 표면 개질에 의한 금속 자성체 나노와이어를포함하는 전계방출 표시소자와 그 제조방법

(57) 요약

본 발명은 금속 자성체 나노와이어팁을 포함하는 전계방출 표시(FED, field emission display) 소자에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 플라즈마 표면 개질(plasma surface modification)에 의한 금속 자성체 나노와이어를 포함하는 전계방출 표시소자 및 그 제조방법에 관한 것이다. 본 발명은 복수의 화소(pixel) 영역이 정의된 제1 기판 및 상기 제1 기판과 이격(separated)된 제2 기판; 상기 제1 기판 상에 적층되어 형성된 음극 전극(cathode electrode); 상기 음극 전극 상에 형성되고 전압 인가 시 전자를 방출하는 전자방출용 금속 자성체 나노와이어팁(metal magnetic nano-wire tip); 상기 제2 기판 하부에 적층되어 형성된 양극 전극(anode electrode); 및 상기 양극 전극의 하부에 형성되어 상기 전자와 충돌하면 광(light)을 방사하는 형광체를 포함하고, 상기 형광체로부터의 방사된 상기 광이 상기 제2 기판을 투과하여 외부로 방사되는 것을 특징으로 하는 고휘도 및 전기적, 열적으로 안정한 전계방출 소자를 제공한다.

대표도 - 도15



(72) 발명자
이선정
서울시 관악구 신림본동 409-177 효성빌라 301호

이용백
서울시 종로구 평창동 66-10

특허청구의 범위

청구항 1

복수의 화소(pixel) 영역이 정의된 제1 기판 및 상기 제1 기판과 이격(separated)된 제2 기판;
 상기 제1 기판 상에 적층되어 형성된 음극 전극(cathode electrode);
 상기 음극 전극 상에 형성되고 전압 인가 시 전자를 방출하는 전자방출용 금속 자성체 나노와이어팁(magnetic nano-wire tip);
 상기 제2 기판 하부에 적층되어 형성된 양극 전극(anode electrode); 및
 상기 양극 전극의 하부에 형성되어 상기 전자와 충돌하면 광(light)을 방사하는 형광체를 포함하고,
 상기 금속 자성체 나노와이어팁은 플라즈마 표면개질(plasma surface modification) 처리를 수행한 것이며,
 상기 형광체로부터의 방사된 상기 광이 상기 제2 기판을 투과하여 외부로 방사되는 것을 특징으로 하는 전계방출 소자.

청구항 2

제1항에 있어서,
 상기 금속 자성체 나노와이어팁은 솔루션 드롭 캐스팅(SDC, solution drop casting) 공정을 통하여 상기 음극 전극 상에 균일하게 분산시킨 금속 자성체 나노와이어인 것을 특징으로 하는 전계방출 소자.

청구항 3

제2항에 있어서,
 상기 금속 자성체 나노와이어팁은 알루미늄을 양극산화시켜 형성된 AAO(anodic aluminium oxide) 템플릿(template)를 이용하여 전기도금(electro-deposition) 공정을 통하여 제조된 것을 특징으로 하는 전계방출 소자.

청구항 4

삭제

청구항 5

복수의 화소(pixel) 영역이 정의된 제1 기판과 상기 제1 기판과 이격(separated)된 제2 기판을 형성하는 단계;
 상기 제1 기판 상에 음극 전극(cathode electrode)을 적층하여 형성하는 단계;
 상기 음극 전극 상에 전압 인가 시 전자를 방출하는 전자방출용 금속 자성체 나노와이어팁(nano-wire tip)을 형성하는 단계;
 상기 제2 기판 하부에 양극 전극(anode electrode)을 적층하여 형성하는 단계; 및
 상기 양극 전극의 하부에 상기 전자와 충돌하면 광을 방사하는 형광체를 형성하는 단계를 포함하고,
 상기 금속 자성체 나노와이어팁은 플라즈마 표면개질(plasma surface modification) 처리를 수행한 것을 특징으로 하는 전계방출 소자의 제조방법.

청구항 6

제5항에 있어서,
 상기 금속 자성체 나노와이어팁은 솔루션 드롭 캐스팅(SDC, solution drop casting) 공정을 통하여, 상기 음극 전극 상에 균일하게 분산 시킨 금속 자성체 나노와이어인 것을 특징으로 하는 전계방출 소자의 제조방법.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 금속 자성체 나노와이어팁은 알루미늄을 양극산화시켜 형성된 AAO 템플레이트(anodic aluminium oxide template)를 이용하여 전기도금(electro-deposition) 공정을 통하여 제조된 것임을 특징으로 하는 전계방출 소자의 제조방법.

청구항 8

삭제

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

- <23> 본 발명은 금속 자성체 나노와이어팁을 포함하는 전계방출 표시(Field Emission Display; FED) 소자에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 플라즈마 표면 개질(plasma surface modification)에 의한 금속 자성체 나노와이어팁을 포함하는 전계방출 표시소자 및 그 제조방법에 관한 것이다.
- <24> 꿈의 디스플레이로 불리는 FED(Field Emission Display)는 CRT(Cathode-Ray Tube)와 평판 디스플레이의 장점을 접목한 것으로 CRT와 같이 미세한 크기의 전자총이 수많은 전자를 방출하여 각각의 형광체와 충돌시켜 빛을 내고 영상을 만든다. FED는 소비 전력이 매우 적고 영상의 색감이 뛰어나며, 두께가 얇고 가벼워서 OLED 보다 대형화가 용이한 차세대 디스플레이 기술로 평가된다.
- <25> 도 1a는 종래의 전계방출 표시소자(FED)의 동작원리를 설명하기 위한 FED의 기본 구조를 나타낸 도면이다. 도 1a를 참조하여 동작 원리를 설명하면 다음과 같다. 각각의 FEA(Field Emitter Array) 셀은 초소형 전자총으로 동작하며, 게이트와 팁(tip) 간에 수십 볼트의 일정 전압이 인가되면 전자들이 팁으로부터 양자역학적으로 터널링(tunneling)되어 방출된다. 방출된 전자들은 더욱 큰 양극(anode) 전압(수백 볼트~수 킬로볼트)에 의해 형광체(phosphor particle)가 도포되어 있는 양극 쪽으로 가속되며, 전자들이 형광체에 충돌하게 되면 이 에너지에 의해 형광체 내의 특정 원소 내에 있는 전자들이 여기(excited) 되었다가 떨어지면서 빛을 발생하는 원리이다. FED가 지닌 고유의 특징으로는 CRT(cathod ray tube)와 마찬가지로 음극선 발광에 의해 동작하기 때문에 높은 효율, 높은 휘도(brightness)와 넓은 휘도 영역, 천연색 및 높은 색순도, 넓은 시야각 등이 가능하며, 고유의 서브픽셀 리던던시(redundancy)를 갖기 때문에 10%에 이르는 이미터(Emitter)가 손상되어도 단위 픽셀 동작에 지장이 없다는 점, 응답속도가 매우 빠르다는 점, 동작온도 영역이 -45 ~ 85℃로 넓다는 점, 그리고 반도체 공정에 의해 일괄 대량생산이 가능하다는 점 등을 들 수 있다.
- <26> 도 1a를 참조하면, 전계 방출 표시소자(FED)는 도시한 바와 같이, 캐소드 전극(11, cathode electrode)과 캐소드 전극(11)상부에 전자방출용 팁(20)과, 전자방출용 팁(20)에 전자를 주입하는 게이트 전극(30)으로 구성된 제1 기판(10)과, 애노드 전극(41, anode electrode)과 형광층(43a, 43b, 43c)이 구성된 제2 판(40)을 진공 합착함으로써 구성된다. 상기 제1 기판(10)과 제2 기판(40)의 사이에는 두 기판의 갭(gap)을 유지하기 위한 스페이서(50)가 구성된다. 전술한 바와 같이 구성된 전계방출 표시소자(FED)는 다수의 화소(P)로 정의되며, 각 화소(P)마다 형광층(43a, 43b, 43c)이 패터닝되어 형성된다. 컬러필터를 구현할 경우, 형광층(43)은 적색과 녹색과 청색을 발광하는 형광물질로 각각을 패터닝하여 형성하면 된다.
- <27> 상기 각 화소(P)의 경계 즉, 각 패터닝된 형광층(43a, 43b, 43c)의 경계에는 블랙매트릭스(black matrix)(42)가 구성되어 원하는 영역에서 발광된 빛만이 출사되도록 하는 기능과 함께 두 빛이 경계에서 혼합되는 것을 방지한다. 이때, 상기 형광층(43)은 임의의 에너지를 가지는 전자가 충돌할 경우 빛을 발생하게 되며, 이러한 빛은 상기 애노드 전극(41)과 제2 기판(40)을 통해 외부로 출사하게 된다.
- <28> 이하, 도 1b를 참조하여 전술한 바와 같이 구성된 전계 방출 표시 소자의 동작원리를 설명한다. 도 1b를 참조하면, 도 1b는 도 1a의 A를 도시한 확대 단면도이다.

- <29> 도시한 바와 같이, 전자 방출용팁(20)과 상기 게이트 전극(30)사이에서 충분한 전압이 인가되면 전자들이 상기 전자방출용 팁(20)으로부터 양자역학적인 터널링(tunneling)과정을 통해 방출된다. 이와 같이 방출된 전자는 상기 제2 기판(40)에 구성된 애노드 전극(41)에 의해 제2 기판(40)방향으로 가속되어 상기 형광층(43)에 충돌하게 된다. 상기 형광층(43)에 충돌한 전자로부터 에너지가 형광층에 내의 원자들로 전달됨에 따라 이들 원자내의 전자들이 여기 되었다가 다시 기저상태로 떨어지면서 광을 발생한다. 이때, 상기 형광층(43)이 적색과 녹색과 청색의 빛을 발광하는 물질로 패터닝되었다면, 적, 녹, 청색의 빛이 외부로 출사됨으로써 화상을 표시하게 된다. 전술한 바와 같이 동작하는 전계방출 표시소자(이하, "FED"라 칭함)는 일반적인 표시장치인 CRT가 단지 한 개의 전자 방출원을 사용하여 순차 스캔하는 방식으로 화상을 표시하는 반면, 전술한 바와 같은 매우 작은 전자 방출원들(전자 방출용 팁)을 어레이화 하여 적용하고 있다. 즉, FED는 각 픽셀당 수백개의 전자 방출원(또는 팁을 포함하는 전자 방출소자)을 가지고 있어 주사방식이 불필요한 장점이 있다.
- <30> 그런데, 전술한 바와 같이 구성된 FED의 부품에서 상기 전자방출용 팁이 가장 민감한 부분이며, 팁의 제작방법과 팁의 수명에 따라 FED의 품질이 좌우된다 해도 과언이 아니다. 도 1a 및 도 1b에서 살펴본 바와 같이, 실리콘을 기반으로 한 마이크로팁(micro-tip)은 향상된 실리콘 VLSI 기술을 이용할 수 있고, 팁의 반경이나 원뿔꼴(cone)의 높이 등의 정밀한 제어가 가능하다는 장점이 있지만, 팁의 사이즈에서의 한계가 있고, 전기적으로나 열적으로 불안정하여 FED 소자의 전기적 특성에 나쁜 영향을 미칠 수 있는 문제점이 있었다. 또한 원뿔 형태를 구성함으로써 전기적 또는 광학적인 고립(isolation)에서의 문제점도 있었다.
- <31> 그리하여, 종래의 실리콘 기반의 마이크로팁을 대체하여 전계방출원으로서, 몰리브덴(Mo) 팁이나 탄소나노튜브 같은 탄소나노구조체 등을 사용하여 FED 소자를 구현하고, 최근에도 활발한 연구가 진행되고 있다.
- <32> 그러나, FED의 상기 몰리브덴(Mo)이나 탄소나노구조체의 박막공정은 기판 상부에 직접 성장시킴으로써 공정이 단순해 지는 장점이 있으나, 이를 응용한 디스플레이의 크기가 대형화되면 문제점이 발생한다. 특히, 성장 시 유리기판의 온도 불균일성과 변형문제, 길이제어 문제, 그리고 결함 및 금속 전극 성장시의 온도에 의한 박리현상 등이 주요한 문제점으로 제시되고 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

- <33> 본 발명은 AAO(anodic aluminum oxide) 템플릿(template)를 이용하여 제조된 금속 자성체 나노와이어를 플라즈마 표면 개질 처리를 함으로써 고휘도 및 전기적, 열적으로 안정한 금속 자성체 나노와이어를 포함한 전계방출 표시소자 및 그 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- <34> 본 발명의 또 다른 목적은 높은 내화확성과 경도 그리고 열전도가 우수하며 기하학적 인자(β)와 전기전도도가 매우 우수한 산소 플라즈마 표면개질 처리를 통한 금속 자성체 나노와이어를 포함한 전계방출 표시소자 및 그 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- <35> 본 발명의 또 다른 목적은, 산소 플라즈마 표면개질 처리를 통한 금속 자성체 나노와이어 기판 상부에 SDC 방법을 이용하여 전자방출용 팁을 만드는 단순한 전계방출 표시소자를 제공하는 것을 목적으로 한다.
- <36> 본 발명의 또 다른 목적은 산소 플라즈마 표면개질 처리에 의한 금속 자성체 나노와이어를 포함한 전계방출 표시소자 제조방법에 의하여 상기 금속 자성체 나노와이어를 전자방출용 팁으로 사용하고, 스프레이 방법으로 전계방출 표시소자를 제조하여 단순화된 공정을 통해 공정 시간 단축 및 공정 비용 절감으로 생산성을 개선할 수 있음은 물론, 글라스(glass)를 베이스 기판으로 하기 때문에 넓은 면적에 전계 방출용 팁을 제작하는 것이 가능하여 대면적화된 전계방출 표시소자를 제공하는 것을 목적으로 한다.

발명의 구성 및 작용

- <37> 본 발명은 상기와 같은 종래 기술을 개선하기 위해 안출된 것으로서, 복수의 화소(pixel) 영역이 정의된 제1 기판 및 상기 제1 기판과 이격(separated)된 제2 기판; 상기 제1 기판 상에 적층되어 형성된 음극 전극(cathode electrode); 상기 음극 전극 상에 형성되고 전압 인가 시 전자를 방출하는 전자방출용 금속 자성체 나노와이어팁(metal magnetic nano-wire tip); 상기 제2 기판 하부에 적층되어 형성된 양극 전극(anode electrode); 및 상기 양극 전극의 하부에 형성되어 상기 전자와 충돌하면 광(light)을 방사하는 형광체를 포함하고, 상기 형광체로부터의 방사된 상기 광이 상기 제2 기판을 투과하여 외부로 방사되는 것을 특징으로 하는 전계방출 소자를 제공한다.
- <38> 본 발명의 일측에 따르면, 복수의 화소(pixel) 영역이 정의된 제1 기판과 상기 제1 기판과 이격(separated)된

제2 기관을 형성하는 단계; 상기 제1 기관 상에 음극 전극(cathode electrode)을 적층하여 형성하는 단계; 상기 음극 전극 상에 전압 인가 시 전자를 방출하는 전자방출용 금속 자성체 나노와이어팁(metal nano-wire tip)을 형성하는 단계; 상기 제2 기관 하부에 양극 전극(anode electrode)을 적층하여 형성하는 단계; 및 상기 양극 전극의 하부에 상기 전자와 충돌하면 광을 방사하는 형광체를 형성하는 단계를 포함하는 전계방출 소자의 제조방법이 제공된다.

- <39> 이하에서는 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예를 상세히 설명한다.
- <40> 니켈 금속 자성체 나노와이어는 양극산화에 의한 AAO(anodic aluminum oxide) 템플릿(template)에 의해 형성 가능한데, AAO 템플릿은 다공성 양극 알루미늄(porous anodic alumina)로 구현 가능하며, 이에 대해서는 전기·화학적 산화법을 통한 습식 제조기술이 이미 널리 알려져 있고, 그 공정기술 및 형성 메커니즘도 체계화되어 있어서 공정 변수의 조절이 자유롭다(Yakoleva 등, Inorg. Mat., 34, 711, 1998, Jessensky 등, Appl. Phys. Lett., 72, 1173, 1998). 그 개략적인 제조 공정을 살펴 보면, 먼저 산용액(acid solution) 분위기에서 전극부로 사용될 알루미늄 기관을 전해연마(Electropolishing)한 후에 일차 전기산화(anodizing)시키거나 전사법을 이용한 패터닝을 이용하여 나노 자리를 형성(Seeding)한다. 이후, 이차 전기산화에 의해 나노 자리를 따라 유전체로 기능할 알루미늄층을 원하는 길이까지 형성시키는데, 이 과정에서 인가 전압 및 전해액의 종류에 따라 소정 길이의 장벽층이 전극부 상에 자연스럽게 형성되게 된다. 그리고, 이러한 구조의 전극 장치에 의하면 유전체부가 전극부를 모태로 하여 형성되기 때문에 전극부와 유전체부 사이에 강한 결합력을 나타내며, 이에 따라 내구성 및 효율이 향상된 전극 장치를 제조할 수 있게 된다. 한편, 이 구조의 전극 장치에서 세공의 직경 조절은 전기산화시 사용되는 산 용액을 변경하거나 다공을 넓히는 공정(Pore widening)에 의해 달성될 수 있다. 한편, 유전체로 유리 재질, 예를 들어 실리카 박막을 사용하는 경우에는 반도체 공정의 패터닝 식각을 통해 수십 nm에서 수 μ m 범위 직경의 세공을 갖는 나노 다공구조를 얻을 수 있다(Tonucci 등 Science, 258, 783, 1992). 한편, 경우에 따라서는 실리카 박막층에 나노 다공구조를 형성한 후에 전극부로 기능할 금속을 증착하여 제조할 수도 있다.
- <41> 규칙적 배열 형태의 나노 다공구조 유전체를 갖는 전극 장치의 각 세공 내부에 소정 길이의 이물질, 예를 들어 Ni, Ag, Au, Graphite, MnO₂, TiO₂, Conducting Polymer 등의 도체나 반도체 물질 또는 MgO, BaO, KCl, NaCl, Diamond, SnO₂ 등과 같은 2차전자 방출물질을 합성하여 금속 자성체 나노와이어의 구조를 얻을 수 있다. 나노와이어의 길이는 방전시 세공을 통해 흐를 수 있는 전류 밀도와 직접 연관되는데, 예를 들어 수십nm에서 수십 μ m의 범위에서 정해질 수 있다.
- <42> 도 2는 산소 플라즈마 표면 개질에 의하지 않은 니켈(금속 자성체) 나노와이어의 결정성 XRD(X-ray diffraction) 패턴을 나타낸 도면이다. 도 2를 참조하면, 전기화학 성장방법을 통해 성장된 금속 자성체 나노와이어는 일반적으로 단결정(single crystal)을 가지기 어렵고 다결정(poly-crystal)을 가지는 것으로 보고되고 있다. 본 발명을 통해서 성장된 니켈(금속 자성체) 나노와이어의 경우에도 도 2에서 보는 바와 같이 니켈의 성장 방향인 (100), (200), (220)의 대표적인 면심입방구조(fcc, face centered cubic)를 가지는 것을 확인할 수 있었고 그 중에서도 (111) 방향으로 정렬된 결정이 상대적으로 많이 분포된 것을 피크(peak)의 세기가 상대적으로 큰 것을 통해서 확인할 수 있었다. 그러나, 금속 니켈 금속 자성체 나노와이어의 특성과 함께 비정질(amorphous)의 특성을 보이는 니켈 산화물(NiO_x)(200)이 함께 관찰되는 것을 알 수 있었다. 이를 통해서 합성된 니켈 금속 자성체 나노와이어는 면심입방구조의 강자성을 띠는 부분과 비정질의 NiO_x 부분이 공존함을 확인할 수가 있었다. 비정질의 NiO_x 부분이 공존하게 되면, 전계방출 표시소자의 전기적 특성 및 광학적 특성이 나빠지게 된다.
- <43> 도 3은 산소 플라즈마 표면 개질 처리 전의 금속 자성체 나노와이어의 표면을 나타낸 고분해능 전자투과 현미경(HR-TEM, High Resolution Transmission Electron Microscope)의 사진이다. 도 3을 참조하면, 산소 플라즈마 표면 개질 처리를 하기 전인 니켈 금속 자성체 나노와이어의 경우에는 표면이 불규칙하고 비정질의 NiO_x가 존재함을 확인할 수 있으며, 성분 분석을 나타내는 EDS(Energy Dispersive Spectroscopy)에서도 산소 플라즈마 표면 개질 전의 니켈 금속 자성체 나노와이어의 산소 함량이 플라즈마 표면 개질 전의 경우보다 현저히 많다는 것을 확인할 수 있다.
- <44> 도 4와 도 5는 성장한 니켈 금속 자성체 나노와이어를 산소 플라즈마 표면 개질 전 니켈(금속 자성체) 나노와이어를 FE-SEM(field emission scanning electron microscope)으로 관찰한 사진이다. 도 4는 AAO(anodic aluminum oxide)가 HF 의 산이나 NaOH 등의 염기에 반응하므로 HF 산으로 AAO를 제거 한 후에 관찰한 니켈(금속

자성체) 나노와이어의 SEM 이미지이다. 도 4를 참조하면, 성장된 니켈 금속 자성체 나노와이어의 길이가 약 30 μm 이며, 전체적으로 균일하게 성장되었음을 확인할 수 있다. 또한 도 5를 참조하면, 니켈 금속 자성체 나노와이어의 지름이 약 200nm임을 확인하였다.

<45> 일반적으로, 플라즈마(Plasma)란 이온이나 전자, 라디칼 등으로 이루어진 이온화된 가스 상태를 의미하는데, 이러한 플라즈마는 매우 높은 온도나, 강한 전계 혹은 고주파 전자기계(RF electromagnetic fields)에 의해 생성된다. 특히, 글로우 방전에 의한 플라즈마 생성은 직류(DC)나 고주파 전계(RF)에 의해 여기된 자유전자에 의해 이루어지는데, 여기된 자유전자는 가스분자와 충돌하여 이온, 라디칼, 전자 등과 같은 활성종(active species)을 생성한다. 그리고 이와 같은 활성종은 물리 혹은 화학적으로 물질의 표면에 작용하여 표면의 특성을 변화시킨다. 이와 같이 활성종(플라즈마)에 의해 의도적으로 물질의 표면 특성을 변화시키는 것을 '표면개질처리'라고 한다. 본 발명에서 사용한 표면개질처리는 유전 장벽 방전을 이용하고, 니켈(금속 자성체) 나노와이어를 반응용기 내에 삽입하고, 전극 사이에 AC 전압을 인가하면 방전이 일어나서 플라즈마 생성가스가 여기하여 반응용기 내에서 플라즈마가 생성되고, 이 플라즈마에 의해 상기 니켈(금속 자성체) 나노와이어가 플라즈마 표면개질 처리된다. 즉, 두 개의 평판 전극 사이에 1개 이상의 유전체를 부착한 후, 수 kHz~수MHz 주파수의 전원을 양 전극 사이에 인가하면, 유전체는 전압이 인가될 때 전하를 축적하는 특성이 있으므로 낮은 전압에서도 쉽게 방전이 일어나도록 함과 아울러 금속과는 달리 국부적인 방전의 집중 현상을 방지할 수 있다. 이러한 상압 유전막 방전을 이용하여 표면개질처리할 때에는 니켈(금속 자성체) 나노와이어를 두 전극 사이에 놓고, 방전시켜서 이 때 생성되는 플라즈마 내의 이온이나 활성 입자인 라디칼을 이용하여 피처리물의 표면을 처리한다.

<46> 도 6은 산소 플라즈마 표면 개질을 거친 니켈(금속 자성체) 나노와이어의 결정성 XRD(X-ray diffraction) 패턴을 나타낸 도면이다. 도 2에서의 산소 플라즈마 표면 개질을 거치지 아니한 니켈(금속 자성체) 나노와이어와 마찬가지로 전기화학 성장방법을 통해 성장된 금속 나노와이어는 일반적으로 단결정(single crystal)을 가지기 어렵고 다결정(polycrystal)을 가지는 것으로 보고되고 있으며 산소 플라즈마 표면 개질을 거친 성장된 니켈(금속 자성체) 나노와이어의 경우에도 도 6에서 보는 바와 같이 니켈의 성장 방향인 (100), (200), (220)의 대표적인 면심입방구조(FCC, face centered cubic)를 가지는 것을 확인할 수 있었고, 그 중에서도 (111)방향으로 정렬된 결정이 상대적으로 많이 분포된 것을 피크(peak)의 세기가 상대적으로 큰 것을 통해서 확인할 수 있었다.

<47> 그러나 도 6에서의 산소 플라즈마 표면 개질 처리를 한 니켈(금속 자성체) 나노와이어의 경우에는 전형적인 면심입방구조의 강자성을 띠는 니켈의 특성을 보이며, 도 2의 산소 플라즈마 표면 개질 처리를 하기 전의 니켈(금속 자성체) 나노와이어와 달리 비정질의 NiO_x 부분이 사라짐을 확인할 수 있었다. 이를 통해 산소 플라즈마 표면개질 처리가 니켈(금속 자성체) 나노와이어의 표면개질 변화에 영향을 줌을 확인하였다.

<48> 도 7은 산소 플라즈마 표면개질 처리 후의 니켈(금속 자성체) 나노와이어의 표면을 나타낸 고분해능 전자투과 현미경(HR-TEM, high resolution transmission electron microscope)의 사진이다. 도 7을 참조하면, 도 3의 산소 플라즈마 표면개질 처리를 하기 전인 니켈(금속 자성체) 나노와이어의 경우에는 표면이 불규칙하고 비정질의 NiO_x 가 존재하였으나, 산소 플라즈마 표면개질 처리를 하고 난 후의 니켈(금속 자성체) 나노와이어의 경우에는 불규칙한 표면이 사라지고 균일한 표면으로 변화하였음을 확인할 수 있다. 성분 분석을 나타내는 EDS(energy dispersive spectroscopy)에서도 산소 플라즈마 처리 후 산소의 함량이 현격하게 줄어들었음을 확인하였다.

<49> 도 8은 산소 플라즈마 표면개질 처리되어 성장된 니켈(금속 자성체) 나노와이어의 자기적 특성의 분석을 위한 자기이력곡선을 나타낸 그래프이다. 도 8을 참조하면, 자기이력곡선은 진동형 시료 자력계(VSM, vibrating sample magnetometer)을 이용해 측정하였으며, 상온에서 성장된 AAO(anodic aluminum oxide)의 원통축 방향으로 외부에서 자기장에 가했을 때의 자기이력곡선(hysteresis curve)은 보자력(coercivity)(H_c)이 315 Oe 정도가 되고 잔류-포화 자기화(remanent-saturation magnetization)(M_r/M_s)가 0.15를 보이는 강금속 자성체의 금속 나노와이어가 성장되었음을 확인하였다.

<50> 도 9는 산소 플라즈마 표면개질 처리 후의 니켈(금속 자성체) 나노와이어의 전기적 특성을 분석하기 위해 4단자 측정법을 통해 측정된 I-V 곡선을 도시한 그래프이다. 전기화학 성장 방법으로 성장되고 산소 플라즈마 표면개질 처리를 하지 아니한 니켈(금속 자성체) 나노와이어의 경우에는 표면에 형성된 비정질 NiO_x 때문에 4단자 전기전도도 측정법을 사용하여 측정된 결과 금속성을 띠는 전기 전도도 현상을 관찰할 수 없었다. 4단자 전기전도도 측정법에서 포토리소그래피(photolithography)방법을 이용하여 만든 $3\mu\text{m}$ 길이의 4단자 패턴을 이용하여 니켈(금속 자성체) 나노와이어의 전기전도도를 측정하였다. 산소 플라즈마 표면개질 처리 후의 니켈(금속 자성체)

나노와이어의 경우에는 도 9에서 확인할 수 있듯이 Ohmic 특성을 보이며 인가전압 0.1V 에 4 μ A가 넘는 전류가 흐르는 것을 볼 수 있다.

- <51> 도 10은 산소 플라즈마 처리 후 4단자 측정법을 통해 측정된 니켈 나노선의 금속 특성을 살펴보기 위한 온도의 존성 실험으로서 온도와 전류의 관계를 나타낸 그래프이다. 도 10을 참조하면, 산소 플라즈마 처리된 니켈 나노선의 금속 특성을 확인하기 위해서 4단자 전기적 특성 실험 후 온도의존성 실험을 수행하였다. 온도가 감소함에 따라서 저항이 감소하여 전류가 증가하는 현상을 보이는 금속성 특성이 명확하게 관찰되는 것을 도 10을 통해서 볼 수 있다.
- <52> 상술한 사실에 의할 때 전기화학 성장방법으로 성장된 산소 플라즈마 표면개질 처리를 하지 않은 니켈(금속 자성체) 나노와이어는 표면에 비정질의 NiO_x가 존재함을 확인하였고, 산소 플라즈마 표면개질 처리를 통해서 비정질의 NiO_x를 제거하고 금속성의 니켈(금속 자성체) 나노와이어로 변화 시킬 수 있었다.
- <53> 도 11은 산소 플라즈마 표면개질 처리된 니켈(금속 자성체) 나노와이어를 포함한 전계방출 소자(FED, field emission display)의 단면도이다. 산소 플라즈마 표면개질 처리를 통한 표면개질이 변화된 니켈(금속 자성체) 나노와이어를 전계방출 소자의 나노팁으로 활용하기 위해서 도 11과 같은 단면도의 전계방출 소자를 제작하였다.
- <54> 도 11를 참조하면, 산소 플라즈마 표면개질 처리된 니켈(금속 자성체) 나노와이어를 포함한 전계방출 소자를 제작하기 위해서 글라스(glass)(10)위에 n형으로 도핑된 실리콘 기판(11)을 사용하였다. n형으로 도핑된 실리콘 기판(11)은 음극기판으로서의 역할을 하게 된다. 그리고, 대면적의 소자 제작에 편리한 SDC(Solution Drop Casting) 방법을 이용하여 메탄올 용액에 균일하게 분산시킨 상기 산소 플라즈마 표면 개질 처리된 니켈(금속 자성체) 나노와이어(60)를 상기 음극기판(11)에 균일하게 분산시켰다. 양극(anode)(20)의 하부에 마스크(mask)(70)를 형성하고 음극과 양극 사이를 스페이서(50)로 균일한 간격을 유지시켰다. 완성된 전계방출 소자에 도 11과 같이 전극(80)을 통하여 전압을 인가해서 니켈(금속 자성체) 나노와이어를 통해서 방출되는 전계방출 효과를 확인하였다.
- <55> 도 12는 도 11에서의 전계방출 소자에 인가전압에 따른 전계방출 효과에 따른 형광체 발광 이미지를 나타낸 도면이다. 산소플라즈마 표면개질 처리 후 니켈(금속 자성체) 나노와이어를 이용한 전계방출 소자의 전계방출 효과의 특성을 확인하기 위해서 양극(anode)쪽에 녹색 형광체(phosphor)를 코팅한 후 인가 전압에 따른 특성을 확인하였다. 도 12를 참조하면, 인가전압이 증가함에 따라 도 12에서와 같이 형광체가 더욱 밝아지는 것을 관찰할 수 있었다.
- <56> 도 13는 산소 플라즈마 표면개질 처리된 니켈(금속 자성체) 나노와이어를 메탄올(methanol) 용액 안에 균일하게 분산 시킨 후 SDC 방식으로 음극기판에 균일하게 분산시킨 후 니켈(금속 자성체) 나노와이어를 찍은 FE-SEM 이미지이다. 도 13를 참조하면, 대면적에 균일하게 분산시킨 니켈(금속 자성체) 나노와이어 중에서 양극 방향으로 끝이 서 있는 니켈(금속 자성체) 나노와이어들이 전계방출의 팁, 즉 에미터(emitter)로서의 역할을 수행하였다.
- <57> 도 14은 산소 플라즈마 표면개질 처리된 니켈(금속 자성체) 나노와이어를 포함한 전계방출 소자의 전계방출 특성을 나타낸 그래프이다. 도 14을 참조하면, 특성 곡선의 전기장(electric field)이 인가됨에 따라서 전기장이 4.0V/ μ m를 초과하면 양극(anode)쪽의 전류가 전계방출로 인해서 급격하게 증가함을 알 수 있다. 이는 수치적으로 3.0 $\times 10^{-9}$ (A/cm²)에서 1.0 $\times 10^{-3}$ (A/cm²)까지 106 배 정도 증가함을 알 수 있었다. 여기서 전류 밀도(current density)는 Fowler-Nordheim Tunneling(FNT) 모델의 Fowler-Nordheim 방정식에 의해서 수학적 1과 같이 표현된다.

수학식 1

$$J = aE^2 \exp\left(\frac{-b}{E}\right)$$

- <58>
- <59> 여기서, a는 수학식 2와 같이 표현되고, b는 수학식 3과 같이 표현된다.

수학식 2

$$a = 1.56 \times 10^{-10} \beta \frac{2}{\phi}$$

<60>

수학식 3

$$b = 6.83 \times 10^9 \frac{\phi^{\frac{3}{2}}}{\beta}$$

<61>

<62> 또한 E는 전기장을 나타내고, Φ 는 일함수(work function)를 나타낸다.

<63> 이러한 전계방출 효과를 설명하는 수식인 Fowler-Nordheim 방정식은 상기 수학식 1과 같이 표현되며 현재 모든 전계방출 현상은 이 방정식에 의해 검증된다. 수학식 1 내지 3을 참조하면, 전계방출 효과를 최대화 하기 위한 파라미터(parameter)는 전기장뿐만 아니라 일함수로 표현되는 소자의 재료, 그리고 기하학적 구조 등이 있다.

<64> 기존의 전계방출에 사용되는 재료인 실리콘(Si)과 몰리브덴(Mo)이 오랜 시간 동안 확립된 제작공정과 안정성 등으로 가장 많이 사용되었음에도, 전계방출을 일으키기 위해 필요한 높은 전압, 내화학성에 의한 안정성, 물성적 경도, 그리고 낮은 열전도율에 의해서 소자의 수명이 짧아진다는 단점으로 인하여 실리콘 또는 몰리브덴의 전계방출 특성을 개선시키는 기능성 재료 또는 대체물질로 다이아몬드와 다이아몬드상 카본 그리고 최근에 발견된 카본나노튜브 및 흑연 그리고 유리화 비정질 카본등 카본계열 물질들이 주로 사용되고 있는 이유이다. 이러한 카본계열 물질은 높은 내화학성과 경도 그리고 열전도가 우수하며 특히 카본 나노튜브의 경우 기하학적 인자 β 와 전기전도도가 매우 우수하여 전계방출 재료로 최근 많은 연구가 진행되고 있다.

<65> 본 발명에서의, Fowler-Nordheim tunneling(FNT) 모델에 의해서 전계방출 소자의 특성 평가의 가장 중요한 요소인 β 값을 확인하여 본 결과 약 1300으로서 전계방출 소자로 가장 많이 연구되고 있는 카본계열 물질인 탄소나노튜브에 버금가는 결과를 보임을 알 수 있었다.

<66> 즉, 위의 결과를 통해서 본 발명의 산소 플라즈마 표면개질 처리된 니켈(금속 자성체) 나노와이어는 표면의 비정질이 사라짐에 따라 우수한 전기적 특성을 보이고, 전계방출 소자의 나노팁으로 활용이 가능하다.

<67> 도 15는 본 발명의 일실시예에 따른 전계방출 표시소자(FED)의 구성을 도시한 단면도이다. 도 15를 참조하면, 캐소드 전극(11, cathode electrode)과 캐소드 전극(11)상부에 전자방출용 산소 플라즈마 표면개질 처리된 금속 자성체 나노와이어(60) 로 구성된 제1 기관(10)과, 애노드 전극(41, anode electrode)과 상기 애노드 전극 상에 형광층(43a, 43b, 43c)이 구성된 제2 기관(40)을 진공 합착함으로써 구성된다. 상기 제1 기관(10)과 제2 기관(40)의 사이에는 두 기관의 갭(gap)을 유지하기 위한 스페이서(50)가 구성된다. 전술한 바와 같이 구성된 전계방출 표시소자(FED)는 다수의 화소(P)로 정의되며, 각 화소(P)마다 형광층(43a, 43b, 43c)이 패터닝되어 형성된다. 컬러필터를 구현할 경우, 형광층(43)은 적색과 녹색과 청색을 발광하는 형광물질로 각각을 패터닝하여 형성하면 된다. 상기 각 화소(P)의 경계 즉, 각 패터닝된 형광층(43a, 43b, 43c)의 경계에는 블랙매트릭스(black matrix)(42)가 구성되어 원하는 영역에서 발광된 빛만이 출사되도록 하는 기능과 함께 두 빛이 경계에서 혼합되는 것을 방지한다. 이때, 상기 형광층(43)은 임의의 에너지를 가지는 전자가 충돌할 경우 빛을 발생하게 되며, 이러한 빛은 상기 애노드 전극(41)과 제2 기관(40)을 통해 외부로 출사하게 된다.

<68> 이는 상술한 바와 같이, 산소 플라즈마 표면개질 처리된 금속 자성체 나노와이어팁(60)에 충분한 전압이 인가되면 전자들이 상기 금속 자성체 나노와이어팁(60)으로부터 양자역학적인 터널링(tunneling)과정을 통해 방출된다. 이와 같이 방출된 전자는 상기 제2 기관(40)에 구성된 애노드 전극(41)에 의해 제2 기관(40) 방향으로 가속되어 상기 형광층(43)에 충돌하게 된다. 상기 형광층(43)에 충돌한 전자로부터 에너지가 형광층 내의 원자들로 전달됨에 따라 이들 원자내의 전자들이 여기 되었다가 다시 기저상태로 떨어지면서 광을 발생한다. 이때, 상기 형광층(43)이 적색과 녹색과 청색의 빛을 발광하는 물질로 패터닝 되었다면, 적, 녹, 청색의 빛이 외부로 출사됨으로써 화상을 표시하게 된다.

<69> 기존의 전계방출에 사용되는 재료인 실리콘(Si)과 몰리브덴(Mo)이 오랜 시간 동안 확립된 제작공정과 안정성 등으로 가장 많이 사용되었음에도, 전계방출을 일으키기 위해 필요한 높은 전압, 내화학성에 의한 안정성, 물성적 경도, 그리고 낮은 열전도율에 의해서 소자의 수명이 짧아진다는 단점에 비하여 산소 플라즈마 표면개질 처리를 통한 니켈(금속 자성체) 나노와이어를 포함한 전계방출 표시소자는 높은 내화학성과 경도 그리고 열전도가 우수하며 기하학적 인자 β 와 전기전도도가 매우 우수하였다.

<70> 이상과 같이 본 발명은 비록 한정된 실시예와 도면에 의해 설명되었으나, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 이는 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다. 따라서, 본 발명 사상은 아래에 기재된 특허청구범위에 의해서만 파악되어야 하고 이의 균등 또는 등가적 변형 모두는 본 발명 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.

발명의 효과

<71> 본 발명에 따르면, AAO(anodic aluminum oxide) 템플릿(template)를 이용하여 제조된 금속 자성체 나노와이어를 플라즈마 표면 개질 처리를 함으로써 고휘도 및 전기적, 열적으로 안정한 금속 자성체 나노와이어를 포함한 전계방출 표시소자 및 그 제조방법이 제공된다.

<72> 또한 본 발명에 따르면, 높은 내화학성과 경도 그리고 열전도가 우수하며 기하학적 인자(β)와 전기전도도가 매우 우수한 산소 플라즈마 표면개질 처리를 통한 금속 자성체 나노와이어를 포함한 전계방출 표시소자 및 그 제조방법이 제공된다.

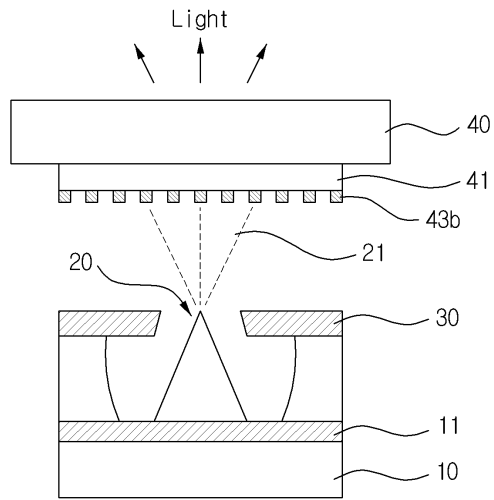
<73> 또한 본 발명에 따르면, 산소 플라즈마 표면개질 처리를 통한 금속 자성체 나노와이어 기판 상부에 SDC 방법을 이용하여 전자방출용 팁을 만드는 단순한 전계방출 표시소자가 제공된다.

<74> 또한 본 발명에 따르면, 산소 플라즈마 표면개질 처리를 한 금속 자성체 나노와이어를 포함한 전계방출 표시소자 제조방법에 의하여 상기 금속 자성체 나노와이어를 전자방출용 팁으로 사용하고, 스프레이 방법으로 전계방출 표시소자를 제조하여 단순화된 공정을 통해 공정 시간 단축 및 공정 비용 절감으로 생산성을 개선할 수 있음은 물론, 글라스(glass)를 베이스 기판으로 하기 때문에 넓은 면적에 전계 방출용 팁을 제작하는 것이 가능하여 대면적화된 전계방출 표시소자가 제공된다.

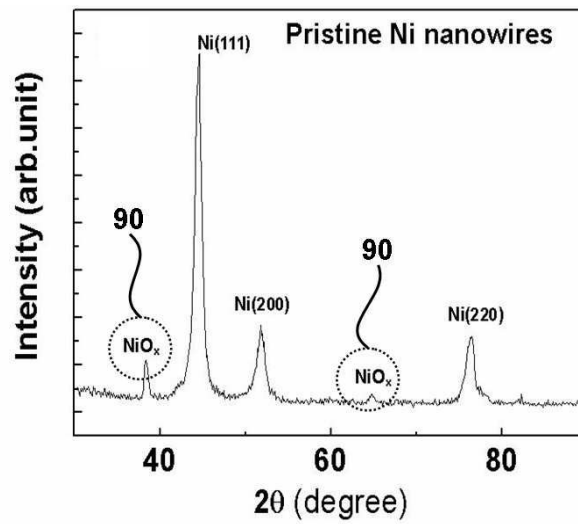
도면의 간단한 설명

- <1> 도 1a는 종래의 전계방출 표시소자(FED)의 동작원리를 설명하기 위한 FED의 기본 구조를 나타낸 도면이다.
- <2> 도 1b는 도 1a의 A를 도시한 확대 단면도이다.
- <3> 도 2는 산소 플라즈마 표면 개질에 의하지 않은 니켈(금속 자성체) 나노와이어의 결정성 XRD(X-ray diffraction) 패턴을 나타낸 도면이다.
- <4> 도 3은 산소 플라즈마 표면 개질 처리 전의 금속 자성체 나노와이어의 표면을 나타낸 고분해능 전자투과 현미경(HR-TEM, High Resolution Transmission Electron Microscope)의 사진이다.
- <5> 도 4는 AAO(anodic aluminum oxide)가 HF 의 산이나 NaOH 등의 염기에 반응하므로 HF 산으로 AAO를 제거 한 후에 관찰한 니켈(금속 자성체) 나노와이어의 FE-SEM(field emission scanning electron microscope) 이미지이다.
- <6> 도 5는 성장한 니켈(금속 자성체) 나노와이어를 산소 플라즈마 표면 개질 전 FE-SEM으로 관찰한 사진이다.
- <7> 도 6은 산소 플라즈마 표면 개질을 거친 니켈(금속 자성체) 나노와이어의 결정성 XRD(X-ray diffraction) 패턴을 나타낸 도면이다.
- <8> 도 7은 산소 플라즈마 표면개질 처리 후의 금속 자성체 나노와이어의 표면을 나타낸 고분해능 전자투과 현미경(HR-TEM, high resolution transmission electron microscope)의 사진이다.
- <9> 도 8은 산소 플라즈마 표면개질 처리되어 성장된 니켈(금속 자성체) 나노와이어의 자기적 특성의 분석을 위한 자기이력곡선을 나타낸 그래프이다.
- <10> 도 9는 산소 플라즈마 표면개질 처리 후의 니켈(금속 자성체) 나노와이어의 전기적 특성을 분석하기 위해 4단자 측정법을 통해 측정된 I-V 곡선을 도시한 그래프이다.

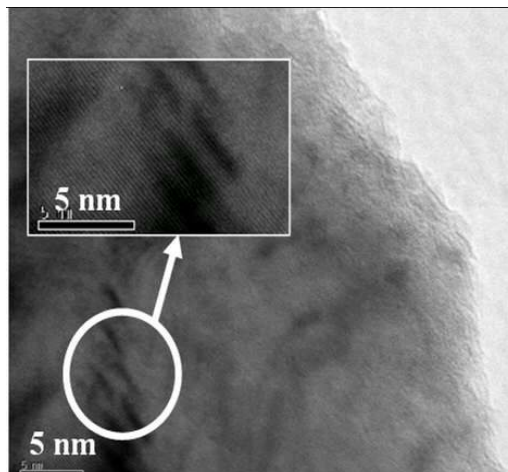
도면1b



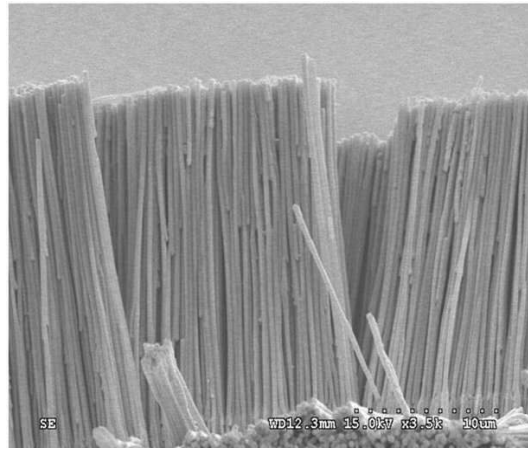
도면2



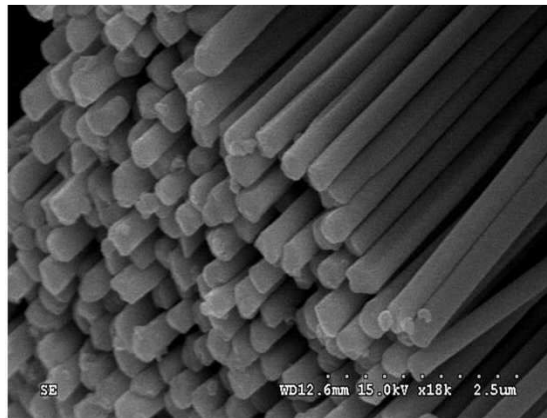
도면3



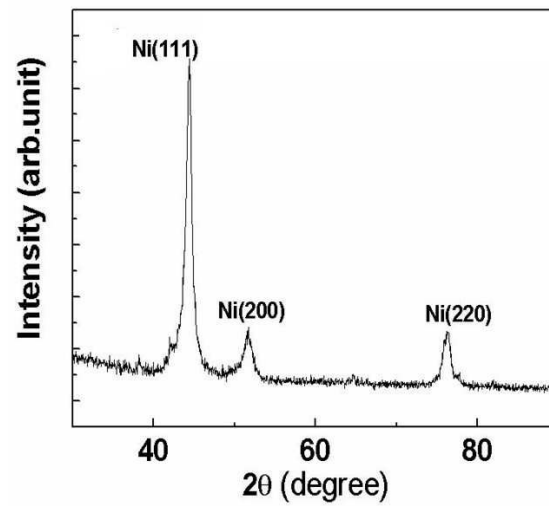
도면4



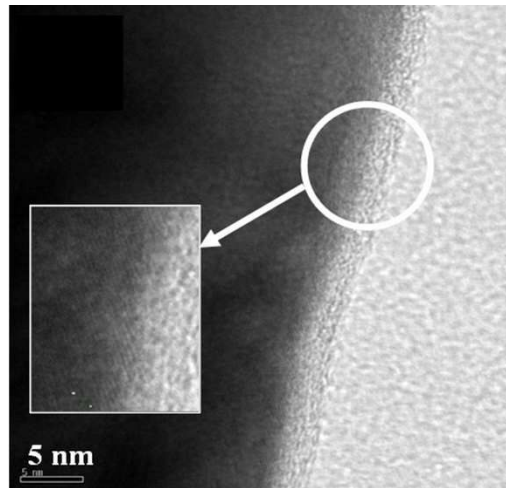
도면5



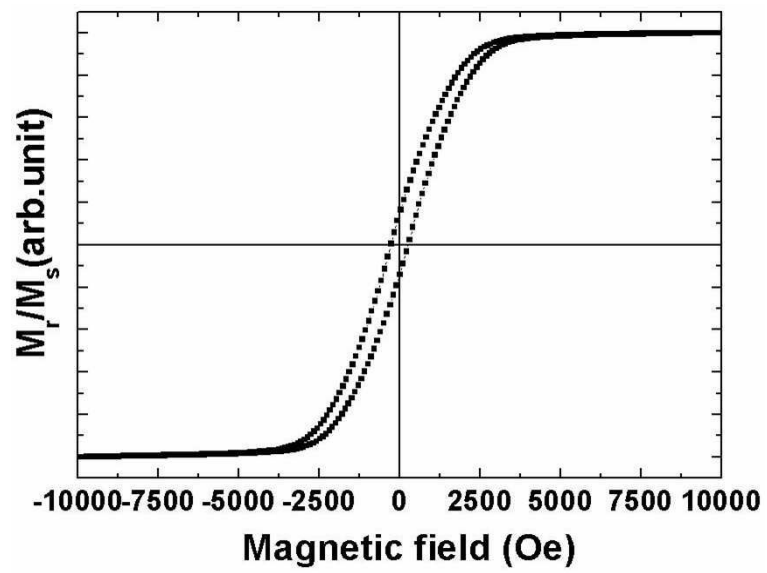
도면6



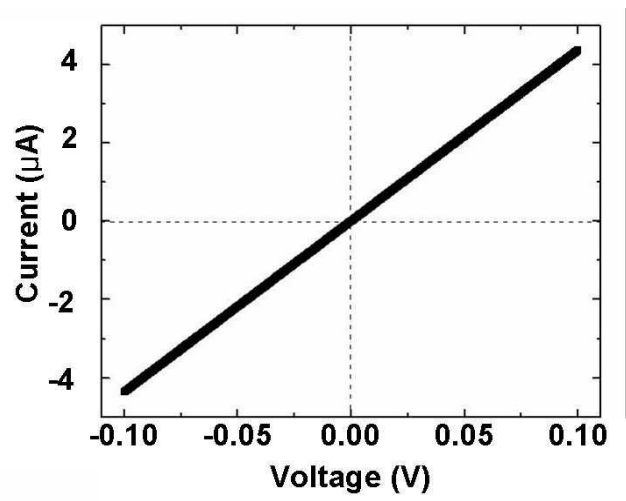
도면7



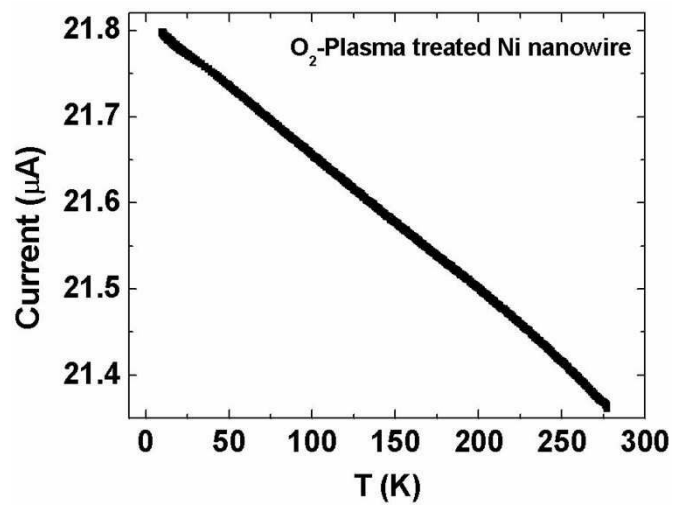
도면8



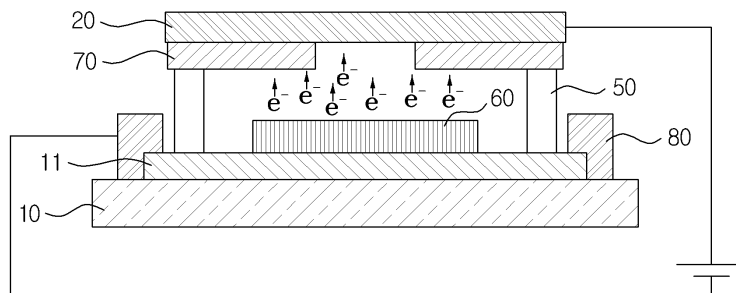
도면9



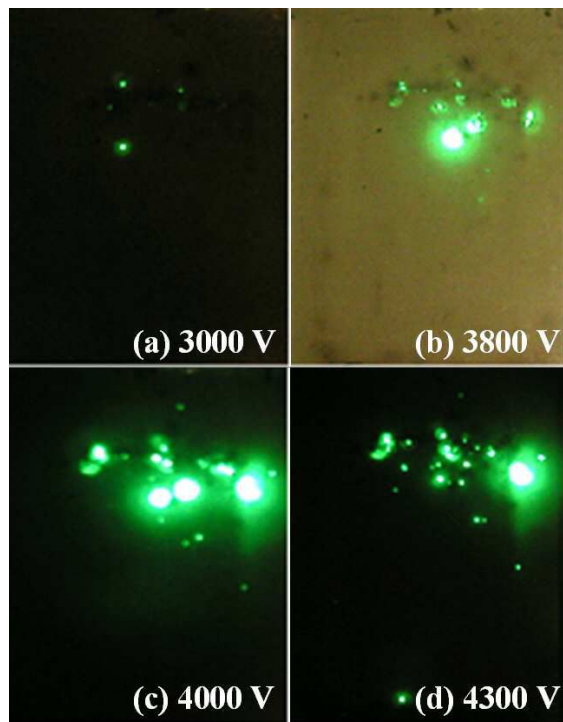
도면10



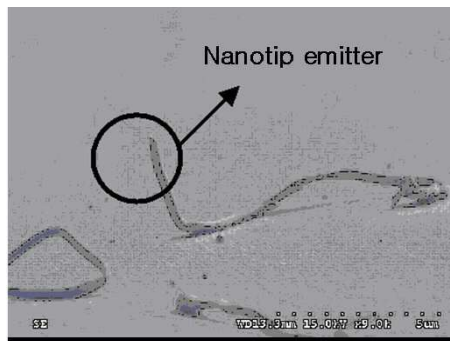
도면11



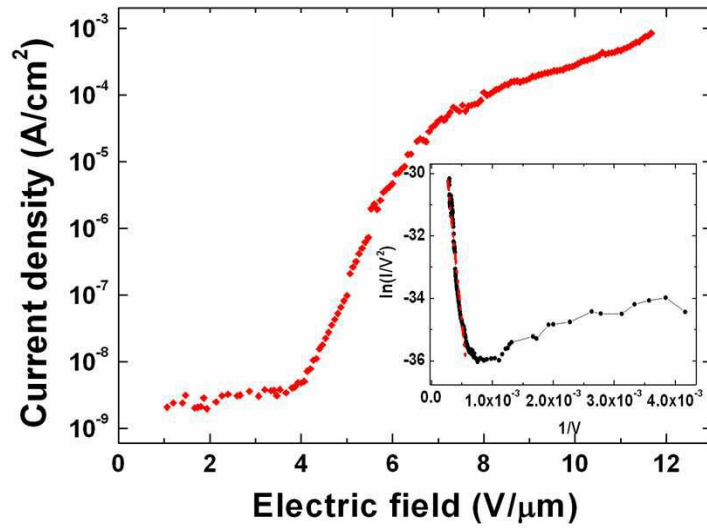
도면12



도면13



도면14



도면15

