

(19)대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl. H01J 1/30 (2006.01)	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2006년09월01일 10-0617482 2006년08월22일
--------------------------------------	-------------------------------------	--

(21) 출원번호 (22) 출원일자	10-2003-0061792 2003년09월04일	(65) 공개번호 (43) 공개일자	10-2005-0023999 2005년03월10일
------------------------	--------------------------------	------------------------	--------------------------------

(73) 특허권자                    학교법인 포항공과대학교  
                                      경북 포항시 남구 효자동 산31번지

(72) 발명자                        이규철  
                                      경상북도포항시남구지곡동756번지교수아파트9동2202호

                                      유진경  
                                      경상북도포항시남구효자동포항공과대학교신소재공학과

(74) 대리인                        유미특허법인

심사관 : 이정재

(54) 전계방출소자의 제조방법과 전계방출용 산화아연계 나노바늘 그리고 전계방출용 산화아연계 나노바늘을 이용하여 제조된 전자 소자

요약

본 발명은 전계방출 소자에 관한 것으로, 보다 상세하게는 전계방출소자를 수소 플라즈마 처리하여 우수한 전계방출 특성을 갖도록 한 산화아연계 전계방출소자 및 이를 제조하는 방법에 관한 것이다.

본 발명은 인가된 전기장에 의하여 전자를 방출하는 에미터로서 기판상에 산화아연계 나노바늘을 형성시키는 단계와 산화아연계 나노바늘이 형성된 기판에 대하여 수소 또는 수소가 함유된 가스를 이용하여 플라즈마 처리를 행하는 단계를 포함하여 이루어지며 이와 같은 방법에 의하여 제조된 전계방출소자를 제공한다.

대표도

도 2

색인어

전계방출소자, 나노바늘, 산화아연, 산화아연계 나노바늘, 에미터, 유기금속 화학증착, 수소 플라즈마

명세서

도면의 간단한 설명

도 1a는 본 발명에 따른 수소 플라즈마 처리 전의 산화아연 나노바늘을 나타내는 주사전자현미경 사진이다.

도 1b는 본 발명에 따른 수소 플라즈마 처리 후의 산화아연 나노바늘을 나타내는 주사전자현미경 사진이다.

도 2는 본 발명에 따른 산화아연 나노바늘의 투과전자현미경 사진이다.

도 3은 본 발명에 따른 산화아연 나노바늘의 또 다른 투과전자현미경 사진이다.

도 4는 본 발명에 의한 산화아연 나노바늘의 인가전압에 따른 전계방출 전류밀도변화를 나타내는 그래프이다.

도 5는 본 발명에 의한 산화아연 나노바늘의 파울러-노드하임을 나타내는 그래프이다.

## 발명의 상세한 설명

### 발명의 목적

#### 발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 전계방출 소자에 관한 것으로, 보다 상세하게는 전계방출소자를 수소 플라즈마 처리하여 우수한 전계방출 특성을 갖도록 한 산화아연계 전계방출소자 및 이를 제조하는 방법에 관한 것이다.

최근 들어 액정디스플레이(LCD), 플라즈마 디스플레이 패널(PDP) 그리고 전계방출 디스플레이(FED)와 같이 두께가 얇은 평판 디스플레이가 공간을 차지하는 면적이 작고 화상재현성이 뛰어나기 때문에 많은 각광을 받고 있다.

이들 평판 디스플레이 중에서 전계방출 디스플레이는 두께가 약 수 mm로 매우 얇고, 화면에 굴곡이 없으며, 자발형광으로 CRT에 필적하는 표시품위를 실현할 수 있는 동시에 상하, 좌우 모두 160도 이상의 광시야각을 구현하고 구동시 낮은 소비전력을 기대할 수 있다는 등 많은 장점 때문에 차세대 정보 디스플레이로 크게 주목을 받고 있다.

이러한 전계방출 디스플레이에 사용되는 전계방출 소자는 기본적으로 애노드 전극이 부착된 투명 전면판과 캐소드 전극이 부착된 배면판 사이에 게이트 전극이 배치되고 캐소드 전극이 형성되는 기판상에 전계방출 소자가 형성된다. 이와 같이 전계 방출 디스플레이에 사용되는 전계 방출소자를 에미터(emitter)라고 한다.

이러한 전계방출소자는 게이트 전극과 캐소드 전극 사이에 저전압을 인가하면 에미터가 진공채널 중으로 전자를 방출시키고, 이 때 애노드 전극에 고전압을 인가하게 되면 에미터에서 방출된 전자는 애노드 전압에 이끌려 가속되어 애노드 전극 하부에 도포된 형광체에 부딪쳐 빛을 방사하는 방식으로 필요한 정보를 표시하게 된다.

이와 같이 전계방출소자에서 핵심기술은 전자를 방출시키는 에미터에 있고 이러한 에미터의 가공기술과 안정성이 중요한 연구개발의 목표가 되고 있다.

전계방출은 전자가 도체 표면에서 진공으로 터널링 하는 현상으로 외부에서전기장을 인가해 주어야 가능하지만 통상의 금속 에미터의 경우 전계방출을 위해 에미터에 인가되어야 할 전기장은  $3-7 \times 10^7$  V/cm정도로 매우 높다. 따라서 인가되어야 할 전기장을 낮추어야만 하며 이를 위해 통상 에미터 팁의 반경을 줄이려는 모양 개량방법과 에미터 팁의 일함수를 낮추는 것과 같은 재질 개량방법으로 많은 연구가 진행되고 있다.

기존에 알려져 있는 첫 번째 모양 개량 방법으로는 에미터 소재의 기하학적 구조를 팁 형태로 바꾸어 전계향상계수(Field Enhancement Factor)를 증가시킴으로서 에미터 끝에서 전기장의 세기를 더욱 증가시키는 방법이 있다. 이러한 방법 중에는 에미터로서 실리콘이나 폴리브텐을 전기화학적으로 식각하여 제작한 것이 있으나 이러한 방법은 에미터와 캐소드 전극과의 이격 거리가 커서 높은 전압을 인가하여야만 하기 때문에 그 팁에 과도한 전계나 응력이 가해져서 팁 자체가 파괴되는 단점을 가지고 있다.

기존에 알려져 있는 두 번째 재질 개량방법으로는 기본적으로 팁의 파괴현상을 억제하기 위한 것으로 재질 자체가 더욱 우수하여 기계적으로나 열적으로나 그리고 전기적으로 안정성을 가진 나노 사이즈의 소재들을 개발하는 것이다. 이러한 것

중에는 탄소나노튜브나 산화물 반도체 나노바늘이 있으며 이러한 소재는 소재 자체의 우수한 기계적, 열적 그리고 전기적 안정성을 갖고 있어서 전계방출 소자의 에미터로 큰 각광을 받고 있다. 그러나 이러한 소재 개발은 아직까지 실험실 단계의 연구 수준에 있으므로 실제로 대량생산에 적합한 기술을 확보하기 위해서는 보다 더 많은 연구를 필요로 하고 있다.

이상과 같이 기존의 에미터 개량 기술들은 에미터의 형상을 개선하거나 그 재질을 개선하기 위한 방법에 집중되어 있을 뿐 기존의 에미터를 활용하는 방법에 대하여 알려진 바는 없다.

따라서 기존의 에미터 개선방법과는 다른 에미터 소재의 근본적인 성질을 향상시키기 위한 연구가 필요하다.

**발명이 이루고자 하는 기술적 과제**

본 발명은 이러한 필요성에 의하여 개발한 것으로 그 목적은 산화아연계 나노바늘에 진공 분위기에서 수소 플라즈마 처리를 하여 별도의 형상 변화가 없이도 향상된 전계방출 특성을 나타내는 전계방출 소자를 제공하는 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 이러한 전계방출 소자를 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

**발명의 구성 및 작용**

상기 목적을 달성하기 위하여 본 발명에서는 인가된 전기장에 의하여 전자를 방출하는 에미터로서 기판상에 산화아연계 나노바늘을 형성시키는 단계와 산화아연계 나노바늘이 형성된 기판에 대하여 수소 또는 수소가 함유된 가스를 이용하여 플라즈마 처리를 행하는 단계를 포함하는 에미터의 전계 향상 계수를 증가시킨 것을 특징으로 하는 전계방출소자의 제조 방법을 제공한다.

본 발명에 의한 전계방출소자의 제조방법은 금속 촉매를 사용하지 않는 유기금속 화학증착법을 이용하며 기판으로는 반도체(실리콘(Si), 갈륨나이트라이드(GaN), 알루미늄나이트라이드(AlN), 실리콘카바이드(SiC))나 비정질 또는 결정질 산화물(유리, 석영, 산화실리콘/실리콘(SiO<sub>2</sub>/Si), 산화알루미늄(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001)or Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(1100)) 또는 MgO) 중에서 선택하여 사용한다.

본 발명에 의한 산화아연계 나노바늘은 출발물질로 아연-함유 유기금속(디메틸아연[Zn(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 디에틸아연[Zn(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>], 아연아세테이트[Zn(OOCCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O], 아연아세테이트 무수물[Zn(OOCCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] 또는 아연 아세틸아세토네이트[Zn(C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]과 산소-함유 기체(산소(O<sub>2</sub>), 오존(O<sub>3</sub>), 이산화질소(NO<sub>2</sub>), 수증기 또는 이산화탄소(CO<sub>2</sub>)) 또는 산소-함유 유기물(메틸에틸케톤(C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O))을 사용한다.

이러한 출발물질을 이용하여 유기금속 화학증착의 반응 조건을 10<sup>-5</sup> 내지 760 mmHg의 압력 조건과 400 내지 900 °C 온도 조건 하에서 상기 반응물의 전구체들을 화학반응시킴으로써 산화아연계 나노바늘을 제조한다.

이와 같은 방법에 의하여 제조된 산화아연계 나노바늘은 바늘의 한쪽 끝의 곡률 반경은 0.5 내지 5 nm 범위에 있고 바늘의 길이는 20 nm 이상이며, 직경은 5nm 이상인 것으로 그 형상이 도1에서와 같이 끝이 매우 예리한 형태를 갖는다.

본 발명은 상기와 같이 성장된 산화아연 나노바늘 위에 마그네슘(Mg) 또는 카드뮴(Cd) 중 어느 하나를 코팅하여 상기 산화아연 나노바늘이 산화아연 마그네슘(Zn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>O, 0 < x < 1) 또는 산화아연 카드뮴(Zn<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>O, 0 < x < 1)과 같은 코팅층을 형성함으로써 결과적으로 최종 산물은 산화아연으로 이루어진 코아에 산화아연 마그네슘이나 산화아연 카드뮴이 쉘 형태로 코팅되어 이루어진다.

이와 같이 쉘을 형성하는 물질은 이 밖에도 갈륨나이트라이드(GaN), 알루미늄나이트라이드(AlN) 또는 인듐나이트라이드(InN) 과 같은 질화물을 코팅할 수도 있고 갈륨 또는 알루미늄과 같은 단 원소를 도핑시킬 수도 있다.

또한 본 발명은 이상과 같이 형성된 산화아연계 나노바늘을 10<sup>-3</sup> 내지 1 torr의 압력하에서 50 내지 300sccm 범위의 수소(H<sub>2</sub>) 기체를 흘려주면서, 20 내지 100W 범위의 출력을 갖는 고주파 플라즈마를 5 ~ 30분간 수소 플라즈마 처리하는 방법을 제공한다.

이상과 같이 본 발명에 의하여 제조된 산화아연계 나노바늘은 전계방출 디스플레이의 에미터로 사용될 뿐만 아니라 인가 전압에 따른 전계방출 특성 변화를 이용하는 압력소자, 광검출 소자 또는 마이크로파 파워튜브 등의 다양한 용도의 전자 소자에 응용될 수 있다.

이하 본 발명에 대하여 보다 상세히 설명한다.

본 발명은 반도체에 수소를 도핑하면 반도체의 전기 전도도가 변화된다는 점에 착안한 것이다.

따라서 본 발명은 먼저 기판상에 에미터로 작용하는 나노바늘을 형성시킨 다음 나노바늘이 형성된 기판에 대하여 수소 또는 수소가 함유된 가스를 이용하여 플라즈마 처리를 행하는 것으로 이루어져 있다.

먼저, 기판상에 나노바늘을 형성시키는 공정에 대하여 설명하면 다음과 같다.

본 발명에서 기판으로 사용할 수 있는 물질로는 Si, GaN, AlN 및 SiC를 포함하는 반도체와 유리, 석영, SiO<sub>2</sub>/Si, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1100) 및 MgO를 포함하는 단결정 산화물; 또는 무정형 산화물을 사용할 수 있다.

이러한 기판을 이용하여 기판상에 산화 아연계 나노바늘 형태의 에미터를 형성시킨다. 기판상에 산화 아연계 나노바늘을 형성시키기 위하여 본 발명에서는 금속 촉매를 사용하지 않는 유기금속 화학증착법을 이용하였다.

산화 아연 나노바늘은 유기금속 화학증착기 내에 기판을 장입하고 아연-함유 유기금속을 반응증착기 내로 유입시키고 이와 별개의 라인을 통하여 산소-함유 기체 또는 산소-함유 유기물을 반응기내에 유입시킨 다음 10<sup>-5</sup> 내지 760 mmHg의 압력 조건과 400 내지 900 °C의 반응 조건 하에서 상기 반응물의 전구체들을 화학반응시킴으로써 제조된다. 이와 같이 제조된 산화아연 나노바늘은 바늘 한쪽 끝의 곡률 반경이 0.5 내지 5 nm 범위에 있고 바늘의 길이는 20 nm 이상이며, 직경은 5nm 이상인 것으로 형성되어 도 1에서와 같이 예리한 바늘 형상으로 제조된다.

본 발명에서 사용한 아연-함유 유기금속으로는 디메틸아연[Zn(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 디에틸아연[Zn(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>], 아연아세테이트[Zn(OOCCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O], 아연아세테이트 무수물[Zn(OOCCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 아연 아세틸아세토네이트[Zn(C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] 등이 있으며 이들을 단독 또는 복수로 혼합하여 사용할 수 있다. 또한 본 발명에서 사용한 산소-함유 기체로는 O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, 수증기, CO<sub>2</sub> 등이며, 산소-함유 유기물로는 C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O를 사용하였다.

이와 같이 제조된 본 발명의 산화 아연 나노바늘은 유기금속 화학 증착기의 온도조건과 압력조건 그리고 유입시키는 반응물질의 유속을 조절함으로써 그 직경과 길이 그리고 밀도를 조절할 수 있다.

본 발명에서는 이와 같이 제조된 산화 아연 나노바늘 위에 이종물질을 유기금속 화학증착법에 의해 코팅시킴으로써 다양한 나노 구조물들이 단일 나노바늘 형태로 얻어지는, 다중벽(코어/셸) 구조의 산화아연계 나노바늘을 제조할 수도 있다.

예를 들면, 밴드갭 조절을 위해 산화아연 나노바늘 위에 마그네슘(Mg), 카드뮴(Cd) 등을 코팅하여 산화아연(ZnO)에 마그네슘 또는 카드뮴이 첨가된 형태의 산화아연 마그네슘(Zn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>O, 0 < x < 1) 또는 산화아연 카드뮴(Zn<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>O, 0 < x < 1) 등의 산화아연계 나노바늘을 제조할 수 있다. 이 때 마그네슘과 카드뮴은 산화아연에 첨가하여 제조되므로 제조된 형태는 일종의 삼성분계 반도체(ternary semiconductor)가 형성된다.

또한, 산화아연 나노바늘 위에 산화아연과 결정구조 및 밴드구조가 비슷한 GaN, AlN, InN 또는 이들의 합금 등과 같은 질화물 반도체를 코팅한 구조의 산화아연계 나노바늘을 형성할 수도 있고, 전기 전도도를 증가시키기 위하여 갈륨 또는 알루미늄 등이 첨가된 형태의 산화아연계 나노바늘을 제조할 수도 있다.

상기 코팅막들의 두께는 성장시간에 비례하여 증가하므로 반응시간을 조절함으로써, 각각의 층들이 서브 옹스트룡(Å) 내지 수 마이크로 미터(μm)까지 다양한 두께로 이루어진 양자 우물 및 초격자 구조의 산화아연계 나노바늘을 제조할 수 있다.

본 발명에 따라 형성된 산화아연계 나노바늘은 산화물이기 때문에 기계적, 열적 안정성이 뛰어나지만 아니라, 금속 촉매를 사용하지 않는 유기금속 화학증착법에 의해 성장되므로 결함이 적고, 결정성이 우수하며, 면적이 큰 다양한 기판 상에서도 길이, 두께 및 밀도분포가 균일하게 수직 방향으로 잘 배향되어 성장된다.

또한, 에칭과 같은 후 작업 없이도 한쪽 끝이 매우 뾰족한 바늘 형태로 얻어지기 때문에, 이러한 형태상의 특징으로 인하여 산화아연계 나노바늘 주위에 전계를 형성시키면 나노바늘 끝에 전계가 집중되어 에너지 밴드구조에서 진공준위가 낮아져 전자가 페르미 준위나 전도 준위에서 진공 중으로 터널링 되기 쉬워지므로 우수한 전계방출 특성을 갖게 되어 전계방출 소자 등에 유리하게 이용될 수 있다.

본 발명에서는 이상과 같이 금속 촉매를 사용하지 않는 유기금속 화학증착법에 의해 곡률 반경이 수 옴스트롬 내지 수 나노미터의 예리한 끝을 갖고, 길이, 두께 및 밀도분포가 균일한 수직 배향된 산화아연계 나노바늘을 이용하여 수소 함유 가스로 플라즈마 처리를 행한다.

플라즈마 처리는 진공 분위기에서 수소 함유 가스를 이용하며 이와 같이 수소 플라즈마 처리를 함으로써 바늘 끝의 모양, 길이, 두께, 밀도분포 및 수직 배향성에 변화가 없으면서도 전계 방출 특성이 향상된 산화아연계 나노바늘을 제공할 수 있다.

본 발명에 따른 제조된 산화 아연계 나노바늘의 수소 플라즈마 처리는  $10^{-3}$  에서 1 torr의 범위내의 압력하에서 50에서 300sccm 범위의 수소( $H_2$ ) 기체를 흘려주면서, 20에서 100W 범위의 출력을 갖는 고주파 플라즈마를 5 ~ 30분간 처리함으로써 이루어진다.

본 발명에서 플라즈마는 소재의 크기에 따라 다양한 형태의 주파수와 출력을 사용할 수 있다. 또한 필요에 따라 수소 가스가 포함된 다른 혼합가스를 사용할 수 있으며 수소 대신에 유사한 효과를 내는 다른 가스를 사용하여 플라즈마 처리가 가능하다. 이러한 예로서 포밍가스(수소 4%, 아르곤 96%의 혼합 가스) 또는 듀트륨( $D_2$ )가스가 있다.

이하에서는 본 발명의 실시예에 대하여 설명한다.

#### 실시예 1

유기금속 화학증착기 내에 실리콘 및 유리 기판을 각각 순차적으로 장입하고 운반기체로 아르곤을 사용하여 반응전구체인 디메틸아연( $Zn(CH_3)_2$ ) 및  $O_2$  기체를 각각 반응기내로 0.1 내지 10 sccm 및 10 내지 100 sccm 범위의 흐름속도로 주입한다.

이와 같은 반응 조건에 따라 상기 물질들을 화학반응시켜 실리콘 및 유리 기판상에 균일한 길이와 밀도분포로 성장된, 한쪽 끝이 예리한 산화아연계 나노바늘을 제조하였다.

약 1시간에 걸쳐 나노바늘의 성장이 진행되는 동안 반응기 내의 압력은  $10^{-5}$  내지 760 mmHg로, 온도는 400 내지 600 °C로 유지하였다.

화학증착 반응을 완료한 후, 성장된 산화아연 나노바늘의 주사 전자 현미경 사진 및 투과 전자 현미경 사진을 각각 도1 내지 도3에 나타내었다.

여기서 도 1a는 본 실시예에 따른 수소 플라즈마 처리 전의 산화아연 나노바늘을 나타내고 있으며 도 1b는 본 실시예에 따른 수소 플라즈마 처리 후의 산화아연 나노바늘을 나타내고 있다. 도1a와 도1b에서 알 수 있듯이 플라즈마 처리 전후의 나노바늘은 주사전자현미경에 의해서는 큰 차이를 나타내고 있지 않다.

그리고 도2는 본 실시예에 따른 산화아연 나노바늘의 투과전자현미경 사진을 나타내고 있는 것으로 플라즈마 처리 전의 상태를 나타내고 나노바늘의 첨단곡률반경이 매우 작다는 것을 나타내고 있다.

또한 도3은 본 실시예에 따른 산화아연 나노바늘의 또 다른 투과전자현미경(HR-TEM)사진으로서 제조된 나노바늘은 결함이 전혀 나타나지 않고 있다는 것을 보여주고 있다.

이상 도1 내지 도3에서 알 수 있듯이, 본 발명의 실시예에 의하여 성장된 산화아연 나노바늘의 직경은 대략 20 내지 50 nm 이고, 길이는 대략 1  $\mu\text{m}$ 이며, 바늘 한쪽 끝의 곡률 반경이 약 1 내지 5 nm이다. 또한 이렇게 성장된 산화아연 나노바늘들이 기관의 수직방향으로 잘 배향되어 있을 뿐만 아니라 크기가 균일하고 조밀하게 분포되어 있음을 알 수 있다.

이와 같이 산화아연 나노바늘이 성장된 기관을 이용하여 수소 플라즈마 처리를 하였다. 수소 플라즈마 처리는  $10^{-3}$ 에서 1torr 범위의 진공 분위기에서 50에서 300sccm의 수소 기체를 흘려주면서 100 $^{\circ}\text{C}$  미만의 온도하에서 20에서 100W의 출력을 갖는 고주파를 인가하는 조건에서 행하였다.

도 1 내지 도3에 나타나 있듯이 본 실시예에 따라 수소 플라즈마를 처리를 하면 수소 플라즈마 처리 후의 산화 아연 나노바늘은 처리 전의 산화아연 나노바늘의 길이, 모양, 두께, 분포밀도 및 수직배향성에 아무런 변화 없이 획기적으로 향상된 전계방출특성을 갖는 산화아연 나노바늘을 얻을 수 있다.

### 실시예 2

실시예 1에서 수소 플라즈마 처리전인 성장된 산화아연 나노바늘을 유기금속 화학증착기 내에 넣고, 개별적인 라인을 통해 TMGa(trimethyl gallium) 및  $\text{NH}_3$  기체를 각각 1 내지 50 sccm 및 100 내지 2000 sccm 범위의 흐름속도로 반응기내로 주입하고, 압력은 5 torr로, 온도는 500  $^{\circ}\text{C}$ 로 유지하면서 반응기 내에서 상기 반응 전구체들을 10분 동안 화학반응시켜, 산화아연 나노바늘 위에 질화갈륨을 코팅시킨 다중벽 구조의 질화갈륨/산화아연 나노바늘을 제조하였다.

그리고 이와 같이 제조된 질화갈륨/산화아연 나노바늘을 이용하여 실시예 1과 동일한 수소 플라즈마 처리를 행하였다.

### 실시예 3

유기금속 화학증착기 내에 실리콘 및 유리 기관을 각각 순차적으로 장입하고 운반기체로 아르곤을 사용하여 반응전구체인 디에틸아연( $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ),  $\text{O}_2$  기체 및 비스시클로펜타디에닐마그네슘[bis-cyclopentadienyl-Mg,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Mg}$ ]을 각각 반응기내로 1내지 10sccm, 20 내지 100sccm 및 1 내지 50sccm 범위의 유속으로 주입하였다. 이때의 압력은  $10^{-5}$  내지 760mmHg이었으며, 온도는 400 내지 700 $^{\circ}\text{C}$ 로 유지하면서 반응기 내에서 상기 반응 전구체들을 30분 내지 1시간 동안 화학반응 시켰다.

이와 같은 반응조건으로 산화아연에 마그네슘(Mg)이 첨가된 형태의 산화아연 마그네슘( $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ ,  $0 < x < 1$ ) 나노바늘을 제조하였다.

제조된 산화아연 마그네슘 나노바늘을 실시예 1과 동일한 방법으로 수소 플라즈마 처리를 하였다.

이하에서는 본 발명의 실시예에 따라 제조된 산화아연계 나노바늘의 전계방출 특성을 조사한 결과를 설명한다.

전계방출 특성은  $10^{-7}$  torr의 고진공 하에서 실시예 1의 유기금속 화학증착법으로 제조된 산화아연 나노바늘의 인가전압에 따른 전계방출 전류밀도를 측정하고 다시 수소 플라즈마 처리 후의 전계방출 전류밀도 측정하여 판단하였으며 그 결과를 도 4에 비교하여 나타내었다.

도 4에서 알 수 있듯이 전자방출에 의해 전류밀도가 10  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  이상 흐르는데 필요한 전기장이 1 V/ $\mu\text{m}$ 이하로서 전계방출 특성은 수소 플라즈마 처리 후 획기적으로 향상된다.

도 5는 실시예 1의 유기금속 화학증착법으로 제조된 산화아연 나노바늘에 수소 플라즈마 처리한 후의 파울러-노드하임(Fowler-Nordheim) 그래프를 나타낸 것이다.

도 5에서 알 수 있듯이, 본 발명에 의한 산화 아연계 나노바늘은 한쪽 끝이 뾰족한 형태상의 특징으로 인하여 전계 향상 계수(field enhancement factor,  $\beta$ ) 값이 1000 이상으로 매우 커서, 전계방출 특성이 우수하며 전계방출 소자로 이용하기에 부족함이 없다는 것을 나타내고 있다.

이상으로 본 발명에 관한 바람직한 실시예를 설명하였으나, 본 발명은 상기 실시예에 한정되지 아니하며, 본 발명의 실시예로부터 당해 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의한 용이하게 변경되어 균등하다고 인정되는 범위의 모든 변경을 포함한다.

**발명의 효과**

이상과 같이 본 발명은 전계방출 소자로 이용될 수 있는 산화아연계 소재에 진공 분위기에서 수소 플라즈마로 후처리(post-treatment)를 실시하여 기하학적 모양을 바꾸지 않고도 낮은 턴-온(turn-on) 전압과 높은 전계향상계수(field enhancement factor,  $\beta$ )로 대표되는 전계방출 특성의 획기적으로 향상시킬 수 있는 효과가 있다.

또한 본 발명에 따라 유기금속 화학증착법과 수소 플라즈마 처리를 통해 제조된 산화아연계 나노바늘은 기계적, 열적으로 안정할 뿐만 아니라, 한 쪽 끝이 뾰족하다는 형태상의 특징과 수소 도핑에 의한 전기 전도도 향상으로 인하여 전계방출 특성이 매우 우수하고, 기판 상에 수직 방향으로 균일한 크기로 매우 조밀하게 분포되어 있어 전기적, 광학적 특성이 우수한 전계방출 소자에 유리하게 이용될 수 있도록 하였다.

따라서 앞으로 차세대 평판 디스플레이인 전계방출 소자 외에도 인가전압에 따른 전계방출 특성 변화를 이용한 압력소자, 광검출 소자, 마이크로파 파워튜브 등의 다양한 용도 디스플레이 산업이나 기타 전계방출을 이용한 장치 개발에 큰 공헌을 할 것으로 기대된다.

**(57) 청구의 범위**

**청구항 1.**

인가된 전기장에 의하여 전자를 방출하는 에미터로서 기판상에 아연-함유 유기금속과 산소-함유 기체 또는 산소-함유 유기물을 이용한 유기금속 화학증착법으로 산화아연계 나노바늘을 형성시키는 단계와

상기 산화아연계 나노바늘이 형성된 기판에 대하여 수소 또는 수소가 함유된 가스를 이용하여 플라즈마 처리를 행하는 단계

를 포함하는 에미터의 전계 향상 계수를 증가시킨 것을 특징으로 하는 전계방출소자의 제조방법.

**청구항 2.**

삭제

**청구항 3.**

청구항 1에서,

상기 기판은 실리콘(Si), 갈륨나이트라이드(GaN), 알루미늄나이트라이드(AlN), 실리콘카바이드(SiC), 유리, 석영, 산화실리콘/실리콘(SiO<sub>2</sub>/Si), 산화알루미늄(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001)or Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(1100)) 또는 MgO 중에서 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는 전계방출소자의 제조방법.

**청구항 4.**

삭제

**청구항 5.**

청구항 1에서,

상기 아연-함유 유기금속은 디메틸아연[Zn(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 디에틸아연[Zn(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>], 아연아세테이트[Zn(OOCCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O], 아연아세테이트 무수물[Zn(OOCCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] 또는 아연 아세틸아세토네이트[Zn(C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] 중에서 선택된 어느 하나이며, 상기 산소-함유 기체는 산소(O<sub>2</sub>), 오존(O<sub>3</sub>), 이산화질소(NO<sub>2</sub>), 수증기 또는 이산화탄소(CO<sub>2</sub>) 중에서 선택된 어느 하나이고, 상기 산소-함유 유기물은 메틸에틸케톤(C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O)인 것을 특징으로 하는 전계방출소자의 제조방법.

### 청구항 6.

청구항 1 내지 청구항 5중의 어느 한 항에서,

상기 산화아연계 나노바늘은 유기금속 화학증착의 반응 조건이 10<sup>-5</sup> 내지 760 mmHg의 압력 조건과 400 내지 900 °C 온도 조건 하에서 상기 반응물의 전구체들을 화학반응시킴으로써 제조되는 것을 특징으로 하는 전계방출소자의 제조방법.

### 청구항 7.

청구항 6에서,

상기 산화아연계 나노바늘은 바늘의 한쪽 끝의 곡률 반경은 0.5 내지 5 nm 범위에 있고 바늘의 길이는 20 nm 이상이며, 직경은 5nm 이상인 것을 특징으로 하는 전계방출소자의 제조방법.

### 청구항 8.

청구항 6에서,

상기 산화아연 나노바늘 위에 마그네슘(Mg) 또는 카드뮴(Cd) 중 어느 하나를 코팅하여 상기 산화 아연 나노바늘이 산화아연 마그네슘(Zn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>O, 0 < x < 1) 또는 산화아연 카드뮴(Zn<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>O, 0 < x < 1)중 어느 하나의 나노바늘을 형성시키는 것을 특징으로 하는 전계방출소자의 제조방법.

### 청구항 9.

청구항 6에서,

상기 산화아연 나노바늘 위에 갈륨나이트라이드(GaN), 알루미늄나이트라이드(AlN) 또는 인듐나이트라이드(InN) 중 어느 하나를 코팅하여 나노바늘을 형성시키는 것을 특징으로 하는 전계방출소자의 제조방법.

### 청구항 10.

청구항 6에서,

상기 산화아연 나노바늘 층에 갈륨 또는 알루미늄 중 어느 하나를 도핑하여 하여 나노바늘을 형성시키는 것을 특징으로 하는 전계방출소자의 제조방법.

### 청구항 11.

청구항 6에서,

상기 아연계 나노바늘의 수소 플라즈마 처리는  $10^{-3}$  내지 1 torr의 압력하에서 50 내지 300sccm 범위의 수소( $H_2$ ) 기체를 흘려주면서, 20 내지 100W 범위의 출력을 갖는 고주파 플라즈마를 5 ~ 30분간 처리 하는 것을 특징으로 하는 전계방출소자의 제조방법.

### 청구항 12.

청구항 8 내지 청구항10중 어느 한 항에서,

상기 아연계 나노바늘의 수소 플라즈마 처리는  $10^{-3}$  내지 1 torr의 압력하에서 50 내지 300sccm 범위의 수소( $H_2$ ) 기체를 흘려주면서, 20 내지 100W 범위의 출력을 갖는 고주파 플라즈마를 5 ~ 30분간 처리 하는 것을 특징으로 하는 전계방출소자의 제조방법.

### 청구항 13.

기관상에 바늘의 한쪽 끝의 곡률 반경은 0.5 내지 5 nm 범위에 있고 바늘의 길이는 20 nm 이상이며, 직경은 5nm 이상인 산화아연 나노바늘이 형성되어 있으며, 상기 산화아연 나노바늘은 수소 또는 수소가 함유된 가스에 의하여 플라즈마 처리가 되어 있어서 전계 향상 계수가 증가된 것을 특징으로 하는 전계방출용 산화아연계 나노바늘.

### 청구항 14.

청구항 13에서,

상기 기관은 실리콘(Si), 갈륨나이트라이드(GaN), 알루미늄나이트라이드(AlN), 실리콘카바이드(SiC), 유리, 석영, 산화실리콘/실리콘( $SiO_2/Si$ ), 산화알루미늄( $Al_2O_3(0001)$  or  $Al_2O_3(1100)$ ) 또는 MgO 중에서 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는 전계방출용 산화아연계 나노바늘.

### 청구항 15.

청구항 14에서,

상기 산화아연 아연-함유 유기금속과 산소-함유 기체 또는 산소-함유 유기물을 이용하여 유기금속 화학증착법으로 형성된 것을 특징으로 하는 전계방출용 산화아연계 나노바늘.

### 청구항 16.

청구항 15에서,

상기 아연-함유 유기금속은 디메틸아연 [ $Zn(CH_3)_2$ ], 디에틸아연 [ $Zn(C_2H_5)_2$ ], 아연아세테이트 [ $Zn(OOCCH_3)_2 \cdot H_2O$ ], 아연아세테이트 무수물 [ $Zn(OOCCH_3)_2$ ] 또는 아연 아세틸아세토네이트 [ $Zn(C_5H_7O_2)_2$ ] 중에서 선택된 어느 하나이며, 상기 산소-함유 기체는 산소( $O_2$ ), 오존( $O_3$ ), 이산화질소( $NO_2$ ), 수증기 또는 이산화탄소( $CO_2$ ) 중에서 선택된 어느 하나이고, 상기 산소-함유 유기물은 메틸에틸케톤( $C_4H_8O$ )인 것을 특징으로 하는 전계방출용 산화아연계 나노바늘.

### 청구항 17.

청구항 16에서,

상기 산화아연 나노바늘 위에 마그네슘(Mg) 또는 카드뮴(Cd) 중 어느 하나가 코팅되어 상기 산화 아연 나노바늘이 산화아연 마그네슘( $Zn_{1-x}Mg_xO$ ,  $0 < x < 1$ ) 또는 산화아연 카드뮴( $Zn_{1-x}Cd_xO$ ,  $0 < x < 1$ ) 중 어느 하나의 나노바늘로 형성된 것을 특징으로 하는 전계방출용 산화아연계 나노바늘.

### 청구항 18.

청구항 16에서,

상기 산화아연 나노바늘 위에 갈륨나이트라이드(GaN), 알루미늄나이트라이드(AlN) 또는 인듐나이트라이드(InN) 중 어느 하나가 코팅된 것을 특징으로 하는 전계방출용 산화아연계 나노바늘.

### 청구항 19.

청구항 16에서,

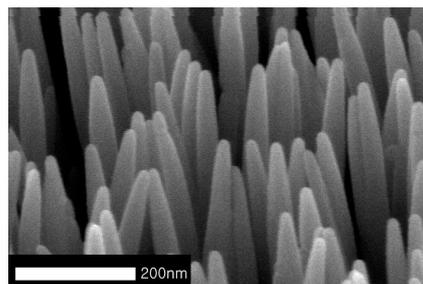
상기 산화아연 나노바늘 층에 갈륨 또는 알루미늄 중 어느 하나가 도핑된 것을 특징으로 하는 전계방출용 산화아연계 나노바늘.

### 청구항 20.

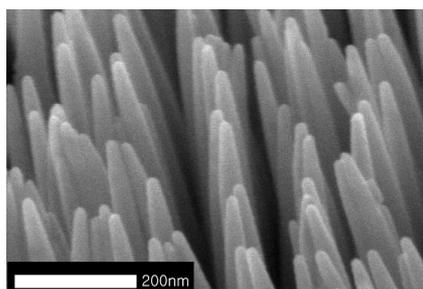
청구항 13 내지 청구항 19 중 어느 한 항의 전계방출용 산화아연계 나노바늘을 이용하여 제조된 전자 소자.

도면

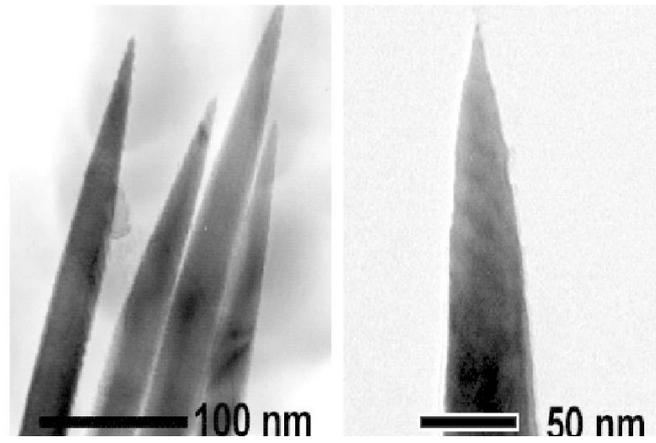
도면1a



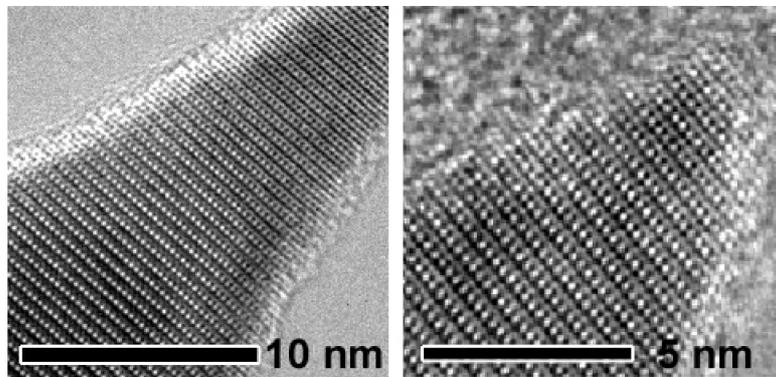
도면1b



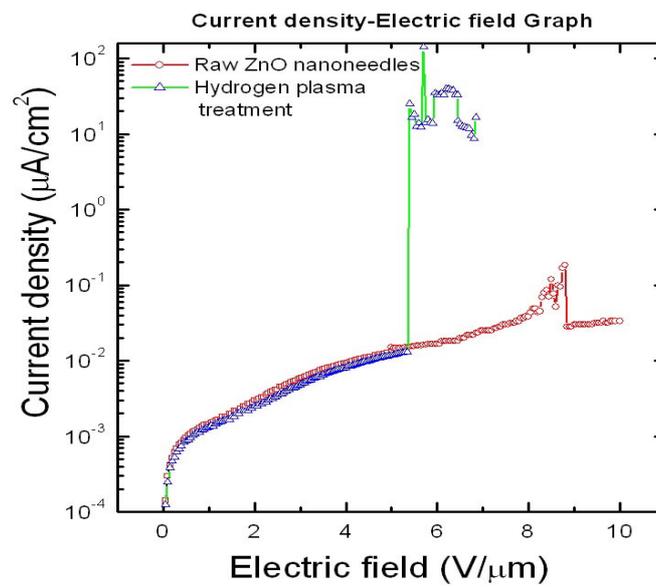
도면2



도면3



도면4



도면5

