

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
H01J 9/02 (2006.01)
H05B 33/10 (2006.01)



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200510074723.7

[43] 公开日 2006年1月4日

[11] 公开号 CN 1716496A

[22] 申请日 2005.5.31
[21] 申请号 200510074723.7
[30] 优先权
 [32] 2004.5.31 [33] KR [31] 39225/04
[71] 申请人 三星 SDI 株式会社
 地址 韩国京畿道
[72] 发明人 李珉姬 文钟云 李常贤

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所
 代理人 陶凤波 侯宇

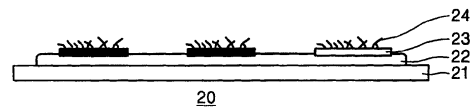
权利要求书 1 页 说明书 6 页 附图 7 页

[54] 发明名称

使用高分子化合物的挠性发射极及其制造方法

[57] 摘要

本发明提供了一种使用高分子化合物制造挠性发射极的方法。该方法包括：在玻璃基板上以预定图案形成电致发光碳材料，以便在该玻璃基板上形成发射极图案；在发射极图案和玻璃基板上形成预定高度的电极层；在电极层上施加聚合物凝胶材料；固化聚合物凝胶材料；以及从玻璃基板分离挠性发射极。



1. 一种使用高分子化合物制造挠性发射极的方法，包括：
在玻璃基板上以预定图案形成电致发光碳材料，以便在该玻璃基板上
- 5 形成发射极图案；
在所述发射极图案和所述玻璃基板上形成预定高度的电极层；
在所述电极层上施加聚合物凝胶材料；
固化所述聚合物凝胶材料；及
从所述玻璃基板分离所述挠性发射极。
- 10 2. 如权利要求 1 的方法，其中通过经由掩模在所述玻璃基板上丝网印刷膏状的碳材料，或通过所述玻璃基板上施加膏状的碳材料并通过紫外线曝光将其构图，在所述玻璃基板上形成所述发射极图案。
3. 如权利要求 2 的方法，其中所述碳材料包括碳纳米管、富勒烯 C60、金刚石、类金刚石碳和石墨中的至少一种。
- 15 4. 如权利要求 3 的方法，其中所述碳纳米管包括单壁碳纳米管和多壁碳纳米管中的至少一种。
5. 如权利要求 1 的方法，其中通过在所述发射极图案和所述玻璃基板上施加金属膏并将其干燥，或通过溅射金属材料到所述发射极图案上，形成所述电极层。
- 20 6. 如权利要求 5 的方法，其中所述金属是银。
7. 如权利要求 1 的方法，其中所述聚合物材料是感光型聚合物材料。
8. 如权利要求 7 的方法，其中所述感光型聚合物材料是丙烯酸酯基树脂。
9. 如权利要求 7 的方法，其中所述感光型聚合物材料包括环氧丙烯酸
- 25 酯、聚氨酯丙烯酸酯、酯化丙烯酸酯和醚丙烯酸酯中的至少一种。
10. 如权利要求 7 的方法，其中通过从上方照射紫外线光，远红外光和电子束中的一种来固化所述感光型聚合物凝胶材料。
11. 如权利要求 1 的方法，其中所述聚合物材料是热固型聚合物材料。
12. 如权利要求 11 的方法，其中所述热固型聚合物凝胶材料通过热空
- 30 气干燥固化。
13. 一种按照权利要求 1 的方法制造的挠性发射极。

使用高分子化合物的挠性发射极及其制造方法

5 技术领域

本发明涉及一种挠性发射极及其制造方法，更具体地，本发明涉及一种使用高分子化合物的挠性发射极的制造方法。

背景技术

10 挠性显示器是革新性的纸状显示器，它能够折叠或卷曲而不会损坏。由于其高度便携性，挠性显示器呈现成为一种有前景的下一代显示器。可以使用有机电致发光(EL)器件或场发射器件(FED)来实现挠性显示器。

需要开发可折叠/可卷曲发射极来实现使用 FED 的挠性显示器。典型的挠性发射极是通过在聚合物基板上形成由具有 EL 特性的碳纳米管(CNT)组成的发射极而实现的。

15 采用了两种传统方法来制造挠性发射极。一种方法是在形成于聚合物基板上的籽晶材料上生长碳材料。这种方法需要在聚合物基板上形成籽晶材料，例如铁(Fe)、镍(Ni)、钴(Co)或 Fe-Ni-Co 合金，将籽晶材料构图成所需的发射极形状，以及采用化学气相淀积(CVD)在籽晶材料上沿垂直取向生长 EL 碳材料，例如 CNT。

20 另一种方法涉及将原子团附接到碳材料上并使碳材料自组装到聚合物基板上，在该聚合物基板上形成有金(Au)或银(Ag)图案。更具体地说，CNT 溶解在包含有诸如羧基(-COOH)的原子团的溶剂中，接着将其上 Au 或 Ag 已经图案化的聚合物基板浸入所得溶液中预定时间。通常，一些原子团，

25 如羧基容易与 CNT 或诸如 Ag 或 Au 的金属反应并结合。因此，溶液中的原子团附接到已溶解 CNT 的端部，并且附接到 CNT 上的原子团与诸如 Ag 或 Au 的金属结合。结果是，CNT 经由原子团与 Au 或 Ag 粘合。当聚合物基板从溶液中移走，清洁并干燥时，得到了由在淀积于聚合物基板上的金属图案上垂直对准的 CNT 组成的挠性发射极。

30 然而，传统方法不仅需要上述的多个步骤来在所需的位置上放置碳材料，而且难以在聚合物基板上均匀地分布碳材料。为了提高场发射特性，

需要在完成后的挠性发射极上进行单独的活化工艺，即，通过均匀地切割 CNT 的上端。由于在采用 CVD 生长碳材料时聚合物对热敏感，所以前述方法在生长温度方面受限。前述方法的另一缺点是通过 CVD 生长用作碳材料的、具有大直径的多壁 CNT (MWNT) 表现出的场发射特性比小直径的单壁 CNT (SWNT) 差。

为了解决这些问题，已经提出了一种将膏状或浆状的碳材料施加在金属上的方法。但是，这种方法的缺点是在活化期间碳材料倾向于容易被移除和不被使用，原因在于具有 EL 特性的碳材料与金属之间的粘附力弱。此外，增加粘附力将造成场发射特性的严重劣化。

10

发明内容

本发明提供一种制造挠性发射极的方法，通过简单的方法能够实现细的发射极图案，均匀地分布碳材料，以及不需要活化。

本发明还提供通过该方法制造的一种挠性发射极。

15

按照本发明的一方面，提供一种使用高分子化合物制造挠性发射极的方法，包括以下步骤：在玻璃基板上以预定图案形成电致发光碳材料，以便在该玻璃基板上形成发射极图案；在发射极图案和玻璃基板上形成预定高度的电极层；在电极层上施加聚合物凝胶材料；固化聚合物凝胶材料；及从玻璃基板分离挠性发射极。

20

通过经由掩模在玻璃基板上丝网印刷膏状的碳材料，或通过向玻璃基板上施加膏状的碳材料并通过紫外线(UV)曝光将其构图，在玻璃基板上可以形成发射极图案。

在该情形中，碳材料包括碳纳米管(CNT)、富勒烯 C60、金刚石、类金刚石碳(DLC)和石墨中的至少一种。CNT 可以是单壁或多壁的。

25

通过在发射极图案和玻璃基板上施加金属膏并将其干燥，或通过溅射金属材料到发射极图案上，可以形成电极层。金属可以是银(Ag)。

聚合物材料是可 UV 固化的感光型树脂或热固型树脂。可 UV 固化的感光型树脂可以是丙烯酸酯基树脂。具体地，它包括环氧丙烯酸酯、聚氨酯丙烯酸酯、酯化丙烯酸酯和醚丙烯酸酯中的至少一种。

30

通过从上方照射 UV 光、远红外光或电子束来固化感光型聚合物凝胶材料。如果聚合物材料是热固型材料，那么该聚合物凝胶材料通过热空气

干燥固化。

根据本发明的另一方面，提供了一种按照以上方法制造的挠性发射极。

附图说明

5 通过参照附图详细地说明其示范性实施例，本发明的上述和其它特征和优点将变得更明显，其中：

图 1A-1E 示出根据本发明实施例的挠性发射极的制造方法；

图 2A 和 2B 分别是根据本发明实施例制造的挠性发射极的平面图和横截面图；

10 图 3A 和 3B 分别是根据本发明另一实施例制造的挠性发射极的平面图和弯曲的图 3A 的挠性发射极的透视图；

图 4A 和 4B 分别是示出弯曲的完成后的挠性发射极和挠性发射极发光的照片；

图 5A 是根据本发明制造的挠性发射极的电流-电压(I-V)特性曲线；

15 图 5B 是典型刚性发射极的 I-V 特性曲线；及

图 6 是根据本发明实施例制造的挠性发射极表面的扫描电子显微(SEM)照片。

具体实施方式

20 图 1A-1E 是示出根据本发明实施例制造挠性发射极的方法的横截面视图。参考图 1A，在玻璃基板 11 上施加具有电致发光(EL)特性的碳材料 12。在本例中，可以使用碳纳米管(CNT)、富勒烯 C60、金刚石或类金刚石碳(DLC)、或石墨作为碳材料 12。尽管 CNT 可以是单壁或多壁的，直径较小的单壁 CNT (SWNT) 可比多壁 CNT (MWNT) 更加适合，因为前者表现
25 出的场发射特性优于后者。碳材料 12 可以膏状或浆状使用。

在将碳材料 12 施加在玻璃基板 11 上后，通过紫外线 (UV) 曝光将碳材料构图成所需形状的发射极图案。图 1B 示出了玻璃基板 11 上的碳材料 12 已被构图的状态。在 UV 构图期间，膏状或浆状的碳材料 12 凝固。

如上所述，通过将碳材料施加于玻璃基板 11 上并将其构图而形成发射
30 极图案。但是，可以通过其它方式形成发射极图案。例如，当通过具有所需发射极图案的掩模将膏状或浆状的 EL 碳材料丝网印刷到玻璃基板 11 上

时,可以在玻璃基板 11 上形成包含碳材料的发射极图案 12,如图 1B 所示。接着通过干燥凝固发射极图案 12。

参照图 1C,然后在由碳材料制成的发射极图案 12 上形成电极层 13。电极层 13 可通过以下方法形成,即,在发射极图案 12 上施加含银(Ag)的膏并将其干燥,或者在发射极图案 12 上溅射诸如 Ag 的金属材料。如果如图 5 1C 所示形成的发射极 12 和电极 13 包含高百分比的有机材料,则可以烧结发射极 12 和电极 13 来去除有机材料。

接下来,参考图 1D,用聚合物凝胶材料 14 完全涂覆电极层 13 的顶面和边缘,从而构成挠性发射极的聚合物基板。聚合物凝胶材料 14 可以是感 10 光型的或热固型的。可 UV 固化的聚合物材料最常用作感光型聚合物材料。可 UV 固化的聚合物材料的代表例子是丙烯酸酯基树脂,例如环氧丙烯酸酯、聚氨酯丙烯酸酯、酯化丙烯酸酯或者醚丙烯酸酯。

然后,固化涂覆的聚合物凝胶材料 14。当聚合物材料是热固型树脂时,可以采用热空气干燥来固化它。当聚合物材料可以是诸如丙烯酸酯基树脂 15 的可 UV 固化的聚合物材料时,如图 1D 所示,UV 光从上方照射聚合物凝胶材料 14。取决于所选择的聚合物材料的类型,可以使用红外线或电子照射。已固化的聚合物材料用作根据本发明实施例的挠性发射极的聚合物基板。已固化的聚合物材料将被称作聚合物基板。

一旦聚合物凝胶材料 14 固化,完全地形成根据本发明实施例的挠性发 20 射极,其包括聚合物基板 14,电极 13 和场发射发射极 12。如图 1E 所示,从玻璃基板 11 分离完成后的挠性发射极。由于在诸如 CNT 的碳材料与玻璃基板之间的粘附力一般较弱,所以可以简易地将完成后的挠性发射极从玻璃基板 11 分离。

当完成后的挠性发射极从玻璃基板 11 分离时,非常少部分的 CNT 可 25 残留在玻璃基板 11 上,于是允许挠性发射极的 CNT 的上端头均匀且清晰地切下。而且,如图 1E 所示,由于与玻璃基板 11 的粘附性,发射极图案 12 和电极 13 的一部分从聚合物基板 14 的表面突出。因此,根据本发明的挠性发射极能够实现优异的场发射特性,而不需要分离表面处理(即,活化)。

图 2A 和 2B 分别是通过在聚合物材料上形成 CNT 发射极而制造的挠 30 性发射极 20 的平面图和横截面图。参考图 2A 和 2B,挠性发射极 20 包括由 CNT 制成的发射极图案 23、发射极图案 23 下面的电极 22、以及电极 22

下面和周围的聚合物基板 21。如图 2B 所示, CNT 的端头部分 24 向外突出。

图 3A 和 3B 是根据本发明另一实施例制造的挠性发射极的平面图。本发明允许将挠性发射极 30 制造成大面积的, 如图 3A 所示, 并允许根据设想的用途使发射极图案 33 具有变化的形状。由于挠性发射极可制造成约 5 100 μm 的厚度, 所以它能够容易地弯曲, 如图 3B 所示。图 4A 和 4B 分别是弯曲时的完成后的挠性发射极和挠性发射极发光的照片。

图 5A 是根据本发明制造的挠性发射极的电流-电压(I-V)特性曲线, 其中白点和黑点分别代表第一次和第二次就同一样品测量的数据。图 5B 是一般刚性发射极的 I-V 特性曲线, 它是通过在诸如玻璃的刚性透明基板上形成 10 CNT 发射极而制造得到。已经知道在与一般刚性发射极相比较时, 传统挠性发射极由于上述的原因而具有较差的场发射特性。然而, 比较图 5A 和 5B 所示实验得到的数据, 根据本发明的挠性发射极在 8.5V/ μm 的电场下表现出约 500~550 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 的电流密度, 而一般刚性发射极在同样电场下表现出略高于 550 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 的电流密度。也就是说, 本发明的挠性发射极具有类似 15 于刚性发射极的场发射特性。

图 6 是根据本发明实施例制造的挠性发射极的表面的扫描电子显微 (SEM) 照片。参考图 6, CNT 24 看起来似细线, 而用于降低沿电子迁移路径的电阻的填充物看上去像从发射极表面突出的大块 25。在示范性实施例中, 其中分散有金属和 CNT 的膏被施加来形成发射极。由于大量 CNT 24 从挠 20 性发射极的表面突出, 所以挠性发射极可实现极佳的场发射特性。

根据本发明制造挠性发射极的方法相比较于传统方法具有几个优点。根据本发明的制造方法包括: 通过掩模丝网印刷包含 EL 碳材料的材料, 或者通过 UV 曝光将其构图, 并且在用于分离的发射极图案上印刷/固化可 UV 固化型或热固型聚合物。于是, 本发明允许挠性发射极用比传统方法更简 25 易的方法制造。也可以很容易地制造其形状和尺寸根据应用类型 (显示器, 传感器, FET 等) 变化的挠性发射极。

本发明的另一优点是允许使用膏状或浆状的碳材料, 尽管它具有优异的场发射特性, 但是由于它与氧化铟锡 (ITO) 或金属基板的粘附性差, 在活化期间它倾向于容易被去除, 因此还从未被采用。即, 由于该材料可形成 30 在聚合物基板上作为发射极从而提供优异的发射特性, 所以可以拓宽用于形成发射极的材料范围。因此, 可以使用具有优异发射特性的各种发射极

材料来得到高质量的挠性发射极。

又一优点是不需要活化，因为当挠性发射极从玻璃基板分离时自动进行了表面处理，从而减少了制造成本和时间。因此，本发明以低的制造成本提供具有优异特性的挠性发射极。

- 5 尽管已经参照其示范实施例具体地示出和说明了本发明，但是本领域技术人员会理解，可在其中进行形式和细节上的各种变化，而不脱离由所附权利要求所限定的本发明的精神和范围。

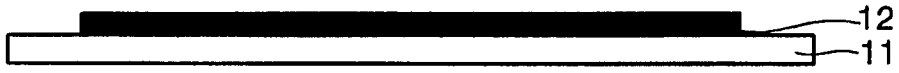


图 1A



图 1B



图 1C

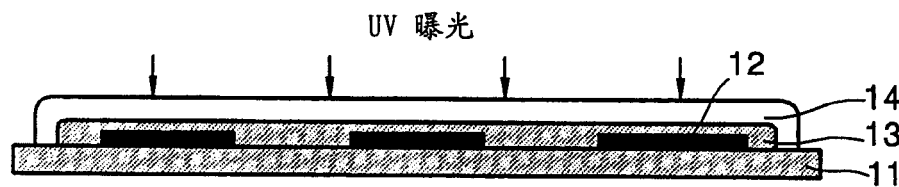


图 1D

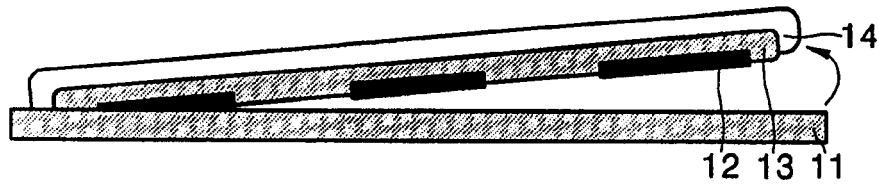


图 1E

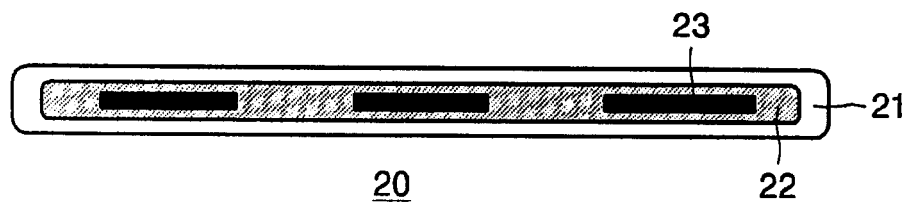


图 2A

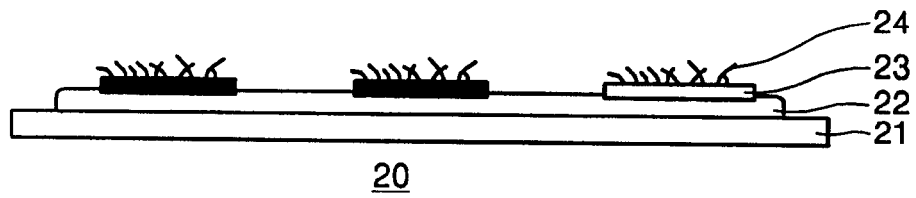


图 2B

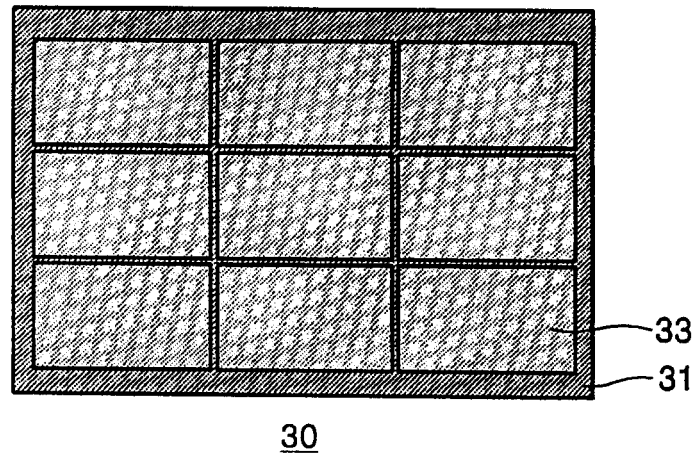


图 3A

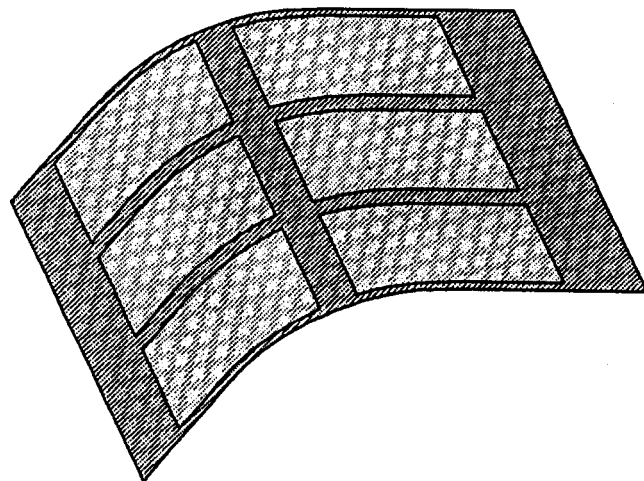


图 3B

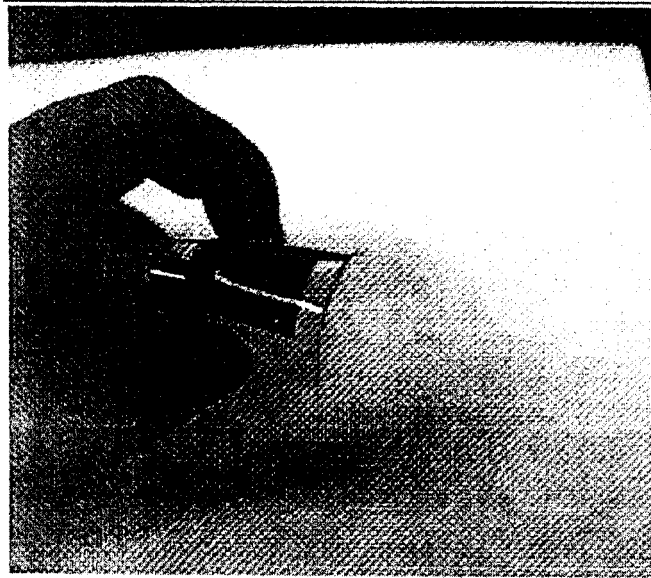


图 4A

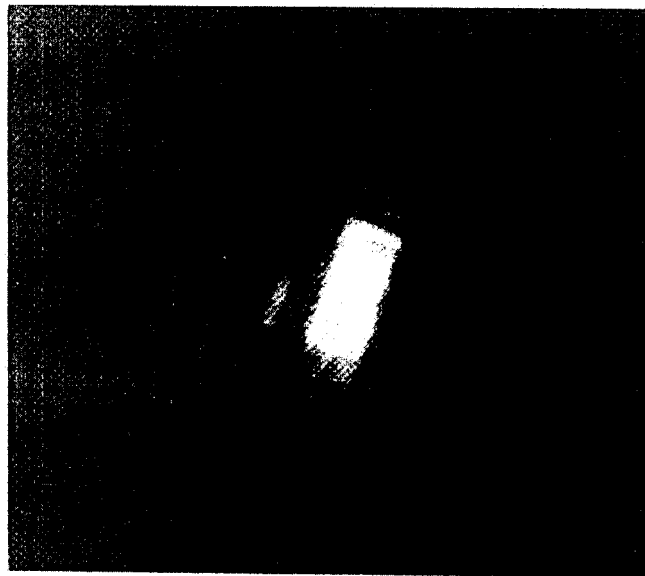


图 4B

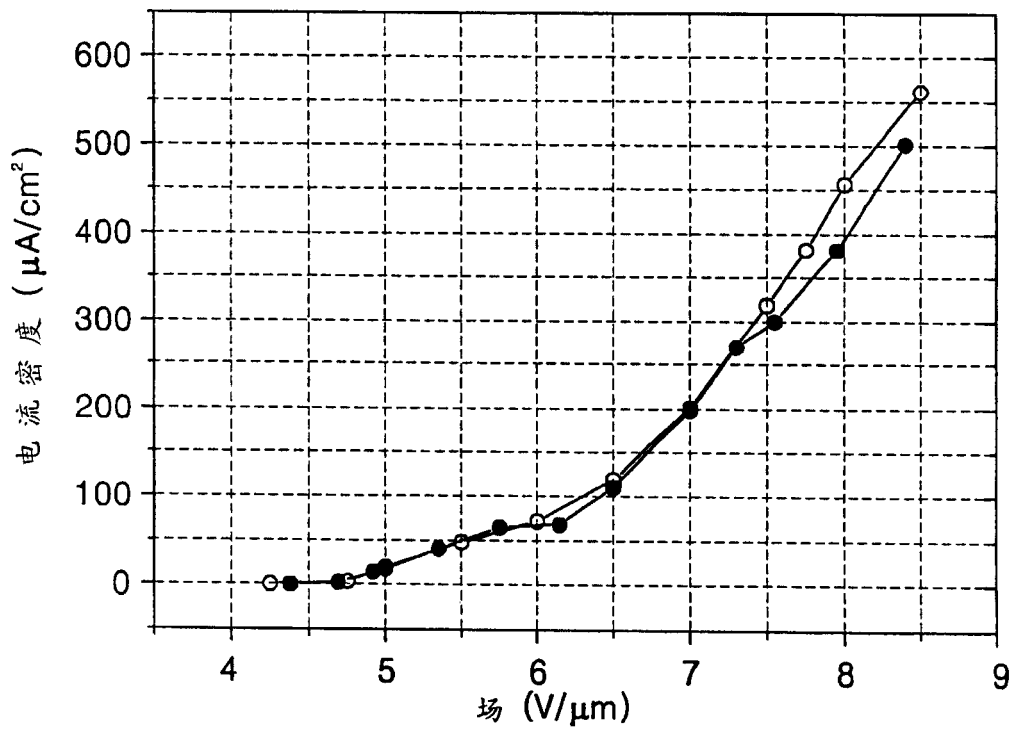


图 5A

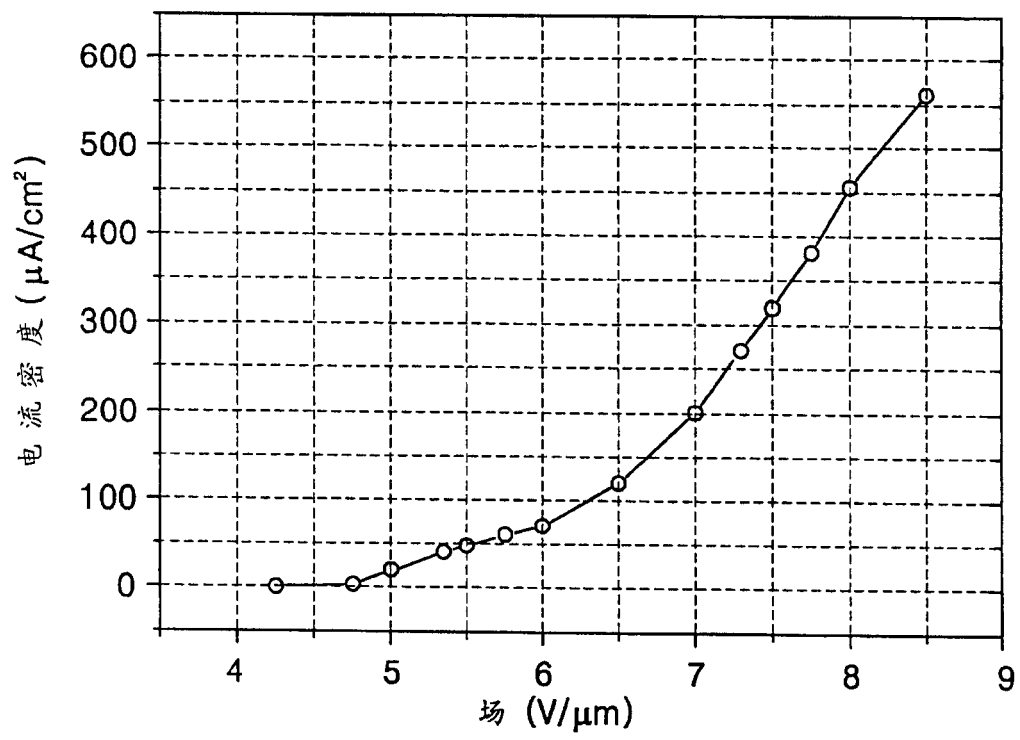


图 5B

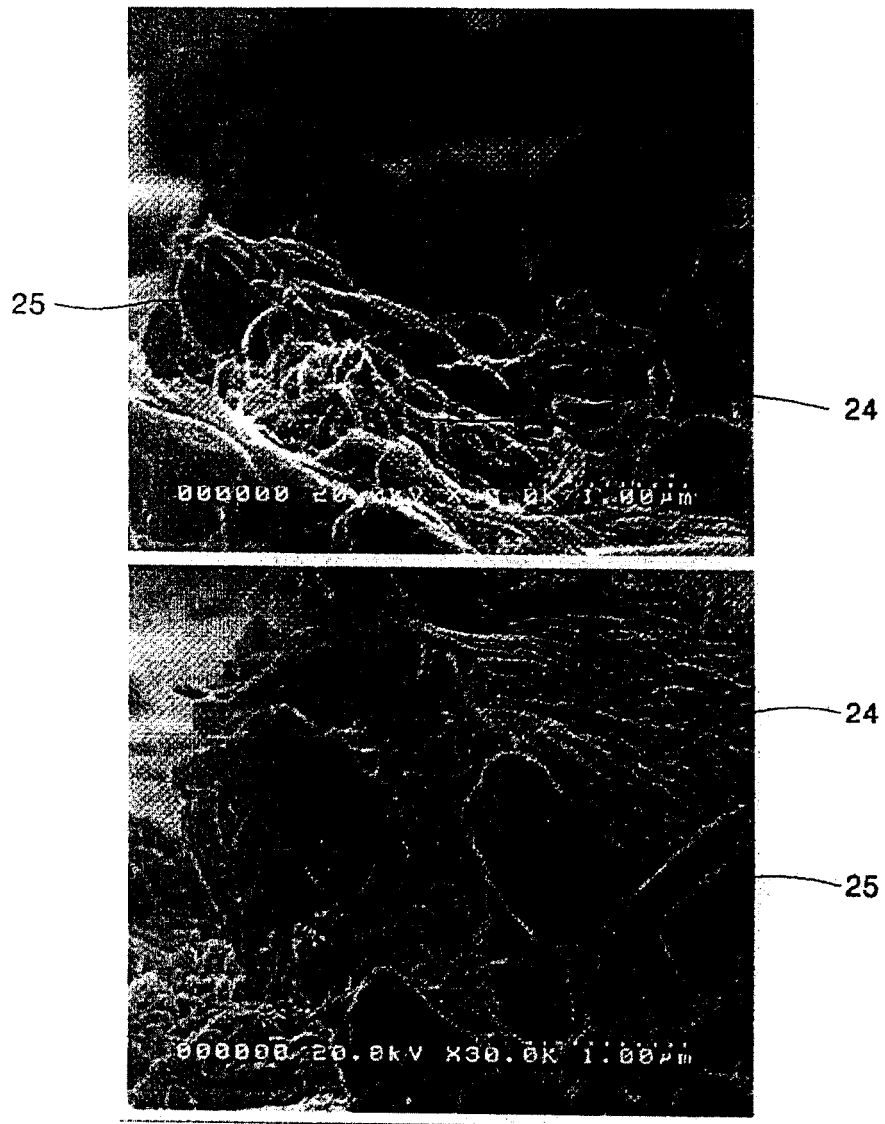


图 6

专利名称(译)	使用高分子化合物的挠性发射极及其制造方法		
公开(公告)号	CN1716496A	公开(公告)日	2006-01-04
申请号	CN200510074723.7	申请日	2005-05-31
[标]申请(专利权)人(译)	三星斯笛爱股份有限公司		
申请(专利权)人(译)	三星SDI株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	三星SDI株式会社		
[标]发明人	李玟姬 文钟云 李常贤		
发明人	李玟姬 文钟云 李常贤		
IPC分类号	C09K11/65 H05B33/10 C23C14/32 H01J1/304 C23C14/00 H01J9/02 A61N5/00		
CPC分类号	H01J1/304 C09K11/65 H01J9/025 B82Y30/00		
代理人(译)	侯宇		
优先权	1020040039225 2004-05-31 KR		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明提供了一种使用高分子化合物制造挠性发射极的方法。该方法包括：在玻璃基板上以预定图案形成电致发光碳材料，以便在该玻璃基板上形成发射极图案；在发射极图案和玻璃基板上形成预定高度的电极层；在电极层上施加聚合物凝胶材料；固化聚合物凝胶材料；以及从玻璃基板分离挠性发射极。

