



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0005868
(43) 공개일자 2018년01월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01J 9/02 (2006.01) H01J 1/304 (2006.01)
B82Y 10/00 (2017.01)
(52) CPC특허분류
H01J 9/025 (2013.01)
H01J 1/3046 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0086081
(22) 출원일자 2016년07월07일
심사청구일자 2017년01월09일

(71) 출원인
티디에스 주식회사
경기도 고양시 일산동구 중앙로 1233, 1005호
(장항동, 현대타운빌)
경희대학교 산학협력단
경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732 (서천동, 경
희대학교 국제캠퍼스내)
(72) 발명자
박규창
서울 광진구 아차산로70길 17-21, 1동 1406호(광
장동, 삼성아파트)
(74) 대리인
오세중

전체 청구항 수 : 총 22 항

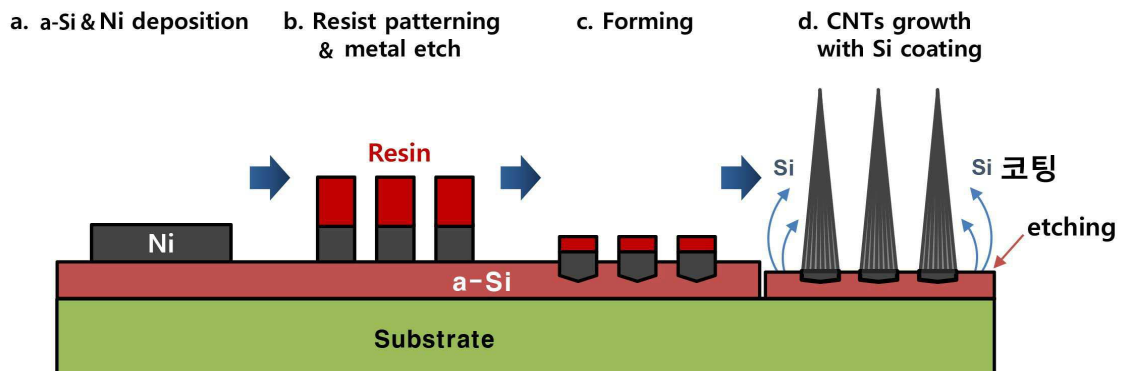
(54) 발명의 명칭 박막을 이용한 고성능 전자방출 에미터 제조방법 및 그 에미터

(57) 요약

본 발명은 박막을 이용한 고성능 에미터 제조방법 및 그 에미터에 관한 것으로, 보다 상세하게는 기판 상부에 코팅물질을 증착하여 박막을 형성하는 단계와; 상기 박막의 상부에 금속촉매를 증착하여 금속촉매층을 형성하는 단계와; 상기 금속촉매층 상부에 포토레지스트 층을 형성하고 포토리소그라피 공정에 의해 원하는 위치에 원하는

(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



모양의 패턴으로 에미터 성장부들을 형성하고 나머지 부분의 포토레지스트를 제거한 후, 에미터 성장부들 이외의 금속촉매층을 에칭하여 금속촉매 패턴을 형성하는 단계와; 상기 에미터 성장부들을 포밍(forming)하는 단계와; 상기 에미터 성장부들을 성장시키는 에미터 성장단계를 포함하여 이루어지는 것으로, 상기 성장단계에서 에미터의 성장과 박막의 에칭이 동시에 이루어지며, 에칭된 코팅물질이 에미터에 코팅되어 성장시간이 지날 수록 코팅층이 두껍게 형성되는 것을 특징으로 하는 박막을 이용한 고성능 에미터 형성방법 및 그에 의해 제조된 에미터가 개시된다.

(52) CPC특허분류

B82Y 10/00 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

기관 상부에 코팅물질을 증착하여 박막을 형성하는 단계와;

상기 박막의 상부에 금속촉매를 증착하여 금속촉매층을 형성하는 단계와;

상기 금속촉매층 상부에 포토레지스트 층을 형성하고 포토리소그래피 공정에 의해 원하는 위치에 원하는 모양의 패턴으로 에미터 성장부들을 형성하고 나머지 부분의 포토레지스트를 제거한 후, 에미터 성장부들 이외의 금속촉매층을 에칭하여 금속촉매 패턴을 형성하는 단계와;

상기 에미터 성장부들을 포밍(forming)하는 단계와;

상기 에미터 성장부들을 성장시키는 에미터 성장단계를 포함하여 이루어지는 것으로,

상기 성장단계에서 에미터의 성장과 박막의 에칭이 동시에 이루어지며, 에칭된 코팅물질이 에미터에 코팅되어 성장시간이 지날 수록 코팅층이 두껍게 형성되는 것을 특징으로 하는 박막을 이용한 고성능 전자방출 에미터 형성방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 박막 형성단계에서 코팅물질의 증착은 스퍼터링(sputtering)법, 열증착(Thermal evaporation)법 또는 화학 기상증착(Chemical vapor deposition, CVD)법 중 어느 하나의 방법을 이용하여 1nm~5 μ m의 두께로 박막을 형성한 것을 특징으로 하는 박막을 이용한 고성능 전자방출 에미터 형성방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 코팅물질은 비정질 실리콘(a-Si), 비정질 게르마늄(a-Ge) 또는 실리콘게르마늄(SiGe) 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 박막을 이용한 고성능 전자방출 에미터 형성방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 금속촉매를 증착하는 단계에서 금속촉매층은 스퍼터링(sputtering)법 또는 열증착(Thermal evaporation)법을 이용하여 1~30nm의 두께로 형성한 것을 특징으로 하는 박막을 이용한 고성능 전자방출 에미터 형성방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 금속촉매는 니켈(Ni), 철(Fe), 코발트(Co)와 같은 전이금속 중 어느 하나이거나, 코발트-니켈, 코발트-철, 니켈-철 또는 코발트-니켈-철 합금 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 박막을 이용한 고성능 전자방출 에미터 형성방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 금속촉매 패턴을 형성하는 단계는 금속촉매층 상부에 포토레지스트를 스핀코팅방법 또는 슬릿코팅법으로 0.1~3 μ m의 두께로 도포하는 단계와;

상기 포토레지스트를 100~250℃의 온도로 소결하고, 패턴 마스크를 얼라인(align) 후 UV 패턴노광과정을 형성한 다음, 원하는 위치에 원하는 모양의 패턴으로 에미터 성장부들을 형성하고 나머지 부분의 포토레지스트를 제

거하는 단계와;

상기 형성된 에미터 성장부들을 제외한 금속촉매층을 에칭하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 박막을 이용한 고성능 전자방출 에미터 형성방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 형성된 에미터 성장부들의 패턴은 원형, 다각형 또는 도넛형태로 형성되는 것을 특징으로 하는 박막을 이용한 고성능 전자방출 에미터 형성방법.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 에미터 성장부들의 크기는 $0.01\sim 20\mu\text{m}$ 의 크기로 형성되는 것을 특징으로 하는 박막을 이용한 고성능 전자방출 에미터 형성방법.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

상기 에미터 성장부들의 배열은 다각패턴을 가지도록 형성되는 것을 특징으로 하는 박막을 이용한 고성능 전자방출 에미터 형성방법.

청구항 10

제 1 항에 있어서,

상기 에미터 성장부들을 포밍(forming)하는 단계는 $300\sim 600^{\circ}\text{C}$ 의 온도를 유지한 상태에서 10~120분간 이루어지는 것을 특징으로 하는 박막을 이용한 고성능 전자방출 에미터 형성방법.

청구항 11

제 1 항에 있어서,

상기 에미터 성장부들을 성장시키는 단계는 플라즈마 화학기상증착(PECVD: plasma enhanced chemical vapor deposition)의 플라즈마 반응로에 아세틸렌(C_2H_2) 가스 $1\sim 60\text{sccm}$, 암모니아(NH_3)가스 $10\sim 600\text{sccm}$ 의 유량으로 아세틸렌과 암모니아가스를 일정비율로 동시 공급하여 성장온도 $300\sim 800^{\circ}\text{C}$ 의 온도로 $0.1\sim 4\text{Torr}$ 의 압력하에 5~180분간 성장시키는 것으로, 상기 에미터가 성장중 촉매물질이 에칭되면서 에미터표면에 코팅층을 형성하는 것을 특징으로 하는 박막을 이용한 전자방출 에미터 형성방법.

청구항 12

제 1 항에 있어서,

상기 성장된 에미터는 탄소나노튜브(CNT)인 것을 특징으로 하는 박막을 이용한 고성능 전자방출 에미터 형성방법.

청구항 13

제 1 항에 있어서,

상기 성장된 에미터의 하단부 직경은 $0.01\sim 20\mu\text{m}$, 높이는 $5\sim 100\mu\text{m}$ 의 크기로 형성되는 것을 특징으로 하는 박막을 이용한 고성능 전자방출 에미터 형성방법.

청구항 14

제 1 항에 있어서,

상기 박막을 형성하기 전, 기판 상부에 전극물질을 스퍼터링(sputtering)법 또는 열증착(Thermal evaporation)법으로 $50\sim 300\text{nm}$ 의 두께로 증착하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 박막을 이용한 고성능 전자방출 에

미터 형성방법.

청구항 15

제 15 항에 있어서,

상기 전극물질은 촉매가 될 수 없는 금속으로 몰리브덴(Mo) 또는 질화티탄(TiN)인 것을 특징으로 하는 박막을 이용한 고성능 전자방출 에미터 형성방법.

청구항 16

제 1 항에 있어서,

상기 코팅물질을 증착하여 박막을 형성한 다음, 상기 박막의 상부에 포토레지스트를 스핀코팅 방법 또는 슬릿코팅법으로 0.1~3 μ m의 두께로 형성하는 단계와;

상기 포토레지스트를 소결하는 단계와;

상기 소결된 포토레지스트를 포토리소그래피공법으로 원하는 패턴이 형성된 마스크를 박막과 얼라인(align)하고, 노광 과정을 수행하여 에미터가 성장할 위치의 패턴을 형성한 다음, 상기 패턴 이외 부분의 포토레지스트를 제거하는 단계와;

상기 포토레지스트가 제거된 박막을 에칭하는 단계와;

상기 패턴상에 형성된 포토레지스트를 스트립(strip)하는 단계를 포함하는 코팅물질 패턴링 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 박막을 이용한 고성능 전자방출 에미터 형성방법.

청구항 17

제 16 항에 있어서,

상기 패턴의 크기는 10 μ m이상의 크기로 형성되는 것을 특징으로 하는 박막을 이용한 고성능 전자방출 에미터 형성방법.

청구항 18

제 1 항에 있어서,

상기 에미터 성장단계에서 성장된 에미터의 하단직경은 0.01~20 μ m이고, 높이는 5~100 μ m인 것을 특징으로 하는 박막을 이용한 고성능 전자방출 에미터 형성방법.

청구항 19

제 1 항에 있어서,

상기 금속촉매 패턴 형성 후, 상기 형성된 금속패턴상에 잔존하는 포토레지스트를 제거(strip)하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 박막을 이용한 고성능 전자방출 에미터 형성방법.

청구항 20

청구항 제1항 내지 제19항 중 어느 한 항 기재의 제조방법에 의해 제조되는 표면에 코팅층이 형성된 것을 특징으로 하는 에미터.

청구항 21

제 20 항에 있어서,

상기 에미터는 표면에 박막물질로 코팅층이 형성되며, 성장된 에미터의 하단직경은 0.01~20 μ m이고, 높이는 5~100 μ m인 것을 특징으로 하는 에미터.

청구항 22

제 20 항 또는 제 21 항에 있어서,

상기 에미터의 표면의 코팅층은 비정질실리콘(a-Si), 비정질게르마늄(a-Ge) 또는 실리콘게르마늄(SiGe)중 어느 하나의 물질로 형성된 박막이 에미터 성장중에 에칭되어 그 물질이 표면에 코팅되어 형성된 것을 특징으로 하는 에미터.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 박막을 이용한 고성능 전자방출 에미터 제조방법 및 그 에미터에 관한 것으로, 보다 상세하게는 기관 상부에 적층되는 박막이 CNT성장중 박막의 물질이 에칭되어 CNT표면에 코팅됨으로써 다수의 CNT가 박막의 코팅으로 하나의 콘(cone) 형상으로 형성되며, CNT 표면에 박막물질의 코팅으로 구조적 강도가 강화되고, 열적안정성이 강화되며, 특히 전자방출능력이 강화된 에미터를 형성할 수 있는 박막을 이용한 고성능 에미터 제조방법 및 그 에미터에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 최근 전자소자에 나노물질을 적용하는 기술이 급속도로 개발되고 있으며, 특히 그 중에서도 탄소나노튜브를 전자방출소자(FED: Field Emission Device)에 적용하는 연구가 활발하게 진행되고 있다.

[0004] 탄소나노튜브를 이용하여 전자방출소자를 제조하는 방법에는 미국특허 제6232706호에 개시된 플라즈마 화학기상증착법(PECVD: Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition)과, 미국특허 제6239547호에 개시된 페이스트를 이용하는 방법 등이 있다.

[0005] 상기 플라즈마 화학기상증착법은 직류 또는 고주파 전계를 니켈촉매가 존재하는 반응기의 두 전극 사이에 인가하여 상기 반응기내의 아세틸렌 가스를 글로우(glow) 방전시킨 다음 플라즈마로 변형시켜 그 에너지로 전극상에 탄소나노튜브를 성장시키는 방법이다.

[0006] 종래의 플라즈마 화학기상증착법은 탄소나노튜브의 성장이 500~600도 이상의 고온에서 이루어지기 때문에 기관의 온도를 높이기 위해서 유리기관 대신 실리콘 기관이나 고온용 수정유리기관을 사용해야 하므로 단가가 높아지는 단점이 있다. 또한, 종래의 플라즈마화학기상증착법에 의해 형성되는 탄소나노튜브는 전자방출원의 밀도가 너무 조밀하여 각 팁에 가해지는 전기장의 효과가 상쇄되는 문제점이 있다.

[0007] 또한, 종래의 플라즈마 화학기상증착법에 의해 형성된 탄소나노튜브는 성장과정에서 탄소나노튜브 주위에 형성된 불순물로 인하여 고전류방출시에 아킹(arc)이 발생되기 쉬워 안정적이지 못하다는 문제점이 있다. 또한, 탄소나노튜브 에미터가 무질서한 분지로 형성되고 결정화도와 결합도가 낮아 전자방출 특성을 향상시키는데 한계가 있었다. 이러한 문제점은 탄소나노튜브만이 아니라 탄소 나노와이어, 산화아연(Zinc Oxide) 나노와이어, 탄소 나노파이버(Carbon nanofiber), 그래파이트는 물론, 에칭 기술을 이용하여 뾰족하게 형성한 스피드팁(Spindt tip)과 같은 마이크로팁(Micro tip) 에미터 등의 돌출된 형태(Protrusion type)로 형성하는 다른 에미터들에서도 마찬가지로 현출되어 왔다.

선행기술문헌

특허문헌

[0009] (특허문헌 0001) 1. 대한민국공개특허공보 제10-2016-0059760호
(특허문헌 0002) 2. 대한민국등록특허공보 제10-1279316호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명에서는 에미터 특히 CNT성장과정 중, 비정질실리카(a-Si), 비정질게르마늄(a-Ge) 또는 실리콘게르마늄

(SiGe) 등으로 박막을 형성하고, 상기 박막이 에칭되면서 박막물질이 CNT 표면에 코팅되어 상기 박막의 도움으로 다수의 CNT가 하나의 콘(cone)형상을 형성하며, 그 박막물질의 코팅으로 형성된 에미터의 구조적 강도가 강화되고, 열적안정성이 강화되며, 특히 전자방출성능이 강화된 에미터를 형성하는 방법을 제공하는 것을 그 해결과제로 한다.

[0011] 또한, 본 발명에서는 에미터 표면에 박막물질이 코팅되어 에미터의 구조적 강도가 강화되고, 열적안정성이 강화되며, 전자방출성능이 강화된 에미터를 제공하는 것을 다른 해결과제로 한다.

과제의 해결 수단

- [0013] 상기한 과제를 해결한 본 발명의 박막을 이용한 고성능 전자방출 에미터의 제조방법은
- [0014] 기판 상부에 코팅물질을 증착하여 박막을 형성하는 단계와;
- [0015] 상기 박막의 상부에 금속촉매를 증착하여 금속촉매층을 형성하는 단계와;
- [0016] 상기 금속촉매층 상부에 포토레지스트 층을 형성하고 포토리소그래피 공정에 의해 원하는 위치에 원하는 모양의 패턴으로 에미터 성장부들을 형성하고 나머지 부분의 포토레지스트를 제거한 후, 에미터 성장부들 이외의 금속촉매층을 에칭하여 금속촉매 패턴을 형성하는 단계와;
- [0017] 상기 에미터 성장부들을 포밍(forming)하는 단계와;
- [0018] 상기 에미터 성장부들을 성장시키는 에미터 성장단계를 포함하여 이루어지는 것으로,
- [0019] 상기 성장단계에서 에미터의 성장과 박막의 에칭이 동시에 이루어지며, 에칭된 코팅물질이 에미터에 코팅되어 성장시간이 지날수록 코팅층이 두껍게 형성되는 것을 특징으로 한다.
- [0020] 여기서, 상기 박막 형성단계에서 코팅물질의 증착은 스퍼터링(sputtering)법, 열증착(Thermal evaporation)법 또는 화학기상증착(Chemical vapor deposition, CVD)법 중 어느 하나의 방법을 이용하여 1nm~5 μ m의 두께로 박막을 형성한 것을 특징으로 한다.
- [0021] 여기서, 상기 코팅물질은 비정질 실리콘(a-Si), 비정질 게르마늄(a-Ge) 또는 실리콘게르마늄(SiGe) 중 어느 하나인 것을 특징으로 한다.
- [0022] 여기서, 상기 금속촉매를 증착하는 단계에서 금속촉매층은 스퍼터링(sputtering)법 또는 열증착(Thermal evaporation)법을 이용하여 1~30nm의 두께로 형성한 것을 특징으로 한다.
- [0023] 여기서, 상기 금속촉매는 니켈(Ni), 철(Fe), 코발트(Co)와 같은 전이금속 중 어느 하나이거나, 코발트-니켈, 코발트-철, 니켈-철 또는 코발트-니켈-철 합금 중 어느 하나인 것을 특징으로 한다.
- [0024] 여기서, 상기 금속촉매 패턴을 형성하는 단계는 금속촉매층 상부에 포토레지스트를 스핀코팅방법 또는 슬릿코팅법으로 0.1~3 μ m의 두께로 도포하는 단계와;
- [0025] 상기 포토레지스트를 100~250℃의 온도로 소결하고, 패턴 마스크를 얼라인(align) 후 UV 패턴노광과정을 형성한 다음, 원하는 위치에 원하는 모양의 패턴으로 에미터 성장부들을 형성하고 나머지 부분의 포토레지스트를 제거하는 단계와;
- [0026] 상기 형성된 에미터 성장부들을 제외한 금속촉매층을 에칭하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0027] 여기서, 상기 형성된 에미터 성장부들의 패턴은 원형, 다각형 또는 도넛형태로 형성되는 것을 특징으로 한다.
- [0028] 여기서, 상기 에미터 성장부들의 크기는 0.01~20 μ m의 크기로 형성되는 것을 특징으로 한다.
- [0029] 여기서, 상기 에미터 성장부들의 배열은 다각패턴을 가지도록 형성되는 것을 특징으로 한다.
- [0030] 여기서, 상기 에미터 성장부들을 포밍(forming)하는 단계는 300~600℃의 온도를 유지한 상태에서 30~120분간 이루어지는 것을 특징으로 한다.
- [0031] 여기서, 상기 에미터 성장부들을 성장시키는 단계는 플라즈마 화학기상증착(PECVD: plasma enhanced chemical vapor deposition)의 플라즈마 반응로에 아세틸렌(C₂H₂) 가스 1~60sccm, 암모니아(NH₃)가스 10~600sccm의 유량으로 아세틸렌과 암모니아가스를 일정비율로 동시 공급하여 성장온도 300~800℃ 온도로 0.1~4토르(Torr)의 압력

하에 5~180분간 성장시키는 것으로, 상기 에미터가 성장중 촉매물질이 에칭되면서 에미터표면에 코팅층을 형성하는 것을 특징으로 한다.

- [0032] 여기서, 상기 성장된 에미터는 탄소나노튜브(CNT)인 것을 특징으로 한다.
- [0033] 여기서, 상기 성장된 에미터의 하단부 직경은 0.01~20 μm , 높이는 5~100 μm 의 크기로 형성되는 것을 특징으로 한다.
- [0034] 여기서, 상기 에미터 성장부들을 성장시키는 단계는 플라즈마 화학기상증착(PECVD: plasma enhanced chemical vapor deposition)의 플라즈마 반응로에 아세틸렌(C_2H_2) 가스 1~60sccm 및 암모니아(NH_3)가스 10~600sccm을 동시 공급하고, 성장온도 300~800 $^\circ\text{C}$ 의 온도로 0.1~4토르(Torr)의 압력하에 5~180분간 성장시키는 것을 특징으로 한다.
- [0035] 여기서, 상기 박막을 형성하기 전, 기판 상부에 전극물질을 스퍼터링(sputtering)법 또는 열증착(Thermal evaporation)법으로 50~300nm의 두께로 증착하는 전극물질층 증착단계를 더 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0036] 여기서, 상기 전극물질은 촉매가 될 수 없는 금속으로 몰리브덴(Mo) 또는 질화티탄(TiN)인 것을 특징으로 한다.
- [0037] 여기서, 상기 코팅물질을 증착하여 박막을 형성한 다음, 상기 박막의 상부에 포토레지스트를 스핀코팅 방법 또는 슬릿코팅법으로 0.1~3 μm 의 두께로 형성하는 단계와;
- [0038] 상기 포토레지스트를 소결하는 단계와;
- [0039] 상기 소결된 포토레지스트를 포토리소그래피공법으로 원하는 패턴이 형성된 마스크를 박막과 얼라인(align)하고, 노광 과정을 수행하여 에미터가 성장할 위치의 패턴을 형성한 다음, 상기 패턴 이외 부분의 포토레지스트를 제거하는 단계와;
- [0040] 상기 포토레지스트가 제거된 박막을 에칭하는 단계와;
- [0041] 상기 패턴상에 형성된 포토레지스트를 스트립(strip)하는 단계를 포함하는 코팅물질 패터닝 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하며, 이때, 상기 패턴의 크기는 10 μm 이상의 크기로 형성되는 것을 특징으로 한다.
- [0042] 여기서, 상기 에미터 성장단계에서 성장된 에미터의 하단직경은 0.01~20 μm 이고, 높이는 5~100 μm 인 것을 특징으로 한다.
- [0043] 여기서, 상기 금속촉매 패턴 형성 후, 상기 형성된 금속패턴상에 잔존하는 포토레지스트를 제거(Strip)하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0045] 또한, 본 발명에서는 상기한 제조방법을 제조되는 것으로 에미터 성장과정중에 표면에 코팅층이 형성된 것으로, 상기 코팅층은 박막물질로 코팅되어 형성되며, 성장된 에미터의 하단직경은 0.01~20 μm 이고, 높이는 5~100 μm 인 것을 특징으로 하는 에미터를 제공한다.
- [0046] 여기서, 상기 에미터의 표면의 코팅층은 비정질실리카(a-Si), 비정질게르마늄(a-Ge) 또는 실리콘게르마늄(SiGe)중 어느 하나의 물질로 형성된 박막이 에미터 성장중에 에칭되어 그 물질이 표면에 코팅되어 형성된 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

- [0048] 본 발명에 의해 제공되는 제조방법에 따라 에미터를 형성할 경우, 기판의 종류에 관계없이 콘(Cone) 형상의 하나의 에미터를 형성할 수 있는 장점이 있다.
- [0049] 또한, 에미터 성장중에 박막의 물질이 에칭되면서 에미터 표면에 코팅됨으로써 성장된 에미터의 구조적 강도가 강화되고, 열적안정성이 강화되며, 특히 전자방출성능이 강화되는 효과가 있다.
- [0050]

도면의 간단한 설명

- [0051] 도 1 은 본 발명의 일실시예에 따른 박막을 이용한 고성능 에미터의 제조과정을 도시한 도면이다.

도 2 는 본 발명의 다른 실시예에 따른 박막을 이용한 고성능 에미터의 제조과정을 도시한 도면이다.

도 3 은 본 발명에 따른 에미터의 제조과정 중 에미터 성장과 동시에 에미터의 표면에 박막물질이 코팅되는 과정을 나타내는 도면이다.

도 4 는 본 발명에 따른 제조방법에 의해 성장된 에미터의 단면과 그 구조를 도시한 사진이다.

도 5 는 본 발명에 따른 금속촉매의 형성된 패턴을 나타내는 도면이다.

도 6 및 7 은 본 발명의 일실시예에 따른 제조방법에 의해 성장된 에미터의 SEM사진이다.

도 8 은 본 발명의 일실시예에 따른 박막을 형성하는 코팅물질층의 다양한 패턴을 나타내는 도면이다.

도 9 는 본 발명의 일실시예에 따라 에미터 성장과정중에 박막이 에칭되어 두께가 줄어드는 것을 확인하여 나타내는 사진이다.

도 10 은 본 발명에 따라 기관상에 성장된 에미터들의 다양한 패턴배열을 예시한 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0052] 이하, 본 발명을 첨부된 도면을 참조하여 박막을 이용한 고성능 에미터 제조방법의 바람직한 실시형태를 들어 상세히 설명한다.
- [0053] 이하 기술되는 첨부된 도면과 관련한 상세한 설명을 통하여 상술한 목적, 구성의 특징 및 장점은 보다 분명해질 것이며, 그에 따라 본 발명에 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 본 발명의 기술적 사상을 용이하게 실시할 수 있을 것이다. 또한, 본 발명을 설명함에 있어서 본 발명과 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에 그 상세한 설명을 생략하기로 한다.
- [0055] 도 1 은 본 발명의 일실시예에 따른 박막을 이용한 고성능 에미터의 제조과정을 도시한 도면이고, 도 2 는 본 발명의 다른 실시예에 따른 박막을 이용한 고성능 에미터의 제조과정을 도시한 도면이며, 도 3 은 본 발명에 따른 에미터의 제조과정 중 에미터 성장과 동시에 에미터의 표면에 박막물질이 코팅되는 과정을 나타내는 도면이다.
- [0056] 이하에서는 본 발명의 일시예들로 탄소나노튜브를 에미터로 제조하는 방법이 제시되고 있으나, 본 발명은 전자 방출원으로 이용할 수 있는 돌출된 형태(Protrusion type)의 모든 에미터에 적용 가능하다. 예를들어, 탄소나노튜브뿐만 아니라 탄소나노와이어, 산화아연 나노와이어, 탄소나노파이버, 그래파이트, 나노그래핀은 물론, 에칭 기술을 이용하여 뾰족하게 형성한 스핀팁과 같은 마이크로팁 에미터 등에도 적용할 수 있다.
- [0057] 도 1에 도시된 바와 같이, 본 발명의 일시예에 따른 박막을 이용한 고성능 에미터의 제조방법은
- [0058] 기관 상부에 코팅물질을 증착하여 박막(10)을 형성하고, 상기 박막(10)의 상부에 금속촉매를 증착하여 금속촉매층(20)을 형성하는 단계(a)와;
- [0059] 상기 금속촉매층(20) 상부에 포토레지스트 층(30)을 형성하고 포토리소그래피 공정에 의해 원하는 위치에 원하는 모양의 패턴으로 에미터 성장부(40)들을 형성하고 나머지 부분의 포토레지스트를 제거한 후, 에미터 성장부(40)들 이외의 금속촉매층을 에칭하여 금속촉매 패턴을 형성하는 단계(b)와;
- [0060] 상기 에미터 성장부들을 포밍(forming)하는 단계(c)와;
- [0061] 상기 에미터 성장부들을 성장시키는 에미터(50) 성장단계(f)를 포함하여 이루어지는 것으로, 상기 성장단계에서 에미터의 성장과 박막의 에칭이 동시에 이루어지며, 에칭된 코팅물질(Si)이 에미터(50)에 코팅되어 성장시간이 지날수록 코팅층이 두껍게 형성되는 것에 그 특징이 있는 것이다.
- [0062] 본 발명에 따르면, 상기 금속촉매 패턴을 형성한 다음, 상기 형성된 패턴상에 잔존하는 포토레지스트(PR)를 제거(strip)하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0063] 본 발명에 따르면, 바람직하게 상기 박막 형성단계에서 코팅물질의 증착은 비정질 실리콘(a-Si), 비정질 게르마늄(a-Ge) 또는 실리콘게르마늄(SiGe) 중 어느 하나를 스퍼터링(sputtering)법, 열증착(Thermal evaporation)법 또는 화학기상증착(Chemical vapor deposition, CVD)법 중 어느 하나의 방법을 이용하여 수나노미터(nm)에서 수 마이크로미터(μm), 보다 바람직하게는 1nm~5 μm 의 두께로 박막을 형성하는 것이다. 이때, 상기 박막의 두께가

1nm미만일 경우에는 에미터 성장과정중에 에미터 코팅효과가 미흡한 단점이 있고, 5 μ m를 초과할 경우에는 코팅이 과다하여 에미터의 전자방출을 저해하는 단점이 있다.

- [0064] 본 발명에 따르면, 바람직하게 상기 금속촉매를 증착하는 단계에서 금속촉매층은 금속촉매로 니켈(Ni), 철(Fe), 코발트(Co)와 같은 전이금속 중 어느 하나이거나, 코발트-니켈, 코발트-철, 니켈-철 또는 코발트-니켈-철 합금 중 선택되는 어느 하나를 스퍼터링(sputtering)법 또는 열증착(Thermal evaporation)법을 이용하여 수나노미터(nm)에서 수십나노미터(nm), 보다 바람직하게는 1~30nm의 두께로 형성한다. 만일, 상기 두께가 1nm미만일 경우에는 에미터가 성장되지 않는 문제가 있고, 30nm를 초과할 경우에는 CNT성장 반응에서 촉매금속의 에치를 저해하는 문제가 있다.
- [0065] 상기 금속촉매층을 형성하는 방법으로는 상기와 같은 리프트오프 방법뿐만 아니라 금속촉매층을 기판 전면에 먼저 도포하고, 그 상부에 포토레지스트를 도포한 후, 노광시켜 원하는 패턴의 금속촉매층을 형성하는 리소그라피(lithography) 방법을 사용할 수도 있다.
- [0066] 바람직하게, 상기 금속촉매 패턴을 형성하는 단계는 금속촉매층 상부에 포토레지스트를 스핀코팅방법 또는 슬릿코팅법으로 0.1~3 μ m의 두께로 도포하는 단계와;
- [0067] 상기 포토레지스트를 100~250℃의 온도로 소결하고, 패턴 마스크를 얼라인(align) 후 UV 패턴노광공정을 형성한 다음, 원하는 위치에 원하는 모양의 패턴으로 에미터 성장부들을 형성하고 나머지 부분의 포토레지스트를 제거하는 단계와;
- [0068] 상기 형성된 에미터 성장부들을 제외한 금속촉매층을 에칭하는 단계를 더 포함하는 것에 그 특징이 있는 것이다. 이때, 상기 포토레지스트 코팅두께가 0.1 μ m~0.3 μ m의 임계치를 벗어날 경우에는 촉매금속이 고온에서 기판에 흡수되는 문제가 발생할 수 있다.
- [0069] 이때, 상기 형성된 금속촉매층의 패턴은 도 5에 도시된 바와 같이, 원형, 사각형, 삼각형, 오각형 등과 같은 다각형 또는 도넛형태로 다양한 형태의 원하는 패턴으로 형성할 수 있다.
- [0070] 본 발명에 따르면, 바람직하게 상기 에미터 성장부들의 크기는 전자방출특성의 향상 높이기 위하여 0.01~20 μ m의 크기로 형성되는 것이 좋다. 이때, 상기 에미터 성장부들의 크기란 콘모양의 에미터를 성장시키기 위한 크기로, 0.01 μ m 미만일 경우 금속촉매의 양이 너무 작아 에미터가 성장하지 않는 문제가 있고, 20 μ m를 초과할 경우에는 본 발명이 목적하는 고성능 전자방출능을 가지는 에미터가 콘의 형성으로 성장되지 않는 단점이 있다. 즉, 도 6 및 7에 도시된 바와 같은, 콘 모양의 에미터의 성장이 어려운 문제가 있는 것이다.
- [0071] 본 발명에 따르면, 상기 에미터 성장부들의 배열은 도 10에 도시된 바와 같이, 도 10의 (a)와 같은 사각형 배열 또는 (b)와 같이 육각형 배열 등 다양한 형태의 다각배열패턴을 가지도록 형성된다. 이는 상기 에미터 성장부들이 성장되어 형성된 에미터들의 배열도 같다.
- [0072] 본 발명에 따르면, 상기 에미터 성장부들을 포밍(forming)하는 도 1의 c의 단계로 기판을 고온에서 포토레지스트(PR)가 그래파이트(graphite)되도록 하기 위하여 300~600℃의 온도를 유지한 상태에서 5~120분간 이루어져, 탄소나노튜브 성장을 위한 씨앗(seed)인 에미터 성장부를 형성하는 것이다. 이때, 성장시간이 5분 미만일 경우에는 에미터의 성장이 불완전하게 이루어지는 문제가 있고, 120분을 초과할 경우에는 촉매금속이 기판에 흡수되어 에미터의 성장이 이루어지지 않는 문제가 있다.
- [0073] 본 발명에 따르면, 상기 에미터 성장부들을 성장시키는 단계는 도 1의 d단계로, 도 3에서 보여지는 바와 같이, 플라즈마 화학기상증착(PECVD: plasma enhanced chemical vapor deposition)의 플라즈마 반응로에 CxHx계열의 가스와 CxHx계열의 가스를 분해하는 수소(H)를 포함하는 가스를 동시에 공급하여 이루어지는 것이다. 바람직하게는 아세틸렌(C₂H₂) 가스 1~60sccm, 암모니아(NH₃)가스 10~600sccm의 유량으로 아세틸렌과 암모니아가스를 일정비율로 동시 공급하여 성장온도 300~800℃로 에미터의 성장 높이 조절 및 표면 코팅두께 조절을 위하여 5~180분간 성장시키는 것으로, 상기 에미터가 성장중 촉매물질(Si)이 에칭되면서 에미터표면에 코팅층을 형성하는 것이다. 이때, 상기 CxHx 가스는 에미터가 성장하는 과정에서 탄소를 공급하는 것으로, 상기 CxHx 가스의 공급량이 1sccm미만일 경우에는 에미터가 성장되지 않는 문제가 있고, 60sccm을 초과할 경우에는 이온충격(ion bombardment) 현상 또는 포화된 탄소로 에미터의 성장이 저해되는 문제가 있다. 또한, 상기 CxHx 가스를 분해하는 수소를 포함하는 가스(NH₃)는 그 공급량이 10sccm미만일 경우에는 CxHx 가스 분해속도(rate)가 느려 이상적인 에미터를 제작하기 어려운 단점이 있고, 600sccm을 초과할 경우에는 에미터가 심한 에칭으로 인해 손상될 수 있는 우려가 높다.

- [0074] 상기 sccm은 'Standard Cubic Centimeter per Minute'의 약어로 'cm³/min'을 표시되며, 0℃ 1기압에서 1분동안 방출되는 기체의 양이 1cm³라는 것을 의미하는 것이다.
- [0075] 본 발명에 따르면, 상기 성장된 에미터는 탄소나노튜브(CNT)인 것에 그 특징이 있는 것으로, 바람직하게 상기 성장된 에미터의 하단부 직경은 0.01~20 μ m, 높이는 5~100 μ m의 크기로 형성되는 것이다. 이때, 상기 직경은 콘 형상의 에미터를 성장시키기 위한 최적의 크기로 앞서 설명된 바 있으며, 상기 높이는 에미터의 전류방출 효율이 결정되는 요소로, 5 μ m 미만일 경우에는 전류방출 효율이 낮은 단점이 있고, 100 μ m를 초과할 경우에는 에미터의 구조가 잘 손상되는 문제가 있을 수 있다.
- [0076] 본 발명에 따르면, 다른 실시형태로 도 2에 도시된 바와 같이, 상기 박막을 형성하기 전 단계로, 전극물질로 기판 상부에 촉매가 될 수 없는 금속으로 몰리브덴(Mo) 또는 질화티탄(TiN)을 스퍼터링(sputtering)법 또는 열증착(Thermal evaporation)법으로 수십나노미터(nm)에서 수백나노미터(nm), 바람직하게는 50~300nm의 두께로 전극물질층을 증착하는 단계를 더 포함할 수 있다. 이하의 제조과정은 도 1에 나타낸 바와 같아 이에 대한 설명은 생략한다.
- [0077] 본 발명에 따르면, 또 다른 실시형태로 상기 코팅물질을 증착하여 박막을 형성한 다음, 상기박막의 상부에 포토레지스트를 스핀코팅 방법 또는 슬릿코팅법으로 0.1~3 μ m의 두께로 형성하는 단계와;
- [0078] 상기 포토레지스트를 소결하는 단계와;
- [0079] 상기 소결된 포토레지스트를 포토리소그라피공법으로 원하는 패턴이 형성된 마스크를 박막과 얼라인(align)하고, 노광 과정을 수행하여 에미터가 성장할 위치의 패턴을 도 8에 도시된 바와 같이 다양한 패턴(70)으로 형성한 다음, 상기 패턴 이외 부분의 포토레지스트를 제거하는 단계와;
- [0080] 상기 포토레지스트가 제거된 박막을 에칭하는 단계와;
- [0081] 상기 패턴상에 형성된 포토레지스트를 스트립(strip)하는 단계를 포함하는 코팅물질 패턴링 단계를 더 포함할 수 있으며, 이때, 상기 패턴(70)의 크기는 바람직하게 상기 형성된 패턴에 증착시키는 금속촉매층의 증착시 바람직한 금속촉매층의 바람직한 크기를 형성하기 위하여, 10 μ m이상의 크기로 형성되는 것이 바람직하다. 이때, 상기 패턴의 크기는 클수록 코팅물질이 에미터 성장시 표면에 코팅되는 효율이 증가하게 되는 것으로, 10 μ m미만일 경우에는 코팅물질이 에미터성장시 그 표면에 코팅이 이루어지지는 하나, 코팅물질의 코팅효과가 적어 본 발명이 목적하는 에미터의 고성능 전자방출효과를 얻기는 어려운 단점이 있다.
- [0082] 이렇게 형성된 상기 코팅물질 패턴은 도 8에 도시된 바와 같이, 그 모양을 다양하게 형성할 수 있으며, 패턴링할 때 a처럼 하나만 사용할 수도 있고, b와 c와 같이 N line, M line 또는 M*N의 배열로 다양하게 형성할 수 있다.
- [0083] 이상과 같은 제조방법으로 성장된 본 발명에 따른 에미터는 하단직경 0.01~20 μ m이고, 높이는 5~100 μ m인 에미터로 성장된다.
- [0084] 한편, 도 9 는 본 발명의 일실시예에 따라 에미터 성장과정중에 박막이 에칭되어 두께가 줄어드는 것을 확인하여 나타내는 사진으로, 기판상부에 a-Si를 35nm의 두께로 적층하여 박막을 형성한 기판은 준비하고, 하기 표 1에 나타낸 바와 같은 조건으로 CNT성장중에 a-Si의 에칭이 이루어지는 것을 확인하여 보았다. 그 결과, 도 9에 도시된 바와 같이, a-Si가 에칭되면서 그 박막의 두께가 감소하는 것을 확인 하였으며, 40분이 경과된 후에는 박막이 완전히 에칭되어 그 두께가 0nm임을 확인 하였다.
- [0085] 이때, 기판의 두께는 213nm였고, 박막의 두께는 35nm였으며, 15분 경과 후, 그 박막의 두께가 19nm로 감소된 것을 확인하였다.

표 1

[0087]	Time	15분	Pressure	0.65 -> 0.7Torr
	NH3:C2H2	1.5:220	Susceptor current	0.1A

- [0089] 상기 박막의 두께가 감소되는 것을 확인한 본 발명자들은 에칭되는 실리카(Si)가 CNT에미터의 표면에 성장과정

중에 코팅되는 것을 확인하기 위하여 도 3에 도시된 바와 같이, 본 발명에 따른 실시예에 따라 CNT에미터를 성장시키는 실험을 하였고, 그 결과 에미터 성장과정중에 박막을 형성한 코팅물질이 에칭되면서 에미터 표면에 코팅되는 것을 확인 할 수 있었다. 이를 도 3을 참조하여 보다 상세히 설명하면, 기판(100)상부에 코팅물질로 비정질실리콘(a-Si)을 적층시켜 박막(110)을 형성하고, 상기 박막상부에 에미터 성장부(120)를 형성한 다음, 플라즈마 화학기상증착(PECVD: plasma enhanced chemical vapor deposition)의 플라즈마 반응로(200)에서 300℃의 온도를 유지한 상태에서 아세틸렌(C₂H₂) 가스 1~60sccm, 암모니아(NH₃)가스 10~600sccm의 유량으로 아세틸렌과 암모니아가스를 투입하고, 압력을 0.1~4Torr의 범위 내로 조정한 후, 포지티브 바이어스(Positive bias)와 네가티브 바이어스(Negative bias) 사이에 전압을 인가하여 플라즈마를 생성시켜 탄소나노튜브(130; CNT)를 성장과 동시에 박막을 에칭시킨다. 상기 에칭과정에서 시간이 지날수록 에칭되는 코팅물질인 실리콘(Si)이 CNT에미터(140)에 코팅되면서 코팅층(150)이 두껍게 형성되고, 이때 상기 CNT에미터가 콘형상으로 성장하게된다.

[0090] 상기 CNT에미터의 성장시간은 총 60분간 이루어졌고, 이때 상기 암모니아가스와 아세틸렌가스의 투입은 1.5:220의 비율로 공급되었다. 상기 암모니아가스와 아세틸렌가스는 CNT에미터 성장시에 H 또는/및 F radical을 형성시키게 된다.

[0091] 성장이 완료된 후, 도 6에 도시된 바와 같이, 콘 형상의 에미터의 성장을 확인할 수 있었다. 한편, 상기 CNT에미터(60)에 실리콘(70)이 코팅된 것을 확인하여 보았으며, 이때, 도 4에 도시된 바와 같이, CNT에미터의 직경은 60nm, Si 코팅층의 두께는 198nm인 것을 확인할 수 있었다.

[0092] 한편, 도 10은 성장된 CNT에미터들의 패턴배열을 예시한 것으로, 본 발명에서 제공되는 에미터 제조방법은 하나의 에미터만을 선택적으로 성장시킬수 있을 뿐만 아니라, 도 10의 (a)처럼 사각형의 배열, 또는 (b)처럼 육각형의 배열 처럼 다양한 다각형의 패턴배열로 성장시킬 수 있으며, 또한, 도면에 도시되지는 않았으나, 원형의 패턴배열을 가지도록 성장시킬 수도 있다.

[0094] 이상에서 설명된 바와 같은, 본 발명에서 제공되는 에미터의 제조방법에 따라, 에미터 성장과정중에 표면에 코팅층이 형성되고, 상기 코팅층은 박막물질로 코팅되어 형성되며, 성장된 에미터의 하단직경은 0.01~20 μ m이고, 높이는 5~100 μ m인 도 6 및 7에 도시된 바와 같은 콘(Cone)형상의 에미터를 제조 할 수 있다.

[0095] 이때, 상기 에미터의 표면의 코팅층은 비정질실리카(a-Si), 비정질게르마늄(a-Ge) 또는 실리콘게르마늄(SiGe)중 어느 하나의 물질로 형성된 박막이 에미터 성장중에 에칭되어 그 물질이 표면에 코팅되어 형성되게 된다.

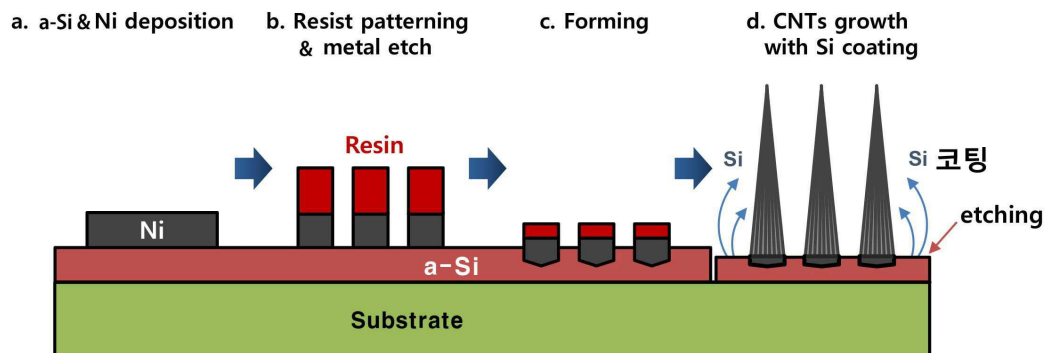
[0097] 이상과 같이 본 발명을 도면에 도시한 실시예를 참고하여 설명하였으나, 이는 발명을 설명하기 위한 것일 뿐으로, 본 발명이 속하는 기술 분야의 통상의 지식을 가진 자라면 발명의 상세한 설명으로부터 다양한 변형 또는 균등한 실시예가 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 따라서, 본 발명의 진정한 권리범위는 특허청구범위의 기술적 사상에 의해 결정되어야 한다.

부호의 설명

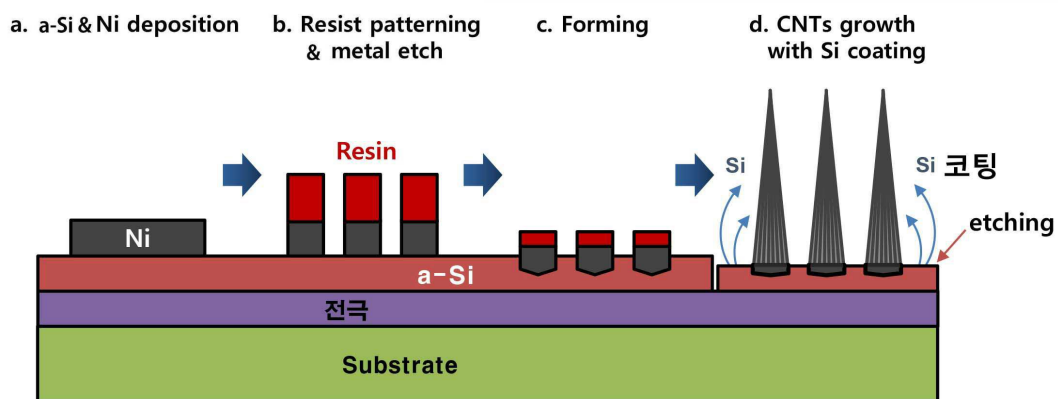
[0099] 10: 박막
20: 금속촉매층
30: 포토레지스트 층
40: 에미터 성장부
50: 에미터
60: CNT에미터
70: 실리카

도면

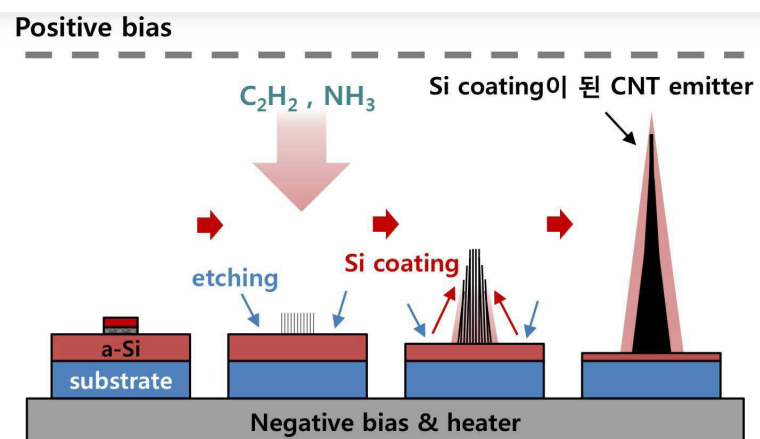
도면1



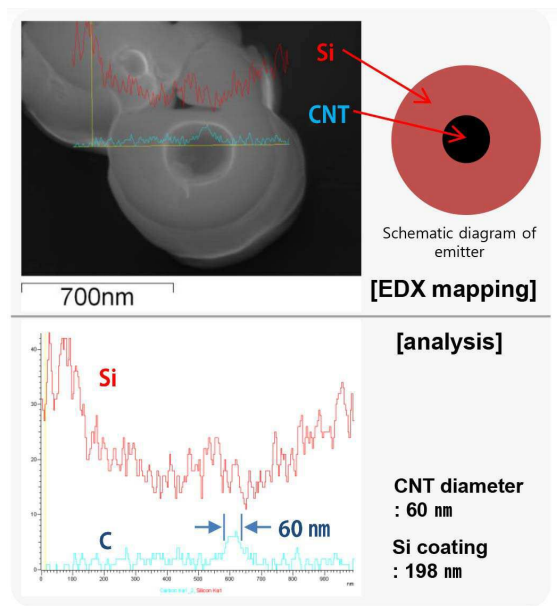
도면2



도면3



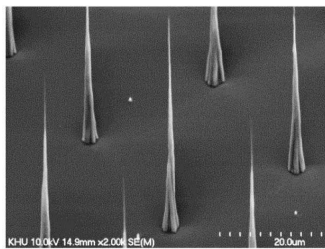
도면4



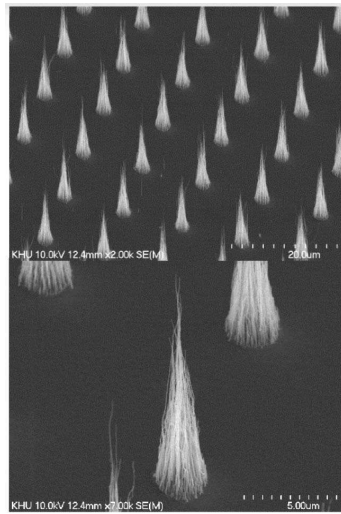
도면5



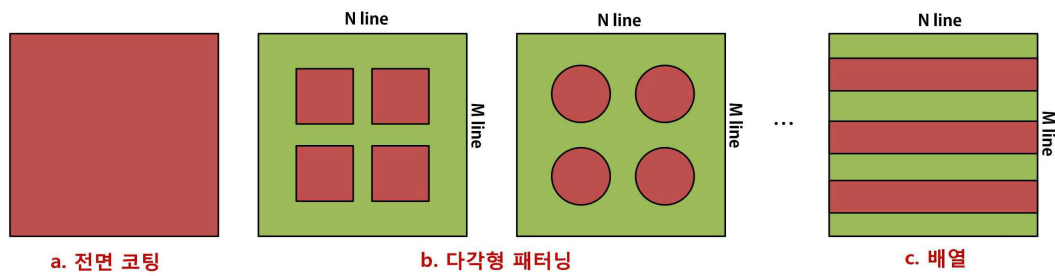
도면6



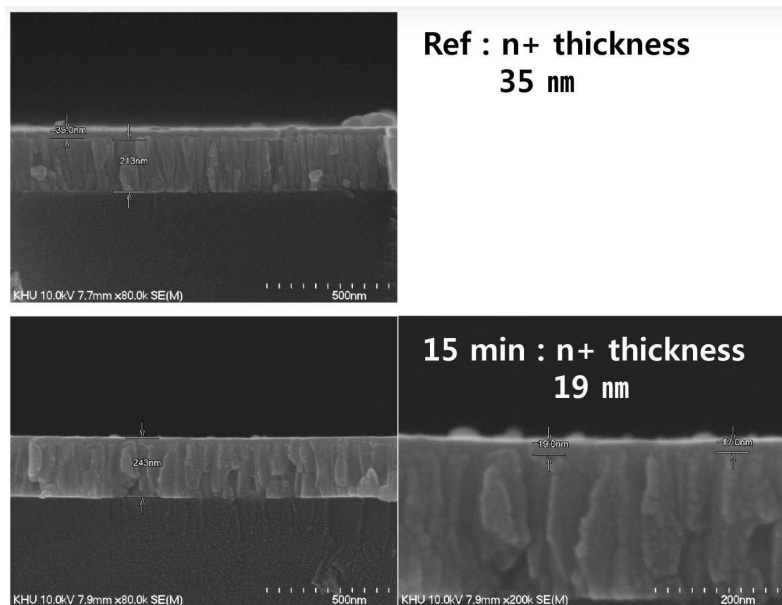
도면7



도면8



도면9



도면10

