



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2009-0111249
(43) 공개일자 2009년10월26일

(51) Int. Cl.

H01J 1/30 (2006.01) H01J 9/02 (2006.01)
H01J 31/12 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2008-0051858

(22) 출원일자 2008년06월02일

심사청구일자 2008년06월02일

(30) 우선권주장

1020080036715 2008년04월21일 대한민국(KR)

(71) 출원인

경희대학교 산학협력단

경기도 용인시 기흥구 서천동 1 경희대학교 국제 캠퍼스내

(72) 발명자

박규창

서울 광진구 광장동 561 삼성차아파트 1-1301

장 진

서울 서초구 잠원동 65-32 신반포7차아파트 302-908

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

오세중

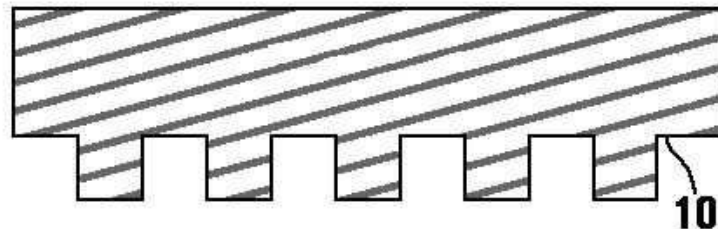
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 전자방출 소자의 제조에 사용되는 스탬프 제조방법 및 그스탬프를 이용한 전자방출 소자의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 전자방출 소자 제조에 사용되는 스탬프 제조방법 및 그 스탬프를 이용한 전자방출 소자 제조방법에 관한 것으로, 특히 전자방출 소자를 형성하기 위한 기판 상부에 폴리디메틸실록산(Polydimethylsiloxane; PDMS)을 이용하여 패턴이 형성된 부분이 볼록하게 형성된 스탬프를 제조하는 방법과, 그 스탬프에 레지스트 용액을 도포하여 기판에 찍는 방법으로 패턴을 형성하며, 그 레지스트 패턴을 갖는 기판을 소결시켜 탄소나노튜브를 성장시키기 위한 씨앗을 형성하여 전자방출 소자를 제조방법을 제공함으로써 종래의 광리소그래피 방법에 의해 패턴을 형성하는 공정보다 간편하고, 비용이 적게드는 전자방출 소자의 제조에 사용되는 스탬프 제조방법 및 그 스탬프를 이용한 전자방출 소자의 제조방법을 제공한다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

유제항

서울 동대문구 회기동 1 경희대학교 차세대디스플레이센터

송나영

서울 동대문구 회기동 1번지

특허청구의 범위

청구항 1

다수개의 주기적인 줄무늬 패턴을 갖는 금형을 형성하는 단계와;

상기 형성된 금형에 경화제와 실리콘 탄소중합체를 혼합하여 붓는 단계와;

상기 혼합물이 부어진 금형을 진공건조시키는 단계와;

상기 건조된 혼합물을 금형으로부터 분리하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 전자방출 소자의 제조에 사용되는 스탬프 제조방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 혼합물을 구성하는 경화제와 실리콘 중합체의 혼합비율은 5 내지 15 : 85 내지 95 중량%인 것을 특징으로 하는 전자방출 소자의 제조에 사용되는 스탬프 제조방법.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

상기 경화제는 백금 촉매 기반 교차 결합된 작용제이고, 상기 실리콘 탄소중합체는 Slygard184인 것을 특징으로 하는 전자방출 소자의 제조에 사용되는 스탬프 제조방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 진공건조 단계는 온도는 약 40 내지 80℃로 유지하고, 약 40 내지 80분간 진공건조기 내에서 경화시키는 것을 특징으로 하는 전자방출 소자의 제조에 사용되는 스탬프 제조방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 형성된 스탬프에 자외선을 조사하여 소수성 표면을 친수성 표면으로 변환시키는 자외선 처리 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 전자방출 소자의 제조에 사용되는 스탬프 제조방법.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

상기 자외선 처리 단계는 172nm 파장의 자외선을 10 내지 20분간 조사하는 것을 특징으로 하는 전자방출 소자의 제조에 사용되는 스탬프 제조방법.

청구항 7

제 5 항에 있어서,

상기 형성된 스탬프 또는 자외선 처리된 스탬프에 오존처리를 실시하여 소수성 표면을 친수성 표면으로 변화시키는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 전자방출 소자의 제조에 사용되는 스탬프 제조방법.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 오존처리 방법은 172 nm의 파장을 갖는 자외선 램프를 이용하여 공기중에 있는 산소를 분해시켜 오존으로 전환시키는 오존처리장치에 상기 스탬프를 장착하여 그 스탬프의 표면의 결합을 변화시켜 COOH기나 OH기 등의 친수기를 갖도록 하는 것을 특징으로 하는 전자방출 소자의 제조에 사용되는 스탬프 제조방법.

청구항 9

기판 상부에 촉매 금속층을 형성하는 단계와;

제1항의 방법으로 제조된 스탬프의 양각된 부분에 레지스트 용액을 도포하는 단계와;

상기 스탬프에 도포된 레지스트 용액을 상기 촉매금속층 상부에 찍어 레지스트 패턴을 형성하는 단계와;

상기 레지스트 패턴이 형성된 기판을 소결하여 탄소나노튜브를 성장시키기 위한 씨앗을 성장시키는 단계와;

상기 씨앗이 형성된 기판 상부에 탄소나노튜브를 성장시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 스탬프를 이용한 전자방출 소자의 제조방법

청구항 10

제 9 항에 있어서,

상기 기판 상부에 형성된 촉매금속층을 자외선 처리하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 스탬프를 이용한 전자방출 소자의 제조방법.

청구항 11

제 10 항에 있어서,

상기 자외선 처리는 172nm 파장의 자외선을 3 내지 10분간 조사하는 것을 특징으로 하는 스탬프를 이용한 전자방출 소자의 제조방법.

청구항 12

제 9 항에 있어서,

상기 스탬프에 도포되는 레지스트 용액은,

PCMEA(Propylene Glycol Methyl Ether Acetate)를 용매로 10 내지 20중량% 로 희석된 노볼락(novolak) 수지 용액인 것을 특징으로 하는 스탬프를 이용한 전자방출 소자의 제조방법.

청구항 13

제 9 항에 있어서,

상기 레지스트 용액을 도포하는 단계는, 스핀코터를 이용하여 상기 레지스트 용액을 30 내지 40초 동안 4000 내지 5000rpm으로 회전시켜 도포하는 것을 특징으로 하는 스탬프를 이용한 전자방출 소자의 제조방법.

청구항 14

제 9 항에 있어서,

상기 레지스트 용액이 도포된 다음, 상온에서 30초 내지 2분간 방치하여 용매를 증발시켜 점착력을 증가시키는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 스탬프를 이용한 전자방출 소자의 제조방법.

청구항 15

제 9 항에 있어서,

상기 촉매금속층 상부에 레지스트 패턴을 형성하는 단계는,

상기 레지스트 용액을 찍은 스탬프를 가압없이 2 내지 3분간 방치한 후 상기 스탬프를 제거하는 것을 특징으로 하는 스탬프를 이용한 전자방출 소자의 제조방법.

명세서

발명의 상세한 설명

기술 분야

- <1> 본 발명은 전자방출 소자 제조에 사용되는 스탬프 제조방법 및 그 스탬프를 이용한 전자방출 소자 제조방법에 관한 것으로, 특히 전자방출 소자를 형성하기 위한 기판 상부에 폴리디메틸실록산(Polydimethylsioxane; PDMS)을 이용하여 패턴이 형성된 부분이 볼록하게 형성된 스탬프를 제조하는 방법과, 그 스탬프에 레지스트 용액을 도포하여 기판에 찍는 방법으로 패턴을 형성하며, 그 레지스트 패턴을 갖는 기판을 소결시켜 탄소나노튜브를 성장시키기 위한 씨앗을 형성하여 전자방출 소자를 제조하는 방법을 제공함으로써, 종래의 광리소그라피 방법에 의해 패턴을 형성하는 공정보다 간편하고, 비용이 적게드는 전자방출 소자의 제조에 사용되는 스탬프 제조방법 및 그 스탬프를 이용한 전자방출 소자의 제조방법을 제공한다.

배경 기술

- <2> 일반적으로 박막 트랜지스터나 전자방출 소자 또는 디스플레이용 소자 등의 미세장치를 제조하는 공정에서 패턴을 형성하기 위한 방법으로 광리소그라피 방법이 널리 사용되고 있다.
- <3> 상기 광리소그라피 방법은 패턴을 형성하고자 하는 캐소드 전극 등이 형성된 기판 상부에 스핀 코팅 등의 방법으로 레지스트를 도포하고, 상기 도포된 레지스트 상부에 패턴이 형성될 부분을 차단하는 마스크를 형성한다. 다음에 상기 마스크 상부로부터 빛을 조사하는 노광과정을 실시하고, 마스크를 제거한다. 다음에 상기 노광되지 않은 부분을 식각액을 이용하여 식각함으로써 기판 상부에 패턴을 형성하였다.
- <4> 그러나, 상기 광리소그라피 방법은 그 과정이 도포, 마스크 제작 및 부착, 노광, 마스크 제거, 식각 등의 공정을 거쳐야 하기 때문에 그 과정이 복잡하고 비용이 많이 소요된다는 문제점이 있었다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

- <5> 따라서, 본 발명은 상술한 문제점을 해결하기 위하여 폴리디메틸실록산(Polydimethylsioxane; 이하, PDMS)을 이용하여 원하는 패턴을 갖는 스탬프를 제조하고, 상기 스탬프에 레지스트가 용해된 용액을 도포한 후 패턴을 형성하고자 하는 기판에 스탬프를 찍는 방법으로 간단하게 원하는 부분에 패턴을 형성하는 것을 목적으로 한다.
- <6> 상기와 같은 스탬프를 이용한 찍는 공정으로 레지스트 패턴을 형성함으로써 패턴을 형성하는 공정을 단순화시키고, 비용을 절감하는 것을 또 다른 목적으로 한다.
- <7> 또한, 상기 스탬프를 이용하여 기판 상부에 레지스트 패턴을 형성하는 방법에 따라 탄소나노튜브를 에미터로 갖는 전자방출 소자를 형성함으로써 그 제조공정을 단순화하고 제조비용을 줄이는 것을 또 다른 목적으로 한다.

과제 해결수단

- <8> 상기 목적을 달성하기 위하여 본 발명은, 다수개의 주기적인 줄무늬 패턴을 갖는 금형을 형성하는 단계와; 상기 형성된 금형에 경화제와 실리콘 탄소중합체를 혼합하여 붓는 단계와; 상기 혼합물이 부어진 금형을 진공건조시키는 단계와; 상기 건조된 혼합물을 금형으로부터 분리하는 단계로 구성된 것을 특징으로 하는 전자방출 소자의 제조에 사용되는 스탬프의 제조방법을 제공한다.
- <9> 또한, 기판 상부에 촉매 금속층을 형성하는 단계와; 상기 스탬프의 양각된 부분에 레지스트 용액을 도포하는 단계와; 상기 스탬프에 도포된 레지스트 용액을 상기 촉매금속층 상부에 찍어 레지스트 패턴을 형성하는 단계와; 상기 레지스트 패턴이 형성된 기판을 소결하여 탄소나노튜브를 성장시키기 위한 씨앗을 성장시키는 단계와; 상기 씨앗이 형성된 기판 상부에 탄소나노튜브를 성장시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 전자방출 또는 디스플레이용 소자의 제조방법을 제공한다.

효과

- <10> 상술한 바와 같이 본 발명은 레지스트를 이용하여 전자방출 소자 또는 디스플레이용 소자를 제조하기 위한 기판 상부에 패턴을 형성하는 공정을 PDMS로 스탬프를 제조하고, 그 스탬프의 양각된 부분에 레지스트가 희석된 용액을 도포하여 찍는 것만으로 패턴을 형성할 수 있도록 함으로써 패턴을 형성하는 공정을 단순화시킬 수 있고, 이로부터 전자방출 소자 또는 디스플레이용 소자의 제조비용을 줄일 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

- <11> 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명을 좀 더 상세히 설명하기로 한다.
- <12> 먼저, 도1은 본 발명에 따라 전자방출 소자 또는 디스플레이용 소자를 제조하는 공정에서 레지스트를 이용한 패턴을 형성하는 공정에 사용되는 스탬프를 나타낸 것으로, 소수성 표면을 갖는 소프트 PDMS 금형을 준비하고, 종래의 광리소그래피 방법으로 수 마이크로미터 두께의 주기적인 줄무늬 패턴을 갖는 금형을 형성한다.
- <13> 다음에, 상기 준비된 금형에 경화제 5 내지 15 중량%와 실리콘 탄소중합체(Dow Corning) 85 내지 95 중량%를 혼합한 혼합물을 붓는다. 이때, 상기 경화제로는 백금촉매 기반 교차 결합된 작용제(agent)를 사용하며, 실리콘 탄소중합체로는 Slygard184를 사용한다.
- <14> 다음에, 상기 혼합물의 공기 거품을 제거하기 위해 20 내지 30분 동안 진공건조기에 넣어 진공건조시킨다. 이때, 진공건조기 내부의 온도는 약 40 내지 80℃로 유지하고, 약 40 내지 80분간 경화시킨다. 다음에 상기 경화된 PDMS 스탬프를 금형으로부터 분리하여 줄무늬 패턴이 형성된 PDMS 스탬프(10)를 제조한다. 이때, 스탬프에 형성되는 패턴은 전자방출 소자나 디스플레이용 소자에 형성될 전자방출원의 위치에 따라 격자모양이나 줄무늬 모양 등 다양한 형태로 형성할 수도 있다.
- <15> 다음에, 도2 내지 도5는 도1의 스탬프를 이용하여 리소그래피 공정을 거쳐 기관 상부에 전자방출원인 탄소나노튜브를 형성하는 공정을 순차적으로 나타낸 것으로, 도2는 도1의 PDMS 스탬프(10)에 레지스트용액을 묻힌 후 기관 상부에 찍는 공정을 나타낸 것으로, 상기와 같이 찍는 공정 전에 PDMS 스탬프(10)의 표면과 기관 상부에 형성된 촉매 금속층 표면에 자외선을 조사하여 소수성인 표면을 친수성으로 변환한다. 즉, PDMS 스탬프(10) 표면을 소수성에서 친수성으로 변환하기 위해 172nm의 자외선을 공기중에서 10 내지 20분간 조사하고, 오존처리를 실시한다. 상기 오존처리는 172 nm의 파장을 갖는 자외선 램프를 이용하여 공기중에 있는 산소를 분해시켜 오존으로 전환시키는 오존처리장치에 상기 스탬프를 장착하여 그 스탬프의 표면의 결합을 변화시켜 COOH기나 OH기 등의 친수기를 갖도록 한다.
- <16> 또한, 기관 상부에 탄소나노튜브를 형성하기 위한 촉매 금속층으로 니켈을 RF 스퍼터링에 의해 도포하고, 상기 도포된 촉매 금속층을 이루는 니켈 표면의 에너지를 증가시키기 위해 3 내지 10분간 172nm의 자외선광을 조사한다.
- <17> 다음에, 상기 자외선 처리된 스탬프의 패턴화된 표면에 도포되는 레지스트 용액은 PGMEA(Propylene Glycol Methyl Ether Aceatate) 용매에 10 내지 20중량% 노볼락(novolak) 수지용액이 희석된 PGMEA를 사용한다. 이때, 상기 레지스트 용액은 스핀 코터 (spin coater)를 이용하여 30 내지 40초 동안 4000 내지 5000rpm으로 회전시켜 도포한다. 다음에, 상기 레지스트용액이 도포된 PDMS 스탬프(10)를 상온에서 30초 내지 2분간 방치하여 용매를 증발시킴으로써 레지스트의 점착력을 증가시킨다. 다음에, 상기 PDMS 스탬프(10)를 1 내지 3분 동안 압력을 가하지 않은 상태에서 기관(20)상부에 형성되고 상기 자외선 처리된 촉매 금속층(30) 상부에 올려 놓는다.
- <18> 다음에, 도3은 상기 촉매 금속층(30) 상부에 올려 놓은 PDMS 스탬프(10)를 제거한 상태를 나타낸 것으로, 상기 PDMS 스탬프(10)에 도포된 레지스트(40)가 촉매 금속층(30) 상부로 이전되어 부착된다. 상기와 같이 촉매 금속층(30) 상부에 레지스트(40) 패턴이 형성된 기관(20)을 5 내지 15분 동안 110 내지 150℃로 소결한다.
- <19> 다음에, 도4와 같이 상기 소결된 촉매 금속층(30)이 형성된 기관을 니켈 에천트를 이용하여 레지스트 패턴에 의해 노출된 부분을 식각한 다음, 500 내지 700℃ 온도에서 20 내지 40분간 소결하여 레지스트들과 촉매 금속들의 반응에 의해 탄소나노튜브의 성장을 위한 씨앗을 생성한다.
- <20> 도6은 상기 도1의 PDMS 스탬프(10)를 이용하여 기관 상부의 촉매금속층(30) 위에 형성된 다양한 레지스트(40) 패턴들의 실시예를 나타낸 것이다.
- <21> 다음에, 도5는 상기 탄소나노튜브를 성장시키기 위한 씨앗이 생성된 기관 상부에 탄소나노튜브를 성장시킨 것을 나타낸 것으로, 상기 탄소나노튜브(50)는 3극 진공관이 dc-PECVD에서 10mm 그물 그리드가 있는 200V 양극 바이어스의 기관 홀더 전극위에서 성장시킨다. 상기 기관 전극은 최상 전극접지에 대해 -600V 그리고 두 전극 간의 간격은 30mm로 유지한다. 또한, 촉매층의 과립화를 위해 탄소나노튜브의 성장에 앞서 암모니아 플라즈마 전처리를 3분간 실시한다. 상기와 같은 조건에서 아세틸렌 유입량의 비율을 50%로 유지한 아세틸렌과 암모니아가 사용되며, 580도에서 약 20분간 성장시킨다. 상기와 같은 방법 이외에 지금까지 제안된 다양한 방법의 CNT 성장 방법이 사용될 수도 있다.

- <22> 상기와 같이 형성된 탄소나노튜브는, 도7의 (a)에 도시된 바와 같이 기관 상부에 줄무늬 형태의 탄소나노튜브 (50)가 성장되고, 도7의 (a)와 같이 각각의 줄무늬 형태로 형성된 탄소나노튜브는 (b)와 같이 막대들이 뺄곡히 들어찬 형태로 성장한다.
- <23> 상술한 바와 같이 본 발명은 스템프를 이용하여 간단하게 레지스트 패턴을 형성할 수 있으므로 레지스트 패턴 형성에 따른 공정을 최소화할 수 있다.
- <24> 이상과 같이 본 발명은 도면에 도시한 실시예를 참고하여 설명하였으나, 이는 발명을 설명하기 위한 것일 뿐이며, 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 권리 범위는 특허청구범위의 기술적 사상에 의해 결정되어야 한다.

도면의 간단한 설명

- <25> 도1은 본 발명에 따른 PDMS 스탬프의 측면을 나타낸 도면.

<26> 도2 내지 도5는 본 발명에 따른 PDMS 스탬프를 이용한 전자방출 소자의 제조공정을 순차적으로 나타낸 도면.

<27> 도6은 본 발명에 따른 PDMS 스탬프를 이용하여 촉매금속층 상부에 패턴이 형성된 상태의 실험예를 나타낸 사진.

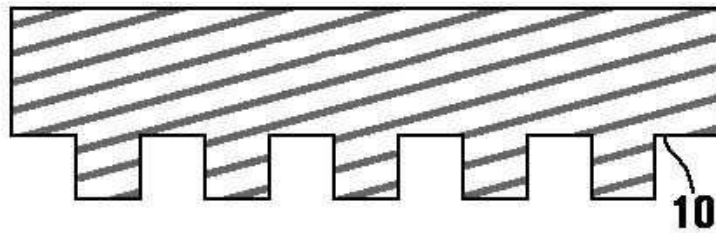
<28> 도7은 본 발명에 따른 PDMS 스탬프를 이용하여 기관 상부에 탄소나노튜브가 줄무늬 형태로 형성된 상태(a)와 그 탄소나노튜브의 확대된 상태(b)를 나타낸 사진.

<29> <도면의 주요부분에 대한 부호의 설명>

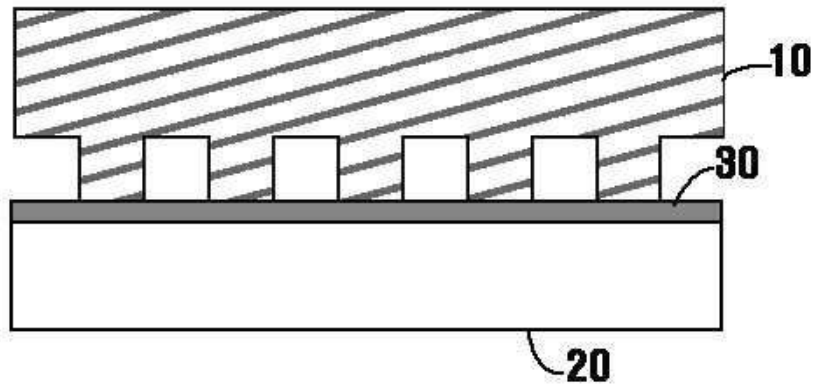
<30>	10 : PDMS 스탬프	20 : 기관
<31>	30 : 촉매 금속층	40 : 레지스트
<32>	50 : 탄소나노튜브	

도면

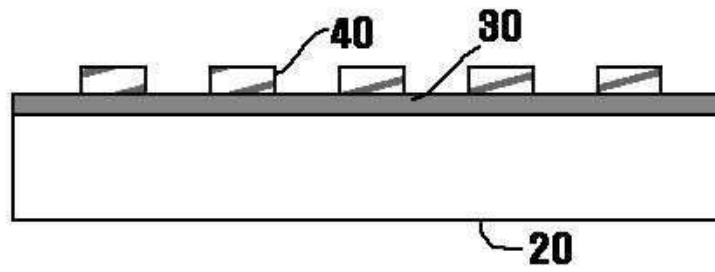
도면1



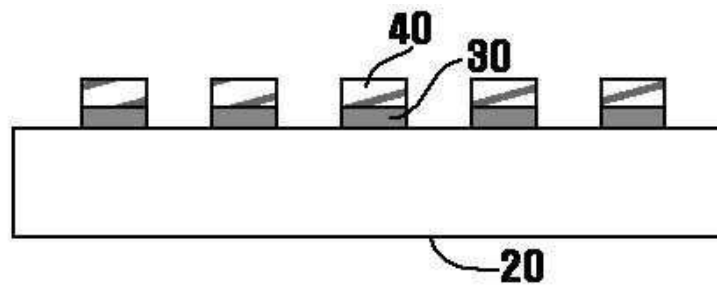
도면2



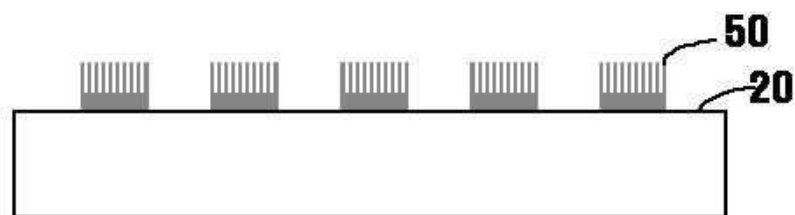
도면3



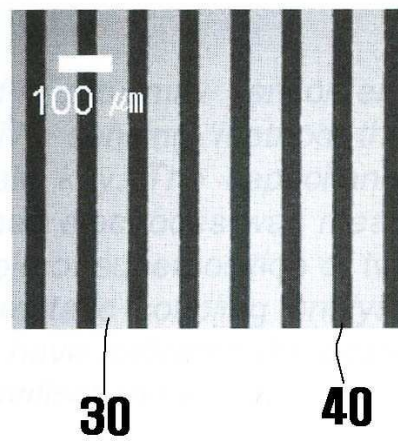
도면4



도면5



도면6



도면7

