



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2007-0111692
(43) 공개일자 2007년11월22일

(51) Int. Cl.

H01J 1/30 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2006-0044794

(22) 출원일자 2006년05월18일

심사청구일자 2006년05월18일

(71) 출원인

경희대학교 산학협력단

경기도 용인시 기흥구 서천동 1 경희대학교 수원 캠퍼스내

(72) 발명자

박규창

서울 광진구 광장동 561 삼성차아파트 1-1301

장 진

서울 서초구 잠원동 65-32 신반포7차아파트 302-908

유제황

서울 동대문구 회기동 경희대학교 차세대디스플레이센터

(74) 대리인

오세중

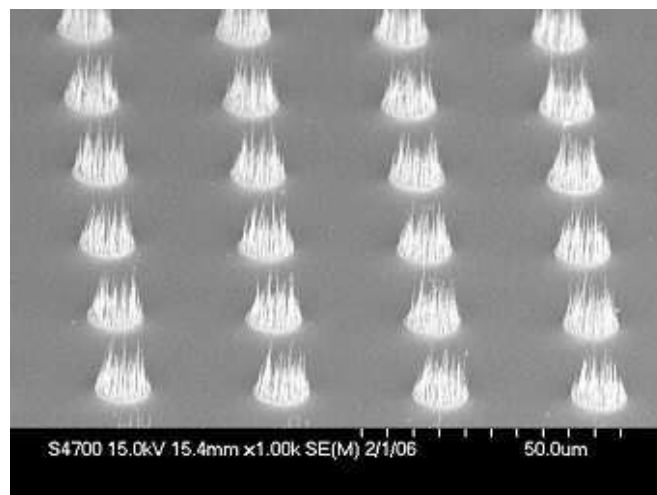
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 선택적 위치 제어를 이용한 전자방출 소자 형성방법

(57) 요약

본 발명은 전자방출 디스플레이의 제조방법에 있어서 선택적 위치 제어를 이용한 전자방출 소자의 형성방법에 관한 것으로, 특히 전극 구조가 형성되기 전에 전자방출 소자인 탄소 나노튜브의 위치를 결정하고 균일하게 성장시키기 위하여, 촉매 금속층을 기판 상부에 형성한 다음, 그 촉매 금속층 상부에 감광성 레지스트를 형성한 후 리소그래피 공정으로 전자방출소자를 성장시킬 위치에만 패턴을 형성하고 나머지 부분의 촉매 금속층과 감광성 레지스트는 제거하며, 그 패턴 상부에 전자방출 소자인 탄소나노튜브를 성장시킴으로써 확산 방지층이 필요없는 전자방출 소자의 형성이 가능하고, 감광성 레지스트를 이용하여 전자방출 소자의 위치와 모양을 용이하게 조절할 수 있으며, 촉매 금속층 상부 이외에 남아있는 감광성 레지스트를 없앴으로써 잔류 레지스터에 의한 2차적인 반응으로 전자방출 소자의 특성이 저하되는 것을 방지할 수 있는 선택적 위치제어를 이용한 전자방출 소자의 형성방법을 제공한다.

대표도 - 도2a



특허청구의 범위

청구항 1

기판 상부에 캐소드 전극과 촉매 금속층을 형성하는 단계와;

상기 촉매 금속층 상부에 감광성 레지스트 층을 형성하고 리소그래피 공정에 의해 원하는 위치에 원하는 모양의 패턴으로 전자방출소자 성장부들을 형성하고 나머지 부분의 감광성 레지스트를 제거하는 단계와;

상기 패턴으로 형성된 전자방출소자 성장부들에 전자방출 소자를 성장시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 선택적 위치제어를 이용한 전자방출 소자의 형성방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 기판은,

유리 기판, 석영 기판, 규소(실리콘 웨이퍼) 기판 또는 알루미늄(Al_2O_3) 기판 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 선택적 위치제어를 이용한 전자방출 소자의 형성방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 감광성 레지스트를 제거한 후, 전자방출 소자 성장부들 이외의 촉매 금속층을 식각하여 제거하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 선택적 위치제어를 이용한 전자방출 소자의 형성방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 촉매 금속층은,

니켈(Ni), 철(Fe) 또는 코발트(Co)와 같은 전이 금속 중 어느 하나이거나, 코발트-니켈, 코발트-철, 니켈-철 또는 코발트-니켈-철이 합성된 합금 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 선택적 위치제어를 이용한 전자방출 소자 형성방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 촉매 금속층은,

열증착(thermal evaporation)법, 스퍼터링(sputtering)법 또는 전자빔증착(electron beam evaporation)법, 화학기상 증착법 중 어느 한 방법을 이용하여 수 nm 내지 수백 nm, 바람직하게는 10 내지 100nm의 두께로 형성한 것을 특징으로 하는 선택적 위치제어를 이용한 전자방출 소자 형성방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 감광성 레지스트층은,

스핀코팅 방법 또는 슬릿 코팅법 으로 0.3 ~ 10 μm 의 두께로 형성하는 것을 특징으로 하는 선택적 위치제어를 이용한 전자방출 소자 형성방법.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

상기 감광성 레지스트층을 형성하기 위해 사용되는 레지스트는,

무기 레지스트, 유기 레지스트 및 유,무기 혼합형 레지스트, 또는 감광형 유리페이스트 중 어느 하나인 것을 특

징으로 하는 선택적 위치제어를 이용한 전자방출 소자 형성방법.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 전자방출소자 성장부의 형성방법은,

상기 감광성 레지스트를 100 ~ 250 °C 의 온도로 소결하는 단계와;

상기 소결된 감광성 레지스트에 UV와 마스크를 이용하여 필요한 형태의 패턴 노광 과정을 수행한 다음, 이를 현상하여 전자방출소자가 형성될 위치의 패턴 이외 부분의 감광성 레지스터를 제거하는 단계와;

상기 패턴 부분의 소결된 감광성 레지스트와 촉매 금속층을 기판의 온도가 200 ~ 800 °C로 유지되는 상태에서 1 ~ 600분간 용융하여 탄소나노튜브 형성을 위한 씨앗(seed)인 전자방출 소자 성장부를 형성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 선택적 위치제어를 이용한 전자방출 소자 형성방법.

청구항 9

제 8 항에 있어서,

상기 전자방출 소자 성장부를 형성하는 단계에서,

상기 기판의 열처리 시간은 온도가 올라감에 따라 감소하는 것을 특징으로 하는 선택적 위치 제어를 이용한 전자방출 소자 형성 방법.

청구항 10

제 1 항에 있어서,

상기 전자방출 소자는,

탄소나노튜브인 것을 특징으로 하는 선택적 위치제어를 이용한 전자방출 소자 형성방법.

청구항 11

제 11 항에 있어서,

상기 탄소 나노튜브는,

상기 하부기판을 어닐링(열처리)하는 단계와;

상기 어닐링된 하부 기판에 탄화수소 기체를 공급하면서 플라즈마 화학기상증착을 실시하는 단계에 의해 형성되는 것을 특징으로 하는 선택적 위치제어를 이용한 전자방출 디스플레이의 제조방법.

청구항 12

평판 상부에 촉매 금속층과 감광성 레지스트층을 순차적으로 형성하는 단계와;

상기 감광성 레지스트를 100 ~ 250 °C 의 온도로 소결하는 단계와;

상기 패턴 부분의 소결된 감광성 레지스트와 촉매 금속층을 기판의 온도가 200 ~ 800 °C로 유지되는 상태에서 1 ~ 600분간 용융하여 전자방출 소자 형성을 위한 씨앗(seed)인 전자방출 소자 성장부를 형성하는 단계;

상기 전자방출 소자 성장부 상부에 전자방출 소자를 성장시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 전자방출 디스플레이의 제조방법.

명 세 서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

- <9> 본 발명은 전자방출 디스플레이의 제조방법에 있어서 선택적 위치 제어를 이용한 전자방출 소자의 형성방법에 관한 것으로, 특히 전극 구조가 형성되기 전에 전자방출 소자인 탄소 나노튜브의 위치를 결정하고 균일하게 성장시키기 위하여, 촉매 금속층을 기판 상부에 형성한 다음, 그 촉매 금속층 상부에 감광성 레지스트를 형성한 후 리소그래피 공정으로 전자방출소자를 성장시킬 위치에만 패턴을 형성하고 나머지 부분의 촉매 금속층과 감광성 레지스트는 제거하며, 그 패턴 상부에 전자방출 소자인 탄소나노튜브를 성장시킴으로써 확산 방지층이 필요 없는 전자방출 소자의 형성이 가능하고, 감광성 레지스트를 이용하여 전자방출 소자의 위치와 모양을 용이하게 조절할 수 있으며, 촉매 금속층 상부 이외에 남아있는 감광성 레지스트를 없앴으로써 잔류 레지스터에 의한 2차적인 반응으로 전자방출 소자의 특성이 저하되는 것을 방지할 수 있는 선택적 위치제어를 이용한 전자방출 소자의 형성방법을 제공한다.
- <10> 상기 전계방출 디스플레이(Field Emission Display : FED)는 진공 속에서의 전자 방출을 기초로 하고 있으며, 아노드 전극에 수천볼트의 전압을 가하고 게이트 전극에서 전자 방출부에 수십 볼트의 양(positive) 전압을 가함으로써 강한 전기장의 영향을 받은 상기 전자 방출부에서 전자가 방출된 후 형광체가 코팅된 애노드 전극에 충돌하여 상기 형광체를 발광시킴으로써 표시장치의 역할을 수행한다. 상기 FED는 우수한 밝기와 해상도, 그리고 얇고 가벼운 장점을 가지고 있어 차세대 평판 디스플레이로 많은 연구가 진행되고 있다.
- <11> 상기 전계 방출 디스플레이의 전자 방출부는 실리콘 팁(silicon tip) 또는 몰리브덴(Mo) 등의 금속팁(metal tip)이 주로 이용되고 있으나, 상기 금속 팁은 동작전압이 매우 높고 고전류 방출에 의한 팁의 열화로 인하여 누설 전류가 크고 이에 따라 소자의 신뢰성 및 성능이 저하되는 문제점이 있었다.
- <12> 상기 문제점을 해결하기 위하여 우수한 기계적 특성과 전기적 특성 및 전계방출 특성을 갖는 탄소 나노튜브가 사용되고 있다. 상기 탄소 나노튜브(Carbon Nanotube, CNT)는 탄소로 이루어진 탄소 동소체(carbon allotrope)로서, 하나의 탄소 원자가 다른 탄소 원자와 육각형 벌집무늬로 결합되어 튜브형태를 이루고 있어 다양한 전기 전자 분야에서 응용되고 있다.
- <13> 그러나, 상기 전자방출 소자를 이용한 전계방출 디스플레이의 경우 원하는 위치에 나노튜브를 형성시키는 기술과 탄소 나노튜브를 수직으로 배열하는 기술의 미비로 인하여 화소간의 상호 간섭이 발생하고, 전자 방출 효율이 떨어지는 문제점을 보여왔다. 상기 전자방출 디스플레이의 초기개발 단계에 주로 이용된 전계효과 디스플레이(FED)용 에미터는 제작 공정 및 그 구조가 복잡한 단점을 지니고 있다.
- <14> 또한, 반도체 및 금속을 전자 방출소자로 사용하기 위해서는 고가의 이온빔을 이용하여야 하기 때문에 전자방출 디스플레이에는 적용하기 불가능하다는 문제점도 있었다.
- <15> 이를 해결하기 위하여 종래에는 하부기판 상부에 캐소드 전극과 확산 방지층, 그리고 촉매 금속층을 순차적으로 형성하고, 그 상부에 절연층을 형성한 다음, 그 절연층 상부에 전자방출 소자인 탄소나노튜브를 성장시키는 방법이 사용되었다.
- <16> 그러나, 상기와 같이 탄소나노튜브를 이용하여 전자방출소자를 형성하는 방법은 확산방지층, 촉매 금속층, 절연막 등을 형성한 다음, 탄소나노튜브를 성장시켜야 하기 때문에 공정이 복잡하고 원하는 위치에 탄소나노튜브를 형성하기 어렵다는 문제점이 있었다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

- <17> 따라서, 본 발명은 상술한 문제점들을 해결하기 위하여 확산 방지층을 형성하지 않고 기판에 형성된 캐소드 전극 상부에 촉매 금속층을 형성한 다음, 상기 촉매 금속층 상부에 리소그래피 공정을 이용하여 전자방출 소자가 형성될 부분에만 패턴을 형성하고, 그 패턴에 전자방출 소자인 탄소나노튜브를 성장시킴으로써 전자방출 디스플레이의 제조공정을 단순화하고, 그 제조비용을 절감하는 것을 목적으로 한다.
- <18> 또한, 촉매 금속층 상부에 레지스터를 이용하여 리소그래피 공정에 의해 원하는 패턴을 형성한 후, 그 패턴상에 전자방출 소자인 탄소나노튜브를 성장시킴으로써 원하는 위치에 원하는 모양의 전자방출 소자를 형성할 수 있도록 하는 것을 또 다른 목적으로 한다.
- <19> 또한, 상기 전자방출 소자인 탄소나노튜브의 성장이 필요없는 영역의 레지스트는 모두 제거함으로써 잔류 레지스터에 의한 이차적인 반응 가능성을 줄임으로써 탄소나노튜브의 특성 저하를 방지하는 것을 또 다른 목적으로 한다.

<20> 상기 목적을 달성하기 위하여 기판 상부에 캐소드 전극과 촉매 금속층을 형성하는 단계와; 상기 촉매 금속층 상부에 감광성 레지스트 층을 형성하고 리소그래피 공정에 의해 원하는 위치에 원하는 모양의 패턴으로 전자방출소자 성장부들을 형성하고 나머지 부분의 감광성 레지스트를 제거하는 단계와; 상기 패턴으로 형성된 전자방출소자 성장부들에 전자방출 소자를 성장시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 선택적 위치제어를 이용한 전자방출 소자의 형성방법을 제공한다.

발명의 구성 및 작용

- <21> 이하, 첨부된 도면을 참조로 하여 본 발명을 상세히 설명하기로 한다.
- <22> 먼저, 도1a 내지 도1d는 본 발명의 선택적 위치제어를 이용한 전자방출 소자의 형성방법을 순차적으로 나타낸 것이다.
- <23> 상기, 도1a는 유리, 석영, 규소(실리콘 웨이퍼) 또는 알루미늄(Al_2O_3)로 이루어진 기판(100) 상부에 소정의 패턴을 갖는 캐소드 전극(110)을 형성하고, 그 캐소드 전극(110) 상부에 촉매 금속층(120)을 진공 증착법을 이용하여 형성한다.
- <24> 이때 상기 촉매 금속층(120)은 니켈(Ni), 철(Fe) 또는 코발트(Co)와 같은 단일 금속이나, 코발트-니켈, 코발트-철, 니켈-철 또는 코발트-니켈-철이 합성된 합금을 사용하여 열증착(thermal evaporation)법, 스퍼터링(sputtering)법 또는 전자빔증착(electron beam evaporation)법, 화학기상 증착법 등을 이용하여 수 nm 내지 수백 nm, 바람직하게는 10 내지 100nm의 두께로 형성한다.
- <25> 상기 촉매 금속층(120)을 형성하는 방법으로는 상기와 같은 리프트 오프 방법뿐만 아니라 촉매 금속층을 기판 전면에 먼저 도포하고, 그 상부에 감광성 레지스트를 도포한 후, 노광시켜 원하는 패턴의 촉매 금속층을 형성하는 리소그래피(lithography) 방법을 사용할 수도 있다.
- <26> 다음에, 도1b는 상기와 같이 형성된 촉매 금속층 상부에 전자방출 소자인 탄소 나노튜브를 선택적으로 성장시키기 위하여 패턴을 갖는 감광성 레지스트층을 형성한 것을 나타낸 것으로, 상기 감광성 레지스트층(130)은 촉매 금속층(120)이 형성된 하부기판(100) 상부에 스핀코팅에 의해 형성한다. 이때 형성되는 감광성 레지스트는 스핀코팅의 속도를 조정하여 0.3 ~ 10 μm 의 두께를 갖도록 한다. 또한, 상기와 같은 두께로 형성된 감광성 레지스트는 100 ~ 250 $^{\circ}C$ 의 온도로 소결한 후, UV와 마스크를 이용하여 필요한 형태의 패턴 노광 과정을 수행한 다음, 이를 현상하여 전자방출소자가 형성될 위치에 패턴에 의해 형성된 전자방출 소자 성장부(131)를 형성한다.
- <27> 다음에, 도1c는 도1b에 도식된 전자방출 소자 성장부(131) 이외의 감광성 레지스트층(130)과 촉매 금속층(120)을 제거한 상태를 나타낸 것으로, 선택적 성장을 위하여 하부의 촉매 금속층을 식각액을 이용하여 제거하거나, 또는 감광성 레지스트만이 제거된 상태로 기판을 200 ~ 800 $^{\circ}C$ 에서 1 ~ 600분간 용융과정을 거쳐 처리하여 탄소 나노튜브 성장을 위한 씨앗(Seed)인 전자방출 소자 성장부(131)를 형성한다. 즉, 전자방출 소자인 탄소나노튜브가 성장하지 않는 부분의 감광성 레지스트는 제거되고, 전자방출 소자가 형성될 영역의 레지스트와 촉매금속과 반응하게 된다. 이때, 상기 기판 열처리 조건은 600 $^{\circ}C$ 에서 30분간 용융과정을 실시하는 것이 적당하다.
- <28> 또한, 상기 전자방출 소자 성장부(131)는 전자방출 디스플레이의 상부기판에 형성된 화소 영역에 따라 다양한 형태와 모양을 갖도록 할 수 있으며, 원하는 위치에 선택적으로 형성할 수 있다.
- <29> 이때, 상기 감광성 레지스트층을 형성하기 위한 레지스트로는 무기 레지스트, 유기 레지스트 및 유,무기 혼합형 레지스트, 또는 감광형 유리페이스트 중 어느 하나를 사용한다.
- <30> 다음에, 도1d는 상기 도1c와 같이 촉매 금속층(120) 상부의 전자방출 소자 성장부(131)에 탄소 나노튜브를 성장시킨 것을 나타낸 것으로, 감광성 레지스트 패턴인 전자방출 소자 성장부(131)가 없는 영역은 촉매 금속이 캐소드 전극과 기판속으로 확산되기 때문에 탄소나노튜브의 성장이 불가능하게 된다. 따라서 전자방출 소자인 탄소 나노튜브는 촉매금속층 상부에 전자방출 소자 성장부를 구성하는 감광성 레지스트가 존재할 경우에만 촉매 금속층의 확산없이 성장이 가능하게 된다. 또한, 상기 전자방출 소자 성장부는 전자방출 소자가 성장하는 과정에서 상기 소자의 재료와 촉매금속의 반응에 의해 없어지게 된다.
- <31> 상기 탄소 나노튜브는 약 150 내지 800 $^{\circ}C$ 의 내부 온도 및 2 Torr의 내부 압력을 갖는 플라즈마 반응로에서 상기 기판을 어닐링(annealing)한 후, 메탄(CH_4), 아세틸렌(C_2H_2), 에틸렌 (C_2H_4), 프로필렌(C_3H_6) 또는 프로판(C_3H_8)과 같은 탄화수소류 기체 및 암모니아(NH_3) 또는 수소화물 기체인 질소 또는 수소함유 기체를 함께 공급하

여 형성한다. 그 한 실시예로서 상부전극을 0V, 하부전극을 -600V 로 고정하고, 투과제어전극의 전압을 +300V 로 공급하면서, 아세틸렌 30sccm 및 암모니아 70sccm 를 동시에 공급한다.

<32> 상기와 같이 플라즈마 화학기상증착(PECVD) 장치의 증착실 내로 공급된 메탄, 아세틸렌, 에틸렌, 프로필렌 또는 프로판과 같은 탄화수소 기체는 기체 상태에서 탄소 유닛($C=C$ 또는 C)과 자유 수소(H)로 플라즈마 및 열분해(pyrolysis)되고, 상기 분해된 탄소 유닛들은 감광성 레지스트층(130)에 형성된 전자방출 소자 형성부(131)에 의해 노출된 촉매 금속층(120)의 금속 입자의 표면에 흡착되며, 시간이 경과함에 따라 촉매 금속 입자의 내부로 확산되어 용해된다. 상기와 같은 상태에서 지속적으로 탄소 유닛들이 공급되면, 촉매 금속 입자의 촉매 작용에 의해 전자방출 소자(140)인 탄소나노튜브가 일정한 방향으로 성장한다. 상기 촉매 금속 입자의 형태가 둥글거나 뭉툭한 경우에는 탄소 나노튜브의 말단 또한 원형 또는 뭉툭한 형태로 형성되고, 촉매 금속 입자의 말단이 뾰족한 경우에는 탄소 나노튜브의 말단 또한 뾰족하게 형성된다.

<33> 이때, 특정한 기관을 사용하지 않고 촉매 금속층과 감광성 레지스트를 열처리하여 전자 방출 소자 성장부를 형성한 후, 그 상부 전체에 전자방출 소자인 탄소 나노튜브를 형성할 수도 있다.

<34> 다음에, 도 2a 내지 도 2b는 도1a 내지 도1o에 도시된 바와 같은 방법으로 하부기판 상부에 전자방출 소자인 탄소 나노튜브가 형성된 것을 나타낸 것으로, 상기 촉매 금속층 상부에 감광성 레지스트로 형성된 전자방출 소자 생성부가 원형이고 일정한 간격을 유지하는 경우, 그 상부에서 성장한 원형의 탄소 나노튜브의 측면 및 평면 사진이다.

<35> 상기와 같이 제조된 전자방출 소자로 탄소나노튜브를 갖는 하부기관에 스페이스를 형성하고, 그 스페이스 상부에 애노드 전극과 화소들이 형성된 상부기관을 실장함으로써 전자방출 디스플레이를 제조할 수 있다.

<36>

<37> 이상과 같이 본 발명을 도면에 도시한 실시예를 참고하여 설명하였으나, 이는 발명을 설명하기 위한 것일 뿐이며, 본 발명이 속하는 기술 분야의 통상의 지식을 가진 자라면 고안의 상세한 설명으로부터 다양한 변형 또는 균등한 실시예가 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 따라서 본 발명의 진정한 권리범위는 특허청구범위의 기술적 사상에 의해 결정되어야 한다.

<38>

발명의 효과

<39> 상술한 바와 같이 본 발명은 확산 방지층이 필요 없이 탄소나노튜브를 전자방출소자로 형성하는 방법을 제공함으로써 전자방출 디스플레이의 제조공정을 단순화하고, 그 제조비용을 절감할 수 있다.

<40> 또한, 촉매 금속층 상부에 레지스터를 이용하여 리소그래피 공정에 의해 원하는 패턴을 형성한 후, 그 패턴상에 전자방출 소자인 탄소나노튜브를 성장시킴으로써 원하는 위치에 원하는 모양의 전자방출 소자를 형성할 수 있다.

<41> 또한, 상기 전자방출 소자인 탄소나노튜브의 성장이 필요없는 영역의 레지스트는 모두 제거함으로써 잔류 레지스터에 의한 이차적인 반응 가능성을 줄임으로써 탄소나노튜브의 특성의 저하를 방지할 수 있다.

도면의 간단한 설명

<1> 도 1a 내지 도 1d는 본 발명에 따른 선택적 위치 제어를 이용한 전자방출 소자의 형성과정을 순차적으로 나타낸 도면.

도 2a 및 도2b는 본 발명에 따라 선택적 위치제어를 통해 성장된 탄소나노튜브의 실시예들을 나타낸 사진.

<3> <도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명>

<4> 100 : 하부기관 110 : 캐소드 전극

<5> 120 : 촉매 금속층 130 : 감광성 레지스트층

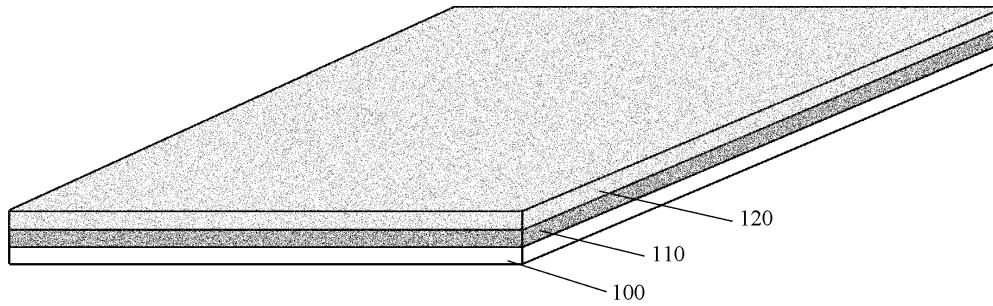
<6> 131 : 전자방출 소자 성장부

<7> 140 : 전자방출 소자(탄소나노튜브)

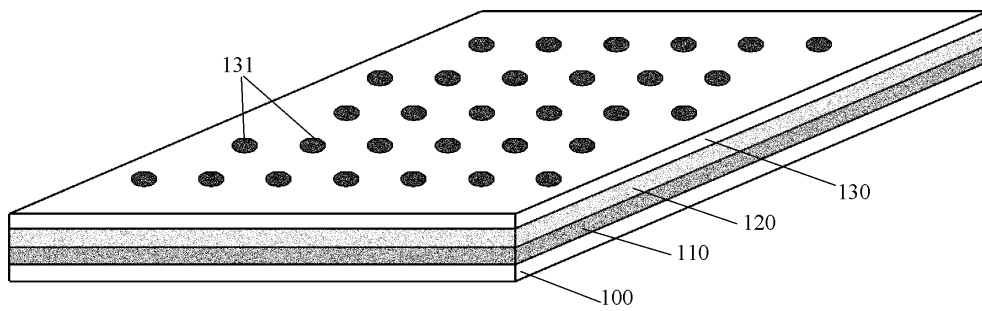
<8>

도면

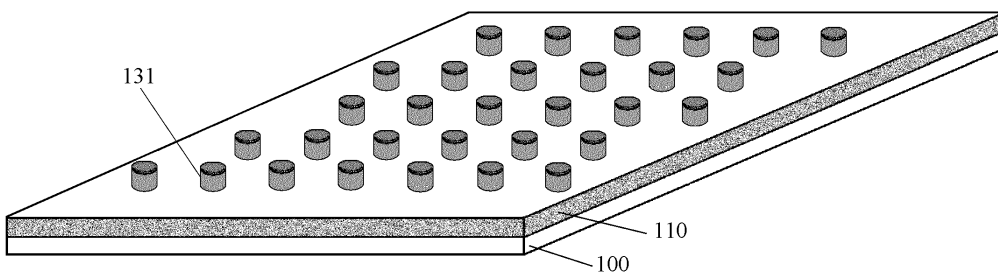
도면1a



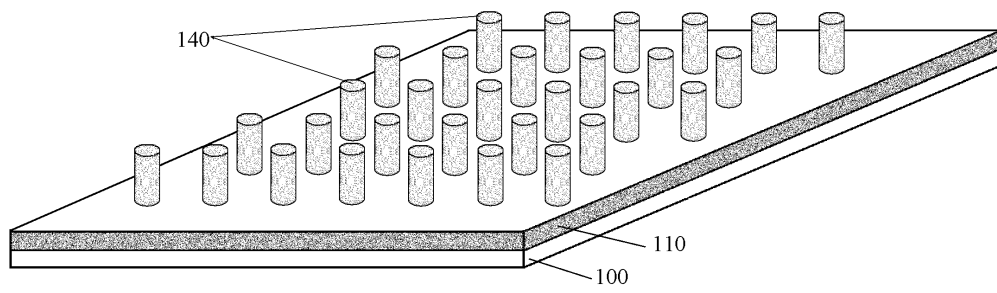
도면1b



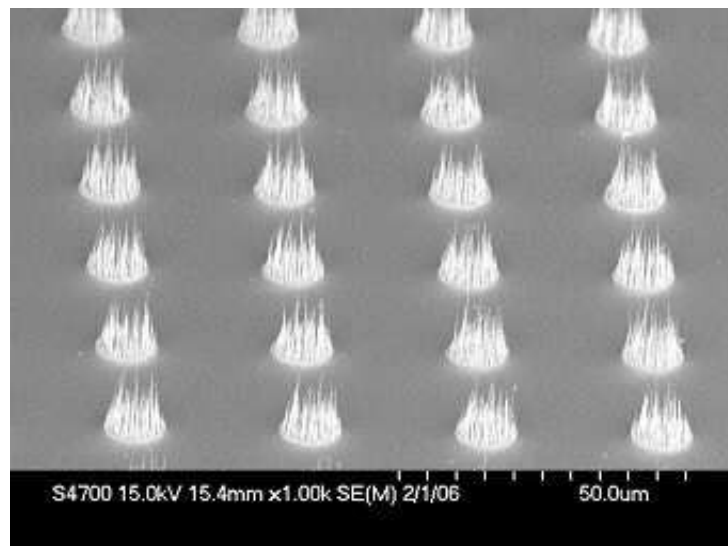
도면1c



도면1d



도면2a



도면2b

