



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2009-0084187
(43) 공개일자 2009년08월05일

(51) Int. Cl.

H01J 1/304 (2006.01) B82B 3/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2008-0010225

(22) 출원일자 2008년01월31일

심사청구일자 2008년01월31일

(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

유계황

서울 동대문구 회기동 1 경희대학교 차세대디스플레이센터

(74) 대리인

오세중

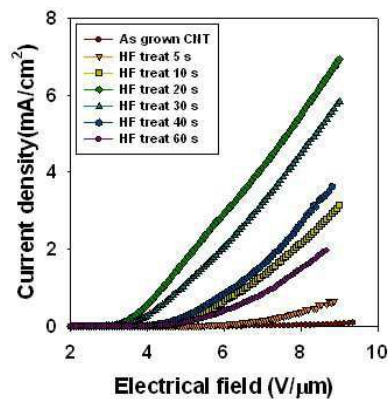
전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 전자방출 특성이 향상된 필드 에미터의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 전자방출 디스플레이를 구성하는 탄소 나노튜브를 이용한 필드 에미터에 관한 것으로, 특히 기판 상부에 탄소 나노튜브로 형성된 에미터를 갖는 필드 에미터를 일정한 농도의 불산에 일정시간 동안 처리함으로써 전자방출 특성을 향상시킨 필드 에미터의 제조방법에 관한 것이다.

대표도 - 도2



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	CR070054
부처명	서울특별시
연구사업명	서울시 산학연 협력사업
연구과제명	나노기반 차세대 방사선 진단기 연구단
주관기관	경희대학교
연구기간	2007년 8월 1일 ~ 2008년 7월 31일

특허청구의 범위

청구항 1

탄소 나노 튜브를 에미터로 갖는 필드 에미터를 불산용액에 함침시키는 단계와;

상기 불산용액에 함침된 필드 에미터를 건조시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 전자방출 특성이 향상된 필드에미터의 제조방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 불산용액의 농도는 1 내지 50%인 것을 특징으로 전자방출 특성이 향상된 필드에미터의 제조방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 필드 에미터를 불산용액에 함침시키는 시간은 10 내지 40초인 것을 특징으로 하는 전자방출 특성이 향상된 필드에미터의 제조방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 필드 에미터를 불산용액에 함침시키기 전에 필드 에미터 상부에 에미터의 일부분이 함침되도록 포토레지스트층을 형성하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 전자방출 특성이 향상된 필드에미터의 제조방법.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

상기 포토레지스트층의 두께는 1 내지 3 μ m인 것을 특징으로 하는 전자방출 특성이 향상된 필드에미터의 제조방법.

청구항 6

제 4 항에 있어서,

상기 포토레지스트층이 형성된 필드 에미터를 불산용액에 함침한 다음, 상기 포토레지스트층을 제거하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 전자방출 특성이 향상된 필드에미터의 제조방법.

명세서

발명의 상세한 설명

기술 분야

- <1> 본 발명은 전자방출 디스플레이를 구성하는 탄소 나노튜브를 이용한 필드 에미터에 관한 것으로, 특히 기관 상부에 탄소 나노튜브로 형성된 에미터를 갖는 필드 에미터를 일정한 농도의 불산에 일정시간 동안 처리함으로써 전자방출 특성을 향상시킨 필드 에미터의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

- <2> 일반적으로 필드 에미터는 전자방출 디스플레이(Field Emission Display : FED)를 구성하며, 전자방출원으로 사용되고 있다.
- <3> 상기 전자방출 디스플레이는 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.

- <4> 최근들어 상기 전자방출 디스플레이의 필드 에미터는 우수한 기계적 특성과 전기적 선택성 및 전자방출 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.
- <5> 그러나, 상기 전자방출 소자를 이용한 전자방출 디스플레이의 경우 원하는 위치에 탄소 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.
- <6> 또한, 반도체 및 금속을 전자 방출부로 사용하기 위해서는 고가의 이온빔을 이용하여야 하기 때문에 전자방출 디스플레이에는 적용하기에는 불가능하다는 문제점도 있었다.
- <7> 그러나, 최근에 다양한 형태로 탄소나노튜브를 이용한 필드 에미터의 제조방법을 이용하여 하부 기판 상부에 원하는 형태로 탄소나노튜브 에미터를 갖는 필드 에미터를 제조하고 있다.
- <8> 그 한 실시예로서, 전자방출 소자와 같이 하부기판 상부에 캐소드 전극과 촉매 금속층을 형성하고, 상기 촉매 금속층 상부에 포토레지스트를 형성한 다음, 상기 형성된 포토레지스트 중 전자방출 소자를 형성하고자 하는 위치에 원하는 패턴을 형성하였다. 다음에 상기 패턴을 제거하여 전자방출 소자 형성홀을 형성하고, 상기 전자방출 소자 형성홀에 탄소나노튜브를 이용하여 에미터를 형성함으로써 탄소나노튜브를 이용한 필드 에미터를 제조하였다.
- <9> 상기와 같은 방법으로 제조되는 필드 에미터를 구성하는 탄소나노튜브 에미터는 별다른 처리 없이 그대로 디스플레이 소자로 사용되고 있어 기존 탄소나노튜브가 갖는 전자방출 특성 이외의 향상된 전자방출 특성을 갖기 어렵다는 문제점이 있었다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

- <10> 따라서, 본 발명은 상술한 문제점들을 해결하기 위하여 탄소나노튜브를 이용하여 형성한 에미터를 갖는 필드 에미터를 불산용액에 일정시간 동안 담가 불산처리를 실시함으로써 에미터의 전자방출 특성을 향상시키는 것을 목적으로 한다.

과제 해결수단

- <11> 상기 목적을 달성하기 위하여 본 발명은 탄소나노튜브로 형성된 에미터를 갖는 필드 에미터를 불산용액에 함침시키는 단계와; 상기 불산용액에 함침된 필드에미터를 건조시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 전자방출 특성이 향상된 필드에미터의 제조방법을 제공한다.

효과

- <12> 본 발명은 탄소 나노튜브를 에미터로 갖는 필드 에미터를 불산용액에 일정시간 동안 담가 불산처리를 실시함으로써 필드 에미터의 전자방출 특성을 향상시킬 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

- <13> 이하, 첨부된 도면을 참조로 하여 상세히 설명하기로 한다.
- <14> 먼저, 탄소 나노튜브를 이용하여 에미터를 갖도록 형성한 필드 에미터 제조방법을 한 실시예를 들어 설명하기로 한다.
- <15> 도1a 내지 도1d는 본 발명의 전자방출 디스플레이를 제조하는 방법의 한 실시예를 나타낸 것으로, 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. 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.

- <16> 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.
- <17> 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 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도로 소결한 후, UV와 마스크를 이용하여 필요한 형태의 패턴 노광 과정을 수행한 다음, 이를 현상하여 전자방출소자가 형성될 위치에 패턴에 의해 전자방출 소자 성장부(131)를 형성한다.
- <18> 다음에, 도1c는 도1b에 도시된 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 $^{\circ}\text{C}$ 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 레지스트는 촉매금속과 반응하게 된다. 이때, 상기 기판 열처리 조건은 600 $^{\circ}\text{C}$ 에서 30분간 용융과정을 실시하는 것이 적당하다.
- <19> 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.
- <20> 이때, 상기 감광성 레지스트층을 형성하기 위한 레지스트로는 무기 레지스트, 유기 레지스트 및 유,무기 혼합형 레지스트, 또는 감광형 유리페이스트 중 어느 하나를 사용한다.
- <21> 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.
- <22> 상기 탄소 나노튜브는 약 150 내지 800 $^{\circ}\text{C}$ 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 공급하여 형성한다. 그 한 실시예로서 상부전극을 0V, 하부전극을 -600V 로 고정하고, 투과제어전극의 전압을 +300V 로 공급하면서, 아세틸렌 30sccm 및 암모니아 70sccm 를 동시에 공급한다.
- <23> 상기와 같이 플라즈마 화학기상증착(PECVD) 장치의 증착실 내로 공급된 메탄, 아세틸렌, 에틸렌, 프로필렌 또는 프로판과 같은 탄화수소 기체는 기체 상태에서 탄소 유닛($\text{C}=\text{C}$ 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 뭉뚱한 경우에는 탄소 나노튜브의 말단 또한 원형 또는 뭉뚱한 형태로 형성되고, 촉매 금속 입자의 말단이 뾰족한 경우에는 탄소 나노튜브의 말단 또한 뾰족하게 형성된다. 이때, 특정한 기판을 사용하지 않고 촉매 금속층과 감광성 레지스트를 열처리하여 전자 방출 소자 성장부를 형성한 후, 그 상부 전체에 전자방출 소자인 탄소 나노튜브를 형성할 수도 있다.
- <24> 상술한 바와 같은 실시예로 제조된 탄소 나노 튜브를 에미터로 갖는 필드 에미터의 제조방법 이외에도 기판 상부에 직접 탄소 나노튜브를 성장시켜 에미터로 사용하는 필드 에미터, 기판 상부에 스크린 프린팅, 잉크젯, 오프셋, 그라비아 등의 방법으로 탄소나노튜브 페이스트(paste)를 에미터로 형성한 필드 에미터 등 다양한 방법으

로 제조된 탄소 나노튜브를 에미터로 갖는 필드 에미터에 적용된다.

- <25> 본 발명은 상술한 바와 같이 제조된 탄소 나노튜브를 에미터로 갖는 필드 에미터의 전자방출 특성을 향상시키기 위하여 불산 처리(HF Treatment)를 실시한다.
- <26> 상기 불산 처리를 실시하는 방법은 탄소 나노튜브를 에미터로 갖는 필드 에미터 전체를 불산용액에 일정한 시간 동안 함침시킨다. 다음에, 상기 일정한 시간동안 불산용액에 함침된 필드 에미터를 꺼내어 건조시킴으로써 불산 처리된 필드 에미터를 제조하게 된다. 이때, 상기 불산용액의 농도는 10 내지 50%를 사용하며, 바람직하게는 49% 농도를 갖는 불산용액을 사용한다. 또한, 상기 불산용액에 필드 에미터를 함침하는 시간은 10 내지 40초 정도로 하며, 가장 바람직하게는 20초 동안 함침시킨다.
- <27> 도2는 상기 탄소 나노튜브를 에미터로 갖는 필드 에미터를 49%의 불산용액에 처리하기 전과 불산 처리를 시간별로 실시한 각각의 필드 에미터에 인가되는 전기장의 변화에 따른 전자방출 특성을 나타낸 것으로, $9V/\mu m$ 의 전기장(Electric field)을 약 15초간 인가하였을 경우 $1cm^2$ 당 방출되는 전자의 밀도가 불산처리전에는 약 $19\mu A$ 이었으나, 불산 처리후에는 $306\mu A$ 로 향상되었다.
- <28> 다음에, 도3은 탄소 나노튜브를 갖는 필드 에미터를 49%의 불산용액에 처리하는 시간과 인가되는 전기장에 따라 변화되는 전자방출 특성을 나타낸 것으로, 불산 처리 시간이 증가함에 따라 20초까지는 전자밀도가 증가하나, 20초 이후에는 전자밀도가 점차 감소함을 알 수 있다. 즉, 불산처리 시간이 20초를 기준으로 이전에는 전자방출 특성이 점차 향상되지만, 20초를 넘기는 경우에는 전자방출 특성이 점차 감소함을 알 수 있다.
- <29> 다음에 도4는 본 발명에 따른 탄소 나노튜브를 에미터로 갖는 필드 에미터를 불산처리하기 전에 불산 처리과정에서 기판에 단단히 고착되지 못한 에미터(150)가 떨어져 나가는 현상을 방지하기 위하여 포토레지스트층(200)을 형성하여 에미터의 하단을 고정시킨 상태를 나타낸 것이다. 상기과 같이 포토레지스트층(200)으로 에미터(150) 하단이 함침되도록 형성할 경우에는 불산 처리를 실시하더라도 기판(100) 또는 캐소드 전극(110)에 약하게 고착된 필드 에미터가 불산처리과정에서 떨어져 나가는 것을 방지할 수 있다. 이때, 상기 형성되는 포토레지스트층(200)의 두께가 너무 얇을 경우에는 그 역할을 다하지 못하고, 너무 두꺼울 경우에는 노출된 에미터(150)의 크기가 작아 전자방출 특성의 향상을 저해하므로 $1\sim 3\mu m$ 로 하는 것이 바람직하다.
- <30> 다만, 상기과 같이 에미터의 일부분이 함침되도록 포토레지스트를 형성한 후 불산처리를 실시할 경우에는 도5에 도시된 바와 같이 불산처리를 하지 않은 필드 에미터보다는 향상된 전자밀도가 높게 나타나지만, 포토레지스트를 형성하지 않고 불산처리를 실시한 필드 에미터의 전자밀도보다는 낮게 나타난다.
- <31> 또한, 상기과 같이 포토레지스트층(200)을 형성하고 불산 처리를 실시한 후, 상기 포토레지스트층(200)을 제거할 수도 있다.
- <32> 상술한 바와 같이 본 발명은 탄소나노튜브를 에미터로 갖는 필드 에미터를 일정한 농도의 불산용액에 일정 시간 동안 함침시키는 불산처리를 실시함으로써 불산처리를 하지 않은 필드 에미터에 비해 높은 전자방출 특성을 나타낸다.
- <33>
- <34> 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.

도면의 간단한 설명

- <35> 도1a 내지 도1d는 탄소 나노 튜브를 에미터로 갖는 필드 에미터 제조방법의 한 실시예를 순차적으로 나타낸 도면.
- <36> 도2는 탄소 나노 튜브를 에미터로 갖는 필드 에미터의 불산처리 시간에 따른 전계-전류밀도를 특성을 나타낸 그래프.
- <37> 도3은 탄소 나노 튜브를 에미터로 갖는 필드 에미터의 불산 처리시간에 따른 각각의 전계에서의 전자방출 특성을 나타낸 그래프.
- <38> 도4는 본 발명에 따라 탄소 나노 튜브를 에미터로 갖는 필드 에미터를 불산처리하기 전에 포토레지스트층을 더

형성한 것을 나타낸 도면.

<39> 도5는 본 발명에 따른 필드 에미터에 에미터의 일부분이 노출되도록 포토레지스트층을 형성하고 불산 처리한 필드 에미터의 전자방출 특성과, 포토레지스트층을 형성하지 않고 불산처리한 필드 에미터의 전자방출 특성을 비교한 그래프.

<40> <도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명>

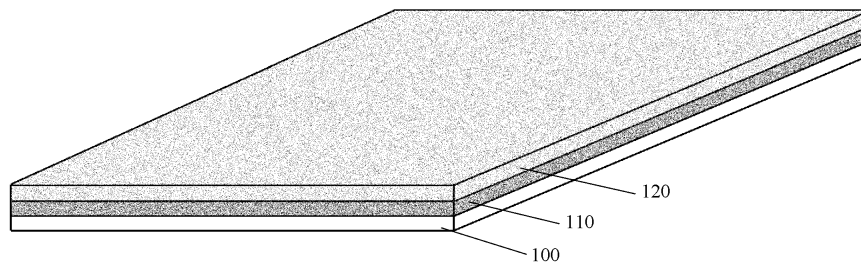
<41> 100 : 하부기판 110 : 캐소드 전극

<42> 120 : 촉매 금속층 130 : 감광성 레지스트층

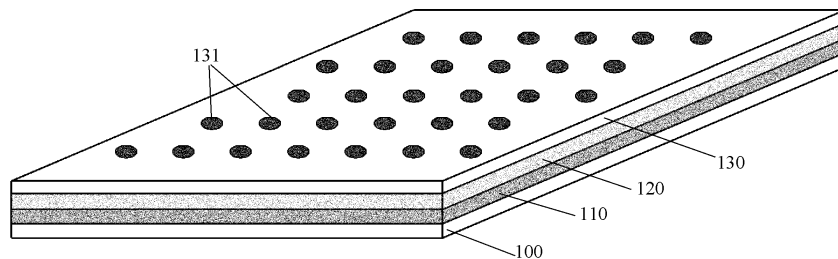
<43> 131 : 전자방출 소자 성장부 140 : 전자방출 소자(탄소나노튜브)

도면

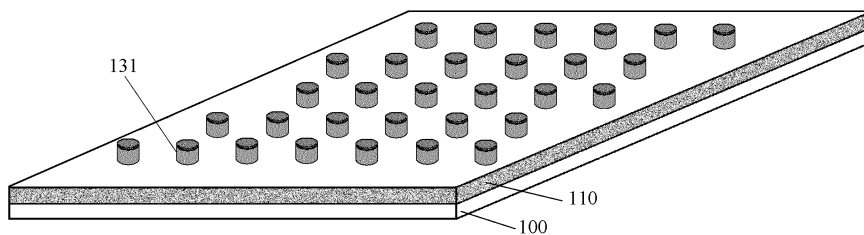
도면1a



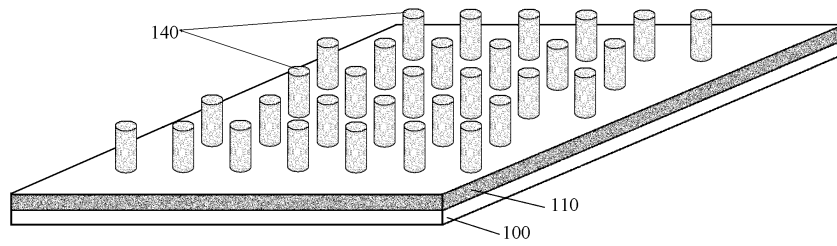
도면1b



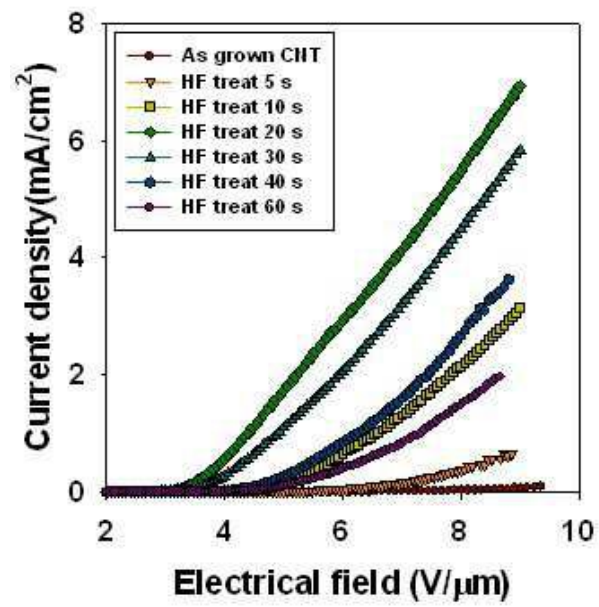
도면1c



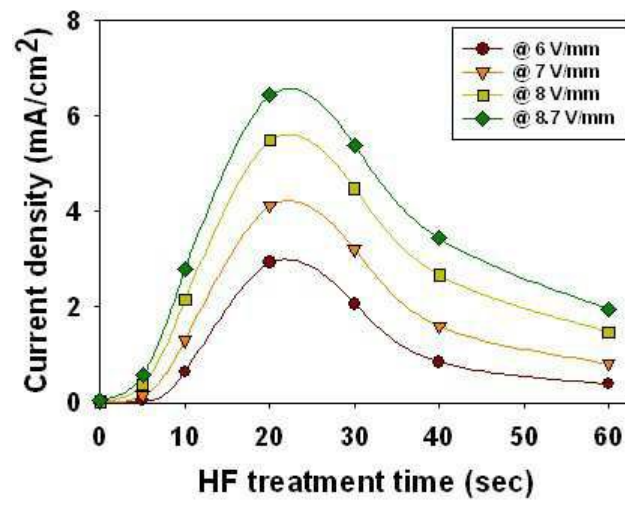
도면1d



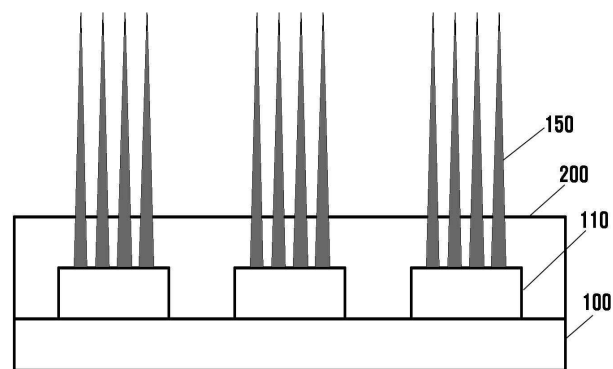
도면2



도면3



도면4



도면5

