

탄소계 박막의 표면 처리에 의한 전계전자방출 특성의 개선

Improvement of field emission character by surface treatment of carbon thin film

류정탁*, K.-Y. Lee**, S.-I. Honda**, M. Katayama**, 김연보*, and K. Oura**
(Jeong-Tak Ryu*, K.-Y. Lee**, S.-I. Honda**, M. Katayama**, Yeon-Bo. Kim*, and K. Oura**)

Abstract

The electron field emission properties of amorphous carbon (a-C) films deposited using a RF magnetron sputtering system have been improved by introducing a simple method of argon plasma treatment at room temperature. Surface morphologies and structural properties of the a-C films were investigated by scanning electron microscopy and Raman spectroscopy, respectively. Structural properties and surface morphologies of the a-C films were changed by argon plasma treatment. The emission properties improved with the plasma treatment.

Key Words : amorphous carbon, Plasma treatment, scanning electron microscopy, Raman spectroscopy

1. 서 론¹⁾

최근 전계전자방출 재료로서 가장 많은 관심을 모으고 있는 것이 탄소계 박막들이다. 탄소계 박막에는 다이아몬드, 흑연, 비정질 탄소 박막, 다이아몬드상 탄소 박막, 탄소나노튜브가 있다. 이들 재료들은 물리적, 화학적, 기계적으로 매우 우수한 특성을 가지고 있다. 이들 재료 중에서 비정질 탄소계 박막은 다른 탄소계 박막에 비하여 비교적 저온에서도 제작이 가능하다. 이러한 이유로 인하여 비정질 탄소계 박막은 실용적인 면과 경제적인 관점에서 매우 유리하다고 생각된다.

비정질 탄소계 박막을 이용한 전자소자로는 박막 트랜지스터[1,2]와 SAW(surface acoustic wave) 디바이스[3] 등의 전자디바이스들이 있다.

그리고 최근에는 낮은 일함수 특성을 이용한 평판 디스플레이용 전계전자방출 재료로서도 관심을 모으고 있다. 비록 탄소나노튜브에 비하여 전계방출 효율은 떨어지나 합성온도가 매우 낮으므로 현재의 반도체 공정을 이용한다면 저가의 진공 마이크로 일렉트로닉스 소자 생산이 가능하리라 사료된다.

한편 비정질 탄소계 박막의 표면 형태 및 박막의 화학적 결합상태에 대한 특성들은 이들 박막의 전자 디바이스 응용 면에서 매우 중요하다. 비정질 탄소계 박막의 이러한 특성들은 박막의 제작 방법과 제작조건 그리고 표면 처리에 따라 매우 다르게 나타난다.

본 연구에서는 a-C 박막의 전계전자방출 특성에 대한 박막 표면 처리의 영향에 관하여 연구되었다. a-C 박막은 RF 마그네트론 스퍼터링 방법으로 제작되었으며, 표면 처리는 Ar 가스를 이용한 플라즈마를 사용하였다.

* : 대구대학교 정보통신공학부
(경북 경산시 진량읍 내리리 15번지,
Fax: 053-850-6619
E-mail : jryu@taegu.ac.kr)

** : 일본 Osaka University

2. 실험 방법

a-C 박막은 RF 마그네트론 스퍼터링 시스템 (ULVAC MUE-ECO-HC)을 사용하여 제작되었다 [4]. 기판으로는 3.5 Ωcm의 저항률을 가진 n-type Si(100)기판을 사용하였다.

박막을 증착하기 전 기판에 있는 자연 산화막을 제거하기 위해 HF 용액 처리를 한 후 아세톤, 메탄올, 증류수에서 초음파 세척기를 사용하여 표면을 세정하였다. 그 후 기판을 건조시켜 스퍼터링 시스템 내부에 장착하였다. 스퍼터링 장비는 turbo molecular pump를 사용하여 5×10^{-7} Torr 이하로 초기 진공 상태를 만든 다음 Ar 가스를 반응실 내로 주입시켜 가스압을 1×10^{-2} Torr가 되도록 하고 RF 전력을 공급하여 플라즈마를 발생시켰다. 그리고 타겟의 표면에 있는 불순물의 영향을 제거하기 위해 약 5min 정도의 pre-sputtering을 행한 후 본격적으로 박막을 증착하였다. 증착된 a-C박막의 두께는 100nm 이었다.

본 실험을 위한 a-C 박막의 증착 조건은 표 1과 같다.

표 1. a-C 박막의 증착조건.

Table 1. Conditions for a-C thin film growth

RF power (W)	100W
base pressure(Torr)	$2 - 5 \times 10^{-7}$ Torr
sputtering pressure(Torr)	1×10^{-2} Torr
plasma gas	Ar gas
target	99.999% graphite
substrate	P-doped n-type Si(100)
substrate temperature	RT
substrate-target distance	140 mm
deposition time	180 min

플라즈마 처리에 사용된 장비의 초기 진공도는 5×10^{-5} Torr이었으며, 플라즈마 처리는 Ar 가스를 이용하여 6×10^{-2} Torr의 진공 중에서 25 W의 파워로 15분, 45분 75분간 실온에서 각각 행해졌다.

전계방출 측정은 다이오드 방식으로 8×10^{-10} Torr 이하의 초고진공 안에서 측정하였다. 증착된 a-C 박막의 표면 morphology, 결정성, 결합형태는 주사형전자현미경(scanning electron microscopy:SEM)과 Raman spectroscopy로 관찰되었다. 더욱 자세한 전계방출 특성의 측정방법과 SEM, Raman spectroscopy 관찰 방법은 이전에 보고된 논문에 잘 기술되어 있다 [5].

3. 결과 및 고찰

그림 1은 Ar 플라즈마에 의해 처리된 a-C 박막의 SEM 분석 결과를 보인다. 플라즈마 처리 시간에 따라 박막의 표면 형태는 매우 다르게 나타난다. 그림 1(a)는 15분 동안 플라즈마 처리 후의 표면 형태이며, 그림 1(b)는 45분 동안 플라즈마 처리한 표면 형태이다. 매우 발견하기 어려우나 플라즈마 처리에 의하여 아주 미세한 입자들이 박막 표면에 형성됨이 관측되었다. 한편 75분간 Ar 플라즈마 처리한 박막 표면은 플라즈마 처리

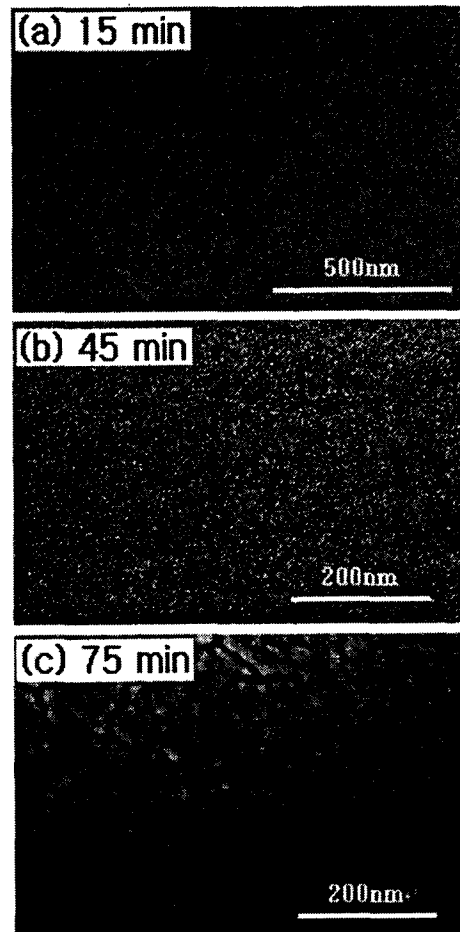


그림 1. 플라즈마 처리 시간의 변화에 따른 SEM 관측 결과 : (a) 15 min, (b) 45 min, and (c) 75min.

Fig. 1. SEM images of a-C films treated with argon plasma for (a) 15 min, (b) 45 min, and (c) 75min.

전의 박막 표면과 매우 상이하게 다르게 나타났다. 박막의 표면은 매우 거친 형태를 나타내고 있다. 이것은 마치 Ar 플라즈마에 의하여 박막이 부분적으로 에칭 될 때 동시에 Ar 이온이 박막 중에 주입되어 박막들이 서로 결합이 파괴되므로 형성되었으리라 생각된다. 또한 박막은 Ar 이온의 주입에 의하여 박막상호간에 stress를 일으키므로 박막이 여러 형태로 갈라지게 되었으리라 사료된다.

플라즈마 처리에 의한 박막 표면 근방의 화학적 결합 형태 변화들을 관측하기 위하여 Raman 스펙트럼 분석을 하였다. 그림 2는 15분, 45분, 75분간 Ar 플라즈마 처리후의 a-C 박막의 Raman 스펙트럼 결과이다. 탄소계 박막의 라만 스펙트럼에서 다이아몬드 상의 경우에는 1332 cm^{-1} 에서 피크가 매우 강하게 나타나며, 단결정 그래파이트(single crystal graphite)인 경우에는 1580 cm^{-1} 부근에서 단일 피크가 강하게 나타난다 [6].

그림 2(a)는 15분간 Ar 플라즈마 처리후의 스펙트럼을 보이고 있다. 1100 cm^{-1} 에서부터 1700 cm^{-1} 에 이르기까지 넓은 분포를 보이고 있다. 이들 스펙트럼은 1580 cm^{-1} 를 중심으로 하는 넓은 피크(G)와 1350 cm^{-1} 부근을 중심으로 하는 피크(D)의 두 개의 피크로 분리할 수 있다. 이 결과는 플라즈마 처리 전에 a-C 박막에서 분석된 결과와 유사하

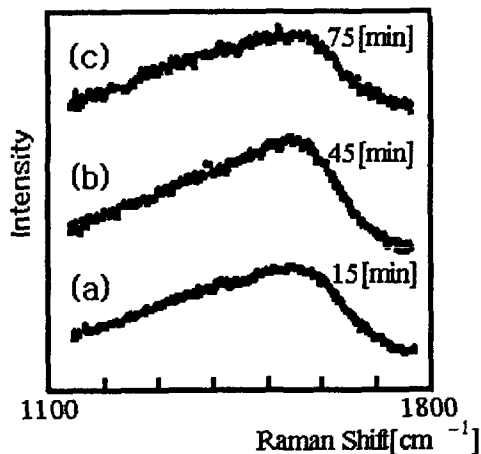


그림 2. Ar 플라즈마 처리 후의 Raman 스펙트럼 (a) 15분간, (b) 45분간, (c) 75분간

Fig. 2. Raman spectra of amorphous carbon thin films treated with argon plasma for (a) 15 min, (b) 45 min, and (c) 75min.

다 [5]. Ar 플라즈마 처리 시간에 따라 G-band의 위치가 약간 바깥쪽으로 이동하다가 다시 안쪽으로 이동했다. 이것은 Ar 플라즈마 처리에 의하여 박막 표면 근방의 화학적 결합 형태가 미세하게 변화되었음을 시사한다. Hart는 플라즈마 처리 전 박막들의 표면에는 sp^2 결합층이 우선적으로 분포하나, 플라즈마 처리에 의하여 sp^2 결합층이 에칭되어 sp^3 결합층이 점차 늘어났다고 보고하였다 [7]. 이에 관하여서는 더욱 자세한 Raman 스펙트럼 분석이 필요하다.

그림 3은 Ar 플라즈마 처리된 a-C 박막에 대한 전계전자방출특성과 Fowler-Nordheim (FN) 특성 변화를 보인다. 플라즈마 처리 전후의 비교를 위하여 플라즈마 처리 전의 전계전자방출특성도 함께 보여진다. Ar 플라즈마 처리 시간에 따라 전계전

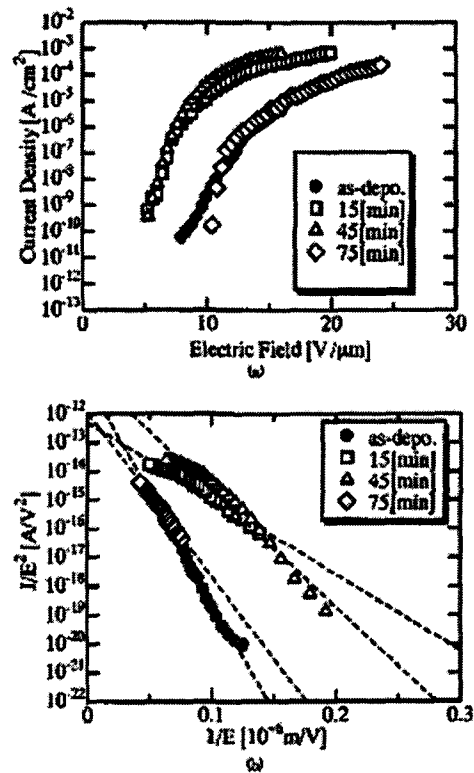


그림 3. Ar 플라즈마 처리 전후의 전계전자방출 특성(a)과 Fowler-Nordheim plot.

Fig. 3. Field emission properties of the a-C films treated with argon plasma: (a) J-E plot and (b) Fowler-Nordheim plot.

자방출 특성은 큰 변화를 보인다. 15분과 45분 동안 Ar 플라즈마 처리된 a-C 박막의 경우 전계전자방출 특성은 크게 향상되었으나, 75분간 Ar 플라즈마 처리된 a-C 박막에 대하여서는 거의 변화를 일으키지 않았다. 10^{-6} A/cm²의 전류밀도를 얻기 위해 필요한 전계값은 플라즈마 처리 전의 박막의 경우에 대하여서는 약 14 V/um인 반면 15분과 45분간 Ar 플라즈마 처리된 박막의 경우에는 약 7 V/um의 전계만이 필요하다.

Ar 플라즈마 처리 전후의 a-C 박막들에 대해 분석된 FN plot의 기울기는 거의 직선적이며, 이것은 전계방출에 대한 FN 관계를 잘 따르고 있음을 나타낸다 [8].

한편, 75분간 플라즈마 처리한 박막은 매우 거친 표면을 나타냄에도 불구하고 전계전자방출특성이 개선되지 않았다. 이것은 박막이 Ar 플라즈마에 의해 임계 두께 이상으로 에칭 되었기 때문이라 생각된다. 사실 박막의 두께는 전계전자방출특성에 매우 큰 영향을 준다.

4. 결 론

본 연구에서는 RF스퍼터링에 의해 제작된 a-C박막의 표면처리에 의한 전계전자방출 특성 개선에 관하여 연구되었다. 표면처리는 Ar 가스를 이용한 플라즈마 처리를 사용하였으며, 전계전자방출 특성은 Ar 플라즈마 처리에 의해 큰 영향을 받으며, 또한 플라즈마 처리 시간에도 크게 의존했다.

감사의 글

이 논문은 2001년 과학재단의 공모과제 연구비에 의하여 연구되었음.
KOSEF(2001-2-30200-002-2).

참고 문헌

[1] A.J. Tessmer, L.S. Plano, and D.L. Dreifus, "Polycrystalline diamond field-effect transistors", *Diamond and Related Material*, 1, p. 89 (1992).
[2] A.J. Tessmer, L.S. Plano, and D.L. Dreifus, "High-temperature operation of polycrystalline diamond field-effect

transistor", *IEEE Electron Device Letters*, 14, p. 66 (1993).
[3] S. Shikata, H. Nakahata, A. Hachi해 and N. Fujimoto, "High frequency band-pass filter using polycrystalline diamond", *Diamond and Related Material*, 2, pp. 1197-1202, (1993).
[4] M. Watamori, M. Isono, K. Chihara, S. Honda, and K. Oura, *Proceedings of the 4th International Symposium on Sputtering and Plasma Process (ISSP'97)*, "Oxygen content of PZT films fabricated by reactive sputtering", pp. 197-202, 1997.
[5] Y.B. Kim, J.T. Ryu, and K. Oura, "Field Electron Emission from Amorphous Carbon Thin Film Grown Using RF Magnetron Sputtering Method", *KIEEME Vol. 14*, No. 3, pp. 234-240, 2001.
[6] R.O. Dillon, J.A. Woollam, and V. Katkanant, "Using of Raman scattering to investigate disorder and crystallite formation in as-deposition and annealed carbon films", *Phys. Rev. B*29, pp. 3482-3489, (1984).
[7] A. Hart, B. S. Satyanarayana, W. I. Milne, and J. Robertson. *Appl. Phys. Lett.* Vol. 74, No. 11, pp. 1594-1596, 1999.
[8] A. Van der zeil. *Solid State Physical Electronics*, Prentice-Hall, Englewood Cliff, p. 144. 1968.