

다층구조 유사다이아몬드 박막의 전계방출 특성 연구

Field Emission Characteristics of Multi-layered Diamond-Like Carbon films

김 종 탁
(Chong-Tak Kim)

Abstract

We have studied the field emission characteristics of multi-layered diamond-like-carbon (DLC) films deposited by vertical electrodes type plasma enhanced chemical vapor deposition with CH₄ and H₂ mixture. We deposited a thin layer of DLC on the p⁺-Si substrate and then turned off plasma before another deposition of a new DLC layer. The thickness and the number of DLC layers are varied. The emission characteristics of multi-layered DLC films were compared with conventional one. The multi-layered DLC film shows higher emission current than conventional one.

Keywords(중요용어) : field emission(전계 방출), multi-layered(다층), emission current(방출 전류)

1. 서 론

전계방출 디스플레이는 다른 디스플레이 소자, 즉 TFT-LCD(Thin Film Transistor Liquid Crystal Display)에 비해 높은 전기광학적 전환 효율과 낮은 생산단가, 높은 내환경성 그리고 광 시야각을 갖는 장점을 가지고 있기 때문에 차세대 디스플레이로 많은 관심을 끌고 있다¹⁾.

이러한 전계방출 디스플레이는 음극재료로 금속이나 Si 팁을 주로 사용하여 3극(triode type)형태를 갖는 구조가 많이 연구되어져 왔다. 그러나 제작 공정의 복잡성과 대면적 응용성 등의 문제로 유사다이아몬드(diamond-like carbon : DLC), 다결정 다이아몬드 박막 혹은 탄소 나노튜브 등을 이용한 다이오드 타입의 연구도 많이 진행되고 있다.

유사다이아몬드(diamond-like carbon) 박막은 그 물질의 특성상 매우 큰 단단함(hardness)과 큰 열전도도(thermal conductivity) 그리고 화학적 불활성(inertness)등의 특성 때문에 전계방출 소자로서 각광을 받고 있는 물질이다²⁻³⁾.

본 연구에서는 수직전극형 (vertical electrodes type) 플라즈마 화학기상증착법을 이용하여 다층구조의 유사다이아몬드 박막(multi-layered DLC films)을 제작하였으며, 전계방출 특성을 알아보았다.

2. 실험 방법

본 연구에서는 이미 앞에서 보고한 바와 같이⁴⁾ rf(radio frequency)전력을 이용한 수직전극형 플라즈마 화학기상증착법(plasma enhanced chemical vapor deposition)으로 유사다이아몬드를 제작하였다. 증착 전 반응 챔버(chamber)의 진공도는 diffusion pump를 이용하여 10⁻⁶ torr로 유지하였으며 증착중의 압력은 pumping 비율을 조정하여 200 mtorr로 고정하였다. 유사다이아몬드 박막은

*상지영서대학(구:상지대학교병설전문대학) 전자과

연락처: 강원도 원주시 우산동 660번지

E-mail: ctkim@youngseo.ac.kr

2000년 1월 25일 접수, 2000년 3월 22일 심사완료

CH₄/H₂ 혼합가스를 사용하여 제작하였으며 시료 제작시 기판으로 Cornig 7059 glass와 p⁺-Si wafer를 사용하였다. 증착이 진행되는 동안에는 냉각장치를 이용하여 기판의 온도를 상온으로 유지하였다.

증착이 진행되는 동안 CH₄은 10 sccm으로 고정하였으며 H₂량을 0 ~ 12 sccm으로 변화시켜가며 증착하였다. 시료기판이 위치한 cathode와 접지된 anode간의 거리는 8 cm로 하였으며 기판에 인가되는 rf 전력은 100W로 고정하였다. 시료기판은 rf를 인가하는 cathode위에 위치하여 플라즈마로 인하여 발생하는 자체전계(self-bias)를 최대한 이용할 수 있도록 하였다. 이때 측정된 자체전계는 -120V이었다. DLC 박막을 형성하는 데는 플라즈마내의 radical 이온(C₂H₅⁺, CH₃⁺)들의 역할이 중요하다⁵⁾. 이온들의 역할이 강조되고 있는 것은 이온들이 주로 그래파이트 상인 sp² 상태로 결합되어 있는 표면을 뚫고 들어가 박막내부에서 sp³ 결합을 해야하기 때문인 것으로 알려져 있다. DLC 박막의 표면은 주로 sp² 상태 이루어져 있으며, 이러한 sp²층을 뚫을 수 있는 충분한 에너지를 가지고 있는 이온만이 sp³ 결합에 기여하게 되는 것이다⁵⁾. 이러한 면에서 PECVD의 자체전계의 역할은 매우 중요하며, 또한 이온이 아닌 라디칼이 표면에서 sp²결합을 하는 것을 최소한으로 억제할 수 있는 수직전극형 플라즈마 화학기상증착법은 DLC박막의 형성에 매우 유리하다.

다층구조의 유사다이아몬드 박막의 제작은 각 층의 불연속적인 증착을 통하여 이루어졌다. 먼저 한 층의 얇은 유사다이아몬드 박막을 증착한 후, 플라즈마를 끄고 반응로 내부의 잔류가스를 완전히 제거한 후, 다시 새로운 층의 유사다이아몬드 박막을 이전에 증착된 층 위에 증착하였다. 이렇게 증착된 유사다이아몬드 박막은 sp² 결합이 상대적으로 많은 계면 부분과 sp³ 결합이 많은 bulk부분이 반복적으로 형성되는 다층구조의 박막을 형성하게 된다.

유리 기판 위에 제작된 시료는 유사다이아몬드 박막의 광 흡수계수의 측정과 광학적 밴드갭의 계산에 사용되었으며, Si 위에 제작된 시료는 박막내의 수소량 측정과 전계방출 특성 분석에 이용되었다. 유사다이아몬드 박막의 광 흡수계수(optical absorption coefficient)는 Perkin-Elmer UV-VIS-IR 스펙트로미터에 의해 측정하였고, Tauc 관계식으로부터 광학적 밴드갭(optical band gap)을 계산하였다⁶⁾. 본 연구에서 제작된 다층구조의 유사다이아몬드 박막의 전계방출 전류는 10⁻⁷ Torr의 진공도에서 Keithly 248 high voltage supply와 Keithly 617

electrometer로 측정하였다.

3. 실험 결과 및 토의

그림 1은 수소 유량비에 따른 박막내의 수소량을 나타낸 그래프이다. 박막내의 수소량은 FTIR을 이용하여 정성적으로 측정하였다. 수소 분압이 증가함에 따라서 처음에는 박막내의 수소량이 급격히 감소하다가 일정해지는 것을 볼 수 있다. DLC 박막내의 수소는 일반적으로 sp² 결합을 억제하고 sp³ 결합을 증가시키는 것으로 알려져 있다. 그러나 박막내에 수소의 양이 많아지면 수소에 의한 sp³ 결합이 증가하여 박막을 약하게 만드는 역할을 한다. 그러므로 박막내의 sp³ 결합을 최대화하며 박막의 단단함을 유지할 수 있는 수소 분압을 찾는 것은 매우 중요하다. 본 연구에서는 수소 유량이 6 sccm인 경우, 즉 수소와 메탄의 비가 1:2 일 경우 가장 우수한 특성의 유사다이아몬드 박막을 얻을 수 있었다.

그림 2는 유사다이아몬드 박막의 Tauc 관계식에서 얻은 광학적 밴드갭(E_g^{opt})을 나타내고 있다. 증착된 DLC 박막의 광학적 밴드갭은 2.3 eV 정도로 측정되었으며 수소의 양이 줄어들어 따라서 감소하는 경향을 나타내었다. 이것은 박막내의 그래파이트 상이 증가하기 때문인 것으로 여겨진다.

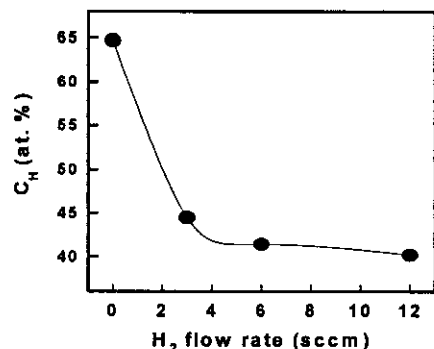


그림 1. CH₄/H₂ 가스유량비에 따른 수소함량
Fig. 1. The hydrogen content as a function of hydrogen flow rate.

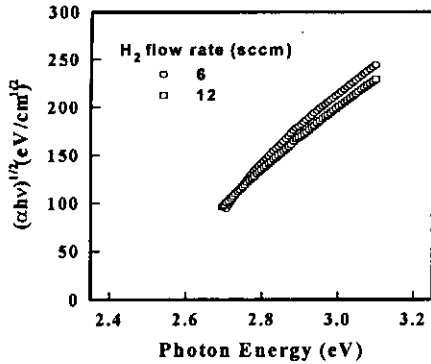


그림 2. H_2 가스유량비에 따른 광학적 밴드 갭
 Fig. 2. Optical band gap with different hydrogen flow rate.

그림 3은 수직전극형 플라즈마 화학기상증착법을 이용하여 제작한 다층구조를 갖는 DLC 박막의 전계방출 특성을 나타낸 그래프이다. 다층구조를 가지는 DLC 박막은 단 층의 박막에 비하여 우수한 전계방출 특성을 나타내었다. 10 nm의 DLC층을 5회 증착한 박막의 경우 문턱 전압은 $9.2 \text{ V}/\mu\text{m}$ 로 나타났으며, $10.5 \text{ V}/\mu\text{m}$ 의 전계에서 약 $50 \mu\text{A}$ 정도의 전류가 흘렀다. 다층구조의 DLC 박막에 있어서 방출 전류는 5회 증착시까지는 점점 증가하였으나, 이후 층의 수가 증가함에 따라서 감소하는 경향을 나타내었다. 이것은 박막 증착시 박막의 표면 쪽에는 sp^2 상이 주로 존재하고, 박막의 bulk 영역에는 sp^3 상이 주로 존재하는 박막의 특성 때문인 것으로 여겨진다.

즉 sp^2 가 주를 이루는 층과 sp^3 가 주를 이루는 층이 반복적으로 형성되어 전계방출을 용이하게 하는 것으로 생각된다. 박막내의 sp^2 층은 박막의 전기 전도도를 증가시켜 방출 전류를 증가시킬 수 있으나, 반대로 박막의 일함수를 증가시켜 오히려 전계방출을 방해하는 방향으로 작용할 수도 있다. 즉, 다층구조의 DLC 박막에 있어서 층의 수와 두께는 전계방출에 중요한 변수로 작용한다.

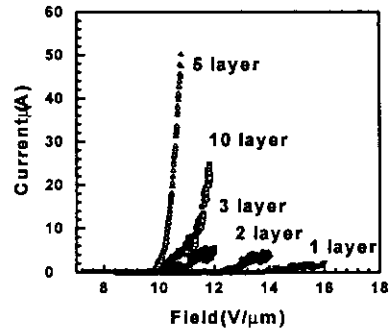


그림 3. 다층구조를 가진 DLC 박막의 층수에 따른 전계방출 특성(layer thickness:10nm)
 Fig. 3. Field emission characteristics of multi-layered DLC film with various layers(layer thickness: 10nm).

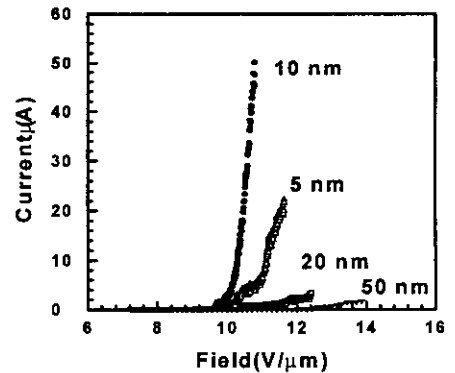


그림 4. 다층구조를 가진 유사다이아몬드 박막의 층 두께에 따른 전계방출 특성
 Fig. 4. Field emission characteristics of multi-layered DLC film with various layer thickness.

유사다이아몬드 박막을 비롯한 카본 박막에 있어서 sp^2 결합과 sp^3 결합의 비율 이용하여 전계방출 특성을 설명하려는 시도는 많이 이루어 졌다⁷⁻⁸⁾. 그러나 서로 상반된 결과들이 보고되고 있으며, 아직 정확한 전계방출 이론은 제기되고 있지 않다. 유사다이아몬드 박막의 전계방출 이론은 더 많은 연구가 이루어져야 할 것이다.

그림 4는 다층구조를 갖는 DLC 박막의 층 두께에 따른 전계방출 특성을 나타낸 그래프이다. 다층구조의 DLC 박막은 층의 두께에 따라서 각기 다른 전계방출 특성을 나타내었는데 10 nm에서 가장 우수한 특성을 보여주었다.

그림 5는 다층구조를 갖는 DLC 박막의 시간에 따른 전류의 변화량을 측정된 것이다. 다층구조의 DLC 박막은 장시간에 걸쳐 안정한 전계방출 특성을 나타내고 있다.

그림 6은 방출 전류를 측정 하기전(a)과 후(b)의 AFM morphology 사진을 나타내고 있다. 전계방출 측정 전·후의 박막의 표면은 전류 방출에 의한 손상이나 기타 변화가 나타나지 않고 안정한 상태를 나타내었다.

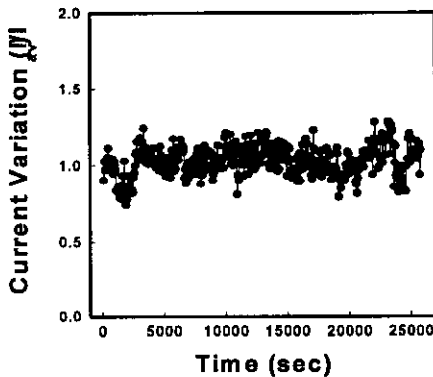


그림 5. 시간에 따른 전류 변화량 (측정 전기장 : 11 V/μm)

Fig. 5. Current variation as a function of time (Electric field : 11 V/μm).

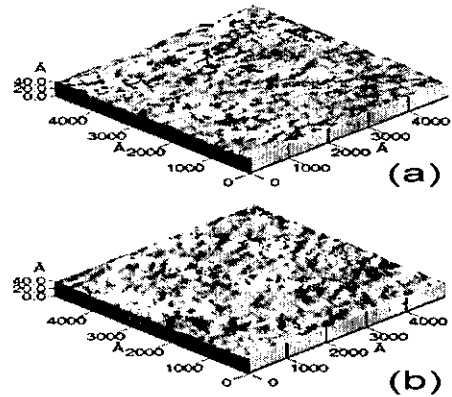


그림 6. 방출 전류를 측정 하기전(a)과 후(b)의 AFM morphology

Fig. 6. AFM morphology of before (a) and after(b) the measurement of the emission current.

4. 결 론

본 연구에서는 수직전극형 화학기상증착법을 이용하여 다층구조의 DLC 박막을 제조하였다. 수소 유량비에 따라 박막내의 수소량이 급격히 감소하다가 일정해지는 것을 볼 수 있었으며, Tauc 관계식에서 얻은 광학적 밴드갭(E_g^{opt})은 2.3 eV 정도로 측정되었으며 수소의 양이 줄어들에 따라서 감소하는 경향을 나타내었다. 이것은 박막내의 수소가 DLC 박막내에서 sp^3 결합을 하기 때문인 것으로 여겨진다. 다층구조를 가지는 DLC 박막은 단 층의 박막에 비하여 우수한 전계방출 특성을 나타내었다. 이것은 박막 중차시 sp^2 가 주를 이루는 층과 sp^3 가 주를 이루는 층이 반복적으로 형성되어 전계방출을 용이하게 하는 것으로 생각된다. 다층구조의 DLC 박막은 안정된 전계방출 특성을 나타내고 있으며, 전계방출 실험후 방출 전류나 이온에 의한 손상은 관찰할 수 없었다.

감사의 글

이 논문은 1997년 한국학술진흥재단의 공모과제 연구비에 의하여 연구되었으며 이에 감사드리며 아울러 이 논문에 많은 도움을 주신 현대전자 TFT

제품기술부 박규창 박사와 경희대학교 물리학과 정석재 선생님께서도 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

- [1]. W. Hsu, '96 International Display Workshop digest, 199 (1996).
- [2]. V. S. Veerasamy, G. A. J. Amaratunga, C. A. Davis, W. I. Milne and P. Hewitt, *Solid-State Elec.* **37**, 319 (1994).
- [3]. F. Y. Chuang, C. Y. Sun, H. F. Cheng and I. N. Lin, *Appl. Phys. Lett.*, **68**, 1666 (1996).
- [4]. C. T. Kim, "플라즈마 화학기상증착법으로 제작된 Diamond-Like Carbon 박막의 특성", *J. Korean Institute of Electrical and Electronic Material Engineers*. Vol. 11, No. 6, pp 465-471, 1998.
- [5]. N. Mutsukura, S. Z. Inoue, and Y. Machi, *J. Appl. Phys.* **72** (1), 43 (1992).
- [6]. J. Tauc, *Amorphous and Liquid Semiconductors*, Edited by J. Tauc (Plenum, London, 1974), p. 15.
- [7]. A. A. Talin, L. S. Pan, K. F. McCarty, H. J. Doerr and R. F. Bunshah, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 3842 (1996).
- [8]. B. S. Satyanarayana, A. Hart, W. I. Milne and J. Robertson, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 1430 (1997).