

PECVD에 의해 작성된 탄소계 박막의 전계전자방출특성에 대한 증착온도 의존성에 관한 연구

류정탁† · 백양규* · M. Katayama* · 이형주** · K. Oura*

대구대학교 공과대학 정보통신공학부

*일본오사카대학교 공학부 전자공학과

**안동대학교 공과대학 전자정보산업학부 전자공학전공

(논문접수일 : 2002년 10월 4일)

Effect of deposition temperature on field emission property of carbon thin film grown by PECVD

Jeong-Tak Ryu†, Yang-Gyu Baek*, M. Katayama*, Hyung-Joo Lee**, and Kenjiro Oura**

Department of Computer and Communication Engineering Taegu University,

15 Naeri, Jinryang, Kyungsan, Kyungpook, 712-714, Korea

**Department of Electronic Engineering, Faculty of Engineering, Osaka University,*

2-1 Yamadaoka, Suita, Osaka 565-0871, Japan

***Department of Electronic Engineering, Faculty of Engineering, Andong University,*

(Received October 4, 2002)

요 약

본 논문에서는 혼합가스 없이 메탄가스만을 사용하여 RF PECVD 방법으로 성장시킨 a-C 박막의 전계전자방출특성을 조사하였다. 또한 본 논문은 박막의 표면형태와 결정들의 결합구조가 어떻게 전계전자방출에 영향을 미치는가에 관하여 보고 된다. a-C 박막의 전계전자방출특성은 증착온도에 크게 의존함이 확인되었다. 실온에서 성장된 카본박막의 문턱전압은 20 V/μm이었다. 그러나 증착온도가 500°C로부터 600°C로 증가함에 따라 문턱전압은 17 V/μm에서 10 V/μm으로 감소하였으며 800°C에서는 문턱전압이 8 V/μm로 크게 개선되었다. 박막의 표면형태, 구조적인 특징과 전계전자방출특성의 관계를 조사하기 위해서 라만 스펙트럼과 주사형전자현미경 (scanning electron microscopy : SEM)을 사용하였다. 박막의 물리적, 화학적 특성은 증착온도에 매우 의존하며 이들 특성들은 전계전자방출특성에 큰 영향을 미친다는 사실을 발견했다.

주제어 : PECVD, 탄소박막, Raman 스펙트럼, FED, SEM

Abstract

Using RF plasma enhanced chemical vapor deposition, amorphous carbon films were grown in pure methane plasma. Field electron emission of these films were examined as a function of deposition temperature. It was found that the electron emission current of the sample prepared at deposition temperature above 600°C was considerably improved. The film grown at deposition temperature of 800°C had the best threshold field of 8 V/μm in this experiment. According to the results of Raman spectroscopy, growth of graphite crystallites was promoted with higher deposition temperatures. Moreover the surface morphology was abruptly changed at deposition temperature above 600°C. We discuss the field electron emission characteristics of amorphous carbon films with regard to the structural feature and surface morphology.

Key Words : PECVD, a-C thin film, Raman spectrum, FED, SEM

1. 서 론

Field emission display (FED)는 얇은 두께, 빠른 응답성, 뛰어난 선명도, 넓은 시야각 등의 이점 때문에 차세대 디스플레이로 주목받고 있다 [1]. 일반적으로 FED는 Mo, W, Si 등을 사용한 spindt tip cathode를 사용한다. 그러나 높은 일함수를 가지는 이들 spindt tip 캐소드재료로부터 전자를 방출시키기 위해서는 높은 전계를 걸어 주어야하는 불이익이 있다. 또한 이렇게 인가된 높은 전압은 spindt tip에 집중되므로 tip부분이 쉽게 노화되어 부서지게 된다. 이 문제를 해결하기 위해서 최근에는 음성전자친화력을 가지는 다이아몬드와 amorphous carbon (a-C), diamond-like-carobn (DLC), carbon nanotube (CNT) 등의 기능성 재료를 사용한다 [2-6]. 이들 기능성 재료들은 서로 공통되는 물리적, 화학적 장단점을 소유하고 있을 뿐만 아니라 각각 고유한 장단점도 소유하고 있다. 그러므로 각각의 재료들이 가지는 고유한 장단점을 발견하여 적절한 응용분야에 적용시키는 것이 중요하다. 이들 기능성 재료 중에서 특히 a-C 박막은 다른 박막에 비하여 극히 낮은 온도에서도 형성이 가능하다.

한편 탄소계 박막의 형성 방법에는 CVD법, 스퍼터링증착법, 펄스레이저증착법 등 여러 가지가 있다. 일반적으로 CVD장치를 사용하여 탄소계 박막을 형성시키는 경우에는 탄화수소가스에 희석가스로 수소가스를 넣는다. 이때 수소는 그라파이트와 아몰포스 카본성장을 억제하고 sp^3 구조를 유지하는 역할을 한다 [7,8]. 따라서 박막의 성장동안에 주입되는 수소가스량의 변화에 따라 박막의 특성이 크게 변화한다. CVD장치를 사용하여 가스 혼합비에 따른 카본 박막의 특성변화에 관한 논문이 다수 발표되어 있다 [9,10]. 예를 들어, 다이아몬드 박막은 수소가스에 0.3%~0.8%의 메탄가스를 넣어서 micro-wave CVD (MWCVD)를 이용하여 만들어진다 [9]. 한편 그라파이트 박막은 90% H_2 : 10% CH_4 의 가스 비로 형성이 가능하다 [10]. 그러나 희석가스 없이 순수한 메탄 가스로 형성된 a-C 박막의 전계전자방출특성에 대한 논문은 거의 발표되지 않았다.

이 논문에서는 RF PECVD를 사용하여 희석가스 없이 메탄가스 플라즈마안에서 a-C 박막을 성장하

였고 전계전자방출특성의 변화를 조사하였다. 또한 본 논문은 박막의 표면형태와 결정들의 결합구조가 어떻게 전계전자방출에 영향을 미치는가에 관하여 보고된다. 실온에서 성장된 카본박막의 문턱전압은 20 V/ μm 이었다. 그러나 박막성장시 증착온도의 증가와 함께 이들 문턱전압 값은 점차 감소하여 800 $^{\circ}C$ 에서는 8 V/ μm 가 되었다. 박막의 표면형태, 구조적인 특징과 전계전자방출특성의 관계를 조사하기 위해서 라만 스펙트럼과 주사형전자현미경 (scanning electron microscopy : SEM)을 사용하였다. 박막의 물리적, 화학적 특성은 증착온도에 매우 의존하며 이들 특성들은 전계전자방출특성에 큰 영향을 미친다는 사실을 발견했다.

2. 실험 방법

본 연구에서는 RF PECVD를 사용하여 a-C 박막을 증착하였다. 장비의 초기 진공도는 터보분자펌프를 이용하여 1×10^3 Pa를 유지하였다. 모든 박막의 성장에는 오직 메탄가스만을 사용하여 N형 실리콘(100)기판 위에 성장하였다. 실리콘기판은 메탄올로 세척하였고, 10 %로 희석한 HF용액으로 실리콘 기판에 부착된 자연산화물을 제거하였다. a-C박막은 증착온도(RT~800 $^{\circ}C$)를 변화시켜 가면서, 7 Pa 진공도에서 성장되었고 메탄가스의 유량은 10 sccm이었다. RF 전력은 100 W, 박막의 두께는 약 200 nm이다. 전계전자방출 측정 장치는 양극과 음극사이에 a-C 박막을 넣은 평행판 구성물 (다이오드 방식)을 이용하여 측정되었다. 양극과 음극은 ITO가 코팅된 유리를 사용하였고, 양극과 음극사이에 a-C박막을 넣고, a-C 박막 위에 직경 125 μm 의 유리 파이버로 측정거리를 조정하였다. 전계전자방출측정은 5×10^{-8} Torr의 진공도에서 측정되었다. a-C 박막의 구조적인 특성과 표면형태는 라만스펙트럼과 SEM을 사용하여 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 전계전자방출특성

그림 1은 증착온도 변화에 따른 a-C 박막의 전계

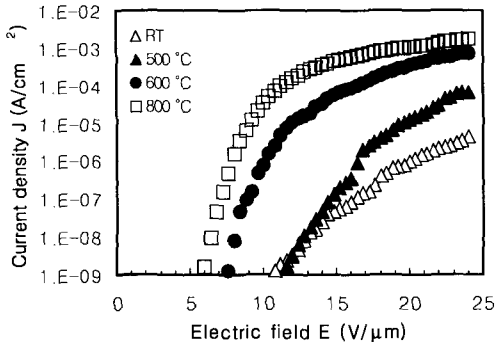


그림 1. 증착온도에 따른 전계전자방출특성의 변화.

전자방출특성을 나타낸다. 가로축은 a-C박막에 인가된 전계값을 나타내며 세로축은 이 전계에 의해 방출된 전류밀도값을 나타내고 있다. 20 V/μm의 전계를 걸어준 경우 방출전류밀도는 실온에서 9×10^7 A/cm², 500°C에서 1×10^5 A/cm², 600°C에서 4×10^4 A/cm², 800°C에서 1.0×10^3 A/cm²으로 증착온도가 증가할수록 전류방출량은 향상되었다. 특히 증착온도가 500°C로부터 600°C로 증가함에 따라 특성의 변화는 급격하게 일어났다.

이 연구에서는 전자방출에 대한 문턱전압을 1 μA/cm²의 전류밀도로 정했다. 증착온도에 따른 문턱전압값의 변화량을 그림 2(a)에 나타내었다. 또한 20 V/μm

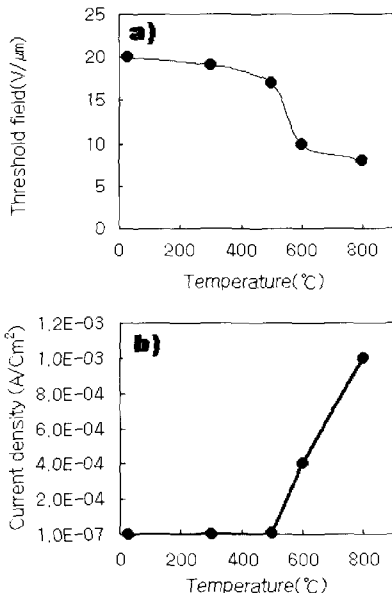


그림 2. 증착온도에 따른 문턱전압의 변화와 20 V/μm 인가 전계에 따른 방출 전류밀도의 변화.

의 전계 인가에 의해 얻어진 전류방출밀도도 역시 나타내었다. 증착온도가 500°C로부터 600°C로 증가함에 따라 문턱전압은 17 V/μm에서 10 V/μm으로 감소했다. 문턱전압은 600°C보다 높은 증착온도에서도 상당히 개선되었다. 증착온도 800°C의 문턱전압은 8 V/μm이다. 또한 20 V/μm의 인가 전계에 대한 방출 전류밀도의 양은 600°C에서 갑작스런 변화를 보인다. RF PECVD에 의해서 성장된 박막에 대한 전자방출특성연구는 여러 논문이 발표되었다. 예를 들어 메탄가스에 아르곤 혼합가스를 사용하여 성장된 a-C:H 박막의 문턱전압은 13-18 V/μm이다 [11].

3.2 표면 형상

그림 3(a), (b), (c)는 증착온도 500°C, 600°C, 800°C에서 성장된 탄소박막의 SEM 사진을 나타낸다. a-C 박막의 표면형태를 나타내는 SEM형상은 증착온도의 증가와 함께 크게 변화되었다.

본 연구에서는 실온에서부터 800°C까지 증착 온도를 변화시키며 박막을 형성하였다. 본 논문에서는 제시하지 않으나 실온에서 증착된 a-C 박막의 경우 표면에는 아무런 입자들을 발견할 수 없었다. 이에 반하여 그림 3(a)에서 나타낸 것과 같이 증착온도 500°C에서 성장된 박막의 경우에는 수많은 입자들이 표면 전체에 걸쳐서 분포되어 있다. 한편 600°C에서 증착된 박막의 표면은 또 다른 형태를 보인다 (그림 3(b)). 구불구불한 형상이 표면 전체에서 발견할 수 있으며 이들은 네트워크형태로 서로 복잡하게 연결되어 있다. 이와 같은 표면 형태는 A.N. Obraztsov et al. [12]에 의해 만들어진 그라파이트 박막의 표면 형태와 비슷하며 높은 field enhancement factor를 가진다. 미세구조의 밀도는 그림 3(b), (c)에서 보여진 것처럼 증착온도의 증가와 함께 증가되었다. 그림 4(a), (b), (c)는 증착온도 500°C, 600°C, 800°C에서 성장된 박막의 45° SEM 사진을 나타낸다. 미세구조는 수평 성장보다는 수직성장이 우선적으로 되어있다. 이 미세구조는 나노 구조를 가지고 있고 약 100 nm 크기를 가진다. 그림 4(b)는 높은 field enhancement factor를 나타내는 날카로운 종횡비를 보여준다. 그림 2에서 증착온도 500°C까지의 문턱전계값은 거의 일정하나 600°C이상에서는 상당히 개선되었다. 이것은

그림 4(a)와 (b)의 결과에서 알 수 있듯이 이 온도에서 박막 표면의 형태는 급격한 큰 변화를 일으키고 있기 때문에 사료된다. 그러므로 전류밀도 개선의 이

유로 증착온도 600°C 이상에서 높은 field enhancement factor의 결과로 생각된다.

3.3 Raman spectroscopy

그림 5는 증착온도의 변화에 따른 a-C 박막의 라만스펙트럼의 변화를 나타낸다. 모든 스펙트럼은 무질서하게 결합된 sp^2 의 존재를 나타내는 1365cm^{-1} (D-band)와 결정질 그래파이트의 존재를 나타내는 1580cm^{-1} (G-band)의 두 곳에 피크를 나타낸다 [13]. 이들 두 피크는 전형적인 a-C 박막의 라만스펙트럼을 보인다. 증착온도 600°C 이상의 라만스펙트럼에서는 1625cm^{-1} 에 새로운 피크가 존재한다. 이것은 탄소의 이중결합에 의한 것이다 [14]. 증착온도가 증가할수록 D 피크는 더욱 선명해지며 G 피크에 비하여 강도가 더욱 강하게 나타난다. 이와 같은 경향은 Dillion [15]에 의해 보고한 라만스펙트럼 결과와 유사하다. 그들은 이온 빔 스퍼터링법에 의해 성장한 박막을 950°C까지 열처리하는 과정에서 라만스펙트럼의 변화들을 관찰하였다. 이와 같은 라만스펙트럼의 결과는 박막 중에 포함된 그래파이트 결정체의 크기와 수량이 온도가 올라갈수록 늘어나고 있음을 암시한다. 또한 증착온도의 증가는 박막 중에 존재하는 탄소 결합의 흑연화 (graphitization)가 더욱 활발히 진행하여 결국 박막내의 sp^3 결합의 감소를 초래함으로써 상대적으로 sp^2 결합의 증가를 가져오게 된다. 이러한 변화는 증착온도 600°C 이상에서 더욱 두드러지게 나타난다. 위의 결과로부터,

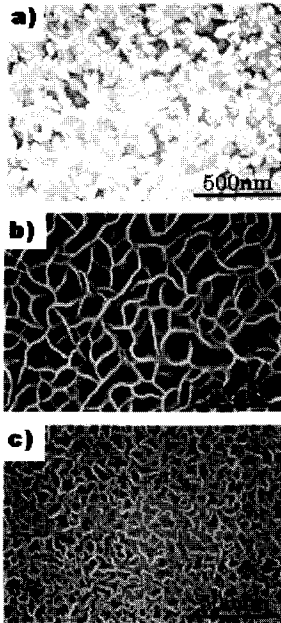


그림 3. 증착온도에 따른 탄소박막의 표면변화(SEM 관찰).

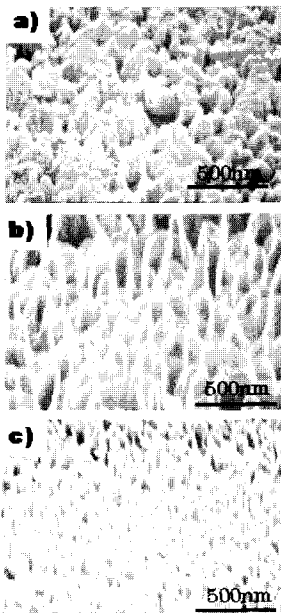


그림 4. 그림3의 시료에 대한 45°SEM 관찰.

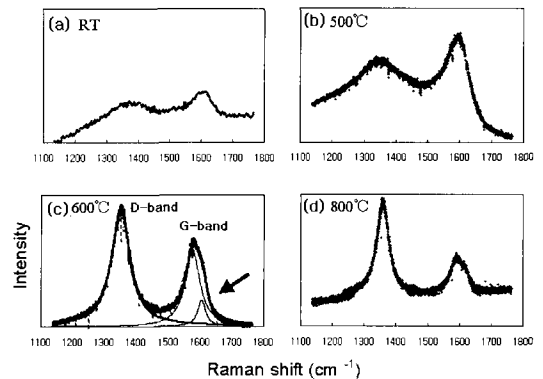


그림 5. 여러 가지 증착온도에서 성장된 탄소 박막의 라만스펙트럼.

a-C 박막의 성장시 증착온도가 증가함으로써 박막의 그라파이트화가 더욱 진행됨을 알 수 있다.

4. 결 론

혼합가스 없이 메탄가스만을 사용하여 RF PECVD 방법으로 성장시킨 a-C 박막의 전계전자방출특성을 조사한 결과, 전계전자방출특성이 증착온도에 크게 의존함이 확인되었다. 증착온도가 500℃로부터 600℃로 증가함에 따라 문턱전압은 17 V/μm에서 10 V/μm으로 감소하였으며 800℃에서는 문턱전압이 8 V/μm로 크게 개선되었다. 또한 성장 온도에 따라 그라파이트 결정크기와 표면형태는 상당히 변화되었다. 본 실험으로부터 a-C박막의 그라파이트 성분의 결정성장과 표면형태변화는 전계방출특성에 중요한 요소로 작용한다는 사실을 알 수 있었다.

감사의 글

본 논문에 많은 도움을 준 T. Ikuno, S. Honda, T. Hirao에게 감사를 표한다.

참 고 문 헌

- [1] R. L. Fink, Z. Li Tolt, and Z. Yaniv, Surf. Coat. Technol. **108-109**, 570 (1998).
- [2] B. S. Satyanarayana, A. Hart, W. I. Milne, and J. Robertson, Appl. Phys. Lett. **71**, 1430 (1997).
- [3] J. Robertson, J. Vac. Sci. Technol. B **17**, 1 (1999).
- [4] S. J. Chung, J. H. Moon, K. C. Park, M. H. Oh, W. I. Milne, and J. Jang, J. Appl. Phys. **82**, 4047 (1997).
- [5] Yung-Hsin Chen, Chen-Ti Hu and I-Nan Lin, J. Appl. Phys. **84**, 3890 (1998).
- [6] B. L. Druz, V. I. Polyakov, A. V. Karabutov, N. M. Rossukanyi, A. I. Rukovichnicov, E. Ostan, A. Hayes, V. D. Frolov, and V. I. Konov, Diam. Relat. Mater. **7**, 695 (1998).
- [7] Yoshitaka Mitsuda and Kenji Kobayashi, Thin Solid Films **345**, 55 (1999).
- [8] J. Robertson, Surf. Coat. Technol. **50**, 185 (1992).
- [9] W. Zhu, G. P. Kochanski, S. Jin, L. Seibles, D. C. Jacobson, M. McCormack, and A. E. White, Appl. Phys. Lett. **67**, 1157 (1995).
- [10] A. N. Obraztsov, I. Yu. Pavlovsky, and A. P. Volkov, J. Vac. Sci. Technol. B **17**, 674 (1999).
- [11] S. R. P. Silva, R. D. Forrest, D. A. Munindradasa, and G. A. J. Amaratunga, Diam. Relat. Mater. **7**, 645 (1998).
- [12] A. N. Obraztsov, I. Yu. Pavlovsky, A. P. Volkov, A. S. Petrov, V. I. Petrov, E. V. Rakova, and V. V. Roddatis, Diam. Relat. Mater. **8**, 814 (1999).
- [13] A. Gohl, T. Habermann, G. Muller, D. Nau, M. Wedel, M. Christ, M. Schreck, and B. Stritzker, Diam. Relat. Mater. **7**, 666 (1998).
- [14] H. C. Tsai and D. B. Bogy, J. Vac. Sci. Technol. A **5**, 3287 (1987).
- [15] R. O. Dillion, John A. Woollan, and V. Katkanant, Phys. Rev. B **29**, 3482 (1984).