

질소 플라즈마처리에 의한 a-C 박막의 전계방출특성 변화에 관한 연구

Study on Properties Change of a-C Thin Film by N₂ Plasma Treatment

류정탁^{1,a}, K. Y. Lee², S. Honda², M. Katayama², K. Oura²
(Jeong-Tak Ryu^{1,a}, K. Y. Lee², S. Honda², M. Katayama², and K. Oura²)

Abstract

Amorphous carbon (a-C) films have been deposited on Si(100) substrate using RF magnetron system in order to investigate the electron field emission properties. The a-C films were treated by N₂ gas plasma at room temperature. Surface morphologies and structural properties of the a-C films before and after N₂ plasma treatment were observed by scanning electron microscopy and Raman spectroscopy, respectively. Structural properties and surface morphology of the a-C films were changed by N₂ plasma treatment. The emission properties can be improved by the plasma treatment according to the contents of nitrogen on the a-C films which is varied by plasma treatment time. Before the plasma treatment, the a-C films are found to have a threshold field of 14 V/μm, but the a-C film treated by N₂ plasma for 30 min exhibit threshold field as low as 6.5 V/μm.

Key Words : Plasma treatment, Amorphous carbon, Field emission, Scanning electron microscopy, Raman spectroscopy, XPS

1. 서 론

최근 다이아몬드, DLC(diamond-like-carbon), a-C(amorphous carbon), CNT(carbon nanotube) 등과 같은 탄소 관련 재료가 재료공학 분야에서 많은 관심을 모으고 있다[1,2]. 이들 탄소계 박막 재료들은 음성전자친화 특성과 내화학성에 의한 안정성, 기계적 경도, 뛰어난 열전도율 등의 우수한 특성을 가지고 있기 때문에 폭넓은 응용분야를 가지고 있다. 대표적인 응용분야로는 박막 트랜지스터[3,4], SAW(surface acoustic wave)를 이용한 전자디바이스[5] 등과 높은 기계적 경도를 이용한 코

팅재료[6] 등으로 나열할 수 있다.

이들 탄소계 박막들은 재료들을 합성하는 조건에 따라 그 특성들이 많이 달라진다. 특히 CVD를 이용한 합성에서는 RF power와 기판온도에 따라서 그 특성이 크게 변화된다. RF power가 증가할수록 박막 표면의 morphology는 나선구조와 유사한 미세한 구조로 더욱 섬세하게 변화되었다. 이 박막표면의 변화는 전계전자방출특성의 변화를 야기하여 1 μA/cm²의 방출전류밀도를 얻기 위한 문턱전계값이 감소하였다[7]. 또한 증착시 기판온도에 의해서도 큰 변화를 보였다. 기판온도가 증가할수록 구불구불한 형태를 가진 미세구조의 밀도가 증가하였다. 한편 Raman 스펙트럼 분석에서는 소위 D-band(무질서하게 결합된 sp² 구조를 나타내는 피크)가 더욱 샤프해졌고 소위 G-band(결정질 그라파이트의 존재를 나타내는 피크)에 비하여 높은 강도를 보였다[8]. 이와 같이 이전의 실험결과에 따르면 박막 표면 형태의 변화와 박막의 구조적 변화는 전계전자방출특성에 중요한 요소임을

1. 대구대학교 정보통신대학 전자정보공학부
(경북 경산시 진량읍 내리리 15)

2. Osaka Univeristy

a. Corresponding Author : jryu@daegu.ac.kr

접수일자 : 2004. 7. 16

1차 심사 : 2004. 10. 12

심사완료 : 2004. 10. 21

알 수 있다. 따라서 저온에서 합성된 저(低)특성의 탄소계 박막을 어떤 방법을 통하여 표면 형태를 변화시킬 수 있다면 더 좋은 전계전자방출특성을 얻을 수 있을 것으로 예상할 수 있다.

본 연구에서는 저온에서 합성된 a-C 박막의 표면 형태를 질소플라즈마를 사용하여 변화시키므로 전계전자방출특성의 개선을 시도하였다.

2. 실험

a-C 박막은 RF 마그네트론 스퍼터링 시스템(ULVAC MUE-ECO-HC)을 사용하여 제작되었다 [9,10]. 기판으로는 3.5 Ωcm의 저항률을 가진 n-type Si(100) 기판을 사용하였다.

박막을 증착하기 전 기판의 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 5 min 정도의 pre-sputtering을 행한 후 본격적으로 박막을 증착하였다. 증착된 a-C박막의 두께는 100 nm 이었다.

본 실험을 위한 a-C 박막의 증착 조건은 표 1과 같다. 플라즈마 처리에 사용된 장비의 초기 진공도는 5×10^{-7} Torr이었으며, 플라즈마 처리는 Ar

표 1. a-C 박막의 증착조건.

Table 1. Conditions for a-C thin film growth.

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

가스를 이용하여 2×10^{-2} Torr의 진공 중에서 25 W의 파워로 15분, 30분, 45분, 60분, 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 논문에서 잘 기술되어 있다[11].

3. 결과 및 고찰

그림 1은 15분, 45분 75분간의 질소 플라즈마 처리 시간에 따른 a-C 박막의 Raman 분석 결과이다. 비교를 위하여 질소 플라즈마 처리 전의 Raman 분석 결과도 동시에 나타내었다. 탄소계 박막의 Raman 스펙트럼에서 다이아몬드 상의 경우에는 1332 cm^{-1} 에서 피크가 매우 강하게 나타나며, 단결정 그라파이트(single crystal graphite)인 경우에는 1580 cm^{-1} 부근에서 단일 피크가 강하게 나타난다[12]. 따라서 a-C 박막의 경우 다이아몬드 결합인 sp^3 결합과 그라파이트 결합인 sp^2 결합이 혼재하므로 1200에서 1700 cm^{-1} 에 이르기까지 매우 넓은 분포의 신호를 가진다. 그림1에서 볼 수 있듯이 본 실험에서 얻어진 a-C박막의 경우 모든 신호에 대하여 1580 cm^{-1} 를 중심으로 하는 넓은 피크(소위 G-peak)와 1350 cm^{-1} 부근을 중심으로 하는 피크(소위 D-peak)의 두 개의 피크가 합해져서 전체적으로 넓은 신호를 볼 수 있다[13]. 질소 플라즈마 전후에 있어서 피크의 위치에 대한 변화는 발견할 수 없으나 1350 cm^{-1} 에 위치한 D 피크가 질소 플라즈마 전에 비교하여 약간 감소한 것을 알 수 있다. 한편 Hart는 플라즈마에 의해 표면의 화학적 구조형태는 변화 된다고 보고하였다[14]. 플라즈마처리 전 a-C 박막의 경우 sp^2 결합들이 우선적으로 분포하고 있으나, 플라즈마 처리에 의하여 sp^2 층이 에칭 되어 표면에는 sp^3 층이 표면으로 노출되어 표면의 화학적 구조가 변화된 형태로 나타난다고 보고하였다.

다음은 질소 플라즈마 처리에 의해 박막 중에 함유되어진 질소의 양을 분석하기 위하여 XPS 분석을 하였다. 그림 2는 각각의 플라즈마 시간에 따른 XPS 분석 결과를 질소 peak를 중심으로 나타

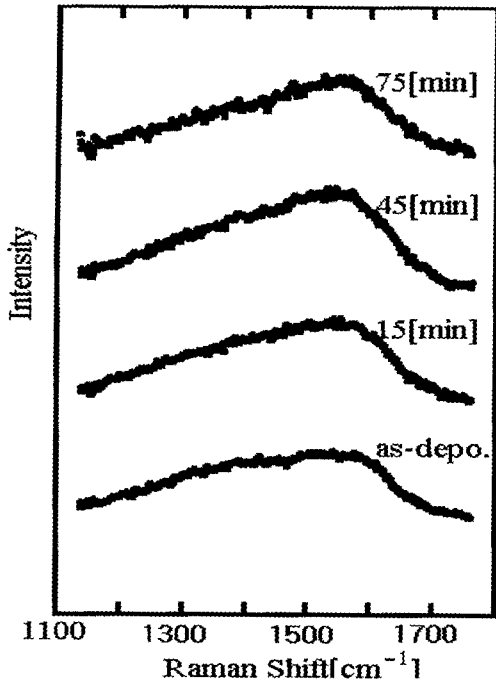


그림 1. 질소 플라즈마 처리 전후의 Raman 분석 결과.
 Fig. 1. Raman spectrum after and before N₂ plasma treatment.

내었다. 비교를 위하여 질소 플라즈마 전의 XPS 분석 결과도 함께 나타내었다. 질소 플라즈마 처리 시간 45분까지는 플라즈마 처리 시간에 따라 질소 peak가 증가함을 볼 수 있다. 그러나 질소 플라즈마 처리 70분에 대하여서는 45분에 비하여 감소했음을 알 수 있다. 15분 플라즈마 처리한 박막의 경우 약 3%의 질소가 함유된 반면 45분 처리한 박막의 경우에는 약 8%의 질소가 함유되어 있다. 그리고 70분 처리된 박막의 경우 약 6%의 질소가 함유되어 있다. 여기서 질소 플라즈마 처리 시간이 길어졌음에도 불구하고 질소 함유량이 감소한 이유는 다음과 같이 해석이 가능하다. 긴 질소 플라즈마 처리 시간에 의하여 박막의 과도한 에칭으로 박막이 큰 손상을 입게 된다. 이로 인하여 질소 원자와 탄소 원자의 결합이 불가능하게 되어 질소 함유량이 감소한 것으로 판단된다. 이 결과는 그림 3(d)에서도 발견 된다.

질소 플라즈마 처리에 의한 표면의 형태 변화를

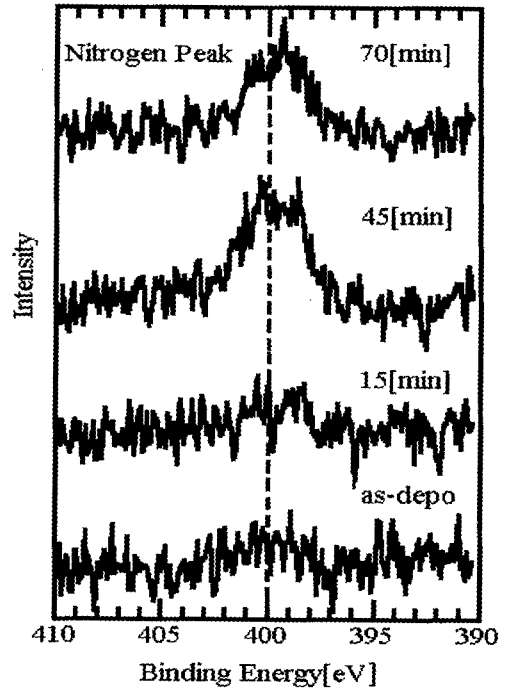


그림 2. 질소 플라즈마 처리 전후의 XPS 분석 결과.
 Fig. 2. XPS after and before N₂ plasma treatment.

관찰하기 위하여 SEM 분석을 하였다. 그림 3은 플라즈마 처리 15분, 30분, 60분 그리고 75분에 대한 a-C 박막의 SEM 분석 결과를 나타내었다. 그림 3(a)의 15분 플라즈마 처리의 박막의 경우 표면에서 특별한 특징을 발견할 수 없다. 이 표면은 플라즈마 처리 전의 경우와 비교하여 거의 변화가 없다. 한편 그림 3(b)의 30분 플라즈마 처리에 대한 박막 표면의 경우 아주 작은 미세한 입자들이 박막 표면에 형성되어 있음을 관측할 수 있다. 그림 3(c)의 60분 플라즈마 처리한 박막의 표면에서도 역시 발견할 수 있다. 그러나 75분 플라즈마 처리한 그림 3(d)의 경우 박막 표면 형태는 그림 3(b)와 (c)와는 다른 형태를 보이고 있다. 조금 전까지 발견되었던 미세한 입자는 발견할 수 없으며 마치 박막 표면이 에칭에 의해 많이 손상되어 있는 것 같이 보인다. SEM 분석 결과로부터 플라즈마 처리 약 60분까지는 박막의 표면에 아주 작은 미세한 입자를 형성시키고 있으나, 75분 이상의 경

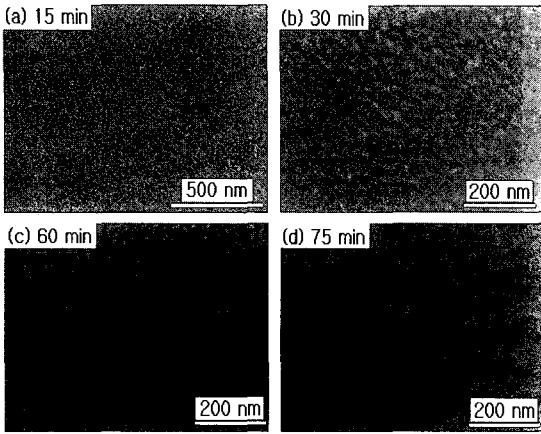


그림 3. 질소 플라즈마 처리 시간의 변화에 따른 SEM 관측 결과 : (a) 15 min, (b) 30 min, (c) 60 min, (d) 75 min.

Fig. 3. SEM images of a-C films after N₂ plasma treatment for (a) 15 min, (b) 30 min, (c) 60 min, and (d) 75 min.

우에는 박막 표면에 많은 손상을 주는 것으로 판단된다.

그림 4는 질소 플라즈마 처리 전후의 박막에 대하여 인가전계 값에 대한 출력 전류 밀도를 나타낸 전계전자방출 특성 곡선을 보이고 있다. 질소 플라즈마 처리 시간에 따라 전계전자방출 특성은 큰 변화를 보인다. 플라즈마 처리 15분에 대하여서는 큰 변화를 발견할 수 없으나, 30분, 45분 그리고 60분의 경우에는 낮은 전계값 방향으로 그래프가 많이 이동하고 있다. 그러나 질소 플라즈마 75분의 경우에는 높은 전계값 방향으로 그래프가 크게 이동하였다. 이것은 질소 플라즈마 처리 시간이 과도하게 길어지는 경우 질소함유량도 감소함과 동시에 박막 표면도 에칭에 의해 많은 손상을 입게 되어 전계방출특성에 나쁜 영향을 주기 때문으로 판단된다.

그림 5는 질소 플라즈마 처리 시간에 따른 임계 전계값의 변화를 나타내는 결과이다. 여기서 임계 전계값은 일반적으로 1 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 의 전류밀도를 얻기 위해 필요한 전계값을 의미한다. 질소 플라즈마 처리 전에는 1 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 의 전류밀도를 얻기 위해서는 14 $\text{V}/\mu\text{m}$ 의 전계값이 필요하나 질소 플라즈마 처리 15분, 30분, 45분, 60분, 70분에 대해서는 각각 약 13 $\text{V}/\mu\text{m}$, 6.5 $\text{V}/\mu\text{m}$, 9 $\text{V}/\mu\text{m}$, 7.5 $\text{V}/\mu\text{m}$, 20 $\text{V}/\mu\text{m}$ 이 필요하다.

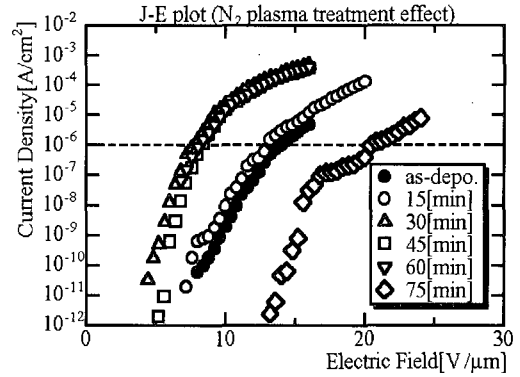


그림 4. 질소 플라즈마 처리 전후의 전계전자방출 특성.

Fig. 4. Field emission properties of the a-C films treated with N₂ plasma.

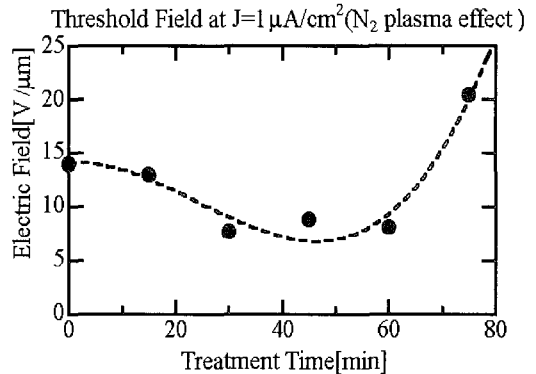


그림 5. 질소 플라즈마 처리 시간에 따라 임계 전계값의 변화.

Fig. 5. Variation of threshold electric field for samples treated with nitrogen plasma for various durations.

4. 결론

본 연구에서는 RF 스피터링에 의해 제작된 a-C 박막의 질소 플라즈마 표면 처리에 의한 전계전자방출 특성 개선에 관하여 연구되었다. a-C 박막은 질소 플라즈마 처리 시간에 의존하여 박막 중에 함유되는 질소의 양이 달라졌다. 또한 질소 플라즈마 처리 시간에 따라 표면의 형태에도 큰 영향을 주었다. 그러나 질소 플라즈마 처리 시간에도 최적

의 시간이 존재하여 질소 플라즈마 처리 시간이 과도하게 길어지는 경우 질소함유량도 감소함과 동시에 박막 표면도 에칭에 의해 많은 손상을 입게 된다. 이와 같은 표면 구조의 형태 변화와 질소함유량의 변화는 전계전자방출특성에도 큰 영향을 준다는 사실을 본 실험으로 알게 되었으며, 최적의 전류밀도를 얻기 위해 질소 플라즈마 처리를 사용하여 임계전계값을 크게 개선하였다. 따라서 본 연구에서는 a-C 박막의 전계전자방출특성 개선을 위해서 질소 플라즈마 처리 방법이 효과적임을 발견하게 되었다.

감사의 글

이 연구는 2002 학년도 대구대학교 학술연구비 지원(일부지원)으로 수행되었으며 지원에 감사를 드립니다. 또한 본 논문에 많은 도움을 준 일본 Osaka 대학교 Oura 연구실 연구원들에게 감사를 표합니다.

참고 문헌

[1] 김창교, "다이아몬드를 이용한 전자 디바이스", 전기전자재료학회지, 12권, 4호, p. 57, 1999.
 [2] 조우성, 문승일, 김영조, 이윤희, 주병권, "이산화질소 감지용 다중벽 탄소나노튜브 가스센서의 제작 및 감응 특성", 전기전자재료학회 논문지, 17권, 3호, p. 294, 2004.
 [3] A. J. Tessmer, L. S. Plano, and D. L. Dreifus, "Polycrystalline diamond field-effect transistors", *Diamond and Related Material*, Vol. 1, No. 2-4, p. 89, 1992.
 [4] A. J. Tessmer, L. S. Plano, and D. L. Dreifus, "High-temperature operation of polycrystalline diamond field-effect transistor", *IEEE Electron Device Letters*, Vol. 14, No. 2, p. 66, 1993.
 [5] S. Shikata, H. Nakahata, A. Hachigo, and N. Fujimoto, "High frequency band-pass filter using polycrystalline diamond", *Dia. and Rel. Mat.*, Vol. 2, No. 5-7, p. 1197, 1993.
 [6] J. T. Glass, B. A. Fox, D. L. Dreifus, and B. R. Stoner, *MRS Bulletin*, Vol. 23, No. 9, p. 49, 1998.

[7] K. J. Cho, J. T. Ryu, and K. Oura, "Study of the field emission properties of carbon thin films grown by PECVD", *Sae Mulli*, Vol. 43, No. 5, p. 314, 2001.
 [8] K. J. Cho, J. T. Ryu, Y. G. Baek, T. Ikuno, S. Honda, M. Katayama, T. Hirao, and K. Oura, "Fabrication and Characteristics of Amorphous Carbon Films Grown in Pure Methane Plasma by using Radio Frequency Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 42, No. 4A, p. 1744, 2003.
 [9] J. T. Ryu, S. Honda, M. Katayama, and K. Oura, "Field Electron Emission from Amorphous Carbon Thin Films Grown by RF Magnetron Sputtering", *Current Applied Physics* (in press).
 [10] 김연보, 류정탁, K. Oura, "RF 마그네트론 스퍼터링법으로 성장된 amorphous carbon 박막의 전계전자방출", *한국전기전자재료학회논문지*, 14권, 3호, p. 234, 2001.
 [11] K. Y. Lee, J. T. Ryu, D. Arimatsu, H. Kohara, M. Katayama, X. G. Wang, T. Hirao, and K. Oura, "Development of new apparatus for field emission measurement", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 39, No. 6A, p. 3596, 2000.
 [12] 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.*, Vol. B29, No. 6, p. 3482, 1984.
 [13] J. H. Kaufman and S. Metin, "Symmetry breaking in nitrogen-doped amorphous carbon: Infrared observation of the raman-active G and D bands", *Physiccal Review*, Vol. B39, No. 18, p. 13053, 1989.
 [14] A. Hart, B. S. Satyanarayana, W. I. Milne, and J. Robertson. "Field emission from tetrahedral amorphous carbon as a function of surface treatment and substrate material", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 74, No. 11, p. 1594, 1999.