

다이아몬드성 탄소 박막의 전계 전자 방출 특성에 관한 연구

여선영⁰, 표재확, 김중균, 황기웅

서울대 전기공학과

A Study on Field Electron Emission Characteristics of Diamond-Like Carbon

Seon-Young Yeo, Jae-Hwack Pyo, Joong-Kyun Kim, Ki-Woong Whang

Dept. of Electrical Engineering, Seoul National University

Abstract

DLC(Diamond-Like Carbon) films were prepared by Inductively Coupled Plasma(ICP) CVD system. It was confirmed that the field emission characteristics are closely related to the richness of C-H bonding incorporated in the DLC. According to Fowler-Nordheim equation, it is thought that the ability of DLC to emit electron at relatively low voltage is due to the field enhancement caused by the nodules of ~100nm size on the surface of DLC. The electric field to start field emission was about 1.4×10^9 V/m in case of DLC film deposited at input power of 400W and substrate bias of -100V.

1. 서론

차세대 평판 표시 장치와 고성능 전자 소자를 위한 필수 요소로서 전계 전자 방출기(field electron emitter)가 최근에 많은 연구의 대상이 되고 있다. 전계 방출에서 가장 중요한 점은 낮은 전압에서 높은 전류를 얻어야 한다는 점인데, 금속이나 실리콘의 경우 5×10^9 V/m 이상의 전계가 표면에 가해질 때에 전계 방출 현상을 보이는 것으로 알려져 있다. 그런데, display나 전자 소자로서 사용될 경우 높은 전압을 가해줄 수 없으므로, 낮은 전압에서 많은 전류를 얻기 위해 일반적으로 금속이나 실리콘을 tip형태의 array(field emitter array)로 만들어 사용하고 있다.

실리콘 tip의 경우 이미 높은 수준으로 발달한 반도체, 가공 공정을 이용할 수 있다는 장점 때문에 tip재료로서 널리 사용되어지고 있지만, 전자가 방출될 때 발생하는 많은 열로 인해 쉽게 오염되고, 또한 쉽게 부식되기 때문에 안정적으로 전류를 방출하지 못하는 경향이 있다. 이러한 문제점들을 해결하기 위하여 열적, 전기적으로 안정하고 쉽게 오염되지 않으며, negative electron affinity 성질을 가진 다이아몬드를 음극 재료로서 사용하는 방법이 연구되어지고 있는데, 다이아몬드를 실리콘위에 증착할 경우 그렇지 않은 실리콘보다 전계 방출의 효율이 좋고, 전류 안정도도 향상된다는 것이 확인되고 있다.[1] 그러나, 다이아몬드는 증착하기가 어렵고, Si tip 위에 증착할 때에도 높은 온도를 필요로 하기 때문에 tip을 변형시키고 무디게 만들기 쉽다. 이에 반해 다이아몬드성 탄소(diamondlike carbon, DLC)는 비교적 낮은 온도에서도 쉽게 증착할 수 있기 때문에 Si tip의 모양을 변형시키지 않는 장점이 있어 전계 방출 효율만 좋으면 Si tip 코팅 재료로서 널리 사용될 수 있다.

DLC는 증착 조건에 따라 탄소의 결합 방식과 수소 함유량이 변하게 되고, 이에 따라 그 전기적, 기계적 성질이 크게

차이되므로, 기판 전압과 입력 전력의 변화가 DLC의 물성(수소 함유량과 광학적 대역폭)과 전계 방출 특성에 미치는 영향을 살펴보는 것이 반드시 필요하리라 생각된다. 이 실험에서는 자화 유도 결합 플라즈마(ICP) 증착 장치를 이용하여 증착된 DLC 박막의 증착 조건 변화에 따른 전계 방출 특성을 살펴보고자 한다.

2. 실험방법

(1) DLC 증착과 물성 측정

그림1과 같은 자화 유도 결합 플라즈마 발생장치에 CH₄ 가스를 흘려서 4인치 Si wafer[100], Si위에 Mo를 증착한 wafer, 그리고 corning 7059F glass 위에 2mTorr의 압력하에서 DLC를 증착하였으며, 기판 전압과 입력 전력을 변수로 사용하였다. 24sccm의 유량을 흘려 주었으며, 가해준 자장은 기판 근처에서 10 Gauss였다. 기판 전압을 -100V로 고정하였을 때는 300W와 400W를 입력 전력으로 사용하였고, 입력 전력 400W에서는 0V, -50V, -100V의 기판 바이어스 전압을 사용하여 증착하였으며, Fluoroptic probe로 측정된 wafer의 온도는 60°C 안팎이었다. 그리고, Si와 Mo의 경우 DLC 증착 전에 10Gauss, 5mTorr, 400W, -100V의 Ar plasma로 6분간 건식 세정을 하였으며, glass는 아세톤을 이용하여 20분간 초음파 세척을 한 후, Si과 동일한 건식 세정을 하고서 DLC를 증착하였다.

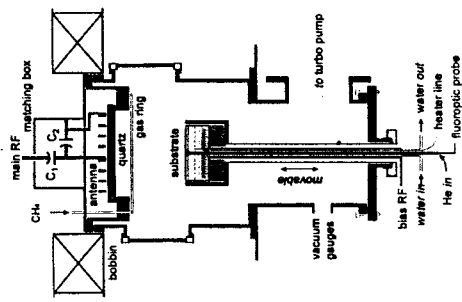


그림1. DLC 증착 시스템

Si표면 위에 1um 정도로 DLC를 입힌 후 FT-IR을 이용하여 C와 H의 결합과 수소의 상대적 함유량을 측정했으며, 광학적 대역폭을 구하기 위해서는 glass위에 DLC를 입힌 후 190~900nm의 파장을 갖는 빛의 투과율과 반사율을 측정하

여 구하였다.

(2)전계 방출

전계 방출 측정을 위한 시스템 개략도는 그림2와 같다. 측정을 위한 시편은 Si기판 위에 E-beam evaporator로 Mo를 증착하고, 그 위에 DLC를 증착하여 만들어졌으며, Mo과 시편 사이의 거리는 대략 40μm를 유지하였다.

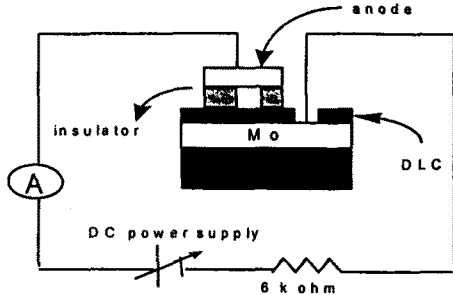


그림2.전계 방출 시스템 개략도

3.실험결과

(1)이론

전계 방출은 물질 중의 전자가 강한 전계로 인한 tunneling으로 진공속으로 튀어나오는 것으로서, 전류 밀도는 다음과 같은 Fowler-Nordheim 식으로 표현된다.

$$J = \frac{AE^2}{\phi^2(y)} \exp(-B \frac{\phi^{3/2}}{E} v(y)) \quad Acm^{-2} \quad (1)$$

여기서 A와 B는 상수이며 E는 전계(V/cm), φ는 work function(eV)이고, v(y)와 v(y)는 각각 1.1과 0.95-y²로 근사시킬 수 있다. 이 식을 우리가 측정할 수 있는 전압과 전류의 관계식으로 표현하여 정리하면,

$$\log(\frac{I}{V^2}) = m \frac{1}{V} + b$$

$$m = -2.84 \times 10^7 (\frac{\phi^{3/2}}{\beta}) \quad (2)$$

$$b = \log[1.4 \times 10^{-6} S \frac{\beta^2}{\phi} \exp(\frac{9.87}{\sqrt{\phi}})]$$

와 같이 된다. 여기서, β(cm⁻¹)는 E=βV로서 주어지고, S(cm²)는 방출 면적이다. 이 식에서 알 수 있는 바와 같이, 전류, 전압 측정치를 log(I/V²)과 1/V에 대하여 그리면 직선으로 표현되고, 직선의 기울기와 y절편으로 전계 방출의 특성을 짐작할 수 있다.

(2)결과 및 분석

FT-IR과 광학적 대역폭의 측정 결과는 유도 결합 플라즈마로 증착한 DLC의 특성을 다룬 다른 논문의 경향과 일치하였다.[2] 일반적으로 FT-IR에서 C-H bonding과 peak의 크기는 비례하는 것으로 알려져 있는데, 그림3에서 기관 bias가 올라감에 따라, 그리고 입력 전력이 증가함에 따라 C-H bonding이 줄어들고, 따라서 2992cm⁻¹ 근처의 peak도 줄어드는 것을 확인할 수 있다. 이는 기관 bias의 증가에 따라 기관에 입사하는 중의 에너지가 커지게 되고, 이러한 큰 에너지의 이온들이 결합력이 약한 수소 원자들을 끊어버리기 때문이다. 또한, 입력 전력이 증가함에 따라 수소의 함유량이 줄어드는 것은, CH₄ 분자들의 해리율이 증가하여 입사하는 중들이 낮은 입력 전력에서보다 더 적은 수소를 함유하고 있기 때문이다.

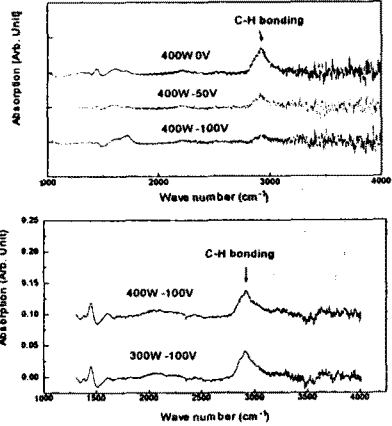


그림3.입력 전력과 기관 전압에 따른 DLC의 FT-IR 특성

그림 4에 광학적 대역폭(optical bandgap)을 보여주고 있으며, 기관 전압과 입력 전력이 낮아질수록 광학적 대역폭은 증가하는 것을 보여주고 있다. 이는 C-H 결합이 많아져서 막에 포함된 수소가 더욱 많은 dangling bond를 중단시키기 때문이다.

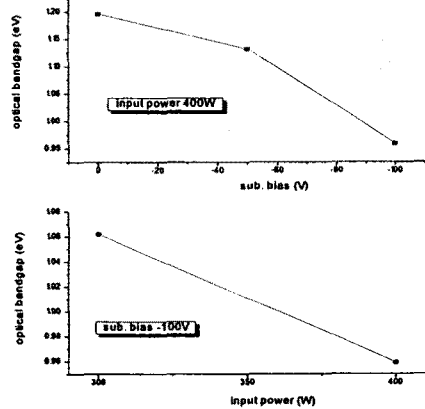


그림4. 조건에 따른 DLC의 광학적 대역폭

그림5는 조건을 바꾸며 증착한 DLC의 전계 방출 전압-전류 그래프이며, 그림6은 각각의 Fowler-Nordheim plot이다. 식(2)의 m과 b를 결합하면,

$$10^{4-8} m^2 = 11.29 S \phi^2 \exp(\frac{9.87}{\sqrt{\phi}}) \quad (3)$$

와 같이 쓸 수 있는데, 우변의 함수가 φ≤6에서 감소함수이므로, 방출 면적 S가 거의 일정하다고 가정할 때 기울기 m과 y절편 b가 크면 할수록 effective work function이 감소함을 알 수 있다. 여기서 φ²exp(9.87/√φ)의 대표값 2250과 표에 주어진 대로 Fowler-Nordheim plot에서 구한 m과 b값을 각 식에 대입하여 보면 방출 면적이 상당히 작다는 것을 알 수 있으며(예를 들어, 400W -100V에서 증착한 막의 경우 S의 값은 8×10⁻⁹ cm²이다), 이 사실과 SEM, AFM으로 관찰한 DLC 표면이 100nm정도의 작은 돌기로 이루어져 있음[3]을 종합해 볼 때, DLC 박막이 그림에서와 같은 낮은 전압에서도 전계 방출을 시작할 수 있다는 것은 바로 이러한 작은 돌기 때문이라는 것을 유추해 낼 수 있다. 따라서 방출 면적 S

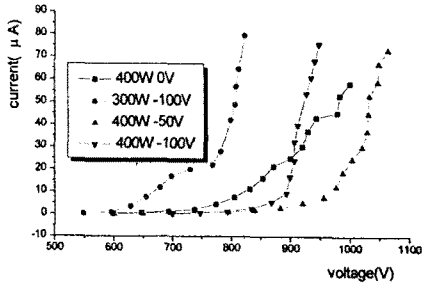


그림5. DLC 박막의 I-V curve

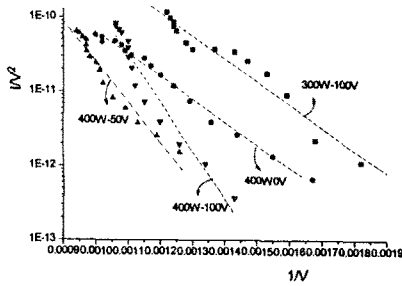


그림6. Fowler-Nordheim plot

가 거의 일정하다는 가정은 어느 정도 타당성을 가지고 있다고 생각된다.

표 1과 식 (3)에서 알 수 있듯이, 여러 조건에 의하여 증착된 DLC의 effective work function의 크기는 $\phi_2 < \phi_3 < \phi_4$, $\phi_1 < \phi_4$ 의 경향성을 갖는다. ϕ_1 이 ϕ_3 보다 작은 것은 잘 설명되지 않지만, 주어진 경향성은 FT-IR 및 광학적 대역폭과 대체로 일치한다. 이것으로 보아 광학적 대역폭과 effective work function이 정확히 일치하지는 않을 지라도, 전계 방출 경향성은 DLC에 함유된 C-H 결합의 양과 밀접한 관련성이 있음을 유추할 수 있다.

번호	조건	m	b	10^{10}m^2
1.	300W -100V	-2916	-6.46	2.9×10^{10}
2.	400W 0V	-3062	-7.12	7×10^{10}
3.	400W -50V	-5423	-5.17	2×10^{10}
4.	400W -100V	-6533	-3.3	2.1×10^9

표 1. 조건에 따른 기울기와 y절편

T.Mandel의 논문[4]에 나온 DLC의 electron affinity 3.05eV를 effective work function으로 식 (3)에 대입하여 400W -100V로 증착한 DLC의 방출 면적을 구하면 $7 \times 10^9 \text{cm}^2$ 가 된다. 전계 방출 부분이 구 모양의 작은 돌기 윗 부분에 해당된다고 하면 방출 면적을 $2\pi r^2$ 으로 볼 수 있으므로, 반경을 계산하면 330nm가 되는데, 여러 개의 돌기에서 전자가 방출된다는 것을 생각할 때 참고 문헌에 나타난 돌기의 크기와 어느 정도 일치하기 때문에 400W -100V로 증착된 DLC의 effective work function은 대충 3eV로 생각할 수 있다. 이때 β 의 값은 $2.3 \times 10^4 \text{cm}^{-1}$ 가 되고, 1 μ A의 전류를 기준으로 했을 때, 전계 방출이 시작되는 전계는 대략 $1.4 \times 10^9 \text{V/m}$ 정도로 볼 수 있다. 이는 금속 표면이 $5 \times 10^9 \text{V/m}$ 정도의 전계에 의해 전자 방출을 할 수 있음에 비해 약간 낮은

수치이나, DLC의 전계 방출 특성을 조사한 다른 논문에서 밝히고 있는 $\sim 10^9 \text{V/m}$ 에 비해서는 무척이나 높은 전계이다. 이는 지금까지의 논문이 단순히 DLC를 평탄한 것으로 보고 전압을 거리로 나는 전계를 사용했기 때문인 것으로 보인다. 그러나, 위에서 계산된 매우 작은 전계 방출 면적은 DLC 표면의 작은 돌기에 의해 전계가 향상되었기 때문에 비교적 낮은 전압에서도 전자가 방출될 수 있음을 보여준다.

4. 결론

유도 결합 플라즈마에 의해 기관 전압과 입력 전력을 변화시키며 증착된 DLC 박막의 전계 방출 특성이 조사되었으며, 이는 FT-IR특성 및 광학적 대역폭에 나타난 DLC의 C-H 결합과 밀접한 관계가 있음이 밝혀졌다. 그리고, Fowler-Nordheim 식에서 계산된 바에 의하면, 비교적 낮은 전압에서도 전계 방출이 가능한 것은 DLC 표면에 있는 작은 돌기에 의한 전계 향상 때문인 것으로 생각되며, 전계 방출 시작 전계는 400W -100V에서 증착된 DLC의 경우 $1.4 \times 10^9 \text{V/m}$ 였다.

5. 참고 문헌

- [1] J.Liu, V.V.Zhirnov, A.F.Myers, G.J.Wojak et al, J. Vac. Sci. Technol. B 13, 422(1995).
- [2] 김중관, 이호준, 황기웅, 1995년도 대한전기학회 추계학술대회 논문집 pp323-325,
- [3] Z. Feng, I. G. Brown, and J. W. Ager III, J. Mater. Res. 10, 1585(1995).
- [4] T. Mandel, M. Frischholz, R. Helbig, and A. hammerschmidt, Applied Physics Letters 64, 3637(1994)