

논문 15-7-13

레이저 증착법에 의한 탄소계 박막의 구조 및 전계방출특성

Deposition of Carbon Thin Film using Laser Ablation and Its Field Emission Properties

류정탁*, Kenjiro Oura**, 김연보*
(Jeong-Tak Ryu*, Kenjiro Oura**, and Yeon-Bo Kim*)

Abstract

Using laser ablation technique carbon thin films were deposited on Si(100) substrate as a function of substrate temperature. In this study, the surface morphologic, structural and field emission properties of these carbon thin films were investigated using Raman spectroscopy, scanning electron microscopy, and a diode technique, respectively. With increasing of the substrate temperature, the surface morphologies were changed significantly. Moreover, the intensity of D-band and the full width at half maximum of these bands were dependent on substrate temperatures. As the substrate temperature was increased, the field emission properties were improved. As the result, we find that the field emission properties of the films were changed significantly with the substrate temperature and structural features of carbon thin films.

Key Words : Carbon thin film, Laser ablation technique, Scanning electron microscopy, Raman spectroscopy, Field emission

1. 서 론

다이아몬드를 대표로 하여 비정질 탄소 박막(amorphous carbon : a-C), 다이아몬드상 카본(Diamond-Like Carbon : DLC)박막, 카본나노튜브(carbon nanotube : CNT) 등과 같은 탄소계 박막은 최근 합성 및 응용분야에서 매우 활발하게 연구되고 있다. 이것은 탄소계 박막이 물리적, 화학적, 기계적으로 매우 우수한 특성을 가지고 있기 때문이다. 물리적으로는 매우 낮은 저항 계수율을 들 수 있으며, 높은 열전도율이나 매우 낮은 열팽

창율과 같은 열적 안정성도 지니고 있다. 그리고 화학적으로 불활성일 뿐만 아니라 자외선에서 적외선에 걸친 넓은 영역의 투과성 그리고 낮은 굴절율과 같은 광학적 성질도 가지고 있다. 또한 기계적 특성으로는 높은 경도, 높은 내마모성을 소유하고 있다[1,2]. 이러한 특성은 기계용 공구나 연마제 그리고 코팅과 같은 응용에 널리 이용되어져 오고 있으며 연구되고 있다.

이들 탄소계 박막 중에서 비정질 탄소 박막 혹은 DLC 박막은 결정질이 다이아몬드와 비슷하면서도 다른 탄소계 박막에 비하여 비교적 저온에서도 합성이 가능하다는 이유로 산업적으로 관심이 매우 높다. a-C 박막 혹은 DLC 박막의 전기적 특성을 이용한 분야로는 박막 트랜지스터[3,4], SAW(surface acoustic wave) 디바이스[5,6], 센서소자[7] 등과 같은 전자디바이스에 응용 가능하다. 또한 a-C 혹은 DLC 박막은 낮은 일함수 특성을 가

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

** : Osaka University
2001년 10월 22일 접수, 2001년 12월 21일 1차 심사 완료,
2002년 3월 14일 2차 심사 완료, 2002년 4월 8일 최종 심사 완료

지고 있다. 그러므로 이를 이용하여 평판디스플레이를 위한 전계전자방출 재료로서도 많은 관심을 모으고 있다[8-10].

한편 탄소계 박막의 전자디바이스 응용에 있어서 박막의 표면 형태 및 박막의 화학적 결합상태에 대한 특성들은 매우 중요한 역할을 한다. 탄소계 박막의 이러한 특성들은 박막의 제작 방법과 제작조건에 따라 매우 다르게 나타난다.

a-C 박막 및 DLC 박막의 증착법으로는 ion-plating, RF-plasma CVD, ion beam sputtering, 그리고 최근 등장한 laser ablation에 이르기까지 다양한 방법이 보고되어 있다. 이들 증착법중 laser ablation 기술은 다른 증착법에 비하여 불순물이 적은 박막을 증착할 수 있으며 또한 목적에 따라 질소, 붕소, 수소 등의 도핑 물질을 첨가하여 고기능성 박막을 제작할 수 있다는 장점이 있어 탄소계 박막의 성장에 관한 연구에도 활발하게 활용되고 있다 [11-13]. 그러나 약간의 단점으로는 레이저 조사중 타겟 표면으로부터 비교적 큰 입자들이 기판 표면에 부착할 수 있는 가능성과 레이저 에너지에 의해 타겟의 표면에서 녹은 액상 증착물이 그대로 기판 표면에 부착할 수 있다.

현재까지 레이저 증착법을 이용하여 탄소계 박막에 관하여 연구된 논문들을 보면 탄소계 박막의 구조적 특성들은 레이저 파워 밀도[13,14], 증착온도[15], 증착후 열처리 온도[16,17]에 크게 의존하고 있음을 알 수 있다. 그러나 레이저 증착법에 의해 제작된 탄소계 박막의 표면특성과 박막표면근방의 구조적 특성에 따른 전계전자방출특성의 변화에 대해 체계적으로 보고된 논문은 극히 부족한 실정이다. 따라서 본 연구에서는 레이저 증착법에 의해 제작된 탄소계 박막의 표면특성과 구조적 특성이 전계전자방출특성에 어떤 영향을 주는지에 관하여 연구하였다.

본 연구에서는 Nd:YAG 레이저를 이용한 펄스 레이저 증착법으로 비정질 탄소 박막을 제작하였다. 기판 온도를 RT에서부터 800℃까지 변화를 시켜 박막을 제작하였으며 각각의 박막에 대한 표면특성과 표면 결합적 특성을 주사형전자현미경과 Raman 분광법을 통해서 분석하였다. 또한 전계전자방출 재료로서의 응용 가능성을 평가하기 위하여 인가 전계에 대한 전자방출 특성도 평가하였다.

2. 실험

본 연구에서 사용된 레이저 증착 장비의 모식도

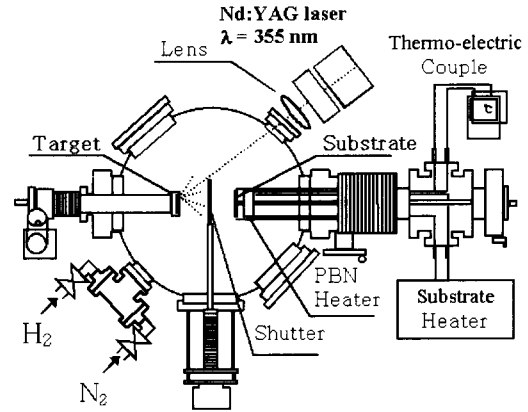


그림 1. 레이저 증착 장비의 모식도.

Fig. 1. Schematic diagram of laser ablation deposition system.

는 그림 1과 같다. 레이저 증착장비는 터보펌프를 사용하여 고진공을 유지하도록 되어 있다. 장비의 초기진공은 1×10^{-7} Torr 이었다. 비정질 탄소 박막의 증착시 기판 온도는 기판 뒷면에 부착된 텅스텐 코일에 의해 간접 가열되었으며 온도는 실리콘 기판 표면에서 측정되었다.

사용된 레이저는 Nd:YAG 레이저이며 레이저의 파장과 반복율은 각각 355 nm와 10 Hz를 사용하였다. 타겟은 직경 2 cm의 고순도(5N)를 가진 그라파이트 디스크를 사용했다. 기판과 타겟간의 거리는 40 mm이며 기판과 타겟 사이에는 초기 증착시 불순물의 증착을 막기 위해 셔터가 설치되어 있다. 그러므로 기판에 탄소계 박막을 증착하기전 약 5분간 레이저를 조사하여 타겟에 부착된 불순물을 제거한후 Si 기판에 탄소계 박막을 증착하였다. 타겟에 조사된 레이저의 각도는 45° 이었으며 레이저의 파워는 150 mJ로 고정하였다.

기판은 1 cm × 1 cm 크기의 n-type Si(100) wafer를 사용하였다. 본 연구에서는 기판 온도를 RT에서 800℃까지 변화를 시켜 탄소계 박막을 증착하였다. 증착된 탄소계 박막의 두께는 약 150 nm이었다.

증착된 탄소계 박막의 표면형태, 결정성, 표면부근의 결합구조 등의 특성은 주사형전자현미경(scanning electron microscopy : SEM)과 파장 488 nm, 파워 200 mW의 Ar 레이저를 이용한 Raman 분광법으로 분석하였다. 전계방출특성의 평가는 다

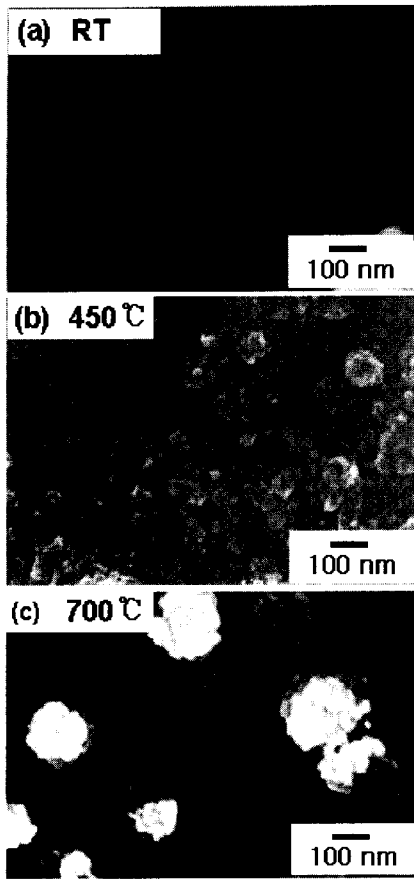


그림 2. 기판 온도에 따른 비정질 탄소계 박막의 주사형 전자 현미경 사진.

Fig. 2. SEM images of amorphous carbon thin films grown at for different substrate temperatures.

이오드 방식으로 3×10^{-7} Torr의 초고진공 챔버 안에서 증착하였다. 아노드는 glass위에 ITO를 코팅하여 사용하였으며 아노드와 캐소드 사이를 절연시키기 위해 직경 125 μm 의 glass fiber를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 2는 기판 온도변화에 따라 박막표면 형태의 변화를 나타내는 SEM 분석 결과이다. 그림 2(a)는 RT에서 증착한 탄소계 박막으로 표면에는 어떠한 입자들을 발견할 수 없으며 매우 평탄한 형태로 되어 있다. 이에 반하여 그림 2(b)에 보여

지는 것과 같이 기판온도 450°C에서 증착된 탄소계 박막의 SEM 이미지는 약간의 거친 표면을 형성하고 있으며 표면 전체적으로 사이즈가 다른 입자들이 분포되어 있다. 이들 결과들은 같은 온도에서 RF 마그네트론 스퍼터링을 이용하여 증착한 탄소계 박막의 SEM분석결과와 유사하다[9]. 기판 온도가 700°C에서는 작은 사이즈의 입자들과 함께 일부의 입자들의 크기가 더욱더 성장하여 약 100 nm - 200 nm 정도의 크기를 나타내었다. 여기서 기판 온도가 높을수록 보다 큰 사이즈의 입자들이 형성하는 것은 기판 표면에 증착된 증착 물질이 높은 기판 온도의 영향으로 쉽게 확산되어 서로 결합함으로써 이루어진 것으로 사료된다.

다음은 각각의 온도에서 증착된 탄소계 박막의 구조적 특성을 조사하기 위하여 Raman 스펙트럼 분석을 수행하였다. 여기에서 기판 온도 RT, 450°C, 700°C의 Raman결과 이외에도 스펙트럼의 변화를 알기 쉽게 하기 위하여 200°C의 결과도 함께 제시한다. 탄소계 박막의 Raman 스펙트럼에서 다이아몬드 결정의 경우에는 1332 cm^{-1} 에서 단일 피크가 매우 강하게 나타나며, 단결정 그래파이트(single crystal graphite)인 경우에는 1580 cm^{-1} 부근에서 단일 피크가 강하게 나타난다 [14]. 박막의 결정성이 조금씩 파괴됨에 따라 피크들은 점차적

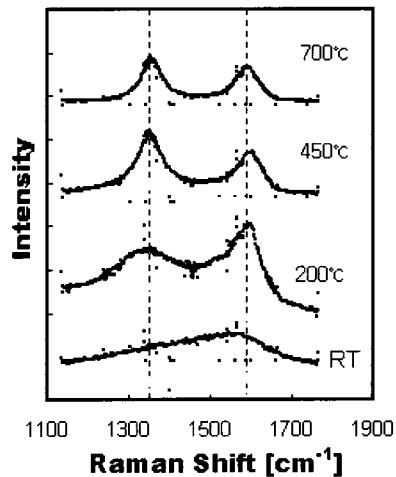


그림 3. 기판 온도에 따른 비정질 탄소계 박막의 Raman spectra.

Fig. 3. Raman spectra of amorphous carbon thin films grown at for different substrate temperatures.

으로 분리하게 되며 피크의 폭은 넓어지게 된다. 1580 cm^{-1} 부근에서 나타나는 피크는 소위 G-band라 불리며 1350 cm^{-1} 부근에서 나타나는 피크는 D(Disorder)-band라 불린다[18]. 분리된 두 피크의 강도는 박막 중에 포함된 micro-crystalline graphite의 크기와 수에 따라 다르게 나타난다[19].

RT에서 증착된 탄소계 박막의 Raman 스펙트럼 결과를 보면 1100 cm^{-1} 에서부터 1700 cm^{-1} 에 이르기까지 넓은 분포를 보이고 있다. 비록 넓은 피크의 폭을 보이나 위에서 언급한 1580 cm^{-1} 를 중심으로 하는 피크와 1350 cm^{-1} 부근을 중심으로 하는 피크의 두 개의 피크로 분리할 수 있다. 그러나 이들 두 개의 피크는 명확하게 구분할 수 없다. 이와 같은 특성은 RT에서 증착된 탄소계 박막은 비정질 탄소계 박막임을 시사한다. 이에 반하여 증착 온도가 점차 증가할수록 두 개의 피크는 더욱 선명하게 분리된다.

이와 같은 결과는 Pang[11]에 의해 보고된 결과와 상반된 경향을 보이는 반면 Jayatissa[15]에 의해 보고된 Raman 결과와는 유사한 경향을 보이고 있다. 이것은 아마 레이저 파워의 차이로 인한 것

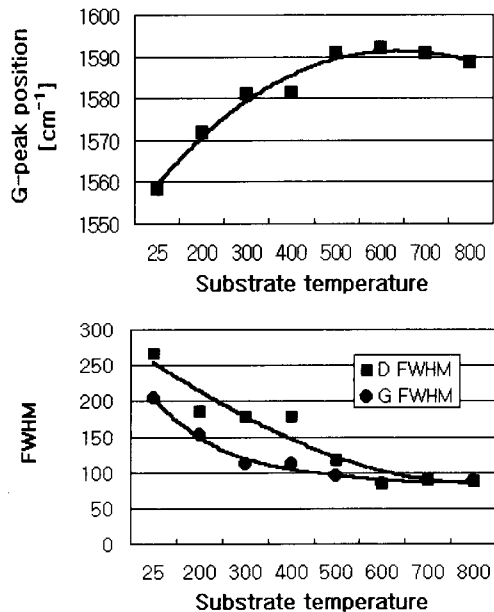


그림 4. 기판 온도 변화에 대한 G-peak의 위치변화와 FWHM의 변화.

Fig. 4. changes of G-peak position and FWHMs(G-band and D-band) versus substrate temperature.

으로 사료된다. Pang에 의해 사용된 레이저 파워는 Jayatissa와 본 연구에서 사용된 레이저 파워에 비하여 매우 크다.

이들 Raman spectroscopy의 분석 결과를 기초로 하여 G-피크의 위치와 두 band의 FWHM(full width half maximum)을 분석하였다. 그 결과를 그림 4에 나타낸다. G 피크의 위치는 온도가 증가할수록 점차적으로 높은 파수 쪽으로 이동하다가 어느 정도의 온도에서는 이동하지 않고 아주 미세하게 다시 낮은 파수 쪽으로 이동한다. 그리고 두 피크의 FWHM은 온도가 높을수록 좁아진다. 이와 같은 경향은 ion beam sputtering system로 탄소계 박막을 성장한 후 950°C까지 열처리한 Raman 측정 결과[18]와 Jayatissa[15]에 의해 보고된 Raman 결과와 유사하다.

또한 그림 3과 4에서 나타난 것과 같이 기판 온

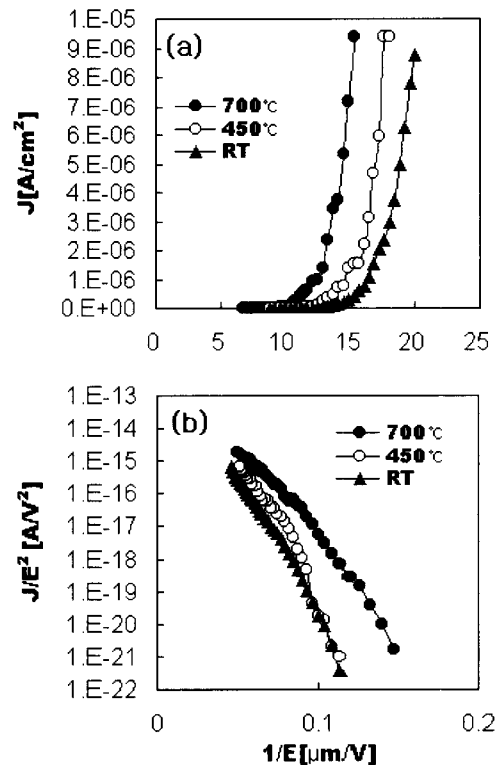


그림 5. 기판 온도 변화에 따른 비정질 탄소 박막의 전계전자방출 특성.

Fig. 5. Field emission characteristics of a-C films versus substrate temperatures.

도가 증가할수록 D-band의 피크가 점차적으로 뚜렷하게 나타나며 FWHM 좁아졌다. 이와 같은 결과는 역시 Jung[16]에 의해 연구된 결과와 일치한다. 그들은 photoluminescence (PL)를 사용하여 분석한 결과 그림3과 같은 Raman 스펙트라의 변화 경향은 박막 중에 포함된 sp^2 의 결합구조의 증가를 의미한다고 하였다.

그림 2, 3, 4의 이들 결과들은 기판 온도가 탄소계 박막의 결정형태에 매우 민감하게 영향을 미친다는 사실을 암시한다.

그림 5는 레이저 증착법으로 성장된 탄소계 박막의 전계전자방출 특성을 나타내고 있다. RT에서 성장된 탄소 박막의 경우 $1\mu A/cm^2$ 의 방출전류밀도를 얻기 위해서는 약 $17V/\mu m$ 의 전계 인가가 필요하다. 이에 반하여 $450^\circ C$ 와 $700^\circ C$ 에서 제작된 탄소 박막의 경우에는 약 $14V/\mu m$ 와 $12V/\mu m$ 정도의 전계가 요구된다. 증착 온도가 높아질수록 $1\mu A/cm^2$ 의 방출전류밀도를 얻기 위해 요구되는 전계의 세기가 감소하고 있다는 것을 알 수 있다.

한편 SEM 결과와 Raman 결과에 의하면 기판 온도가 높을수록 박막 표면의 형태는 큰 사이즈의 입자들을 형성하여 박막 표면이 전자의 방출을 쉽게 하는 형태로 변화됨과 동시에 박막 중에 포함되는 sp^2 결합량이 증가하였다. 이와 같은 결과로 인하여 전계전자방출특성이 크게 향상되었다고 생각된다.

4. 결론

본 연구에서는 펄스 레이저 증착법을 사용하여 비정질 탄소계 박막을 증착하였으며 기판온도에 따른 박막의 표면 형태와 박막 표면 부근의 결합구조적 형태의 특성, 전계전자방출특성에 관하여 연구하였다. Raman 분광법에 의한 분석 결과에 의하면 박막 성장시 기판 온도가 높을수록 두 개의 피크(D-band와 G-band)가 더욱 뚜렷이 분리되었으며 또한 두 피크의 FWHM은 좁아졌다. 그리고 D-band의 피크 강도가 점차 증가하였다. 이것은 기판온도가 증가함에 따라 탄소계 박막이 그래파이트화 되어 가고 있음을 시사하고 있다. 한편 SEM 분석에서는 기판온도가 높을수록 박막의 표면에 형성되는 cluster의 크기가 커지며 표면이 거칠어짐을 알 수 있었다. 이와 같은 박막 표면의 형태 및 결합구조의 변화는 전계전자방출 특성에 큰 영향을 미친다는 사실을 본 연구로부터 알았다. 전

계전자방출특성은 표면의 거칠기가 거칠수록 그리고 박막 중 sp^2 의 결합량이 늘어날수록 향상된다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 목적기초연구(2001-2-30200-002-2)지원으로 수행되었음. 또한 본 논문에 많은 도움을 준 T. Ikuno, S. Honda, M. Katayama, T. Hirao에게 감사를 표한다.

참고 문헌

- [1] L. S. Pan and D. R. Kania, "Diamond : Electronic Properties and Applications", Kluwer academic publishers, p. 10, 1995.
- [2] 김창교, "다이아몬드를 이용한 전자 디바이스", 전기전자재료, Vol. 12, No. 4, p. 57, 1999.
- [3] A. J. Tessmer, L. S. Plano, and D. L. Dreifus, "Polycrystalline diamond field-effect transistors", Diamond and Related Material, Vol. 1, 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, p. 66, 1993.
- [5] S. Shikata, H. Nakahata, A. Hachi, and N. Fujimoto, "High frequency band-pass filter using polycrystalline diamond", Diamond and Related Material, Vol. 2, p. 1197, 1993.
- [6] J. T. Glass, B. A. Fox, D. L. Dreifus, and B. R. Stoner, "Diamond for electronics: Future prospects of diamond SAW devices", MRS Bulletin, Vol. 23, p. 49, 1998.
- [7] D. V. Kerns, W. P. Kang, J. L. Davidson, Q. Zhou, Y. Gurbuz, and S. E. Kerns, "Total-Dose Radiation-Hard Diamond-Based Hydrogen Sensor", IEEE Trans. on Nuclear Science, Vol. 45, p. 2799, 1998.
- [8] D. S. Mao, W. Li, X. Wang, and X. H. Liu, "Diamond-like carbon films prepared by filtered arc deposition for electron field emission application", Surface and Coatings Technology, Vol. 137, p. 1, 2001.

- [9] Y.-B. Kim, J.-T. Ryu, and K. Oura, "Field electron emission from amorphous carbon thin film grown using RF Magnetron sputtering method", J. of KIEEME(in Korean), Vol. 14, No. 3, p. 234, 2001.
- [10] C. F. Chen, C. H. Shen, and C. L. Lin, "The characterization of nitrogen content, diamond-like carbon field emission arrays using a magnetic filtered arc method", Thin Solid Films, Vol. 377/378, p. 326, 2000.
- [11] S. S. Pang, S. Y. Lee, H. S. Jung, and H. H. Park, "Effect of laser parameters on the property of DLC films grown by pulsed laser deposition", Surface and Coatings Technology, Vol. 115, p. 266, 1999.
- [12] A. Morimoto, K. Asada, T. Minamikawa, Y. Yonezawa, and T. Shimizu, "Effect of hot filament on preparation of YBCO superconducting films by pulsed laser ablation in nitrous oxide gas", Thin Solid Films, Vol. 395, p. 51, 2001
- [13] C. Park, H. T. Park, Y. K. Hong, J. S. Kim, and J. K. Kim, "Electron emission characteristics of diamond like carbon films deposited by laser ablation technique", Appl. Surf. Sci., Vol. 111, p. 140, 1997.
- [14] K.-S. Shim and S. Y. Lee, "Deposition and characterization of tribologic DLC thin films fabricated by pulsed laser deposition", J. of KIEEME(in Korean), Vol. 12, No. 5, p. 456, 1999.
- [15] A. H. Jayatissa, F. Sato, N. Saito, H. Ohnishi, K. Takizawa, Y. Nakanishi. and T. Yamaguchi, "Structural properties of carbon films deposited by pulsed ArF laser ablation: effects of substrate temperature, bias and H₂ pressure", Materials Science and Engineering, Vol. B55, p. 143, 1998.
- [16] H.-S. Jung, H.-H. Park, S. S. Pang, and S. Y. Lee, "The structural and electron field emission characteristics of pulsed laser deposited diamond-like carbon films with thermal treatment", Thin Solid Films, Vol. 355/356 p. 151, 1999.
- [17] Y. Aoi, K. Ono, K. Sakurada, E. Kamijo, M. Sasaki, and K. Sakayama, "Effects of heat treatment on structure of amorphous CN_x thin films by pulsed laser deposition", Thin Solid Films, Vol. 389, p. 62, 2001.
- [18] 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.
- [19] H. C. Tsai and D.B. Bogy, "Characterization of diamondlike carbon films and their application as overcoats on thin-film media for magnetic recording", J. Vac. Sci. Technol., Vol. A5, p. 3287, 1987.