

# 질소가 도핑된 DLC 막의 물성 조사 및 Mo-tip FEA 소자에의 응용

論 文  
48C-1-3

## Investigation of Physical Properties of N-doped DLC Film and Its Application to Mo-tip FEA Devices

朱炳權\*, 鄭載勳\*\*, 金 勳\*, 李允熙\*, 李南良\*\*\*, 吳明煥\*

(Byeong-Kwon Ju, Jae-Hoon Jung, Hoon Kim, Yun-Hi Lee, Nam-Yang Lee, Myung-Hwan Oh)

**Abstract** - N-doped and low-hydrogenated DLC thin films were coated on the Mo-tip FEAs in order to improve the field emission performance and their electrical properties were evaluated. The fabricated devices showed improved field emission performance in terms of turn-on voltage, emission current and current fluctuation. This result might be caused both by the shift of Fermi level toward conduction band by N-doping and by the inherent stability of DLC material. Furthermore, the transconductance of the DLC-coated Mo-tip FEA and electrical conductivity and optical band-gap of the deposited DLC films were investigated.

**Key Words** : Field emission, Mo-tip FEA, DLC coating, N-doping, low-hydrogenated film, transconductance, electrical conductivity, optical band-gap

### 1. 서 론

DLC(Diamond-like Carbon) 막을 코팅 재료로서 응용한 Mo-tip FEA(Field Emitter Array)에 관해서는 일반적인 DLC 막[1]과 낮은 수소 함유량을 갖는 DLC 막[2]에 대해 순차적으로 발표한 바 있다. 본 연구에서는 앞서 발표된 연구의 후속 단계로서 낮은 수소 함유량을 갖는 DLC 막에 질소를 도핑하여 n 형 전도성을 띄게 함으로써 얻어지는 전계 방출 효과에 대해 기술하고 이와 함께 질소 도핑된 DLC 막의 물성에 대한 조사 결과를 보고하고자 한다.

일반적으로 DLC에 n 형 전도성을 부여하기란 용이하지가 않은데, 이는 Fermi 준위 근처의 높은 상태 밀도와 자동 보상 효과(auto-compensation effect)로 인한 것이다. DLC에 도핑될 수 있는 원자로는 질소(N)와 인(P)를 들 수 있으며, 질소의 경우 원자 반경(0.70 Å)이 탄소의 경우(0.77 Å)와 유사하여 C-N 결합을 보다 용이하게 형성함으로써  $sp^3$  내의 C 원자를 안정화시켜 안정적인 전계 방출 특성을 도출할 수 있는 것으로 알려져 있다[3]. 이와 함께 임의의 값 이하로 질소를 도핑할 경우 일반적으로 p형 전도성을 갖는 DLC에 n형 전도성을 부여함으로써 Fermi 준위를 전도대 쪽으로 더욱 이동시키고 전도성을 증가 시켜 결과적으로 일함수(동작 개시 전압)를 낮추고 방출 전류를 높이는 효과가 있다[3,4].

### 2. 실험 방법

본 연구에서 사용된 Mo-tip FEA는 앞서 보고된 규격을 따르고[1,2], Spindt 공정에 의해 제조되며, 1.5  $\mu\text{m}$  직경의 게이트 홀을 갖는 Mo-tip emitter들이 10  $\mu\text{m}$ 의 간격을 두고 30 $\times$ 30 개가 형성되어 있다. 이 위에 PECVD 장치 및 layer-by-layer 방법을 이용하여 질소가 도핑된 낮은 수소 함유량의 DLC 막을 코팅하였다. DLC를 50 Å 두께 정도 증착한 후 CF<sub>4</sub> 플라즈마에 120 초 동안 노출시켜 약한 C-H<sub>n</sub> 및 C-C 결합을 제거하였으며, 이러한 과정의 반복을 통해 200 Å 두께의 DLC 막을 코팅하였다. 질소가 도핑된 낮은 수소 함유량의 DLC 막에 대한 PECVD 조건을 표 1에 나타내었다. 아울러 그림 1은 [N<sub>2</sub>]/[CH<sub>4</sub>] 비율을 9%로 하여 형성된 DLC 막의 C-N 결합에 대한 XPS 분석 결과로 약 2 at.%에 해당하는 질소가 도핑되어 C-N 결합을 이루고 있음을 알 수 있다.

표 1 질소가 도핑된 낮은 수소 함유량의 DLC 막에 대한 PECVD 조건

Table 1 PECVD condition for N-doped and low-hydrogenated DLC film

\* 正 會 員 : KIST 情報材料·素子研究센터  
先任研究員/學生研究員/責任研究員  
\*\* 正 會 員 : 大宇高等技術研究院 電子材料研究室 先任研究員  
\*\*\* 正 會 員 : 亞州大學校 平板表示研究센터 研究教授  
接受日子 : 1998 年 8 月 14 日  
最終完了 : 1998 年 11 月 17 日

Condition	Layer-by-layer N-doped DLC deposition	CF <sub>4</sub> plasma exposure
RF power	100	100
Pressure (mTorr)	20	25
Gas flow rate(sccm)		
He	50	50
H <sub>2</sub>	5	0
N <sub>2</sub>	0.09 ~ 1.5	0
CH <sub>4</sub>	3	0
CF <sub>4</sub>	0	30
Sub. temp.(K)	300	300
Time(sec)	95	120

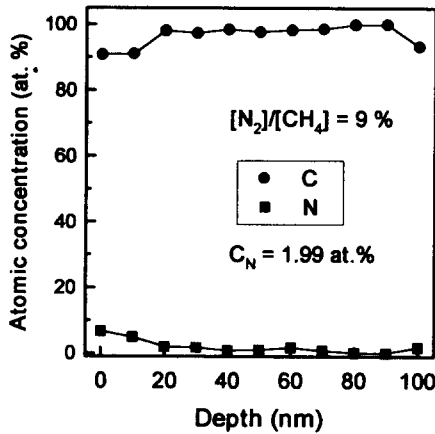


그림 1 [N<sub>2</sub>]/[CH<sub>4</sub>] 비율이 9%일 때 DLC 막의 XPS 분석 결과(C-N 결합)

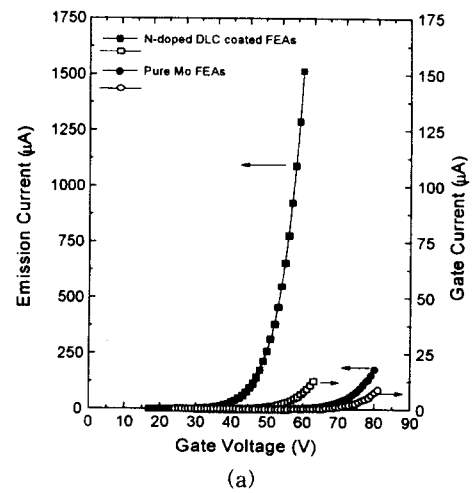
Fig. 1 XPS depth profile of DLC film with a [N<sub>2</sub>]/[CH<sub>4</sub>] ratio of 9%(C-N bond)

전계 방출 특성 평가를 위해 tip과 양극간의 거리는 300 μm로 하였고, 양극 전압은 300 V, 진공도는 1×10<sup>-8</sup> Torr를 유지하였다. 이와 함께 암 전기 전도도(dark conductivity) 측정을 위해 1500 Å 두께의 DLC를 상기와 동일한 조건에서 실리콘 기판 위에 증착하였으며, 광학적 밴드갭 측정을 위해 역시 1500 Å 두께의 DLC를 유리 기판 위에 별도로 증착하였다.

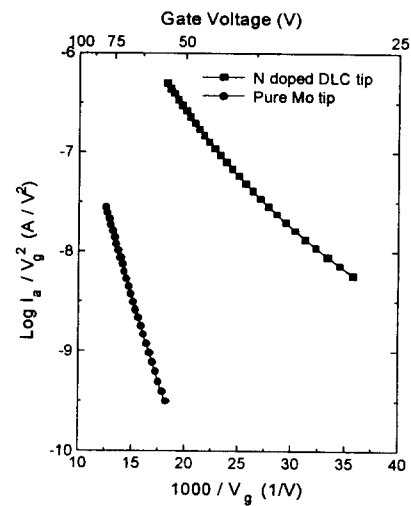
### 3. 전계방출 특성평가

질소가 도핑된 낮은 수소 함유량의 DLC 막이 200 Å 두께로 코팅된 Mo-tip FEA의 전계 방출 특성을 순수한 Mo-tip FEA와 비교하여 그림 2에 보였다. 그림 2(a)에 보인 I-V 특성을 그림 2(b)와 같이 Fowler-Nordheim plot으로

로 나타낸 뒤 이를 fitting하여 얻어진 결과를 보면, DLC 코팅이 되지 않은 경우에 비해 DLC 코팅 후에 동작 개시 전압이 60 V에서 27 V로 매우 크게 감소하였으며, 얻을 수 있는 최대 방출 전류도 160 μA로부터 1520 μA로 증가하였다. 이러한 전류 증가는 후술할 물성 조사에서도 언급하겠지만, Fermi 준위가 전도대 측으로 이동함에 따라 DLC 내에서의 캐리어 밀도가 증가함에 기인한 것으로 추측된다. 게이트 누설 전류의 경우, 양극 전류의 약 0.9% 정도에 이르는 것으로 나타났다. Fowler-Nordheim plot으로부터 질소가 도핑된 DLC의 계산된 유효 일함수(effective workfunction) 값이 DLC가 코팅되지 않은 경우에 해당하는 4.5 eV에서 약 1.9 eV로 감소한 것으로 얻어졌으며 이는 Mo의 경우(φ=4.5 eV)에 비해 상당히 감소한 것으로 동작 개시 전압의 감소에 결정적으로 기여함을 추측할 수 있다.



(a)



(b)

그림 2 Mo-tip FEA의 전류-전압 특성(a) 및 Fowler-Nordheim plot(b)

Fig. 2 I-V curve(a) and Fowler-Nordheim plot(b) of Mo-tip FEA

표 2 DLC가 코팅된 Mo-tip FEA들의 전계 방출 특성 비교

Table 2 Comparison of field emission properties of DLC-coated FEAs

	$V_{on}(V)$	$I_{a,max}(\mu A)$	$\Delta I(\%)$	$\phi(eV)$	Ref.
Pure Mo-tip FEA	60	166	9.2	4.5	[1]
Conventional DLC-coated Mo-tip FEA	46	280	12.7	2.7	[1]
Hydrogen-free DLC-coated Mo-tip FEA	30	831	0.9	2.1	[2]
N-doped Hydrogen-free DLC-coated Mo-tip FEA	27	1520	1.1	1.9	

- $V_{on}$  : turn-on gate voltage
- $I_{a,max}$  : maximum emission current
- $\Delta I$  : emission current variation
- $\phi$  : effective work-function

이와 함께 측정 결과를 앞서 보고된 일반적인 DLC[1], 낮은 수소 함유량을 갖는 DLC[2], 그리고 본 실험에서 수행된 질소 도핑 및 낮은 수소 함유량을 갖는 DLC들이 코팅된 Mo-tip FEA 들에 대한 전계 방출 특성들(동작 개시 전압, 방출 전류, 전류 변동률, 유효 일함수)을 비교하여 표 2에 요약하였다. 수소가 없고 질소 도핑이 되면서 전계 방출 특성이 향상되어 감을 알 수 있다.

#### 4. 질소가 도핑된 낮은 수소 함유량의 DLC에 대한 물성 조사

##### 4-1. 상호 컨덕턴스(Transconductance, $G_m$ )

FEA의 상호 컨덕턴스( $G_m$ )는 게이트 전압( $V_g$ ) 변화에 대한 방출 전류( $I_a$ )의 변화율 즉,  $G_m = V_g/I_a$ 로 정의되며 유효 일함수( $\phi$ )와 전계 증배 계수( $\beta$ ), 방출 영역( $\alpha$ ), 그리고 packing density에 관계한다. 소자의 고주파 동작에 있어서 높은  $G_m$ 을 갖는다는 것은 매우 중요하며, 따라서 DLC가 코팅된 Mo-tip FEA의 경우 소자의 구조적인 변화에 의존하는 요인들보다는  $\phi$ 의 감소가  $G_m$ 의 증가에 기여할 것으로 예상된다. 그림 3은 제조된 Mo-tip FEA에  $V_g$ 의 변화에 대한  $G_m$  값의 변화를 나타낸 것으로, DLC가 코팅된 Mo-tip FEA의 경우 전류 차단 주파수  $f_c (= G_m/2\pi C_g, C_g$  : capacitance)는  $V_g = 100 V$ 에 대해 50 GHz에 이르는 것으로 나타났다. 따라서 packing density 등 구조적인 변화 없이 DLC의 코팅에 의해서만 고주파 동작에 필요한  $G_m$ 의 증가를 얻을 수 있다.

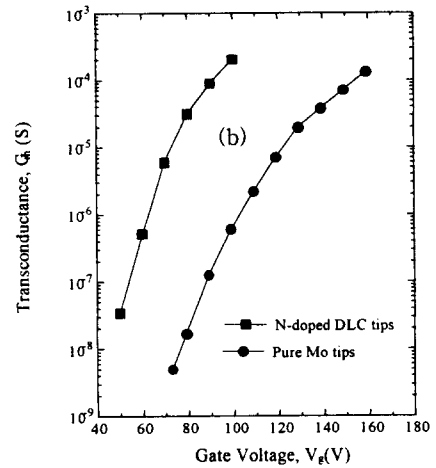
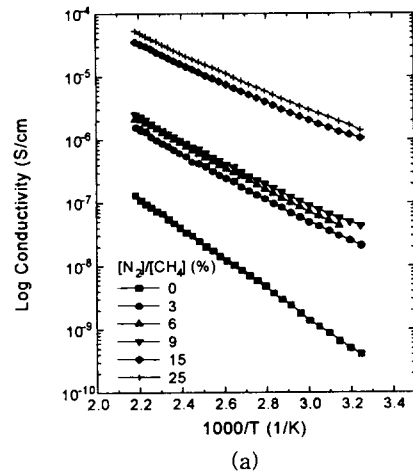


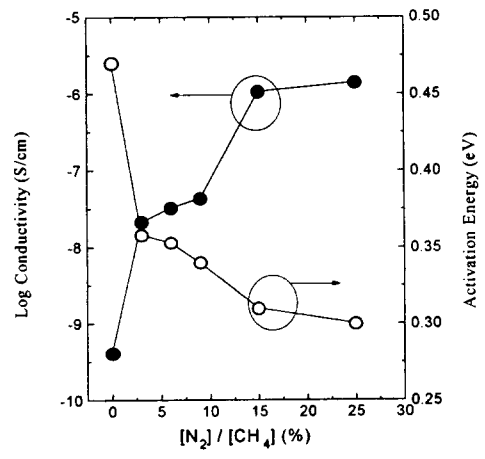
그림 3 Mo-tip FEA의 상호 컨덕턴스( $G_m$ )  
Fig. 3 Transconductance( $G_m$ ) of Mo-tip FEA

##### 4-2. 전기 전도도(Conductivity, $\sigma$ )

그림 4(a)는  $[N_2/CH_4]$  비율을 변화시키면서 온도에 따른 전도도( $\sigma$ )의 변화를 측정된 결과이며, 그림 4(b)는 상온에서의  $\sigma$ 의 변화율을 활성화 에너지 ( $E_a$ )와 함께 나타낸 결과이다.



(a)



(b)

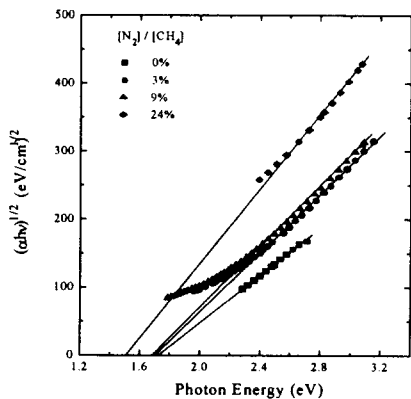
그림 4 질소 도핑에 따른 전도도(a) 및 활성화 에너지(b)의 변화

Fig. 4 Changes in conductivity(a) and conductivity activation energy(b) by N<sub>2</sub> gas-phase doping

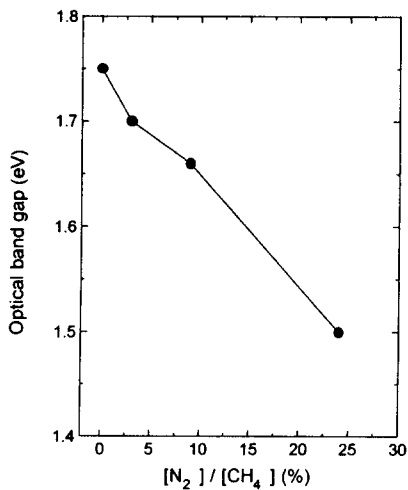
[N<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>] 비율이 0 %에서 25 %로 증가할 때 상온에서의  $\sigma$ 의 값이  $4.1 \times 10^{-10}$  S/cm에서  $1.4 \times 10^{-6}$  S/cm으로 증가하는 것으로 나타났다. [N<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>] 비율이 15 %일 때를 기준으로 하여  $\sigma$ 의 증가율이 완만해지는 점으로 미루어 볼 때 이때부터 DLC 막이 전체적으로 n-형 전도성을 유지하기 시작하는 것으로 추측할 수 있다. 이러한  $\sigma$ 의 증가는 Fermi 준위가 전도대로 이동됨에 따라 DLC 막 내의 캐리어 농도가 증가하기 때문으로 유추할 수 있다.

4-3. 광학적 밴드갭(Optical band-gap, E<sub>g</sub><sup>opt</sup>)

그림 5(a)는 질소 양을 매개 변수로 하여 질소가 도핑된 DLC 막에 대한 Tauc's plot을 보인 것이다. 이의 기울기로부터 그림 5(b)와 같이 광학적 밴드갭, E<sub>g</sub><sup>opt</sup>를 얻을 수 있는데[7], E<sub>g</sub><sup>opt</sup> 값이 질소 농도가 증가함에 따라 감소함을 알 수 있다. 이러한 E<sub>g</sub><sup>opt</sup> 값의 감소는 플라즈마 방사(radiation)에 의해 DLC가 손상되면서 sp<sup>3</sup> 결합이 sp<sup>2</sup> 결합으로 전환되면서 일어나는 현상으로 생각된다[7].



(a)



(b)

그림 5 증착된 DLC 막에 대한 Tauc's plot(a) 및 광학적 밴드갭(b)

Fig. 5 Tauc's plot(a) and optical band-gap(b) of the deposited DLC film

5. 결 론

질소가 도핑된 낮은 수소 함유량의 DLC 박막을 Mo-tip FEA에 코팅한 뒤 그 전계 방출 성능을 평가하고, 아울러 증착된 DLC 박막에 대해 간단한 물성 조사를 행한 결과 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

- 1) Mo-tip FEA에 DLC 박막을 증착함으로써 얻어지는 전계 방출 성능 향상에 대한 기여도는 매우 명확하며 이는 동작 개시 전압의 감소, 방출 전류의 증가, 그리고 전류 표준의 감소로 나타났다. 이러한 기여도는 DLC 내에 질소가 도핑됨으로써 Fermi 준위가 전도도 측으로 이동하는 효과와 DLC 고유의 전기-화학-물리적 안정성에서 비롯된 것으로 볼 수 있다.
- 2) DLC 박막이 코팅된 Mo-tip FEA 소자는 상호 컨덕턴스의 증가에도 기여하였는데, 이는 구조적인 변화보다도 유효 일함수의 현저한 감소에서 기인한 것으로 판단된다.
- 3) 질소 도핑 농도의 증가에 따라 전기 전도도가 증가하고 광학적 밴드갭이 감소하는 것으로 나타났으며, 이는 각각 Fermi 준위의 이동과 DLC의 손상으로 인한 sp<sup>3</sup> 결합의 sp<sup>2</sup> 결합으로의 전환이 원인이 된 것으로 사료된다.

감사의 글

Diamond-like carbon coating에 도움을 주신 경희대학교 물리학과 장진 교수님 및 연구실원들께 감사드립니다.

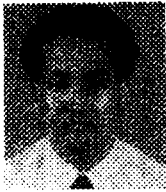
참 고 문 헌

- [1] 주병권, 정재훈, 김 훈, 이상조, 이윤희, 차균현, 오명환, "물리브덴 팁 전계 방출 소자의 제조 및 다이아몬드 상 카본의 코팅 효과," 전기전자재료학회지, 제11권, 7호, pp.508-516 (1998).
- [2] 주병권, 정재훈, 김 훈, 이윤희, 이남양, 오명환, "낮은 수소 함유량을 갖는 유사 다이아몬드 박막의 물리브덴 팁 전계 방출 소자 응용," 전기학회지 (계재 예정).
- [3] V.G.Litovchenko, A.A.Evtukh, N.I.Klyui, S.Yu, Kudzinovski, R.I.Marchenko, V.A.Semenovich, "Field electron emission from silicon tip arrays coated with nitrogen doped DLC film," Proc. IVMC'97, pp.390-393 (1998).
- [4] L.K.Cheah, S.Xu, B.K.Tay and Z.Sun, "Field emission from nitrogen doped tetrahedral amorphous carbon prepared by filtered cathodic vacuum arc technique," Proc.IVMC'97, pp.112-116 (1997).
- [5] K.C.Park, J.H.Moon, S.J.Chung, J.Jang, M.H.Oh, W.I.Milne, "Deposition of hydrogen-free

diamond-like carbon film by plasma enhanced chemical vapor deposition," Appl.Phys.Lett., vol.68, no.25, pp.3594-3595 (1996).

- [6] K.C.Park, J.H.Moon, S.J.Chung, J.Jang, M.H.Oh, W.I.Milne, "Deposition of n-type diamond-like carbon by using the layer-by-layer technique and its electron emission properties," Appl.Phys.Lett., vol.70, no.11, pp.1381-1383 (1997).
- [7] J.H.Jung, Effect of hydrogen-free diamond-like carbon coating on molybdenum-tip field emitter array, Ph.D. Thesis of Kyung Hee Univ. (1998).

저 자 소 개



주 병 권 (朱炳權)

1962년 7월 3일생. 1986년 서울시립대 공대 전자공학과 졸업. 1988년 동 대학원 전자공학과 졸업(석사). 1995년 고려대 대학원 전자공학과 졸업(공학박). 1988년~1995년 KIST 정보전자연구부 연구원.

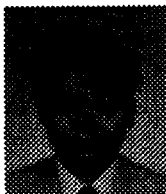
1995년~현재 KIST 정보재료소자 연구센터 선임연구원.  
관심분야 : MEMS 및 Vacuum Microelectronics



정 재 훈 (鄭載勳)

1965년 2월 9일 생. 1988년 경희대학교 물리학과 졸업(이학사). 1992년 동 대학원 물리학과 졸업(이학석사). 1998년 동 대학원 물리학과 졸업(이학박사). 1998년~현재 대우 고등기술연구원 전자재료연구실 선임연구원. 주관심분야 : 전계방출표시소자(FED)

주관심분야 : 전계방출표시소자(FED)



김 훈 (金勳)

1970년 5월 23일 생. 1997년 2월 상지대학교 물리학과 졸업(이학사). 1998년~현재 경희대학교 물리학과 석사과정. 주관심분야 : 금속 팁 전계방출표시소자 (Mo-tip FED)



이 윤 희 (李允熙)

1963년 2월 5일생. 1985년 고려대 물리학과 졸업. 1987년 동 대학원 물리학과 졸업(석사). 1995년 동 대학원 물리학과 졸업(이박). 1987년 포항공대 연구원 1988년~1994년 KIST 정보전자연구부 연구원.

1994년~현재 KIST 정보재료소자 연구센터 선임연구원.  
관심분야 : ELD 및 FED



이 남 양 (李南良)

1958년 1월 23일생. 1980년 연세대 공대 세라믹공학과 졸업. 1984년 동 대학원 세라믹공학과 졸업(석사). 1994년 일본 上智大 대학원 물리학과 졸업(공학박). 1980~1982년 ROTC 제 18기 포병장교.

1984년~1990년 KIST 응용물리전자연구부 연구원. 1995년~현재 오리온전기(주) 평판연구실 책임연구원 선임연구원. 관심분야 : 평판표시소자 및 박막형성 메카니즘



오 명 환 (吳明煥)

1943년 6월 10일생. 1965년 서울대 공대 전기공학과 졸업. 1972년 동 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1979년 Univ. Paul Sabatier(France)졸업(공학박). 1965년~1967년 ROTC 제3기 통신장교 1967년~1973년 KIST 연구원. 1973년~1980 KIST 선임연구원. 1980년~현재 KIST 책임연구원. 연구기획조정부장. 관심분야 : MEMS/Vacuum Microelectronics 및 ELD

관심분야 : MEMS/Vacuum Microelectronics 및 ELD