

## 진공아크방전으로 제작된 다이아몬드상 탄소 박막이 코팅된 실리콘 전계 방출 소자의 전계 방출 특성

Field emission properties of the silicon field emission arrays coated with diamond-like carbon film prepared by filtered cathodic vacuum arc technique

황한욱\*, 김용상\*

(Han-Wook Hwang, Yong-Sang Kim)

### Abstract

We have fabricated the field emitter arrays coated with diamond-like carbon (DLC) films that improved the field emission characteristics. The nitrogen doped DLC films are prepared by the filtered cathodic vacuum arc (FCVA) technique. The activation energy of the nitrogen doped DLC films are derived from electrical conductivity measurements. The silicon field emission arrays (FEAs) were prepared by the VLSI technique. The turn-on field was rapidly decreasing and the emission current was remarkably increasing the DLC-coated FEAs than the non-coated silicon FEAs. In the nitrogen doped FEAs, the turn-on field decreased and the emission current increased with increasing the nitrogen doping concentration. From the linearity of the Fowler-Nordheim plot, the current element of FEAs found out the field emission current, and the work function of the DLC-coated FEAs was remarkably decreased than that of the non-coated silicon FEAs. As nitrogen doping concentrations are increased, the work function of FEAs is decreased and the field emission properties are improved in nitrogen doped DLC-coated FEAs. This phenomenon is due to the fact that the Fermi energy level moves to the conduction band by increasing nitrogen doping concentration.

Key Words(중요용어) : Diamond-like carbon film, Filtered cathodic vacuum arc technique, Emission current

### 1. 서 론

Field emission array(FEA)를 이용한 평판 디스플레이의 한 종류인 field emission display (FED)는 작동 원리가 cathode ray tube (CRT)와 유사하고, 고속 동작이 가능하며, 광시야각, 고해상도, 고휘도 및 완전한 색 수행 능력 등의 장점이 있다. 그러나, 실리콘을 이용하여 팁을 제조시 일함수가 크고, 경도가 좋지 못한 단점이 있는바, 실리콘 팁에 일함수가 낮은 금속이나 다이아몬드를 코팅하여 일함수를 낮추는 동시에 경도를 높이는 방법이 최근 많이 연구되고 있다.[1][2]

다이아몬드상 탄소 박막의 합성 방법은 박막 속도의 증진을 위한 이온빔 증착, DC 혹은 RF를 이용한 플라즈마 CVD에 의한 증착, CVD의 단점을 보완하기 위한 ECR, DC, RF 혹은 ion beam을 이용한 스퍼터링 방법등이 있으나 이들은 수소 이온이 포함되어 밀도와 경도가 감소하는 단점이 있는바 filtered cathodic vacuum arc(FCVA), laser ablation를 사용하여 양질의 박막을 얻으려는 연구가 활발히 진행중이다.[6]-[8]

진공 아크 증착방법에 의해 다이아몬드상 탄소 박막을 증착하는 경우, 타겟으로 사용되는 흑연은 상온에서 전도체이므로 아크 발생이 용이하며, 유사한 방법인 이온 빔 증착의 경우와 마찬가지로 충분한 입사 에너지를 갖는 이온이 기판에 유입되므로 치밀한 박막을 형성한다. 국부적으로 고온, 고압영역(thermal spike)을 생성하기 위한 탄소 이온의 에너지는 10~100eV 정도의 범위로서, 이것은 성장되고

\* 명지대학교 전기공학과  
(경기도 용인시 남동 산38-2, Fax : 0335-321-0271 E-mail : wook@lgphilips-lcd.com  
1999년 11월 3일 접수, 2000년 2월 23일 심사완료

있는 탄소 층에서  $sp^3$  tetrahedral 다이아몬드 결합 형성에 결정적인 영향을 준다.[9] 그러나 기존의 진공 아크 증착시에는 상당량의 대입자(macroparticle) 및 증성입자가 탄소 이온과 동시에 기판 표면에 유입되어 증착되는 박막의 물성을 저하시킬 뿐만 아니라, 심한 경우 기판의 파괴에까지 이르게 된다.

본 연구에서는 실리콘 팁에 FCVA 장비를 사용하여 다이아몬드상 탄소 박막을 증착하였으며, 다이아몬드상 탄소 박막 증착시 질소의 양을 변화시켜 도우핑 하였다. 고진공 반응실에서 전류-전압을 측정하여 실리콘 팁과 다이아몬드상 탄소 박막이 코팅된 팁의 전계 방출 특성을 비교하였으며, Fowler-Nordheim 곡선을 통해서 전류 방출의 유무를 알아 보았고, 질소 도핑량에 따른 일함수의 변화를 고찰 하였다. 특히, 다이아몬드상 탄소 박막의  $N_2$  도우핑에 따른 전계 방출 특성의 영향을 분석하였다.

2. 실험방법

2-1. 다이아몬드상 탄소 박막의 증착

그림 1은 FCVA장비를 나타내었다. Graphite 타겟에 전압을 인가하여 아크를 발생시켜 탄소 이온, 중성자, 대입자등이 포함된 증발물질 중 전자석에 의해 탄소 이온을 제외한 나머지 물질들은 직진하여 반응실 벽에 부딪혀 증착이 안되지만 탄소 이온은 전자석에 의해 반응실의 bending부분에서 휘어져서 기판에 도달하여 증착하게 된다. 따라서 60° bending magnetic system에 의한 FCVA증착방법을 이용하면 대입자를 제거할수 있고, 이로인해  $C^-$  이온만으로 다이아몬드상 탄소 박막을 입힐 수 있으며 이때의 조건을 표 1에 제시하였다.

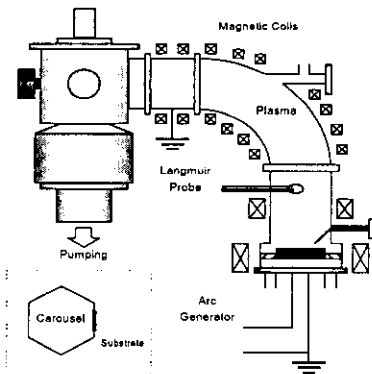


그림 1. FCVA 장비의 모습

Fig.1. A schematic diagram of FCVA technique

표 1. 다이아몬드상 탄소 박막의증착조건

Table 1. The deposition condition of DLC film

아크 전압 / 전류	75±25 [V] / 30 [A]
증착전 반응실 압력	5.0×10 <sup>-5</sup> [Torr]
소스 전자석	0~1.5 [A]
입구 전자석	2.5 [A]
출구 전자석	2.5 [A]
반사 전자석	1.5 [A]
증착 온도	80 [°C]
바이어스 전압	-100 [V]
증착시간	1시간

2-2. 다이아몬드상 탄소 박막이 코팅된 실리콘 전계 방출 소자의 제작

비저항이 10~20 Ω·cm이고 (100) 4인치 n형 실리콘 단결정 웨이퍼를 사용하여 실리콘 팁을 형성한 후 실리콘 팁 위에 FCVA 장비를 이용한 다이아몬드상 탄소 박막이 코팅된 실리콘 전계 방출 소자를 제작하였다. 이때 공정 단계들의 순서를 그림 2에 제시하였다.

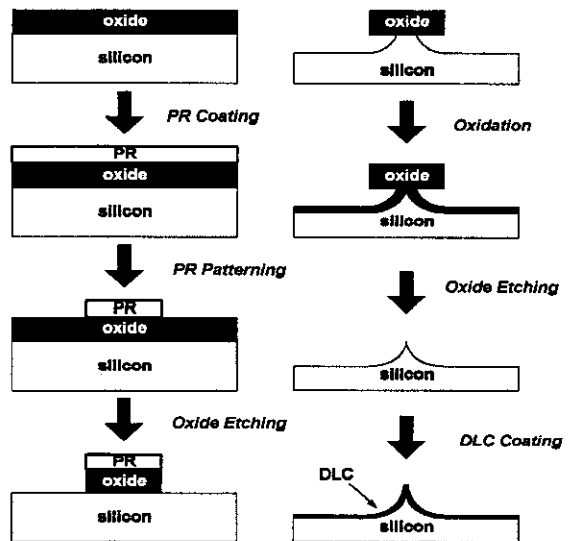


그림 2. 다이아몬드상 탄소 박막이 코팅된

실리콘 전계 방출 소자의 제작 공정도

Fig. 2. Fabrication process of DLC-coated silicon FEA

웨이퍼를 세척한 후, 웨이퍼 위에 열산화막을 건식 산화법으로 약 3400Å 성장시켰다. 직경 2μm dot형 마스크를 이용하여 감광막의 패턴을 형성한 후, 산화막을 식각하여 실리콘 식각시 마스크로 사용될 실리콘 산화막 패턴을 형성하였다. 건식 식각 방법으로 SF<sub>6</sub>가스를 50sccm사용하고 압력과 rf 전력을 각각 250mTorr, 300W의 공정 조건을 사용하여 3분50초 동안 식각하여 목 두께가 약 2000Å, 팁의 높이가 약 1.7μm 정도인 버섯 모양의 형상을 만들고 그림 3(a)에 도시하였다. 또한, 산화막 두께의 45%가 실리콘 속으로 침투해 들어가는 산화 공정 특성을 이용하여 sharpening을 수행할 수 있는바, 실리콘 팁을 날카롭게 형성시키기 위해서 건식 산화 공정을 수행한 후, 팁 위의 산화막을 제거하여 300×300개의 실리콘 전계 방출 소자를 완성하였다. 전계 방출 특성을 향상시키기 위해서 FCVA 장비를 사용하여 1000 Å 두께의 다이아몬드상 탄소 박막을 증착시켰으며 질소의 양을 0, 5, 7, 그리고 10 sccm으로 변화시켜 증착하였다.

다이아몬드상 탄소 박막을 증착한 후 주사 전자현미경의 사진을 그림 3(b)에 도시하였다. 완성된 소자는 초고진공 2×10<sup>-7</sup> torr에서 150μm의 spacer를 사용하여 소자의 전류를 측정하였다.



(a)



(b)

그림 3. 실리콘 식각 후(a)와 다이아몬드상 탄소 박막을 코팅한 후(b)의 주사 전자현미경 사진

Fig. 3. The SEM photographs after silicon etching(a) and after DLC coating(b)

### 3. 결과 및 고찰

#### 3-1. 다이아몬드상 탄소 박막의 전기적 특성 분석

본 연구에서는 박막 증착시 질소를 첨가시켜 도우핑시켰으며 질소의 양을 변화시켜 다양한 다이아몬드상 탄소 박막을 얻었고[3]~[5], 각각 박막의 전기 전도도를 측정하여 활성화 에너지를 구하여 그림 4에 도시하였다. 일반적으로, 증착된 다이아몬드상 탄소 박막의 전기적 특성은 p-type conduction을 나타낸다. 본 연구에서 증착한 박막의 경우 질소가 포함되지 않은 박막의 활성화 에너지는 약 0.3eV로서 p-type의 성질을 가지고 있으나, 질소의 첨가량을 증가시키면 따라 활성화 에너지가 증가하여 점차 전성 반도체의 성질로 변화하고 더욱 더 증가시키면 n-type conduction으로 변화됨을 알 수 있었다.

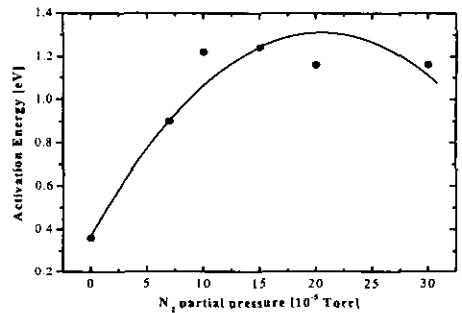
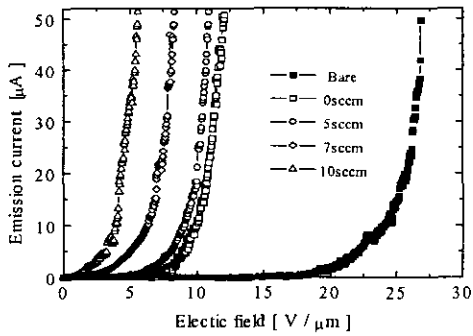


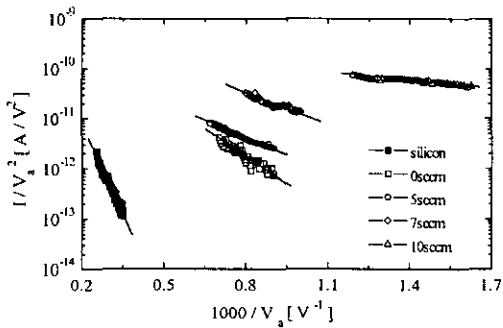
그림 4. 질소 도우핑에 따른 활성화 에너지의 변화  
Fig. 4. The activation energy with nitrogen concentration.

#### 3-2. 소자의 전계 방출 특성 및 고찰

다이아몬드상 탄소 박막을 코팅하지 않은 실리콘 소자의 경우 전류-전압 특성 곡선과 파울러-노드하임 곡선을 각각 그림 5의 (a)와 (b)에 도시하였다. 그림 5에 도시한 바와 같이 동작 개시 전계가 실리콘 전계 방출 소자의 경우 16V/μm의 큰 값을 가졌으며, 동작 개시 전계보다 큰 전계값 범위에서 전류는 지수 함수적으로 증가를 하였다. 그림 5(b)에서 나타낸 것과 같이 모두 파울러-노드하임 곡선이 직선을 나타내는 것으로 보아 모든 소자의 전류 성분이 전자 방출 전류임을 알 수 있었다.



(a)



(b)

그림 5. 전계 방출 소자들의 전류-전계 특성 곡선

(a) 및 파울러-노드하임 곡선(b)

Fig. 5. The current-field characteristic & Fowler-Nordheim plot of FEAs

다이아몬드상 탄소 박막을 코팅하면 급격히 동작 개시 전계가 감소하다가 질소의 도우핑량을 증가시키면 따라 동작 개시 전계가 점점 더 작은 값을 가졌다. 동작 개시 전계와 질소 도우핑에 따른 변화를 그림 6(a)에 나타내면, 질소를 각각 0, 5, 7, 10sccm 도우핑한 경우 동작 개시 전계가  $7.0V/\mu m$ ,  $4.0V/\mu m$ ,  $1.9V/\mu m$ ,  $0.8V/\mu m$ 의 적은 값을 가졌다. 또한 곡선의 기울기로부터 일함수를 구하여 알아본 바, 실리콘 전계 방출 소자의 경우보다 다이아몬드상 탄소 박막이 코팅된 실리콘 팁의 일함수가 현저하게 낮아짐을 알 수 있었다. 본 연구에서 일함수 계산을 위해 실리콘 팁의 경우에 대하여 파울러-노드하임 곡선의 기울기와 절편값을 통해 전계 증배 계수 (field enhanced factor)와 유효 방출 면적 (effective emission area)을 구하였으며, 이를 통해 계산된 값은 각각  $2.18 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ 과  $7.8 \times 10^{-14} \text{ cm}^2$ 이었다. 팁의 모양에 큰 영향을 미치는 것이 전계 증배 계수의

값인데, 실리콘 팁에 다이아몬드상 탄소 박막을 코팅한 경우 팁에는 별다른 영향을 주지 않으므로, 모든 소자의 전계 증배 계수값을  $2.18 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ 로 일정하다고 가정 한 후 다이아몬드상 탄소 박막이 코팅된 소자의 일함수 값을 얻었다. 질소 도우핑량에 대한 일함수의 변화를 그림 6(b)에 도시한 바와 같이 질소의 도우핑량이 5, 7, 10sccm인 경우에도 각각 1.43, 1.27, 0.47 eV로 일함수가 낮아지는 경향을 보였다. 이렇게 도우핑량이 증가함에 따라 일함수가 감소하는 이유는 앞서 전기 전도도로부터 구한 활성화 에너지가 증가하다가 감소하는 것과 같이 질소를 도우핑 시킴에 따라 Fermi 에너지 준위가 midgap을 거쳐 conduction band로 이동하기 때문이다.

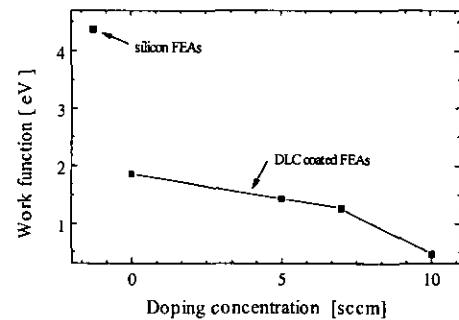
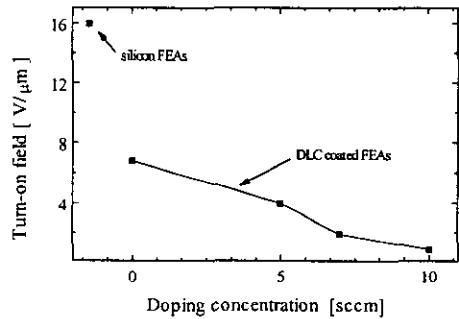


그림 6. 질소 도우핑량에 따른 동작 개시 전계(a) 및 일함수의 변화(b)

Fig. 6. The work function of FEAs with nitrogen concentration.

제작된 소자에 550V의 전압을 120분 동안 인가하여, 방출전류의 안정성의 여부를 검증한바, 그림 7에서와 같이, 초기 30분 동안은  $0.9\mu A$ 에서  $0.35\mu A$ 로 감소하는 안정화 시간이 지난 후, 1시간 30분동안  $0.35\mu A$ 로 안정되어 유지함을 보였다.

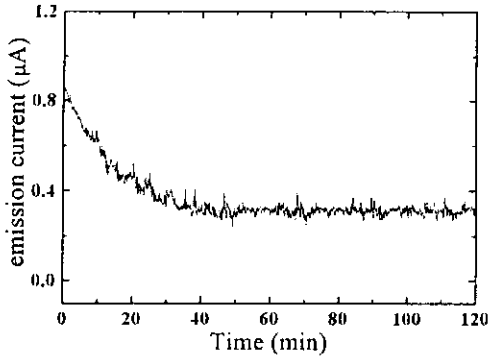


그림 7. 방출된 전류의 안정성  
Fig. 7. Stability characteristic of emission current

#### 4. 결 론

실리콘 반도체 소자 공정 기술을 응용하여 튼의 높이가  $1.5\mu\text{m}$ 인 다이오드형 실리콘 전계 방출 소자를 제작하였다. 제작된 실리콘 방출 소자는 FCVA 장비로 다이아몬드상 탄소 박막을 증착하였다.

질소가 도우핑된 다이아몬드상 탄소 박막의 전기 전도도를 측정하여 활성화 에너지를 구하여 p-type conduction에서 n-type conduction으로 변화됨을 알 수 있었다.

다이아몬드상 탄소 박막을 코팅하지 않은 실리콘 전계방출 소자는  $16\text{ V}/\mu\text{m}$ 의 방전 개시 전계 값이 측정되었으며, 질소의 도우핑량이 0, 5, 7, 10 sccm으로 증가함에 따라 동작 개시 전계의 값이 7.0, 4.0, 1.9,  $0.8\text{ V}/\mu\text{m}$ 로 작아지는 것을 알 수 있었다. 모든 소자의 파울러-노드하임 곡선으로 표현되었을 때 모든 경우에서 직선을 나타내어 전자 방출에 의한 전류임을 확인할 수 있었다.

일함수인 경우 질소의 도우핑량이 0, 5, 7, 10 sccm으로 증가함에 따라 일함수의 값이 각각 1.86, 1.43, 1.27,  $0.47\text{ eV}$ 로 변화하였다. 이것은 전기 전도도로부터 구한 활성화 에너지의 변화와 마찬가지로 질소를 도우핑함에 따라 페르미 에너지 준위가 conduction 에너지 준위로 이동하기 때문이다. 또한, 전계방출의 안정성도 초기 30분 이후,  $0.35\mu\text{A}$ 로 안정됨을 보였다.

따라서, 실리콘 전계 방출 소자와 다이아몬드상 탄소 박막을 코팅한 전계 방출 소자를 비교한 결과

다이아몬드상 탄소 박막을 코팅한 경우 전기적 특성이 크게 향상됨을 확인하였다.

#### 감사의 글

본 연구는 학술진흥재단의 1999년도 학술연구비에 의한 연구비 지원사업으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.(과제번호:1998-003-E00213)

#### 참 고 문 헌

- [1] J. E. Pogemiller, H. H. Busta and B. J. Zimmerman, "Gated chromium volcano emitters," J. Vac. Sci. Technol. B 12(2), pp. 680-684, 1994.
- [2] M. Nakamoto and T. Hasegawa, "Low Operation Voltage Field Arrays Using Low Work Function Materials Fabricated by Transfer Mold Technique," IEDM, pp. 297-300, 1996.
- [3] R. Lossy, D. L. Pappas, R. A. Roy, J. P. Doyle, and J. J. Cuomo, Properties of amorphous diamond films prepared by a filtered cathodic arc," J. Appl. Phys. 77(9), pp.4750-4756, 1 May 1995.
- [4] G. A. J. Amaratunga, and S. R. P. Silva, "Nitrogen containing hydrogenated amorphous carbon for thin-film field emission cathodes," Appl. Phys. Lett., 68(18), pp.2529-2531, 1996.
- [5] V. S. Veerasamy, J. Yuan, G. A. J. Amaratunga, W. I. Milne, K. W. R. Gilkes, M. Weiler, and L. M. Brown, "Nitrogen doping of highly tetrahedral amorphous carbon," Physical review B, 48(24), pp. 17954-17959, 1993.
- [6] S. Aisenberg and R. Chabot, "Ion-beam deposition of thin films of diamond-like carbon," J. Appl. Phys., 42, pp. 2953-2959, 1971.
- [7] N. Savvides and B. Window, "Diamond-like amorphous carbon films prepared by magnetron sputtering of graphite," J. Vac. Sci. Technol. A 3, pp. 2386-2394, 1985.
- [8] D. L. Pappas, K. L. Saenger, J. Bruley, W.

- Krakow, "Pulsed laser deposition of diamond-like carbon films," *J. Appl. Phys.*, 71(11), pp.5675-5684, 1992.
- [9] S. Xu, B. K. Tay, H. S. Tan, L. Zhong, and Y. Q. Tu, "Properties of carbon ion deposited tetrahedral amorphous carbon films as a function of ion energy," *J. Appl. Phys.* 79(9), pp.7234-7240, 1996.