

증착변수 및 첨가가스에 따른 다이아몬드 박막의 구조적 물성 및 전계방출 특성의 변화 분석

박재현, 이태훈, 박창균, <sup>a</sup>서수형, 박진석  
 한양대학교 전자전기제어계측공학과  
<sup>a</sup>네오세미테크(주) 성장사업부

Characterization of structural and field-emissive properties of diamond films in terms of growth conditions and additive gases.

Jae-Hyun PARK, Tae-Hoon LEE, Chang-Kyun PARK, <sup>a</sup>Soo-Hyung SEO, and Jin-Seok PARK  
 Dept. of Electric, Electrical, Control and Instrumentation Engineering, Hanyang University  
<sup>a</sup>Crystal Growth Division, Neosemi-Tech Corp.

**Abstract** - Diamond films including nanocrystalline and graphite phase are grown by microwave plasma chemical vapor deposition using N<sub>2</sub> additives and negative substrate bias at growth step. The microstructure of the films is controlled by changing N<sub>2</sub> gas ratio and negative bias. Defects and grain boundaries between diamond and graphite are proposed to be crucial factors for forming the conducting path of electron emissions. The effect of growth parameters on the film microstructure are investigated by Raman spectroscopy and scanning electron microscopy(SEM). Electron emission characteristics are also examined in terms of the film growth conditions.

1. 서 론

다이아몬드는 우수한 열적, 전기적 및 광학적 특성을 지니고 있어 광대역 반도체 재료로서 많은 응용이 기대되고 있다. 또한, 다이아몬드가 가지고 있는 음의 전자 친화도 (NEA, negative electron affinity) 특성은 낮은 구동 전압에서 높은 방출 전류를 요구하는 전계방출 소자로서 다이아몬드 박막의 활용을 가능하게 한다. 특히, 화학기상증착 (CVD, chemical vapor deposition) 방법으로 성장된 다결정 다이아몬드 박막은 제조가 용이하며, 높은 방출 전류 특성을 나타내는 것으로 보고되고 있다.[1]

다이아몬드의 전계방출 특성은 대부분 결함 모델[2], 전도 채널 형성 모델[3] 등을 통하여 설명되고 있다. 다이아몬드 성장시 생성되는 결함은 밴드갭(band-gap) 내에 부속 밴드(sub-band)를 형성하며, 다이아몬드에 주입된 전자는 부속 밴드를 통하여 표면으로 이동한다. 이렇게 표면에 도달한 전자는 전계 방출에 대한 에너지 장벽이 낮기 때문에 쉽게 방출될 수 있다는 것이 결함 모델이다. 한편, 전도 채널 형성 모델에서는 다이아몬드 박막의 결정 입계(grain-boundary)에 형성된 전도성 흑연을 따라 전자가 쉽게 표면으로 이동하여 방출됨을 설명하고 있다. 이 외에도 터널링(tunneling) 모델[4], hot electron 주입 모델[5] 등이 제시되고 있으며, 다이아몬드의 전계 방출 특성은 이러한 모델을 복합적으로 적용함으로써 설명할 수 있다. 일반적으로 질소와 같은 불순물의 첨가는 방출 가능한 전자의 양을 증가시키는 동시에 비 다이아몬드 상 및 결함을 형성하는 것으로 알려져 있다[6]. 본 연구에서는 박막의 성장시 첨가된 불순물에 의한 결정성의 변화 및 다이아몬드 상의

생성이 다이아몬드 박막의 전계 방출 특성에 미치는 영향을 관찰하였다. 또한, 다이아몬드의 결정 크기를 줄여 결정 입계 밀도의 증가에 의한 전계 방출 특성 향상 및 다른 성장 조건에서 형성된 각각의 다이아몬드 박막에서 우수한 전계 방출 모델에 대하여 고찰하였다.

2. 본 론

2.1 실험방법

다이아몬드 박막은 실리콘(100) 기판 위에 MPCVD (microwave plasma CVD) 방법으로 성장시켰으며, 수소 플라즈마에 의한 자연 산화막 식각, 음극 전압을 이용한 핵생성(BEN, Bias enhanced nucleation) 및 결정성장의 3단계 공정을 수행하였다. 성장 조건의 변화가 다이아몬드 박막의 결함 형성 및 결정 크기의 변화에 미치는 영향을 관찰하기 위하여 동일한 핵생성 단계를 수행하고 성장 단계에서의 질소 및 메탄 첨가량, 그리고 음극 전압의 크기에 변화를 주어 실험을 수행하였다. 다결정 다이아몬드 박막에 첨가된 질소의 영향은, 성장 단계에서 메탄 첨가량 및 전압을 0.5 sccm 및 -200 V로 고정하고 질소 첨가량을 0 ~ 2.0 sccm 으로 변화시키며 관찰하였다. 또한, 성장 단계에서 5.0 sccm 의 메탄을 첨가하고 0 ~ -200 V의 전압을 인가하여 작은 결정 크기를 지닌 나노 다이아몬드의 성장을 유도하여 결정 크기 변화에 따른 특성을 평가하였다. 상세한 핵생성 및 성장 단계의 조건을 표1에 요약하였다.

성장된 다이아몬드 박막의 결정 모양 및 표면 상태를 관찰하기 위하여 전계방출형 주사 전자 현미경(FE-SEM, JSM-6330F, JEOL)을 이용하였고, Raman 분광 분석(Raman microscope 1000, Renishaw)을 통하여 결정질 및 박막을 형성하는 다이아몬드 상과 비 다이아몬드 상, 나노 다이아몬드 상 형성의 상대적인 평가를 수행하였다. 또한, cathodoluminescence (CL, MonoCL, Oxford) 분석을 통하여 박막 내부의 결함 종류 및 증착 조건에 따른 결함 밀도의 변화 경향을 관찰하였다. 각 성장 조건에 따른 다이아몬드 박막의 전계방출 특성은 전계방출 특성 분석장치(field emission characterization system)를 이용하여 전류-전압 특성을 측정 후, Fowler-Nordheim 식을 이용, 문턱전계(turn-on field)를 산출하였으며, 다이아몬드 박막 물성과의 관계를 도출하였다.

표1 다이아몬드 박막의 성장 조건 및 시편별 성장 조건

Conditions	Nucleation	Growth
MW Power (W)	800	800
Pressure (Torr)	40	40
H <sub>2</sub> flow rate (sccm)	100	100
CH <sub>4</sub> flow rate (sccm)	5.0	0.5, 5.0
N <sub>2</sub> flow rate (sccm)	0	0.0 ~ 2.0
Negative bias (V)	200	0 ~ 200
Time duration (min)	30	180

표2 성장 조건에 따른 시편번호

Sample ID	N <sub>2</sub> flow rate (sccm)	Sample ID	Negative Bias (V)
A	0	A*	0
B	0.5	B*	-50
C	1.0	C*	-100
D	1.5	D*	-150
E	2.0	E*	-200

\* Sample F : N<sub>2</sub>= 1.0 sccm , Bias = -100 V  
 \* Sample G : N<sub>2</sub>= 2.0 sccm , Bias = -200 V

## 2.2 결과 및 고찰

### 2.2.1 질소 가스 첨가의 영향

그림1은 질소 가스의 첨가량에 따른 Raman 분광 분석 결과이다. 질소의 첨가량을 증가시킬수록  $1332\text{ cm}^{-1}$ 의 다이아몬드 상은 점점 감소하고, 대신  $1350\text{ cm}^{-1}$ (D 밴드)과  $1580\text{ cm}^{-1}$ (G 밴드) 근처의 흑연 상은 뚜렷해짐을 알 수 있다. 또한, 1 sccm 이상의 질소 가스 첨가는 미약하지만  $1140\text{ cm}^{-1}$  근처의 나노 다이아몬드 상이 나타나는 것을 확인할 수 있다. 질소 가스의 첨가는  $sp^2$  결합을 갖는 흑연 상의 증가를 가져오며, 따라서 성장된 박막은 흑연 상과  $sp^3$  결합의 다이아몬드 상이 혼재되어 있는 상태로 성장된다. 또한, 높은 비율의 질소 첨가는 박막의 성장시 vacancy, dangling 결합과 같은 결합 밀도를 증가시키며, 표면에서의 이러한 결합은 다이아몬드의 이차 핵생성을 유도하여 작은 결정 상태의 박막 표면을 형성하게 된다.[7]

그림2에서는 질소 첨가에 따른 CL 분석 결과를 보여주고 있다. 질소가 첨가되지 않은 박막의 경우 430 nm에서 우세한 밴드가 관찰되었는데, 이는 박막 증착시 형성된 전위(dislocation) 주변에서 전자와 정공의 재결합에 의해 형성된 donor-acceptor 쌍에 의해 발생되며, 결정립계 근처에서 주로 발생하는 것으로 알려져 있다[8]. 그러나, 질소가 첨가되면 533 nm와 578 nm의 질소 관련 밴드의 형성을 관찰할 수 있으며, 2.0 sccm 이상의 질소 첨가시 739 nm의 실리콘 결합 관련 밴드의 우세함이 나타나고 있다.

이러한 결과는 그림1의 SEM 사진을 통하여 확인할 수 있다. 질소의 첨가는 성장된 다이아몬드 박막에 불순물에 의한 결합을 형성한다. 첨가되는 질소의 유량이 증가할수록 결정과 결정 사이의 공간이 증가하여 균일하지 못한 박막을 이루고 있으며, 이러한 공간은 성장된 다이아몬드 박막의 결합 밀도를 증가시키는 원인이 되며, 결정 크기의 감소는 결정 입계의 증가를 가져오며, 이는 박막의 전계방출 특성에 중요한 영향을 미칠 것으로 사료된다.

질소를 첨가하여 성장된 다이아몬드 박막의 전계방출 특성은 결합 모델 및 전도 채널 형성 모델로 설명될 수 있다. 증착 단계에서의 질소 가스 첨가는 많은 결합을 지닌 다이아몬드 박막을 형성하고 이 결합은 다이아몬드에 주입된 전자가 표면으로 쉽게 이동할 수 있도록 다이아몬드 밴드 갭 내에 부속 밴드를 형성한다. 또한, 비교적 많은 양의 질소 첨가에 의한 결정 입계 및 흑연 상의 증가는 전자가 이동 가능한 전도 채널을 형성하게 되고, 이 전도 채널을 통하여 표면으로 이동한 전자는 낮은 전계에서 쉽게 방출되며, 표면으로 이동할 수 있는 전자의 양을 증가시켜 높은 방출 전류를 형성하게 된다. 그림3에서 보여주고 있는 실험 결과는 이러한 특성을 잘 나타내고 있으며, 2.0 sccm의 질소를 첨가하였을 경우 결합에 의한 영향과 전도 채널에 의한 영향이 복합적으로 작용하여 급격히 낮아지는 문턱 전압을 형성하는 것으로 사료된다.

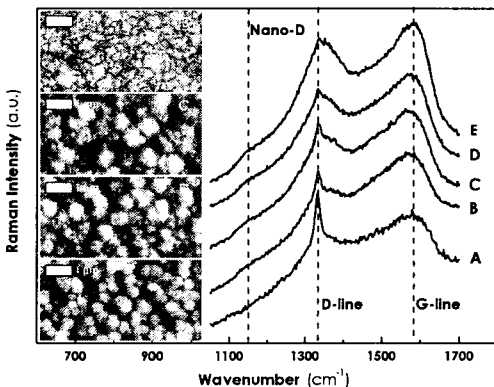


그림1 질소 첨가량에 따른 다이아몬드 박막의 Raman 분광 분석 결과와 SEM 사진

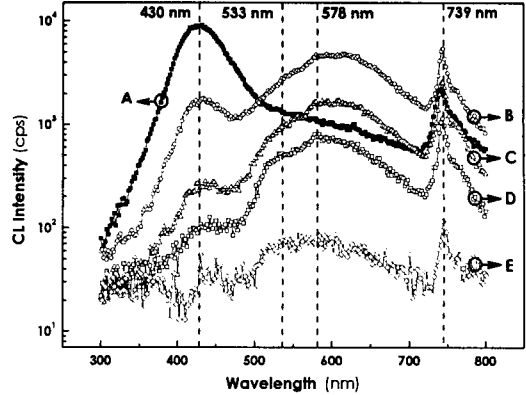


그림2 질소 첨가량에 따른 다이아몬드 박막의 CL 분석 결과

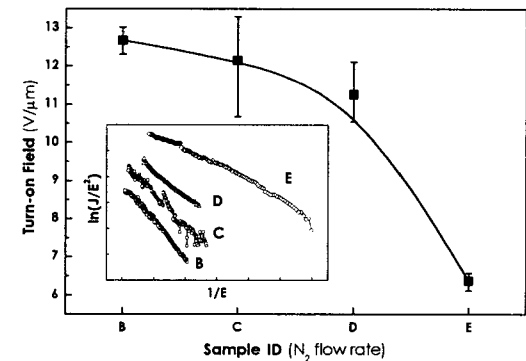


그림3 질소가 첨가된 다이아몬드 박막의 문턱 전계 및 Fowler-Nordheim plot

### 2.2.2 음극 전압의 영향 - 나노 다이아몬드 성장

본 실험에서는 다이아몬드 결정 크기의 감소가 전계방출 특성에 미치는 영향을 관찰하기 위하여 증착 단계에서 5 sccm의 비교적 높은 유량의 메탄 가스를 첨가하고 음극 전압을 인가하여 나노 다이아몬드 박막의 형성을 유도하였다.

일반적으로 나노 다이아몬드 결정의 성장은 핵생성 단계와 같이 충분한 양의 탄소 이온에 에너지를 인가하여 결정 성장을 이루어야 가능하다. 그러나, 적절한 에너지의 인가가 이루어지지 않을 경우 작은 크기의 결정을 이루지 못하고 과도한 메탄 농도에 의해 흑연 상과 비정질로 이루어진 균일하지 못한 박막을 형성하게 된다. 반면, 큰 전압의 인가는 기관 표면으로 향하는 이온에 과도한 에너지를 인가하여 기관 및 박막의 표면에 결합을 형성하게 되며, 증착 단계에서 이루어진 결합에 의해 균일하지 못한 결정 형성 및  $sp^2$  결합으로 이루어진 흑연상의 증가를 관찰하게 된다[9].

이러한 현상은 본 연구의 결과에서도 나타나고 있다. 그림4에 나타낸 바와 같이, 음극 전압을 인가하지 않은 경우(A\*) 전위에 관계된 상이 우세한 Raman 결과를 볼 수 있으며, SEM 사진을 통해서도 구형의 cauliflower 형태의 박막 형성을 관찰할 수 있다. 또한, -150 V 이상의 높은 음극 전압을 인가한 경우(D\*, E\*) 박막은 연속적인 박막을 이루었으나, 흑연 상의 형성이 두드러지며, 나노 다이아몬드와 관련된 라만 분석 결과를 나타내지 않고 있다. 반면, -50 ~ -100 V의 비교적 낮은 전압을 인가하여 성장된 박막(B\*, C\*)에서는 나노 다이아몬드 상을 관찰할 수 있으며, 비교적 균일한 박막의 성장이 이루어졌음을 알 수 있다.

그림5에서는 각기 다른 음극 전압을 인가하여 성장된 다이아몬드 박막의 전계방출 특성을 보여주고 있다. 실험 결과로부터 균일한 나노 다이아몬드 결정의 박막(B\*)은

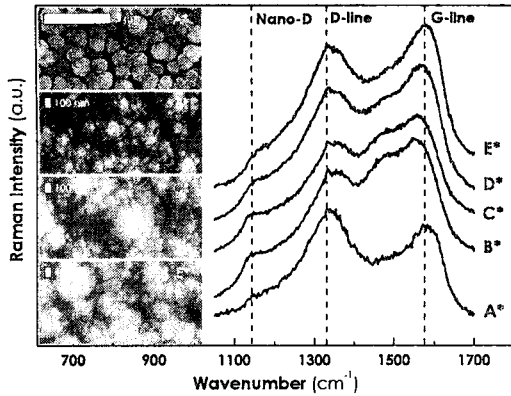


그림4 나노 다이아몬드의 Raman 분광 분석 결과와 SEM 사진

비교적 높은 전계에서 전자의 방출이 이루어지며, 음극 전압의 크기가 증가하여 나노 다이아몬드와 함께 전위에 의한 결함 밀도가 증가할수록 박막의 전계방출 특성은 낮은 문턱 전압과 높은 방출 전류를 나타내고 있다. 그러나 -150 V의 음극 전압을 인가하여 성장시킨 다이아몬드 박막은 -100 V에서 성장시킨 박막보다 높은 문턱 전압의 특성을 보이고 있다. 이러한 특성은 높은 음극 전압을 인가함으로써 결함은 증가한 반면, 나노 다이아몬드의 결정 형성이 이루어지지 않아 결정 입계의 감소로 인한 결과로 판단된다. 그림4의 Raman 분광 분석 결과를 보면, C\* 시편에 비해 D\* 시편의 D-line과 G-line 상은 증가를 보이나 1140  $\text{cm}^{-1}$ 의 나노 다이아몬드 상은 감소하고 있으며, 이는 나노 다이아몬드 결정의 감소가 전계방출 특성 저하의 원인이 됨을 보이고 있다. 그러나, -200 V 이상의 음극 전압에서 성장된 다이아몬드 박막은 과도한 에너지를 얻은 이온에 의해 박막 내에 많은 결함을 형성하게 되며, 증가된 결함 밀도는 다이아몬드 박막의 표면에서 전자의 방출을 매우 낮은 전계에서도 가능하게 하고 있다. 이러한 결과로부터 다이아몬드의 전계방출 특성은 항상 박막의 결정 크기에 의한 결정 입계의 분포와 불순물 등에 의한 결함 밀도가 복합적으로 작용하여 결정되는 것으로 사료된다.

다이아몬드 박막의 전계방출 특성을 향상시키기 위하여 나노 다이아몬드의 성장시 질소 가스를 첨가하였다(시편 F, G). 각각의 경우에 가장 우수한 전계 방출 특성을 나타내었던 조건(시편 F :  $\text{N}_2 = 2 \text{ sccm}$ , bias = -200 V)를 조합하여 박막을 성장시킨 경우, 성장된 박막은 오히려 저하된 특성을 나타내고 있다. 과도한 음극 전압의 인가와 높은 농도의 불순물 첨가는 나노 다이아몬드의 결정 성장을 어렵게 하며, 균일하지 않은 결정 성장으로 인해 결정 입계가 감소되는 결과를 나타내는 것으로 사료된다. 반면, 비교적 균일한 나노 결정 성장을 보였던 -100 V의 전압을 인가하고 1.0 sccm의 질소를 첨가하였을 경우(시편 G), 성장된 박막은 나노 다이아몬드의 Raman 상을 나타내고 있다. 또한, 낮은 문턱 전계에서 전자의 방출을 관찰할 수 있으며, 비교적 높은 방출 전류가 측정된다.

이러한 실험 결과로부터 나노 다이아몬드의 성장 변수의 제어를 통하여 우수한 전계방출 특성을 지닌 다이아몬드 박막 성장의 가능성이 기대된다.

### 3. 결 론

본 연구를 통하여 다이아몬드 박막에서 결정의 크기에 따른 결정 입계의 분포 및 박막의 결함 밀도는 다이아몬드 전계방출 특성과 매우 밀접한 관련이 있음을 실험적으로 규명하였다.

다이아몬드 박막의 성장시 첨가되는 질소 가스는 박막에 결함을 형성하게 되고, 질소 가스의 유량이 증가함에 따라

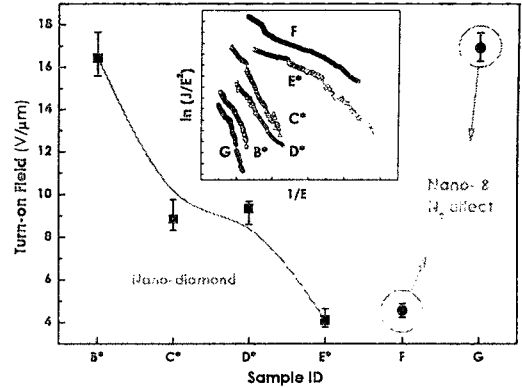


그림5 나노 다이아몬드의 문턱 전압 및 Fowler-Nordheim plot

우수한 전계방출 특성을 나타내었으며, 질소의 함유량이 가장 큰 2.0 sccm에서 문턱 전계가 6.27  $\text{V}/\mu\text{m}$ 로 가장 우수한 전계방출 특성을 나타내었다. 또한, 나노 다이아몬드 성장을 위하여 증착 단계에서 음극 전압을 인가하였다. -100 V 이하의 음극 전압의 인가시 다이아몬드 박막은 나노 크기의 결정을 형성하였으며, 인가된 전압의 증가에 따라 전계방출 특성도 향상되는 경향을 나타내었다. 반면, -150 V의 전압 인가시에는 Raman 분광 분석의 나노 다이아몬드 상이 감소하였으며, 전계 방출 특성도 저하되는 현상을 보여주었다. 그러나, -150 V 이상의 음극 전압을 인가하면 방출 특성을 다시 향상되며, -200 V의 인가시 문턱전계는 4.15  $\text{V}/\mu\text{m}$ 로 가장 좋은 전계 방출 특성을 얻을 수 있었다. 또한, 음극전압의 인가시 질소 가스를 첨가하면, -200 V의 전압에 2.0 sccm 인 경우에는 전계방출 특성이 오히려 떨어지는 반면, 가장 좋은 전계방출 특성은 질소가 1 sccm, 음극전압이 -100 V인 경우에 나타났다. 이것 역시 큰 음극 전압의 인가시 나노 다이아몬드의 감소에 따른 결정 입계의 감소에서 발생하는 현상으로 설명할 수 있다.

### [참고 문헌]

- [1] F.J.Himpfel and J.A.Knapp, J. Vac. Sci. Technol., B 4, 108, 1979
- [2] W.Zhu, G.P.Kochanski, S.Jin, and L.Seibles, J. Vac. Sci. Technol., B 14, 2011, 1996
- [3] N.S.Xu and R.V.Latham, J. Appl. Phys., 19, 477, 1986
- [4] M.W.Geis, J.C.Twicheil, J.Macaulay and K. Okano, Appl. Phys. Lett., 67(9), 1328, 1995
- [5] Z.-H.Huang, P.H.Cutler, N.M.Miskovsky and T. E.Sullivan, Appl. Phys. Lett., 65(20), 2562, 1994
- [6] W.Ahmed, C.A.Regio, R.Cherry, A.Afzal, N.Ali and I.U.Hassan, Vacuum, 56, 153, 2000
- [7] Kehui Wu, E.G.Wang, Z.X.Cao, Z.L.Wang, and X.Jiang, J. Appl. Phys., 88(5), 2967, 2000
- [8] T.Sharda, A.K.Sikder, D.S.Misra, A.T.Collins, S.Bhargava, H.D. Bist, P.Veluchamy, H.Minoura, D. Kabiraj, D.K.Awasthi and P.Selvam, Diamond Relat. Mater., 7, 250, 1998
- [9] B.W.Sheldon, R.Csencsits, J.Rankin, R.E. Boekenhauer and Y.Shigesato, J. Appl. Phys. 75(10), 5001, 1994