

## 도핑되지 않은 다결정 다이아몬드 박막의 전계방출기구 조사

심재엽 · 지응준 · 송기문\* · 백흥구

연세대학교 금속공학과, \*건국대학교 응용물리학과  
(1999년 6월 26일 접수)

### Investigation of field emission mechanism of undoped polycrystalline diamond films

Jae Yeob Shim, Eung Joon Chi, Kie Moon Song,\* and Hong Koo Baik

Department of Metallurgical Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

\*Department of Applied Physics, Konkuk University, Chungju 380-701, Korea

(Received June 26, 1999)

**요 약** - 도핑되지 않은 다이아몬드 박막의 전계방출기구를 조사하기 위하여 양의 기판전압과 메탄농도를 변화시켜 구조적 특성이 다른 다이아몬드 박막을 제조하였다. 메탄농도와 양의 기판전압을 증가시킴에 따라 다이아몬드 박막내에 존재하는 비다이아몬드 성분은 증가하였다. 기판전압을 증가시킴에 따라 비다이아몬드 성분이 증가하는 것은 기판온도의 증가와  $CH_3$  라디칼(radical)의 과잉 생성때문이라고 생각된다. 도핑되지 않은 다결정 다이아몬드 박막의 전계방출특성은 비다이아몬드 성분의 양이 증가함에 따라 현저하게 향상되었다. 비다이아몬드 성분이 적은 경우에는 다이아몬드 표면을 통하여 전자가 방출되며 비다이아몬드 성분이 많은 경우는 모서리 뿐만아니라 내부를 통하여 전자가 방출됨을 알 수 있었다. 본 연구로부터 비다이아몬드 성분의 양에 따른 두가지의 전계방출기구가 제시되었다.

**Abstract** - In order to investigate field emission mechanism of undoped polycrystalline diamond films, diamond films with different structural properties were deposited by varying positive substrate bias and/or  $CH_4$  concentration. When increasing the  $CH_4$  concentration and positive substrate bias voltage, nondiamond carbon content in diamond films increased. Increase of nondiamond carbon content with increasing substrate voltage is ascribed to increase of substrate and excess generation of  $CH_3$  radicals. Field emission properties of undoped polycrystalline diamond films were significantly enhanced with increasing nondiamond carbon content. For diamond films with a small amount of nondiamond carbon, electrons are emitted through diamond surface while for the films with a large amount of nondiamond carbon, electron emission occurs through diamond bulk as well as surface. From this study, depending on nondiamond carbon content two field emission mechanisms were suggested.

### 1. 서 론

탄소를 기초로하는 재료(carbon-based material)는 넓은 밴드갭(band gap), 낮은 전자친화도(electron affinity), 높은 화학적 안정성과 같은 여러가지의 우수한 물성을 지니고 있기 때문에 이를 에미터(emitter)로 적용한 많은 연구결과가 발표되고 있다 [1-3]. 이들 재료중에서도 다이아몬드는 음의 전자친화도(negative electron affinity)를 지니고 열적으로나 화학적으로 매우 안정할 뿐만아

니라 낮은 전기장에서도 전자의 방출이 잘 일어나므로 에미터 재료로서 많은 각광을 받고 있다. 그러나 다이아몬드(diamond)를 에미터로 사용하기 위해서는 저전계방출(low field emission)의 원인 규명이 필수적으로 이루어져야 한다.

지금까지 다이아몬드에서 일어나는 저전계방출 현상의 원인을 규명하기 위한 많은 연구결과들이 발표되었으며 다이아몬드에서의 전계방출은 i) 기판에서 다이아몬드층으로 전자의 터널링(tunneling), ii) 다이아몬드 내

부에서 전자의 전송, iii) 다이아몬드 표면에서 진공으로 전자의 터널링과 같은 세가지 과정으로 이해되고 있다.

기판/다이아몬드 계면을 통한 전자의 터널링은 전계 방출에 중요한 역할을 하는 것으로 보고되고 있다 [4-7]. 이것은 기판물질 및 기판/다이아몬드 계면의 성질에 의해 좌우되므로 방출전류는 저항이 낮은 금속기판을 사용하거나 기판/다이아몬드 계면의 접촉성질을 변화시킴으로써 향상시킬 수 있다 [8-9]. 그러나 일반적으로 저전계 방출은 실리콘(silicon)과 같은 비금속의 기판을 사용한 경우에도 [10] 일어나므로 기판/다이아몬드 계면의 성질이 저전계 방출의 원인이 될 수는 없다. 한편 다이아몬드를 에미터로 사용하는 대표적인 이유는 다이아몬드의 특정한 면에서 음의 전자친화도를 갖기 때문이며 [11] 음의 전자친화도를 갖을 경우 다이아몬드 표면의 전도 대에 도달한 전자들은 에너지 장벽없이 진공으로 방출될 수 있기 때문이다. 그러나 저전계 방출은 주로 구조적 성질이 떨어지는 다이아몬드에서 [12-13] 일어나므로 음의 전자친화도가 저전계 방출의 필수요건은 아니다.

이상과 같은 연구결과들을 살펴볼 때 저전계 방출의 원인은 다이아몬드 내부를 통한 전자수송과 밀접한 관계를 가지고 있을 것으로 생각된다. Zhu 등은 [12] 마이크로웨이브방법으로 증착된 다결정 다이아몬드내에 수많은 결함이 존재할 경우 이들은 밴드갭내에 또다른 밴드를 형성하며 이러한 이유때문에 저전계 방출이 일어날 수 있다고 하였다. Xu 등은 [13] 저전계 방출의 원인을 다이아몬드 격자내에 흑연성분이 혼재된 구조가 전도 채널(conduction channel)을 형성하기 때문이라고 설명하였다. 최근에는 단결정 다이아몬드를 사용한 경우 금속/다이아몬드/진공 계면에서 전계가 향상되기 때문에 저전계에서 전자의 방출이 일어난다고 보고하였다 [14].

이상과 같이 저전계 방출의 원인과 전계 방출기구는 아직 명확히 밝혀져 있지 않은 상태이며 이것은 다이아몬드의 결정성과 도핑여부에 따라 달라질 것으로 생각된다. 따라서 여러 물성의 다이아몬드의 전계 방출기구를 하나로 설명하기는 매우 어려운 일이며 화학증착법으로 제조된 다결정 다이아몬드일지라도 구조적 성질과 도핑에 따라서 전계 방출기구는 다를 것으로 생각된다. 한편 다이아몬드의 전계 방출기구는 다이아몬드 표면의 방출처(emission site) 및 방출처의 분포와 밀접한 관계를 가지고 있을 것이나 다이아몬드의 구조적 성질과 방출처의 분포의 관계를 체계적으로 연구한 경우는 거의 없다 [15]. 따라서 도핑이 되지않은 다결정 다이아몬드의

전계 방출기구를 규명하기 위해서는 구조적 특성이 다른 다결정 다이아몬드 박막의 방출처의 분포와 전계 방출특성을 비교하는 것이 필요하다.

본 연구에서는 구조적 특성이 다른 다결정 다이아몬드 박막의 전계 방출기구를 규명하고자 하였다. 도핑이 되지않은 다결정 다이아몬드 박막은 열 필라멘트 화학증착법(hot filament chemical vapor deposition)을 이용하여 증착하였으며 구조적 특성을 변화시키기 위하여 메탄( $CH_4$ )과 수소( $H_2$ ) 가스의 유량비 및 양의 기판전압을 변화시켰다. 증착된 다이아몬드 박막의 전계 방출특성과 방출처의 공간적 분포(spatial distribution)를 조사함으로써 다이아몬드 박막의 구조적 특성의 변화가 이들에 미치는 영향을 고찰하였다. 이로부터 도핑이 되지않은 다결정 다이아몬드 박막에서의 전계 방출기구를 제시하였다.

## 2. 실험

도핑이 되지않은 다결정 다이아몬드 박막은 열 필라멘트 화학증착법을 사용하여 증착하였다. 반응기체는 고순도 메탄과 수소를 사용하였으며 기판은 저저항(100) 실리콘(n-type, 0.015  $\Omega$ cm) 웨이퍼를 사용하였다. 핵생성 밀도를 증가시키기 위하여 실리콘 기판을 다이아몬드 분말과 에탄올이 혼합된 용액속에서 초음파 처리하였다. 다이아몬드 박막의 구조적 특성을 변화시키기 위하여 메탄 대 수소의 농도를 2%에서 10%까지, 양의 기판전압을 0 V에서 100 V까지 증가시켰다. 필라멘트 온도와 반응압력 및 반응기체의 유량은 각각 2000°C와 15 Torr 및 100 sccm으로 유지하였다. 기판온도는 기판지지대에 가공한 구멍을 통해 열전대가 기판과 동일한 위치에 오도록 하여 측정하였으며 기판에 양의 전압을 인가하지 않은 경우의 기판온도는 850°C로 고정하였다. 기판에 양의 전압을 인가할 경우에는 기판온도가 50°C에서 70°C까지 증가하였다.

전계 방출특성은 고진공( $\sim 5 \times 10^{-9}$  Torr) 챔버에서 측정하였다. 전자를 양극으로 유도하기 위하여 5 kV까지 인가할 수 있는 Keithley 248 programmable high voltage power supply를 사용하였으며 전계 방출전류(field emission current)는 Keithley 487 picoammeter를 사용하여 측정하였다. 본 연구에서는 전류-전압 특성과 방출처의 공간적 분포를 조사하기 위하여 두 가지의 측정구조를 사용하였다. 두 경우 모두 몰리브덴음 플레이트(Mo plate)를 음극으로 사용하였으며 Ag paste를 이용하여

다이아몬드가 증착된 실리콘 기판의 뒷면과 몰리브데늄 플레이트를 접촉시켰다. 전류-전압특성을 측정할 때는 2 mm 지름의 스테인레스 봉을 양극으로 사용하였으며 음극과 양극간의 거리는 마이크로 머니플레이터를 이용하여 약 25  $\mu\text{m}$ 로 고정하였다. 방출처의 공간적 분포를 조사할 때는 형광체가 코팅된 ITO glass를 양극으로 사용하였으며 양극과 음극간의 거리는 마이크로 슬라이드 글라스를 이용하여 약 100  $\mu\text{m}$ 로 유지하였다. 방출처의 공간적 분포는 고진공 챔버에 장착된 디지털 카메라 (Nikon, COOLPIX 900)를 사용하여 촬영하였다.

다이아몬드 박막의 구조적 특성은 삼중 모노크로메터 (triple monochromator)가 장착된 마이크로 라만 분광기 (micro-Raman spectroscopy, 514.5 nm Ar Laser, Jovin Yvon T64000)를 사용하여 분석하였다. 다이아몬드 박막의 표면형상은 주사전자현미경(scanning electron microscopy, SEM, Hitachi 4200)을 사용하여 관찰하였다.

### 3. 결과 및 고찰

열 필라멘트 화학증착법의 경우 다이아몬드 박막의 증착시에 기판전압을 인가할 경우 박막의 구조적 특성은 크게 변하는 것으로 알려져 있다 [16, 17]. 본 연구에서는 각각의 메탄농도에서 기판에 인가하는 전압을 변화시킴으로써 증착된 박막의 구조적 변화를 관찰하였다. 그림 1에 각각의 시편에 대한 라만 스펙트럼을 나타내었다. 기판전압이 증가함에 따라 박막의 구조적 특성은 크게 변하는 것을 알 수 있다. 2%  $\text{CH}_4$ , 0 V 조건에서 증착된 박막은 1332  $\text{cm}^{-1}$ 와 1560  $\text{cm}^{-1}$  근처에서 각각  $\text{sp}^3$ 의 다이아몬드와  $\text{sp}^2$  hybridization [18]의 highly disordered carbon (nondiamond carbon)에 의한 G 피크가 관찰되며 기판전압을 50 V 인가하게 되면 다이아몬드 피크는 감소되며 비다이아몬드 성분에 의한 피크는 증가함을 알 수 있다. 기판전압을 100 V로 증가시키면 그림 1(c)에서와 같이 다이아몬드 피크는 사라지고 G 피크와 더불어 1345  $\text{cm}^{-1}$  근처에서 disordered D 피크가 나타나며 이는 graphitic carbon에서 나타나는 스펙트럼과 유사하다. 이러한 경향은 그림 1(d)와 (e)에서와 같이 메탄농도를 3%로 증가시킨 경우에도 동일하게 나타나고 있으며 2%의 경우보다는 비다이아몬드 성분의 강도가 증가함을 알 수 있다.

기판전압을 인가하지 않은 경우, 메탄농도가 증가함에 따라(그림 1(a), (d), (f), (g)) 다이아몬드 피크는 감소

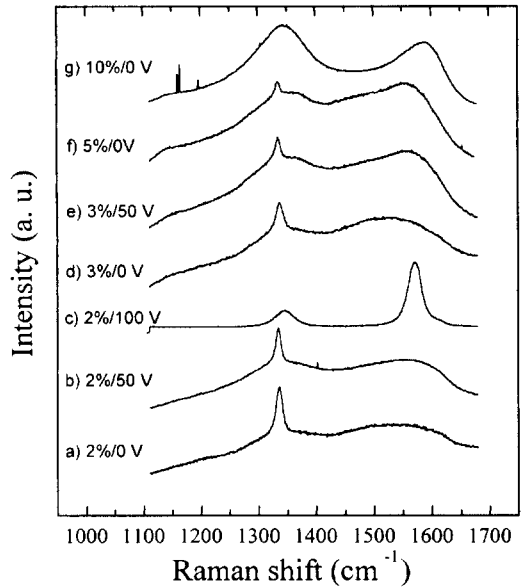


그림 1. Raman spectra from the diamond films grown at 2%  $\text{CH}_4$  under (a) 0 V, (b) 50 V, (c) 100 V, 3%  $\text{CH}_4$  under (d) 0 V, (e) 50 V, 5%  $\text{CH}_4$  under (f) 0 V, and 10%  $\text{CH}_4$  under (g) 0 V.

하고 비다이아몬드 성분에 의한 피크는 증가하며, 1140  $\text{cm}^{-1}$  근처에서 [19-20] 나노미터(nanometer) 크기의 다이아몬드 결정이 존재할 때에 나타나는 새로운 피크의 강도가 증가함을 알 수 있다.

이상의 결과로부터 메탄농도 뿐만아니라 기판전압이 증가함에 따라 생성되는 다이아몬드 박막내에 존재하는 비다이아몬드 성분은 증가하며 상대적으로 구조적 특성은 저하함을 알 수 있었다 [16]. 양의 기판전압을 인가한 경우 비다이아몬드 성분이 증가하는 이유는 다음과 같은 두 가지 효과의 결합으로 설명할 수 있다.

첫 번째 이유는 기판전압이 증가함에 따라 기판온도가 증가하였기 때문이다 [21]. 2%의 메탄농도하에서 기판에 전압을 인가하지 않은 경우 기판에서 측정된 전류는 장비상의 측정범위(10 mA)에 미치지 못하였으며, 기판전압을 증가시키에 따라 기판에서 측정된 전류는 50 V의 전압을 인가한 경우에는 전류밀도가 102~108  $\text{mA}/\text{cm}^2$ , 100 V의 전압을 인가한 경우에는 191~207  $\text{mA}/\text{cm}^2$ 로 증가하였다. 또한 기판전압을 가한 경우에는 전압을 가하지 않은 경우보다 기판온도가 50°C에서 70°C까지 증가하였다. 즉 기판에 전압을 인가한 경우 기판의 온도가 증가하는 것은 기판에 도달하는 전자의 flux 및 에너지의 증가때문으로 생각된다. 두 번째 이유는 기판

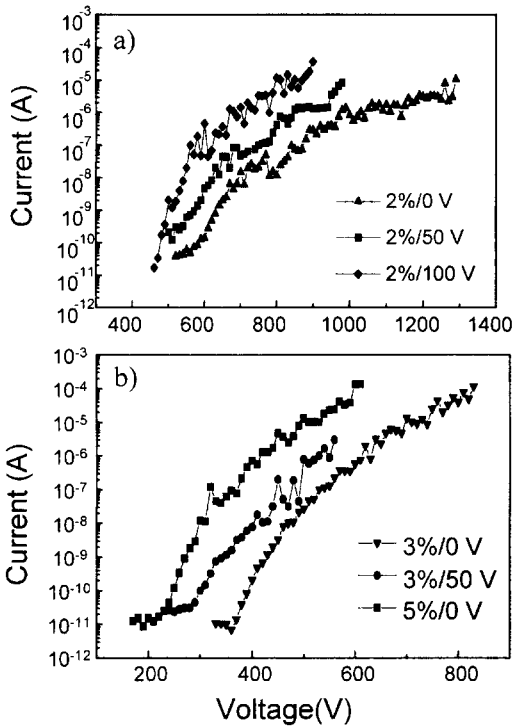


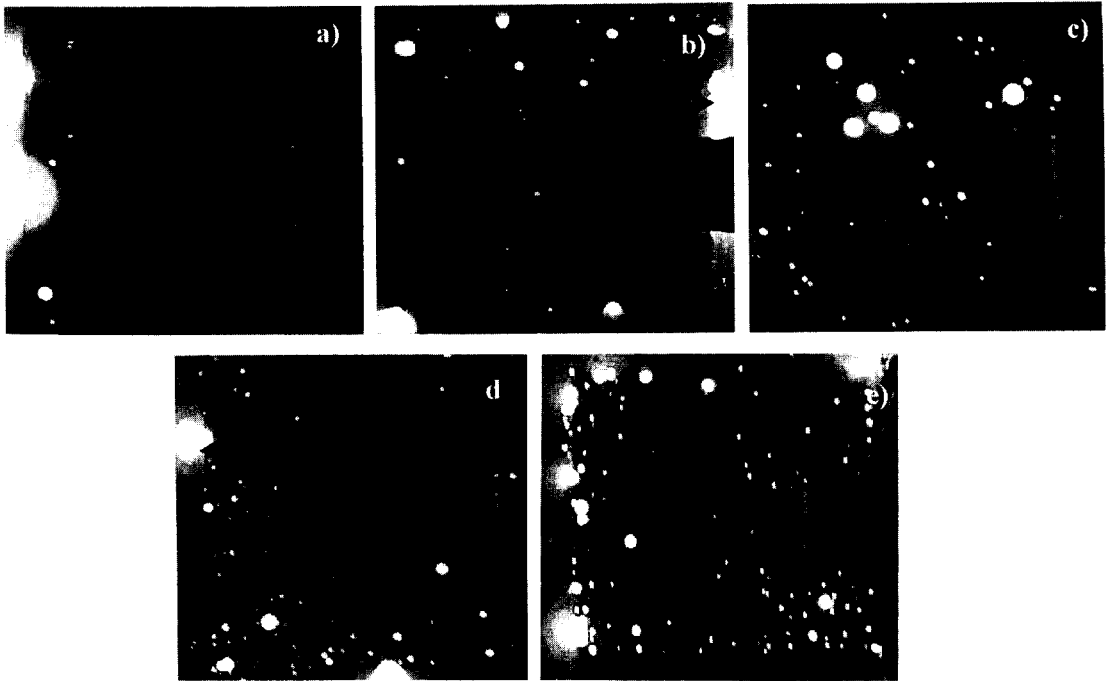
그림 2. I-V curves from the diamond films grown at (a) 2% CH<sub>4</sub>/0 V, 2% CH<sub>4</sub>/50 V, and 2% CH<sub>4</sub>/100 V, and (b) 3% CH<sub>4</sub>/0 V, 3% CH<sub>4</sub>/50 V, and 5% CH<sub>4</sub>/0 V.

전압이 증가함에 따라 CH<sub>n</sub> 라디칼(radical)이 과잉으로 생성되었기 때문이다. 기판에 양의 전압을 인가할 경우 기판으로 향하는 전자들은 기판표면근처에서 수소와 메탄 기체의 분해를 가속시키는 것으로 알려져 있다 [17, 22]. 또한 기판전압이 증가하면 전자의 에너지도 증가하여 반응가스의 분해를 더욱 촉진시킬 것이다. 한편 메탄 (100 kcal/mol) 가스의 결합 에너지는 수소(104.2 kcal/mol) 가스의 결합 에너지보다 작아서 같은 기판전압하에서 분해가 용이할 것이므로 과잉의 CH<sub>n</sub> 라디칼이 생성될 것이다. 따라서, 기판전압이 증가하면 CH<sub>n</sub> 라디칼이 과잉으로 생성될 것이며 sp<sup>2</sup> hybridization에 참여하는 CH<sub>n</sub> 라디칼은 증가할 것이므로 증착되는 박막내에 존재하는 비다이아몬드 성분은 증가하는 것으로 생각된다.

그림 2는 여러 증착조건의 다이아몬드 박막으로부터 얻은 전계방출특성을 나타낸다. 전계방출이 시작되는 전기장(E<sub>turn-on</sub>)과 임계 전기장(E<sub>thres</sub>)은 각각 30 nA/cm<sup>2</sup>와 0.1 mA/cm<sup>2</sup>의 방출전류밀도를 나타낼 때로 정의하였다. 그림 2(a)에 의하면 2%의 메탄농도에서 기판전압

을 인가하지 않은 경우는 E<sub>turn-on</sub>와 E<sub>thres</sub>가 각각 25.2와 45.7 V/μm였으며 기판전압을 50 V로 증가시키면 두 값은 22.8과 37.4 V/μm로 감소하였다. 기판전압을 100 V로 증가시키면 두 값(E<sub>turn-on</sub> = 19.7 V/μm, E<sub>thres</sub> = 29.7 V/μm)은 더욱더 감소함을 알 수 있다. 그림 2(b)에 의하면 3%의 메탄농도에서 기판전압을 가하지 않은 상태에서 증착된 시편은 E<sub>turn-on</sub>와 E<sub>thres</sub>가 각각 16.9와 25.2 V/μm 정도였으나, 50 V의 전압을 인가한 상태에서 증착된 시편은 두 값이 각각 13.8과 22.0 V/μm로 감소함을 알 수 있다. 이로부터 각각의 메탄농도에서 기판전압이 증가할수록 증착된 시편의 전계방출특성은 향상됨을 알 수 있다. 메탄농도가 증가한 경우에도 이러한 경향은 나타나고 있어서 5%의 메탄농도에서 증착된 시편은 그 값들이 11.0과 17.7 V/μm로 감소됨을 알 수 있다. 이상의 전계방출특성과 구조적 특성을 살펴본 결과 다이아몬드 박막내에 존재하는 비다이아몬드 성분이 증가할수록 전계방출특성은 향상됨을 알 수 있었다.

도핑되지 않은 다결정 다이아몬드 박막에서의 전계방출기구를 규명하고자 비다이아몬드 성분의 양이 다른 시편에 대한 방출처의 분포를 조사하였다. 그림 3에 디지털 카메라로 촬영한 비다이아몬드 성분이 다른 다섯 가지 시편에 대한 방출처의 분포를 나타내었다. 각각의 이미지내에 나타난 검은 색의 금속은 다이아몬드 표면과 형광체간의 거리를 고정시키기 위하여 사용한 구리이며 4개의 화살표는 시편의 모서리를 가리키고 있다. 2%의 메탄농도와 기판전압이 인가되지 않은 상태에서 증착된 시편에 대한 방출처의 분포를 그림 3(a)에 나타내었다. 그림 1에 의하면 이 시편은 비다이아몬드 성분이 상대적으로 가장 적은 것으로 22 V/μm의 전기장에서 주로 시편의 모서리 부분에서만 발광을 일으키고 있음을 알 수 있다. 이에 반하여 2%에서 50 V의 전압을 인가하면서 증착한 시편은 그림 3(b)와 같이 15 V/μm의 전기장에서도 모서리에서 뿐만아니라 시편의 중앙부위에서도 발광을 일으킴을 알 수 있다. 메탄농도를 3, 5, 10%로 증가시켜 증착한 시편에 대한 방출처의 분포를 그림 3(c)-(e)에 나타내었다. 메탄농도를 증가시켜 증착한 시편은 그림 3(b)와 같이 낮은 전기장하에서 시편의 모서리와 중앙부위에서 동시에 발광을 일으키고 있으며, 방출처의 수도 크게 증가하고 방출처의 분포 또한 균일한 것을 알 수 있다. 이상의 결과로부터 다이아몬드 박막내에 비다이아몬드 성분이 상대적으로 적은 경우에는 방출처들이 주로 시편의 모서리에서 관찰되며 비다이아



**그림 3.** Spatial distributions of emission sites as recorded from the diamond samples. The images were obtained at the fields of (a) 22 V/μm for the films grown at 2% CH<sub>4</sub> under 0 V, (b) 15 V/μm for the films grown at 2% CH<sub>4</sub> under 50 V, (c) 13.5 V/μm for the films grown at 3% CH<sub>4</sub> under 0 V, (d) 11 V/μm for the films grown at 5% CH<sub>4</sub> under 0 V, and (e) 11 V/μm for the films grown at 10% CH<sub>4</sub> under 0 V. A phosphor coated ITO glass was used as an anode. The four arrows inserted in each image indicate four edges of the samples with dimension of 1×1 cm<sup>2</sup>.

몬드 성분이 증가할수록 방출처는 모서리 뿐만아니라 시편의 중앙부위에서도 관찰된다는 것을 알 수 있었다.

최근에 Geis 등은 [14] 다이아몬드에서의 전계방출현상을 설명하는 모델로 표면방출(surface emission)을 제시하였다. 이 모델에 의하면 기판 금속/다이아몬드/진공 계면에서 삼중접합(triple junction)이 만들어지면 이 부분에서 전기장이 향상되어 전자의 터널링이 일어난다. 이때 충분한 에너지를 가진 전자는 다이아몬드 표면에 충돌하여 이차전자방출(secondary electron emission)을 일으키며 방출된 전자는 양으로 하전된 다이아몬드 표면을 hopping하여 진공으로 방출된다. 본 실험에서는 다이아몬드가 실리콘 기판의 표면 뿐만아니라 기판의 옆면과 밑면에도 증착이 되고 있으며, 실리콘 기판과 폴리브데늄 플레이트간의 접촉은 Ag paste를 사용하였으므로 금속/절연체/진공 계면과 [23] 유사한 금속/다이아몬드/진공 계면이 만나는 삼중접합이 형성된다. 이러한 관점에서 그림 3(a)에서 관찰된 모서리에서의 발광현상은 서론에서 언급한 세가지 과정으로는 설명할 수 없으

며 표면방출에 기인한다고 생각된다. 따라서 다이아몬드 박막이 전형적인 다결정의 특성을 지닌다고 할지라도 그림 1(a)와 같이 비다이아몬드 성분을 상대적으로 적게 포함하고 있는 high quality를 유지한다면 그림 4(a)에서와 같이 삼중접합에서 터널링된 전자들은 다이아몬드의 옆면을 타고 진공속으로 방출될 것이다.

그러나 모서리에서의 발광현상은 단순히 모서리에서의 전계향상효과에 의한 것으로도 생각할 수 있다. 이러한 효과를 배제하기 위하여 삼중접합을 갖는 새로운 구조를 만들어서 방출처 분포를 조사하였다. 그림 5(a)는 1×1 cm<sup>2</sup> 크기의 폴리브데늄 플레이트에 0.5×0.5 cm<sup>2</sup> 크기의 구멍이 뚫린 마스크를 나타낸다. 그림 5(b)의 빛금친 부분은 1.2×1.2 cm<sup>2</sup> 크기의 실리콘 기판위에 폴리브데늄 플레이트를 놓은 상태에서 증착한 다이아몬드를 나타내며 흰색부분은 다이아몬드가 증착되지 않은 실리콘 기판의 표면이다. 본 실험에서 사용한 실리콘 기판은 저항이 0.015 Ωcm 정도로 낮으므로 전도도가 매우 좋다. 따라서 그림 5(b)의 화살표는 금속/다이아몬드/진공

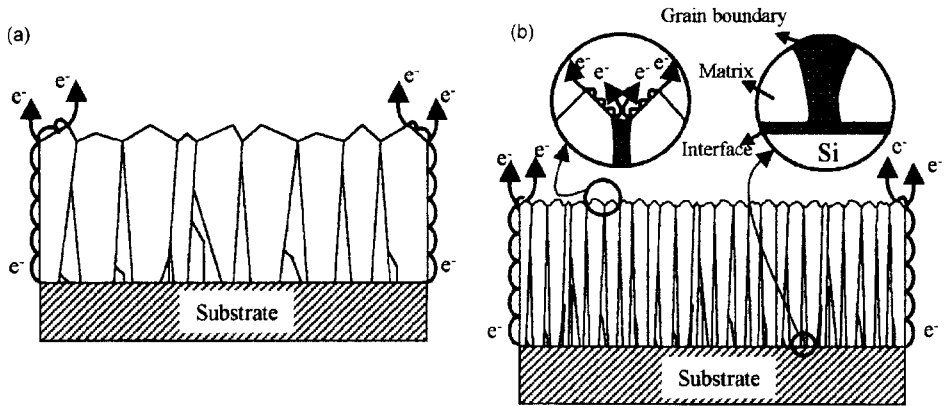


그림 4. A microstructure model for describing the electron transport path and the resulting field emission mechanism of the CVD grown undoped polycrystalline diamond films with different structural properties. (a) Structure of the film well faceted with a high quality, a large grain size, and a relatively small nondiamond carbon content. (b) Structure of the film non-faceted with a poor quality, a small grain size, and a large nondiamond carbon content.

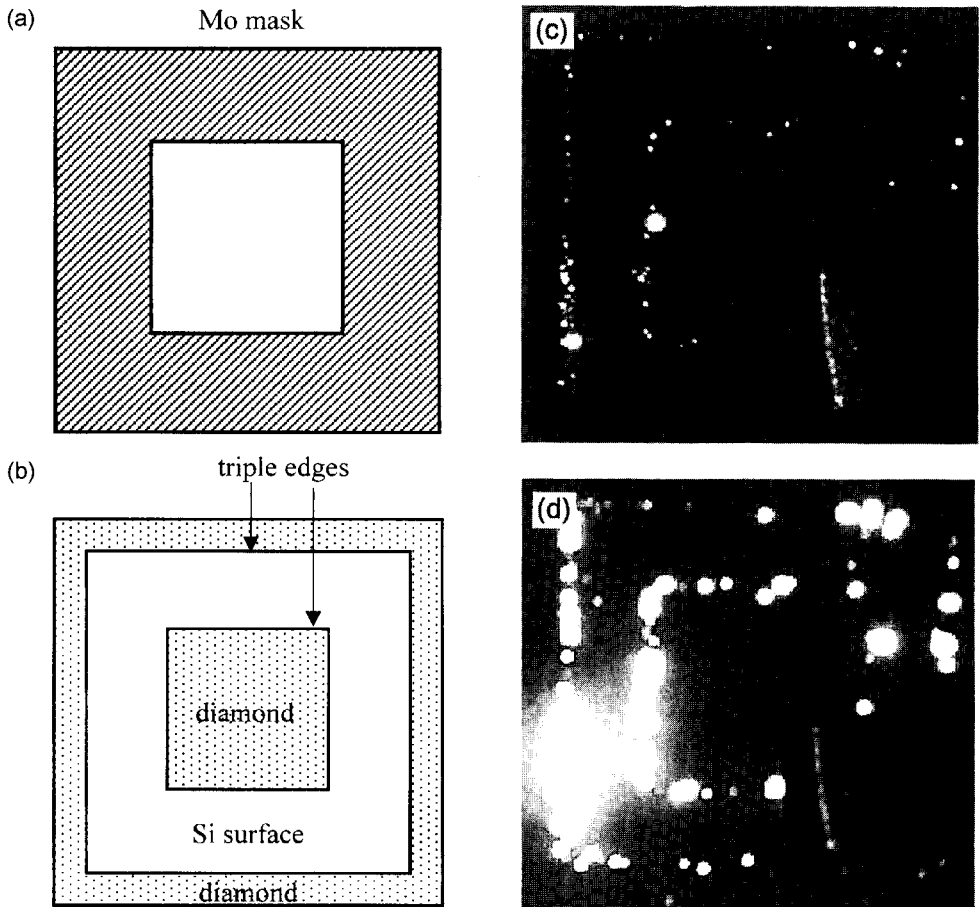


그림 5. (a) A schematic of a Mo mask ( $1 \times 1 \text{ cm}^2$ ) with a hole of  $0.5 \times 0.5 \text{ cm}^2$ . (b) A schematic of the resulting diamond film selectively deposited on a Si substrate with a dimension of  $(1.2 \times 1.2 \text{ cm}^2)$ . The images were obtained at the fields of (c)  $8 \text{ V}/\mu\text{m}$  and (d)  $11 \text{ V}/\mu\text{m}$ .

계면으로 이루어지는 삼중접합으로 생각할 수 있다. 그림 5(c)는 5%의 메탄농도에서 증착한 시편에 8 V/μm의 전기장을 가했을 때 얻은 방출처의 분포이다. 전계항상이 기대되었던 모서리 부분보다는 그림 5(b)에 화살표로 표시된 부분에서 방광이 선택적으로 일어나고 있다. 그림 5(d)와 같이 전기장을 11 V/μm로 증가시키면 방출처의 수와 밝기가 크게 증가하였다. 또한 화살표로 표시된 두가지의 사각형 둘레에서만 방광이 관찰될뿐 모서리 부분에서의 방광은 관찰할 수 없었다. 따라서 그림 3(a)에서 관찰된 모서리에서의 방광현상은 표면방출에 의한 것임을 알 수 있다.

그림 3(b)-(e)에서와 같이 비다이아몬드 성분의 양이 증가할 경우에는 방광이 시편 표면의 중앙부분에서도 일어남을 확인하였으며 이는 모서리에서의 방광이 관찰된 시편의 경우와는 다른 전자의 방출경로를 갖기 때문이라고 생각된다.

실리콘 기판위에 다이아몬드를 증착할 때 생성될 수 있는 계면으로는 실리콘/graphitic carbon, 실리콘/다이아몬드, SiC/다이아몬드, 비정질 탄소/다이아몬드 등이 있을 수 있으며 [9] 이들 중에서도 전자의 터널링에 대한 장벽은 실리콘/graphitic carbon 계면이 가장 작을 것으로 생각된다. 따라서 그림 4(b)와 같이 실리콘 기판으로부터 공급되는 전자는 실리콘/graphitic carbon 계면과 같이 에너지 장벽이 작은 계면을 터널링하여 다이아몬드 층으로 이동할 것이다.

다결정 다이아몬드는 많은 입계(grain boundary)를 포함하고 있으며 이들은 주로 전도성을 띠는 sp<sup>2</sup> 결합으로 이루어져 있다 [24-25]. 한편 메탄농도나 기판전압이 증가할수록 다이아몬드 박막의 입자크기(particle size)는 감소하므로 전도성 입계의 밀도는 증가할 것이다. Robertson 등은 [24] 입계와 입내(grain)의 계면이 graded interface를 유지한다면 입계에서 입내로 전자의 터널링이 가능할 것이라고 하였다. 그러나 메탄농도나 기판전압이 증가할수록 증착되는 다결정 다이아몬드 박막의 입계는 입내보다 전도도가 훨씬 더 좋을 것이다. 따라서 실리콘/graphitic carbon 계면을 터널링한 전자들은 입계/입내를 통하여 전송되기보다는 전도성이 우수하면서 연속적인 구조를 가지고 있는 입계를 통하여 전송되는 것이 수월할 것이다. 입계를 통한 전도는 두가지로 제시된 바 있다. 첫째는 metallic conduction이 우세하다는 것이며 [25] 둘째는 hopping conduction이 우세하다는 것이다 [26-27]. 메탄농도나 기판전압이 증가할수록 증착

되는 다이아몬드 박막의 입계의 전도성은 향상될 것이다. 따라서 비다이아몬드 성분이 많이 함유된 박막에서는 metallic conduction이 우세할 것이며 비다이아몬드 성분이 적게 함유된 박막에서는 hopping conduction이 지배적일 것이다. 이러한 전도과정을 거쳐 입계의 표면에 도달한 전자들은 삼중접합과 같은 입계/다이아몬드/진공의 계면에서 전기장의 향상에 의하여 진공으로 터널링하거나 다이아몬드의 표면으로 터널링할 것이다. 이때 다이아몬드 표면으로 터널링한 전자들은 표면방출과 같은 과정에 의하여 진공으로 방출될 것이다.

이상의 실험결과로부터 도핑되지 않은 다결정 다이아몬드 박막에서의 전계방출은 두 가지의 경로에 의하여 일어날 수 있다. 비다이아몬드 성분이 적은 박막에서는 주로 다이아몬드 표면을 통한 방출이 일어나고 비다이아몬드 성분이 많은 박막에서는 표면방출 뿐만아니라 다이아몬드 내부의 입계와 같은 전도매체를 통한 전자의 방출이 일어난다. 즉 다이아몬드의 구조적 특성의 변화는 전자의 이동경로에 변화를 가져오게 되어 결국 전계방출기구를 변화시킬 수 있다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 열 필라멘트 화학증착법으로 증착한 도핑되지 않은 다결정 다이아몬드 박막의 전계방출특성을 조사하였다. 다이아몬드 박막의 구조적 특성은 메탄농도 및 양의 기판전압이 증가함에 따라 비다이아몬드 성분의 유입과 더불어 크게 저하되었다. 기판전압이 증가함에 따라 비다이아몬드 성분이 증가하는 것은 전자의 충돌에 의한 기판온도 상승효과와 CH<sub>4</sub> 라디칼의 과잉 생성에 기인한다고 생각된다. 전계방출특성은 다결정 다이아몬드 박막내의 비다이아몬드 성분의 증가와 더불어 향상되었으며 비다이아몬드 성분의 변화는 방출처의 변화와 밀접한 관계를 가지고 있었다. 비다이아몬드 성분이 적은 경우의 전계방출은 표면방출에 의해 주도되며 비다이아몬드 성분이 많은 경우에는 표면 방출 이외에 다이아몬드 내부를 통한 전계방출이 함께 일어남을 알 수 있었다.

#### 참고문헌

[1] W. B. Choi, J. Liu, M. T. McClure, A. F. Myers, J. J. Cuomo, and J. J. Hren, 8th Int. Vac. Microelectronics Conf., Portland, Oregon, 315 (1995).

- [2] J. Y. Shim, E. J. Chi, H. K. Baik, and S. M. Lee, *Jpn. J. Appl. Phys.* **37**, 440 (1998).
- [3] E. J. Chi, J. Y. Shim, H. K. Baik, and S. M. Lee, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 324 (1997).
- [4] M. W. Geis, J. C. Twichell, and T. M. Lyszczarz, *J. Vac. Sci. Technol. B* **14**, 2060 (1996).
- [5] M. T. McClure, R. Schlessler, B. L. McCarrson, and Z. Sitar, *J. Vac. Sci. Technol. B* **15**, 2067 (1996).
- [6] J. S. Lee, K. S. Liu, and I. N. Lin, *J. Appl. Phys.* **82**, 3310 (1997).
- [7] T. Sugino, Y. Iwasaki, S. Kawasaki, Y. Yokota, R. Hattori, and J. Shirafuji, *Diamond Relat. Mater.* **7**, 677 (1998).
- [8] R. Schlessler, M. T. McClure, B. L. McCarrson, and Z. Sitar, *Diamond Relat. Mater.* **7**, 636 (1998).
- [9] T. Sugino, Y. Iwasaki, S. Kawasaki, R. Hattori, and J. Shirafuji, *Diamond Relat. Mater.* **6**, 889 (1997).
- [10] W. Zhu, G. P. Kochanski, S. Jin, and L. Seibles, *J. Vac. Sci. Technol. B* **14**, 2011 (1996).
- [11] F. J. Himpsel, I. A. Knapp, J. A. Van Vechten, and D. E. Eastman, *Phys. Rev. B* **20**, 624 (1979).
- [12] W. Zhu, G. P. Kochanski, S. Jin, and L. Seibles, *J. Appl. Phys.* **78**, 2707 (1995).
- [13] N. S. Xu, Y. Tzeng, and R. V. Latham, *J. Phys. D.* **26**, 1776 (1993).
- [14] M. W. Geis, N. N. Efremow, K. E. Krohn, J. C. Twichell, T. M. Lyszczarz, R. Kalish, J. A. Greer, and M. D. Tabat, *Nature*. **393**, 431(1998).
- [15] V. L. Humphreys and J. Khachan, *Electron. Lett.* **31**, 1018 (1995).
- [16] W. Banholzer and R. Kehl, *Surf. Coating Technol.* **47**, 51 (1991).
- [17] Y. H. Lee, P. D. Richard, K. J. Bachmann, and J. T. Glass, *Appl. Phys. Lett.* **56**(7), 620 (1990).
- [18] D. Knight and W. White, *J. Mater. Res.* **4**, 385 (1989).
- [19] R. J. Nemanich, J. T. Glass, G. Lucovsky, and R. E. Shroder, *J. Vac. Sci. Technol. A* **6**, 1783 (1988).
- [20] R. E. Shroder, R. J. Nemanich, and J. T. Glass, *Phys. Rev. B* **41**, 3738 (1990).
- [21] W. Zhu, C. A. Randall, A. R. Badzian, and R. Messier, *J. Vac. Sci. Technol. A* **7**, (1989) 2315
- [22] A. Sawabe and T. Inuzuka, *Appl. Phys. Lett.* **46**, 146 (1985).
- [23] J. P. Brainard and D. Jensen, *J. Appl. Phys.* **45**, 3260 (1974).
- [24] J. Robertson and M. J. Rutter, *Diamond Relat. Mater.* **7**, 620 (1998).
- [25] T. Bacci, E. Borch, M. Bruzzi, M. Santoro, and S. Sciortino, *Inorganic Mater.* **34**, 406 (1998).
- [26] B. Fiegl, R. Kuhnert, M. Ben-Chorin, and F. Koch, *Appl. Phys. Lett.* **65**, 371 (1994).
- [27] Y. Muto, T. Sugino, J. Shirafuji, and K. Kobashi, *Appl. Phys. Lett.* **59**, 843 (1991).