

## 보론-도핑된 다이아몬드 박막의 전계방출 특성

강은아 · 최병구 · 노승정\*

단국대학교 과학교육과, \*응용물리학과  
(1999년 11월 11일 접수)

### Field emission properties of boron-doped diamond film

Eun-A Kang, Byoung-Koo Choi and Sung-Jung Noh\*

Dankook University, Department of Science Education, \*Department of Applied Physics  
bkchoi@dankook.ac.kr

(Received November 11, 1999)

**요 약** - 열-필라멘트 CVD 장치를 이용하여 다이아몬드 박막의 증착 조건을 최적화시켰다. B<sub>4</sub>C 고체 펠렛을 사용하여 보론-도핑된 다이아몬드 박막을 제조하여 그 질적 특성을 알아보고, 전류-전압 특성과 전계 방출 측정을 통해 박막의 전계방출소자(field emission display (FED))로의 특성을 조사하였다. 보론 도핑의 양이 증가함에 따라 다이아몬드 결정의 평균 입자 크기가 조금씩 감소하지만 다이아몬드의 질은 소량 도핑인 경우에 크게 바뀌지 않았다. Al/Diamond/p-Si 소자의 전류-전압 특성을 조사한 결과 도핑된 다이아몬드 박막의 전류는 도핑되지 않은 박막의 전류에 비해 10<sup>4</sup>~10<sup>5</sup>배 정도 증가하였다. 전계방출 특성을 조사한 결과 보론-도핑이 증가함에 따라 점차 낮은 전기장에서 전자를 방출하며, 또한 높은 방출 전류를 나타냈다. 전자가 방출되기 시작하는 onset-field는 펠렛의 수가 2개일 때 15.5 V/μm, 3개일 때 13.6 V/μm, 4개일 때는 11.1 V/μm로 체계적으로 감소하였다. 도핑의 강도가 세어짐에 따라 Fowler-Nordheim 그래프의 기울기는 감소하는 경향을 보였으며, 이로서 보론 도핑으로 인해 유효 장벽 에너지가 감소되어 전자 방출 특성이 향상됨을 알 수 있었다.

**Abstract** - Deposition conditions of diamond thin films were optimized using hot-filament chemical vapor deposition (HFCVD). Boron-doped diamond thin films with varying boron densities were then fabricated using B<sub>4</sub>C solid pellets. Current-voltage responses and field emission currents were measured to test the characteristics of field emission display (FED). With the increase of boron doping, the crystal size of diamond decreased slightly, but its quality was not changed significantly in case of small doping. The I-V characterization was performed for Al/diamond/p-Si, and the current of doped diamond film was increased 10<sup>4</sup>~10<sup>5</sup> times as compared with that of undoped film. In the field emission properties, the electrons were emitted with low electric field with the increase of doping, while the emission current increased. The onset-field of electron emission was 15.5 V/μm for 2 pellets, 13.6 V/μm for 3 pellets and 11.1 V/μm for 4 pellets. With the incorporation of boron, the slope of Fowler-Nordheim graph was decreased, revealing that the electron emission behavior was improved with the decrease of the effective barrier energy.

## 1. 서 론

다이아몬드는 넓은 에너지 밴드 갭(5.5 eV)을 가진 절연체이지만, 도핑하면 반도체적 특성을 보이므로 화학 기상증착법(chemical vapour deposition (CVD))으로 도핑을 하여 특성을 향상시키려는 연구가 많이 수행되고 있다 [1-13]. 다이아몬드 박막은 음의 전자친화성(negative electron affinity)과 고경도, 화학적 불활성의 성질을 가지고 있고, 도핑되면 더 낮은 전압으로 전자

방출이 가능하기 때문에 도핑된 다이아몬드 박막은 차세대 디스플레이인 전계 방출소자(field emission display(FED))의 cold cathode로의 응용으로 주목받고 있다 [14-16].

CVD 다이아몬드 박막에 보론을 도핑하면 p형 반도체성 다이아몬드 박막이 된다. 보론 원자는 매우 작아서 치밀한 다이아몬드의 격자구조 속으로 쉽게 결합될 수 있기 때문에 다이아몬드 박막의 탁월한 도펀트로 널리 이용되고 있다. 보론-도핑에 가장 많이 쓰이는 소스는

diborane( $B_2H_6$ ) 가스이며, 이외에  $B(CH_3)_3$ ,  $B(C_3H_7O)_3$ , 고체  $B_2O_3$ , 고체 h-BN, 고체 보론 등이 사용된다. CVD법에 의한 다이아몬드의 성장 단계에서 보론의 첨가는 다이아몬드 박막의 표면형상, 성장률, 그리고 구조 결함 등에 영향을 미친다. CVD 성장 과정에 작은 양의 보론이 도핑되면 (111)면을 안정화시켜 다이아몬드의 질이 개선되며 [3, 4, 11], 보론 농도가 증가함에 따라 입자의 평균 크기가 감소하는 것으로 알려져 있다 [5-7, 9, 10].

본 연구에서는 열-필라멘트 CVD(HFCVD) 장치를 이용하여 다이아몬드 증착시 조절되는 여러 조업 변수가 다이아몬드 박막에 미치는 영향을 기초 실험하고, 보론-도핑된 다이아몬드 박막을 제조하여 그 특성을 조사 하였다. 보론 함유물로는 고체  $B_4C$  펠릿을 사용하였고, 펠릿의 개수를 증가시키면서 박막을 제조하여 도펀트 양에 따른 도핑 효과를 알아보았다. SEM 측정으로 박막의 형상을 관찰하였고, 라만(Raman) 분광법으로 질적 특성을 분석하였으며, 전류-전압 특성과 전계 방출 전류특성을 통해 박막의 FED 소자의 특성을 알아보았다.

## 2. 실험

다이아몬드 박막을 증착하기 위하여 본 실험에서는 텅스텐 필라멘트에 교류전류를 가하여 필라멘트의 온도를 높여서 기체를 활성화하는 HFCVD 법을 사용하였다. HFCVD 장치는 전형적인 유형으로 증착실은 외경이 150 mm이고, 두께가 3 mm인 석영관을 사용하였으며, 증착실 중앙에는 기관 홀더가 있으며, 이것으로부터 약 10 mm 상단에는 텅스텐 필라멘트가 가로질러 놓여 있는 구조이다. 기관의 온도는 Pt-PtRh 열전대(R형)를 사용하여 측정하였으며 필라멘트의 온도는 tungsten emissivity로 보정된 광온계(Raytek, Thermalert 30 series)로 측정하였다. 반응기체는  $H_2$ (99.999%)와  $CH_4$ (99.999%)를 사용하였으며, 각각의 유량은 MFC로 조절하였다.

본 실험에서는 p-type의 단결정 Si(100) 웨이퍼 기판을 사용하였으며 증착시 핵생성 강화를 위해 기판을 다이아몬드 suspension( $15 \mu m$ )에 넣어 30분간 초음파 진동 처리하였다. 필라멘트의 온도, 기관 온도, 수소와 메탄의 양, 챔버의 기압 등의 여러 조업 변수들을 다양하게 변화시키면서 실험을 행하여 다이아몬드가 균일하게

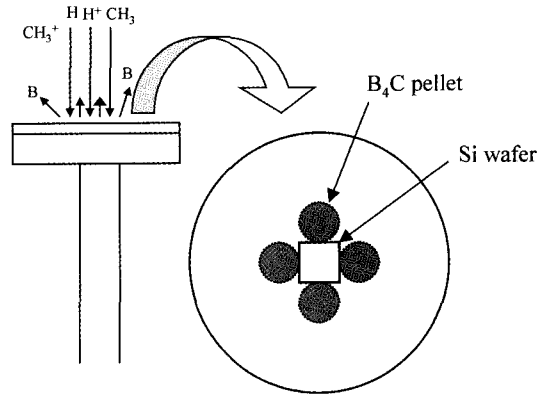


그림 1. 다이아몬드 박막을 도핑하기 위한  $B_4C$  펠릿의 배치도.

코팅되는 최적 조건을 구하였다.

도핑용 boron carbide ( $B_4C$ , 99.5%) 분말은  $110^\circ C$ 에서 하루 이상 진공 건조시켜 수분을 제거한 후, 지름 10 mm, 두께 2 mm의 얇은 원통형으로 만들었다. 제조된 펠릿은 증착시 그림 1과 같은 방법으로 실리콘 기판 주위에 놓이며, 기상에서 분해된 수소 원자 및 라디칼 등에 의해 충돌을 받게 된다. 추출된 보론 원자가 실리콘 웨이퍼 위에 탄소와 함께 증착되도록 하였다.

다이아몬드의 생성 여부 및 다이아몬드에 대한 흑연 및 비정질의 상대적 강도를 알아보기 위하여 Ar 레이저 514.5 nm의 입사광에  $180^\circ$  후방산란된 빛을 이중적자분광기(Jovin-Evon U1000)로 라만 스펙트럼을 조사 하였다. 증착된 박막의 표면 형상을 관찰하기 위하여 SEM(Elionix사의 ERAX-8000FE) 촬영을 하였다.

다이아몬드 박막을 이용한 Al/diamond/p-Si 소자의 전

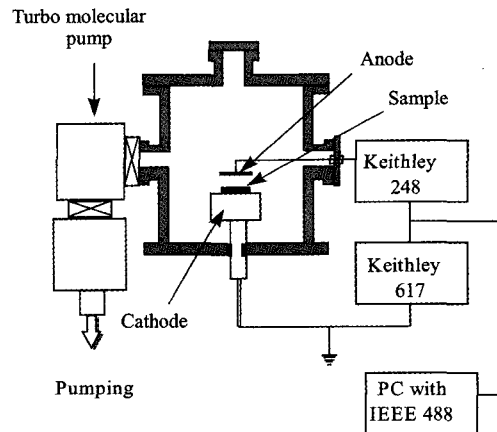


그림 2. 전계방출 현상을 측정하기 위한 진공 챔버의 구조도.

류-전압 특성을 알아보기 위하여 다이아몬드 박막 위에 열증착 방법으로 진공에서 1 mm의 알루미늄 dot를 형성, 코플라나(coplanar) 전극 형태로 증착하고 Keithley Electrometer 617을 이용하여 I-V 특성을 측정하였다.

FED 소자로서의 응용 가능성을 검토하기 위하여 전계 방출 특성을 조사하였다. 그림 2는 전계 방출 전류를 측정하기 위한 진공 챔버의 구조도이다. 기판은 p형 실리콘 웨이퍼를 사용하였으며, 챔버 내의 진공도는 turbo molecular pump로  $10^{-7}$  Torr로 유지하였다. 증착된 다이아몬드 박막은 ITO가 증착된 유리 와 70  $\mu\text{m}$ 의 거리를 유지하도록 절연체를 이용하여 고정시킨 후 ITO 유리판을 양극으로 하여 전압을 공급하고 실리콘편은 전극을 달아 전류계와 연결하였다. Keithley 248 high voltage source를 양극에 인가하고, 전계 방출 전류는 Keithley Electrometer 617로 측정하였다.

### 3. 실험결과 및 논의

본 연구에 사용한 HFCVD 장치에서 다이아몬드 박막 형성의 최적 조건은 필라멘트의 온도 2100°C, 기판 온도 850°C, 수소와 메탄의 양은 각각 198 sccm과 2 sccm, 챔버의 기압은 20 torr일 때이다. B<sub>4</sub>C 도핑에 대해서도 같은 조건으로 실험하였다. 6시간의 증착시간 동안 약 4  $\mu\text{m}$  정도의 두께로 증착이 되었다.

그림 3은 도핑되지 않은 다이아몬드 박막의 SEM 사진이며, 다이아몬드 입자의 결정면들이 잘 발달되어 있음을 알 수 있다. 그림 4는 보론-도핑된 다이아몬드 박막의 SEM 사진이다. 제작된 시료 모두 잘 발달된 면을 가진 다결정질 박막임을 알 수 있다. 도핑된 박막은

펠렛의 수가 증가함에 따라 결정의 평균 입자 크기가 아주 조금씩 감소한다. 이는 보론의 밀도가 증가함에 따라 평균 입자 크기가 감소한다는 Wang, Miyata, Cifre, Zhang, Liao 등의 결과와 일치한다 [5-7, 9, 10]. 이러한 현상을 Wang, Miyata 등은 첫 성장단계 동안 보론이 핵형성을 강화시키기 때문인 것으로 보았고, [5, 6] 도핑 양이 많을 경우에는 이차 핵생성에 의한 침투 쌍정들(penetration twins)의 형성에 의해 유도된다고 설명하였다 [10]. 본 연구에서의 고체 소스에 의한 도핑은 약한 도핑이기 때문에 다이아몬드 박막의 초기 성장 과정에서 핵형성 증가로 인하여 평균 입자 크기가 작은 치밀한 박막이 되었다고 생각된다.

증착된 박막의 질적 특성을 관찰하기 위하여 라만 스펙트럼을 측정한 결과를 그림 5에 나타내었다. 도핑되지 않은 다이아몬드 박막의 라만 스펙트럼은 그림 5의 아래 부분에 나타나 있으며, 1332  $\text{cm}^{-1}$ 에서 날카로운 다이아몬드의 피크가 잘 나타난 것을 볼 수 있다. B<sub>4</sub>C에 의해 도핑된 박막은 펠렛의 수에 따라 피크의 위치, 세기 등이 거의 동일한 것으로 나타나 별로 큰 차이점이 관찰되지 않는다. 즉 다이아몬드의 질은 소량 도핑인 경우에 크게 바뀌지 않음을 나타낸다. 모든 스펙트럼에서 CVD법으로 제조된 다이아몬드 박막의 특징인 sp<sup>2</sup> 결합의 비정질 탄소의 광범위한 피크가 1300~1600  $\text{cm}^{-1}$ 에서 관찰된다. 비정질 탄소나 흑연의 라만 산란 단면적은 다이아몬드에 비해 수십배 이상 크다는 것을 고려하면 제조된 모든 박막 내에 비정질 탄소 부분의 양은 많지 않은 것으로 판단된다.

그림 6은 보론 도핑된 다이아몬드 박막의 B<sub>4</sub>C의 펠렛 수에 따른 Al/Diamond/p-Si 소자의 전류-전압 특성

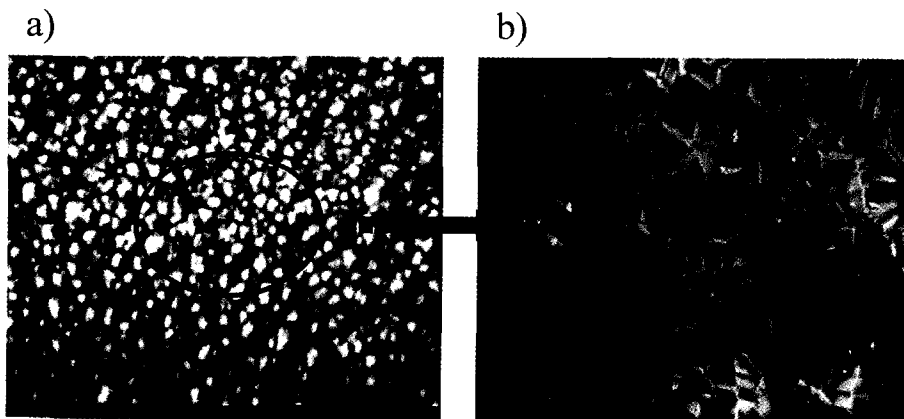


그림 3. 도핑되지 않은 다이아몬드 박막의 a) SEM 사진 (10000배), b) 확대한 SEM 사진.

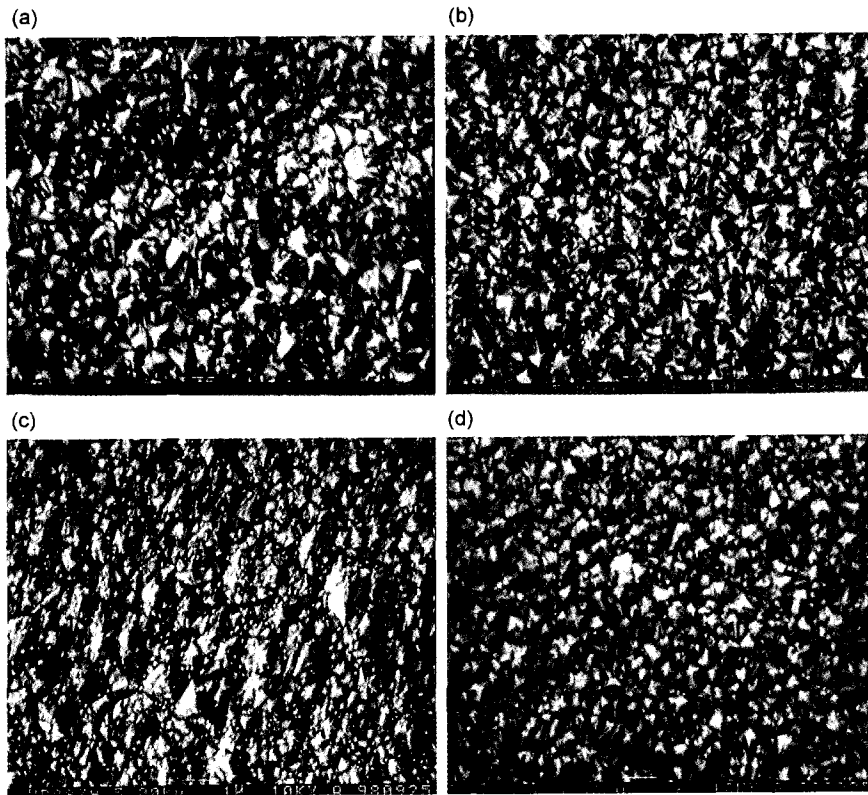


그림 4. (a)는 1개, (b)는 2개, (c)는 3개, (d)는 4개의 B<sub>4</sub>C 펠릿을 기판에 장착했을 때의 보론-도핑된 다이아몬드 박막의 SEM 사진.

이다. 일정한 전압에서 도핑된 다이아몬드 박막의 전류는 도핑되지 않은 박막의 전류에 비해  $10^4 \sim 10^5$ 배 정도 증가하였음을 알 수 있다. 또한 순방향과 역방향의 바이어스에서 나타난 전류가 좌우 대칭을 보이고, 펠릿 수가 증가함에 따라 체계적으로 전류가 증가하였다. 따라서 본 실험과 같은 고체 소스로도 보론 도핑이 잘 일어남을 알 수 있다.

도핑된 다이아몬드 박막의 전계 방출 특성을 알아보기 위해  $10^{-7}$  torr의 진공 챔버 내에서 전계 방출 전류를 측정하였다. 그림 7은 보론-도핑된 다이아몬드 박막의 펠릿 수에 따른 전계 방출 특성을 나타낸 것이다. 보론-도핑이 증가함에 따라 점차 낮은 전기장에서 전자를 방출하며, 전자 방출 전류는 펠릿의 수가 증가함에 따라 급격히 증가한다. 펠릿의 수가 1개일 때는 그림에 나타나지는 않지만  $13 \text{ V}/\mu\text{m}$ 까지는  $0.01 \text{ nA}$  이하로 전류가 흐르지만  $15.5 \text{ V}/\mu\text{m}$ 에서는  $4 \text{ nA}$ 까지 전류가 증가한다. onset-field를 전자 방출 전류가  $1 \mu\text{A}$ 일 때의

전기장으로 선택하면, 펠릿의 수가 2개일 때  $15.5 \text{ V}/\mu\text{m}$ , 3개일 때  $13.6 \text{ V}/\mu\text{m}$ , 4개일 때는  $11.1 \text{ V}/\mu\text{m}$ 로 onset-field가 점차 감소한다. FED 전자 방출 소자로서의 요구사항은 전계 방출 특성에서 낮은 onset-field와 높은 전자 방출 전류가 필요한데, 증착된 박막은 이에 적합함을 알 수 있다.

그림 8은 보론-도핑된 다이아몬드 박막의 펠릿 수에 따른 전자 방출에서의 Fowler-Nordheim 관계를 나타낸 그래프이다 [17]. B<sub>4</sub>C 펠릿의 수가 증가함에 따라 Fowler-Nordheim plot의 기울기는 감소하는 경향을 보인다. 이 기울기는 유효 장벽 에너지를 나타내는 것이므로, 보론-도핑으로 인해 유효 장벽 에너지가 감소되어 전자 방출 특성이 향상되었음을 알 수 있다.

#### 4. 결 론

고체 B<sub>4</sub>C 펠릿을 이용하여 다이아몬드 박막에 보론

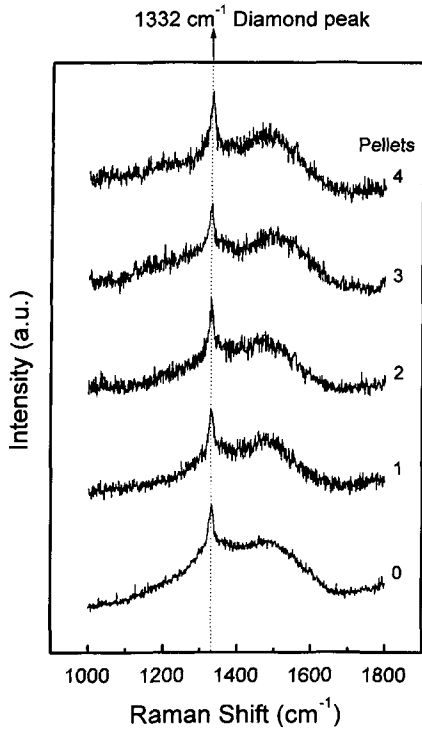


그림 5. 보론-도핑된 다이아몬드 박막의 라만 스펙트럼.

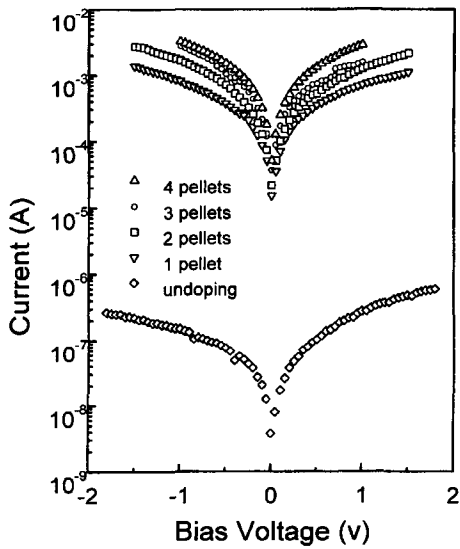


그림 6. 보론-도핑된 다이아몬드 박막의 Al/diamond/p-Si 소자의 전류-전압 특성.

을 도핑하는 실험을 한 결과 펠렛의 수에 따라 체계적으로 보론이 도핑되는 것을 관찰하였다. 도핑의 양이

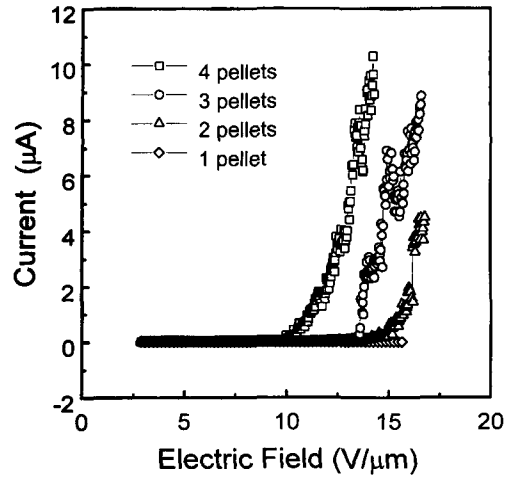


그림 7. 보론-도핑된 다이아몬드 박막의 전계방출 특성.

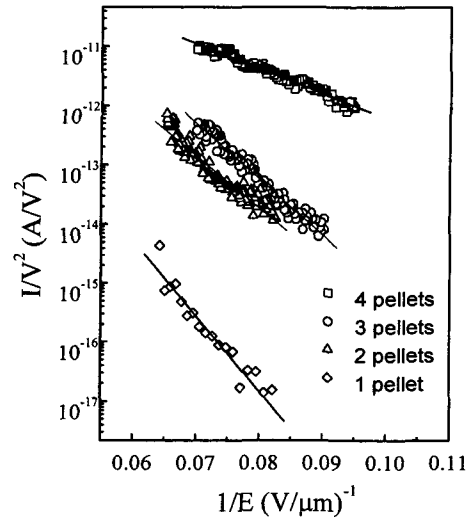


그림 8. 보론-도핑된 다이아몬드 박막의 전자방출에 대한 Fowler-Nordheim 관계 그래프.

증가함에 따라 다이아몬드 결정의 평균 입자 크기가 조금씩 감소하지만 다이아몬드의 질은 소량 도핑인 경우에 크게 바뀌지 않는다. Al/Diamond/p-Si 소자의 전류-전압 특성에서 전류는 도핑의 정도에 따라 체계적으로 증가하는 것이 확인된다. FED 전자 방출 소자로서의 요구사항은 전계 방출 특성에서 낮은 onset-field와 높은 전자 방출 전류가 필요한데, 증착된 박막은 이에 적합함을 알 수 있었다. 도핑의 강도가 세어짐에 따라 Fowler-Nordheim plot의 기울기는 감소하는 경향을 보

였으며, 이로서 보론 도핑으로 인해 유효 장벽 에너지가 감소되어 전자 방출 특성이 향상됨을 알 수 있었다.

### 감사의 글

이 논문은 1998년 한국학술진흥재단 학술연구조성비에 의하여 지원되었음.

### 참고문헌

- [1] N. Fujimori, T. Imai and A. Doi, *Vacuum* **36**, 99 (1986).
- [2] K. Okano, H. Naruki, Y. Akiba, T. Kurosu, M. Iida, Y. Hirose and T. Nakamura, *Jap. J. Appl. Phys.* **28**, 1066 (1989).
- [3] K. Nishimura, K. Das, J. T. Glass and R. J. Nemanich, *Proc. NATO Adv. Res. Work. Phys. Chem. Carbides, Nitrides and Borides, Manchester, UK, Plenum, New York*, 1989.
- [4] P. K. Bachmann and D. V. Wiechert, *Diamond Relat. Mater.* **1**, 422 (1992).
- [5] X. H. Wang, G.H.M. Ma, W. Zhu, J. T. Glass, L. Bergman, K.f. Yurner and R.J. Nemanich, *Diamond Relat. Mater.* **1**, 828 (1992).
- [6] K. Miyata, K. Kumagai, K. Nishimura and M. Lida, *Diamond Relat. Mater.* **3**, 35 (1993).
- [7] J. Cifre, J. Puigdollers, M. C. Polo and J. Esteve, *Diamond Relat. Mater.* **3**, 628 (1994).
- [8] P. Gonon, A. Deneuve, F. Fontaine, E. Gheeraert, A. Champargue, M. Chenevier and S. Rodolphe, *J. Appl. Phys.* **78**, 7404 (1995).
- [9] R. J. Zhang, S. T. Lee and Y. W. Lam, *Diamond Relat. Mater.* **5**, 1288 (1996).
- [10] X. Z. Liao, R. J. Zhang, C. S. Lee, S. T. Lee and Y. W. Lam, *Diamond Relat. Mater.* **6**, 521 (1997).
- [11] H. Maeda, K. Ohtsubo, M. Kameta, T. Saito, K. Kusakabe, S. Morooka and T. Asano, *Diamond Relat. Mater.* **7**, 88 (1998).
- [12] J. H. Edgar, Z. Y. Xie and D. N. Braski, *Diamond Relat. Mater.* **7**, 35 (1998).
- [13] J. B. Cooper, S. Pang, S. Albin, J. Zheng and R. M. Johnson, *Anal. Chem.* **70**, 464 (1998).
- [14] P. W. May, *Endeavour Magazine*, **19**, 105 (1995).
- [15] J. W. Glesener and A. A. Morrish, *Thin Solid Films*, **290-291**, 153 (1996).
- [16] J. E. Jaskie, *MRS Bulletin*, March, 59 (1996).
- [17] R. H. Fowler and L. Nordheim, *Proc. Roy. Soc.* **A119**, 173 (1928).