

17
429.62
08385

碩士學位論文

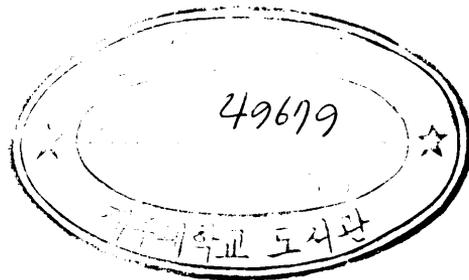
SOD 구조형성에 따른 다이아몬드 박막의 특성

濟州大學校 大學院



物理學科
제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

李 維 星



1998年 12月

SOD 구조형성에 따른 다이아몬드 박막의 특성

指導教授 崔 致 圭

李 維 星

이 論文을 理學 碩士學位 論文으로 提出함



李維星의 理學 碩士學位 論文을 認准함

審査委員長 _____ 印

委 員 _____ 印

委 員 _____ 印

濟州大學校 大學院

1998年 12月

Characteristics of the Diamond Thin Film as the SOD Structure

You-Seong Lee

(Supervised by professor Chy-Kyu Choi)



JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

A THESIS SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT OF
THE REQUIREMENTS FOR THE DEGREE OF
MASTER OF NATURAL SCIENCES

DEPARTMENT OF PHYSICS
GRADUATE SCHOOL
CHEJU NATIONAL UNIVERSITY

1998. 12.

목 차

Summary	i
I. 서론	1
II. 이론	4
1. 다이아몬드의 결정구조	4
2. 다이아몬드의 합성방법	9
III. 실험 방법	18
1. 마이크로웨이브 플라즈마 화학기상증착 장치	18
2. 기판의 전처리	18
3. 다이아몬드 박막 형성	20
4. poly-Si/diamond/Si(100) 구조 형성	21
5. 다이아몬드 박막의 특성 분석	22
1) XRD 측정	22
2) Raman 분석 실험	22
3) SEM 분석 실험	22
4) AFM 분석 실험	23
5) C-V와 I-V 특성 분석	23
6) 비저항 측정	23
IV. 실험 결과 및 고찰	24
1. CVD 다이아몬드 박막의 결정상 및 상전이	24
2. 다이아몬드 박막의 구조적 특성	27
3. 탄소원에 따른 다이아몬드 박막 형태	29
4. SOD 구조 형성	34
5. 박막의 전기적 특성	38
V. 결 론	43
참고문헌	45

SUMMARY

The diamond films which can be applied to SOD(silicon-on-diamond) structure were deposited on Si(100) substrate using CO/H₂ and CH₄/H₂ source gases by microwave plasma chemical vapor deposition(MPCVD), and SOD structure have been fabricated by poly-silicon film deposited on the diamond/Si(100) structure by low pressure chemical vapor deposition(LPCVD). The phase of the diamond film, surface morphology, and diamond/Si(100) interface were confirmed by X-ray diffraction(XRD), scanning electron microscopy(SEM), atomic force microscopy(AFM), and Raman spectroscopy. The dielectric constant, leakage current and resistivity as a function of temperature in films are investigated by C-V and I-V characteristics and four-point probe method.

The high quality diamond films without amorphous carbon and non-diamond elements were formed on a Si(100), which could be obtained by CO/H₂ and CH₄/H₂ concentration ratio of 15.3 % and 1.5 %, respectively. The (111) plane of diamond films was preferentially grown on the Si(100) substrate. The grain size of the films deposited by CO/H₂ are gradually increased from 26 nm to 36 nm as deposition times increased. The well developed cubo-octahedron {100} structure and triangle shape {111} are mixed together and make smooth and even film surface. The surface roughness of the diamond films deposited by under the condition of CO/H₂ and CH₄/H₂ concentration ratio of 15.3 % and 1.5 % were 1.86 nm and 3.7 nm, respectively, and the diamond/Si(100) interface was uniform and abrupt without voids. The measured dielectric constant, leakage current, breakdown field, and resistivity of the films deposited by CO/H₂ concentration ratio of 15.3 % are obtained 5.3, 1×10^{-9} A/cm², 1 MV/cm, and 7.2×10^6 Ωcm, respectively. In the case of the films deposited by CH₄/H₂ concentration ratio of 1.5 %, the measured dielectric constant, leakage current, breakdown field, and

resistivity are $5.8, 1 \times 10^{-9} \text{ A/cm}^2$, 1 MV/cm , and $8.5 \times 10^6 \text{ } \Omega\text{cm}$, respectively.

In this study, it is known that the diamond films deposited by using CO/H_2 gas mixture as a carbon source are better than these of CH_4/H_2 one.



I 서 론

다이아몬드는 실리콘과 같은 결정 구조를 갖고 있으며, 반도체로서 활용할 수 있다는 사실은 오래 전부터 잘 알려져 있다. 현재 고온 고압 다이아몬드 합성법이 상용화되어 있으나 저압에서 기상 합성에 의하여 다이아몬드 박막을 보다 쉽게 형성할 수 있는 방법이 개발되었다. 다이아몬드 박막의 구조나 조직 제어 및 특정 불순물을 첨가하는 doping 기술이 발달됨에 따라 반도체 소자로서의 응용을 점차 기대할 수 있게 되었다. 그러나 불순물 첨가에 의한 n-형 다이아몬드 박막이 형성되지 않아서 bipolar 트랜지스터와 같은 소자를 제작할 수 없고, MESFET(metal semiconductor field effect transistor)이나 IGFET(insulated gate field effect transistor)등의 소자가 개발 연구가 많이 이루어졌다. Cuttler 등은 Si(100) 기판 위에 진성 다이아몬드 박막과 p-형 다이아몬드 박막을 이용한 트랜지스터를 제작하여 그 특성과 모델 정립으로 DRAM 소자의 적용 가능성을 조사하였다. 최근에는 붕소가 doping된 다이아몬드 박막의 저항이 온도에 따라 변한다는 원리를 응용한 서미스터가 종래의 고온용 제품에 비해 200 °C 이상 높은 온도인 600 °C에서도 작동하였으며(Park, 1993), 만일 Si₃N₄ 기판 대신 다이아몬드 기판을 사용한다면, 기판 자체의 높은 열전도도를 이용한 이상적인 서미스터 제작이 가능함을 보였다. 전자 및 광전자의 분야에서도 다이아몬드 박막의 우수한 열전도성을 이용하여 탈열재(heat sink), 절연성에 의한 passivation 막, wide band gap의 특성에 따라 고온 온도 센서, 압력 센서, 광 센서, 고온 동작 다이오드 등의 고온 동작 소자와 고전력 소자로 이용 가능하다(Park, 1993).

이러한 응용성 가운데 최근 차세대 소자에 가장 직접적으로 활용할 수 있는 분야가 SOD(silicon-on-diamond)구조 형성이다. 이것은 비 유전율이 낮고 전기적 절연 특성과 열전도율이 우수하여 1 GDRAM에 IMD 물질 이용과 SOD 소자의 구현으로 절연 물질과 탈열재(heat sink) 재료로서 이용하려는 시도가 선진국에서 연구되고 있다. 따라서 현재 DRAM 소자에 적용되고 있는 SOI(silicon-on-insulator) 구조를 SOD 구조로 바꾸면 소자의 특성이 더욱 향상될 것으로 알려지고 있다. 이

러한 구조가 SOI 구조 보다 뛰어난 열전도성(100 °C에서 Cu의 3배)과 내열성이 크므로 발열 밀도가 큰 반도체 소자에 대한 적용이 용이하고, 내식성이 강한 것에 착안하면 부식성이 강한 작업 조건에서 사용 가능한 신뢰성 높은 반도체 소자 제조가 가능하다(Land 등 1990). 이 제조 공정은 낮은 계면 상태 밀도 및 이동성 불순물 밀도에 의해 규정되는 양질의 계면 특성을 갖는 다이아몬드 박막을 형성하는데 핵심 기술이 있다. 이와 같이 다이아몬드 박막의 응용성이 광범위함에 따라 마이크로파 화학기상증착법, 열 필라멘트법, ion plating 법, 그리고 jet 플라즈마를 이용하는 방법 등으로 다이아몬드 박막을 형성하려는 연구가 시도되고 있다. 마이크로파 화학기상증착법의 경우 약 1000 W ~1500 W, CH₄ 농도가 1 % 내외, 증착 압력이 수십 Torr, 기판 온도가 800 °C 이상의 고온에서 다이아몬드 박막이 형성된다는 것이 알려져 있다(Argoitia 등 1993, Argoitai 등 1994). 한편 다이아몬드 박막의 에피택셜 성장은 다이아몬드 기판이나 BN 기판 위에서 극히 제한된 범위 안에 국소적으로 진행됨이 보고되고 있으나 소자 응용을 위한 Si 기판 위에서는 에피택셜 성장에 성공하지 못하고 있다(Koizumi 등 1990, Yarbrough 등 1991). 따라서 최근에는 박막이 성장함에 따라 막 표면이 일정한 방향의 morphology를 나타내는 texture 성장에 관한 연구가 시도되고 있다(Stoner 등 1992). 다이아몬드 박막의 표면에 나타날 수 있는 가능한 결정면은 {111}, {110}, {311}, {331}과 {100} 면 등인데 이들 중 {100} 면은 매끈한 표면과 평활한 계면을 얻을 수 있다(Spitsyn 등 1981, Angus 등 1998, Kobasi 등 1988, Messier 1986). SOD 구조 형성에 있어서 평활한 계면과 양질의 다이아몬드 박막을 얻기 위해서는 기판의 상태, 반응 가스, 반응 조건 및 형성 방법 등에 따라 {100} 면의 생성과 아울러 박막의 성장 속도 및 평행하게 성장될 수 있는 형성 조건이 요구되고 있다.

본 연구에서는 GDRAM 소자에서 SOI 구조 대신 SOD 구조에 적용될 양질의 다결정질 다이아몬드 박막을 탄소원 CO와 CH₄를 사용하여 마이크로파 화학기상증착법으로 형성시켜 표면 및 계면 상태를 조사하고, 절연막으로서의 유전 상수와 저항 특성을 조사하였다. 그리고 SOD 구조 형성에 따른 다결정-실리콘 박막은 저압 화학증착법(low pressure chemical vapor deposition, LPCVD)으로 하여 기판 전처리 는 다이아몬드 분말과 에피택셜 성장된 SiC 박막을 사용하였다. 다이아몬드 박막

의 결정성과 결정상은 X-ray diffraction(XRD)와 Raman 스펙트럼(Raman spectroscopy)으로 분석하고, 표면 및 계면 상태는 scanning electron microscopy(SEM)와 atomic force microscopy(AFM)로 조사하며 박막의 유전 상수, 누설 전류 그리고 온도에 따른 비저항 변화는 C-V, I-V 특성과 4-point probe method로 분석한다. 이들 분석으로부터 SOD 구조 형성에 따른 다이아몬드 박막 형성 조건을 규명한다.



II. 이 론

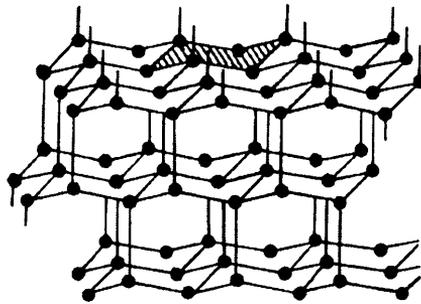
1. 다이아몬드의 결정 구조

탄소는 결합 형태(sp^1 , sp^2 , sp^3 hybridized bond)에 따라 각기 다른 특성을 나타내는 동소체로 이루어져 있다. 다이아몬드는 각각의 탄소 원자가 4개의 최인접 원자와 공유 결합을 하고 있다(sp^3 tetragonal bond). 또 그림 2-1의 (a)에 나타낸 바와 같이 6개의 탄소 원자가 결합된 고리를 기본으로 하여 $\langle 111 \rangle$ 방향으로 ABCABC...의 적층 순서를 가지고 있는 fcc(face centered cubic) 구조이며 최인접 원자간 거리는 1.54 Å이다(Kirt 등 1980). 각각의 면에서 결합 형태를 살펴보면 {111} 면의 경우에는 그림 2-1의 (a)에서 보듯이 아래쪽과 위쪽(또는 위쪽과 아래쪽)방향으로 각각 한 개와 세 개의 결합을 가지며 {400} 면의 경우에는 그림 2-1의 (b)에 나타낸 것과 같이 ABCDABCD...의 적층 순서를 형성하고 있으며 각 적층 면간에 두 개의 결합을 이루고 있다. 또 {220} 면은 ABAB...의 적층되며 각 원자는 위, 아래 면의 원자와 한 개씩의 결합을 갖으며 동일 면내에 두 개의 결합을 갖는다.

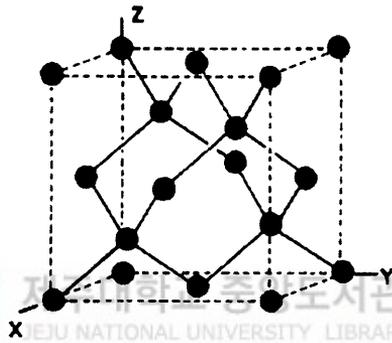
저압에서 열역학적으로 안정한 상인 흑연은 그림 2-1의 (c)에서 처럼 육방정계 구조로 되어 있고 각 원자들은 강한 결합인 sp^2 삼방정계의 결합을 이루며 최인접 원자간 거리는 바닥 면에서 1.415 Å이다. 흑연에서 외각에 있는 제 4 원자는 판상 사이에 van der Waals의 약한 결합을 형성하기 때문에 다이아몬드와는 아주 다른 성질, 즉 전기 전도도와 윤활성이 좋고 밀도 및 경도가 낮은 특성을 갖게 된다.

그리고 다이아몬드는 포함되어 있는 불순물의 종류와 함유량에 따라 광학적, 전기적 성질이 크게 달라 다음의 4 종류로 구분된다("Encyclopedia of Chemical Technology").

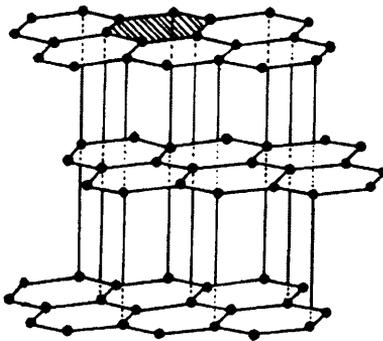
- (1) Type Ia : 약 0.1 % 정도의 질소가 포함된 결정으로서 대부분(약 98 % 이상)의 천연 다이아몬드가 이에 속한다. 함유된 질소가 자외선을 흡수하기



(a)



(b)



(c)

Fig. 2-1. Unit cells of diamond and graphite, (a) diamond, (b) diamond, and (c) graphite.

때문에 약 320 nm에서 cut off되며, 열 전도도도 9 W/cmK 정도로 낮다. 비저항은 $1 \times 10^{16} \Omega\text{cm}$ 이상으로 대단히 크다.

- (2) Type Ib : 약 0.2 % 정도의 질소를 포함하는 결정으로 고온 고압법으로 합성되는 다이아몬드는 거의 이에 속하지만 천연 다이아몬드로는 약 1 % 정도 존재한다. 제반 특성은 Type Ia와 비슷하다.
- (3) Type IIa : 질소를 거의 함유하지 않은 결정으로서 희귀하게 존재한다. 열전도도가 26 W/cmK로 매우 좋고, 225 nm 이상의 투과도를 가진다.
- (4) Type IIb : 질소는 전혀 포함되지 않고 boron이 소량 혼입된 결정으로서 매우 희귀하게 존재한다. 혼입된 boron에 의해 약간 푸른 빛을 띠며, 비저항이 $10 \Omega\text{cm} \sim 1000 \Omega\text{cm}$ 정도이어서 p-형 반도체의 특성을 보인다.

위의 4 종류의 단결정 이외에도, 대단히 희귀하게 존재(0.2 % 이내) 하지만 carbonados와 ballas가 있다(Bachman 등 1989). Carbonados는 흑연을 소량 포함하고 있으며, ballas는 미소한 단결정들이 공처럼 뭉쳐진 다결정 다이아몬드로서 이들은 단결정 다이아몬드에 비해 강인하고 내충격성이 강해 잘 깨지지 않으므로 공구로 주로 이용된다. 화학기상증착법에 의해 합성되는 다이아몬드 박막은 carbonados나 ballas와 비슷한 특성을 보인다. 또한 천연 상태로는 존재하지 않지만 유성에서 가끔 발견되는 결정 형태로 lonsdaleite가 있다(Hanneman 등 1967). Lonsdaleite는 물리·화학적 성질이 다이아몬드와 거의 유사해 hexagonal-다이아몬드라고 불리기도 하는데, 구조 전체에 걸쳐 chair form을 형성하는 다이아몬드와는 달리 (111) 면 사이의 결합이 boat form으로 이루어져 있어 다이아몬드에 비해 약간 불안정한 상태이다. 다이아몬드와 lonsdaleite의 결정 구조에 대한 데이터를 표 2-1에 실었다.

천연 및 합성 다이아몬드에서 주로 나타나는 결정 형태는 그림 2-2에 나타내었다. 천연 다이아몬드는 생성 조건(온도, 압력 및 과포화도)에 따라 각각 한 가지 결정면만으로 이루어진 단결정(그림 2-2의 (a), (b), (c))으로 성장된다. 열 평형 상태(과포화도 = 1.0)에서 서서히 결정 성장이 진행된다면 표면 자유 에너지가 가장 낮은 (111) 면만으로 이루어진 dodecahedron(그림 2-2의 (b))이 생성되지만, 실제로는 (110) 면만으로 이루어진 dodecahedron(그림 2-2의 (b))이 가장 많이 존재하며 표면 자유 에너지

Table 2-1. Crystal structure data for diamond and lonsdaleite.

Property	Diamond	Lonsdaleite
Symmetry	Cubic	Hexagonal
Space group	$Fa\bar{3}m$	$P6_3/mmc$
Atoms/unit cell	8	4
Positions of atom	(000), ($\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$), ($0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$), ($\frac{1}{2}0\frac{1}{2}$), ($\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}$), ($\frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{4}$), ($\frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4}$), ($\frac{3}{4}\frac{1}{4}\frac{3}{4}$)	(000), ($00\frac{3}{8}$), ($\frac{1}{3}\frac{2}{3}\frac{1}{2}$), ($\frac{1}{3}\frac{2}{3}\frac{7}{8}$)
Cell constant 298K (Å)	3.567	a = 2.52 c = 4.12
Density (g/cm ³)	3.51525	3.52
C-C bond (Å)	1.54445	1.54

지가 가장 큰 (100) 면 만으로 이루어진 cube(그림 2-2의 (a))가 가장 적게 존재한다 ("Encyclopedia of Chemical Technology"). 합성 다이아몬드에서는 그림 2-2의 (a) ~ (c) 이외에도 그림 2-2의 (d) ~ (g)의 결정 형태가 발견되는데, 그중 6 개의 (100) 면과 8 개의 (111) 면으로 이루어진 14 면체의 cubo-octahedron(그림 2-2의 (d))이 가장 많이 나타난다. 그림 2-2의 (a) ~ (d)는 모두 단결정인데 비해 그림 2-2의 (e) ~ (g)는 (111) 면이 각각 2-, 5-, 20-fold twinning이 일어난 쌍정(twinned crystal)이다. 이와 같은 여러 가지 결정 형태 중 어느 모양으로 성장되는가는 핵생성 초기의 embryo 크기에 의해 결정되며, 과포화도가 커지면 그림 2-2의 (e) ~ (g)와 같은 쌍정의 생성 확률이 증가한다고 알려져 있다(Spitsyn 등 1981)

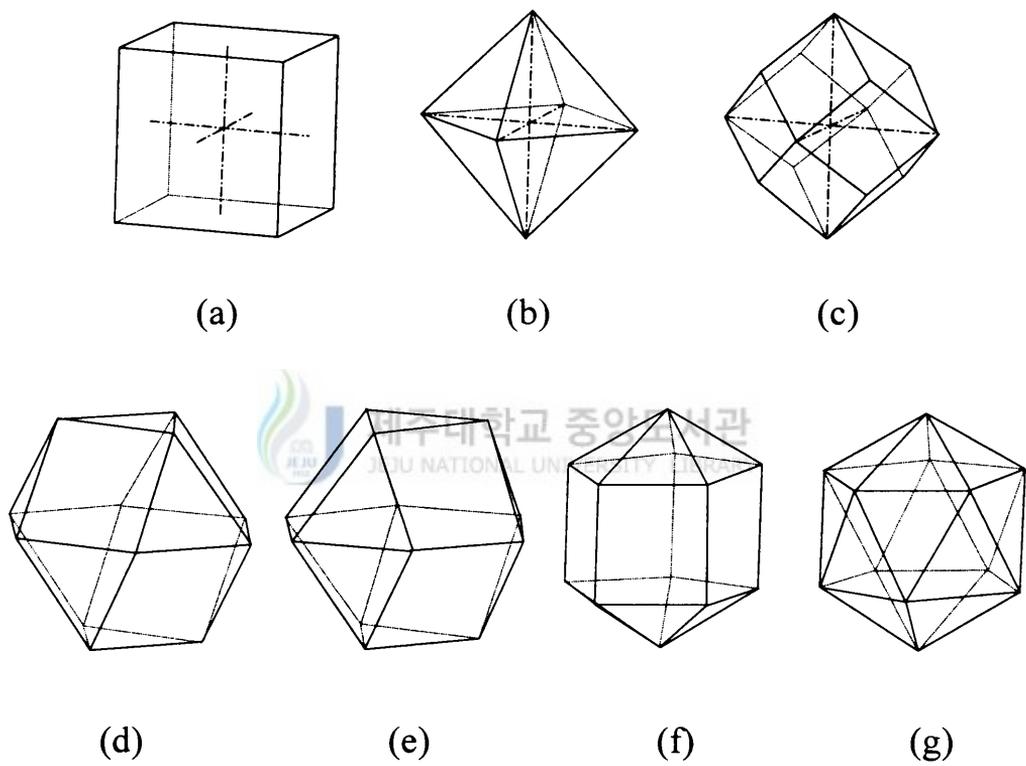


Fig. 2-2. Crystal shape of natural ((a) ~ (c)) and synthetic ((d) ~ (g)) diamond.

(a) cube, (b) octahedron, (c) dodecahedron, (d) cubo-octahedron,
 (e) twinned cubo-octahedron, (f) decahedral Wulff-polyhedron,
 and (g) icosahedron.

2. 다이아몬드 합성 방법

다이아몬드 합성 방법으로는 종래까지 사용하였던 고온 고압법(high temperature/high pressure method)과 수소와 탄화수소의 혼합기체를 활성화하여 증착시키는 기상화학법인 저압 화학기상증착법(low pressure chemical vapor deposition, LPCVD)으로 분류된다. 본 연구에서는 저압 화학기상증착법에 의하여 증착되었으므로 다이아몬드 합성 방법 중 저온 화학증착법에 대해 언급하였다.

(1) 저압 화학기상증착법

① 화학기상증착의 원리

Eiichi Kato(Atkins 등 1982)은 메탄이 탄소와 수소가스로, $\text{CH}_4 \rightarrow \text{C}(\text{g}) : 2\text{H}_2(\text{g})$, 분해된다는 가정 하에 메탄, 흑연, 다이아몬드 각각에 대하여 탄소의 평형 증기압을 각 온도에 따라 계산하였으며 그 결과를 그림 2-3에 나타내었다. 여기서 부분 증기압의 차이는 탄소 원자의 화학퍼텐셜을 의미하므로, 메탄 속에 있는 탄소의 화학퍼텐셜보다 훨씬 높은 것을 알 수 있다. 따라서 기체 상의 탄소는 흑연 또는 다이아몬드로 되려는 구동력이 존재함을 알 수 있다. 또한 그림 2-5에서 볼 수 있듯이 모든 온도 구간에서 다이아몬드와 흑연의 화학퍼텐셜 차이가 작음을 알 수 있다. 298 K, 1 atm의 조건하에서 다이아몬드와 흑연의 자유 에너지(free energy) 차이는 500 cal/mole의 작은 차이밖에 보이지 않고 있다.

따라서 흑연이 열역학적으로 안정한 영역인 저압에서도 다이아몬드의 합성이 가능한 것은 이와 같이 흑연과 다이아몬드의 작은 자유 에너지 차이에 의해 두 상의 생성 반응이 운동 인자에 의해 좌우될 수 있기 때문이다. 또한 생성된 다이아몬드가 흑연으로 변태 하기 위해서는 큰 에너지 장벽(energy barrier)을 극복하여야 하기 때문에 일단 생성된 다이아몬드는 안정하게 존재하게 된다. 저압에서의 화학증착시에는 다이아몬드와 흑연이 동시에 생성될 수 있으나 증착 조건에 따라 흑연의 생성을 억제하여 단지 다이아몬드만을 성장시킬 수 있다.

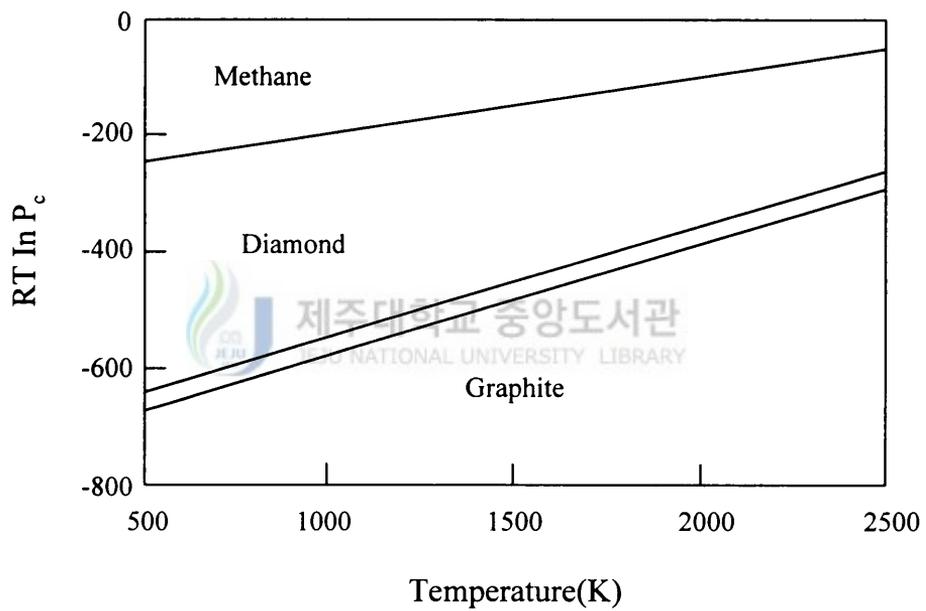


Fig. 2-3. Chemical potential of carbon in methane, diamond, and graphite.

흑연 상의 생성 억제를 위해서는 지금까지의 연구 결과(Spitsyn 등 1981)에 의하면 기상에 과포화된 상태로 존재하는 수소 원자가 매우 중요하다고 알려져 있다. 다이아몬드 증착시 수소 원자의 역할은 크게 3 가지로 나눌 수 있다. 열분해등의 방법으로 생성된 radical(CH₃, CH₂, H, C, ...) 들은 불안정하여 이중결합을 형성하거나 안정한 탄화수소 화합물로 반응이 진행된다. 이때 형성된 stable hydrocarbon이 매우 용이하게 흑연의 증착을 일으킨다. 이러한 다이아몬드의 생성에 바람직하지 못한 반응이 수소 원자에 의하여 강하게 억제된다고 알려져 있다(Setaka 1987). 둘째, 다이아몬드가 성장할 때 흑연도 함께 증착되어 다이아몬드의 성장을 억제한다. 따라서 다이아몬드가 계속적으로 성장하기 위해서는 흑연의 제거가 필요하며 수소 원자가 흑연 성분만 선택적으로 식각 한다고 알려져 있다(Setaka 1987).

흑연이 수소 분자 또는 수소 원자와 반응하여 메탄가스로 될 때는 다음과 같다.



위 반응식을 살펴볼 때 원자 상태로 존재하는 수소가 흑연과 더 빠르게 반응한다는 것을 알 수 있다. Setaka(Setaka 1987)는 수소 플라즈마 내에서 다이아몬드와 흑연의 식각율에 관하여 보고를 하였는데(표 2-2) 수소 원자에 의한 식각이 다이아몬드에서는 거의 일어나지 않고 있으나 흑연에서는 빠른 식각율을 보여주고 있다. 셋째, 성장하는 다이아몬드 표면의 탄소 원자가 자유 결합 상태로 존재하게 되면 표면에서의 재배열(reconstruction)이 일어나 표면에서 다이아몬드가 흑연으로 바뀌는 흑연화(graphitization)가 일어나는 것으로 알려져 있다(Lander 등 1964). 그런데 수소 원자가 존재할 때에는 표면에서 쉽게 C-H 결합이 형성되어 표면에서의 흑연화를 억제하므로 다이아몬드의 계속된 성장을 용이하게 한다.

위에서 살펴본 것처럼 기상 합성법에서 열역학적으로는 흑연의 생성·성장이 우선적이거나 다이아몬드가 생성·성장될 수 있는 이유는 적은 자유 에너지 차이와 기상 내에 존재하는 수소 원자의 존재로 말미암아 가능할 수 있다고 볼 수 있다.

Table 2-2. A weight loss of various carbon materials in the hydrogen discharge.

	Weight(mg)	Weight loss (mg)	Consumption rate(mg/cm-h)
Artificial graphite	40.97	4.17	0.13
Glassy carbon	35.67	7.20	0.11
Natural diamond	25.48	0.13	0.006

(2) 화학기상증착법

다이아몬드의 화학기상증착법은 수소와 탄화수소의 혼합기체를 활성화하는 방법에 따라 고온의 열원을 사용하는 열 화학기상증착법과 플라즈마 화학기상증착법으로 크게 구분할 수 있다. 열 화학기상증착법의 가장 대표적이 방법으로는 고온으로 가열된 필라멘트를 이용하는 것이다. 이 방법은 고온으로 (2000K ~ 2800 K) 가열된 텅스텐이나 탄탈륨 필라멘트를 열원으로 하여 수소와 탄화수소의 혼합물 기체를 분해시켜 다이아몬드를 증착시키는 방법을 말하며 그림 2-4의 (a)에 개략도를 나타내었다. 이때 기판과 필라멘트 사이의 거리는 대략 1 cm 미만으로 유지하게 되는데 그 이유는 필라멘트로부터의 복사열이 기판에 미치는 영향과 필라멘트와 기판 사이에서 분해된 가스가 재증합 반응이 일어나는 것을 막기 위해서이다. 이와 같이 활성화된 라디칼들은 의외로 수명이 길어 피증착물 표면까지 이동해 오므로 다이아몬드가 형성될 수 있게 한다. 이 방법의 장점은 장치가 간단하여 제작비용이 저렴하다는 것과 약간의 설계에 의해 증착 면적을 넓힐 수 있으며 증착하려는 부분을 쉽게 선택할 수 있다는 점이다. 한편 필라멘트의 수명이 짧아 오래 사용할 수 없으며 필라멘트로부터의 불순물 유입과 기판 온도가 높아진다는 단점이 있다. 이 방법은 현재 내마모용 코팅 막을 만드는 등에 가장 널리 사용되고 있는 중이다. 이 방법에 약간의 수정을 하여 핵생성 밀도와 성장 속도를 현저히 증가시킨 Electron Assisted Hot Filament CVD 방법(Sawabe 등 1986)이 고안되었다. 이 방법은 Hot Filament CVD 와 동일하며 다른 점은 기판에 positive bias를 걸어 주어 열전자의 활동도를 증가시킨다는 것이다.

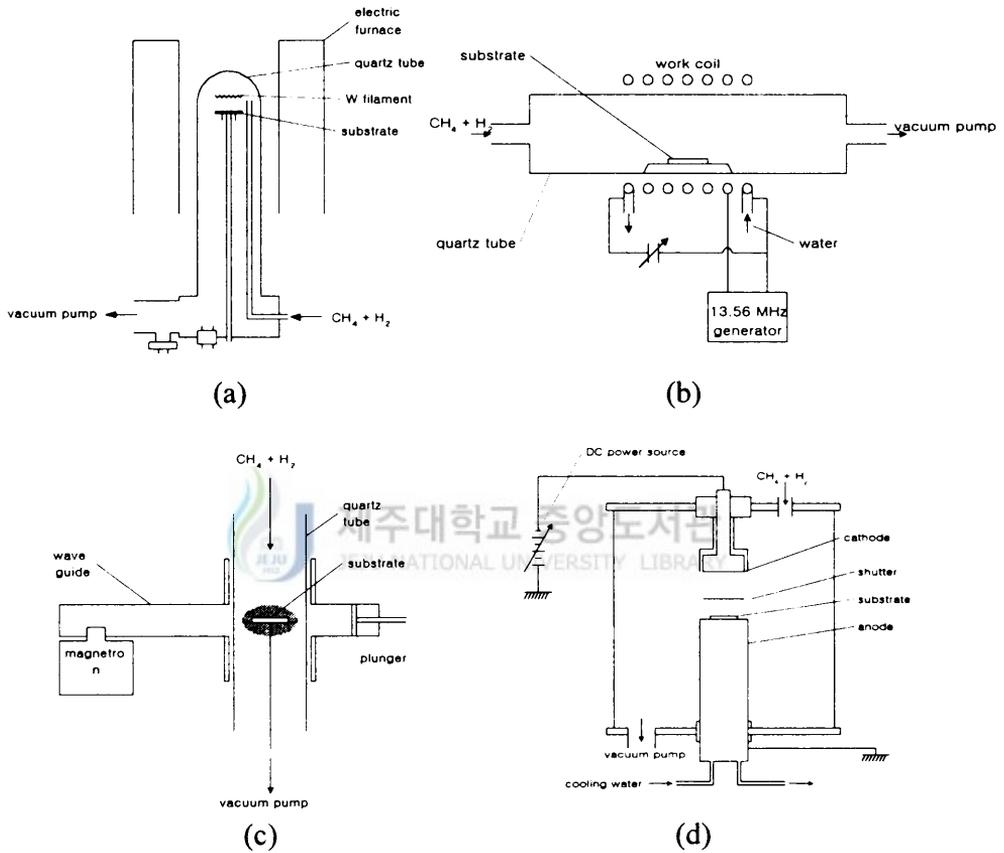


Fig. 2-4. CVD method for diamond synthesis. (a) hot-filament CVD system, (b) rf plasma CVD system, (c) microwave plasma CVD system, and (d) dc plasma CVD system.

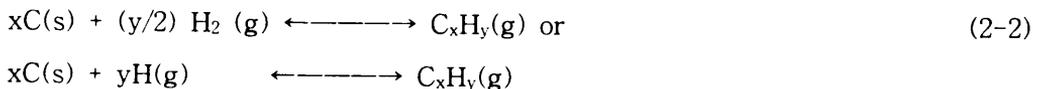
이런 열전자들은 수소 원자와 흑연과의 반응성을 향상시키고 또한 기판 표면 근처에서 탄화수소 기체의 분해를 조장한다고 알려져 있다.

플라즈마 화학기상증착법은 탄화수소 - 수소 혼합 가스 플라즈마에 의해 다이아몬드를 합성하는 방법으로 플라즈마 발생법에 따라 DC plasma CVD(Kamo 등 1982), capacitively coupled RF plasma CVD(Oishi 등 1987), thermal RF plasma CVD(Matsumoto 등 1987), 마이크로파 플라즈마 화학기상증착법(Chang 등 1988) 등으로 나눌 수 있다. 그림 2-4의 (b), (c) 그리고 (d)는 RF plasma, 마이크로파 플라즈마 화학기상증착법, DC plasma 방법에 의해 증착시키는 장치의 개략도이다. 위에서 언급한 열 화학기상증착법과 플라즈마 화학기상증착법은 각각 과포화된 수소를 효과적으로 생성시키기 위해 고안되었으나 각각의 방법에 의해 합성된 다이아몬드의 특성은 거의 동일하게 나타나고 있으며 기판, 증착 조건, 반응 기체등에 의해 약간씩 변하는 것으로 알려져 있다.

이 밖에도 대기 상태에서 산소-아세틸렌 torch를 사용하여 쉽게 다이아몬드를 얻을 수 있다는 보고(Hirose 등 1988)가 있는데 이 방법은 수소를 사용하지 않는 특징을 가지고 있다.

(3) 탄소-수소계 상 도표

최근에 Sommer 등(Sommer 등 1989)은 고체 탄소와 기상 중간에 열화학적 평형(Thermochemical equilibrium)이 존재한다고 가정하여 준평형(Quasi-Equilibrium) 모델을 사용하여 C-H 상 도표 및 평형 증기압의 온도 의존성을 구하였다. 탄소 - 수소계에서 고체 탄소 표면과 평형을 이루는 혼합 가스의 조성(partial pressure를 의미)은 다음과 같은 일반적인 반응식의 평형 상수값 K로부터 계산할 수 있다.



계산에 의해 구한 고체 탄소 표면과 평형을 이루는 C_xH_y 의 평형 증기압을 그림 2-5에 나타내었다. 온도에 따른 평형 증기압의 변화는 1400 °C 부근에서 최소치를 보이고

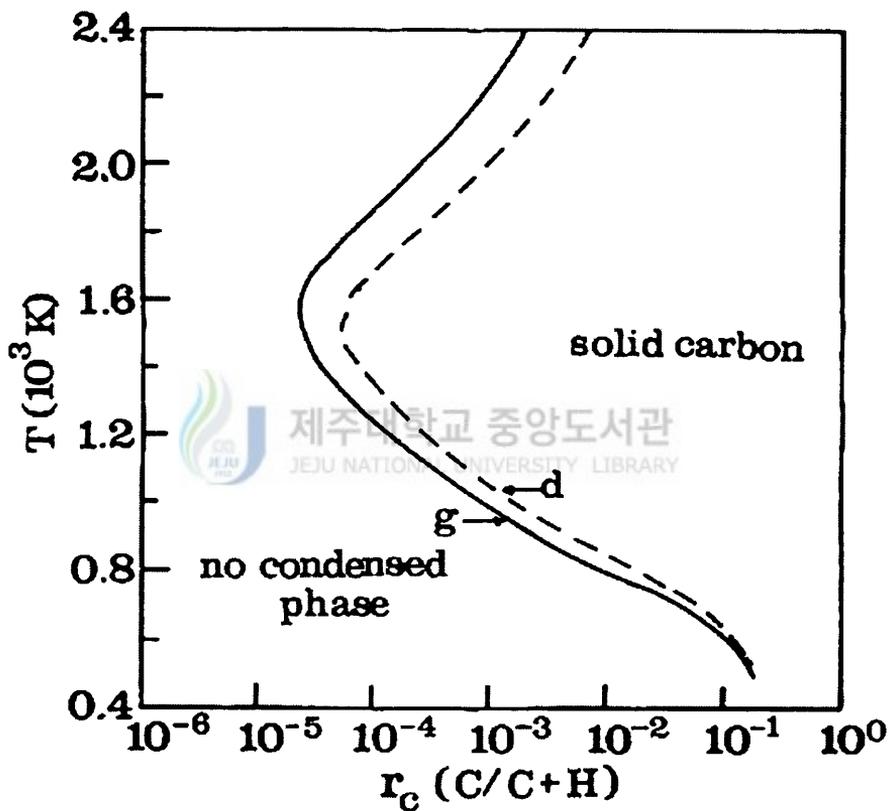


Fig. 2-5. Predicted phase diagram for the C-H system for a total pressure = 36 Torr. Phase boundaries between the regions where solid carbon exists and where no condensed phases exist are shown for both graphite(g) and diamond(d).

있다. 다이아몬드 증착시 사용하는 기판 온도 범위($700 < T_s < 1000$ °C)에서 살펴보면 기판 온도 증가에 따라 고체 탄소와 평형을 이루는 C_xH_y 의 평형 증기압이 급격히 감소하는 것을 볼 수 있다.

그러나 이들의 계산 과정 중에는 다이아몬드 증착에 매우 중요하다고 알려진 과포화된 원자상 수소에 대하여는 고려하지 않고 있다. 과포화된 원자상 수소가 존재할 때 기상에서의 원자상 수소는 탄소와 더욱 잘 반응하게 될 것이므로 실제 기상내 C_xH_y 의 평형 증기압을 증가하게 될 것이다.

Piekarczyk 등(Piekarczyk 등 1989)은 다이아몬드 화학 증착 조건에서 기상내에 존재하는 과평형 상태의 원자상 수소를 고려하면 이때 기상 내에서의 실제 탄소 평형 증기압은 그림 2-6에 나타낸 것과 같이 평형 증기압보다 증가하게 되며 더 낮은 온도(약 1000 °C 부근)에서 최소 값을 갖는다고 하였다. 그러나 원자상 수소의 농도는 증착 조건(기판 온도, 반응 압력, 반응 가스 종류 등)에 따라 변화할 수 있으리라 예상할 수 있으나 아직까지 이러한 변화에 대한 보고는 없다.

고체 탄소의 증착은 기상 내에서의 탄소 성분의 농도가 실제 평형 탄소 증기압보다 클 때 발생하고 그 반대의 경우는 증착이 일어나지 않게 된다. 또한 증착이 일어나는데 필요한 구동력은 기판 온도에 따라 변할 수 있음을 알 수 있다.

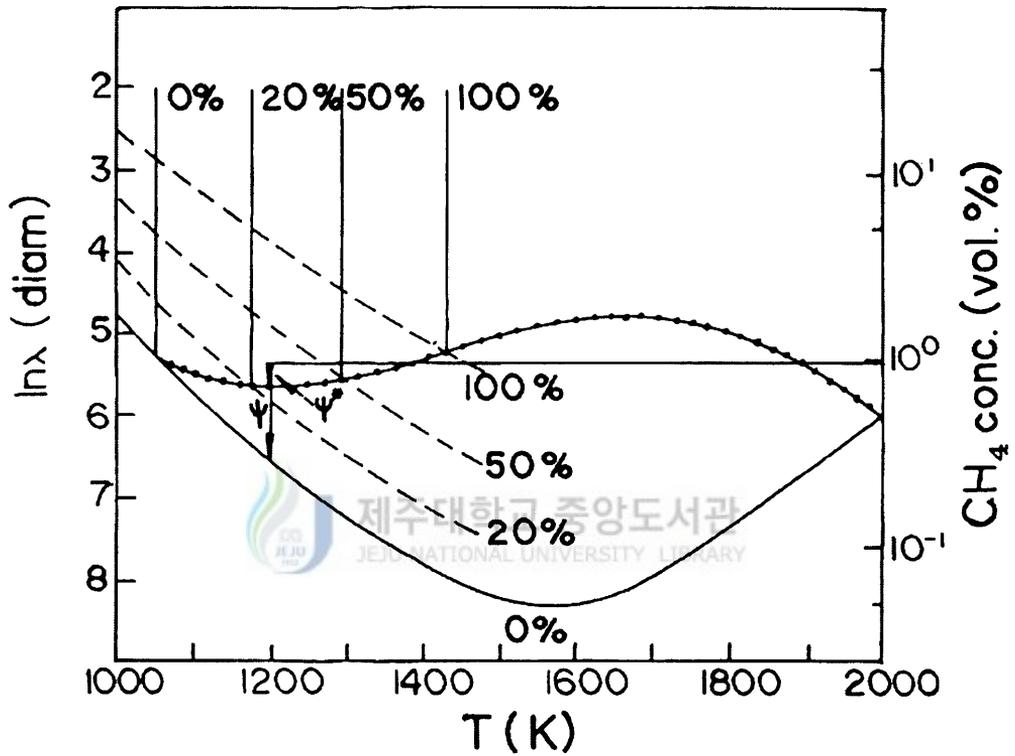


Fig. 2-6. Schematic representation of possible changes in the "super equilibrium diamond solubility" (diamond d) (solid line with full circles) in existed gas phase (hydrogen) in which the concentration of SHA is non-uniform. Dashed lines represent (diamond) when the atomic hydrogen concentration exceeds the equilibrium value by 20 %, 50 % and 100 %, respectively.

III. 실험 방법

1. 마이크로파 플라즈마 화학기상증착장치.

본 연구에서 사용한 마이크로파 플라즈마 화학기상증착 장치는 그림 3-1에서 나타난 것처럼 크게 마이크로파 발진기부, 반응 챔버부, 가스공급부, 그리고 배기부로 구성되어 있다. 마이크로파 발진기는 마그네트론에 의한 주파수가 2.45 GHz이고, 최대 출력은 1.5 kW로서 출력은 증착 조건에 따라 변환이 가능토록 되어 있다. 반응관은 마이크로파의 흡수가 적고, 기밀성, 내열성, 저불순물성 등이 좋은 석영관으로 하였고, 각 양단에는 온도 제어 및 측정이 가능하도록 IR spot thermometer(Minolta IR630)와 초고진공 장치에 부착토록 되어 있다. 기판 지지대는 유도 가열 방식으로 가열된 흑연 지지판 위에 기판을 부착시켜 1200 °C까지 가열토록 제작하였다. 여기서 기판을 전계 방향에 대하여 수직, 즉 H면에 평행하게 설치하기 위해 기판 지지대에 2개의 석영 판을 이용해서 기판의 하부를 양측에서 끼워 고정토록 하였다. 기판의 온도는 흑연 시편 지지판 아래쪽에서 IR spot thermometer로 제어할 수 있도록 하였다.

2. 기판의 전처리

다이아몬드 박막을 증착하기 전에 먼저 p-형 Si(100) 기판을 트리클로로 에틸렌, 아세톤과 메틸 알코올 중에서 초음파 세정을 하였다. 여기서 다이아몬드의 핵형성 밀도를 높혀주기 위하여 알콜 용액에 다이아몬드 분말($\varnothing 20 \mu\text{m} \sim 40 \mu\text{m}$)을 넣어서 초음파 세척기로 30분간 표면 처리하였다. 이런 표면 처리를 함으로써 일반적으로 다이아몬드의 핵형성 밀도가 $10^9 \text{ cm}^{-2} \sim 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ 로 된다. 한편 diamond/Si

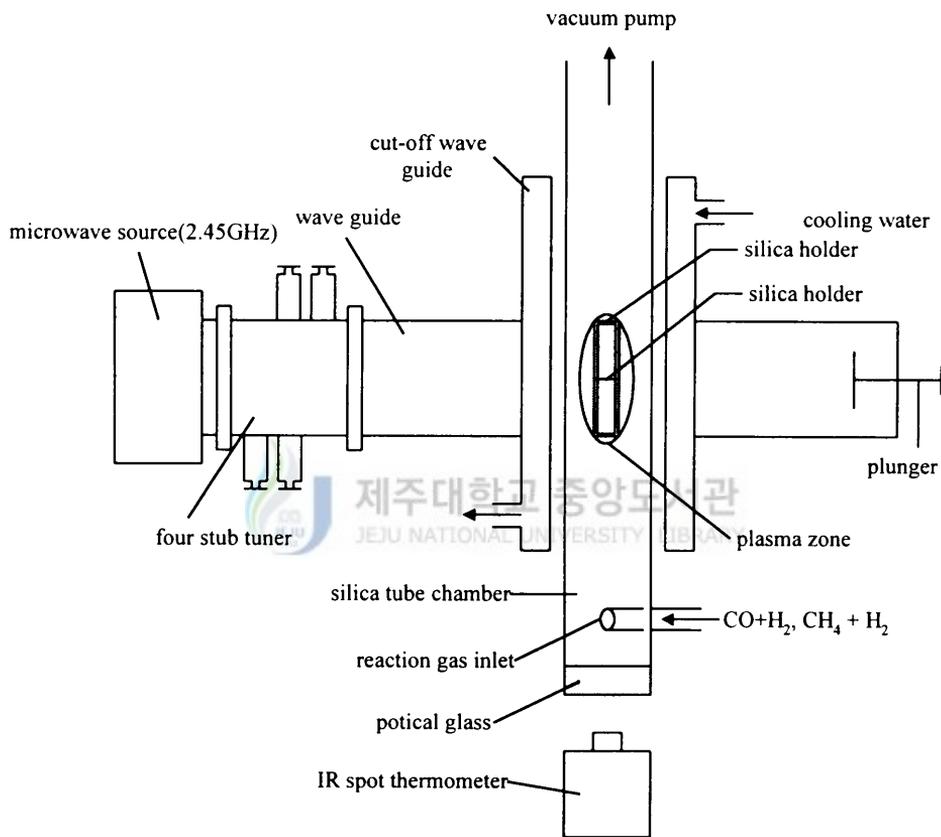


Fig. 3-1. Schematic diagram of the microwave plasma CVD system.

구조에서 평활한 계면을 얻기 위하여 기판 Si(100) 표면을 다이아몬드 분말로 전처리하는 대신 SiC 층을 마이크로웨이브 플라즈마 화학기상증착 방법으로 약 80 Å의 두께로 에피택셜 성장시켰다. 이 시편 제작에 있어서 기판의 가능한 외적 요인을 제거하기 위하여 초고진공 챔버내에서 5 Ωcm ~ 10 Ωcm인 p-형 5인치 Si(100) 웨이퍼를 텅스텐 할로젠 램프로 800 °C, 20분간 가열하여 Si(100) - 2×1 초격자 구조를 얻어 사용하였고, 이 구조는 RHEED 회절 상으로 확인하였다.

3. 다이아몬드 박막 형성

전 처리된 기판은 BOE(buffered oxide etchant) 용액에 약 10초간 담그고 탈이온수로 세척한 후 질소 가스로 건조한 다음 반응로에 장착하였다. 먼저 반응로의 초기 진공도를 약 10^7 Torr로 배기 시킨 다음 1.5 % ~ 3.0 %의 CH₄가 함유된 H₂ + CH₄ 가스를 주입하면서 플라즈마를 발생시켜 기판의 온도를 올렸다. 이때 가스의 유량은 MFC(mass flow controller)로 조절하였다. 기판의 온도가 800 °C에 도달했을 때 수소 기체를 주입시켜 최종적으로 기판의 온도가 900 °C에서 일정하게 유지되도록 조절하였고, 반응로의 압력이 약 30 mTorr가 유지되도록 H₂ + CH₄와 혼합 가스의 유량을 300 sccm 유입시킨 후 마이크로파를 발생시켜 기판 위에 플라즈마가 형성되도록 하였으며, 각 반응 조건에 따라 마이크로파 tuner를 조절하여 플라즈마를 안정시켰고 증착 시간은 약 9시간으로 하였다. 여기서 마이크로파의 전력은 1.3 kW로 하였다.

탄소원 CO의 농도비를 9.9 % ~ 20.0 %로 하였을 때는 CO + H₂의 총 유량이 100 sccm이 되도록 CO와 H₂의 유량을 변화시키면서 증착하였다. 다이아몬드 박막의 증착 시간은 약 5시간으로 하였고, 증착 중 반응로의 진공도는 약 30 mTorr가 유지되도록 throttle valve에 의하여 자동 제어 되도록 하였다. 기판의 온도가 800 °C로 도달했을 때 수소 가스를 주입시킨 다음 최종적으로 기판의 온도가 900 °C에서 일정하게 유지될 때 탄소원 가스(CO)를 주입하고, 플라즈마를 발생시켰다. 이 때 마이크로파 플라즈마의 전력을 350 W로 인가하였으며, 각 반응 조건에 따라 tuner를 조절하여 플라즈마의 상태를 제어하였다. 이 때 반응 가스는 99.99 %이상의 고순도를 사용하였다.

Table 3-1. Deposition condition of diamond thin films by using microwave plasma CVD.

Parameter	Value
Substrate	p-type
Microwave Power	350 W, 1.3 kW
Working Pressure	30 mTorr
Deposition Time	5 ~ 9 hrs
Source Gases : H ₂ + CO(9.9 % ~ 20.0 %)	100 sccm
H ₂ + CH ₄ (1.5 % ~ 3.0 %)	300 sccm
Substrate Temperature	900 °C

4. poly-Si/diamond/Si(100) 구조 형성

SOD 구조 형성을 위하여 diamond/Si(100) 구조의 시료 표면에 저압 화학기상증착 (low pressure chemical vapor deposition, LPCVD) 방법으로 poly-Si을 약 4000 Å의 두께로 증착하였다. 증착 중의 압력은 20 mTorr였으며, 기판의 온도는 625 °C로 하였고, 사용한 원재료는 SiH₄ + H₂를 60 sccm으로 반응 챔버에 주입시켰다. 표 3-2는 poly-Si 박막의 형성 조건이다.

Table 3-2. Deposition condition of poly silicon thin films by using LPCVD.

Parameter	Value
Substrate	diamond/Si(100)
Working Pressure	20 mTorr
Deposition Time	30min
Source Gases : SiH ₄ + H ₂	60 sccm
Substrate Temperature	625 °C

5. 다이아몬드 박막의 특성 분석

1) XRD 측정

탄소원의 가스 주입량 변화에 따른 다이아몬드 박막의 상과 상전이 현상 및 형성 조건을 조사하기 위하여 박막 측정용 XRD(Rigaku D/MAX-RC)를 사용하였다. X-선원은 Ni 필터를 통하여 얻은 $\text{CuK}\alpha_1$ 으로 그 파장은 0.154 nm이었고, 필라멘트 전류는 20 mA, 가속 전압은 45 kV 이었다. Full scale 은 5×10^3 cps로 하였으며, 주사 영역은 JCPDS(Joint Committee on Powder Diffraction Standard) 카드 상에 나타나 있는 다이아몬드 박막의 스펙트럼 분포를 고려하여 2θ 를 40° 에서 145° 의 범위로 하였다. 또한 측정된 스펙트럼으로부터 결정립의 크기, 격자 strain 등을 분석하였다.



2) Raman 분석 실험

형성 조건에 따른 다이아몬드 입자의 결정성과 불순물 함유 정도 분석은 Micro Raman spectroscopy(Jobin Yvon, U1000)를 이용하였다. 이때 레이저의 파장은 488 nm이었고 전력은 120 mW, 주사 영역은 $1000 \text{ cm}^{-1} \sim 1700 \text{ cm}^{-1}$ 의 범위에서 scanning step을 2 cm^{-1} 로 측정하였다.

3) SEM 분석 실험

다이아몬드 박막의 표면 상태, 결정상 및 핵형성 상태, 계면 상태 그리고 두께 등을 FESEM(field emission scanning electron microscope : Hitachi S-800)로 조사하였다. 이때 입사 전자 비임의 가속 전압을 10 kV, 배율은 20,000 배에서 50,000 배로 하였다.

4) AFM 분석 실험.

atomic-level에 따른 diamond/Si(100) 구조의 표면과 기판 Si가 완전히 식각된 다이아몬드 박막 뒷면의 거칠기를 AFM(DAFM 6300)으로 조사하였으며, 이때 scan size는 $2.5 \mu\text{m} \times 2.5 \mu\text{m}$ 로 하였다.

5) C-V와 I-V 특성 분석

다이아몬드 박막의 유전율, 누설 전류, dielectric breakdown 등의 전기적 특성은 C-V, I-V 측정을 통해 주파수, 인가 전압, 전기 용량 등으로부터 조사하였다. 이 특성 조사는 다이아몬드 박막을 MIS 구조로 형성하였으며, 전극은 Al로 증착하였고, 상부 전극에는 백금(Pt) 탐침을 이용하여 오염성 접촉을 시켰다. 전극 단면적은 $2.5 \times 10^3 \text{ cm}^2$ dot 마스크를 이용하여 형성하였다. I-V 특성 조사에서 인가 전압은 100 V까지 하였으며, C-V 특성 조사에서는 인가 전압을 -20 V에서 +20 V 범위 내에서 측정하였다. 인가 전압과 진동수에 따른 정전 용량과 유전 손실은 -10 V에서 +10 V까지의 인가 전압 1 MHz 이상의 진동수 영역에서 측정했으며, C-V 곡선은 ramp rate가 2 V/s, 20 mV, 1 MHz의 AC 소신호를 사용하여 측정하였다.

6) 비저항 측정

다이아몬드 박막의 비저항, carrier 농도 그리고 이동도 측정은 박막의 표면이 균일하고 핀-홀이 없는 것으로 하여 4-point probe method로 측정하였다. 사용한 4-point probe 장치는 Veeco사의 FPT-5000이었으며 측정 범위는 면저항이 $R_s = 1 \text{ m}\Omega/\square \sim 450 \text{ m}\Omega/\square$ 이었다.

IV 실험 결과 및 고찰

1. CVD 다이아몬드 박막의 결정상 및 상전이

그림 4-1은 H₂에 대한 CO의 농도비를 각각 9.9 %, 15.3 % 그리고 20.0 %가 되도록 주입하면서 5시간 증착시킨 다이아몬드 박막에 대한 XRD 스펙트럼이다. 2θ가 43.9°, 75.3° 와 91.4° 에서 나타난 피이크는 다이아몬드 박막의 (111), (220)과 (311)면에 대한 회절 스펙트럼으로서 농도비에 관계없이 동일한 회절 면만 나타났으나 CO의 농도가 증가함에 따라 (111) 면의 피이크의 강도는 상대적으로 증가하였고, 주 결정면은 (111) 면임을 알 수 있다.

결정 입자의 크기 계산은 Scherrer 공식에 의해 결정된다.

$$B = \frac{K\lambda}{t \cos \theta_m} \quad (4-1)$$

여기서 B는 결정 입자의 크기, K는 스펙트럼 피이크의 반치폭(the full width at half maximum, FWHM), λ는 X-선의 파장(1.54060 Å), t는 correction 인자이고 θ_m은 Bragg 각도를 나타낸다. t를 계산할 때 스펙트럼 피이크의 반치폭에다 표준 Si의 스펙트럼 피이크의 반치폭(0.15)을 빼서 보상한다.

CO의 농도비가 9.9 %가 되도록 증착한 시료의 (111) 면에 대한 선택적 배향, 결정립의 크기, 그리고 격자의 strain은 각각 71.2 %, 26.0 nm와 0.2 % 이었고, 결정상의 (111), (220)과 (311) 면에 대한 피이크 강도비는 I₁₁₁ : I₂₂₀ : I₃₁₁ = 100 : 22 : 9로 나타났다. CO의 농도비가 15.3 %가 되도록 증착한 시료의 (111) 면에 대한 선택적 배향, 결정립의 크기와 격자의 strain은 각각 74.1 %, 36.0 nm, 0.2 % 이었고, 다이아몬드 결정상의 (111), (220)과 (311) 면에 대한 피이크 강도비는 I₁₁₁ : I₂₂₀ : I₃₁₁ = 100 : 20 : 8로 나타났다. 또한 CO의 농도비가 20.0 %가 되도록 증착한 시료의 각 면들에 대한 회절

피이크의 강도비는 $I_{111} : I_{220} : I_{311} = 100 : 23 : 8$ 로 비슷하게 나타났으며, (111) 면에 대한 선택적 배향, 결정립의 크기와 격자의 strain은 각각 69.3 %, 25.0 nm와 0.2 %로 계산되었다.

CO의 농도비가 15.3 %인 시료의 (111) 면에 대한 결정립의 크기는 36.0 nm이었으나 CO의 농도비가 20.0 %인 시료에서는 25.0 nm로 감소한 것은 기판 표면에서 탄소원의 과다에 의해 non-diamond 성분이 증가한 것으로 생각된다. 따라서 CO의 농도비가 15.3 %인 시료에서 (111) 면에 대한 결정립의 크기가 커지고 방향성이 우수해진다는 것을 알 수 있다. Mori 등은 H_2 에 대한 CO의 농도비를 5 % ~ 40 % ($CO + H_2 = 100$ sccm), 마이크로웨이프과의 출력을 200 W, 증착중 압력을 약 30 Torr로 하였을 때 (111) 면이 형성되었다고 보고하였다(Mori 등 1993)

그림 4-2는 H_2 에 대한 CH_4 의 농도비를 변화시키면서 증착한 다이아몬드 박막의 XRD 스펙트럼이다. 여기서 2θ 가 116.1° 에서 나타난 피이크는 Si(400) 면으로 기판 Si(100) 면에 대한 회절 스펙트럼이다. H_2 에 대한 CH_4 의 농도비가 3.0 %인 시료에서 2θ 가 43.9° , 75.3° , 91.5° , 116.6° 와 119.5° 에서 나타난 피이크는 다이아몬드 결정상의 (111), (220), (311), (400)와 (311) 면에 대한 회절 스펙트럼이다. 탄소원을 CO로 했을 때의 시료와 같이 주결정상은 (111) 면이고, 형성된 박막은 많은 결정상이 혼합된 다결정질 다이아몬드로 생각된다. 그림 4-2에서 보는 것과 같이 H_2 에 대한 CH_4 의 농도비가 2.0 %인 시료에서는 농도비가 3.0 %인 시료와 동일한 피이크가 관측되었으나 (220) 면에 대한 피이크외에는 전반적으로 피이크의 강도는 감소되었다. 그러나 CH_4 의 농도비가 1.5 %인 시료에서는 (220), (311)과 (331) 면에 대한 피이크는 관측되지 않았다. Kim 등은 H_2 를 493 sccm, CH_4 를 7 sccm, 기판 온도를 $850^\circ C$, 그리고 마이크로웨이브과 출력을 1.3 kW로 하였을 때 {100} 면이 잘 발달한다고 보고하였다(Kim 등 1994). 이상의 XRD 결과로 보아 다이아몬드 박막의 결정상은 탄소원의 농도에 의존됨을 알 수 있으며, CH_4 탄소원 보다 CO 탄소원이 더 우수한 다이아몬드 박막이 형성됨을 알 수 있었다.

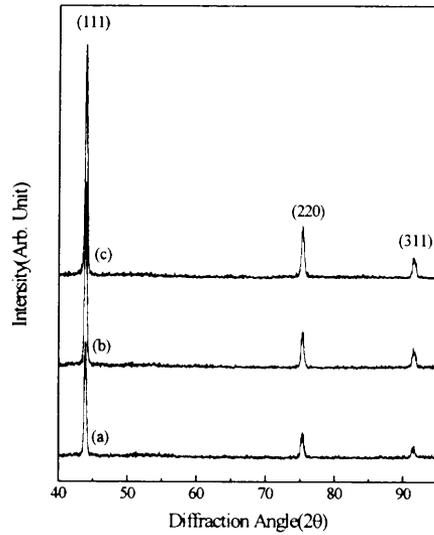


Fig. 4-1. XRD spectra of diamond thin films as CO/H₂ concentration ratio.

(a) CO/H₂ = 9.9 %, (b) CO/H₂ = 15.3 %, and (c) CO/H₂ = 20.0 %.

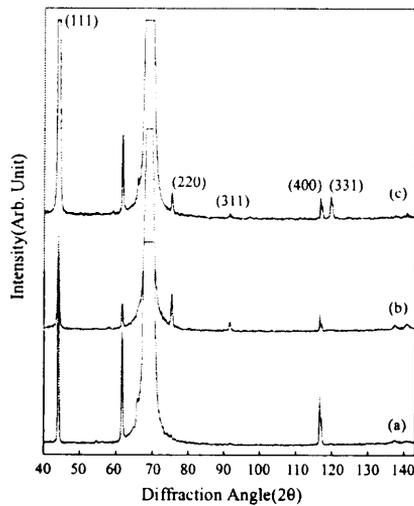


Fig. 4-2. XRD spectra of diamond thin films as CH₄ concentration ratio.

(a) CH₄/H₂ = 1.5%, (b) CH₄/H₂ = 2.0 %, and (c) CH₄/H₂ = 3.0 %.

2. 다이아몬드 박막의 구조적 특성

다이아몬드 박막의 층구조는 증착 조건에 따라 변화된다. 본 연구에서는 탄소원의 종류와 농도비에 따른 증착층의 구조적 특성 변화에 대해 Raman spectroscopy를 사용하여 조사하였다. Raman 스펙트럼의 특성 피이크로부터 다이아몬드 박막 상의 존재를 확인하였고, 피이크의 위치, 폭의 분석으로부터 각각 증착물의 strain, disorder 정도, 불순물의 함유 등을 분석하였다.

그림 4-3은 탄소원 CO의 농도비를 9.9% ~ 20.0 %로 했을 때의 다이아몬드 박막에 대한 Raman 스펙트럼이다. 이들 시료에서 합성 다이아몬드에 대한 고유 피이크인 1332 cm^{-1} 에서 강하게 나타났다. CO의 농도비가 9.9 % 그리고 20.0 %로 증착한 시료에서는 $1450\text{ cm}^{-1} \sim 1600\text{ cm}^{-1}$ 영역에서 미세한 non-diamond 성분을 나타내는 피이크가 관측되었으나 CO의 농도비가 15.3 %로 증착한 시료에서는 non-diamond 성분을 나타내는 피이크가 관측되지 않았다. CO의 농도비가 15.3 %인 시료에서 합성 다이아몬드의 전형적인 피이크(1332 cm^{-1})의 강도는 최대가 되었으나 CO의 농도비가 20.0 %인 시료에서는 1332 cm^{-1} 에서 나타난 피이크의 강도가 감소되었고, non-diamond의 피이크 (1500 cm^{-1})와의 강도비는 증가되었으며, 1332 cm^{-1} 에서 나타난 다이아몬드 피이크의 반치폭(FWHM)이 커졌다. 이것은 박막 형성시 주입된 탄소원의 농도 과다로 non-diamond 성분이 증가되어 격자 내의 무질서(lattice disorder) 정도 및 격자 뒤틀림(lattice distortion) 정도가 많은 박막으로 형성되었다는 것을 의미한다. CO의 농도비가 15.3 %인 시료에서의 반치폭 값은 약 6.6 cm^{-1} 로 측정되었다. 이것은 천연 다이아몬드와 인조 단결정 다이아몬드의 Raman 스펙트럼의 반치폭 값이 약 1.9 cm^{-1} 과 $6.7\text{ cm}^{-1} \sim 7.5\text{ cm}^{-1}$ 과 비교하여 볼 때 양질의 단결정 박막으로 증착되었다는 것을 알 수 있다(Nakamizo 등 1874). 그러나 CO의 농도비가 각각 9.9 %와 20.0 %가 되도록 증착한 시료에서의 반치폭의 값은 약 8.1 cm^{-1} 과 11.8 cm^{-1} 로 주어졌다. 이것은 CO의 농도비가 20.0 %인 시료에서는 탄소원의 농도 증가에 의해 흑연의 생성이 조장되지만 기상에 존재하는 원자상 수소의 상대적인 양이 감소하므로 원자상 수소에 의하여 다이아몬드와 non-diamond 성분의 제거 속도가 감소하여 non-diamond

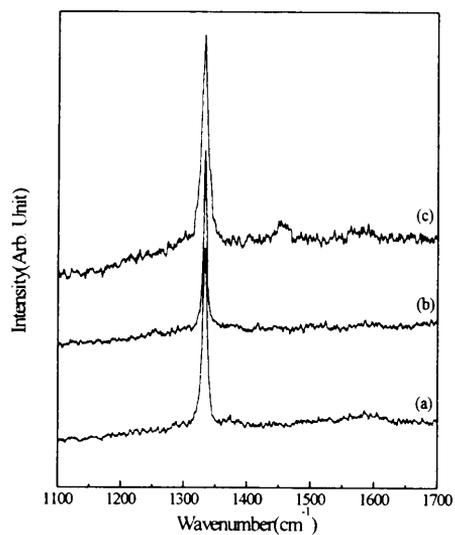


Fig. 4-3. Raman spectra of diamond thin films as CO concentration ratio.

(a) $\text{CO}/\text{H}_2 = 9.9 \%$, (b) $\text{CO}/\text{H}_2 = 15.3 \%$, and (c) $\text{CO}/\text{H}_2 = 20.0 \%$.

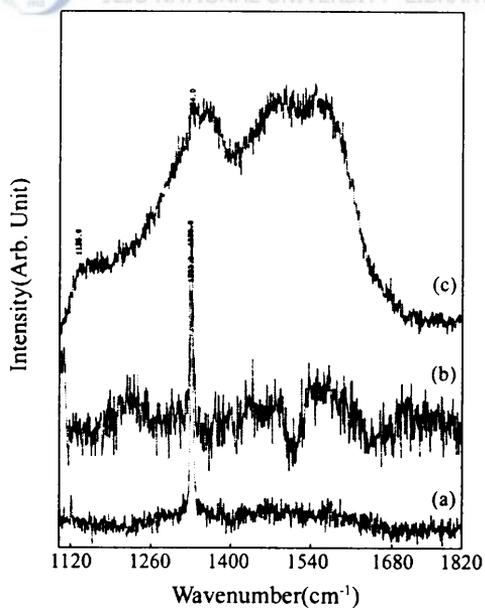


Fig. 4-4. Raman spectra of diamond thin films as CH_4 concentration ratio. (a) $\text{CH}_4/\text{H}_2 = 1.5 \%$, (b) $\text{CH}_4/\text{H}_2 = 2.0 \%$, and (c) $\text{CH}_4/\text{H}_2 = 3.0 \%$.

박막에 대한 피이크가 나타나는 것으로 생각된다(Tankala 등 1992). Wang 등은 CO/H₂ 탄소원의 유량비를 0.1로 했을 때 형성된 다이아몬드 박막에 대한 반치폭이 14.0 cm⁻¹ ~ 19.0 cm⁻¹로 주어졌고, 1420 cm⁻¹ 영역에서 강도가 큰 non-diamond 성분을 나타낸 피이크가 관측되었다. 따라서 결과와 비교하면 본 연구에서 형성된 다이아몬드 박막은 위 결과보다 우수한 것으로 생각된다(Wang 등 1996).

그림 4-4는 탄소원 CH₄의 농도비를 1.5 %, 2.0 %와 3.0 %로 했을 때 형성된 다이아몬드 박막의 Raman 스펙트럼을 나타낸 것이다. CH₄ 탄소원의 농도비가 1.5 %와 2.0 %인 시료에서는 그림 4-3에서와 같이 전형적인 합성 다이아몬드 박막의 Raman 스펙트럼이다. 그러나 CH₄ 탄소원의 농도비가 3.0 %인 시료에서는 1334 cm⁻¹와 1475 cm⁻¹ 그리고 1547 cm⁻¹에서 다이아몬드 박막과 비정질 carbon과 non-diamond 피이크가 관측되었고, 1135 cm⁻¹에서 broad한 피이크가 나타난 것은 unsaturated polymer ring 또는 다이아몬드 박막의 원재료 때문에 생기는 것으로 볼 수 있다. 또한 이것은 다이아몬드 박막의 증착시 흑연과 다이아몬드에 대한 수소 원자의 식각 속도가 기판의 온도와 탄소원의 농도비의 영향을 받기 때문인 것으로 생각된다. 이상의 XRD와 Raman 스펙트럼의 결과에서 탄소원이 CH₄ 일 때 보다 CO의 농도가 15.3 %일 때 가장 우수한 다이아몬드 박막이 형성됨을 알았다.

3. 탄소원에 따른 다이아몬드 박막 형태

그림 4-5는 H₂에 대한 CO의 농도비에 따른 다이아몬드 박막의 SEM 표면 morphology를 나타낸 것이다. CO의 농도비를 9.9 %로 하여 증착된 시료 표면의 morphology는 {111} 면이 잘 발달된 octahedron 구조의 쉼기 형태로 되어 있고, 다이아몬드 결정의 크기는 약 0.3 μm에서 1.0 μm로 성장되어 있으며 표면은 {111} 면 방향에 의하여 평탄화되어 있지 않다(그림 4-6의 (a) 참조). 그러나 CO의 농도가 15.3 %로 주입하여 증착된 시료의 표면은 {111} 면을 갖는 octahedron 구조가 관측되지 않았고, 모두 cubo-octahedron 구조로 {100}의 texture 방위를 가지면서 {111} 면과

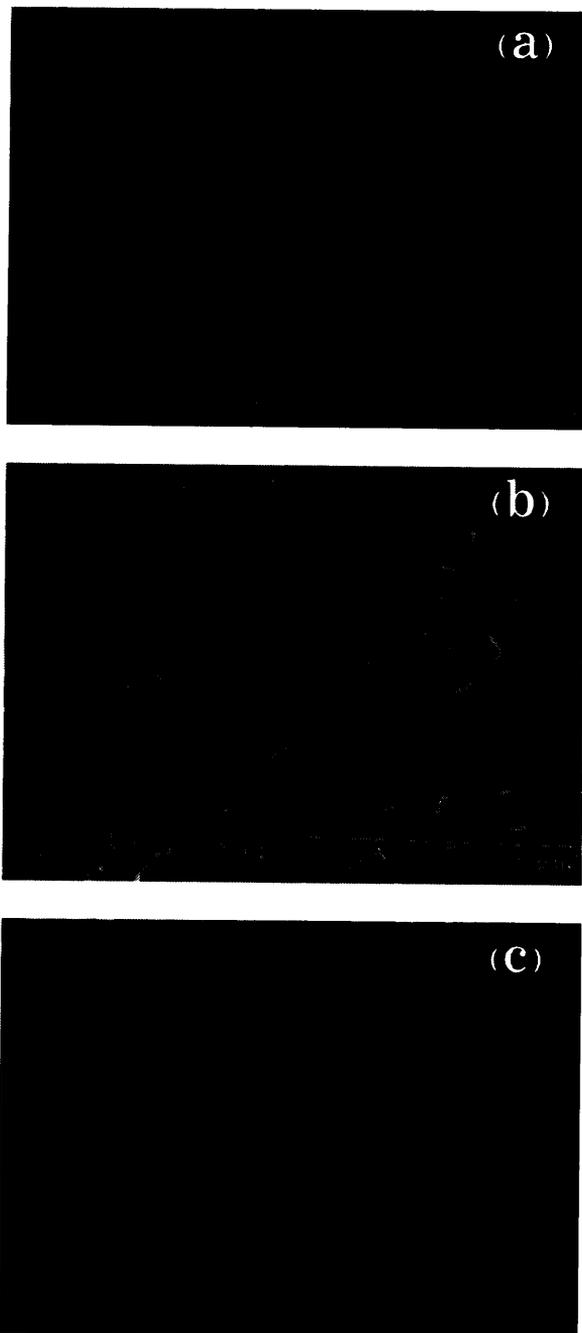


Fig. 4-5. SEM morphology of diamond thin films as CO concentration ratio.

(a) $\text{CO}/\text{H}_2 = 9.9 \%$, (b) $\text{CO}/\text{H}_2 = 15.3 \%$, and (c) $\text{CO}/\text{H}_2 = 20.0 \%$.

{100} 면이 혼합되어 있으며, 그림 4-5의 (a) 보다 {100} 면이 더 잘 발달되어 있고, 일부에서는 {100} 면만 갖는 cube 구조가 나타나기도 하였다(그림 4-5의 (b) 참조). 따라서 표면 morphology는 그림 4-6의 (a) 보다는 평탄화된 상태를 보여주고 있으며, 다이아몬드 결정의 크기는 약 $0.5 \mu\text{m}$ 에서 $1.5 \mu\text{m}$ 정도이다. 그림 4-5의 (c)는 CO의 농도비가 20.0 %가 되도록 증착된 다이아몬드 박막의 표면 morphology이다. 결정성은 그림 4-5의 (b)와 비슷하나 국부적으로 잘 발달되지 않은 다이아몬드 결정이 약간 혼합되어 있다. 이상의 SEM morphology 결과로부터 다이아몬드 박막의 성장 방향은 기상 중의 반응 활성종 농도에 따라 성장 초기에 핵형성이 선택적 배향면을 갖는 것으로 생각된다.

그림 4-6은 탄소원 CH_4 의 농도비를 1.5 %, 2.0 %와 3.0 %로 변화시킨 다이아몬드 박막의 SEM 표면 morphology 이다. 다이아몬드 박막의 입자 크기는 대체적으로 $1 \mu\text{m}$ 이하로 나타났다. 농도비가 1.5 %와 2.0 %인 시료(그림 4-6의 (a)와 (b)참조)는 octaheron 구조의 {111} 면과 cauliflower 형태가 공존하는 것으로 나타났다. 여기서 cauliflower는 octahedron의 {111} 면에 작은 입자의 형태로 붙어 있다. 그러나 그림 4-6의 (c)의 시료에서는 박막 표면이 octahedron 구조보다 cauliflower 형태가 더 많아 뚜렷한 결정 형상을 나타내고 있지 않다. 이러한 현상은 기관의 온도에 의하여 일어나는 것이다. 일반적으로 CH_4 탄소원에 의하여 형성되는 다이아몬드 박막은 기관의 온도에 따라 결정면의 배향과 입자의 크기가 다르게 나타나는 것으로 알려져 있다. 이상의 연구 결과로부터 CO의 탄소원이 CH_4 탄소원보다 양질의 다이아몬드 박막이 형성됨을 알았고, CO 탄소원의 농도비가 15.3 %일 때 균질의 다이아몬드 박막이 형성됨을 알았다.

그림 4-7은 탄소원 CO와 CH_4 의 농도비가 15.3 %와 1.5 %로 형성된 다이아몬드 박막의 표면에 대한 AFM 3-D image이다. AFM으로 측정된 다이아몬드 박막의 표면은 SEM morphology의 결과와 비슷한 삼각형 돌기 형태였고, 결정의 크기는 평균적으로 약 $1.0 \mu\text{m}$ 이었으며, 높이는 약 50.0 nm에서 130.0 nm이었다. CO 탄소원의 농도비가 15.3 %인 시료의 표면 거칠기는 1.86 nm이었고, CH_4 탄소원의 농도비가 1.5 %인 시료의 표면 거칠기는 3.74 nm였다. 이 결과에서 탄소원에 따라 표면 거칠기가 다르게 나타난 것은 반응시 기상에 존재하는 탄소의 농도에 관계되는 것으로 보고되고 있다

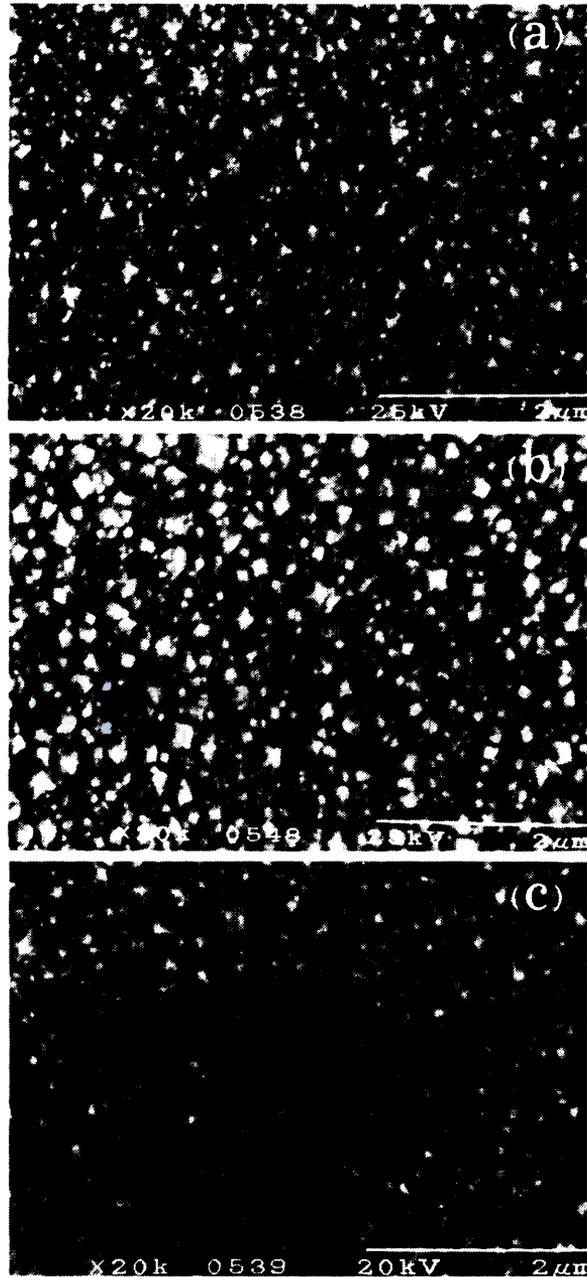


Fig. 4-6. SEM morphology of diamond thin films as CH_4 concentration ratio.
(a) $\text{CH}_4/\text{H}_2 = 1.5\%$, (b) $\text{CH}_4/\text{H}_2 = 2.0\%$, and (c) $\text{CH}_4/\text{H}_2 = 3.0\%$.

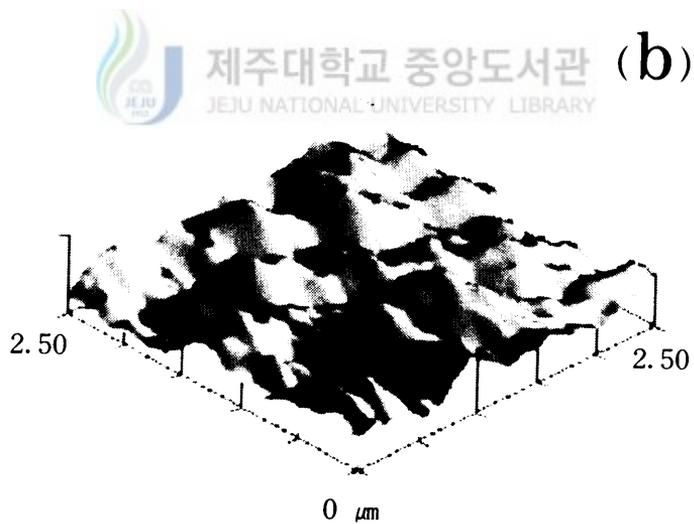
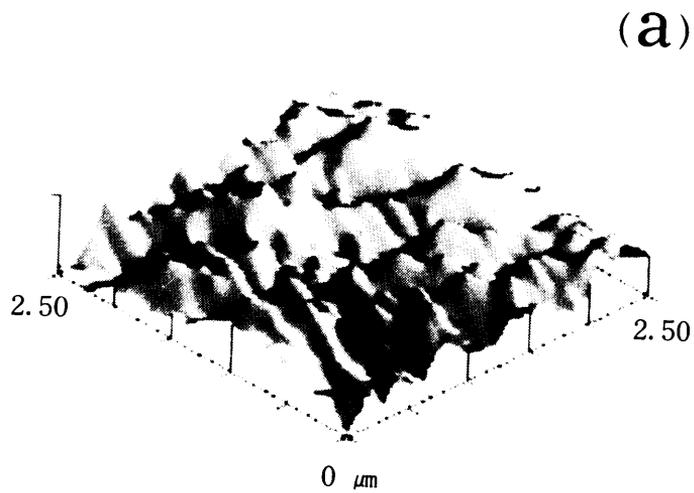


Fig. 4-7. AFM 3-D image of diamond thin films deposited by carbon source gases. (a) $\text{CO}/\text{H}_2 = 15.3\%$ and (b) $\text{CH}_4/\text{H}_2 = 1.5\%$.

(Kamo 1989). Joffreau(Joffreau 등 1988) 등은 마이크로파 플라즈마 화학기상증착법으로 다이아몬드 박막을 증착할 때 낮은 탄소원의 농도와 기판의 온도에서 {100} 면이 주로 관측되나 기판의 온도와 농도가 증가하면 {111} 면이 더 많이 관찰된다고 보고하였다. 그러나 Kobashi(Kobashi 등 1988) 등은 탄소원의 농도비와 기판 온도가 증가함에 따라 사각형 {100} 면이 관찰된다고 하였다. 이와 같이 연구자의 연구 결과는 서로 상반되고 있지만 이들의 결과에서는 증착층 내에서 non-diamond 성분에 연관된다. 본 연구에서는 CO의 탄소원 농도비가 15.3 %로 형성된 다이아몬드 박막에서 non-diamond 성분이 없는 것으로 볼 때 다이아몬드의 성장 과정 중에서 반응성 활성종의 농도 변화로 성장 방식과 방위를 변화시키는 것으로 생각된다

4. SOD 구조 형성

SOD 구조 형성에서 가장 중요한 것은 diamond/Si(100)과 poly-Si/diamond 구조의 계면이다. 다이아몬드 박막과 저압 화학기상증착 방법으로 형성된 poly-Si 박막을 이용하여 구성된 계면을 SEM으로 분석하여 SOD 구조에 대한 계면 특성을 조사하였다.

그림 4-8의 (a)와 (b)는 CO와 CH₄ 탄소원의 농도비가 각각 15.3 %와 1.5 %로 했을 때 형성된 diamond/Si(100) 구조의 SEM 단면 사진이다. CO 탄소원의 농도비가 15.3 %인 시료(그림 4-8의 (a)참조)의 다이아몬드 박막은 약 1.5 μm의 두께를 가진 주상 형태로 균일하게 형성되어 있으며, 계면은 아주 평활 하였다. 그리고 계면과 입자들 사이에는 공극이 형성되어 있지 않았다. 다이아몬드 입자들은 다면체(polyhedra)이므로 입자들 사이 또는 계면에서 공극이 형성될 수 있으나 조밀한 박막의 경우에는 공극이 나타나지 않는다. 따라서 그림 4-8의 (a)의 결과로 보아 형성된 다이아몬드 박막은 적층 상태가 우수하다는 것을 알 수 있다. 그림 4-8의 (b)는 CH₄의 농도비가 1.5 %로 증착한 시료에 대한 diamond/Si(100) 구조의 단면 사진이다. 그림 4-8의 (a)와 달리 계면은 명확하게 구분이 잘 되지 않았으며, 표면의 거칠기

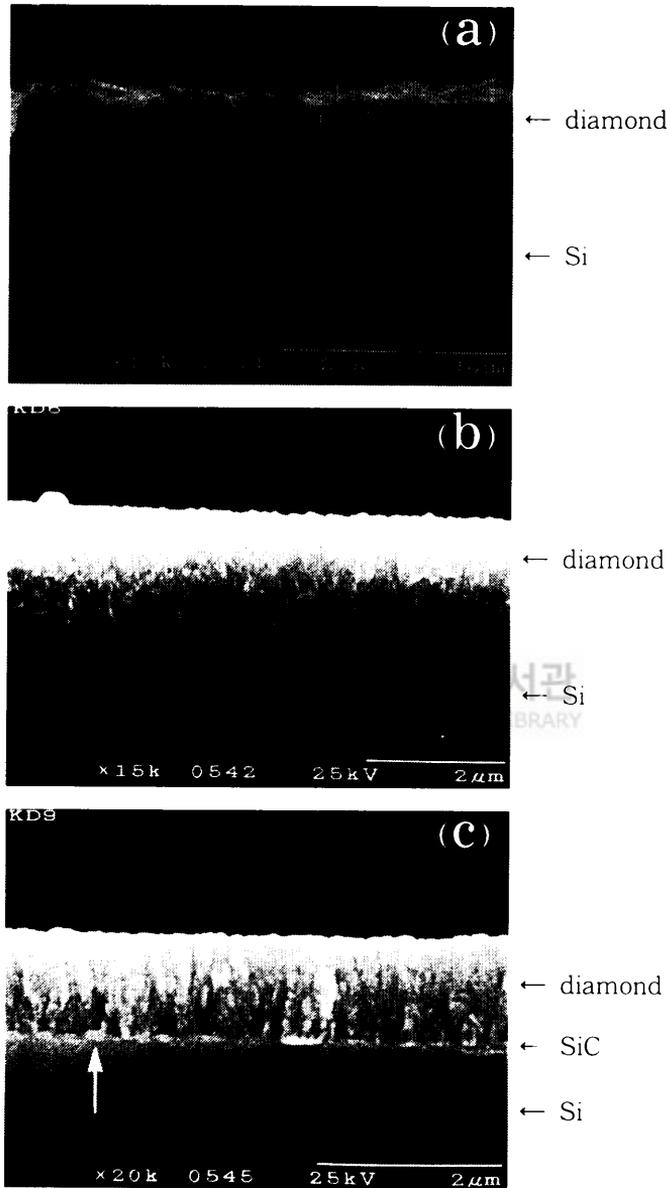


Fig. 4-8. SEM cross-section image of diamond thin films deposited by carbon source gases. (a) $\text{CO}/\text{H}_2 = 15.3 \%$, (b) $\text{CH}_4/\text{H}_2 = 1.5 \%$, and (c) $\text{CH}_4/\text{H}_2 = 1.5 \%$.

는 비교적 양호하였고, 공극은 없었다. 이것은 다이아몬드 입자의 핵형성 밀도가 높기 때문이라 생각된다. 박막의 두께는 약 $1.89 \mu\text{m}$ 로 균일하게 형성되었고, 그림 4-6에서 나타난 것과 같이 다이아몬드 박막의 입자는 덜 발달된 모양으로 박막이 형성된 것으로 보였다.

그림 4-8의 (c)는 다이아몬드 분말로 기판 Si의 표면을 전처리하는 대신 SiC 박막을 약 80 Å의 두께로 에피택셜 성장한 후 SiC 기판 위에 CH_4 탄소원의 농도비를 1.5 %로 다이아몬드 박막을 형성하여 형성된 diamond/SiC/Si(100) 구조의 SEM 단면 사진이다. 에피택셜 성장된 SiC 층은 다이아몬드 박막 증착시 기판의 온도에 영향을 받아 응집 현상이 나타났으며, 계면에서는 화살표로 표시된 부분에 공극이 생겼다. 증착 초기의 핵형성 밀도는 CO 탄소원으로 증착한 시료보다 높았으나 이와 같이 공극이 형성된 것은 SiC 층의 응집 현상에 의하여 일어난 것으로 생각된다. 다이아몬드 박막은 대체적으로 약 $1.7 \mu\text{m}$ 의 두께로 균일하게 형성되었고, 계면은 평활하였으며, 표면의 거칠기는 양호하였다. 또 형성된 박막은 주상 성장이 되었음을 보여 주고 있다.

그림 4-9의 (a)는 탄소원 CO의 농도비를 15.3 %로 증착한 다이아몬드 시료에 poly-Si를 증착한 SOD 구조의 SEM 단면 사진이다. poly-Si의 증착은 저압 화학기상증착방법으로 다이아몬드 박막 표면에 약 4000 Å의 두께로 증착하였다. 측정된 다이아몬드 박막과 poly-Si의 두께는 증착된 값과 비슷하였다. poly-Si/diamond 구조에서의 계면은 평탄치 않았고, 다이아몬드 입자와 입자들 사이에 함몰된 부분에 poly-Si이 채워져 있는 것을 볼 수 있으며, 계면에서의 공극은 관찰되지 않았다. 여기서 계면이 평활 하지 않은 것은 다이아몬드 박막의 표면 morphology의 의한 것으로 생각된다. 그림 4-9의 (b)는 탄소원 CH_4 의 농도비를 1.5 %로 하여 증착한 다이아몬드 박막 시료에 poly-Si을 증착한 SOD 구조의 SEM 단면 사진이다. 그림 4-8의 (b)에서 논의된 결과와 같이 다이아몬드 박막의 표면이 매끈하기 때문에 증착된 poly-Si의 박막 층도 균일한 두께로 형성되어 있다. 그러나 사진에서 화살표로 표시된 부분처럼 일부 poly-Si/diamond 계면 영역에서는 다이아몬드 입자와 입자들 사이에 함몰된 부분에 poly-Si이 채워져 있는 것을 볼 수 있다. 따라서 이러한 현상으로 인하여 poly-Si/diamond 계면 영역에 공극이 형성되지 않은 것으로 보인다. 최근

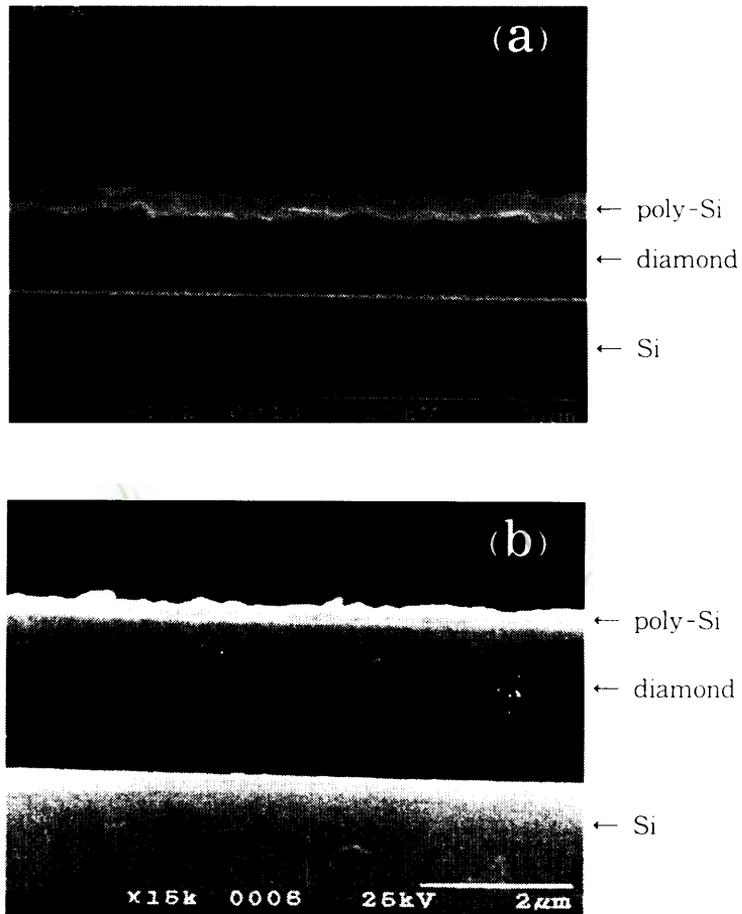


Fig. 4-9. SEM cross-section image of the SOD structure.
(a) $\text{CO}/\text{H}_2 = 15.3 \%$ and (b) $\text{CH}_4/\text{H}_2 = 1.5 \%$.

bonding and etchback 방법에 의한 SOD(bonding and etchback silicon-on-diamond, BESOD)에 의한 방법 등이 많이 제시되고 있으나 anodic bonding에 의한 Si(100)/SiO₂/diamond/Si(100) 구조에서 SiO₂/diamond의 계면 상태가 우수하지 않는 것으로 볼 때(Jin 등 1996) 저압 화학기상증착 방법에 의하여 diamond/Si(100) 기판 위에 poly-Si 박막을 형성하는 것이 더 우수한 SOD 구조라고 볼 수 있다.

5. 박막의 전기적 특성

SOD 구조에서 다이아몬드 박막이 우수한 절연 특성을 갖기 위해서는 유전 상수가 낮아야 한다. 따라서 형성된 다이아몬드 박막은 C-V와 I-V 특성 조사로부터 유전 상수, 누설 전류, breakdown voltage 등을 조사하였다. 그림 4-10의 (a)는 CO의 농도비가 15.3 %가 되도록 주입하면서 5 시간 증착시킨 다이아몬드 박막에 대해 주파수 1 MHz, 인가 전압 -20 V에서 +20 V까지 걸어 주었을 때 측정된 C-V 특성 곡선이다. 이때 사용된 시료의 두께는 약 1.5 μm 이었다. 측정된 정전 용량의 최대 값은 약 7.87 pF로써 계산된 유전 상수 값은 약 5.3으로 주어졌다. 여기서 측정된 유전 상수 값은 일반적으로 알려진 다이아몬드의 유전 상수 값 5.7에 비해 낮은 값이며 SOI 구조에서의 SiO₂ 절연막의 유전 상수 값 약 4.5보다는 높은 값이다. 따라서 본 연구에서 제작된 다이아몬드 박막은 비교적 우수한 절연체임을 알 수 있으며 집적회로 소자에 SOD 구조의 적용이 가능함을 알 수 있다.

그림 4-10의 (b)는 탄소원이 CH₄이고, 농도비를 1.5 %로 하여 형성한 다이아몬드의 C-V 특성 곡선이다. 이때 사용된 시료의 두께는 약 1.9 μm 였다. 측정된 정전 최대 용량은 6.83 pF로서 계산된 유전 상수는 5.8로 주어졌다. 이 시료도 일반적으로 알려진 다이아몬드의 유전 상수 값과 비슷한 값을 가졌으며 SOI 구조의 SiO₂ 막보다는 높은 값을 가졌다. CO 탄소원으로 증착한 시료가 CH₄ 탄소원으로 증착한 시료보다 낮은 유전 상수 값을 가지는 것은 다이아몬드 박막의 결정성에 관계되기 때문이다. 왜냐하면 그림 4-5의 (b)에서 보는 것처럼 CO 탄소원으로 형성된 박막은 cauliflower 현상이 없고, 박막의 입자 크기가 크고 공극율이 없기 때문이다.

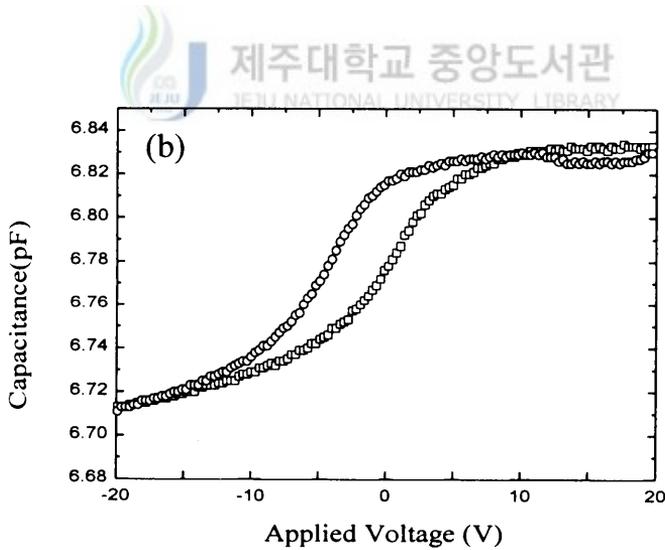
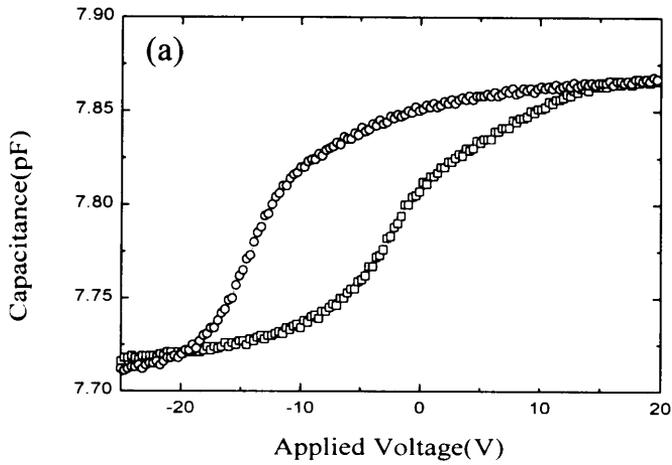
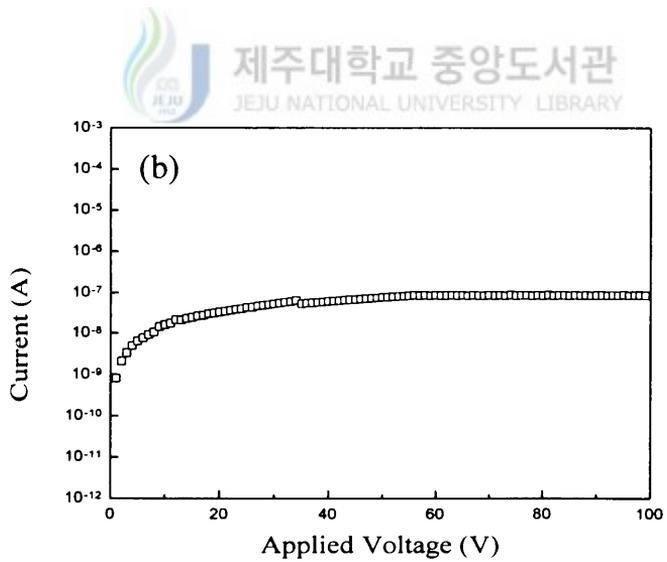
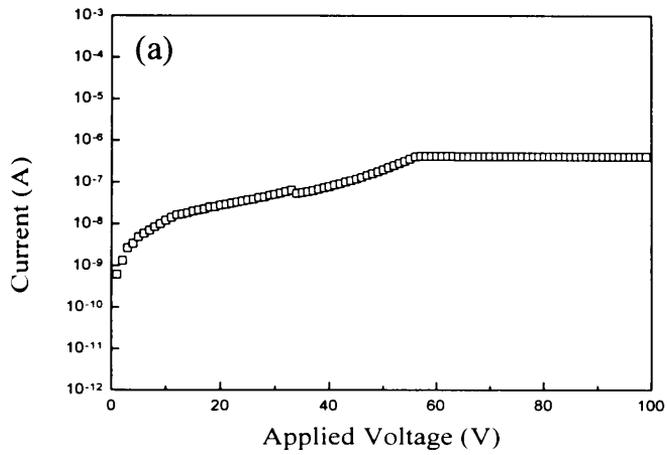


Fig.4-10. C-V characteristics of diamond thin films deposited by CO and CH₄ carbon source gases. Frequency = 1 MHz, Electrode area = 0.0025 cm², (a) CO/H₂ = 15.3 % and (b) CH₄/H₂ = 1.5 %.

그림 4-11의 (a)는 탄소원 CO의 농도비를 15.3 %으로 증착한 다이아몬드 박막에 대한 I-V 특성 곡선을 나타낸 것이다. dielectric breakdown은 DC 전압을 인가하여 완전 절연 파괴가 일어나는 전압을 측정하여 측정된 박막의 두께로 나누어 계산하였다. 인가한 전압 영역에서는 누설 현상과 breakdown 현상이 나타나지 않았으며, 누설 전류의 밀도는 약 $1 \times 10^{-9} \text{ A/cm}^2$ 으로 측정되었다. 인가 전압 100 V까지 걸어 주어도 breakdown 현상이 일어나지 않는 것으로 보아 다이아몬드 박막이 핀-홀이 없이 모두 결정화되었고, breakdown voltage는 약 1 MV/cm 이상인 것으로 생각된다. 그림 4-11의 (b)는 탄소원 CH₄의 농도비를 1.5 %로 하여 증착한 다이아몬드 박막에 대한 I-V 특성 곡선이다. 나타난 I-V 특성은 그림 4-11의 (a)와 비슷하다. 약 35 V와 55 V에서 약간 불안정한 곡선을 보였는데 이것은 전극의 불안정한 접촉에 의한 영향 때문인 것으로 여겨진다.

그림 4-12의 (a)는 탄소원 CO의 농도비를 15.3 %로 하여 증착한 다이아몬드 박막에 대한 다이아몬드 박막의 온도에 따른 비저항을 나타낸 것이다. 실온에서는 비저항이 약 $9 \times 10^7 \text{ } \Omega\text{cm}$ 이었으나 온도가 증가함에 따라 감소하여 500 °C에서는 비저항이 약 $7.2 \times 10^6 \text{ } \Omega\text{cm}$ 로 주어졌다. 탄소원이 CH₄이고, 농도비를 1.5 %로 형성한 시료(그림 4-12의 (b) 참조)에서도 비슷한 경향으로 나타났다. 이 시료에 대한 실온의 비저항값은 $3.8 \times 10^7 \text{ } \Omega\text{cm}$ 였으나 500 °C에서는 약 $8.5 \times 10^6 \text{ } \Omega\text{cm}$ 로 감소되었다.




 제주대학교 중앙도서관
 JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

Fig. 4-11. I-V characteristic of diamond thin films deposited by CO and CH₄ carbon source gases. (a) CO/H₂ = 15.3 % and (b) CH₄/H₂ = 1.5 %.

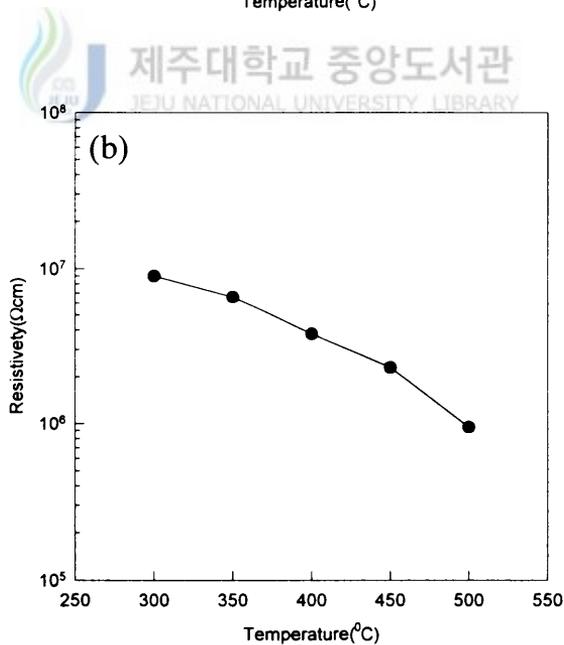
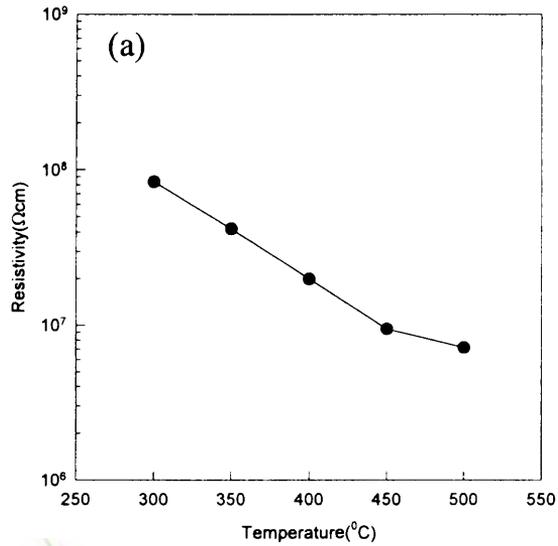


Fig. 4-12. Temperature vs. resistivity of diamond films deposited by CO and CH₄ carbon source gases. (a) CO/H₂ = 15.3 % and (b) CH₄/H₂ = 1.5 %.

V. 결론

SOD 구조 형성에 따른 다이아몬드 박막은 H_2 에 대한 CO와 CH_4 의 탄소원 농도비에 따라 마이크로파 플라즈마 화학기상증착법으로 형성하였고, diamond/Si(100) 기판 위에 poly-Si은 저압 화학기상증착으로 증착하였다. 이렇게 제작된 시료에 대한 다이아몬드 박막의 결정성, 표면 상태 그리고 전기적 특성과 SOD 구조의 계면 상태 등의 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

(1) 형성된 다이아몬드 박막의 주 결정상은 탄소원에 관계없이 (111) 면으로 나타났으며, CO의 농도비가 15.3 %가 되도록 증착한 시료에서 (111) 면에 대한 선택적 배향, 결정립의 크기와 격자의 strain은 각각 74.1 %, 36 nm와 0.16 %이었고, 비정질 carbon과 non-diamond 성분이 없는 양질의 다이아몬드 박막이 형성되었다. CH_4 탄소원을 사용하여 형성된 박막은 많은 결정상이 혼합된 다결정질 다이아몬드로 생각된다.

(2) H_2 에 대한 CO 탄소원의 농도비를 15.3 %로 하였을 때의 다이아몬드 박막에서 1332 cm^{-1} 에서 전형적인 화학증착법에 의해 형성된 다이아몬드 박막의 Raman peak를 나타냈다. 1332 cm^{-1} 에서의 peak의 반치폭(FWHM) 값은 약 6.6 cm^{-1} 로 나타나 천연 다이아몬드와 인조 다이아몬드의 약 1.9 cm^{-1} 과 $6.7\text{ cm}^{-1} \sim 7.5\text{ cm}^{-1}$ 과 비교하여 볼 때 양질의 다이아몬드 박막으로 증착되었음을 알 수 있다. H_2 에 대한 CH_4 탄소원의 농도비를 1.5 %로 하였을 때의 다이아몬드 박막 시료에서도 전형적인 다이아몬드 박막의 peak를 보여주었다.

(3) CO 탄소원의 농도비가 증가함에 따라 다이아몬드의 결정은 octahedron 구조에서 cubo-octahedron 구조로 바뀌었으며, 결정면은 {111}과 {100} 면으로 혼합되어 형성되었다. 또한 diamond/Si(100) 계면은 공극이 없는 평활한 계면을 이루었으며, 표면의 거칠기는 H_2 에 대한 CO의 농도비가 15.3 %가 되도록 증착한 시료에서 1.86

nm의 값을 가졌다. H₂에 대한 CH₄의 농도비가 1.5 %가 되도록 증착한 시료에서도 octahedron 구조의 {111} 면이 형성되었고, 표면 거칠기는 3.74 nm로 나타났다.

(4) poly-Si/diamond/Si(100) 구조 형성에 있어서 poly-Si/diamond 계면은 다이아몬드 박막 표면의 morphology에 의하여 평활 하지 않았으며, 다이아몬드 결정과 결정들 사이에 함몰된 부분에는 poly-Si으로 채워져 공극은 나타나지 않았다.

(5) CO와 CH₄의 탄소원 농도비가 15.3 %와 1.5 %로 형성된 다이아몬드 박막의 유전 상수, 누설 전류와 비저항은 각각 5.3, 1×10^{-9} A/cm² 그리고 7.2×10^6 Ωcm와 5.8, 1×10^{-9} A/cm² 그리고 8.5×10^6 Ωcm 이고, 인가 전압을 100 V까지 인가하여도 breakdown 현상은 일어나지 않았다.

이상의 결과에서 SOD 구조 형성에 따른 다이아몬드 박막은 H₂에 대한 CO 탄소원의 농도비가 15.3 %일 때 양질의 다이아몬드 박막이 형성됨을 알 수 있고, BESOD 방법보다 저압 화학기상증착 방법에 의하여 제작된 poly-Si/diamond/Si(100) 구조 형성이 SOD 응용에 더 적합함을 조사하였다.

참 고 문 헌

- Davies, G., *The Properties of Diamond* (Academic Press, London, 1979), Chap. 5.
- Shiomi, H., Y. Nishibayashi, and N. Fukimori, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 28, pp. L2153.
- Shenai, K., R. S. Scott, and B. J. Baliga, *IEEE Trans. Electron Devices*, 36, pp. 1881.
- Spitsym, B. V., L. L. Bouilov and B. V. Derjaguin, *J. Cryst. Growth*, 52, pp. 219.
- Land strass, M. I. and D. M. Fleetwood, *Appl. Phys. Lett.*, 56, pp. 2316.
- Stoner, B. R., and J. T. Glass, *Appl. Phys. Lett.*, 60, pp. 698.
- Koizumi, S. T. Murakami, T. Inuzuke, and K. Suzuki, *Appl. Phys. Lett.*, 57, pp. 563.
- Yabrough, W. A., *J. Vac. Sci. Tech.*, A9, pp. 1145.
- Argoitia, A., J. C. Angus, L. Wang, X. Ning, and P. Pirouz, *J. Appl. Phys.*, 73, pp. 4305.
- Argoitia, A., J. C. Angus, J. S. Ma, L. Wang, X. Ning, and P. Pirouz, W. R. L. Lambrecht, *J. Mater. Res.*, 9, pp. 1849.
- Angus, J. C. and C. C. Hayman, *Science* 241, pp. 913.
- Kobashi, K., K. Nishimura, Y. Kawata, and T. Horiuchi, *Phys. Rev.*, B38, pp. 4067.
- Messier, R., *J. Vac. Sci. Technol.*, A4, pp. 490.
- Stoner, B. R. and J. T. Glass, *Appl. Phys. Lett.*, 60, pp. 698.
- Land Strass, M. I. and D. M. Fleetwood, *Appl. Phys. Lett.*, 56, pp. 2316.
- Koizumi, S., T. Murakami, T. Inuzuka, and K. Suzuki, *Appl. Phys. Lett.*, 57, pp. 563.
- Yarbrough, W. A., *J. Vac. Sci. Technol.*, A9, pp. 1145.
- Tsuno, T., T. Imai, Y. Nishibayashi, K. Hamada, and N. Fulimori, *Jpn. J. Appl.*

- Phys., 30, pp. 1063.
- Maguire, H. G., H. Kamo, H. P. Lang, E. Meyer, K. Weissendanger, and H. J. Guntherodt, *Diamond & Relat. Mater.*, 1, pp. 634.
- Sutcu, L. F., M. S. Thompson, C. J. Chu, R. H. Hauge, J. L. Margave, and M. P. D'Evelyn, *Appl. Phys. Lett.*, 60, pp. 1685.
- Frenklach, M. and H. Wang, *Phys. Rev.*, B43, pp. 1520.
- Backmann, P. K., D. Leers, and H. Lydtin, *Diamond & Relat. Mater.*, 1, 1(1992)
"Encyclopedia of Chemical Technology", Vol. 4, pp. 666.
- Bachman, P. K. and R. Messier, *Chem. Eng. News*, May, pp. 24.
- Hanneman, R. E., H. M. Strong, and F. P. Bundy, *Science*, 155, pp. 995.
- Spitsyn, B. V., L. L. Bouilov and B. V. Deryagin, *J. Cryst. Growth*, 52, pp. 219.
- Field, J. E., "Properties of Diamond", Academic Press, New York, 1979.
- Spear, K. E., *J. Am. Ceram. Soc.*, 72, pp. 171.
- Busch, D. M., "Industrial Uses of Diamond", in "Properties of Diamond", ed. by J. E. Field, Academic Press, New York, 1979.
- Berman, R., "Thermal Properties", in *ibid.*
- Ono, A., T. Baba, H. Funamoto, and A. Nishikawa, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 25, pp. L808.
- Prins, J. F., *Appl. Phys. Lett.*, 41, pp. 950.
- Gildenblat, G. S., S. A. Grot, C. R. Wronski, A. RBadzian, T. Badzian, and R. Messier, *ibid.*, 53, pp. 586.
- Geis, M. W., D. D. Rattman, D. J. Ehrlich, R. A. Murphy, and W. T. Lindley, *IEEE Electron Device Lett.*, EDL-8, pp. 341.
- Spitsyn, B. V. L. L. Bouliv and B. V. Deryagin, *J. Cryst. Growth*, 52 pp. 219.
- Kamo, M. Y. Sato, S. Matsumoto, and N. Setake, *J. Cryst. Growth*, 62 pp. 642.
- Joffreau, P. O., R. Haubner, and B. Jux, *J. Ref. Hard Metals*, 7 pp. 186.
- Chang, C. P., D. L. Flamm, D. E. Ibbotson, and J. A. Mucha, *J. Appl. Phys.*, 63 pp. 1744.

- Atkins, P. W., "Physical Chemistry, 2nd Ed., W. H. Freeman Co., San Francisco", pp. 194.
- Setaka, N., Proc. 10th Int. Conf. CVD, pp. 1156.
- Lander, J. J., and J. Morrison, Surf. Sci., 2 pp. 553.
- Sawabe, A. and T. Inuzuke, Thin Solid Films, 137 pp. 89.
- Oishi, Kajiakawa, Hayashi, Inoie, and Kawate, Fall Meeting of the Japn. Soc. Appl. Phys., Conf. Proc., pp. 299-2D-15.
- Matsumoto, S., S. M. Hino, T. Kobayashi, T. Ishigaki, and Y. Moriyoshi, Spring Meeting of the Japn. Soc. Appl. Phys. Conf. Proc., pp. 28a-G-1.
- Hirose. Y. and M. Mitsutsumi, New Diamond, 4 pp. 34.
- Sommer, M., K. Mui, and F. W. Smith, Solid State Commun., 69 pp. 775.
- Piekarczyk, W., R. Roy, and R. Messier, J. Cryst. Growth, 98 pp. 765.
- Matsumoto, S., Research Report of National Institute for Reaserch in Inorganic Material, 39 pp. 29.
- Yugo, S., T. Kimura, H. Kannai, and Y. Adachi, "Growth of Diamond films by Plasma CVD, Ed. by D. Eminn, T. L. Aselage, and C. Wood, Material Research Society", Pittsburgh, PA.
- Mitsuda, Y., Y. Kojima, T. Yoshida, and K. Akashi, J. Mat. Sci., 22 pp. 1557.
- Kim, J. S., M. S. Thesis at KAIST.
- Park, S. S. and J. Y. Lee, J. Appl. Phys., 69 pp 2618.
- Yugo, S., T. Kimura, H. Kannai, and Y. Adachi, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 97 pp. 327.
- Hirabayashi, K., Y. Taniguchi, O. Takamatsu, T. Ikeda, K. Ikoma and N. Iwasaki, Appl. Phys. Lett., 53 pp. 1815.
- Ma, J. S. H. Kawarada, T. Yonehara, J. I. Suzuki, J. Wei, Y. Yokota, and A. Hiraki, Appl. Phys. Lett., 55 pp. 1071.
- Yugo, S., Izumi, T. Kanai, T. Moto, and T. Kimura, 2nd Int. Conf. New Diamond Sci. and Tech., Washington.

- Meilunas, R., M. S. Wong, K. C. Sheng, R. P. H. Chang, and R. P. Van Dryne,
Appl. Phys. Lett., 54 pp. 2204.
- Belton, D. N., S. J. Harris, S. J. Schmieg, A. M. Weiner, and T. A. Perry, Appl.
Phys. Lett., 54 pp. 416.
- Joffreau, P. O., R. Bichler, R. Haubner, and B. Lux, J. Ref. Hard Metals, pp. 92.
- Messier, R., et al, Thin Solid Films, 153 pp. 1.
- Sharma, S. K., et al, J. Raman Spectros., 16 pp. 350.
- Joffreau, P. O., R. Haubner, and B. Lux, Mater. Res. Soc., EA-15, pp. 15.
- Jin, Z., C. Gu, Q. Meng, X. Lu, G. Zou, J. Lu, D. Yao, X. Su, and Z. Xu, Proc. of
the 1st International Diamond Symposium, pp. 75.
- Mori, Yusuke, Hiromasa Yagi, Masahiro Deguchi, Tadayuki Sogi, Yoshihiro
Yokota, Nobuhiro Eimori, Hiroyuki Yagyu, Hisao Ohnishi, Makoto
Kitabatake, Kazuhito Nishimura, Akimitsu Hatta, Toshimichi Ito, Takashi
Hirao, Takatomo Sasaki and Akio Hiraki, Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 32, pp.
4661 ~ 4668.
- Angus, J. C., Phil. Tras. R. Soc. Long., A, 342, pp. 195.
- Fulimori, N., T. Imai, H. Nakahata, H. Shiomi, and Y. Hishibayashi, Mater. Res.
Soc. Rroc., 162, pp. 123.
- Gwis, M. W., Mater. Res. Soc. Proc., 162, pp. 23.
- Smail, K. A., J. A. Freitas, Cl L. Vold, and M. Manseen, Proc. 2nd Int. Symp.
Diamond Mater, 91-8, pp. 81.
- Tsuno, T., T. Imai, Y. Nishibayashi, K. Hamada, and N. Fuhimori, Jpn. J. Appl.
Phys., 30, pp. 1063.
- Haguire, H. G., M. Kamo, H. P. Lang, E. Meyer, K. Weissendanger, and H. J.
guntherodt, Diamond & Relat. Mater., 1, pp. 634.
- Sutcu, L. F., M. S. Thompson, C. J. Chu, R. H. Hauge, J. L. margrave, and M.
P. D'Evlyn, Appl. Lett., 60, pp. 1685.
- Lee., S. N., T. Y. Ko, H. S. Cho, D. Jeon, K. R. Lee, and K. Y. Eun, J. Korean

- Phys. Soc., 31, pp. 792.
- Frenklach, M., and H. Wang, Phys. Rev., B43, pp. 1520.
- Backmann, P. K., D. Leers, and H. Lydtin, Diamond & Relat. Mater., 1, pp. 1.
- Park, T. S., Phys. & High Tech. March 1993, pp. 28 ~ 35.
- Encyclopedia of Chemical Technology (ed. by Kirt and other, Wiley, New York, 1980), Vol. 4, pp. 556.
- Kamo, M., New Diamond Forum, 5(4), pp. 50.
- Tankala K., and T. Debroy, J. Appl. Phys., 72(2), pp. 712.
- Nakamizo, S., Y. Sato, M. Kamo, and Jr., P. L. Walker, carbon, 12, pp. 259.
- Jin, Z., C. Gu, Q. Meng, X. Lu and G. Zou, Proceedings of the International Diamond Symposium, pp. 75 ~ 77.
- Wang, j., C., A. Hatta, J. Won, N. Jiang, T. Ito, T. Sasaki, and A. Hiraki, Proceedings of the International Diamond Symposium, pp. 37 ~ 41.



감사의 글

다사다난했던 지난 2 년간의 시간들이 생각납니다. 밤을 새며 실험하고 수업 준비 하느라 시간 가는 줄도 몰랐었던 때고 있었고 발표 준비를 하느라 진땀을 흘리던 것들이 주마등같이 지나갑니다. 시간이 흘러 어느 날 문득 지난 2 년간의 세월을 생각하며 입가에 미소를 띄울 수도 있겠지요.

우선 이 글을 남길 수 있도록 물심양면으로 힘써주신 지도 교수님인 최치규 교수님께 감사를 드리며 아울러 심사 위원이신 김두철 교수님과 고정대 교수님께도 감사를 드립니다. 그리고 달랑 혼자 있는 학생인 저를 정성껏 지도 해주신 홍성락 교수님, 현남규 교수님, 류재연 교수님, 김용주 교수님, 유영훈 교수님들께도 감사를 드립니다. 또한 본 연구 논문을 쓸 수 있게 여러 방면에서 도와주신 전자공학과 의 이광만 교수님과 KISI의 백영준 박사님께도 감사의 말씀을 드리고 싶습니다.

항상 어려움이 있을 때 옆에서 조언을 아끼지 않았던 민성이 형, 경숙이에게 고마움의 말을 전하고 싶고 대현이 형과 학업에 도움을 주신 상철이 형에게도 고맙다는 말을 전하고 싶습니다. 그리고 고민이 있거나 어려운 일이 있을 때마다 길을 제시해 준 호정이 형에게도 감사의 마음을 전하고 싶습니다.

늦은 시간에 놀러 가도 마다하지 않고 따뜻하게 대해 주시던 미희누나와 용환이 형에게도 감사드립니다.

그 무엇보다도 오늘 이 자리에 있게 해주신 사랑하는 부모님께 이 글을 바치고 싶습니다. 아버님, 어머님 정말 감사합니다.

12월 어느 날 지난날을 생각하며..

이 유 성.