

도핑되지 않은 다이아몬드 박막의 전기전도 경로와 전도기구 연구

이범주 · 안병태* · 이재갑* · 백영준*

한국과학기술원 재료공학과

*한국과학기술연구원 박막기술연구센터

Studies on the Conduction path and Conduction Mechanism in undoped Polycrystalline Diamond Films

Bum Joo Lee, Byung Tae Ahn*, Jae Kab Lee* and Young Joon Baik*

Department of Materials Science and Engineering, KAIST, Taejeon

*Thin Film Technology Center, KIST, Seoul

*Correspond author: btahn@cais.kaist.ac.kr

(2000년 5월 10일 받음, 2000년 7월 25일 최종수정본 받음)

초 록 본 연구에서는 도핑되지 않은 다이아몬드 박막에서의 전류전도 경로를 체계적으로 규명하고 다이아몬드 박막의 전도 기구에 대해 조사하였다. 도핑되지 않은 다결정 다이아몬드 박막에서 두께와 측정방향에 따른 교류 임피던스법에 의해 측정된 저항 값이 기존의 표면전도 모델과는 일치하지 아니하였다. 다이아몬드 박막에 구리를 전기도금한 결과 구리는 결정립계에만 불연속적으로 도금되었고 다이아몬드 박막 위에 은을 증착한 후 전기에칭을 한 결과 결정립계가 우선 에칭이 되어 전류가 결정립계를 통하여 흐름을 확인하였다. 또, 리본형 다이아몬드 박막의 표면을 절연층으로 형성시킨 후 박막 내부의 결정립계를 통하여 전류가 흘러 전기도금이 되는 것으로부터 다결정 다이아몬드 박막의 주요 전기전도 경로는 결정립계임을 확인하였다. 높은 전기전도도를 보여주는 다이아몬드 박막은 전도 활성화 에너지가 45meV 정도이었고 dangling bond 밀도는 낮았다. 그러나 산소 열처리나 수소 플라즈마 처리가 Si passivation 이론과는 반대로 dangling bond 밀도를 증가시키면서 전기전도성을 떨어뜨렸다. 이 결과들과 표면의 탄소 화학결합을 연결시켜 높은 전도성을 야기시키는 결합은 H-C-C-H 결합임을 추론하였다.

Abstract This paper investigated the conduction path and conduction mechanism in undoped polycrystalline diamond thin films deposited by microwave chemical vapor deposition. The resistances measured by ac impedance spectroscopy with different directions can not be explained by the previously-known surface conduction model. The electrodeposition of Cu and electroetching of Ag experiments showed that the conduction path is the grain boundaries within the diamond films. The electrodeposition of Cu with an insulating surface layer further proved that the main conduction path in polycrystalline films is the grain boundaries. The film with high electrical conductivity has low activation energy of 45meV and higher dangling bond density. By considering the results and surface C chemical bonds, the H-C-C-H bonds at surface and in grain boundaries might be the origin of high conductivity in undoped diamond films.

Key words : Undoped polycrystalline diamond films, electrodeposition, conduction path, post treatment

1. 서 론

단결정 다이아몬드는 약 5.47eV의 큰 energy bandgap을 갖고 있어 비저항이 $10^{15}\Omega \cdot \text{cm}$ 이상의 높은 값을 갖고 있고 열전도도가 약 $22\text{W}/\text{cm} \cdot \text{K}$ 로 큰 물질이다. 이들 우수한 전기절연성과 높은 열전도성은 수동소자나 전자 및 광소자의 기관 응용에 가장 이상적이다. 이들 특성을 이용하기 위하여 다이아몬드 박막을 제조하여야 하는데 이 박막은 화학기상증착법에 의해 제조된다. 화학기상증착법으로 제조된 다이아몬드 박막은 단결정이 아닌 다결정 형태로 성장되는데 다결정 다이아몬드의 열전도도는 단결정의 열전도도와 비슷한 약 $21\text{W}/\text{cm} \cdot \text{K}$ 높은 값을 갖고 있으나¹⁾, 비저항 값은 도핑을 전혀 하지 않은 상태에서도 $10^6\Omega \cdot \text{cm}$ 정도의 상대적으로 매우 낮은 값을 갖는다.^{2,3)} 이러한 낮은

비저항값은 다이아몬드가 갖고 있던 높은 전기절연 특성을 잃어버려 기관 응용에 부적합함으로 그 원인을 규명하고 전기저항을 증가시킬 필요가 있다.

화학기상증착법으로 제조된 도핑되지 않은 다이아몬드 박막의 낮은 비저항에 대하여 1989년도에 Landstrass^{2,3)}에 의하여 처음 보고된 후에 이에 대한 많은 연구가 진행되고 있다. 전혀 도핑을 하지 않았음에도 큰 전도성을 갖는 특이한 특성을 다결정 다이아몬드가 보여 주고 있으므로 이를 설명하기 위하여 몇 가지의 모델들이 제안되고 있다. 수소 passivation^{2~4)}, 표면 후연상 존재⁵⁾, 수소 도핑^{6,7)}, 그리고 surface band bending⁸⁾ 등이 있으나 아직까지는 어느 모델로도 충분한 설명을 못하고 있다. 그러나 이 모델들이 공통적으로 지적하고 있는 전기전도경로는 다이아몬드 박막의 표면이고, 전기 전도성은 다이아몬드 박막에 존재하는

수소와 관련이 있다는 것이다.

본 연구에서는 도핑되지 않은 다결정 다이아몬드 박막의 전기전도 경로가 표면이라는 가정으로는 설명되지 못하는 현상들을 연구하여 박막의 전기전도 경로를 새로이 규명하고, 다결정 다이아몬드 박막의 열처리를 통하여 열처리에 따른 전도성 변화를 분석하여 전기전도기구를 밝히는데 목적이 있다.

2. 실험 방법

도핑되지 않은 다이아몬드 박막은 마이크로파 플라즈마 화학기상증착법을 이용하여 $CH_4/H_2 = 5\%$, 진공도 100 torr, 증착온도 970°C, 마이크로파 파워 4kW에서 증착하였다. 전도경로를 분석하기 위해서는 교류임피던스 측정과 전기도금법을 이용하였으며, 전기전도 기구 분석을 위해서는 다이아몬드 박막을 후 열처리하여 전기전도도와 dangling bonds 밀도를 분석하였다.

교류 임피던스법은 작은 진폭을 갖는 싸인파를 측정 대상에 인가한 후 측정 대상계에서 응답하는 싸인파의 신호를 상호 비교함으로써 임피던스의 종류와 위상전이(phase shift)를 관찰하는 방법인데 시편 내의 여러 저항 성분들을 분리하여 관찰할 수 있다. 교류 임피던스 측정을 위하여 p-type Si(100) 웨이퍼에 $2.5 \times 2.5 \text{ cm}^2$ 크기의 다이아몬드 박막을 증착하였다. 전극은 e-beam 진공증발로 Ti와 Au를 순서대로 50nm와 100nm를 shadow mask를 이용하여 증착하고 450°C 진공분위기에서 1시간동안 열처리하였다. Ti는 다이아몬드와 ohmic contact을 이루며 전기적 특성 측정을 위해 널리 사용되는 물질로 도핑되지 않은 다이아몬드 박막의 저항이 매우 커서 콘택저항의 영향은 무시된다. 전극의 지름은 700 μm 로 면적은 0.38 mm^2 이었고 두 개의 전극간의 거리는 5mm이었다. Si 웨이퍼의 뒷면전극은 Ag paste를 이용하였다. 교류 임피던스는 Solartron 1260 FRA 및 1280 electrochemical interface를 이용하였고 주파수는 32MHz에서 0.1Hz이었다.

구리 전기도금은 증류수에 황산구리 분말을 녹여서 포화 수용액을 만들고 양극(anode) 쪽에는 구리판을 연결하고 음극(cathode)에는 다이아몬드 박막을 연결하여 수행하였다. 양쪽 전극에 전압을 가하여 주면 음극에서 전자가 공급되어 양극으로 이동하게 되는데 이때 수용액 내의 구리이온(Cu^{2+})은 음극으로 끌려가서 두 개의 잉여의 전자를 공급받고 음극의 표면에 증착된다. 한편 반대쪽 전극인 양극에서는 전극 물질인 구리가 두 개의 전자를 내어 주고 양이온의 형태로 수용액 내에 녹게 된다. 도금된 표면은 주사전자현미경을 이용하여 조사하였다.

증착 막의 후처리로는 O_2 열처리, H_2 플라즈마 처리, O_2 열처리 + H_2 플라즈마 처리 등을 하였다. O_2 열처리는 tube furnace에 시편을 장입하고 산소를 흘리면서 400°C의 온도에서 30분간 이루어졌다. H_2 플라즈마 처리는 약 25sccm의 수소를 반응조 안으로 흘리면서 플라즈마 파워가 30W인 상태로 플라즈마를 생성하여 400°C에서 30분간 이루어졌다. O_2 열처리 + H_2 플라즈마 처리는 앞의 두

공정을 연속으로 수행한 것이다. 온도에 따른 전기전도성의 변화, Raman spectra, electron paramagnetic resonance(EPR)를 관찰하여 전도 기구를 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 전도경로 연구

그림 1은 두께가 각각 1.9 μm 와 6 μm 인 다결정 다이아몬드 박막의 표면에 있는 두 개의 전극에서 측정된 교류 임피던스 spectroscopy 결과이다. 각각의 측정에서 한 개의 큰 원이 나타나는 것으로 보아서 다이아몬드 박막은 하나의 저항과 하나의 커패시터가 평행하게 연결된 등가회로에 해당이 된다. 이때의 저항값은 원점이 아니면서 임피던스 값이 0인 곳의 X값으로 나타난다. 박막의 저항은 두께에 따라서 서로 다른 값을 보여 주는데 1.9 μm 인 경우에는 약 $7.6 \times 10^4 \Omega$ 이었고 6 μm 인 경우에는 약 $1.7 \times 10^5 \Omega$ 을 나타내었다. 기존에 보고된 것과 같이 전류가 다결정 다이아몬드박막의 표면을 따라서 전도된다면 두 전극간의 거리가 같으면 두께 변화에 무관하게 전기저항의 차이는 거의 나타나지 않아야 한다. 그러나, 두께변화에 따라서 저항이 크게 변화하였다. 즉, 기존의 알려진 표면전도 모델과 실제 측정 결과가 일치하지 않음을 보여주고 있다.

그림 2는 6 μm 두께의 다이아몬드 박막에서 (a) 표면에 있는 두 개의 전극을 이용하여 수평방향으로 측정된 결과와 (b) 표면에 있는 전극과 실리콘 기판을 전극을 이용하여 수직방향으로 측정된 교류 임피던스 spectroscopy 결과이다. 수평측정 저항과 수직측정 저항의 값은 각각 $1.7 \times 10^5 \Omega$ 과 $9.5 \times 10^4 \Omega$ 이었다. 수평측정 저항이 수직측정 저항의 약 두 배 정도이다. 기존의 표면전도 모델에 의하면 실리콘 기판을 전극으로 하는 수직측정의 경우에는 전류가 다이아몬드 표면을 따라 긴 경로를 거치므로 수평측정보다 항상 더 큰 저항을 보여주어야 한다. 그러나, 실제 측정결과는 이와는

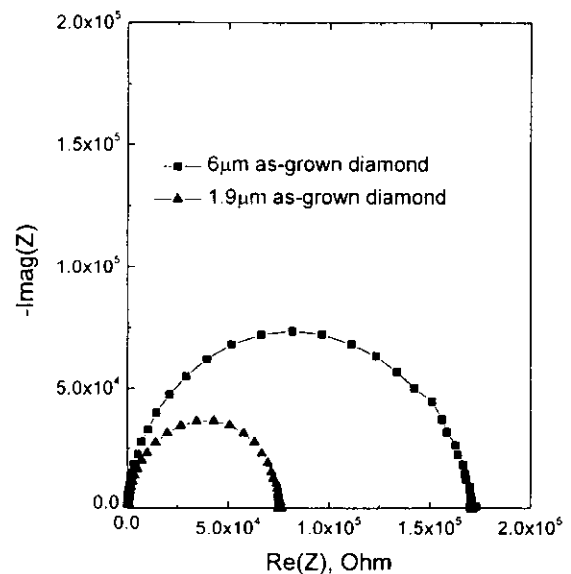


Fig. 1. Impedance spectra of undoped CVD diamond films with different thicknesses.

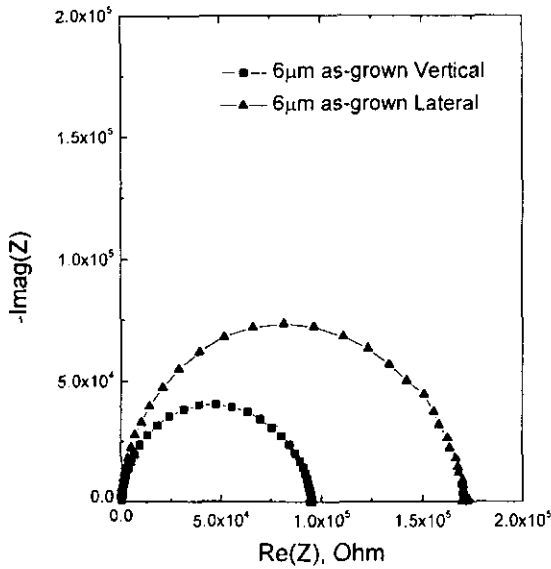


Fig. 2. Impedance spectra of undoped CVD diamond films measured in different directions.



Fig. 3. SEM image of Cu deposited surface of undoped diamond films. Cu was electroplated from CuSO₄ solution for 15min.

반대로 수직축정 저항이 수평축정 저항 보다 더 낮은 값을 보여 주었다.

본 실험에서 수평축정 저항이 수직축정 저항의 약 두 배 되는 것으로 봐서 전류는 다이아몬드 박막을 수직 통과하여 Si 기판을 거쳐 다시 다이아몬드 박막을 수직 통과함을 예상할 수 있다. 이 경우 p-type Si 기판의 저항은 다이아몬드에 비해 충분히 작아서 무시될 수 있다. 즉, 기존의 표면 전도 모델로는 설명이 안되나 전류가 다이아몬드 박막을 바로 통과한다는 설명으로는 가능함을 보여주고 있다. 전류가 다이아몬드 박막을 통과하며 또한 어떤 경로로 통과하는지는 다음의 전기도금을 이용하여 확인하였다.

전기도금은 전류가 흐르는 곳에만 가능하므로 전도경로를 확인하기 위하여 구리도금을 하였다. 다이아몬드 박막의 표면만 황산구리용액에 잠기도록 하고 실리콘기판은 용액에 잠기지 않도록 한 후 실리콘 기판에 -15V를 가하여 15분 동안 전류가 실리콘 기판을 통하여 다이아몬드 박막으로 전달되도록 하였다. 그림 3은 구리도금된 시편의 표면 주사전자현미경 사진이다. 다이아몬드 박막의 표면은 구리도금



Fig. 4. SEM image of Ag decorated surface of undoped diamond films. Ag was deposited on diamond film by sputtering and electroetched by CuSO₄ solution.

으로 인해 전체적으로 열은 구리빔을 띠었다. 사진에서 검은 색으로 보이는 부분이 도금된 구리 부분이며, 구리는 다이아몬드의 결정립계에서만 관찰되었고 서로 연결되지 않고 불연속적이었다. 기존에 알려진대로 전류가 다이아몬드의 표면을 따라서 흐른다면 전류는 박막의 모서리 부분으로부터 우선 공급되므로 모서리부터 구리도금이 시작되어야 한다. 그러나, 그림 3과 같이 구리는 다이아몬드의 결정립계에서만 관찰되었고 결정립계에 도금된 구리도 불연속적으로 도금되어 있다. 다이아몬드 박막 표면의 구리의 도금 형태를 보면 전류는 실리콘 기판에서 다이아몬드의 결정립계를 따라 수직 전달되어 다이아몬드 표면에 이르는 것으로 생각할 수 있다. 이는 앞의 임피던스 측정에서의 결과와 잘 일치한다.

한편, 도금된 구리는 상대적으로 오목한 결정립계에 증착되어 있음을 알 수 있는데 고전적인 핵생성과 핵성장 이론에 따르면 오목한 곳은 평탄하거나 볼록한 표면보다 표면에너지를 낮출 수 있기 때문에 핵생성이 용이하여 막의 성장이 잘 일어나는 곳이다.⁹⁾ 따라서, 앞의 구리도금 실험에서도 표면을 따라 전체적으로 균일한 전류가 흘러가더라도 오목한 결정립계에서 상대적으로 핵생성이 용이하여 결정립계에서만 구리가 증착될 가능성을 배제할 수는 없다.

이와 같은 표면에너지 영향을 알아보기 위하여 다이아몬드 위에 은을 증착하고 전기분해로 식각하였다. 식각의 경우에는 결정립계같은 오목한 부분이 에너지적으로 가장 안정하기 때문에 가장 늦게까지 식각되지 않고 남아있어야 한다. 다이아몬드 표면에 sputter로 은을 100nm 증착한 후에 다이아몬드 표면만을 수용액에 담근 상태에서 15분동안 은을 전기식각하는 실험을 하였다. 은을 식각하는 경우에는 전류가 표면에 증착된 은에 도착하게 되면 은 전체가 등전위를 갖게 되므로 균일하게 식각이 되다가 은이 불연속적인 작은 은 알갱이로 분리되면 전류가 계속적으로 공급되는 부분만 식각이 일어날 것이다. 그림 4는 은을 전기식각한 후의 주사현미경에 의한 다이아몬드 표면 사진이다. 다이아몬드 표면에 밝고 작은 알갱이 형태의 은이 관찰되었고 결정립계 주변에는 이런 은 알갱이들이 존재하지 않는 부분들이 관찰되었다. 즉, 다이아몬드의 결정립계를 따라서 은이 식

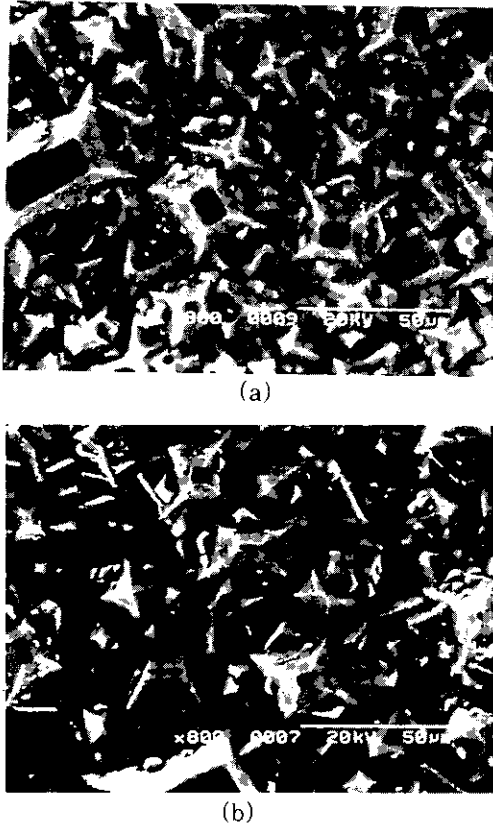


Fig. 5. SEM image of Cu deposited surface of free-standing diamond films. (a) acid solution-treated diamond surface, (b) untreated diamond surface.

각되어 나간 것을 알 수 있다. 에너지적으로 안정하여 식각되기 가장 어려운 위치인 결정립계에서 은이 식각된다는 사실로부터 결정립계가 가장 많은 전류가 흐르는 곳이라고 생각할 수 있다. 따라서, 구리도금에서 결정립계에 우선 도금된 결과는 다이아몬드 표면의 기하적인 구조 때문이 아니라 결정립계를 통하여 전류가 공급되었음을 알 수 있다. 이상의 임피던스 결과와 전기도금 및 식각 결과로부터 실리콘 기판 위에 증착된 다이아몬드 박막의 전기전도경로는 다이아몬드의 표면이 아니라 다이아몬드 박막내의 결정립계임을 알 수 있다.

다이아몬드 박막내의 결정립계를 통한 전기전도 모델을 더 증명하기 위하여 실리콘 기판이 없는 다이아몬드 박막을 사용하여 전기도금 실험을 하였다. 다이아몬드 박막 표면을 황산+질산 용액에 담그면 표면전도층이 모두 제거되고 표면을 통한 전류 공급은 없는 것은 잘 알려져 있다.²⁹⁾ 그러나, 표면전도가 없더라도 박막내의 결정립계를 통해서 전류가 흐른다면 비록 표면에 전류가 흐르지 않더라도 박막내부를 통해 전류가 흘러야한다.

이를 확인하기 위하여 리본형 다이아몬드 박막의 양쪽 끝을 테프론 테이프로 감아서 다이아몬드의 표면을 보호하고 그 위에 실란트를 칠하여 용액이 침투할 수 없도록 하였다. 그리고는 황산과 질산을 10:1로 혼합한 용액을 hot plate로 가열하여 끓게 하고 이 혼합 용액을 스포이드로 다이아몬드의 masking되지 않은 부분에 흘려주면서 리본의 가운데 모든 표면 부분을 용액 처리하였다. 용액으로 처리한 후

에 다이아몬드를 증류수와 아세톤에 각각 10분간 초음파 세척한 후에 실란트와 테프론 테이프를 제거하였다. 이런 방법으로 테프론 테이프로 보호받았던 다이아몬드 박막의 양쪽 끝은 처음 증착되었을 때와 동일한 상태를 유지하였다. 리본형 다이아몬드 박막의 표면 용액 처리된 가운데 부분과 용액 처리가 안된 반대쪽을 황산구리 수용액에 담고 앞의 구리 도금의 경우와 동일하게 1시간 동안 전압을 가하였다.

그림 5는 구리도금 후의 시편의 (a) 용액 처리된 부분과 (b) 용액 처리되지 않은 부분의 표면 주사현미경 사진이다. 용액 처리된 다이아몬드 부분은 결정립계에 구리가 도금되지 않았으며, 용액처리되지 않은 부분은 결정립계에 구리가 많이 도금되었다. 이 실험에서 리본형 다이아몬드 박막의 중간부분에 표면 절연이 되어도 전류는 박막 내부의 결정립계 전도층을 따라 리본의 한쪽 끝에서 반대쪽 끝으로 전류가 흐름을 확인해 준다. 이상의 결과에서 도핑되지 않은 다결정 다이아몬드 박막에서의 주요 전기전도 경로는 결정립계임을 알 수 있다.

절연성을 갖는 단결정 다이아몬드도 수소플라즈마 처리를 하면 전기전도성을 갖게 되는데 단결정은 결정립계가 존재하지 않으므로 이 경우에는 표면이 주요한 전도경로이다. 그러나, 다결정 다이아몬드에서 결정립계가 주요 전기전도 경로가 된다는 것은 결정립계의 면적이 넓어 결정립계의 저항이 표면에 비하여 상대적으로 낮은 값을 갖기 때문이라고 생각된다.

3-2. 전기전도기구

그림 6은 도핑되지 않은 박막에 400℃ 30분간 O₂ 열처리, 400℃ 30분간 H₂ 플라즈마 처리, 그리고 O₂ 열처리+H₂ 플라즈마 처리를 한 후의 다이아몬드 표면에 있는 두 전극사이에서 측정된 전류-전압 관계를 보여주고 있다. O₂ 열처리와 H₂ 플라즈마 처리 후에는 전도성이 약 10⁻⁶배 떨

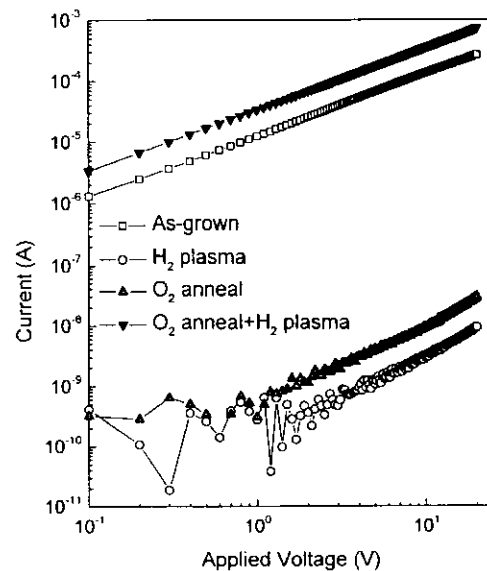


Fig. 6. I-V characteristics of undoped diamond films with various post annealing treatments.

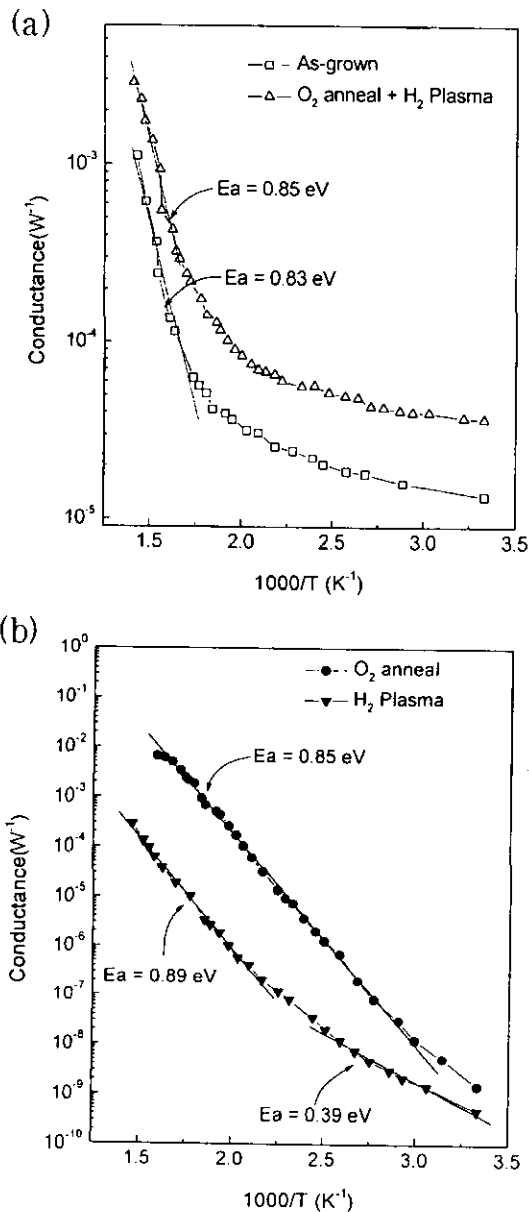


Fig. 7. Temperature-dependence of conductance of undoped diamond films with various post annealing treatments.

어졌다. 그러나, 400°C 30분간 O₂ 열처리 후 400°C 30분간 H₂ 플라즈마 처리를 한 경우에는 열처리하지 않은 박막의 전도성 보다 더 증가하였다. 마찬가지로 천연 다이아몬드의 경우에도 수소 플라즈마 처리를 하면 저항이 크게 감소하는데, 다이아몬드 박막의 저항 값 감소와 수소 플라즈마는 매우 밀접한 관련이 있는 것으로 생각할 수 있다.

그림 7은 온도에 따른 다이아몬드 박막들의 전기전도도의 변화이다. 이 전기전도성은 두 개의 표면 전극사이에 -20V에서 20V까지 전압을 변화시키면서 2 probe 방법으로 전류를 측정하여 I-V 기울기에서 구한 값이다. 열처리하지 않은 박막은 전기전도도가 온도에 따라 두 영역으로 구분될 수 있다. 200°C보다 낮은 온도에서는 약 45meV 정도의 낮은 활성화 에너지를 갖고 있었고 그 이상의 온도에서는 약 0.825 eV 정도의 활성화 에너지를 갖고 있다. O₂

열처리를 통하여 다결정 다이아몬드의 전도성을 잃게 된 경우에는 약 0.85eV의 하나의 활성화 에너지만을 가지고 있었고, H₂ 플라즈마 처리한 경우에 활성화 에너지는 고온에서 0.89eV, 저온에서 0.39eV의 값을 가지고 있었다. O₂ 열처리+H₂ 플라즈마 처리한 경우에는 고온에서 0.85eV, 저온에서 약 45meV 활성화 에너지를 갖고 있다. 상온에서 높은 전도성을 갖고 있는 박막의 경우에는 약 45meV 정도의 매우 낮은 활성화 에너지를 가지고 있음을 알 수 있고, 다결정 다이아몬드박막은 고온에서는 모두 약 0.8~0.9eV 정도의 활성화 에너지를 가지고 있다.

전기전도도는 carrier의 농도와 이동도에 영향을 받게 되는데 일반적으로 이동도는 고온에서 온도가 증가함에 따라 격자 진동에 의한 산란효과가 크게 되므로 감소하게 된다. 따라서, 그림 7에서와 같이 다결정 다이아몬드에서 온도 증가에 따른 전기전도도의 증가는 대부분 carrier의 생성에 의한 것이고 위에서 구한 활성화 에너지 값 (45meV)도 carrier의 생성에 필요한 에너지로 생각된다.

후처리에 따른 다이아몬드 박막의 전체 결정성 변화와 sp² 상의 변화를 확인하기 위하여 Raman shift를 관찰하여 그림 8에 나타내었다. 다이아몬드는 파수 1332cm⁻¹에서 peak가 나타나며 sp² 결합은 파수 1550cm⁻¹ 부근에 매우 넓게 나타나있다. 그러나, 후처리에 따른 Raman peak의 변화는 관찰되지 않았다. 이로부터 후처리 동안 다이아몬드 박막의 전체적인 구조의 변화는 없는 것으로 생각할 수 있다.

박막내의 dangling bond 밀도의 변화를 알아보기 위하여 EPR 분석을 행하였다. 모든 시편에서 2.0027의 g-factor를 갖는 EPR signal을 얻었다. Dangling bond 밀도의 절대값, N_s,은 다음 식으로부터 구할 수 있다.

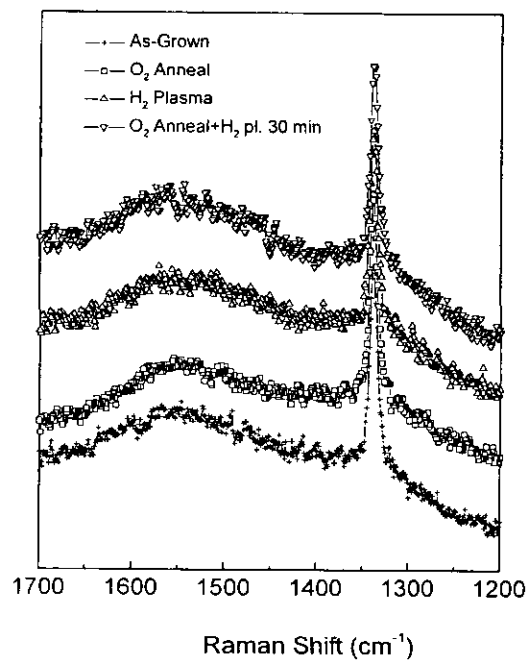


Fig. 8. Raman spectra of undoped diamond films with various post annealing treatments.

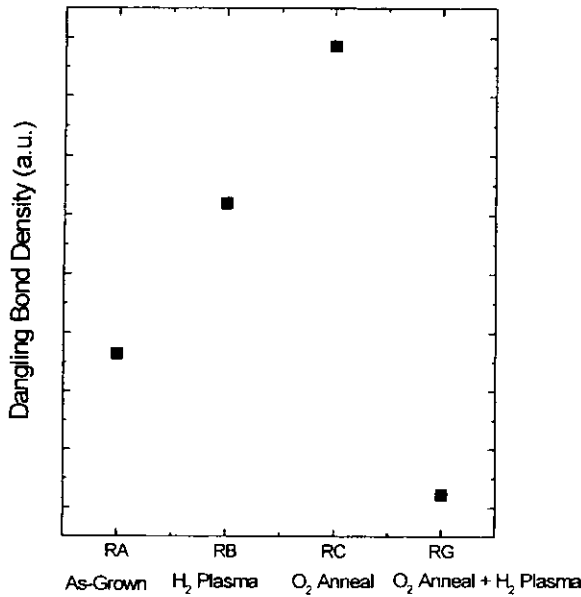


Fig. 9. Dangling bond density of diamond films measured by EPR after various post annealing treatments.

$$N_s = c \frac{k Y_{max} \Delta H_{pp}^2}{m_a A} \quad (1)$$

이때 c는 calibration constant이고 Y_{max} 와 ΔH_{pp} 는 각각 EPR signal의 peak-to-peak height와 폭을 의미한다. m_a 는 modulation amplitude이고 A는 electronic amplification factor이며 k는 0.517이다.

그림 9는 열처리 조건에 따른 다이아몬드 박막의 상대적인 dangling bond 밀도를 나타내고 있다. 표준 시편이 없어서 절대값은 구할 수 없었고 상대적인 값만을 구작하여 나타내었다. O₂ 열처리한 경우나 H₂ 플라즈마 처리의 경우에 dangling bond의 밀도가 증가했으며, O₂ 열처리 후 H₂ 플라즈마 처리하면 처음 증착막의 dangling bond 밀도보다도 더 낮은 값으로 감소하였다.

Si 반도체에서는 H₂ 플라즈마 처리에 의해 Si dangling bond가 H와 결합하여 dangling bond 밀도가 감소되는 passivation 효과가 존재하나, 다이아몬드에서는 이와는 반대로 dangling bond 밀도가 증가하였음을 명심할 필요가 있다. 즉, 다이아몬드 표면의 C dangling bond에 단순히 H가 결합하여 C-H를 형성하는 passivation 모델이 여기에서는 적용되지 않음을 보여주는 것이다. 다이아몬드의 수소 플라즈마 처리에서는 수소가 C-C 결합을 끊어 C-H 결합을 형성하면서 그 중 일부를 dangling bond로 남기는 것으로 생각된다. 즉 다이아몬드 표면 C-C 결합상태의 reconstruction이 일어나는 것으로 볼 수 있다. 마찬가지로, O₂ 열처리에 의해서도 표면 C-C 결합이 끊어지면서 C-O 결합이 형성되고 많은 수의 dangling bond를 남긴다고 생각된다. O₂ 열처리 + H₂ 플라즈마 처리하면 O₂ 열처리시 형성되었던 C-O 결합이 H에 의해 H₂O와 C-C 결합이 재형성되면서 dangling bond 밀도가 낮아지는 것으로 추측된다. 즉, dangling bond 밀도와 다음과 같은 다이아몬드 표

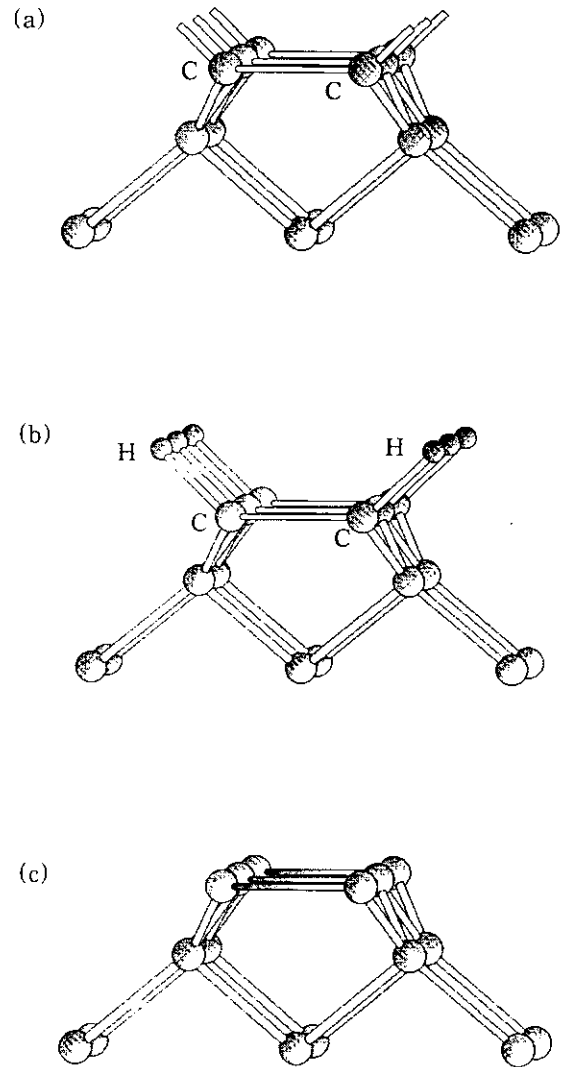


Fig. 10. Carbon bonding states at the (100) diamond surface¹⁰⁻¹²: (a) C- dangling bond, (b) H-C-C-H terminal bond, and (c) complete carbon bond.

면 화학결합의 변화를 연결해서 전도기구를 추론해 볼 수 있다.

단결정 다이아몬드 위에 homoepitaxial하게 다이아몬드를 증착하고 표면의 결합구조를 STM (scanning tunneling microscopy)로 조사한 결과에 의하면, (100) 표면에서 존재할 수 있는 2×1 결합구조는 그림 10의 (a), (b)와 (c)의 세 종류가 있다.¹⁰⁻¹² (100)면의 표면에 노출되는 탄소원자들은 각각 두 개의 결합손을 가지고 있는데 (a)는 결합손 하나는 다른 탄소 원자와 공유(C-C)하고 다른 하나는 dangling bond 형태(C-)로 존재하는 경우이며, (b)는 결합손 하나는 다른 탄소 원자와 공유(C-C)하고 다른 하나는 수소와 결합하는 모양(C-H)으로 존재하는 경우이며, (c)는 두 개의 결합손 모두 인접해 있는 다른 탄소와 결합하는 경우이다. (c)와 같은 결합은 천연 다이아몬드에서 일반적으로 관찰되는 결합이고 이론적으로도 이 결합은 valence band로부터 bandgap의 1/3정도의 위치에 존재하기 때문에¹³ 높은 전도성을 제공하는 carrier의 생성

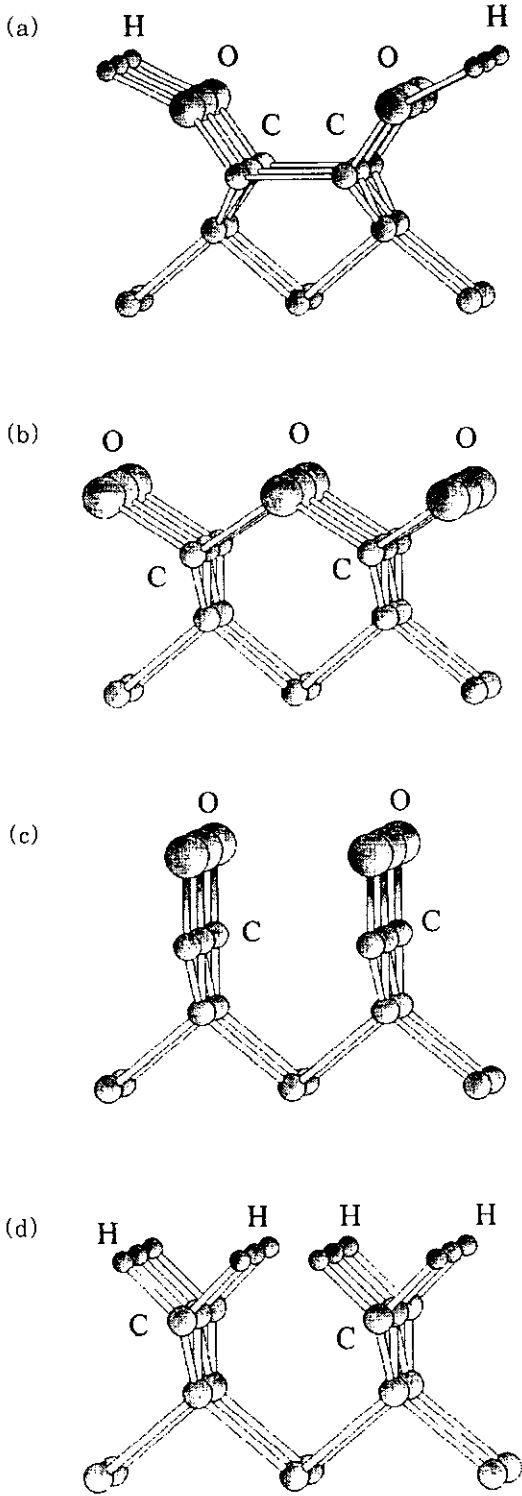


Fig. 11. Carbon bonding states at the (100) diamond surface after various annealing treatments¹⁰⁻¹⁴: (a) H-O-C-C-O-H terminal bond, (b) -O-C-O-C-O- bridging bond, (c) C=O terminal bond, and (d) H-C-H terminal bond.

원으로 생각하기는 어렵다. 그러므로, (a)와 (b) 결합구조가 높은 전기전도성에 영향을 주는 중요한 화학결합으로 생각된다.

다이아몬드 박막을 산소분위기에서 열처리하는 경우에는 H-C-C-H 결합(그림 10b)의 일부가 끊어지면서 그림 11의 (a) C-O-H terminal bonds, (b) -O-C-O- bridg-

ing bonds, (c) C=O terminal bonds 결합구조로 변화하게 된다. 이때 표면 reconstruction 중에 일부 C가 산소결합에 참여하지 못하여 C-dangling bond 밀도가 증가하는 것이라고 생각된다(그림 9). 이 경우 다이아몬드박막의 저항이 크게 증가했다.

다이아몬드 박막을 수소 플라즈마 처리하면 표면의 H-C-C-H 결합(그림 10b)을 끊어 그림 11d의 H-C-H terminal bonds가 일부 형성된다.¹⁴ 이때 H와 결합하지 못한 C-dangling bond 밀도도 증가한다(그림 9). 다이아몬드 박막을 산소 열처리 후 수소 플라즈마 열처리하면 그림 11a, b, c의 표면 O와 수소 플라즈마가 결합하여 H₂O를 형성하여 빠져나가고 다시 H-C-C-H 결합이 형성되며(그림 10b), 이 결합이 45meV 정도의 shallow acceptor level를 제공하며 높은 전기전도성을 보여준다고 생각된다.

이와 같이 전기전도성과 dangling bond 밀도, (100)면의 표면구조 변화를 고려해 볼 때 다이아몬드박막의 높은 전기전도는 H-C-C-H 결합이 존재함으로써 야기된 것이라고 생각된다. 이 결합은 박막제조시의 높은 수소 유량 때문에 필연적으로 생기는 결합으로 다이아몬드 결정립계나 표면에 존재하여 앞에서 분석한 grain boundary conduction의 원인이 된다고 생각된다.

4. 결 론

도핑되지 않은 다결정 다이아몬드 박막에 두께가 두꺼울수록 저항이 증가하였고 표면전극 사이의 저항이 표면과 기판 사이의 저항의 두 배 정도가 되었다. 이 결과는 기존의 표면전도 모델로는 설명되지 않으며 전기전도가 박막내부를 통해서 일어남을 의미한다. 다이아몬드 박막을 구리 전기도금한 결과 구리는 결정립계에만 불연속적으로 도금되었고 은을 증착한 후 전기에칭을 수행한 결과 결정립계만 우선 에칭이 되었다. 또, 리본형 다이아몬드 박막의 리본중간 표면을 산처리를 통하여 절연층으로 형성시킨 후에도 리본의 양쪽 끝단은 전류가 흘러 구리도금이 됨으로서 다이아몬드 박막에서의 주요 전기전도 경로는 결정립계임을 확인하였다.

다이아몬드 박막은 후열처리 조건에 따라 저항이 크게 변화하는데 전기전도성이 높은 경우에는 활성화에너지가 45meV로 매우 낮은 값을 보여주었고 dangling bond 밀도는 낮았다. 그러나 산소 열처리나 수소 플라즈마 처리가 Si passivation 이론과는 반대로 dangling bond 밀도를 증가시키면서 전기전도성을 떨어뜨렸다. 이 결과들과 기존에 보고된 표면 탄소화학결합을 연결시켜 다이아몬드 박막의 표면이나 결정립계에 높은 전도성을 야기시키는 결합은 H-C-C-H 결합임을 추론하였다.

감사의 글

이 연구는 1998년 한국학술진흥재단 자유공모과제 연구비에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고 문헌

1. H.O. Pierson, "Handbook of Carbon, Graphite, Diamond and Fullerenes" 323.
2. M.I. Landstrass and R. Ravi, *Appl. Phys. Lett.* **55** (14), 2 (1989).
3. M.I. Landstrass and R. Ravi, *Appl. Phys. Lett.* **55** (10), 4 (1989).
4. S. Albin, *Appl. Phys. Lett.* **56**(15), 9 April 1990.
5. Y. Muto, T. Sugino, J. Shirafuji and K. Kobashi, *Appl. Phys. Lett.*, **59**, 7 (1991) 843-845.
6. K. Hayashi, Y. Sadanori, O. Hideyo, and K. Koji, *Appl. Phys. Lett.*, **68**(3), 376-378 January (1996).
7. K. Hayashi, S. Yamanaka, H. Watanabe, S. Hideyuki, T. Sekiguchi, H. Okushi, and K. Kajimura, *J. Appl. Phys.*, **81**(2), 744-753 January (1997).
8. J. Shirafuji, T. Sugino, *Diamond Relat. Mater.* **5** (1996) 706-713.
9. D.A. Porter and K.E. Easterling, "Phase Transformations in Metals and Alloys" 192-197.
10. C. Nutzenadel, O.M. Kuttel, L. Diederich, E. Maillard-Schaller, O. Groning, L. Schlapbach, *Surface Science* **369** (1996) L111.
11. T. Aizawa, T. Ando, M. Kamo, and Y. Sato, *Physical Review B*, **48**, 18348 (1993).
12. A.V. Hamza, G.D. Kubiak, and R.H. Stulen, *Surface Science* **237**, 35 (1990).
13. R.S. Muller, T.I. Kamins, *Device Electronics for Integrated Circuits*, 153.
14. H.Yagi, A. Hatta, T. Ito, *Applied Surface Science* **137**, 50 (1999).