

## RF-PACVD를 이용한 Hydrogenated Carbon Nitride박막의 합성 및 특성에 관한 연구

이철화<sup>\*</sup>, 김병수<sup>\*</sup>, 박구범<sup>\*\*</sup>, 이상희<sup>\*</sup>, 진윤영<sup>\*</sup>, 이덕출<sup>\*</sup>

### Study on characterization of hydrogenated carbon nitride thin films prepared by Plasma-Assisted Chemical Vapor Deposition

Chul hwa Lee<sup>\*</sup>, Byoung Soo Kim<sup>\*</sup>, Gu Bum Park<sup>\*\*</sup>, Sang Hee Lee<sup>\*</sup>,

Yoon Young Jin<sup>\*</sup>, Duck Chool Lee<sup>\*</sup>

\* Inha University, \*\* Yuhan College

**Abstract**-Hydrogenated amorphous carbon nitride [a-C:H(N)] films were deposited on pretreated silicon(100) substrate in activated gas phase using RF plasma-assisted CVD. We measured the FT-IR spectrum to investigate C≡N stretching mode(nitrile), C-H stretching mode, C-H bending mode, C=C stretching mode C≡N(imino) mode, and the EDX to investigate the ratio of N to C(0.25). By the results of FT-IR and EDX spectrum, We confirmed that hydrogenated amorphous carbon nitride films successfully were synthesized by RF-PACVD

### 1. 서 론

$\beta$ -C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>는  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>와 동일한 구조로서 다이아몬드에 버금가는 강도를 가질 것이라고 Liu와 Cohen[1]은 1989년에 발표하였다. 그후 연구자들은  $\beta$ -C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>가 다이아몬드를 대체할 물질로서 다이아몬드에 상용한 큰 결합에너지 가지고 있어 높은 경도를 나타내며, 또한 우수한 열전도도와 넓은 bandgap, 그리고 화학적으로 안정한 물질이라 보고하고 있다[2]. 따라서 이와 같은 우수한 특징을 가지고 있는  $\beta$ -C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>는 다양한 분야에의 산업적 응용 가능성을 불러일으키고 있다. 또한  $\beta$ -C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>와 더불어 hydrogenated carbon nitride도 경도가 높고 마찰계수가 낮으며 적외선에 대한 투과도가 우수한 독특한 특성을 나타내고 있어 산업적인 응용의 효과를 기대할 수가 있으며 현재 실질적인 연구는 미흡한 실정이다.

현재의 연구동향은 결정성  $\beta$ -C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>연구와 더불어 제조가 결정성보다 쉬운 hydrogenated carbon nitride박막이 제조되고 있으며, hydrogenated carbon nitride박막의 경우에도 약 5%정도의 결정성이 보이는 비결정성을 보고하고 있다. 제조방법으로서는 이온선 스퍼터링법(ion-assisted deposition), 반응성 스퍼터링법(reactive aputtering), 플라즈마 보조 화학기상증착법(RF-PACVD)[3], 레이저 ablation, plasma arc, 저에너지 이온주입, 금속 유기 화학 기상 증착법같은 방법이 이용되고 있으며, 특히 RF-PACVD는 증착속도가 크고 복잡한 형상의 기판에서도 합성이 용이하고 저렴한 가격으로 장비를 제작할 수 있어 부하코일의 반경을 증가시킴으로서 넓은 면적의 기판에 박막을 성장할 수 있는 특징을 가지고 있다.

본 연구는 경도가 높고 마찰계수가 낮으며 적외선에 대한 투과도가 우수한 특성을 나타내고 있는 hydrogenated carbon nitride박막을 제조하기 위해 RF-PACVD법을 이용하여 hydrogenated carbon nitride박막을 합성하였다. 측정장치로서는 박막의 화

학적 결합구조를 확인하기 위한 FT-IR 분광계와 막의 표면 구성 성분을 조사하기 위한 EDX(Energy Dispersive X-ray)을 사용하였다.

### 2. 실험 방법

Hydrogenated carbon nitride박막제조를 위해 기판은 p형 Si(100)을 사용하였으며, 크기는 10mm×10mm로 절단하여 사용하였다. 접착성과 막성장을 증가시키기 위해 기판을 1μm 다이아몬드 paste로 연마처리하였다.

본 실험에서 사용한 RF-PACVD장치는 그림 1.에 나타내었으며 고밀도의 플라즈마를 얻기위해 직경이 30[mm]인 석영관으로 제조하였고, 시편은 기판홀더 위에 고정시켰다. 기판의 온도는 RF-Power를 사용한 유도가열과 플라즈마에 의한 에너지 전달을 이용하여 약 750°C로 조절하였으며, 실험에 사용된 가스는 Ar(99.999%), N<sub>2</sub>(99.999%), CH<sub>4</sub>(99.95)으로서 고순도를 사용하였다.

선처리공정으로서는 최초에 power 300[W], Ar 30[sccm], 5[Torr]에서 10분간 Ar 플라즈마를 사용하여 기판처리를 하였으며, 박막제조공정으로서는 power 500[W], Ar 40[sccm], N<sub>2</sub> 10[sccm], CH<sub>4</sub> 1[sccm], 15[Torr]에서 10시간동안 증착하여 박막을 얻을 수 있었다. 증착조건에 따른 박막의 결합구조를 확인하기 위해서 FT-IR 분광계를 사용하였고, 막의 표면성분을 분석하기 위해서 EDX를 사용하여 탄소과 질소의 비를 측정하였다.

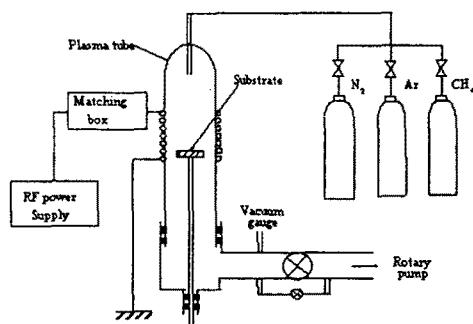


그림 1. 장치 개략도

### 3. 결과 및 고찰

#### 1. FT-IR조사

그림 2는 Ar 40[sccm], N<sub>2</sub> 10[sccm], CH<sub>4</sub> 0.5[sccm] 혼합가스를 반응관내로 주입하고 반응압력은 15[Torr]를 유지하면서 제작된 a-C:H(N) 박막의 FT-IR 스펙트럼의 측정결과이다. 제작된 a-C:H(N) 박막의 FT-IR 스펙트럼에서 나타나는 피크 형태는 2800~3000 cm<sup>-1</sup>영역의 C-H stretching mode, 2145cm<sup>-1</sup>의 C≡N(nitrile)의 stretching mode임을 확인할 수 있다.[5] 이것은 결합된 질소 원자가 단지 가스상태의 종으로 존재할 뿐만 아니라 탄소원자들과 화학적으로 결합되어 있다는 것을 의미한다.[4] 따라서 이 영역에 의해서 막내에 hydrogenated carbon nitride성분들이 존재하고 있다는 것을 의미한다. 또한 1450 cm<sup>-1</sup>영역의 C-H bending mode, 1650cm<sup>-1</sup> 영역의 sp<sup>2</sup> C=C와 C=N(imino) 피크형태가 존재한다. 이러한 영역은 막내에 탄소와 질소 이외에도 수소가 첨가된 성분들이 존재하고 있다는 것을 의미하고 있다.

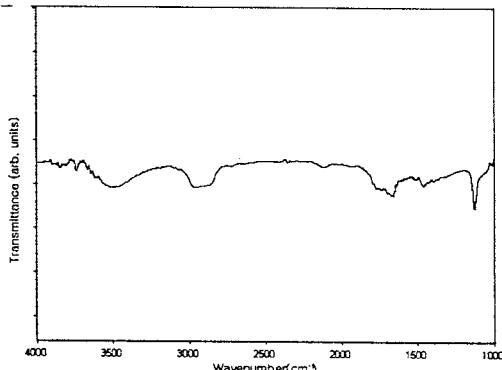


그림 2. a-C:H(N) 박막의 FT-IR 스펙트럼.

#### 2. EDX 조사

그림 3은 EDX 스펙트럼을 이용한 탄소와 질소의 농도비를 나타낸다. EDX 스펙트럼 분석은 탄소와 질소의 스펙트럼 영역에서 낮은 감도를 가지고 있지만, 그림 3에서 보는 바와 같이 질소와 탄소가 감지될 수 있을 정도의 충분한 양을 가지고 있음을 확인하였다.

그러나 질소와 탄소의 농도비는 박막내에 존재할 수 있는  $\beta$ -C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>의 화학당량인 1.33의 비를 만족하지 못하고 있음을 보여주고 있다. 이것은 질소량의 부족과 수소의 결합에 기인하여 0.25의 탄소와 질소의 비율을 나타내고 있는 것으로 사료된다.

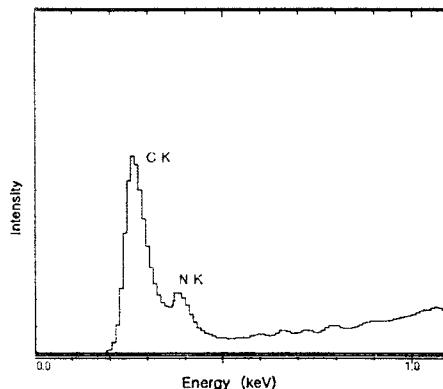


그림 3. a-C:H(N)박막의 EDX 스펙트럼

#### 4. 결 론

본 연구는 hydrogenated carbon nitride박막을 제조하기 위해 RF-PACVD을 사용하였으며 FT-IR과 EDX를 이용하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. a-C:H(N)박막에서 나타나는 피크형태 2800~3000 cm<sup>-1</sup>영역의 C-H stretching mode, 2145cm<sup>-1</sup>의 C≡N(nitrile)의 stretching mode, 1450 cm<sup>-1</sup>영역의 C-H bending mode, 1650cm<sup>-1</sup> 영역의 sp<sup>2</sup> C=C와 C=N(imino) stretching mode 가 존재함을 확인하였다.

#### [참고문헌]

- [1] A. Y. Liu and M. L. Cohen, Science 245, 841 (1989)
- [2] A. Bousetta, M. Lu. and A. Bensaoula, J. Vac. Sci. Technol. A 13, 1639(1995)
- [3] J. H. Kaufman, S. Metin, D. D. Saperstein, Phys. Rev. B 39, 13053(1989)
- [4] J. H. Kim, D. H. Ahn, Y. H. Kim, H. K. Baik J. Appl. Phys. 82(2), 658(1997)
- [5] N. Nakayama, Japan J. Appl. Phys. 32 1465(1993)