

# 펄스 레이저 애블레이션이 결합된 고전압 방전 플라즈마 장치를 이용한 유전성 질화탄소 박막의 합성

김종일

한국기술교육대학교 정보기술공학부

## Formation of dielectric carbon nitride thin films using a pulsed laser ablation combined with high voltage discharge plasma

Jong-Il Kim

Korea Institute of Technical Education Byeongcheon-myeon Cheonan-si Chungcheongnam-do

### Abstract

The dielectric carbon nitride thin films were deposited onto Si(100) using a pulsed laser ablation of pure graphite target combined with a high voltage discharge plasma in nitrogen gas atmosphere. We can be calculated dielectric constant,  $\epsilon_s$ , with a capacitance Schering bridge method. We reported to investigate the influence of the laser ablation of graphite target and DC high voltage source for the plasma. The properties of the deposited carbon nitride thin films were influenced by the high voltage source during the film growth. Deposition rate of carbon nitride films were found to increase drastically with the increase of high voltage source. Infrared absorption clearly shows the existence of C=N bonds and C≡N bonds. The carbon nitride thin films were observed crystalline phase, as confirmed by x-ray diffraction data.

**Key Words** : dielectric carbon nitride thin film, Infrared spectroscopy(IR), X-ray diffraction(XRD)

### 1. 서론

최근, 기계적 특성으로 초고강도이고, 전기적 특성으로 고유전율(고저항)이며, 광학적 투과성과 열전도성이 대단히 우수한 것으로 알려진 질화탄소( $\alpha$ -C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 또는  $\beta$ -C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) 박막의 합성에 대한 연구가 행하여지고 있다. 질화탄소 박막은 반도체 소자나 가공용 공구의 표면 하드 코팅과 광학 윈도우 등으로 응용 할수 있다.

질화탄소 박막의 합성방법은 레이저 애블레이션과 이온 빔의 혼합법[1-3], 스퍼터링 방법[4], 플라즈마 CVD[5]에 의한 것으로 크게 분류할 수 있다. 현재까지 다수의 연구자들은 비정질 상태의 질화

탄소를 합성하는데 머물러 있으며, 몇 그룹만이 비정질 상태에 모자이크 식으로 알알이 들어 박힌 나노 크기의 결정질 질화탄소의 합성에 성공 하였음을 학계에 보고하고 있다[1-3, 5].

본 연구에서는 레이저가 결합된 고전압 플라즈마 장치를 이용해  $\beta$ -C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 상이 존재하는 박막을 합성 하였고, 유전율( $\epsilon_s$ )을 Schering 브릿지법을 이용하여 측정 계산하였다. 박막 합성시 레이저를 결합하여 박막을 형성시키는 경우와 결합하지 않은 경우, 또 플라즈마 전압을 변화 시키면서 얻은 샘플의 유전율을 비교검토 하였다. 박막의 그 밖의 특성해석은 Auger 전자 분광법(AES), X선 광전자 분광법(XPS), IR, XRD를 이용해 분석 하였다.

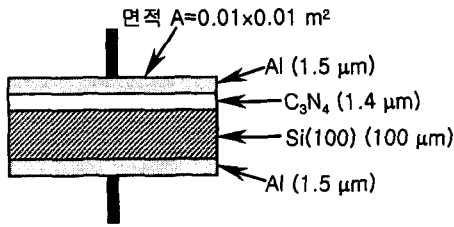


그림 1. 질화탄소 박막 커패시터.

Fig. 1. Carbon nitride thin film capacitor.

## 2. 실험

### 2.1 박막 증착방법

결정질 질화탄소 박막의 증착은 참고문헌 1과 3에서 사용한 레이저 방전 플라즈마(레이즈마) 장치를 이용해 합성 하였다. 질소 가스 분위기인 진공 챔버 내에 약 40 mm 간격의 두 그래파이트 전극 사이에 고전압을 인가함과 동시에 레이저를 타기에 조사했다. 진공챔버는  $4 \times 10^{-5}$  [Torr]로 4시간 정도 펌프로 뽑아 낸 다음 질소가스로 0.7 [Torr]의 압력을 계속 유지하면서 증착하였다. 질화탄소의 증착은 0.1 mm인 Si(100) 위에 2시간 동안 실시 하였으며, 증착전 Si(100) 표면 세척은 아세톤으로 초음파 세척했다.

합성한 샘플의 결정질 연구는 ARON-2 X선 회절 장비를 사용하여  $2\theta$  피크들을 측정하였다. 박막 두께 측정과 질소 함유량 분석은 정밀도가  $\pm 0.15$  eV인 PHI5400 (Perkin Elmer) ESCA 장비를 이용 박막의 딥스 프로파일링과 XPS 스펙트럼을 이용하여 결합구조를 분석하였다[3]. JEOL JAMP-10 AES를 이용하여 샘플 내에 질소함유량을 측정하여 XPS의 값과 비교하였다.

### 2.2 커패시터 제조와 유전을 측정방법

그림 1과 같은 박막 커패시터 제조는 증착한 박막의 앞면과 뒷면에 똑같은 방법으로 2시간 동안 평행판용 알루미늄층을 샌드위치 모양으로 재차 증착하였다. 정전용량의 측정은 그림 2와 같이 Schering 브릿지법을 이용하여 평형을 이룰 때의  $C_1$ 을

$$C_1 = \frac{R_4 C_2}{R_3} \frac{1}{1 + \tan^2 \delta} \quad (1)$$

로 구하고, 질화탄소 박막의 유전율을 계산하였다.

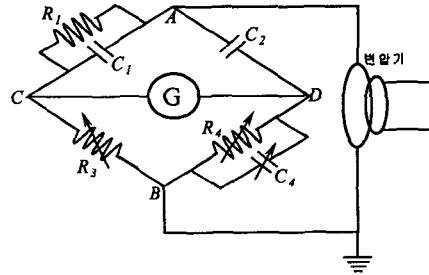


그림 2. 정전용량  $C_1$ 의 측정을 위한 Schering 브릿지 회로.

Fig. 2. Schering bridge circuit for measurement of capacitance  $C_1$ .

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 박막 특성 분석

#### 3.1.1 IR 해석

IR(Karl Zeiss Specord M-80)로 분석한 레이저의 도움이 있는 경우(실선)와 없는 경우(점선)에 제조된 시료들에 대한 질소와 탄소의 진동에너지 피크를 그림 3에 보였다. 3개의 뚜렷한 피크 밴드를 나타내고 있으며, 피크 중심이  $3300 \text{ cm}^{-1}$ 인 것은 N-H의 진동 모드[6]이고,  $2200 \text{ cm}^{-1}$ 은  $\text{C}\equiv\text{N}$  ( $\text{sp}^1$  결합된 탄소) 진동 모드[7, 8],  $1600 \text{ cm}^{-1}$ 과  $1300 \text{ cm}^{-1}$ 에서의 두 종류의 결합상태가 겹쳐진 밴드는 각각  $\text{C}=\text{N}$  [7, 8]과  $\text{C}-\text{N}$  ( $\text{sp}^3$  결합된 탄소)[6]의 진동 모드이다.

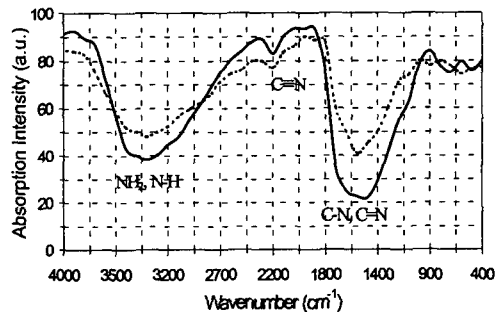


그림 3. 질화탄소 박막의 IR 스펙트럼: (점선) 레이저 도움 무; (실선) 레이저 도움 유

Fig. 3. IR spectra of carbon nitride thin films: (dash line) without laser; (solid line) with laser.

표 1. 질화탄소 박막의 화학성분 함량.

Table 1. Chemical composition of the carbon nitride films.

화학성분	레이저 도움 유	레이저 도움 무
C	57.9 (%)	67.6 (%)
N	35.1 (%)	27.0 (%)
Si	1.6 (%)	1.2 (%)
O	5.4 (%)	4.2 (%)

### 3.1.2 박막의 두께와 화학적 구성

박막 두께는 ESCA 장비로 시료를 덤스 프로파 일링하여 레이저의 도움이 있는 경우; 평균 1.41  $\mu\text{m}$ 이고, 도움이 없는 경우; 평균 1.1  $\mu\text{m}$ 임을 보였으며, 레이저의 도움이 있을 때 더 빠른 속도로 증착하는 것을 확인하였다. 그리고 컨덴서의 평행판 역할을 하는 알루미늄 박막의 두께는 평균 1.5  $\mu\text{m}$ 였다(그림 1 참조).

질화탄소 시료의 화학적 구성을 XPS에 의해 분석하였다. 표 1에 질화탄소 박막의 화학적 구성을 레이저 도움의 유·무에 따른 성분 함유량을 대비하여 보였다. 이 데이터들은 성장된 질화탄소 샘플 내에 레이저 도움의 유·무에 관계없이 C와 N 성분이 존재하고 있으며, Si와 O 역시 작은 양이 존재하고 있음을 보이고 있다[9]. 또 AES를 사용하여 질소함유량을 측정하여 XPS의 값과 비교하여 보았지만 차이가 무시할 정도로 작아서, 그것의 결과를 제시하지 않았다. 평균 질소 함유량은 35.1%였으며, 따라서 결합구조는  $\text{C}_2\text{N}$ 에 대응한다[2].

### 3.1.3 XRD 해석

Teter와 Hemley[10]에 의한 이론계산 값과 본 실험의 XRD 결과를 비교하여 표 2에 보였다. XRD 피크는 레이저 도움의 유·무에 관계없이 동

표 2. 질화탄소 박막의 격자상수 비교.

Table 2. The comparison of lattice parameters for a carbon nitride film.

격자상수	실험결과[A]		참고문헌 10 결과[A]		참고문헌 11 결과[A]	
	$\alpha\text{-C}_3\text{N}_4$	$\beta\text{-C}_3\text{N}_4$	$\alpha\text{-C}_3\text{N}_4$	$\beta\text{-C}_3\text{N}_4$	$\alpha\text{-C}_3\text{N}_4$	$\beta\text{-C}_3\text{N}_4$
a=	6.4220	6.3980	6.4670	6.4020	6.4250	6.4190
c=	4.7070	2.4210	4.7100	2.4040	4.7150	2.4250
c/a=	0.7329	0.3784	0.7283	0.3755	0.7338	0.3778

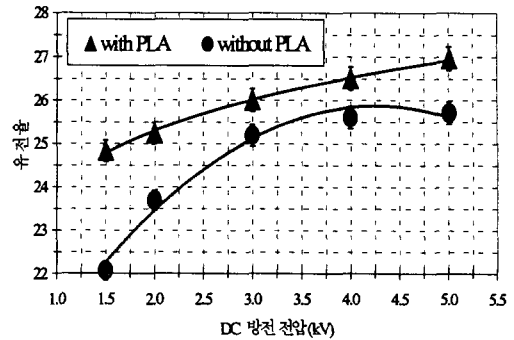


그림 4. 방전전압에 따른 박막의 유전율 변화.

Fig. 4. Dielectric constants of carbon nitride films as a function of discharge plasma voltage.

일한 피크를 얻었으며,  $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ 에 대한 격자상수의 c/a비를 우리의 XRD 결과와 이론계산 결과와 실험논문 결과들을 비교하여 보면 매우 잘 맞고있다. 피크 각으로부터 계산한 결합거리를 비교하여 분석 해 보면 우리의 샘플은  $\alpha$ 와  $\beta$ 상이 동시에 혼합하여 존재하는 다결정 질화탄소 박막임을 알 수 있다.

### 3.2 유전율의 측정

그림2 C<sub>1</sub>의 위치에 박막 커패시터 시료를 연결하여 평형상태에서 식(1)로 C<sub>1</sub>을 우선 계산하여 유전율을 계산하였다. 그림 4에 방전 전압(kV)의 증가에 따른 유전율의 변화를 보여주고 있으며, 대체로 높은 방전전압에서 증착한 시료가 유전율도 높았다. 그리고 플라즈마 영역에 조사한 레이저 도움의 유·무에 따라 평균 1.5정도 차이를 나타냈다. 이것은 레이저의 도움을 가지고 증착하게 되면 도움이 없이 증착한 박막에 비해 다이아몬드 상의 C-N결합 부분이 증가[3]하게 되어 비정질이 많을 때보다 유전율이 증가하는 것으로 생각된다. 그림

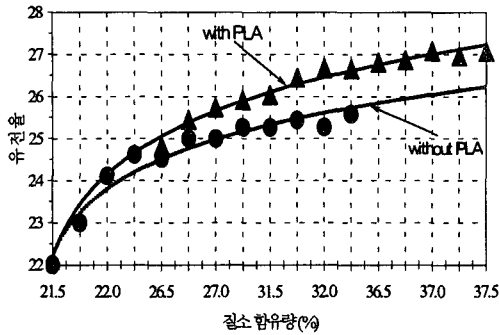


그림 5. 질화탄소 박막내의 질소함유량에 따른 유전율 변화.

Fig. 5. Dielectric constants as a function of nitrogen contents in carbon nitride films.

5에 질소함유량의 변화에 따른 유전율의 변화를 보였다. 대체적으로 질소함량의 증가에 따라 유전율도 증가하는 결과를 보였다. 이것은 질소량의 증가로 인한 C-C결합에서 C-N 결합으로 전환되는 부분이 증가함으로써 생긴 결과로 추측하고 있으며, 앞으로 확실한 원인규명을 할 예정이다.

#### 4. 결론

레이저를 이용해  $\beta$ - $C_3N_4$  상이 존재하는 박막을 합성 하였고, 박막 콘덴서를 제작하여 유전율( $\epsilon_s$ )을 Schering 브릿지법을 이용하여 측정하였다. 방전 플라즈마만을 가동시켜 합성한 샘플의 유전율을 레이저를 결합하여 박막을 형성시킬 때 유전율과 비교하여 그 영향에 대해 연구하였으며 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 박막 내에는  $\alpha$ - $C_3N_4$ ,  $\beta$ - $C_3N_4$  상이 혼재한다.
2. 레이저 도움이 있으면 증착속도는 약 1.4배, 박막내의 질소함유량은 3~8% 향상된다.
3. 질화탄소 박막의 유전율 측정법을 제시하였다.
4. 유전율은 23~27의 분포를 보였으며, 질소함유량이 높을수록, 플라즈마 발생전압이 높을수록 고유전율을 나타냈다.
5. 레이저 도움이 있으면 유전율이 1~2 정도 높은 분포를 보였다.

#### 참고 문헌

[1] K. P. Burdina, N. B. Zorov, O. V. Kravchenko, Y. Y. Kuzyakov, J. I. Kim, S.

A. Kulinich, "Synthesis of crystalline carbon nitride", Mendeleev Commun., Vol.6, No.10, p.207, 2000.

[2] 김종일, 배선기, "결정질 질화탄소 박막의 합성과 그 특성해석", 전기전자재료학회논문지, 14권, 10호, p.835, 2001.

[3] 김종일, 배선기, "질화탄소 박막 증착 시 고전압 방전 플라즈마에 가한 자장의 영향", 전기전자재료학회논문지, 15권, 2호, p.184, 2002.

[4] 이성필, 강종봉, "반응성 스퍼터링으로 성장된 결정성 질화탄소막의 기계적 특성", 전기전자재료학회논문지, 15권, 2호, p.147, 2002.

[5] D. Marton, K. J. Boyd, A. H. Al-Bayati, S. S. Todorov and J. W. Ravalais, "Carbon nitride deposited using energetic species: A two-phase system", Phys. Rev. Lett. Vol.73, No.1, p.118, 1994.

[6] C. M. Lieber and Z. J. Zhang, "Carbon nitride solids: potential alternatives to diamond?", Chemistry and Industry, p.922, 1995.

[7] X. A. Zhao, C. W. Ong, Y. C. Tsang, Y. W. Wong and C. L. Choy, "Reactive pulsed laser deposition of  $CN_x$  films", Appl. Phys. Lett. Vol.66, No.20, p.2652, 1995.

[8] Z. J. Zhang, and C. M. Lieber, "Growth and composition of covalent carbon nitride solids", Appl. Phys. Lett. Vol.66, No.26, p.3582, 1995.

[9] L. C. Chen, D. M. Bhusan, C. Y. Yang, K. H. Chen, T. J. Chuang, M. C. Lin, C. K. Chen, Y. F. Huang, "Si-containing crystalline carbon nitride derived from microwave plasma enhanced chemical vapor deposition", Thin Solid Films 303, p.66, 1997.

[10] D. M. Teter, J. Hemley, "Low compressibility carbon nitride", Science 271, p.53, 1996.

[11] D. He, F. Zhang, X. Zhang, R. Liu, Y. Xu and W. Wang, "Synthesis of  $C_3N_4$  crystals under high pressure and high temperature", Sci. in China, Vol.41, No.4, p.405, 1998.