

## 석영기판에 증착된 질화탄소막의 유전특성

하세근, 이지공, 이성필  
경남대학교 전기전자공학부

### Dielectric Characteristics of Carbon Nitride Films on Quartz Substrate

Se-Geun Ha, Ji-Gong Lee, and Sung Pil Lee  
Department of Electrical and Electronic Engineering, Kyungnam Univ.

#### Abstract

Carbon nitride(CN<sub>x</sub>) thin films were deposited on quartz substrates using reactive RF magnetron sputtering system at various deposition conditions and investigated dielectric characteristics. Samples for capacitance measurements were of the MIM(Metal-Insulator-Metal) type devices. Aluminum film electrodes were prepared by a vacuum thermal evaporation method before and after the deposition of carbon nitride films. Capacitances were measured by a FLUKE PM6306 RCL Meter at room temperature. Current-voltage(I-V) characteristics and resistivity were measured by a CATS CA-EDA semiconductor test and analyzer. The carbon nitride films showed  $\alpha$ -C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and  $\beta$ -C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> etc. peaks through Raman and FTIR. Observed surface of film and side structure using SEM(Scanning Electron Microscope), and measured thickness of film by  $\alpha$ -step. We can find that the dielectric constant was the lowest value in 50% nitrogen ratio and the resistivity was the highest value in 70% nitrogen ratio.

**Key Words** : Carbon nitride, Dielectric constant, Resistivity, Sputtering, FTIR, Raman

#### 1. 서 론

1989년 Liu와 Cohen으로부터  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>와 유사한 구조를 지닌  $\beta$ -C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>는 짧은 결합길이(1.47Å), bond ionicity(~7%)가 매우 낮아 체적강성률(bulk modulus)과 경도가 다이아몬드와 유사하거나 혹은 더 우수할 가능성이 있다고 예측되었다. 또한 이 물질은 질량밀도가 낮기 때문에 열전도도가 매우 우수하고 화학적으로 안정할 것으로 예상되었다 [1-2]. 뿐만 아니라 높은 에너지 밴드 갭과 강한 절연특성을 가질 수 있다[3]. 그 결정구조에 있어서도  $\alpha$ ,  $\beta$ , graphite, pseudocubic, zinc-blende, cubic-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 가 있으며, 이외에도 탄소와 질소의 함량비에 따라 복잡한 동소체를 가지고 있다고 보고되었다[4]. 질화탄소(CN<sub>x</sub>)는 가시광선 영역에서 투명하고, 높은 열전도도와 강한 공유결합에서 기인하는 화학적 불활성(inertness)과 고온에서의 열적

안정성을 가지는 재료로서, 특히 경도와 내마모성에 있어서 탁월한 특성은 공구강[5], 하드디스크[6]와 같은 고밀도 저장장치 및 기계적인 코팅으로 이용되는 등 많은 분야에서 산업적인 응용가능성을 제시하고 있다.

반도체 회로는 크게 도선과 이 도선들 사이의 절연체로 구성되어 있다. 기억용량이 크고 데이터 처리속도가 빠른 소자를 만들기 위해서는 전도도가 높은 도선과 유전상수(dielectric constant k) 값이 작은 절연체를 사용하여 칩 하나의 크기를 작게 만들어야 한다. 그러나 도선과 도선 사이의 간격이 좁아지면 절연막은 두 도선에 의해 일종의 캐패시턴스처럼 작용하여 전자의 흐름을 방해하고 전력의 소모를 증가시킨다. 따라서 보다 강력한 절연성을 가진 물질의 개발에 관해 관심이 집중되고 있다[7]. 본 논문은 높은 절연특성과 저유전을 특성을 보일 것으로 예상되는 질화탄소(CN<sub>x</sub>)의 전기

적 특성을 연구하였다.

## 2. 실험

본 연구에서는 질화탄소막을 형성하기 위하여 반응성 RF 마그네트론 스퍼터링 장치를 이용하였다. 특히 기존 스퍼터링 시스템은 기판만을 가열하였으나 본 시스템에서는 챔버 전체를 가열하여 챔버 내부에 균일한 온도를 유지할 수 있으며 기판 전역에 동일한 열 에너지를 공급할 수 있게 하였다. 전기적 특성을 조사하기 위해 석영 기판 위에 MIM(Metal-Insulator-Metal) 구조의 소자를 제작하고 제조조건에 따른 유전율 특성을 조사하였다.

질소농도에 따른  $CN_x$ 막의 전기적 특성을 보기 위해 석영기판을 준비하였다. 기판은 초음파 세척기를 이용하여 아세톤(5min) → 이소프로필 알코올(5min) → 탈 이온수 순서로 세척하였다. 기판은 타겟과 5 ~ 10 cm 사이에서 거리 조절이 가능하게 하였고, 챔버와 함께 접지가 되거나 따로 직류 바이어스 단자와 연결할 수 있도록 하였다.

타겟은 고순도(99.999 %)의 3 인치 그래파이트를 사용하였고, 반응성 가스와 스퍼터링 가스로 각각 99.999 %의 질소와 아르곤을 사용하였다. 그림 1은 본 실험에서 사용된 반응성 RF 마그네트론 스퍼터링 장치의 구조이다.

한편 반응실 내의 공기를 배출하기 위한 배기펌프는 기계식펌프와 확산펌프로 구성되어 원하는 압력을 유지할 수 있도록 하였으며, MFC를 통하여 내부 분위기가스를 조절하였다. 메인 밸브를 연 후 챔버 히터를 동작시켜 챔버 내 온도를 200 °C로 유지시켰다. 챔버 히터를 고 진공에서 동작시킨 것은 저 진공상태에서 남아있는 오염원이나 산소와의 반응을 줄이기 위해서이다. 특히 챔버 벽면의 온도를 100 °C 이상으로 유지함으로써 수분을 증발시켜  $CN_x$ 막 내부에서 불순물로 작용할 수 있는 수소의 유입을 최소화하였다. MFC를 통해 아르곤을 유입하고 플라즈마 방전 시에 셔터로 차단하여 약 5 분간 예비 스퍼터링을 실시하여 타겟 표면의 불순물을 제거하였다. 질화탄소막 증착시 스퍼터링 조건은 전력은 200W, 기판 바이어스는 -60 V, 내부온도는 200 °C 그리고 증착시간은 1시간으로 하였다.  $CN_x$ 막 증착이 완료된 시료들은 측정 조건에 알맞게 가공 변형하여 막의 특성을 분석하였다.

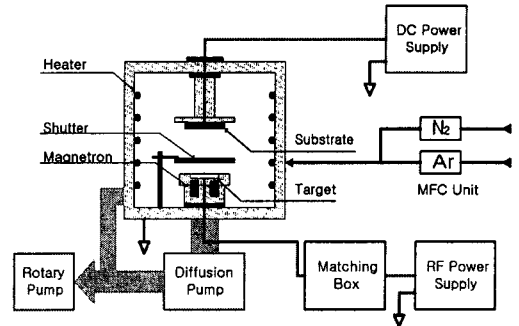


그림 1. Schematic diagram of reactive RF magnetron sputtering system.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 Raman 및 FTIR 분석

$CN_x$ 막의 결합 상태와 분자구조를 확인하기 위하여 푸리에 변환 적외선 분광기(Fourier Transform Infrared Spectrometer, FTIR)와 푸리에 변환 라만 분광기(FT Raman Spectrometer)를 사용하였다. 본 연구에서는 합성된 물질을 확인하기 위하여 참고문헌에 의해 계산된 데이터를 이용하였다[8].

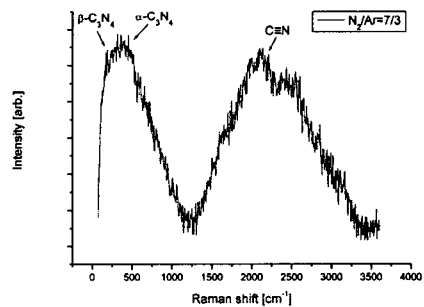


그림 2. Raman spectrum of carbon nitride film.

그림 2는 질화탄소( $CN_x$ )막의 Raman 스펙트럼이다. 212  $cm^{-1}$ 부근에서  $\beta-C_3N_4$ , 379  $cm^{-1}$  부근에서  $\alpha-C_3N_4$  피크가 발견되었다. 2200  $cm^{-1}$  부근의  $C\equiv N$  피크도 나타났다. 그림 3은 질화탄소( $CN_x$ )막의 FTIR 스펙트럼이다. 657  $cm^{-1}$ 과 1529  $cm^{-1}$  부근에서  $\beta-C_3N_4$ 에 해당하는, 753  $cm^{-1}$ , 882  $cm^{-1}$  과 1257  $cm^{-1}$ 부근에서  $\alpha-C_3N_4$  피크가 발견되었다. 그 외에도 2200  $cm^{-1}$  부근의  $C\equiv N$  진동모드, 2367  $cm^{-1}$  부근의 nitrile group 진동모드와 3300  $cm^{-1}$  부근의  $NH_2$ 와  $N-H$ 의 진동모드가 나타났다.

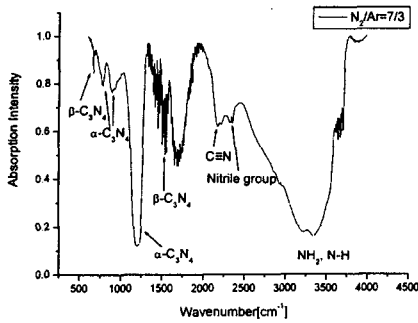


그림 3. FTIR spectrum of carbon nitride film.

### 3.2 SEM 표면분석 및 두께 측정

주사전자현미경(SEM)을 사용하여 막의 표면 및 측면 구조를 관찰하였다. 두께 측정을 위해서는 알파 스텝을 사용하였고, 이를 SEM 측면사진을 통해 계산된 두께와 비교 확인하였다. 그림 4는 석영 기판 위에 성장한 질화탄소막(CN<sub>x</sub>)의 SEM 사진이다. 표 1은 질소 가스의 비에 따른 막의 두께를 나타낸 것으로서 알파 스텝을 이용하여 측정하였다. 이는 SEM의 측면사진을 이용하여 계산한 값과 유사하게 나타났다.

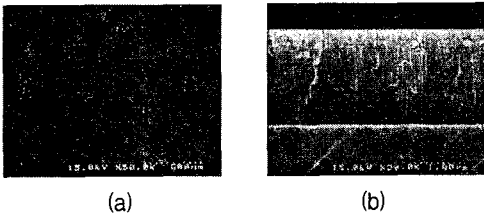


그림 4. Typical SEM micrograph of CN<sub>x</sub> film grown on quartz substrate : (a) surface of N<sub>2</sub>/Ar(7/3) ; (b) cross-section of N<sub>2</sub>/Ar(3/7).

표 1. The thickness profile of carbon nitride films as different N<sub>2</sub>/Ar ratio.

N <sub>2</sub> /Ar ratio	0/10	3/7	5/5	7/3	10/0
Thickness[ $\mu$ m]	0.5	1.28	1.56	2.11	2.36

### 3.3 질화탄소막의 전기적 특성

질화탄소막의 전기적 특성을 알아보기 위해 질소 농도에 따른 유전율 및 저항률을 측정하였다. 유전율 측정을 위해 MIM(Metal-Insulator-Metal) 구조로 소자를 제작하였다. 진공 열 증착 방법으로 알루미늄 하부 전극을 올린 후에 질화탄소막을 증착하고, 그 위에 알루미늄 상부 전극을 형성하였다. 상부전극의 직경은 6 mm로 적합한 마스크를 이용해 제작하였다. N<sub>2</sub>/Ar 비에 따라 5종류의 소자를 제작하여 실온에서 FLUKE PM6306 RCL Meter를 사용하여 유전율을 측정하였다.

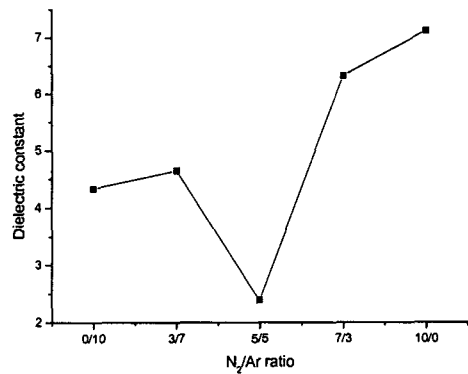


그림 5. Dielectric constant of carbon nitride film according to N<sub>2</sub>/Ar ratio (frequency : 1 MHz).

그림 5는 N<sub>2</sub>/Ar 비에 따라 질화탄소막의 유전율 측정 결과이다. N<sub>2</sub>/Ar 비가 5/5에서 가장 낮은 약 2.39의 유전상수가 구해졌으며, N<sub>2</sub>/Ar 비가 10/0인 경우 약 7.12의 유전상수를 얻을 수 있었다. 이로써 질화탄소막이 저유전체의 성질을 가지고 있음을 알 수 있다. 본 연구에서 증착된 질화탄소막은 SiO<sub>2</sub>의 유전율 3.9~4.2 보다 작은 값으로, VLSI와 ULSI 같은 고밀도 집적소자의 층간 절연막으로 응용될 수 있을 것으로 예상된다.

전류-전압 특성 및 저항률을 보기 위해 CATS CA-EDA 반도체 소자 분석기를 사용하였다. 0에서 12 V까지 초당 50 mV 증가시키면서 전류값을 측정하였다. 그림 6은 N<sub>2</sub>/Ar비에 따른 질화탄소막의 전류-전압 곡선을 나타낸 것이다. 질소의 비가 증가함에 따라 저항이 증가하다가 N<sub>2</sub>/Ar비가 10/0인 경우 다시 저항이 감소함을 알 수 있다. 그림 7

은  $N_2$ 의 비율에 대한 저항률을 조사하였다. 그림 7의 저항률은 그림 6의 전류-전압 곡선의 선형 부분으로부터 계산된 값이다. 저항률은 질소 비율이 70 % 까지 증가함에 따라  $2.4 \times 10^8$  부터  $4.46 \times 10^9 \Omega \text{cm}$  까지 증가하였다. 그러나 순수한 질소가스를 사용했을 때 저항률은  $2.4 \times 10^8 \Omega \text{cm}$ 로 감소하였다. 이는 질소가 양이 너무 많아 스퍼터링을 방해하여 질화탄소막의 형성을 저해하는 것으로 생각된다.

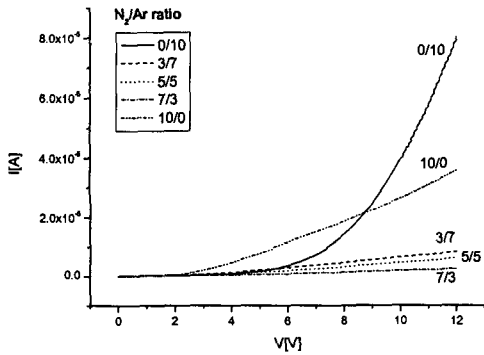


그림 6. Current-voltage curve of carbon nitride films to  $N_2/Ar$  ratio.

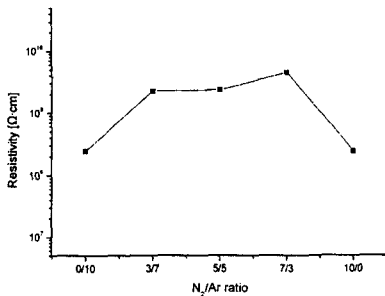


그림 7. Resistivities of carbon nitride films to  $N_2/Ar$  ratio.

#### 4. 결론

RF 반응성 마그네트론 스퍼터링 장치를 이용하여 질소와 아르곤의 비에 따라 질화탄소막을 성장하고 그 특성을 관찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Raman과 FT-IR 분석을 통해서 탄소와 질소가 화학적으로 결합함을 알 수 있었고  $\beta-C_3N_4$ 의

피크와  $\alpha-C_3N_4$ 의 적외선 흡수 파장대의 피크가 모두 나타났다.

2.  $N_2/Ar$  비가 증가할수록 질화탄소막의 증착률이 증가하였다.
3. 질화탄소막의 전기적인 특성은  $N_2/Ar$  비에 대해 영향을 미쳤다. 질소가스 비 50 %에서 가장 낮은 유전율을 보였고, 70 %에서 가장 높은 저항률을 보였다.
4. 질화탄소막은 높은 저항률과 낮은 유전율을 가져 반도체의 층간 절연막에 응용 가능하다는 것을 확인하였다.

#### 참고 문헌

- [1] Amy Y. Liu and Marvin L. Cohen, "Prediction of new low compressibility solids", *Science*, 245, pp. 841-842, 1989.
- [2] A. Y. Liu and M. L. Cohen, "Structural properties and electronic structure of low-compressibility materials:  $\beta-Si_3N_4$  and hypothetical  $\beta-C_3N_4$ ", *Phys. Rev. B* 41, 10727, 1990.
- [3] J. L. Corkill and M. L. Cohen, "Calculated quasiparticle band gap of  $\beta-C_3N_4$ ", *Physical Review B*, Vol. 48, No. 23, p. 17622, 1993.
- [4] David M. Teter and Russell J. Hemley, "Low-Compressibility Carbon Nitrides", *Science*, 271, 53, 1996.
- [5] 이성필, 강종봉, "반응성 스퍼터링으로 성장된 결정성 질화 탄소막의 기계적 특성", 전기전자재료학회 논문지, 제15권 2호, p. 147, 2002.
- [6] Pei Zou, M. Scherge, David N. Lambeth, "Quasi-Contact Tasting of Carbon Nitride Hard Disk Overcoats", *IEEE Transaction on Magnetics*, Vol. 31, No. 6, 1995.
- [7] Robert D. Miller, "In Search of Low-k Dielectrics", *Science*, 286, 421-423, 1999.
- [8] Y. Zhang, Y. Gu, "Fourier transform infrared and Raman spectroscopy studies on  $\alpha$ - and  $\beta-C_3N_4$  films", *Philosophical Magazine Letters*, Vol. 81, No. 7, pp. 505-510, 2001.