

논문 2000-9-3-14

페닝 소스 스퍼터링 장치를 이용한 결정성 질화탄소막의 성장 및 물리적 특성 이성필*, Shaestagir Chowdhury**

Growth and Physical Characteristics of Crystalline Carbon Nitride Films Using Penning-type Source Sputtering System

Sung Pil Lee*, Shaestagir Chowdhury**

요 약

타겟을 상하 2개 설치한 페닝소스 스퍼터링 장치를 구현하였다. 이 시스템을 이용하여 결정성 질화탄소막을 성장하고 그 물리적 특성을 조사하였다. RBS 측정을 통해 스퍼터링가스 중 Ar의 비율을 감소시키고 질소의 비율을 증가시키면 철의 스퍼터링이 감소되는 것을 알 수 있었다. 성장된 질화탄소막의 결정립 크기는 약 150Å에서 250Å의 분포를 이루고 있었다. 스퍼터링가스 중 질소의 분압이 증가할수록 증착율 및 성장된 질화탄소막 중 질소량은 증가하였다.

Abstract

Penning type sputtering system which has two opposed targets was implemented and the physical characteristics of the deposited carbon nitride films were investigated. When argon ratio was reduced and nitrogen ratio was increased in the sputtering gas mixture, Fe was less sputtered. The grain size of grown carbon nitride films was distributed from 150Å to 250Å. As nitrogen partial pressure increases, growth rate and nitrogen incorporation in the film increases.

1. 서 론

공유결합 상태의 β -C₃N₄는 β -Si₃N₄와 같은 구조를 가지면서 기계적인 경도나 열전도율은 다이아몬드와 비슷한 특성을 가지며 탄성계수도 매우 높은 값을 가지는 등 많은 장점을 가진 물질이라는 사실을 Liu와 Cohen^[1]이 이론적으로 발표한 이래 여러 학자들에 의해 질화탄소막을 성장시키기 위한 이론적 연구^[2]와 실험적 연구들^[3-9]이 지속적으로 진행되어왔다. 또한 질화탄소막을 실리콘표면에 성장시킬 때 실리콘질화막과는

달리 실리콘산화막 없이 성장이 가능하며, 인터페이스에 결합이 적다는 장점과 질소의 농도에 따라 유전 및 절연 특성이 바뀐다는 사실을 이용해 반도체재료로서의 이용도 적극 검토되고 있다. 질화탄소막의 증착방법은 주로 화학기상증착법(chemical vapour deposition)^[3], 이온 빔 증착법^[4] 및 물리기상증착법(physical vapour deposition)^[5-9] 등 대부분 기상증착법을 이용하고 있다.

그러나 지금까지 발표된 질화탄소막들은 대부분 비정질상태에서 부분적으로 결정화된 상태로 관찰되고 있다^[3-5]. 이는 질화탄소막이 경도는 강하면서도 탄성적인 성질을 가지는 fullerene-like 미세구조(3차원 공유결합 네트워크를 가지면서 기본 결정면이 굽은 상태로 서로 교차할 수 있는 구조)를 형성하고 있기 때문이다. 즉 질소가 6면체의 그래파이트형(graphitelike)결정면에

* 경남대학교 전기전자공학부(Div. of Electrical and Electronic Eng., Kyungnam Univ.)

** 오하이오 주립대학 재료공학과(Dept. of Materials Science and Eng., The Ohio State Univ.)

<접수일자 : 2000년 4월 11일>

결합되면서 sp^3 탄소면 사이에 가교결합되어 기본 결정면을 휘도록 만들어 5면체의 구조로 바뀌도록 한다. 이러한 결정면의 변화를 일으키기 위해서는 결합 시 높은 에너지를 요구하게 된다^[6]. 그러므로 양질의 질화탄소막을 형성하기 위해서는 질소가 탄소와 반응할 때 기관의 가열 또는 전·자기에너지 등 충분한 에너지를 제공하여야 한다.

반응성 스퍼터링 장치를 통한 연속적인 결정성 질화탄소막의 생성에는 반응성 질소의 높은 이온화 비(질소이온 대 질소의 비), 높은 질소 대 탄소 이온의 비, 높은 전자 충돌의 제거율, 낮은 증착 온도 등이 요구된다^[7]. 그러나 종래의 반응성 스퍼터링 장치에 따르면 반응실 내에 플라즈마를 생성하기 위한 자속밀도가 낮고, 타겟과 기관 사이의 자속밀도가 균일하지 않다. 그렇기 때문에 이 장치를 이용하여 질화탄소막을 형성할 때에는 기관상에 형성되는 질화탄소막의 증착율이 낮고, 형성된 질화탄소막도 대부분 비정질상태에서 부분적으로 결정화된 상태로 관찰되고 있으며, 탄소와 질소의 성분비도 명확하게 나타나고 있지 않다. 또한 기관 온도가 $500^{\circ}\text{C} \sim 600^{\circ}\text{C}$ 의 고온에서 질화탄소막이 형성되므로^[4, 8] 기관 및 반응성 스퍼터링 장치의 열성이 문제가 되고, 비정질 매트릭스에서 고립된 결정만 나타나기 때문에 결정의 연속성이 떨어지는 문제점 등 증착에 많은 어려움을 가지고 있다.

본 연구에서는 기존의 방법과는 달리 타겟을 상하 2개 설치하여 탄소의 스퍼터링 시 질소와 높은 반응에너지를 제공할 수 있는 이중 타겟 스퍼터링 시스템을 구현하였다. 이 시스템을 이용하여 결정성 질화탄소막을 성장하였고, RBS(Rutherford backscattering spectroscopy), X선 회절(X-ray diffraction), TEM(transmission electron microscopy) 등으로 물리적 특성을 조사하였다.

2. 실험

질화탄소막은 기존의 스퍼터링 장치와는 다른 페닝형 상하 2개의 타겟을 사용한 DC 반응성 스퍼터링 장치를 이용하여 증착하였다^[10]. 그림 1은 제작된 이중 타겟 반응성 스퍼터링 장치의 개략도를 나타낸 것이다. 평행하게 설치된 타겟은 상하로 움직일 수 있도록 구성하여 타겟 사이의 거리를 조절할 수 있도록 하였고, 자속밀도는 각각의 타겟을 지지하는 타겟 홀더 내부에

있는 자석의 수와 그 사이의 간격을 변화시킴으로써 조절할 수 있도록 하였다. 기관은 타겟의 중심축과 평행한 기관 홀더에 장착시킬 수 있도록 하였고, 타겟의 중심축과 기관 사이의 거리를 조절할 수 있도록 하였다. 한편 반응실 내의 공기를 배출하기 위한 배기펌프는 기계식펌프와 확산펌프로 구성되어 원하는 압력을 유지할 수 있도록 하였으며, MFC를 통하여 내부 분위기 기가스를 조절하였다.

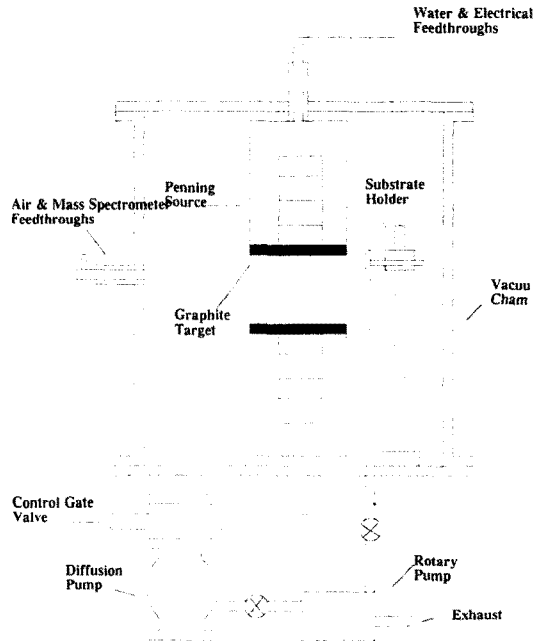


그림 1. 페닝형 이중 타겟 스퍼터링 장치의 개략도
Fig. 1. Schematic diagram of Penning type sputtering system with two opposed targets.

사용된 Nd-Fe-B 마그네트는 타겟과 타겟 사이 영역(intertarget region)에서 매우 강한 자속밀도를 형성할 수 있으므로 이 영역에서는 이온화된 강한 플라즈마를 기관에 제공할 수 있다. 타겟간의 간격은 10 cm로 하였고 기관은 타겟과 타겟의 중심축과 12 cm 떨어진 지점에 평행하게 설치하였다. 타겟은 지름 4 인치의 순도 99.95% 그래파이트를 사용하였고, 스퍼터링 가스는 순도 99.999%의 질소가스를 사용하였다. 증착시 압력은 10^{-3} mbar로 유지하였고, 스퍼터링 전력은 약 13 W/cm^2 였다. 기관은 p형 (100) 방향의 실리콘 웨이퍼를 사용하였고, 증착전 -450 V의 바이어스와 2×10^{-4} mbar의 압력 하에서 Ar으로 전처리하였다.

3. 결과 및 고찰

박막표면의 성분 분석을 위해서는 RBS가 사용되어진다. 이때 실리콘 질화막과 같은 비교적 무거운 물질 내에 존재하는 탄소나 질소는 RBS로 5%이하의 오차 내에서 측정하는 것은 매우 어려운 반면 질화탄소막과 같은 비교적 가벼운 물질 내에서는 중원소에 의해 나타나는 바탕 피이크가 거의 나타나지 않기 때문에 좋은 결과를 얻을 수 있다. 그림 2와 3은 최대 2 MeV Van de Graff 가속기를 가지고 IBM구조로 설계된 line-4 middle RBS로 분석한 질화탄소막의 스펙트럼을 나타낸 것이다. 빔은 1.5 MeV의 에너지를 가진 He^+ 을 사용하였고, 스퀘터링 각도는 IBM 구조 내에서 160° 까지 스캐닝하였다. 검출기는 빔과 수평면을 유지하였고, 에너지 오차는 $\pm 0.1\%$ 를 넘지 않도록 하였다.

그림 2는 스퍼터링가스를 10% Ar/90% N_2 로 하여 증착된 질화탄소막(시료번호 3)의 RBS분석 결과이다. 탄소성분은 55.1 at.%, 질소성분은 42.1 at.%, 및 Fe가 2.8 at.%로 각각 나타났다. 소량의 Fe 피이크가 나타나는 것은 챔버 내의 철성분이 일부 스퍼터링되었기 때문이다. 이러한 오염은 챔버의 스크류 윗부분을 접지함으로써 해결할 수 있었다.

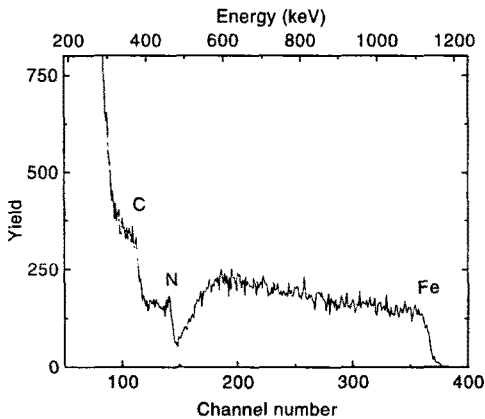


그림 2. 1.5 MeV He^+ 이온을 입사한 42.1 at.% 질화탄소막의 RBS 결과. 기판은 Si(100)를 사용하였고, 접지하지 않았음.

Fig. 2. The RBS spectrum of 1.5 MeV He^+ ions incident on Carbon Nitride film containing 42.1 at% N deposited on Si(100) wafer using no ground shield.

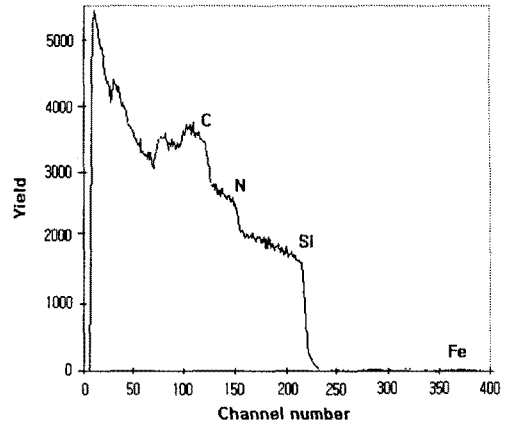


그림 3. 1.5 MeV He^+ 이온을 입사한 36.3 at.% 질화탄소막의 RBS 결과. 기판은 Si(100)를 사용하였고, 접지하였음.

Fig. 3. The RBS spectrum of 1.5 MeV He^+ ions incident on Carbon Nitride film containing 36.3 at% N deposited on Si(100) wafer using ground shield.

그림 3은 접지된 챔버를 이용하여 50%의 질소가스 분위기에서 증착된 질소성분 약 36.3 at.% 질화탄소막(시료번호 2)의 RBS 스펙트럼이다. Fe에 의한 오염이 3.5 at.% 이하로 감소하였음을 알 수 있다. 표 1은 스퍼터링가스의 비율을 달리하여 증착한 각각의 시료에 대한 RBS 분석 결과를 정리한 것이다. 시료번호 1에서와 같이 100% Ar 가스분위기에서 증착된 막에서는 많은 양의 Fe 성분이 나타났다. 이는 Ar의 스퍼터링수율(원자 대 이온의 비)이 그래파이트보다는 Fe에서 높기 때문이다. 이것은 그래파이트가 스퍼터링으로 증착하기에는 적당하지 못한 물질임을 알려주는 것이며, 지금까지의 기존 스퍼터링 시스템에서 질화탄소막이 잘 증착되지 못한 이유이기도 하다. 즉 200 eV의 에너지를 가진 Ar이온의 스퍼터링수율은 Fe에서는 0.5, 그래파이트에서는 0.05 이하로 나타난다. 표 1에서 나타난 바와 같이 스퍼터링가스를 100% Ar으로 사용한 경우 Ar이 벌크에 트랩되어 증착된 박막에서 약간의 Ar피이크도 나타났다. 이 경우 최적 입사각의 범위도 0에서 50도까지 증가하였다. 그러나 증착된 모든 시료에서 산소성분은 관찰되지 않았다. 그러므로 스퍼터링가스의 혼합에서 Ar의 비율을 감소시키고 질소의 비율을 증가시키면 Fe의 스퍼터링이 감소되는 것을 알 수 있다.

표 1. 라더포드 역산란 분광법에 의한 질화탄소막의 성분 분석

Table 1. Elemental analysis of Carbon Nitride films by RBS

Sample No	Incident angle(θ)	%N ₂ gas used	C	N	O	Ar	Fe
1	0 - 50	0	82.9	0	0	3.8	13.3
2	0	50	60.2	36.3	0	0	3.5
3	0 - 38	90	55.1	42.1	0	0	2.8
4	0 - 40	100	65.3	32.5	0	0	2.2

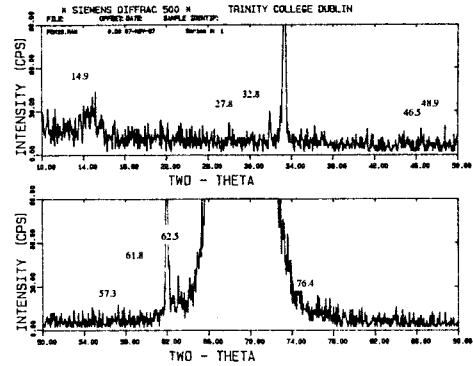


그림 4. Si(100) 기판 위에 증착된 결정성 베타-질화탄소막의 X선 회절패턴

Fig. 4. X-ray diffraction pattern of the crystalline β -C₃N₄ phases deposited on Si(100) substrate.

표 2. Si(100)웨이퍼 위에 증착된 질화탄소막(시료번호 3과 4)의 결정상 XRD 결과와 계산된 β -C₃N₄ 분말의 회절 패턴. S, m, w는 회절강도가 강함, 중간 및 약함을 나타내며, 결정면간 거리 d의 단위는 Å이다.

Table 2. XRD data of crystalline phase of carbon nitride film(Sample 3 and 4) on Si(100) wafer with the calculated β -C₃N₄ powder-diffraction pattern. S, m, w represent strong, medium and weak diffraction intensities. The unit of inter-planer spacing "d" is in Å.

X-ray diffraction from sample No 3			X-ray diffraction from sample No 4			Calculated values		
2 θ	d	Intensity	2 θ	d	Intensity	d	(hkl)	Intensity
14.9	5.95	s	14.9	5.95	s	5.54	100	m
						3.2	110	m
27.8	3.21	m	27.8	3.21	m	2.77	200	s
32.8	2.73	m	32.8	2.73	m	2.24	101	s
						2.095	210	m
						1.945	111	m
			46.5	1.95	m	1.85	300	m
48.9	1.86	m	48.9	1.86	m	1.59	211	w
57.3	1.6	m	57.3	1.6	m	1.54	310	w
61.8	1.51	m	61.8	1.51	m	1.48	301	w
62.5	1.48	m	62.5	1.48	m	1.35	221	w
70.8	1.33	w	70.8	1.33	w	1.28	320	w
76.4	1.25	m	76.4	1.25	m	1.23	212	m
						1.13	321	w
						1.125	202	w

증착된 β - C_3N_4 의 결정면간 거리와 결정화를 조사하기 위해 X선 회절 분석을 하였다. 그림 4는 32.5 at.%의 질소성분을 가진 질화탄소막(시료번호 4)의 XRD 패턴을 나타낸 것이다. 기판을 실리콘 웨이퍼로 사용하였기 때문에 기판의 회절패턴이 크게 나타났으며, 입사된 X선이 비정질과 결정질로부터 같이 반사되기 때문에 결정화 패턴의 피이크 강도가 약하게 관찰되었다. 이것은 X선 회절 시 탄소와 질소의 원자 스퀘터링 팩터가 낮기 때문이다. 표 2는 시료번호 3으로 관찰된 회절패턴 및 시료번호 4로 관찰된 회절패턴을 질화탄소 분말의 계산된 회절패턴과 비교하여 정리한 것이다. 스퍼터링가스를 100% 질소로 하여 증착된 β - C_3N_4 막의 (111) 피이크가 스퍼터링가스를 10% Ar/90% N_2 로 하여 증착된 막에서는 질소의 함유량이 높음에도 불구하고 나타나지 않는 것을 알 수 있다. 이는 Ar^+ 이온의 운동량이 N_2^+ 이온이나 N^+ 이온보다 높기 때문에 증가된 과잉 운동량이 성장된 막으로 전달되어 결정화를 방해하는 것으로 추정된다. 이에 관한 연구는 앞으로 He를 스퍼터링가스로 사용하여 막의 성장에 관한 연구를 한다면 해명될 것으로 사료된다.

스퍼터링 가스로 100%의 질소를 사용한 질화탄소막을 TEM으로 분석하였다. 5분 동안 증착하여 제조된 박막은 약 $0.3 \mu m$ 의 두께를 가졌다. 표면에 존재하는 분순물을 제거하기 위하여 증착 후 $270^\circ C$ 에서 1분동안 초기스퍼터링으로 표면처리 후 분석하였다. TEM 시료는 표준 연마와 밀링기술을 이용하여 준비하였다. 초기 시료는 기계적 연마법으로 약 $200 \mu m$ 의 두께로 연마한 다음 초음파 절단법으로 직경 3 mm의 디스크 형태로 준비하였다. 그후 실리콘 쪽을 약 $15 \mu m$ 반원형으로 연마한 다음 이온밀링법으로 가공하였다. 사용된 TEM장비는 100 kV에서 동작하는 Phillips 400T microscope였다. 그림 5의 (a), (b) 및 (c)는 구조가 다른 질화탄소막으로부터 얻어진 밝은 상(bright field image)들을 각각 나타내고 있다. 질화탄소막이 비정질에서 결정화로 변화하는 상변화를 관찰하기 위하여 경계부분을 관찰하였다. 그림 5(a)는 비정질에서 결정으로 상변화가 일어나는 국소부위의 밝은 TEM 상이다. 그림에서 밝은 부분은 비정질영역이고 어두운 영역은 결정화영역이다. 비정질영역과 결정영역이 확연히 구분되어 나타나고 있다. 그림 5(b)는 비정질 영역을 찍은 사진이다. 넓은 범위에 걸쳐 결정화가 이루어지지 않았음을 알 수 있다. 또한 그림 5(c)는 결정화영역을 확대

한 사진이다. 결정립의 크기는 약 150Å에서 250Å의 분포를 이루고 있으며, 윗부분으로 가면서 결정이 성장되는 모습을 볼 수 있다. 그림 5(d)는 결정화영역 전자회절 패턴이다. 결정화 매체(crystalline media)로부터 회절된 상이 분명한 원형을 이루고 있음을 알 수 있고 이 원형지수는 TEM 회절을 통해 얻어진 결정면간 간격과 계산된 결정면간 간격을 비교한 표 3에서 전형적인 β - C_3N_4 의 지수와 잘 일치하고 있다.

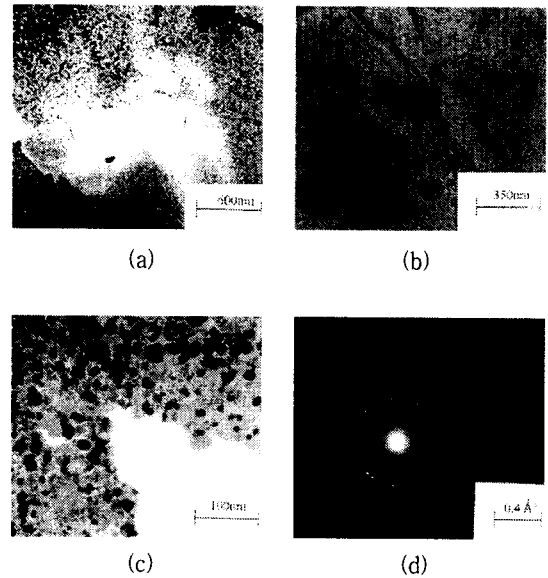


그림 5. 질화탄소막의 TEM 사진 (a) 비정질에서 결정상으로 변화하는 밝은 상, (b) 비정질 영역의 밝은 상, (c) 결정 영역의 밝은 상 및 (d) 결정 영역의 선택된 회절 패턴.

Fig. 5. TEM photographs of carbon nitride films (a) Bright field image of the spatial transition from amorphous to crystalline phases, (b) Bright field image of an amorphous region (c) Bright field image of a crystalline region and (d) Selected area diffraction from a crystalline region.

질화탄소막을 성장하는 동안 막 형성에 기여하는 질소의 양은 성장 표면에서 질소 해리(dissociation rate), 휘발성 질소 혹은 CN 분자의 탈착율(desorption rate) 등에 의해 결정되는 질소의 유효 부착계수(effective N-sticking coefficient)에 의존한다.

표 3. 실험적으로 얻어진 베타-질화탄소막의 결정면간 간격과 계산된 결정면간 간격의 비교

Table 3. Comparison between the interplanar spacing obtained experimentally and obtained by calculation from β -C₃N₄.

Diffraction from TEM		Calculated values		
d(Å)	d/d _{max}	calculated d	(hkl)	d/d _{max}
5.2 ± 0.15	1.0	5.54	100	1.0
3.1 ± 0.15	0.60	3.2	110	0.58
2.6 ± 0.15	0.50	2.77	200	0.50
2.2 ± 0.1	0.42	2.24	101	0.40
		2.095	210	0.38
1.8 ± 0.1	0.34	1.945	111	0.35
1.7 ± 0.1	0.32	1.85	300	0.33
1.5 ± 0.5	0.29	1.59	211	0.29
		1.54	310	0.28
1.4 ± 0.1	0.27	1.48	301	0.27
1.3 ± 0.05	0.25	1.35	221	0.24
1.25 ± 0.05	0.24	1.28	320	0.23
1.21 ± 0.05	0.23	1.23	212	0.22
1.15 ± 0.05	0.22	1.13	321	0.20
1.12 ± 0.05	0.22	1.125	202	0.20

질소의 분압과 증착율 및 질소의 분압과 성장된 막 중 질소량의 관계를 얻기 위해서 Ar/N₂ 혼합가스의 비율 변화시키면서 증착율 및 성장된 막의 질소량을 측정하였다. 그림 6은 기판의 바이어스를 -50 V로 고정하고, 압력을 1×10⁻³ mbar로 유지했을 때 질소의 분압과 증착율의 관계를 나타내고 있다. 일반적으로 스퍼터링 혼합가스 중 아르곤의 비율 높이면 스퍼터링 수율의 증가에 따라 타겟으로부터 그래파이트의 스퍼터링율이 높아질 것으로 예상되어진다. 즉 Ar/N₂ 혼합가스 중 질소가스비가 증가함에 따라 증착율이 감소될 것으로 기대된다. 그러나 Zheng 등^[11]은 질화탄소막의 성장 시 막의 질소량이 일정한 상태에서 질소의 분압이 증가하면 성장된 질화탄소막의 질소량은 일정하지만 막의 성장률은 증가한다고 보고하고 있다. 그들의 결과에 따르면 낮은 압력 하에서는 스퍼터링 탄소원자의 약 80%가 기판에 도달하기 전에는 질소분자와 충돌이 일어나지 않아 낮은 증착율을 가진 탄소과잉 질화탄소막(carbon rich carbon nitride)이 생기는 반면, 높은 압력

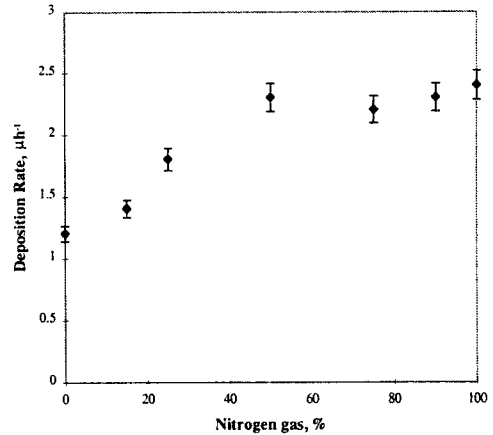


그림 6. 질소 분압 대 증착율(기판 바이어스는 -50 V, 압력은 1×10³ mbar로 유지).

Fig. 6. Deposition rate as a function of Nitrogen gas (%), keeping substrate negative bias constant at 50 V. The working pressure is maintained at 1x10³ mbar.

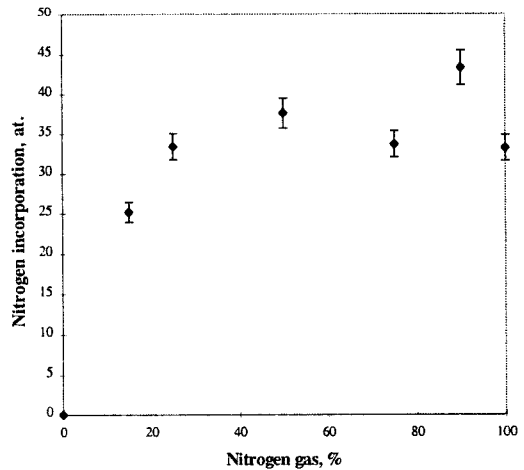


그림 7. 질소 분압 대 질화탄소막의 질소함유량(기판 바이어스는 -50V, 압력은 1×10³ mbar로 유지).

Fig. 7. Nitrogen incorporation (at.%) as a function of Nitrogen gas (%), keeping substrate negative bias constant at 50V. The working pressure is maintained at 1x10³ mbar.

에서는 80% 이상의 탄소원자가 기판에 도달하기 전에 질소원자와 충돌하여 낮은 에너지를 가지게 되고 따라

서 화학정량적인 질화탄소막의 성장율이 증가한다는 것이다. 이러한 결과는 천이금속 질화막의 반응성 스퍼터링 시 나타나는 현상과 상반된 결과를 보인다. 예를 들면 반응성 스퍼터링에 의한 TiN의 성장율은 TiN의 물리적 스퍼터링 수율이 순수 Ti 보다 낮기 때문에 질소의 분압이 증가할수록 감소하는 결과를 나타낸다^[11].

그림 6에서 질소가스량(%)의 증가에 따라 질화탄소막의 증착율도 증가하는 것을 볼 수 있다. 이것은 Ar이 타겟에 직접적으로 미치는 스퍼터링 효과보다는 기판영향 때문인 것으로 해석할 수 있다. 에너지를 가진 Ar(energetic Ar)과 중성 Ar(neutral Ar) 공히 막의 표면성장 시 질소의 운송자 역할을 하기 때문인 것으로 생각된다^[11]. 만약 혼합가스 중 Ar의 양이 증가하면 질소를 충분히 전달하지 못하고 증착율은 떨어질 것이다. 이러한 현상은 질화탄소막의 질소 함유량과도 관계가 있다.

그림 7은 기판의 바이어스를 -50 V로 고정하고, 압력을 1×10^{-3} mbar로 유지했을 때 Ar/N₂ 혼합가스 중 질소량의 변화에 따른 성장된 질화탄소막의 질소 함유량에 관한 그림이다. Zheng 등^[11]의 실험결과와는 달리 Ar/N₂ 혼합가스 중 질소의 양이 증가함에 따라 성장된 질화탄소막의 질소 함유량이 증가하는 것을 알 수 있다. 이러한 현상은 2가지 이론으로 설명할 수 있다. 첫째는 질소의 분압이 증가함에 따라 타겟 표면에서 정상상태의 질소농도가 증가하고 타겟표면에 화학적으로 형성된 C-N종의 탁탈율이 증가하여 기판의 질소비를 높이게 될 것이다. 둘째는 전술한 바와 같이 에너지를 가진 Ar과 중성 Ar이 질소종(nitrogen species)의 이동도를 향상시키고 성장표면의 질소 부착율(sticking coefficient)을 증가시키게 된다는 것이다. 또한 본 실험에서는 2개의 타겟을 사용한 DC 반응성 스퍼터링 장치를 이용했기 때문에 활성영역 내의 자속밀도가 높고 이로 인해 스퍼터링가스의 에너지가 증가한다. 그림 7에서 RBS의 측정 결과 최대의 질소비(약 42.1 at%)를 얻은 조건은 Ar이 10%이고 질소가 90%일 때인 것을 알 수 있다. 만약 Ar의 비가 더욱 증가하면 스퍼터링된 탄소가 이온화된 질소종보다 많아 증착된 막에는 질소의 양이 적어지며, 또한 에너지를 가진 Ar이 성장된 막의 표면에 있는 질소도 일부 스퍼터링할 수 있기 때문에 성장된 질화탄소막 중 질소 함유량이 감소하는 것으로 생각할 수 있다. 만약 질소가 100%인 경우에는 Ar에 의한 질소종의 이동도 증가 효과가 없어지기 때문에 다시 질소량이 감소하고 있는 것을 알 수 있는데

이에 관한 실험은 질소와 아르곤의 비를 세분하여 보강될 것이다.

4. 결 론

기존의 방법과는 달리 타겟을 상하 2개 설치하여 탄소의 스퍼터링 시 질소와 높은 반응에너지를 제공할 수 있는 이중 타겟 스퍼터링 시스템을 구현하고, 결정화된 질화탄소막을 성장하여 그 물리적 특성을 조사한 결과 아래와 같은 결론을 얻었다.

(1) 본 장치를 이용하여 양질의 질화탄소막을 성장시켰으며, RBS 분석 결과 스퍼터링 장치를 이용하여 질화탄소막을 성장시킬 때 스퍼터링가스 중 Ar의 비율을 감소시키고 질소의 비율을 증가시키면 철의 스퍼터링이 감소됨을 알 수 있었다.

(2) X선 회절 분석에서 스퍼터링가스를 100% 질소로 하여 증착된 β -C₃N₄막에서는 질소의 함유량이 높음에도 불구하고 Ar⁺ 이온의 운동량이 N₂⁺이온이나 N⁺이온보다 높기 때문에 증가된 과잉 운동량이 성장된 막으로 전달되어 결정화를 방해하여 스퍼터링가스를 10% Ar/90% N₂로 하여 증착된 막에서는 나타났던 (111) 피크가 나타나지 않았다.

(3) 결정화된 영역의 결정립의 크기는 약 150Å에서 250Å의 분포를 이루고 있었으며, 전자회절 패턴으로 관찰된 지수는 전형적인 β -C₃N₄의 지수와 잘 일치하였다.

(4) 스퍼터링가스 중 질소의 분압이 증가할수록 증착율 및 성장된 질화탄소막의 질소 함유량은 증가하였다.

감사의 글

이 논문은 1999년도 경남대학교 교수연구년제 지원에 의하여 써여진 것임.

참 고 문 헌

- [1] A. Y. Liu and M. L. Cohen, "Prediction of New Low Compressibility Solids," *Science*, 245, pp. 841-842, 1989.
- [2] Y. Guo and W. A. Goddard III, "Is carbon nitride harder than diamond? No, but its girth

- increases when stretched(negative Poisson ratio)," *Chemical Physics letters*, 237, pp. 72-76, 1995.
- [3] S. Matsumoto, K. K. Chattopadhyay, M. Mieno and T. Ando, "An attempt to prepare carbon nitride by thermal plasma chemical vapor deposition from graphite and nitrogen," *J. Mater. Res.*, 13(1), pp. 180-186, 1998.
- [4] K. J. Boyd, D. Marton, S. S. Todorov, A. H. Al-Bayati, J. Kulik, R. A. Zuhr and J. W. Rabalais, "Formation of C-N thin film by ion beam deposition," *J. Vac. Sci. Technol. A*, 13(4), pp. 2110-2122, 1995.
- [5] W. Kulisch, M. P. Delplancke-Ogletree, J. Bulir, M. Jelinek, K. Jurek, J. Zemek and J. Klimovic, "Characterization of magnetron sputtered carbon nitride films," *Diamond and Related Materials*, 8, pp. 1039-1045, 1999.
- [6] N. Hellgren, M. P. Johansson, E. Broitman, L. Hultman and J-E. Sundgren, "Role of nitrogen in the formation of hard and elastic CN_x thin films by reactive magnetron sputtering," *Phys. Rev.*, 59(7), pp. 5162-5169, 1999.
- [7] A. K. M. S. Chowdhury, D. C. Cameron and M. S. J. Hashmi, "Vibrational properties of carbon nitride films by Raman spectroscopy," *Thin Solid Films*, 332, pp. 62-68, 1998.
- [8] H. Sjoström, W. Lanford, B. Hjørvarson, K. Xing and J-H. Sundgren, "Growth of CN_xH_y films by reactive magnetron sputtering of carbon in Ar/ NH_3 discharges," *J. Mater. Res.*, 11(4), pp. 981-988, 1996.
- [9] D. Li, S. Lopez, Y. W. Chung, M. S. Wong and W. D. Sproul, "Ionized magnetron sputter deposition of amorphous carbon nitride thin film," *J. Vac. Sci. Technol. A*, 13(3), pp. 1063-1066, 1995.
- [10] M. J. Murphy, J. Monagan, M. Tyrrell, R. Walsh, D. C. Cameron, A. K. M. S. Chowdhury, M. Monclus and M. S. J. Hashmi, "Penning type magnetron sputtering source and its use in the production of carbon nitride coatings," *J. Vac. Sci. Technol. A*17(1), pp. 62-69, 1999.
- [11] W. Zheng, T. Ding, I. Ivanov, J. E. Sundgren, *J. Mater. Sci. Technol.*, 13, p. 154-158, 1997.

 著 者 紹 介

이 성 필

『센서학회지 제8권 제6호』 논문99-8-6-02 p.434 참조
(현) 경남대학교 전기전자공학부 부교수

Shaestagir Chowdhury

『센서학회지 제8권 제6호』 논문99-8-6-02 p. 434참조
(현) 오하이오 주립대학 박사후 과정