

논문 16-7-15

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

Formation of Dielectric Carbon Nitride Thin Films using a Pulsed Laser Ablation Combined with High Voltage Discharge Plasma

김종일
(Jong-Il Kim)

Abstract

The dielectric carbon nitride thin films were deposited onto Si(100) substrate using a pulsed laser ablation of pure graphite target combined with a high voltage discharge plasma in the presence of a N_2 reactive gas. We calculated dielectric constant, ϵ_s , with a capacitance Schering bridge method. We investigated 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 increased 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 confirmed by x-ray diffraction data.

Key Words : High voltage discharge plasma, Dielectric carbon nitride thin film,
Infrared spectroscopy(IR), X-ray diffraction(XRD)

1. 서론

최근, 많은 연구자들에 의해 기계적 특성으로 초고강도이고, 전기적 특성으로 고유전율(고저항)이며, 광학적 투과성과 열전도성이 대단히 우수한 것으로 알려진 질화탄소(α - C_3N_4 또는 β - C_3N_4) 박막의 합성에 대한 연구가 행하여지고 있다. 상기와 같은 우수한 특성을 가진 질화탄소 박막은 반도체 소자나 가공용 공구의 표면 하드 코팅이나 광학 윈도우 등으로 응용 할수 있다. 그러나, 아직까지 상기와 같은 특성을 평가 할수 있는 충분한 크기

의 벌크 질화탄소 합성의 보고는 한 개 구름[1]에 불과하며, 효과적인 평가방법에 대한 연구 또한 미미한 실정이다.

질화탄소 박막의 합성방법은 레이저 애블레이션과 이온 빔의 혼합법[1-4], 스퍼터링 방법[5, 6], 플라즈마 화학 기상 증착법(CVD)[7, 8]에 의한 것으로 크게 분류할 수 있다. 현재까지 거의 모든 연구자들은 비정질 상태의 질화탄소를 합성하는데 머물러 있으며[6], 몇 그룹만이 비정질 상태에 모자이크 식으로 알알이 들어 박힌 나노 크기의 결정질 질화탄소의 합성에 성공 하였음을 학계에 보고하고 있다[1-4, 7, 8].

본 연구에서는 펄스 레이저 애블레이션이 결합된 고전압 방전 플라즈마 장치를 이용해 결정질 질화탄소(β - C_3N_4) 상이 존재하는 박막을 합성하였고, 그의 유전율(ϵ_s)을 Schering 브릿지법을 이

한국기술교육대학교 정보기술공학부 연구교수
(충남 천안시 병천면 가천리 307,
Fax: 041-564-3261
Corresponding Author : kim_jongil@hotmail.com)
2003년 5월 21일 접수, 2003년 6월 2일 1차 심사완료,
2003년 6월 10일 최종 심사완료

용하여 측정 계산하였다. 박막 합성시 고전압 방전 플라즈마만을 가동시켜 합성한 샘플의 유전율을 상기의 것과 비교하여 레이저를 결합하여 박막을 형성시킬 때 유전율에 미치는 영향에 대해 연구하였으며, 또 플라즈마 발생원인 고전압을 1.5~5.0 kV까지 변화 시키면서 얻은 샘플의 유전율도 비교 검토 하였다. 합성한 질화탄소 박막의 그 밖의 특성해석은 Auger 전자 분광법(AES), X선 광전자 분광법(XPS), 적외선 분광법(IR), X선 회절(XRD)을 이용해 분석 하였다.

2. 실험

2.1 박막 증착방법

결정질 질화탄소 박막의 증착은 그래파이트 타겟에 레이저를 조사 해 생긴 에블레이션 불꽃을 고순도 그래파이트 전극간의 고전압 방전 질소 플라즈마 영역에서 동시에 혼합 되도록 설계된 레이저 방전 플라즈마(레이즈마) 장치를 이용해 합성 하였다[1-3]. 박막을 증착하는 동안 플라즈마 영역에 자장을 걸어 플라즈마 밀도를 증대시켜 증착 속도의 향상을 시도하였다[1-3]. 고순도 질소 가스로 채워진 진공챔버 내에 약 40 mm 간격의 두 그래파이트 전극 사이에 고전압을 인가함과 동시에 Nd:YAG 레이저(파장 532 nm, 피크 에너지 5 mJ, 반복주파수 1 Hz)를 타겟에 조사했다. 진공챔버는 4×10^{-5} [Torr]로 4시간 정도 로타리 펌프로 뽑아낸 다음 순수 질소(99.999%)로 0.7 [Torr]의 압력을 계속 유지하면서 증착하였다. 질화탄소의 증착은 0.1 mm인 Si(100) 목적물 위에 2시간 동안 증착 하였으며, 증착된 Si(100) 목적물 표면 세척은 아세톤으로 약 30 분 동안 초음파로 세척했다. 합

성하는 동안 목적물 Si(100)의 표면 온도는 약 150 °C 정도였다.

2.2 박막 특성 분석방법

합성된 샘플의 결정질 구조 연구는 40 kV, 200 mA에서 파장 $\lambda=1.540562$ nm(Cu-K α)인 ARON-2 X선 회절 장비를 사용하여 2θ 가 10° 에서 88° 범위의 피크들을 측정하였다. 박막 두께 측정과 질소 함유량 성분 분석은 PHI5400 (Perkin Elmer) ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) 장비를 이용 박막의 덤프 프로파일링과 XPS 스펙트럼을 레코드 해 가우스 커브로 분해해서 각각 결합 에너지 피크에 대응하는 결합 구조를 분석하였다[3]. ESCA 장비의 광전자 피크들의 결합에너지 값의 측정 정밀도는 ± 0.15 eV 였다. 측정전의 샘플 표면의 오염물질 제거를 위한 스퍼터링에 의한 에칭은 ESCA 시스템에 부착된 2.5 kV Ar $^{+}$ 이온 건으로 수 마이크로 미터 에칭 한후 데이터를 기록 측정했다. 또 전자 빔 전압 3 kV, 빔 전류 5-10 mA인 JEOL JAMP-10 Auger 전자 분광기(AES)를 이용하여 샘플 내에 질소함유량을 측정하여 XPS의 값과 비교하였다. Auger 분광기로 측정된 C_{KLL}(271.9 eV)와 N_{KLL}(385.9 eV)의 피크 강도로부터 다음의 방정식을 이용하여 질소 함유량을 계산하였다.

$$\%N = \frac{I_N/S_N}{I_N/S_N + I_C/S_C} \times 100(\%) \quad (1)$$

여기서 I_N, I_C는 각각 탄소와 질소의 피크 강도이고, S_N, S_C는 장비의 감도 팩터이다.

2.3 커패시터 제조와 유전율 측정방법

그림 1과 같은 커패시터의 제조는 2.1절과 같이 증착한 박막의 앞면(질화탄소 박막층이 있는 면)과 뒷면에 똑같은 방법으로 2시간 동안 평행판용 알루미늄을 제차 증착하였다. 알루미늄 타겟에 레이저를 조사 해 생긴 에블레이션 불꽃을 알루미늄 전극간의 고전압 방전 수소 플라즈마 영역에서 동시에 혼합 되도록 하여 컨덴서의 평행판 역할을 하는 알루미늄 층을 샌드위치 모양으로 증착하였다. 진공챔버를 로타리 펌프로 뽑아 낸 다음 수소 가스로 0.7 [Torr]의 압력을 계속 유지하면서 2 kV에서 증착하였다.

정전용량의 측정은 그림 2와 같이 Schering 브릿지법을 이용하여 평형을 이룰 때의 C₁을

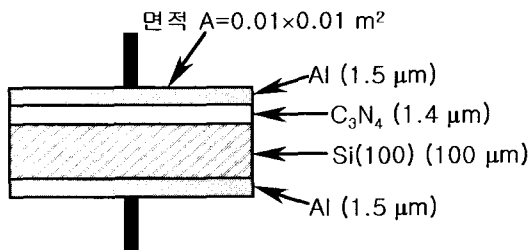


그림 1. 질화탄소 박막 커패시터.
Fig. 1. Carbon nitride thin film capacitor.

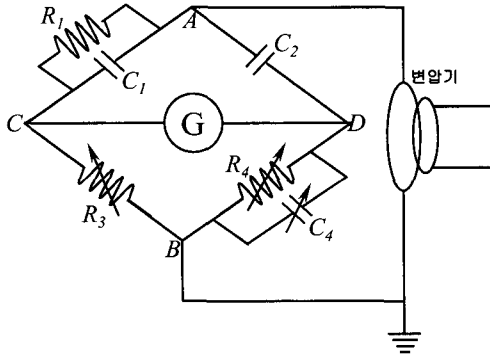


그림 2. 정전용량 C_1 의 측정을 위한 Schering 브릿지 회로.

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

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

의 식으로 구하고 Si와 질화탄소와의 직렬 연결된 유전체를 고려하여 식 $C = \epsilon_0 \epsilon_s A / d$ 으로 질화탄소 박막의 유전율을 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 박막 특성 분석

3.1.1 IR 해석

IR(Karl Zeiss Specord M-80 Spectrometer)로 분석한 레이저의 도움이 있는 경우(실선)와 없는 경우(점선)에 제조된 시료들에 대한 질소와 탄소의 진동에너지 피크를 그림 3에 보였다. 3개의 뚜렷한

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 (%)

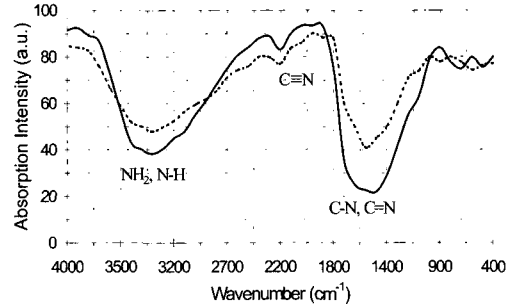


그림 3. 질화탄소 박막의 IR 스펙트럼: (점선) 레이저 도움 무; (실선) 레이저 도움 유.

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

피크 밴드 스펙트럼을 나타내고 있으며, 피크 중심이 3300 cm^{-1} 인 것은 NH_2 와 N-H의 진동 모드[9]이고, 2200 cm^{-1} 은 $\text{C}\equiv\text{N}$ (sp^1 결합된 탄소) 진동 모드[10, 11], 1600 cm^{-1} 과 1300 cm^{-1} 에서의 두 종류의 결합상태가 겹쳐진 밴드는 각각 $\text{C}=\text{N}$ [10, 11]과 $\text{C}-\text{N}$ (sp^3 결합된 탄소)[9]의 진동 모드이다. 레이저의 도움이 있는 경우에 있어서 3300 cm^{-1} 에서와 $1300, 1600 \text{ cm}^{-1}$ 에서의 피크 강도가 더 증가함을 보이는 것 외에는, 두 경우 모두 피크 중심의 위치가 일치하였다.

3.1.2 박막의 두께와 화학적 구성

질화탄소 박막 두께는 PHI5400 ESCA 장비를 이용하여 시료를 딥스 프로파일링하여 레이저의 도움이 있는 경우; 평균 $1.41 \mu\text{m}$ 이고, 레이저 도움이 없는 경우; 평균 $1.1 \mu\text{m}$ 임을 보였으며, 레이저의 도움이 있을 때 더 빠른 속도로 증착하는 것을 확인할 수 있었다. 그리고 컨덴서의 평행판 역할을 하는 알루미늄 박막의 두께도 질화탄소 박막의 측정방법과 동일하게 ESCA 장비로 딥스 프로파일링 하여 얻었으며, 평균 $1.5 \mu\text{m}$ 였다(그림 1 참조).

성장된 질화탄소 시료의 화학적 구성을 XPS에 의해 분석하였다. 표 1에 Si(100) 기판 상에 성장시킨 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 있음

표 2. 질화탄소 박막의 격자상수 비교.

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

격자상수	실험결과[Å]		참고문헌 13 결과[Å]		참고문헌 14 결과[Å]	
	α -C ₃ N ₄	β -C ₃ N ₄	α -C ₃ N ₄	β -C ₃ N ₄	α -C ₃ N ₄	β -C ₃ 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

을 확인할 수 있다. 적은 양의 Si는 Ar⁺전에 의한 에칭시 또는 레이저 방전 플라즈마 법으로 증착시 목적물로부터 에블레이션 되어 혼합된 것이며, O는 샘플 교환시 공기 중으로부터 유입된 것이다 [12]. 또 AES를 사용하여 박막내의 질소함유량을 측정하여 XPS의 값과 비교하여 보았지만 차이가 무시할 정도로 작아서, 본 연구 논문에는 그것의 결과를 제시하지 않았다. 박막 내 평균 질소 함유량은 35.1 % 이었으며, 이것은 단순히 함량만으로 결합구조를 생각해 보면 C₂N에 대응한다 할 수 있다. 이러한 C₂N 구조는 다른 저자들에 의해 스퍼터링 방법으로 박막을 제조하였던 결과와 같다[4].

결과를 본 실험의 XRD 결과[1-3]와 비교하여 표 2에 보였다. XRD 피크는 레이저 도움의 유·무에 관계없이 동일한 피크를 얻었으며, β -C₃N₄에 대한 격자상수의 c/a비를 우리의 XRD 결과인 c/a=0.3784와 양자 역학적 계산 결과인 c/a=0.3755와 실험논문 결과인 c/a= 0.3778들을 비교하여 보면 매우 잘 맞고(0.8 % 이내) 있다. 표 2에서 볼 수 있듯이 그간 학술지에 보고되었던 실험 결과인 참고문헌 14와도 매우 잘 맞고 있으며, 피크 각으로부터 계산한 결합거리를 비교하여 분석 해 보면 우리의 샘플은 α 와 β 상이 동시에 혼합하여 존재하는 다결정 질화탄소 박막임을 알 수 있다.

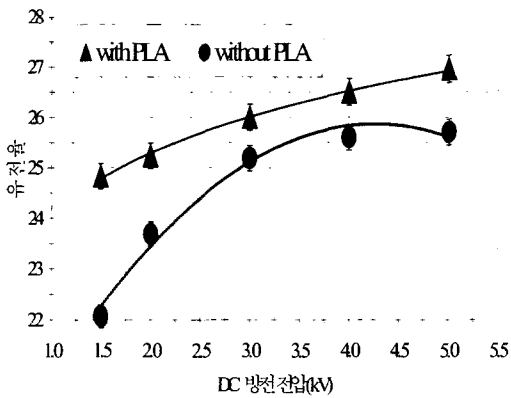


그림 4. 방전전압에 따른 박막의 유전율 변화.
Fig. 4. Dielectric constant of carbon nitride films as a function of discharge plasma voltage.

3.1.3 XRD 해석

1996년에 Teter와 Hemley[13]에 의해 행해진 양자 역학적 이론계산 즉, β -C₃N₄에 대하여 격자상수가 a=6.4020 Å 과 c=2.4040 Å 이고, α -C₃N₄에 대하여 격자상수가 a=6.4670 Å 과 c=4.7100 Å 인

3.2 유전율의 측정

유전율의 계산은 그림 1과 같이 제조된 박막 콘덴서를 Schering 브릿지(그림 2)의 C₁의 위치에 연결하여 가변소자들을 적당히 조절하여 평형상태에서 식(2)로 C₁을 우선 계산하고 정전용량 식을 이용하여 유전율을 구하였다. 그림 4에 DC 방전 플라즈마 전압(kV)의 증가에 따른 유전율의 변화를 보여주고 있으며, 대체로 높은 방전전압에서 증착한 질화탄소 박막 시료가 유전율도 높았다. 그리고 방전 플라즈마 영역에 조사한 레이저 도움의 유(실선) 무(점선)에 따라 평균 1.5정도 레이저의 도움을 가지고 증착한 박막이 고유전율을 보이는 것으로 나타났다. 이것은 레이저의 도움을 가지고 증착하게 되면 레이저의 도움이 없이 증착한 박막에 비해 다이아몬드 상의 C-N결합 부분이 증가[3]하게 되어 비정질이 많을 때보다 유전율이 증가하는 것으로 간주된다. 그림 5에 박막내의 질소함유량의 변화에 따른 유전율의 변화를 보였다. 대체적으로 질소함량의 증가에 따라 역시 유전율도 증가하는 결과를 보였다. 이것은 질소량의 증가로 인한 C-C 결합에서 C-N 결합으로 전환되는 부분이 증가함으로써 생긴 결과로 현재로서는 추측하고 있으며, 앞으로 좀더 확실한 원인규명을 숙고할 것이다.

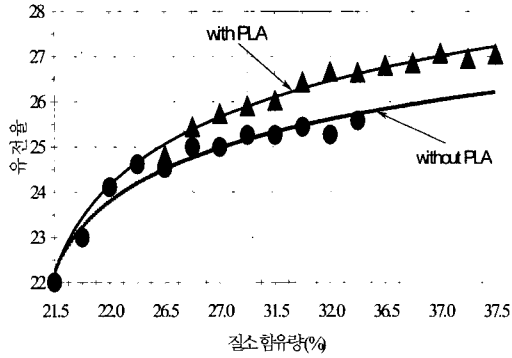


그림 5. 질화탄소 박막내의 질소함유량에 따른 유전율의 변화.

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

4. 결론

펄스 레이저 에블레이션이 결합된 고전압 방전 플라즈마 장치를 이용해 결정질 질화탄소(β - C_3N_4) 상이 존재하는 박막을 합성 하였고, 포스트 처리로서 콘덴서를 제작(그림 1)하여 그의 유전율(ϵ_s)을 Schering 브릿지법을 이용하여 측정 계산하였다. 박막 합성시 고전압 방전 플라즈마 만들 가동시켜 합성한 샘플의 유전율을 상기의 것과 비교하여 레이저를 결합하여 박막을 형성시킬 때 유전율에 미치는 영향에 대해 연구하였으며 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 레이저 도움의 유·무에 관계없이 박막 내에는 α - C_3N_4 , β - C_3N_4 상이 혼합하여 존재한다.
2. 레이저 도움이 있으면 증착속도는 약 1.4배, 박막내의 질소함유량은 3~8% 향상된다.
3. IR 스펙트럼의 피크 중심의 위치는 레이저 도움의 유·무에 관계없이 일정했다.
4. 박막의 새로운 유전율 측정법을 제시하였다.
5. 그림 4와 5에 의하면 질화탄소 박막의 유전율은 23~27의 분포를 보였으며, 박막내의 질소함유량이 높을수록, 그리고 플라즈마 발생전압이 높을수록 고유전율을 나타냈다.
6. 레이저 도움을 가지고 증착한 박막이 레이저 도움 없이 증착한 박막의 유전율보다 1~2 정도 높은 분포를 보였다.

참고 문헌

- [1] K. P. Burdina, N. B. Zorov, O. V. Kravchenko, Y. Y. Kuzyakov, J. I. Kim, and 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] Z. J. Zhang, P. Yang, and C. M. Lieber, "Growth and properties of carbon nitride thin films", *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, Vol. 388, p. 271, 1995.
- [5] 이성필, 강종봉, "반응성 스퍼터링으로 성장된 결정성 질화탄소막의 기계적 특성", *전기전자재료학회논문지*, 15권, 2호, p. 147, 2002.
- [6] N. Nakayama, Y. Tsuchiya, S. Tamada, K. Kosuge, S. Nagada, K. Takahiro, and S. Yamaguchi, "Structural properties of amorphous carbon nitride films prepared by reactive RF-magnetron sputtering", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 32, No. 10A, p. L1465, 1993.
- [7] 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.
- [8] H. W. Song, F. Z. Cui, X. M. He, W. Z. Li, and H. D. Li, "Carbon nitride films synthesized by NH_3 -ion-beam-assisted", *J. Phys.: Condens. Matt.*, Vol. 6, p. 6125, 1994.
- [9] C. M. Lieber and Z. J. Zhang, "Carbon nitride solids: potential alternatives to diamond?", *Chemistry and Industry*, p.922, 1995.
- [10] 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.
- [11] Z. J. Zhang, S. Fan, and C. M. Lieber,

J. of KIEEME(in Korean), Vol. 16, No. 7, July 2003.

"Growth and composition of covalent carbon nitride solids", Appl. Phys. Lett., Vol. 66, No. 26, p. 3582, 1995.

- [12] L. C. Chen, D. M. Bhusan, C. Y. Yang, K. H. Chen, T. J. Chuang, M. C. Lin, C. K. Chen, and Y. F. Huang, "Si-containing crystalline carbon nitride derived from microwave plasma enhanced chemical vapor deposition", Thin Solid Films 303, p. 66, 1997.
- [13] D. M. Teter and R. J. Hemley, "Low compressibility carbon nitride", Science, Vol. 271, p. 53, 1996.
- [14] D. He, F. Zhang, X. Zhang, M. Zhang, R. Liu, Y. Xu, and W. Wang, "Synthesis of C_3N_4 crystals under high pressure and high temperature", Science in China, Vol. 41, No. 4, p. 405, 1998.