

# 마그네트론 스퍼터에 의한 Carbon Nitride 박막의 합성 및 특성에 관한 연구

論 文

52P-3-3

## A Study on the Synthesis and Characterization of Carbon Nitride Thin Films by Magnetron Sputter

朴 球 範\*

(Gu-Bum Park)

**Abstract** - Amorphous carbon nitride thin films have been deposited on silicon (100) by reactive magnetron sputtering method. The basic deposition parameters varied were the r.f. power(up to 250 W), the deposition pressure in the reactor(up to 100 mtorr) and Ar:N<sub>2</sub> gas ratio. FT-IR and X-ray photoelectron spectra showed the presence of different carbon-nitrogen bonds in the films. The surface topography of the films was studied by scanning electron microscopy(SEM) and atomic force microscopy(AFM)

**Key Words** : carbon nitride, magnetron sputtering, XPS

### 1. 서 론

지구상에서 가장 단단한 물질로 알려진 다이아몬드는 그 우수한 성질로 인해 오래 전부터 여러 분야에 공업적 용도로서의 응용이 연구되어져 왔다. 다이아몬드가 갖고 있는 특성으로는 높은 경도, 높은 열전도도, 내화학성, 높은 전기 저항성과 도핑에 의한 반도체성, 그리고 가시광선에서 적외선에 이르는 넓은 광 투과성을 들 수 있다.[1] 그런데 carbon nitride라는 다이아몬드보다 더 단단하고 우수한 물질이 존재한다는 예측이 있는 후 이 물질에 대한 연구가 널리 행해지고 있다. 1985년에 이론연구자 Marvin L. Cohen은 carbon nitride가 공유결합으로 이루어진 탄소-질소 화합물로서, 다이아몬드만큼 단단할 것이라는 연구결과를 발표하였다.[2] 그 후 1989년에 Liu와 Cohen이 다이아몬드보다 더 견고하리라 예상되는 신물질 β-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>를 예측해 내었다. 이들은 탄소가 주위 4개의 질소 원자와 sp<sup>3</sup> 결합을 하고, 질소가 주위 3개의 탄소원자와 sp<sup>2</sup> 결합을 하여 β-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>와 같이 육방정계의 결정구조를 갖게 된다면 결합길이가 매우 짧고(1.47 [Å]) 결합 이온화율(~7%)이 매우 낮아지게 되어 체적 강성률(bulk modulus)이 다이아몬드의 4.43[Mbar]보다 더 큰 4.83[Mbar]에 이르게 된다는 것을 실험적 모델(empirical model)과 ab-initio 연산을 통해 예측하였다.[3] 최근에 β-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>를 합성하기 위해서 laser ablation법[4], 마그네트론 스퍼터링법[5], 플라즈마 화학기상 증착법[6], 이온빔 증착법[7] 등의 다양한 방법이 많은 연구자에 의해서 시도되었다. 그러나 제조된 대부분의 박막은 비정질의 carbon nitride박막으로 이루어져 있다고 보고되고 있다.

β-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>와 더불어서 비정질 형태의 carbon nitride도 매우 독특한 특성을 가지고 있는 것으로 알려져 있으며, 증착방법이나 증착조건에 따라서 다양한 성질을 나타내고 있지만, 일반적

으로 경도가 높고, 마찰계수가 낮으며, 밴드갭과 굴절률의 조절이 가능하고, 적외선에 대한 투과도가 우수하며, 화학적으로 안정한 것으로 알려지고 있다. [8~10]

이에 본 연구에서는 기존에 사용된 일반적인 플라즈마 화학 기상 증착법에 비해서 장비의 구성이 간단하고, 넓은 면적의 박막을 증착할 수 있으며, 반응조건을 쉽게 변화시킬 수 있는 반응성 마그네트론 스퍼터를 사용하여 carbon nitride 박막을 제조하였고, FT-IR, XPS, AFM 등을 사용하여 가스의 혼합비, 인가전력, 증착압력의 변화에 따라서 제조된 박막의 화학적 구조 및 구성, 표면형상, 거칠기 등을 조사하여, 이들 합성 조건이 박막의 특성에 미치는 영향을 조사하였다.

### 2. Carbon Nitride 박막의 제조

본 연구에서 사용된 마그네트론 스퍼터시스템(아텍시스템, 한국)은 내부 직경이 330[mm], 높이는 300[mm]인 원통형의 구조로 이루어져 있다. 타겟으로는 지름이 2[inch], 순도가 99.999[%]인 카본타겟(고순도화학, 일본)을 사용하였다. 타겟은 상부에 위치하고 기판은 타겟에서 75[mm]분리하였다. 기판은 10×10[mm]크기의 p-type Si(100) 웨이퍼를 사용하였다. 기판의 부착력을 향상시키고 carbon nitride결정의 성장이 용이하도록 하기 위해 1[μm] 크기의 다이아몬드 페이스트를 사용하여 기판을 연마하였다. 기판상의 유기물질을 제거하기 위해서 아세톤과 에탄올에서 각각 10분간 초음파 세척을 실시하였다. 화학적인 세척 후에, 기판상의 산화물과 무기물을 제거하기 위해서 DC기판바이어스전압 -300[V]에서 아르곤 플라즈마로 20분동안 세척하였다. 세척 후에, 아르곤(99.999[%])과 질소(99.999[%])의 혼합비(N<sub>2</sub>/(Ar+N<sub>2</sub>))를 100[%], 75[%], 50[%], 25[%], 0[%]로 변화시키면서 막을 합성한 후에 가스의 혼합비에 따른 최적의 조건을 조사하였다. 가스 혼합비에 따른 실험결과를 기초로 하여 가스의 혼합비 50[%]에서 전력을 100[W]로 하고, 압력

\* 正 會 員 : 柳韓大學 電氣科 副教授 · 工博

接受日字 : 2003年 3月 24日

最終完了 : 2003年 8月 22日

을 1[mtorr], 10[mtorr], 100[mtorr]로 변화시키면서 막을 합성하였다. 그리고 압력 10[mtorr]와 가스혼합비 50[%], 기판 온도 200[°C]에서 RF 전력을 100[W], 150[W], 250[W]로 변화시키면서 막을 합성하였다.

### 3. 박막의 제조실험결과 및 고찰

#### 3.1 증착 압력과 가스 혼합비의 변화

그림 1, 2는 증착온도 200[°C], 방전전력 100[W]에서, 증착압력을 10[mtorr], 1[mtorr]로 하고 가스 혼합비를 변화시키면서 합성된 박막의 FT-IR 스펙트라를 나타낸다. 2200[cm<sup>-1</sup>] 근방에서 약한 흡수 피크는 1차원적으로 결합된 C≡N 결합을 나타낸다. 일반적으로 순수한 흑연은 IR에 의해서 감지되지 않지만, 질소의 결합에 의해서 1680[cm<sup>-1</sup>] 근방에서 감지된다. 탄소와 질소의 결합이 β-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>의 결합과 같이 탄소에 질소가 sp<sup>3</sup>결합을 할 경우에, FT-IR의 흡수 피크는 1250[cm<sup>-1</sup>] 근방에서 나타난다고 Wixom에 의해서 알려져 있다.[11]

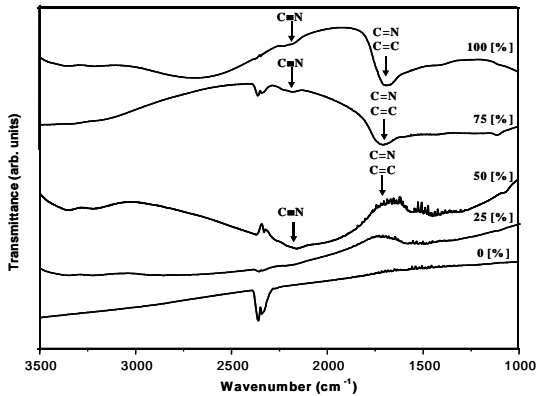


그림 1 1[mtorr]에서 N<sub>2</sub>/(Ar+N<sub>2</sub>) 비율에 따른 carbon nitride 박막의 FT-IR 스펙트라

Fig. 1 FT-IR spectra of carbon nitride thin films according to N<sub>2</sub>/(Ar+N<sub>2</sub>) ratio with 1[mtorr]

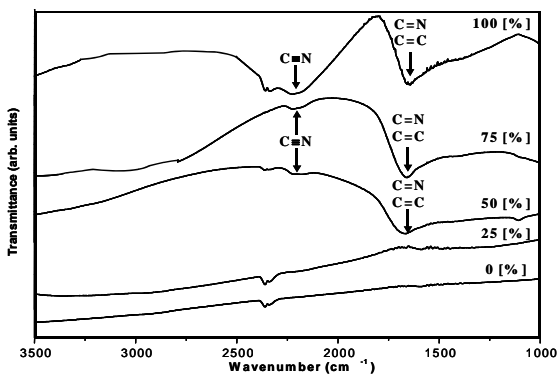


그림 2 10[mtorr]에서 N<sub>2</sub>/(Ar+N<sub>2</sub>) 비율에 따른 carbon nitride 박막의 FT-IR 스펙트라

Fig. 2 FT-IR spectra of carbon nitride thin films according to N<sub>2</sub>/(Ar+N<sub>2</sub>) ratio with 10[mtorr]

그러나 강한 sp<sup>2</sup>탄소흡수와의 중첩에 의해서 1250[cm<sup>-1</sup>]의 흡수 피크는 관찰하기 어렵다. 따라서 그림 3의 XPS 스펙트라에서 나타나는 C 1s 결합 에너지 287.0[eV]와 398.3[eV] 피크(CN type 1)를 통해서 막 내에는 탄소에 sp<sup>3</sup> 결합된 질소가 존재하고 있다는 것을 확인할 수 있다.[12]

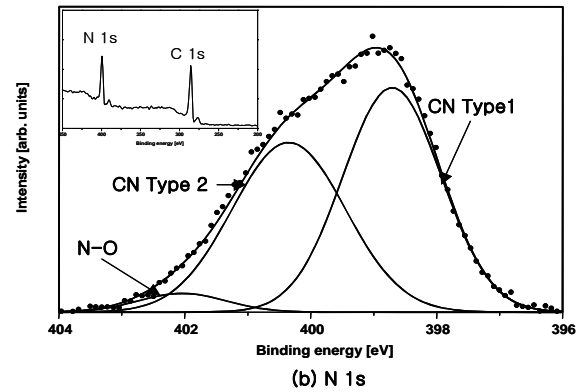
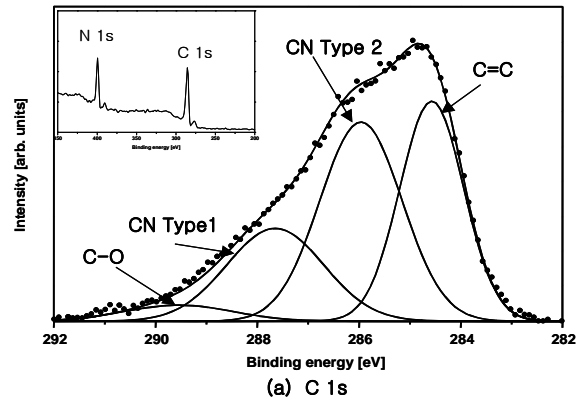
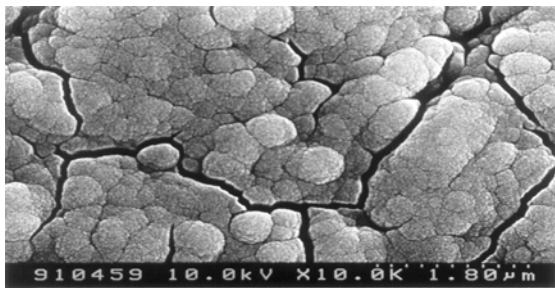


그림 3 1[mtorr]에서 N<sub>2</sub>/(Ar+N<sub>2</sub>) 비율에 따른 carbon nitride 박막의 FT-IR 스펙트라 10[mtorr], 가스 혼합비 50[%]에서 합성된 carbon nitride 박막의 XPS C 1s, N 1s 스펙트라

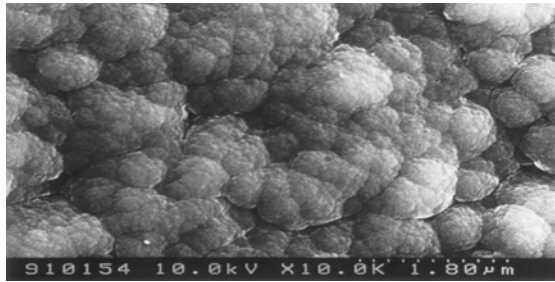
Fig. 3 XPS C 1s, N 1s spectra of carbon nitride thin films deposited with gas ratio 50[%], 10[mtorr]

가스 혼합비가 50[%] 이상에서 합성된 박막은 C≡N(2200[cm<sup>-1</sup>]), C=N(~1650[cm<sup>-1</sup>])이 존재하는 것을 FT-IR 스펙트라를 통해서 관찰할 수 있다. 그러나 70[%] 이상에서 합성된 carbon nitride 박막은 막과 기판이 분리되는 현상이 발생하여 XPS 측정은 불가능하였다. 이러한 현상은 C=N의 증가로 인하여 기판과 박막의 부착력이 약해진 때문인 것으로 생각한다. Y. Kusano 등의 연구에 의하면 가스 혼합비가 50[%]까지 증가할 때 합성된 막 중의 질소함유량이 급속히 증가하였고, 그 이상의 혼합비에서는 거의 일정하다는 결과를 발표하였으나 본 연구에서는 가스 혼합비 50[%]이상에서 질소함유량이 증가하는 경향을 나타냈다.[9]

그림 4는 각각 10[mtorr], 1[mtorr]에서 합성된 박막의 SEM 형상이다. 낮은 압력에서 합성된 막은 FT-IR 스펙트라 분석에 의해서 대부분이 탄소로 구성된 박막이라는 것을 알 수 있다. 10[mtorr]에서 합성된 박막은 어떠한 크랙도 발생하지 않고 덩어리형태로 구성되어 있음을 알 수 있다.



(a)



(b)

그림 4 방전전력 100[W], 가스 혼합비 50[%] 증착압력 (a) 1[mTorr], (b)10[mTorr]에서 합성된 박막의 표면 형상

Fig. 4 SEM of thin films deposited at deposition pressure (a) 1[mTorr], (b) 10[mTorr] with power 100[W], gas ratio 50[%]

### 3.2 방전전력의 변화

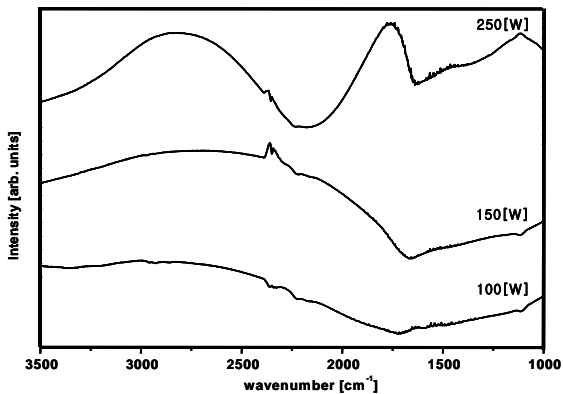


그림 5 전력변화에 따라 합성된 carbon nitride 박막의 FT-IR 스펙트라

Fig. 5 FT-IR spectra of carbon nitride thin films according to RF power

그림 5는 증착온도 200[°C], 증착압력 10[mtorr], 가스 혼합비 50[%]에서 방전전력을 변화시키면서 2시간 동안 합성된 carbon nitride 박막의 FT-IR 스펙트라를 보여주고 있다. 2200[cm<sup>-1</sup>]근방에서 탄소-질소의 삼중결합(C≡N, nitrile)에 의한 stretching vibration과 1650[cm<sup>-1</sup>]근방의 이중결합(C=N, imine)에 의해서 탄소와 질소가 박막 내에서 화학적으로 결합되고 있음을 보여주고 있다. 그림 6은 XPS스펙트

라를 나타냈으며, 그림 7은 방전전력의 변화에 따른 막 내의 질소함량비를 구한 것이다. 방전전력이 증가함에 따라 막 내에 존재하는 C=C 결합이 증가하고 C-N, C=N의 결합은 감소함을 알았으며 방전전력이 증가함에 따라 막의 질소함량이 감소하고 있음을 보여준다. 그림 8과 9는 각각 방전전력의 변화에 따라 합성된 carbon nitride 박막의 XPS C 1s, N 1s 스펙트럼을 보여주고 있다. 높은 결합에너지 N 1s 피크 402.0[eV]는 N-O 결합에너지 나타내고 400.2[eV]는 C=N 결합에너지이며, 398.3[eV]는 C-N 결합에너지를 나타낸다. 방전전력의 증가는 C-N의 결합을 증가시키고 C=N 결합을 감소시키는 것을 보여주고 있다.

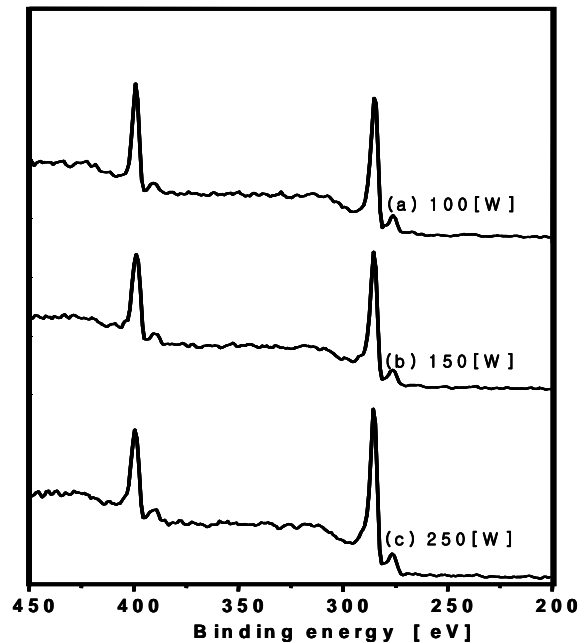


그림 6 방전 전력의 변화에 따라 합성된 박막의 XPS Survey spectra

Fig. 6 XPS survey spectra of carbon nitride thin films according to RF power

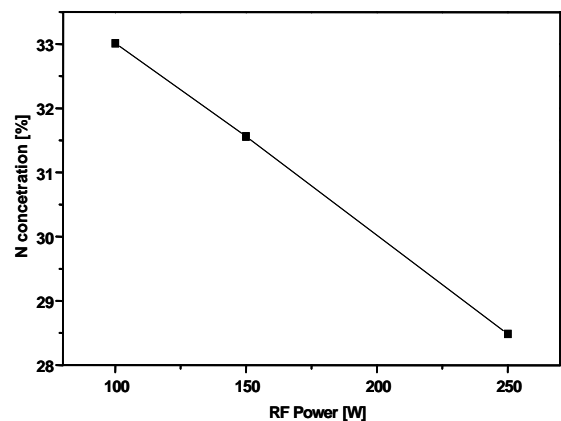
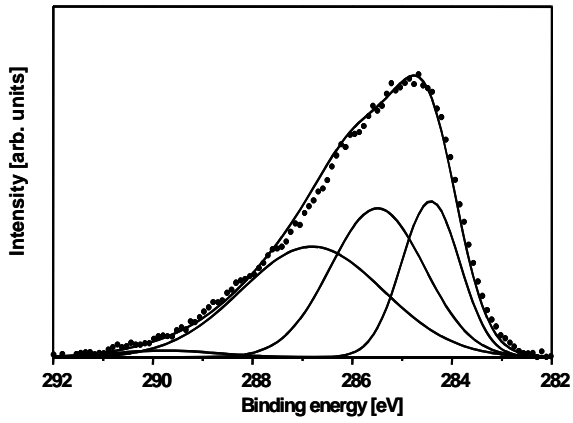
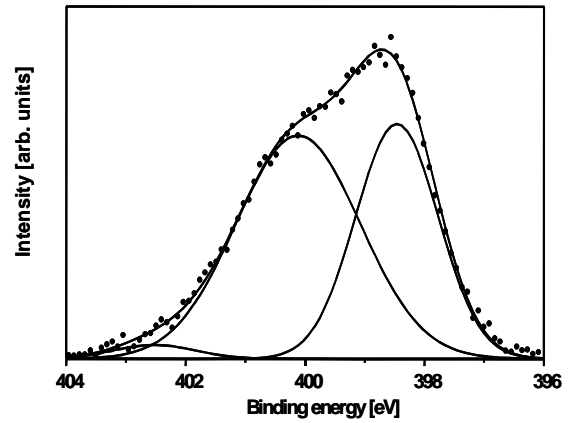


그림 7 방전전력의 변화에 따른 막의 질소 함량비

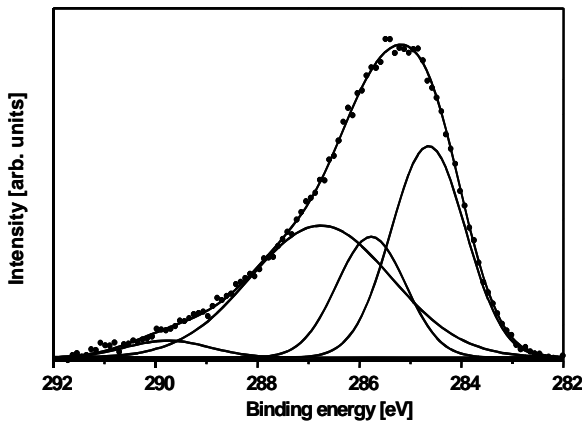
Fig. 7 N concentration of thin films according to RF power



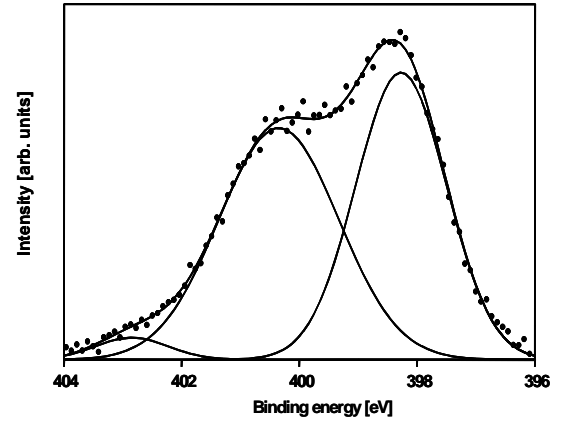
(a) 100[W]



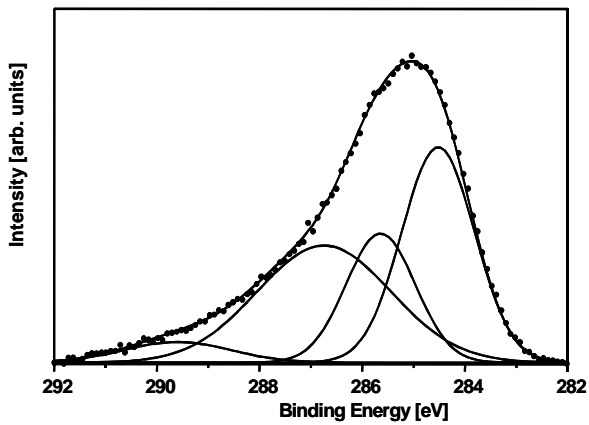
(a) 100[W]



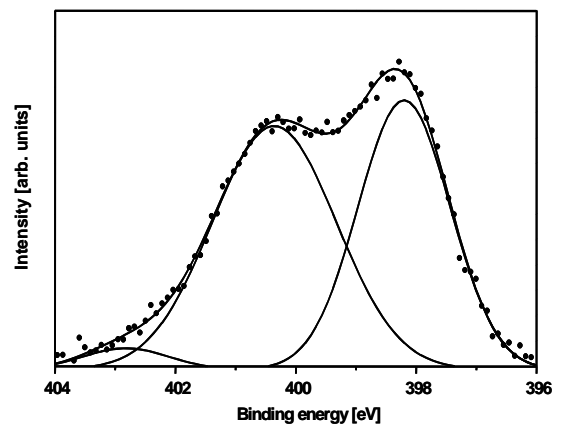
(b) 150[W]



(b) 150[W]



(c) 250[W]



(c) 100[W]

그림 8 방전전력의 변화에 따라 합성된 박막의 XPS C 1s 스펙트라

Fig. 8 XPS C 1s spectra of carbon nitride thin films according to RF power

그림 9 방전전력의 변화에 따라 합성된 박막의 XPS N 1s 스펙트라

Fig. 9 XPS N 1s spectra of carbon nitride thin films according to RF power

그림 10과 11은 각각 방전전력의 변화에 따라 합성된 carbon nitride 박막의 AFM, SEM 형상이다. RF전력이 접지와 기판 전극사이에 인가되면, 글로우방전 내에서 전자의 이동도가 이온의 이동도보다 크기 때문에 양의 전압 주기일 때의 플라즈마의 전자전류가 음의 전압 주기일 때의 이온전류보다 더 크게 되므로 기판전극에 음의 자체 바이어스 전위(negative self-bias voltage)가 형성된다. 일반적으로 음의 자체 전압은 전극에 인가되는 RF전력에 비례하여 커지게 되고 사용한 교류전원의 주파수가 낮을수록 증가되는 경향을 나타낸다. 따라서 RF전력이 증가할수록 기판에 생기는 음의 자체 바이어스 전압이 커지기 때문에 박막 증착시 입사하는 이온의 충돌에너지가 증가하게 된다. 그러므로 RF전력이 증가할수록 이온 충돌에 의한 'ion peening effect'에 의해서 공공분율이 감소하고 박막의 치밀화를 발생시키는 것으로 생각된다. 그림 12는 방전전력의 변화에 따른 막의 거칠기를 나타낸 것이며 방전전력이 증가함에 따라 표면 거칠기가 감소하는 것을 보여주고 있다. 이는 RF전력이 증가할수록 이온 충돌에 의한 ion peening 효과에 의해서 공공분율이 감소하고 박막의 치밀화를 발생시키기 때문인 것으로 생각된다.

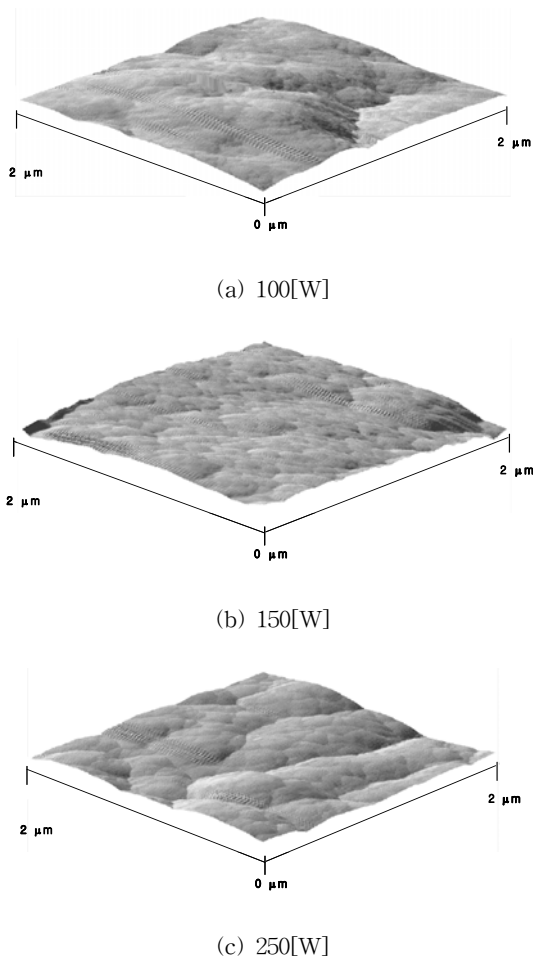
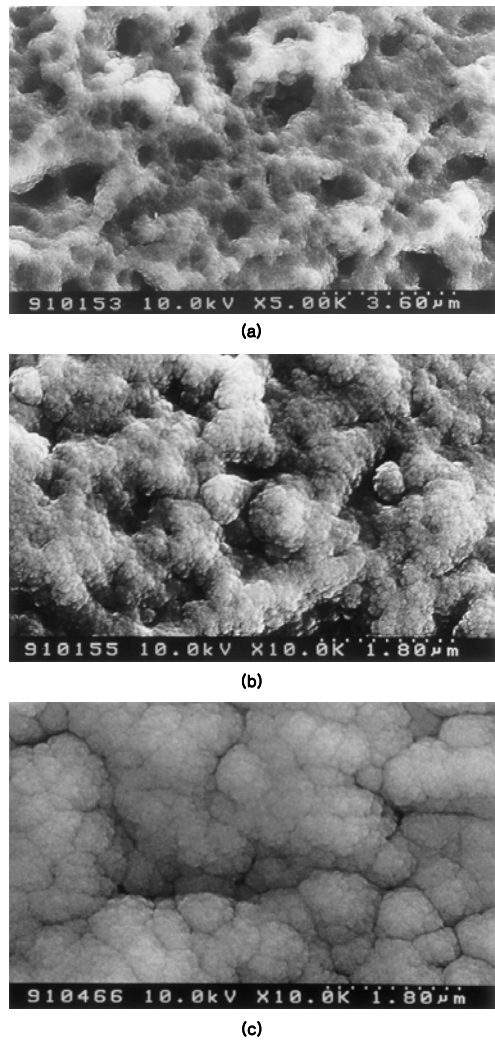


그림 10 방전전력의 변화에 따라 합성된 박막의 AFM 형상  
Fig. 10 AFM of carbon nitride thin films according to RF power



(a) 100[W] (b) 150[W] (c) 250[W]  
그림 11 방전전력의 변화에 따른 박막의 SEM 형상  
Fig. 11 SEM of carbon nitride thin films according to RF power

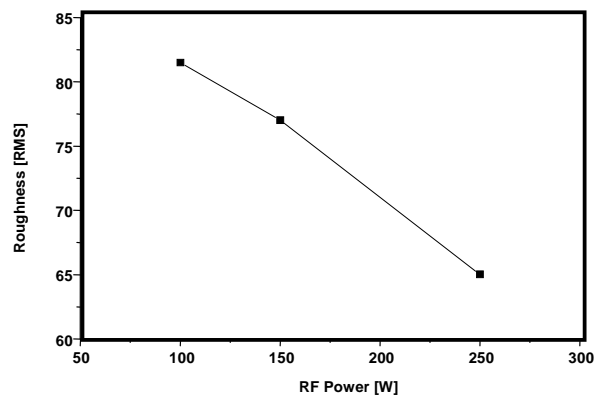


그림 12 방전전력의 변화에 따른 막의 거칠기  
Fig. 12 Roughness of thin films according to RF power

### 3. 결 론

질소와 아르곤을 원료가스로 사용하여 마그네트론 스퍼터에 의해서 가스 혼합비, 압력 및 방전전력의 변화에 따라서 합성된 비정질 carbon nitride 박막의 화학적 구조 및 구성을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

50[%]이하의 가스혼합비를 가지고 제조된 박막을 제외하고, 작업압력과 가스혼합비를 변화시키면서 증착된 carbon nitride 박막은 탄소-질소의 화학적 결합이 존재하고 있다는 것을 확인하였다. 가스 혼합비가 75[%]이상에서 합성된 carbon nitride 박막은 기판과 박막이 분리되는 현상이 발생하였다.

방전전력이 증가함에 따라 막 내에 존재하는 C=C 결합이 증가하고 C-N, C=N의 결합은 감소하여 막의 질소함량이 감소하였다. 방전전력의 증가는 막의 치밀화를 발생시켰으며 이러한 현상은 방전전력의 증가가 자기 바이어스 전위의 증가를 유도하여 생긴 박막의 "ion peening effect"에 의한 것으로 생각된다. 또한 방전전력이 증가함에 따라 막의 표면 거칠기가 감소하였다. 따라서 본 연구에서는 가스혼합비 50%, 압력 10[mtorr], 방전전력 250[W]에서 가장 양호한 구조를 가지는 박막이 합성되었다. 그러나 전력이 높을수록 타겟의 스퍼터링율이 증가하므로 합성된 박막 내에 탄소의 함량이 증가하기 때문에 RF바이어스를 도입할 필요가 있을 것으로 생각되며 추후 이에 대한 연구가 행해져야 할 것이다.

#### 감사의 글

이 연구는 2001년도 유한대학 학술연구비 지원에 의하여 수행되었음.

#### 참 고 문 헌

- [1] 이상희, 이덕출, "RF 플라즈마CVD에 의한 CH<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> 혼합기체로부터 다이아몬드 박막의 합성", 대한전기학회지, 47권, 11호, p.1966, 1998
- [2] M. L. Cohen, "Cohesive properties of bcc and fcc rubidium from ab initio pseudopotentials", Phys. Rev B., Vol. 32, p. 1988, 1985
- [3] A. Y. Liu and m. L. Cohen, "Prediction of New Low Compressibility Solids", Science, Vol. 245, p. 841, 1989
- [4] C. M. Niu, Y. Z. Lu and C. M. Lieber, "Experimental Realization of the Covalent Solid Carbon Nitride", Science, Vol. 261, p. 334, 1993
- [5] T. Okada, S. Yamada, Y. Takluchi and T. Wada, "Formation of carbon nitride films with high N/C ratio by high-pressure radio frequency magnetron sputtering", J. Appl. Phys., Vol. 78, p. 7416, 1995
- [6] L. C. Chen, D. M. Bhusari, C. Y. Yang, K. H. Chen, T. J. Chuang, "Si-containing crystalline carbon nitride derived from microwave plasma-enhanced

chemical vapor deposition" Thin Solids Films, Vol. 303, p. 66, 1997

- [7] F. Fujimoto and K. Ogata, "Properties of carbon nitride films with composition ratio C/N=0.5-3.0", J. Appl. Phys., Vol. 76, p. 3791, 1994
- [8] D. M. Teter and R. J. Hemley, "Low-Compressibility Carbon Nitrides", Science, Vol. 271, p. 53, 1996
- [9] Y. Kusano, J. E. Evetts, R. E. Somekh, I. M. Hutchings "Properties of carbon nitride films deposited by magnetron sputtering ", Thin Solid Films, Vol. 332, p. 56, 1998
- [10] H. X. Hanand B. J. Feldman, "Structural and optical properties of amorphous carbon nitride" Solid. State. Commun., Vol. 65, p. 921, 1988
- [11] M. R. Wixom, "Chemical Preparation and shock Wave Compression of Carbon Nitride Precursors", J. Ceram. Soc., Vol. 73, p. 1973, 1990
- [12] M. Tabbal, P. Merel, S. Moisa, M. Chaker, E. Gat, A. Ricard, M. Moisan, S. Gujrathi, "XPS and FTIR analysis of nitrogen incorporation in CN<sub>x</sub> thin films", Surface and Coatings Technology, Vol. 98, p. 1092, 1998

#### 저 자 소 개



#### 박 구 범 (朴 球 範)

1962년 1월 19일생. 1984년 인하대 전기공학과 졸업. 1992년 동 대학원 전기공학과 졸업(공학박사). 1995년 일본 북해도대학교 post-doc. 1992년~현재 유한대학 전기과 부교수

Tel : 02-2610-0734

Fax : 02-2619-9771

E-mail : pgb@yuhan.ac.kr