

## 질화탄소 박막 증착 시 고전압 방전 플라즈마에 가한 자장의 영향

### Influence of a Magnetic Field on High Voltage Discharge Plasma Area for Carbon Nitride Film Deposition

김종일\*, 배선기\*\*

(Jong-Il Kim and Seon-Gi Bae)

#### Abstract

Carbon nitride films were grown on Si (100) substrate by a laser-electric discharge method with/without a magnetic field assistance. The magnetic field leads to vapor plume plasma expending upon the ambient arc discharge plasma area. Influence of the magnetic field has resulted in increase of a crystallite size in the films due to bombardment (heating) of Si substrates by energetic carbon and nitrogen species generated during cyclotron motion of electrons in the discharge zone. The surface morphology of the films with a deposition time of 2 hours was studied using a scanning electron microscopy (SEM). In order to determine the structural crystalline parameters, X-ray diffraction (XRD) was used to analysis the grown films.

**Key Words** : Carbon nitride films, Magnetic field, Laser-electric discharge method, Crystalline structure, XRD

#### 1. 서 론

질소와 탄소가  $\beta$ - $C_3N_4$ 의 형태로 결합하면 가장 고강도의 물질로 알려진 다이아몬드보다 더 단단한 결합이 될 것이라는 이론적 계산 결과가 코헨과 리우[1]에 의해 발표된 이래, 질화탄소( $\beta$ - $C_3N_4$ )의 합성에 대한 연구보고는 연평균 500여 편에 달하고 있다. 현재 알려진 질화탄소 합성 방법중 레이저나 플라즈마 기술이 가장 많이 사용되고 있으며, 크게 분류하면 레이저 에블레이션(ablation)과 이온 주입법 또는 스퍼터링 등의 두 가지 방법 이상을 효율

적으로 결합[2-5], dc/rf 마그네트론 스퍼터링 [6,7], 플라즈마 화학 기상 증착[8,9]등으로 나눌 수 있다. 거의 모든 연구자들은 비정질 상태의 질화탄소를 성장시키는데 머물러 있으며[5,6], 소수 몇 그룹만이 결정질 질화탄소의 합성에 성공을 보고하고 있다[2,3,4,7,9]. 이 또한 질소 함유량이 최대 45% 이하로  $\beta$ - $C_3N_4$ 의 57 %에는 미치지 못하고 있다. 박막을 증착하는 동안 자장의 영향에 대한 연구는 그리 많지 않았으며, 그들의 결과는 질소 함량과  $sp^3$  결합된 탄소가 증가하는데 도움을 주고, 표면 거칠기가 좋아진다는 것 이었다[10-12]. 그러나 아직까지 자장이 결정질 형성에 미치는 영향에 대한 자세한 연구는 없다.

따라서 본 연구에서는 자장의 도움을 가진 레이저와 고전압 방전 플라즈마법을 이용해 결정질 질화탄소 박막을 Si(100) 기판 상에 성장 시켰고, 결정을 증착하는 동안 플라즈마 영역에 인가한 전자장의 도

\* : 한국기술교육대학교 정보기술공학부  
(충남 천안시 병천면 가전리 307,  
Fax: 041-564-3261, Tel: 041-560-1168  
E-mail : kim\_jongil@hotmail.com)

\*\* : 인천대학교 전기공학과  
2001년 10월 17일 접수, 2001년 11월 15일 1차 심사완료  
2001년 12월 03일 2차 심사완료

음이 결정질 질화탄소 구조 성장에 미치는 영향에 대하여 고찰하였다.

## 2. 실험

질화탄소 시료 제조는 순수 그래파이트 타깃 표면으로부터의 레이저 에블레이션 불꽃을 고순도 그래파이트 전극사이의 고전압 방전 질소 플라즈마 영역에 서로 동시에 혼합 되도록 설계된 레이저 방전 플라즈마 장치를 이용해 증착 하였다. 박막을 증착하는 동안 플라즈마 영역에 자장( $B \geq 10$  mT)을 걸어 주었다. 고순도 질소 가스로 채워진 진공챔버 내에 약 40 mm 간격의 두 그래파이트 전극 사이에 고전압을 인가함과 동시에 Nd:YAG 레이저를 타깃에 조사했다. 진공챔버는  $4 \times 10^{-5}$  [Torr]로 4시간 정도 진공 펌프로 뽑아 낸 다음 순수 질소(99.999 %)를 0.08 ~ 0.8 Torr로 채우고, 직류 1.5 ~ 5.0 kV를 인가해 증착 하였다. 질화탄소 박막의 증착은 Si(100) 기판 위에 2시간 동안 실시 하였으며, 증착전 기판 표면을 아세톤으로 30 분 동안 초음파로 세척했다. 합성하는 동안 Si(100) 기판의 표면 온도는 약 300 °C 정도 였다.

시료의 결정질 구조 연구는 40 kV, 200 mA에서 파장  $\lambda = 1.540562$  nm(Cu- $K_{\alpha}$ )인 ARON-2 X선 회절(XRD) 장비를 사용하여  $2\theta$ 가  $30^\circ$  에서  $103^\circ$  범위의 피크들을 측정하였다. 질화탄소 시료의 표면 분석은 전자 빔 전압이 20 kV인 JEOL JSM-35CF 전자 현

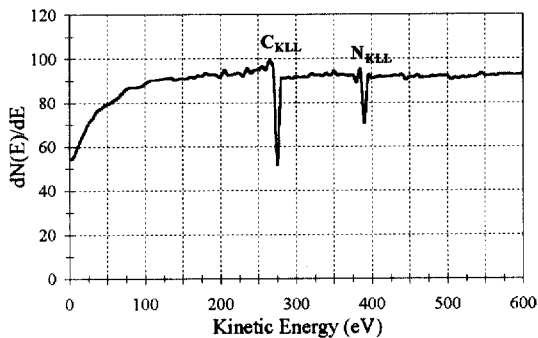


그림 1. 자장의 도움이 없이 0.1 Torr, 4.0 kV에서 증착한 두께가 1.4  $\mu\text{m}$ 인 질화탄소 시료의 Auger 전자 스펙트럼.

Fig 1. Typical Auger electron spectrum of the 1.4  $\mu\text{m}$ -thick carbon nitride film deposited at 0.1 Torr, 4.0 kV without a magnetic field assistance.

미경(SEM)으로 분석하였다. 박막 두께 측정과 질소 함유량 성분 분석은 PHI5400 (Perkin Elmer) ESCA 장비를 이용 X선 광전자 분광(XPS) 스펙트럼을 기록 해 가우스 커브로 분해해서 각각 결합 에너지 피크에 대응하는 면적 비로 결합 조성비를 분석하였다. 측정전의 시료 표면의 오염물질 제거를 위한 스퍼터링에 의한 에칭은 ESCA 시스템에 부착된 2.5 kV  $\text{Ar}^+$  이온 건으로 수초간 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 시료 내에 질소함유량을 측정하여 XPS의 값과 비교하였다. AES로 측정된  $C_{KLL}$  (271.9 eV)와  $N_{KLL}$  (385.9 eV)의 피크 강도로부터 다음의 식을 이용하여 질소 함유량을 계산하였다[13].  $\%N = (I_N/S_N) \times [(I_N/S_N) + (I_C/S_C)]^{-1} \times 100$  (%);  $I_N$ ,  $I_C$ 는 각각 질소와 탄소의 피크 강도이고,  $S_N$ ,  $S_C$ 는 각각 질소와 탄소에 대한 장비의 감도 팩터이다. 그림1은 질소 함량이 26 %인 한 시료에 대한 AES 피크 스펙트럼을 보여주고 있다.

## 3. 결과 및 토의

XPS와 AES로 시료들을 분석해 보면, 증착한 질화탄소 박막 내의 성분 함량은 챔버 내의 질소 가스 압력( $P_{N_2}$ )과 직류 방전 플라즈마 전압( $U_{HV}$ )에 함수적인 관계로 변화함을 보였다[10, 14]. 그림 2에서 보는 바와 같이  $P_{N_2}$ 가 약 0.1 Torr에서 자장의 도움 없이 증착한 질화탄소 박막의 질소 함유량은 방전 문턱전압인 0.6 kV에서 20 %로부터 약 26 % ( $U_{HV} = 4 \sim 5$  kV)로 증가함을 보였다. 그림 3에서  $P_{N_2}$ 를 0.08 ~ 0.7 Torr 범위에서 변화시키며 증착한 시료들의 질소 함량은 챔버 압력의 증가와 더불어 감소하는 경향을 나타냈다, 최대 질소 함량인 26 %는 0.1 Torr와 4 kV의 조건에서 증착한 질화 탄소 박막 시료에서 얻을 수 있었으므로, 이후의 자장의 도움에 대한 영향을 연구하기 위한 시료 제조에서는 이 최적 조건을 중심으로 고찰하도록 한다.

그림 2와 3에서와 보는 바와 같이 자장의 도움을 가진 시료들 내의 질소 함량이 자장의 도움 없이 증착된 시료들의 질소 함량과 비교해 적게는 5 %부터 많게는 약 10 % 정도 증가한 값들을 나타내고 있어, 자장의 도움이 박막의 질소 함량에 미치는 영향은 매우 큰 것으로 나타났으며, 증착 속도 역시 자장의 도움이 존재 할 때가 그렇지 않을 때보다 빠른 속도로 증착 됨을 알 수 있었다. 박막 내 최고 질소 함유량은 35 % 였으며, 이것은 단순히 함량만으로 결합구조를 생각해 보면  $C_2N$ 에 대응한다 할 수 있

다. 이러한 C<sub>2</sub>N 구조는 스퍼터링 방법에 의해 박막을 제조해 얻었던 예도 있었다[15].

적외선 분광법(IR)으로 분석한 자장의 도움이 있는 경우(실선)와 없는 경우(점선)의 시료들에 대한 질소와 탄소의 진동에너지 피크를 그림4에 보였다. 3개의 메인 피크 밴드 스펙트럼을 나타내고 있으며, 참

고분현들과 비교하여 다음과 같이 명명 할 수 있다: 피크 중심이 3300 cm<sup>-1</sup>인 것은 NH<sub>2</sub> 와 CH의 진동 모드[15]이고, 2200 cm<sup>-1</sup>은 C≡N (sp<sup>1</sup> 결합된 탄소) 스트레칭 모드[16, 17], 1600 cm<sup>-1</sup>과 1300 cm<sup>-1</sup>에서의 두 오버랩핑 밴드는 각각 C=N [16, 17]과 C-N (sp<sup>3</sup> 결합된 탄소) 스트레칭 모드[15], 610 cm<sup>-1</sup>에서의 좁은 피크는 Si 기판 자체의 것이다[18]. 두 경우 모두 피크의 형태 에는 뚜렷한 차이가 없었으나, 자장의 도움이 있는 경우에 있어서 2200 cm<sup>-1</sup>에서와 1600 cm<sup>-1</sup>에서의 피크 깊이가 더 증가했다.

그림 5의 전자 현미경(SEM) 사진에서 관찰 할 수 있듯이, 자장의 도움 없이 증착된 시료(그림 5a)의 결정립 크기가 0.1 ~ 0.5 μm로 자장의 도움을 가진 시료(그림 5b) 보다 표면이 매끄럽게 증착 되었다. 이것은 역설적으로 그림 3에서 이미 고찰했듯이 자장의 도움이 있는 경우의 증착 속도가 빠르다는 것을 의미하는 것이기도 하다. 그러나 SEM 사진에서는 자장의 도움이 있는 경우의 결정립의 크기가 거의 2배 이상에 달하지만 그림 3에서 0.1 Torr 일 때 증착 속도는 그것에 훨씬 미치지 못하고 있다. 이 예기치 못한 결과는 자장이 결정 덩어리를 이루는데 상당히 기여하므로 전체 평균 두께 형성엔 영향이 없는 것으로 생각되며, 이것은 단면 SEM 사진을 통해 보면 쉽게 판단 할 수 있다.

그림 6은 그림 5에서 SEM으로 보였던 동일한 시료의 X선 회절(XRD) 스펙트럼 패턴을 나타낸 것이다. 자

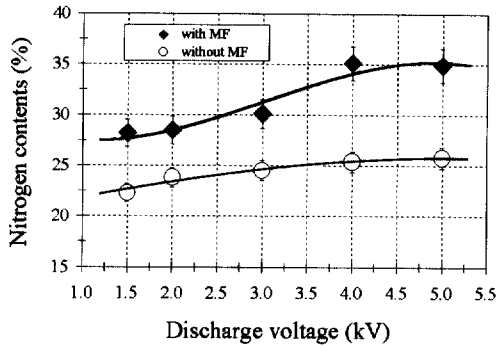


그림 2. 0.1 Torr에서 증착한 시료들의 방전 전압(kV)에 따른 질소 함유량 변화.

Fig. 2. Nitrogen content as a function of discharge voltage for the carbon nitride films grown at 0.1 Torr.

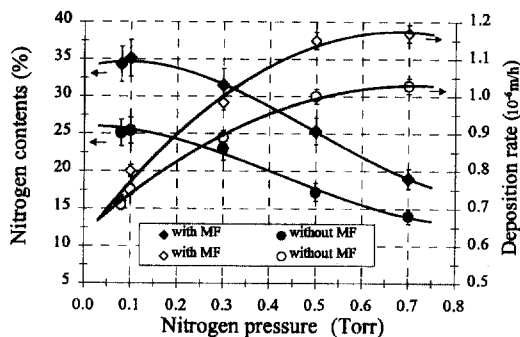


그림 3. 방전전압 4.0 kV에서 증착한 시료의 질소 압력에 따른 질소함유량과 증착속도.

Fig. 3. Nitrogen content and deposition rate (μm/h) as a function of nitrogen pressure for the films deposited at 4.0 kV.

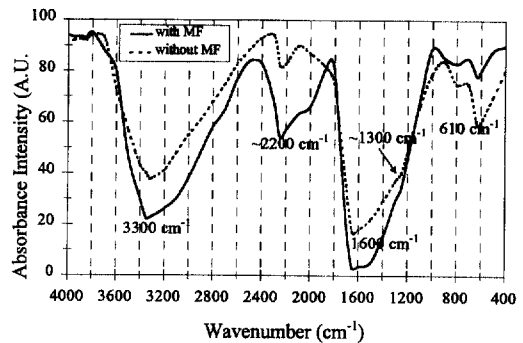


그림 4. 0.1 Torr와 4.0 kV의 조건에서 증착한 질화 탄소 박막의 IR 스펙트럼 : (실선) 자장의 도움 유; (점선) 자장의 도움 무.

Fig. 4. IR spectra of carbon nitride films deposited at 0.1 Torr and 4.0 kV: (dash line) without MF(magnetic field); (solid line) with MF.

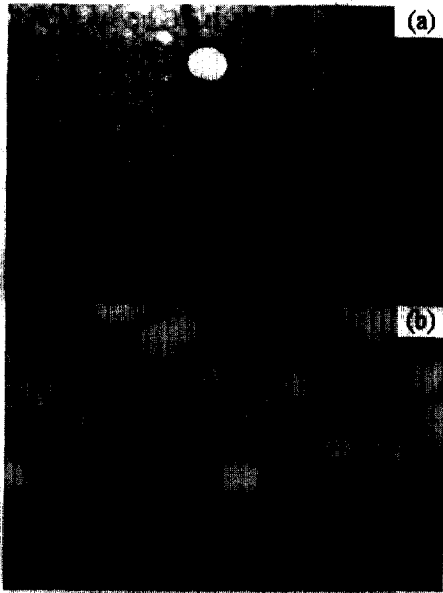


그림 5. 자장의 도움 무(a)와 도움 유(b) 일 때 증착한 시료의 SEM 이미지. 흰색 바는 1 $\mu$ m 크기 임.

Fig 5. SEM micrographs of the surface of the carbon nitride films deposited at 0.1 Torr, 4.0 kV on Si(100), (a) without; (b) with magnetic field assistance. The white bar corresponds to 1  $\mu$ m.

장의 도움을 가진 시료와 도움이 없었던 시료 공히 3개의 결정립 상태의 현저한 피크를 얻었다. 이들 질화탄소 박막의 XRD 피크들의 결합거리를 계산하여 이론 계산치[19]와 비교하여 hkl을 정하면,  $\beta$ -C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>에 대해 2 $\theta$  hkl이 42.2°의 것은 hkl이 (210)이며 81.5°의 것은 (002), 101°의 것은 (501) 또는 (510)이다. 격자 결합거리 계산은  $d_{hkl} = \lambda / (2 \cdot \sin \theta_{hkl})$  식을 사용했으며, 여기서  $\lambda$ 는 X선의 파장이다. 이것으로 보아 우리의 질화탄소 박막의 대부분이  $\beta$ -C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>의 상으로 존재하고 있음을 증명하는 것이라 하겠다.

질화탄소 박막을 증착하는 동안 플라즈마 영역에 인가한 자장의 존재는 박막의 화학적 구성 뿐아니라, 결정성장 구조에 지대한 영향을 미쳤다. 증착하는 동안 자장의 효과는 이미 잘 알려져 있듯이 전자의 사이클로트론 운동에 의해 가스 상태의 N<sub>2</sub> 분자를 더욱 효율적으로 여기, 해리, 이온화시키는 작용을 하여 탄소와 결합하도록 한다[20]. 우리의 경우 약 10 mT의 자속밀도의 로렌스 힘( $e \times \mathbf{B} \times \mathbf{v}_d$ )에 의해 방전 전장  $E \approx 10^5$  V/m에서, 0.1 Torr 일때, 전자의 평균 이동 속도  $v_d \approx 10^6$  m/s 일 때, 전자의 에너지가 약 10 eV 정도 된 것으로 계산된다. 이 정도의 에너지를 가진 전자는 기판이 위치한 플라즈마 영역에서 N<sub>2</sub> 분자들과 충돌하여 화학적으로 매우 들뜬 종류의 질소를 만들기엔 충분하다고 생각했다. 더욱이 전자들과 충돌에 의해 생성된 고 에너지를 가진 질소 분자 종류들은 박막이 성장 할 Si(100) 기판 표면에 충격을 가하게 되어 그것을 가열하게 될 것이라 추측한다. 기판 표면의 온도가 상승 할 때, 증착

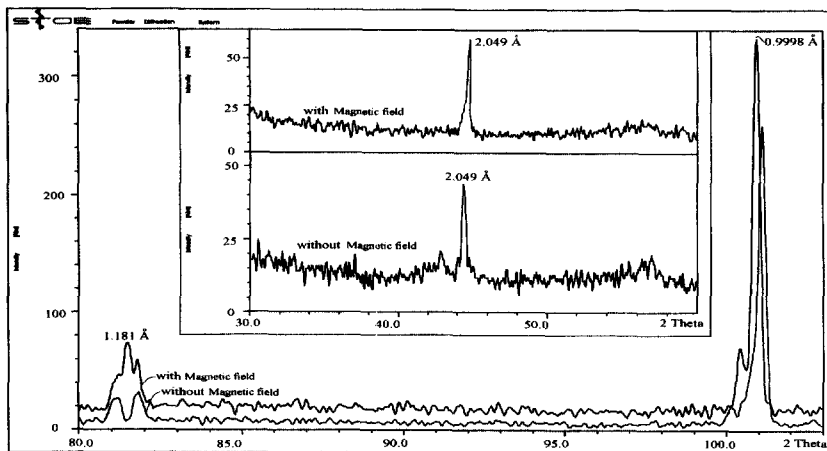


그림 6. 자장의 도움이 없을 경우와 도움을 가지고 증착된 시료의 XRD 스펙트럼 패턴.

Fig 6. XRD pattern of the samples deposited at 0.1 Torr, 4.0kV with/without magnetic field assistance.

성장 중에 있는 박막 내에서 원자의 이동에 도움을 주게 되어, 질화 탄소 박막의 결정 사이즈와 결정립 구조 성장에 현저한 차이의 결과를 낳았다고 생각한다.

#### 4. 결론

자장의 도움을 가진 레이저와 방전 플라즈마법을 이용해 결정질 질화 탄소 박막을 Si(100) 기판 상에 성장 시켰고, 질화 탄소 결정을 증착하는 동안 플라즈마 영역에 인가한 자장의 도움이 결정질 질화 탄소 구조에 미치는 영향에 대하여 고찰해 보았으며 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. XRD 해석에 의하면 질화 탄소 박막 내에  $\beta$ - $C_3N_4$ 의 상( $sp^3$  상)이 존재한다.
2. 자장의 도움이 결정 크기(2배 이상)와 구조 성장에 지대한 영향(질소 함량이 26 %에서 35 %로 향상)을 미쳤다.
3. 전자와의 충돌의 결과 고 에너지를 가진 질소 분자 종류가 Si(100) 기판 표면에 충격을 가해 그것을 가열하게 돼, 결과적으로 결정립 성장에 영향을 준다.
4. 박막 내에  $sp^1$ 상과  $sp^2$ 상도 혼재하는 것으로 보아, 플라즈마 영역에 인가한 자장이 다이아몬드 결합 상( $sp^3$ 상)만을 만들기엔 충분하지 못한 것으로 판단되며, 보다 강력한 자장을 인가해야 할 것으로 생각 된다.
5. 결정질의 성장은 성장온도에 크게 영향을 받으므로 보다 높은 온도에서 박막을 성장 시켜 보는 방법과, 박막 내의 질소함유량을 높일수 있는 방법의 하나로 기판에 어느 정도의 (-)bias를 걸어주는 방법도 고려 해 보아야 할 것으로 사료된다.

#### 참고 문헌

[1] A. Y. Liu and M. L. Cohen, "Prediction of new low compressibility", Science, Vol. 245, p. 841, 1989.

[2] J. I. Kim, "PhD Thesis: Formation of crystalline carbon nitride thin film and bulk samples", M. V. Lomonosov Moscow State University, Moscow, 1999.

[3] K. P. Burdina, N. B. Zorov, O. V. Kravchenko, Y. Y. Kuzakov, J. I. Kim, and S. A. Kulnich, "Synthesis of crystalline carbon nitride", Mendeleev Commun., Vol. 6, No. 10, p. 207, 2000.

[4] 김종일, 배선기, "결정질 질화탄소 박막의 합성과 그 특성해석," 전기전자재료학회논문지, 14권, 10호, p. 8354, 2001.

[5] P. Gonzalez, R. Soto, E. G. Parada, X. Redondas, S. Chiussi, J. Serra, J. Pou, B. Leon, and M. P.-Amor, "Carbon nitride films prepared by excimer laser ablation", Appl. Surf. Sci., Vol. 109/110, p. 380, 1997.

[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. Li, Y. W. Chung, M. S. Wong, and W. D. Sproul, "Nano-indentation studies of ultrahigh strength carbon nitride thin films", J. Appl. Phys., Vol. 74, No. 1, p. 2193, 1993.

[8] F. Fujimoto and K. Ogata, "Formation of carbon nitride films by means of ion assisted dynamic mixing (IVD) method", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 32, No. 3B, p. L420, 1993.

[9] 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. 1181, 1994.

[10] F. Kokai, K. Saito, K. Yamamoto, R. B. Heilmann, Y. Koga, and S. Fujiwara, "Influence of a magnetic field on laser ablation of graphite in a nitrogen atmosphere", Super Carbon, MYU (Tokyo) p. 93, 1998.

[11] A. Boussetta, M. Lu, A. Bensaola, and A. Schultz, "Formation of carbon nitride films on Si(100) substrates by electron cyclotron resonance plasma assisted vapor deposition", Appl. Phys. Lett., Vol. 65, No. 6, p. 696, 1994.

[12] D. Li, X. Chu, S. Cheng, X. Lin, V. P. Dravid, Y. Chung, M. Wong, and W. D. Sproul, "Synthesis of superhard carbon nitride composite coatings", Appl. Phys. Lett., Vol. 67, No. 2, p. 203, 1995.

[13] P. W. Palmberg, G. E. Riach, R. E. Weber, and N. C. MacDonald, "Handbook of Auger Electron Spectroscopy", Physical Electronics Industries, Edina, Minnesota, 1972.

[14] Y. K. Yap, S. Kida, T. Aoyama, Y. Mori, and T. Sasaki, "Pulsed laser deposition of carbon nitride thin films by all-solid-state UV laser",

- Super Carbon, MYU (Tokyo), p .101, 1998.
- [15] C. M. Lieber and Z. J. Zhang, "Carbon Nitride Solids: potential alternatives to diamond?", Chemistry and Industry, p. 922, 1995.
- [16] 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.
- [17] Z. J. Zhang, S. Fan, and C. M. Lieber, Appl. Phys. Lett., Vol. 66, p. 3582, 1995.
- [18] Y. Li, Z. Zhang, S. Xie, and G. Yang, "Stoichiometric growth of polycrystalline  $C_3N_4$  thin films", Chem. Phys. Lett., Vol. 247, p. 253, 1995.
- [19] D. M. Teter and R. J. Hemley, "Low compressibility carbon nitrides", Science, Vol. 271, p. 53, 1996.
- [20] F. Kokai, Y. Koga, and R. B. Heinmann "Magnetic field enhanced growth of carbon cluster ions in the laser ablation plume of graphite", Appl. Surf. Sci., Vol. 96, p. 261, 1996.