

RF 반응성 스퍼터링에 의한 비정질 carbon nitride 박막의 제조에 관한 연구

A Study on carbon nitride thin films prepared by RF reactively sputtering

이 철화*·김 병수*·이 상희*·진 윤영*·박 구범**·이 덕출*
(Chul-Hwa Lee*, Byung-Soo Kim*, Sang-Hee Lee*, Youn-Hyung Jin*, Gu-Bum Park**, Duck-Chool Lee*)

*인하대학교 전기공학과 **유한대학 전기과

Abstract

Amorphous carbon nitride thin films were prepared on pretreated silicon(100) substrate in sputtering graphite target by activated gas phase using RF reactively sputtering. We measured the FT-IR spectrum to identify C≡N(nitrile)stretching mode(2200cm^{-1}), C-H stretching mode(2800cm^{-1}), C-H bending mode, C=C stretching mode C=N(imino) mode(1680cm^{-1}), and the XPS to investigate chemical structure of surface. By the results of FT-IR and XPS spectrum, We confirmed that amorphous carbon nitride films with type1 (C(1s): 285.9eV , N(1s): 398.5eV) and type 2(C(1s): 287.5eV , N(1s): 400.2eV) successfully were synthesized by RF reactively sputtering

1. 서론

1989년 Liu와 Cohen이 다이아몬드보다 더 견고 하리라 예상되는 신물질 $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ 를 예측해 내었다. Liu와 Cohen은 탄소가 주위 4개의 질소 원자와 sp^3 결합을 하고, 질소가 주위 3개의 원자와 sp^2 결합을 하여 $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ 와 같이 육방정계의 결정구조를 갖게 된다면 결합길이가 매우 짧고(1.47\AA) bond ionicity($\sim 7\%$)가 매우 낮아지게 되어 체적 강성율(bulk modulus)이 다이아몬드의 4.43Mbar 보다 더 큰 4.83Mbar 에 이르게 된다는 것을 실험적 모델(empirical model)과 ab-initio calculation을 통해 예측하였다.[1,2] 매우 우수한 물성의 $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ 이외에도 비정질 carbon nitride도 독특한 특성을 가지고 있다. 증착방법이나 증착 조건에 따라서 다양한 성질을 나타내고 있지만 일반적으로 경도가 높고, 마찰계수가 낮으며, 밴드갭과 굴절률이 조정가능하고, 적외선에 대한 투과도가 우수하며, 화학적으로 안정하다. 이상과 같이 carbon nitride가 매우 우수하고 독특

한 특성을 가지고 있기 때문에 다양한 분야에 응용이 가능한 매우 유망한 물질로 부각되고 있다. 현재 내마모 코팅재료, 윤활용 코팅, 자성재료, 광학재료, MIS(metal-insulator-semiconductor) 디바이스에서 절연체, 반도체 디바이스의 열방출재료, solar cell device, electron emitter material, 내부식 보호 코팅 등으로 응용이 제시되고 있다. 특히 비정질 carbon nitride는 낮은 온도에서도 제조가 용이하고 다이아몬드성 탄소박막과 물성이 비슷하면서 열적 안정성이 보다 우수하며 잔류응력이 낮으므로 현재 다이아몬드성 탄소박막의 대체재료로 부각되고 있다. 본 연구는 경도가 높고 마찰계수가 낮으며 적외선에 대한 투과도가 우수한 특성을 나타내고 있는 carbon nitride 박막을 제조하기 위해 RF 반응성 스퍼터링법을 이용하여 carbon nitride박막을 합성하였다. 합성된 막의 특성평가는 박막의 화학적 결합 구조를 확인하기 위한 FT-IR 분광계와 막 표면의 화학적인 구조와 조성을 확인하기 위한 XPS, 막의 표면형상을 확인하기 위해서 SEM을 사용하여 특성을 평가하였다.

2. 실험방법

carbon nitride 박막 제조를 위해 기판은 p형 Si(100)을 사용하였으며, 크기는 10mm×10mm로 절단하여 사용하였다. 접착성과 막성장을 증가시키기 위해 기판을 1μm 다이아몬드 paste로 연마처리하였다.

본 실험에서 사용한 RF 반응성 스퍼터링 장치는 그림 1.에 나타내었으며, 시편은 기판홀더 위에 고정시켰다. 기판의 온도는 기판홀더 하부에 위치한 열전쌍을 이용하여 측정되었다. 선처리공정으로는 최초에 power 100[W], bias -200V, Ar 20[scm], 10[mTorr]에서 20분간 Ar 플라즈마를 사용하여 기판처리를 하였으며, 박막제조공정으로는 power 100[W], Ar 10[scm], N₂ 10[scm], 10[mTorr], 200°C에서 2시간동안 graphite target을 스퍼터링하여 기판에 박막을 얻을 수 있었다. 증착조건에 따른 박막의 결합구조를 확인하기 위해서 FT-IR 분광계를 사용하였고, 막의 표면구성과 화학적인 구조를 확인하기 위해서 XPS를 사용하여 평가하였다. 또한 막의 표면형상을 확인하기 위해서 SEM을 사용하였다.

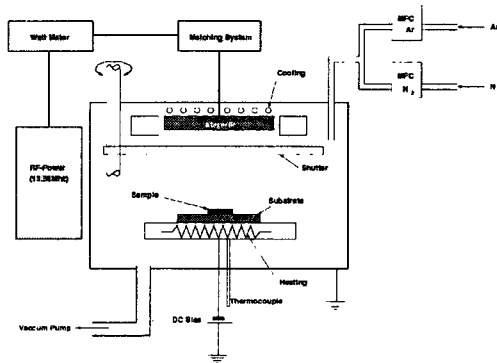


그림 1. 장치 개략도

3. 실험결과

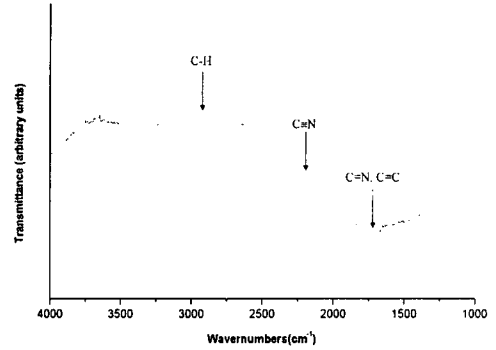


그림 2. carbon nitride 박막의 FT-IR 스펙트라

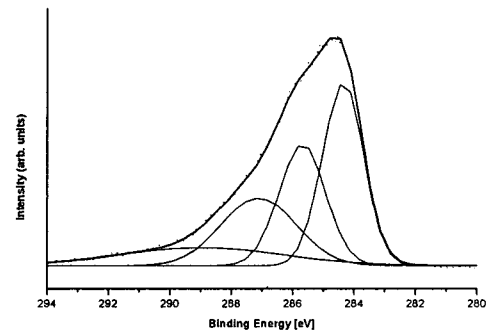


그림 3. carbon nitride 박막의 XPS C(1s) core level spectrum

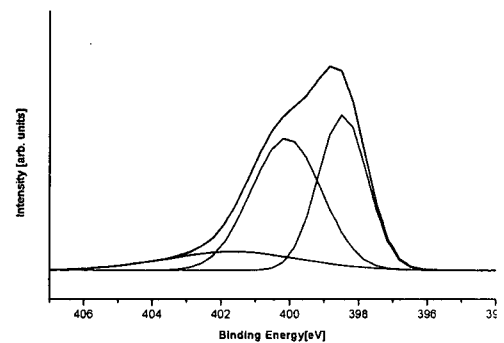


그림 4. carbon nitride 박막의 XPS N(1s) core level spectrum

3.1 FT-IR 분석

그림 2는 Ar 10[sccm], N₂ 10[sccm] 혼합가스를 반응관내로 주입하고 반응압력은 10[mTorr]를 유지하면서 제작된 비정질 carbon nitride 박막의 FT-IR 스펙트럼의 측정결과이다. 제작된 비정질 carbon nitride 박막의 FT-IR 스펙트럼에서 나타나는 피크 형태는 2200cm⁻¹근방의 C≡N(nitrile)의 stretching mode임을 확인할 수 있다. 이것은 결합된 질소 원자가 단지 가스상태의 종으로 존재할 뿐만 아니라 탄소원자들과 화학적으로 결합되어 있다는 것을 의미한다.[3] 따라서 이 영역에 의해서 막내에 carbon nitride 성분들이 존재하고 있다는 것을 확인할 수 있다. 또한 1450 cm⁻¹영역의 C-H bending mode, 2800cm⁻¹영역의 C-H stretching mode, 1680cm⁻¹ 영역의 sp² C=C와 C=N(imino) 피크형태가 존재한다. 이러한 영역은 막내에 탄소와 질소 이외에도 수소가 첨가된 성분들이 존재하고 있다는 것을 의미하고 있다.

3.2 XPS 분석

그림 2와 그림 3 은 제조된 박막의 XPS C(1s), N(1s) core level 스펙트럼을 나타낸다. C(1s) 와 N(1s) 피크로부터, 탄소와 질소의 결합상태를 조사하기 위해서 Gaussian fitting을 이용하여 peak deconvolution을 수행하였다. 확인된 C(1s) 피크들은 284.6[eV], 285.9[eV], 287.5[eV], 289.5[eV]이었고 N(1s) 피크들은 398.5[eV], 400.2[eV], 402.0[eV]이었다. 284.6[eV]의 binding energy는 다이아몬드와 graphite에서 나타나는 284.5[eV]로 할당될 수 있다. 더 높은 binding energy로의 이동은 전기적인 음성도가 높은 질소와 탄소의 결합으로 인해서 다이아몬드와 graphite의 결합에너지 값보다 큰 값을 가지고 있다고 추측된다.[4] C(1s)의 289.5[eV] 피크는 탄소와 결합한 산소에 의해서 기인된 피크이고 N(1s)의 402.0[eV] 피크는 N-O 또는 N-N의 피크인 것으로 확인된다. 비정질 carbon nitride에서 확인된 두 개의 CN 피크, 285.9[eV]와 398.5[eV]로 할당되는 CN type 1 피크와, 287.5[eV]와 400.2[eV]로 할당되는 CN type 2 피크가 존재하는 것을 확인하였다.[5]

3.3 SEM 분석

그림 4는 제조된 박막의 표면형상을 나타낸다. 제조된 carbon nitride 박막의 표면형상은 DLC와 유사한 형태를 가지고 있는 것을 확인하였다.

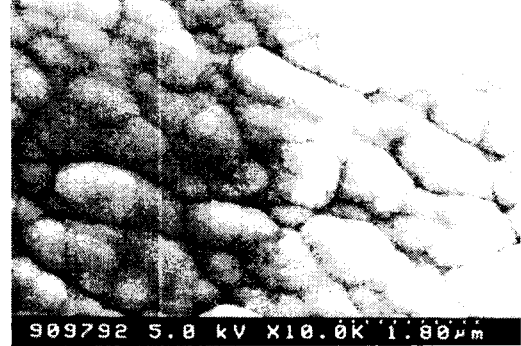


그림 5. carbon nitride 박막의 표면형상

4. 결론

본 연구는 carbon nitride박막을 제조하기 위해 RF 반응성 스퍼터링을 사용하였으며 FT-IR과 XPS를 이용하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 비정질 carbon nitride 박막에서 나타나는 피크형태 2800cm⁻¹영역의 C-H stretching mode, 2145cm⁻¹의 C≡N(nitrile)의 stretching mode, 1450 cm 영역의 C-H bending mode, 1650cm⁻¹ 영역의 sp² C=C와 C=N(imino) stretching mode 가 존재함을 확인하였다.
2. 제조된 carbon nitride 박막의 XPS 스펙트럼 조사결과 두 종류의 CN 구조 type 1, type 2가 존재한다는 것을 확인하였다.

5. 참고문헌

- [1] A. Y. Liu and m. L. Cohen, Science (1989) 245, 841
- [2] Y. Liu and M. L. Cohen, Phys.Rev. B 41 (1990) 10727
- [3] J. H. Kim, D. H. Ahn, Y. H. Kim, H. K. Baik J. Appl. Phys. 82(2), 658(1997)
- [4] L. C. Chen, D. M. Bhusary, C. Y. Yang, Thin Solid Films (1997) 303, 66
- [5] D. Marton, K.J. Boyd, A. H. Al-Bayati, S. S. Todorov, and J.W. Rabalais, Phy. Rev. Lett. 73 (1994) 118