

고전압 방전 플라즈마에 의한 질화탄소 박막 증착 시 레이저 에블레이션 효과

Effect of a Laser Ablation for Carbon Nitride Film Deposition

김종일
(Jong-Il Kim)

Abstract

Carbon nitride films have been deposited on Si(100) substrate by a high voltage discharge plasma combined with laser ablation in a nitrogen atmosphere. The films were grown both with and without the presence of an assisting focused Nd:YAG laser ablation. The laser ablation of the graphite target leads to vapor plume plasma expanding into the ambient nitrogen arc discharge area. X-ray photoelectron spectroscopy and Auger electron spectroscopy were used to identify the binding structure and the content of the nitrogen species in the deposited films. The surface morphology of the films was studied using a scanning electron microscopy. Data of infrared spectroscopy and x-ray photoelectron spectroscopy indicate the existence of carbon-nitrogen bonds in the films. The x-ray diffraction measurements have also been taken to characterize the crystal properties of the obtain films.

Key words : carbon nitride, high voltage discharge plasma, laser ablation

1. 서 론

1980년대 말 Liu와 Cohen[1]이 질소와 탄소가 β - C_3N_4 의 형태로 결합하면 강도가 다이아몬드보다 더 단단한 결합이 될 것이라는 결과를 발표한 이래, 초경재료인 질화탄소의 합성연구가 활발하게 진행되었다. 질화탄소 합성 방법은 크게 레이저 에블레이션과 이온 주입 또는 스퍼터링 등의 두 가지 방법 이상을 효율적으로 결합[2,3]; dc/rf 마그네트론 스퍼터링[4]; 플라즈마 화학 기상 증착[5]등으로 분류할 수 있다. 질화탄소의 구조적 해석연구는 X선 회절분석을 이용하여 합성물 내의 결정질 질화탄소의 존재를 증명하였고[6], X선 광전자 분광법(XPS)과 Auger 전자 분광법(AES) 등으로 합성물 내에 존재하는 탄소와 질소원자들의 화학적 결합 구조와 상태를 결정

하였다.

본 연구에서는 고전압 방전 플라즈마 장치를 이용해 결정질 질화탄소 β - C_3N_4 상이 존재하는 박막을 합성하였고, 레이저 빔 조사에 의한 흑연 타킷으로부터의 에블레이션 불꽃이 방전 플라즈마 영역에 혼합될 때의 박막의 구조와 결정성장에 미치는 영향에 대하여 고찰하였다.

2. 실험

질화탄소 박막은 흑연 타킷 표면에 레이저를 조사해 생긴 에블레이션 불꽃을 그래파이트 전극사이의 고전압 방전 플라즈마 영역에 서로 동시에 혼합되도록 설계된 장치를 이용해 합성하였다. 고순도 질소 가스로 채워진 진공챔버 내에 약 40 mm 간격의 두 그래파이트 전극 사이에 고전압을 인가함과 동시에 Nd:YAG 레이저(파장 532 nm, 펄스 에너지 5 mJ, 반복주파수 1 Hz)를 초점거리 68cm인 렌즈를 사용하여 타킷에 조사했다. 진공챔버는 4×10^{-5} [Torr]로 진공을 4시간 정도 펌프로 뽑아 낸 다음 순수질소로 다시 채워 챔버내의 압력이 0.08 ~

한국기술교육대학교 정보기술공학부 BK교수
(충남 천안시 병천면 가전리 307,
Fax: 041-564-3261
E-mail: kim_jongil@hotmail.com)

0.7[Torr]일 때 증착하였다. 질화탄소의 합성은 두께 0.3 mm인 Si(100) 기판 위에 2시간 동안 증착 하였으며, 증착전 Si(100) 목적물 표면을 아세톤으로 30 분 동안 초음파로 세척했다.

합성된 시료의 결정질 구조 연구는 40 kV, 200 mA에서 파장 $\lambda=1.540562$ nm(Cu-K α)인 ARON-2 X선 회절(XRD) 장비를 사용하여 분석하였다. 질화탄소 시료의 표면분석은 전자 빔 전압이 20 kV인 JEOL JSM-35CF 전자 현미경(SEM)으로 분석하였다. 박막 두께 측정과 질소 함유량 성분 분석은 PHI5400 (Perkin Elmer) ESCA장비를 이용 박막의 덤스 프로파일링과 XPS 스펙트럼을 기록해 가우스 커브로 분해해서 각각 결합 에너지 피크에 대응하는 결합 구조와 상태를 참고문헌과 비교 분석하였다. 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 초간 에칭 한 후 데이터를 기록했다. 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.

3. 결과 및 토의

3.1 질화탄소 표면형태 분석

SEM 사진 분석 결과, 레이저의 도움이 없는 경우와 있는 경우 모두, 크랙과 주름이 전혀 없는 비교적 미끈한 구조의 일정크기의 수많은 알갱이들이 목적물 전체에 고르게 성장 분포되어 있는 상태를 관찰할 수 있었다. 성장된 질화탄소 박막은 Si(100) 기판과 접착력이 대단히 우수했으며, 레이저 도움을 가지고 제조한 시료가 표면 거칠기가 더 조밀하게 성장했다.

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 (%)

3.2 IR 해석

IR(Karl Zeiss Specord M-80 Spectrometer)로 분석한 레이저의 도움이 있는 경우와 없는 경우에 제조된 시료들에 대한 질소와 탄소의 진동에너지 피크는, 3개의 뚜렷한 피크 밴드 스펙트럼을 나타냈다. 이들을 참고문헌들과 비교하여 다음과 같이 명명하였다: 피크 중심이 3300 cm^{-1} 인 것은 NH $_2$ 와 N-H의 진동 모드[7]이고, 2200 cm^{-1} 은 C \equiv N (sp 1 결합된 탄소) 진동 모드[8,9], 1600 cm^{-1} 과 1300 cm^{-1} 에서의 두 종류의 결합상태가 겹쳐진 밴드는 각각 C=N [8,9]과 C-N (sp 3 결합된 탄소)[10]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 중심 위치의 변동이 없이 일정했다.

3.3 질화탄소 박막의 두께와 화학적 구성

박막 두께는 PHI5400 ESCA 장비를 이용하여 증착한 박막 시료를 덤스 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 빠르게 증착하는 것을 확인할 수 있었다.

성장된 질화탄소 시료의 화학적 구성을 XPS에 의해 분석하였다. 표 1에 Si(100) 기판 상에 성장시킨 질화탄소의 화학적 구성을 레이저 도움의 유·무에 따른 성분 함유량을 대비하여 보였다. 이 데이터들로 성장된 질화탄소 샘플 내에 레이저 도움의 유·무에 관계없이 C와 N 성분이 존재하고 있으며, Si와 O 역시 존재하고 있음을 확인할 수 있다. Si는 Ar $^{+}$ 건에 의한 에칭시 또는 레이저 방전 플라즈마 법으로 증착시 목적물로부터 혼입된 것이며, O는 공기 중으로부터 유입된 것이다[10]. 챔버내의 압력 변화에 따른 박막의 질소함유량의 변화를 분석한 결과, 질소의 압력의 증가에 따라 박막내의 질소함유량도 증가하는 경향을 나타냈다. 레이저의 도움을 가진 시료의 질소 함량이 레이저의 도움 없는 시료의 질소 함량과 비교해 적게는 3 %부터 많게는 약 8 % 정도 증가한 값들을 나타내고 있어, 레이저의 도움이 박막의 질소 함량에 미치는 영향은 매우 큰 것으로 나타났다. 또 AES를 사용하여 박막내의 질소함유량을 측정하여 XPS의 값과 비교하여 보았지만 차이가 무시할 정도로 작아서, 본 연구 논문에는 그것의 결과를 제시하지 않았다. 박막 내 최고 질소 함량은 35 % 이었으며, 이것은 단순히 함량만으로

표 2. 질화탄소 박막의 XPS C1s 피크 중심 위치에 따른 결합종류 (참고문헌의 결과와 비교).

Table 2. XPS C1s peak position (in eV) for the carbon nitride films (Literature values are also listed for comparison).

실험결과 C1s (eV)		참고문헌에 보고됐던 결과 C1s (eV)		
레이저 유	레이저 무	중심 위치	결합 종류	참고문헌
	284.3	285.1	C-C	[11]
285.5		285.8	DLC	[5]
286.5	286.2	286.6	C-N(β -C ₃ N ₄)	[2, 11]
288.5	288.1	288.1	C=N	[2]
290.9	289.9	289.6	O-C=N	[2]

표 3. 질화탄소 박막의 XPS N1s 피크 중심 위치에 따른 결합종류 (참고문헌의 결과와 비교).

Table 3. XPS N1s peak position (in eV) for the carbon nitride films (Literature values are also listed for comparison)

실험결과 N1s (eV)		참고문헌에 보고됐던 결과 N1s (eV)		
레이저 유	레이저 무	중심 위치	결합 종류	참고문헌
398.9	398.8	398.6	C-N(β -C ₃ N ₄)	[5, 12]
400.3	400.1	400.25	C=N	[2, 13]
401.8	401.6	401.5	N-N,N=N,N=O	[10]

결합구조를 생각해 보면 C₂N에 대응한다. 이러한 C₂N 구조는 다른 저자들에 의해 스퍼터링 방법으로 박막을 제조하였던 결과와 같다[3].

3.4 XPS 스펙트럼 해석

레이저 도움의 유·무 따른 질화탄소 박막의 XPS C1s와 N1s 스펙트럼을 ESCA 장비의 커브 피딩 소프트웨어를 이용해 4개와 3개의 피크로 각각 분해하였다. 레이저 도움 없이 제조한 시료의 분해된 결합 에너지 값들이 각각 284.3, 286.2, 288.1, 289.9 eV와 398.8, 400.1, 401.6 eV를 보였다. 레이저 도움을 가지고 제조한 박막의 XPS C1s와 N1s의 스펙트럼도 각각 4개와 3개의 피크, 즉 285.5, 286.5, 288.5, 290.9 eV와 398.9, 400.3, 401.8 eV로 각각 분해하였다. 피크 중심이 284.1 eV와 285.5 eV인 결합에너지는 박

막에 존재하는 많은 양의 다이아몬드상의 탄소에 의한 것이며, 이것은 표 1에서 보였던 많은 탄소의 양과 일치하는 결과이다. 분해하여 보여준 XPS C1s와 N1s 스펙트럼결과들은 제조한 질화탄소 박막내에 C와 N 원자들의 결합이 존재하고 있음을 확인하여 주는 것이며, 또 이것은 박막내에 몇몇 타입의 화학 결합구조와 상태가 존재하고 있음을 증명하는 것이기도 하다. 표 2와 3에 학술지에 발표된 결정질 질화탄소의 화학적 구조 상태 연구에 대한 결합 에너지 값들을 우리가 얻은 결합에너지 값과 비교하여 제시하였으며, 제조한 박막내에 β -C₃N₄ 상태로 결합한 탄소와 질소가 존재하고 있음을 보여주고 있다. 레이저의 도움이 있는 경우, N1s의 스펙트럼의 피크 중심은 거의 변동이 없었으나 C1s 스펙트럼의 피크 중심이 높은 에너지 쪽으로 약간 이동한 결과

를 얻었다. 이것은 질소량의 증가로 인한 C-C 결합에서 C-N 결합으로 전환된 부분이 증가하여 생긴 결과로 결정구조가 변했음을 의미하는 것이다.

3.5 XRD 해석

1996년에 Teter와 Hemley[14]에 의해 행해진 β - C_3N_4 에 대한 양자 역학적 이론계산의 격자상수가 $a=6.402$ Å과 $c=2.404$ Å이고, α - C_3N_4 에 대하여 격자상수가 $a=6.467$ Å과 $c=4.710$ Å인 결과를 우리의 XRD 결과와 비교하여 보았다. XRD 피크는 레이저 도움의 유·무에 관계없이 동일한 피크를 얻었으며, β - C_3N_4 에 대한 격자상수의 c/a 비를 우리의 XRD 결과인 $c/a=0.3784$ 와 양자 역학적 계산 결과인 $c/a=0.3755$ 와 실험논문 결과인 $c/a=0.3778$ 들을 비교하여 보면 매우 잘 맞고(0.8% 이내) 있다. 학술지에 보고되었던 실험 결과인 참고문헌 15와도 매우 잘 맞고 있으며, 피크 각으로부터 계산한 결합거리를 비교하여 분석해 보면 우리의 샘플은 α 와 β 상이 동시에 혼합하여 존재하는 다결정 질화탄소 박막임을 알 수 있다.

4. 결론

흑연 타깃의 레이저 애블레이션 불꽃을 흑연 전극사이에 형성된 고전압 질소 방전 플라즈마 영역과 동시에 혼합 되도록 하여 박막을 제조할 때의 효과에 대하여 고찰하였다. 레이저 도움의 유·무에 관계없이 박막 내에는 α -, β - C_3N_4 상이 혼합하여 존재하였고, 레이저 도움이 있을 때 β - C_3N_4 상이 차지하는 부분이 증가함을 XPS 분석으로 알 수 있었다. 그리고 레이저 도움이 있을 경우의 박막 표면 거칠기의 정도가 더 안정되게 성장하였다. 이것은 타깃에 조사된 레이저에 의해 생성된 고 에너지를 가진 탄소 분자 종들이 Si(100) 기판 표면에 충격을 가하게 되어 그것을 가열하게 되고, 표면의 온도가 상승할 때, 증착 성장 중에 있는 박막 내에서 원자의 이동에 도움을 주게 되어, 질화 탄소 박막의 결정 사이즈와 결정립 구조 성장에 차이의 결과를 낳았다고 생각한다. 또 레이저를 결합하여 박막을 제조하게 되면, 증착속도가 약 1.4배 빠르며, 박막내의 질소함유량도 3~8% 향상되었다. 레이저 도움이 있는 경우 XPS N1s의 스펙트럼의 피크 중심은 거의 변동이 없었으나 C1s 스펙트럼의 피크 중심이 높은 에너지 쪽으로 이동했다. 이것은 질소량의 증가로 인한 C-C 결합에서 C-N 결합으로 전환된 부분이 증가하여 생긴 결과로 결정구조가 β - C_3N_4 상으로 변했음을 의미하는 것이다.

참고 문헌

- [1] A. Y. Liu and M. L. Cohen, Science, Vol.245, p.841, 1989.
- [2] C. Jama, V. Rousseau, O. Dessaux and P. Goudmand, Thin Solid Films, Vol.302, p.58, 1997.
- [3] Z. J. Zhang, P. Yang and C. M. Lieber, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Vol.388, p.271, 1995.
- [4] 이성필, 강종봉, 전기전자재료학회논문지, 15권, 2호, p.147, 2002.
- [5] H. W. Song, F. Z. Cui, X. M. He, W. Z. Li and H. D. Li, J. Phys.: Condens. Matt. Vol.6, p.6125, 1994.
- [6] 김종일, 배선기, 전기전자재료학회논문지, 14권, 10호, p.835, 2001.
- [7] C. M. Lieber and Z. J. Zhang, Chemistry and Industry, p.922, 1995.
- [8] X. A. Zhao, C. W. Ong, Y. C. Tsang, Y. W. Wong and C. L. Choy, Appl. Phys. Lett. Vol.66, No.20, p.2652, 1995.
- [9] Z. J. Zhang, S. Fan and C. M. Lieber, Appl. Phys. Lett. Vol.66, No.26, p.3582, 1995.
- [10] L. C. Chen, D. M. Bhusan, C. Y. Yang, K. H. Chen, T. J. Chuang, M. C. Lin, C. K. Chen, Y. F. Huang, Thin Solid Films 303, p.66, 1997.
- [11] R. Alexandrescu, F. Huisken, A. Crunteanu, S. Petcu, S. Cojocar, S. Cireasa, I. Morjan, Appl. Phys. A 65, p.207, 1997.
- [12] M. Kohzaki, A. Matsumuro, T. Hayashi, M. Muramatsu, K. Yamaguchi, Thin Solid Films 308/309, p.239, 1997.
- [13] P. Hammer, M. A. Baker, C. Lenardi, and W. Gissler, J. Vac. Sci. Technol. A, Vol.15, No.1, p.107, 1997.
- [14] D. M. Teter, R. J. Hemley, Science, Vol.271, p.53, 1996.
- [15] D. He, F. Zhang, X. Zhang, M. Zhang, R. Liu, Y. Xu and W. Wang, Science in China, Vol.41, No.4, p.405, 1998.