

반응성 스퍼터링 장치로 제작된 질화탄소막의 결정성 분석

이지공, 하세근, 이성필
경남대학교 전기전자공학부

Crystalline Analysis of Carbon Nitride Films Deposited by Reactive Sputtering System

Ji-Gong Lee, Se-Geun Ha, Sung Pil Lee
Department of Electrical and Electronic Engineering, Kyungnam Univ.

Abstract

Carbon nitride films with β - C_3N_4 crystals were grown by rf reactive magnetron sputtering system with negative DC bias. Chamber baking system to supply whole chamber with activation energy was used to reduce the contamination of H and O atoms. XRD peaks showed the existence of crystalline β - C_3N_4 (200) and lonsdaleite structures. FTIR spectroscopy studies revealed that the film contain α - C_3N_4 and β - C_3N_4 with 1011 cm^{-1} , 1257 cm^{-1} and 1529 cm^{-1} peaks. We could also find the grain growth of hexagonal structure from SEM photograph, which is coincident with the theoretical carbon nitride unit cell. α -step was used to make the thickness profile of the grown films.

Key Words : Carbon Nitride, Sputtering System, Crystalline, Thin film.

1. 서 론

1989년 Liu와 Cohen[1]에 의해 β - Si_3N_4 와 같은 구조를 가지는 공유결합 상태의 β - C_3N_4 의 합성 가능성과 그 특성에 관한 이론적인 논문이 발표된 이후, 많은 학자들에 의해 본 물질의 합성이 시도되었다. 선행된 연구 자료에 따르면 결정성 질화탄소막(β - C_3N_4)은 다이아몬드를 능가하거나 유사한 체적 강성률(bulk modulus)을 가지며, 낮은 압축률, 높은 소리의 전파속도 및 열 전도특성 등이 예상되었다[1]. 뿐만 아니라 높은 에너지 밴드 갭과 강한 절연특성을 가질 수 있고[2], 화학적으로도 매우 안정한 물질이 될 것으로 기대되었다.

그러나 지금까지의 연구된 결과로는 인정할 만한 결정성 질화탄소막은 없었으며, 대부분 비정질이거나 국부적으로만 결정성이 확인되었다. 이는 결정성 질화탄소막의 형성을 위해서는 매우 높은 활성화 에너지가 필요하지만 어느 한계를 넘어선 과도한 에너지는 오히려 막의 결정성에 결함을 형

성하고 막 질을 나쁘게 하는 문제점이 있어 반응 에너지를 무한정 높일 수가 없기 때문이다. 질화탄소막을 형성하는데 많이 사용된 방법 중의 하나인 스퍼터링 방식 또한 마찬가지이다. 스퍼터링 파워를 높일수록 결정성이 높아지나 어느 한계를 넘어 서면 오히려 기판 쪽에서 스퍼터링이 일어나고 C-N의 sp^3 결합을 파괴하게 된다.

본 연구에서는 반응성 RF 마그네트론 스퍼터링 장치를 사용하였으며, 여러 조건에서 질화탄소막을 합성하고 각 변수들의 조건과 결정성 질화탄소막의 성장과의 관계를 분석하였다. 성막 된 막의 결정성을 확인하기 위해 엑스선 회절 분석기(X-Ray Diffractometer, XRD), 박막의 화학적 결합구조를 분석하기 위하여 푸리에 변환 적외선 분광기(Fourier Transform Infrared Spectrometer, FTIR)와 표면상태와 두께를 측정하기 위해 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope, SEM)과 알파 스텝을 사용하였다.

2. 실험

본 실험에 사용된 기판은 Al_2O_3 , 석영, Si 웨이퍼이며, 모든 기판은 초음파 세척기를 이용하여 세척을 하였다. 특히 실리콘 웨이퍼는 7:1 BHF 용액으로 천연 산화막(native oxide)을 제거한 후 세척하였다. 기판은 타겟과 5 ~ 10 cm 사이에서 거리 조절이 가능하게 하였고, 챔버와 함께 접지가 되거나 따로 직류 바이어스 단자와 연결할 수 있도록 하였다. Si 기판은 붕소가 도핑된 p형(100)을 사용하였다. 타겟은 고순도(99.999 %)의 3 인치 그래파이트를 사용하였고, 반응성 가스와 스퍼터링 가스로 각각 99.999 %의 질소와 아르곤을 사용하였다.

메인 밸브를 연 후 챔버 히터를 동작시켜 챔버 내 온도를 원하는 값(100 ~ 300 °C)으로 유지시켰다. 챔버 전체를 가열하여 챔버 전역에 균일한 열 에너지를 공급하였고, 챔버 히터를 고 진공에서 동작시켜 저 진공상태에서 남아있는 오염원이나 산소와의 반응을 최소화 하였다. 특히 챔버 벽면의 온도를 100 °C 이상으로 유지함으로써 수분에 의한 오염을 방지하였다. MFC를 통해 아르곤을 유입하고 예비 스퍼터링을 하였다. 스퍼터링이 완료되면 열팽창률의 차이에 의한 크랙이나 변형을 막기 위해 2 단계로 서서히 냉각시키고, 대기압으로 맞추기 위해서 질소 가스를 주입하였다. CN막 증착이 완료된 시료들은 측정 조건에 알맞게 가공 변형하여 막의 특성을 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 XRD 분석

엑스선 회절법은 $\beta-C_3N_4$ 의 결정성을 확인하기 위해서 이론적인 계산뿐만 아니라 실질적인 분석 장비로도 가장 많이 이용되는 것 중의 하나이다. 현재 ICDD(International Centre for Diffraction Data)의 JCPDS에 등록된 육방정계 구조의 $\beta-C_3N_4$ 회절 패턴은 4개가 있다(50-0845, 50-1249, 50-1250, 50-1512)[3, 4, 5]. 그러나 $\beta-C_3N_4$ 는 아직까지 이론적 수준의 물질이므로 각각의 데이터들 상호간 또는 이론적 결과 값[5, 6]들 사이에는 일치점보다 차이점이 더 많이 발견된다. 본 실험에서도 상기 인용된 데이터를 참조하여 결과를 비교하였다. 사용된 장비는 X' Pert APD System (Philips, Netherland) 이다.

그림 2는 실리콘 기판 위에 성장된 질화 탄소막의 X-선 회절 패턴이다. 비교를 위해 사용한 그래파이트의 패턴(그림 2(a))과 막 성장전의 실리콘 웨이퍼 패턴(그림 2(b))도 나타내었다. 그림 2(b)의 69.19°에 나타난 피크는 1.3569 Å의 d-spacing을 갖는 실리콘 (400) 결정면의 피크이다. 그림 2(c)와 2(d)는 300 W의 RF 전력에서 2시간 동안, 60 W의 RF 전력에서 6시간 동안 각각 증착된 샘플의 회절 패턴이다. 두 샘플 모두 32.533°(PDF 50-1512)와 61.852°(PDF 19-0268) 부근에서 $\beta-C_3N_4$ (200) 와 lonsdaleite(102)의 피크가 검출되었다. 그래파이트 피크는 두 샘플 모두 전혀 나타나지 않고 있다. 즉 증착된 CN막은 완전히 화학적으로 반응하였음을 알 수 있다. 그림 2에서 보는 바와 같이 RF 전력과 시간에 따른 회절 패턴은 큰 차이가 없는 것으로 나타났다. 60 W에서 6시간 스퍼터링한 샘플에서 lonsdaleite 피크의 강도가 조금 높게 나타났다. 즉 합성된 막이 결정성을 가지기 위해서는 결함을 줄이고, 화학 양론적으로 결함을 하기 위한 충분한 시간이 필요하기 때문인 것으로 판단된다.

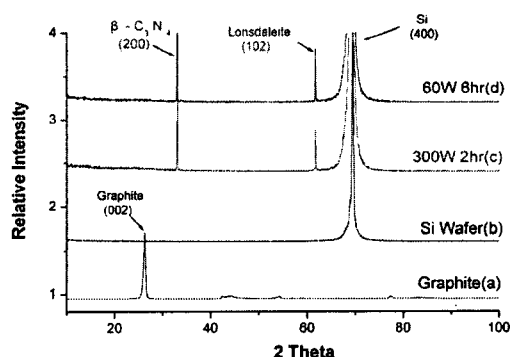


그림 2. 실리콘 기판위에 성장된 CN막의 XRD 회절 패턴.

3.2 SEM 표면분석 및 두께 측정

주사전자현미경(ABT - 32, TOPCON, Japan)을 사용하여 막의 표면 구조를 관찰하였고, 질소농도와 박막 증착시간에 따른 두께변화를 측정을 위해서는 알파 스텝(Alpha - step 500, KLA-Tencor, U.S.A)을 사용하였다.

그림 3은 질소가스의 비를 70 %로 하고, 300 W

의 파워로 1시간 동안 스퍼터링하여 알루미늄 기판 위에 성장한 질화 탄소막의 표면(그림 3(a)) 및 측면(그림 3(b)) 사진이다. 이때 직류 전압은 인가되지 않았으며, 기판은 챔버와 함께 접지시켰다. 챔버는 200 °C로 가열하였으며, 기판과 타겟간의 거리는 6 cm로 하였다. 그림 3(a)에서 나타나듯이 결정립 모서리가 120°의 각을 가지면서 육각형 형태를 나타냄을 알 수 있다. 즉 알루미늄 위에 성장한 질화탄소막은 육방정계 구조의 특정한 결정성을 지니고 있음을 알 수 있다. 결정립의 크기는 약 2.5 μm 로 관측되었고, 일부 결정립들은 서로 만나지 않으면서 성장하였다. 측면을 1만 배로 찍은 그림 3(b)를 통해 대략적인 막 성장률을 계산하면 약 2 $\mu\text{m/hr}$ 정도가 된다. 알루미늄 위에 성장한 질화탄소막은 접착력도 높았으며, 스퍼터 중 발생한 중간층의 모양도 뚜렷하게 나타났다. 이는 알루미늄과 질화 탄소막이 화학적으로 결합을 하여 중간층을 형성하고, 이로 인한 강한 접착력이 생긴 것으로 생각된다. 또한 알루미늄의 거친 표면이 접착력을 높이는데 도움이 되었을 것으로 생각된다.

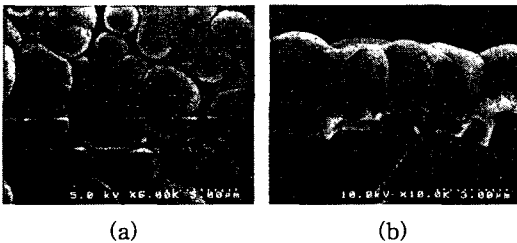


그림 3. 알루미늄 기판 위에 성장한 질화탄소막의 SEM사진. (a) 표면, (b) 측면.

그림 4는 질소 농도와 스퍼터링 시간에 따른 막의 두께를 나타낸 그래프로써 알파 스텝을 이용하여 여러 위치를 측정하여 평균값을 취하였다. 사용된 기판은 석영이며, 200 W RF 파워와 -60 V의 DC 바이어스를 사용하였다. 반응 챔버 내에 주입된 질소의 농도가 높아질수록 막의 두께는 증가하였다. 아르곤의 질량이 질소보다 높으므로 아르곤의 스퍼터링 효율이 높은 것이 일반적이다. 그러므로 질소의 양이 증가할수록(아르곤 양의 감소) 스퍼터링 효율이 감소하여야 하지만, 본 실험의 결과에서는 반응성 스퍼터링이 아르곤에 의한 스퍼터

링보다 더 지배적으로 일어나므로 오히려 막의 성장률이 증가함을 보여준다. 즉, 질소 비율이 증가할수록 이온화된 질소량이 많아지므로 스퍼터 된 탄소 입자와의 반응이 증가하게 된다. 질소농도가 70 %일 때 그림 4(a)와 4(b) 샘플의 대략적인 성장률은 각각 2.1 $\mu\text{m/hr}$, 2.7 $\mu\text{m/hr}$ 로 알루미늄 기판에 성장된 질화탄소막 보다 더 높게 나타났다. 이는 또한 지금까지 보고 된 내용에 비해 상당히 높은 성장률이다. 높은 전력과 낮은 기판 바이어스로 인해 증착률은 증가하고 기판 스퍼터링의 영향은 줄어들었기 때문으로 사료된다. 특히 알루미늄 기판이나 석영 기판은 부도체이므로 기판 바이어스를 인가하여도 기판 에칭의 영향은 실리콘 기판에 비해 낮게 나타났다.

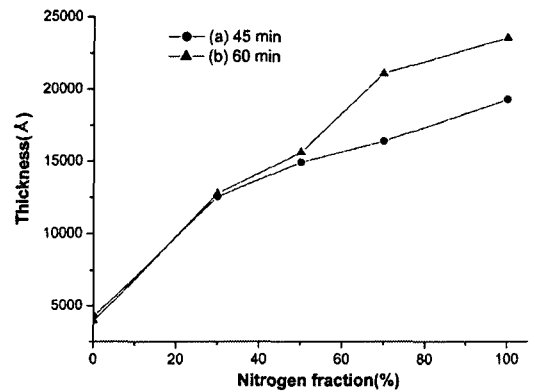


그림 4. 질소농도와 스퍼터링 시간에 따른 질화탄소막의 성장률.

3.3 질소농도에 따른 FTIR 특성분석

FTIR을 이용하여 CN막의 결합 상태와 분자구조를 조사하였다. 물질을 확인하기 위해 Zhang 등 [7]에 의해 계산된 데이터를 이용하였다. 그림 5는 200 W의 RF 파워와 -60 V의 DC 바이어스를 인가하여 석영 기판위에 60분 동안 증착한 질화탄소막의 반사형 FTIR 흡수 패턴이다. 질소 농도에 따른 특성을 나타내었고, 비교를 위해 질소농도 0 %에서 성막 된 샘플의 반대 면을 측정한 결과도 함께 나타내었다. 질소농도가 50 % 이상의 샘플 즉 그림 5(c), 5(d), 5(e)에서 모두 $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ 의 흡수 파장인 1529 cm^{-1} 의 피크가 나타났다. 또한 그림 5(f)를 제외한 모든 샘플들이 $\alpha\text{-C}_3\text{N}_4$ 와 $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ 의

흡수파장이 집중되어 있는 1500 cm^{-1} 부근에 피크들이 몰려 있다($\alpha\text{-C}_3\text{N}_4$: $1257, 1285, 1316, 1336, 1344, 1374\text{ cm}^{-1}$, $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$: $1338, 1448, 1529\text{ cm}^{-1}$). 질소농도가 100 %에서 30 %로 낮아질수록 $\alpha\text{-C}_3\text{N}_4$ 의 피크인 1257 cm^{-1} 로 근접하며 50 % 이하에서 1011 cm^{-1} 의 피크도 나타났다. 그림 5(b)부터 5(e)까지 모두에 나타나는 669 cm^{-1} 과 760 cm^{-1} 부근의 피크는 681 cm^{-1} 와 753 cm^{-1} 에 해당되는 $\alpha\text{-C}_3\text{N}_4$ 피크로 추정된다. 일부 샘플에 $\text{C}\equiv\text{N}$ 결합과 nitrile group의 피크가 나타나긴 하였으나 비교를 위해 사용된 그림 5(f)는 주목할 만한 피크가 발견되지 않았다. 질소농도가 30 % 쪽으로 낮아질수록 $\alpha\text{-C}_3\text{N}_4$ 의 결정성이 강하게 나타났고 70 % 쪽으로 증가할수록 $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ 의 결정성이 강해졌다.

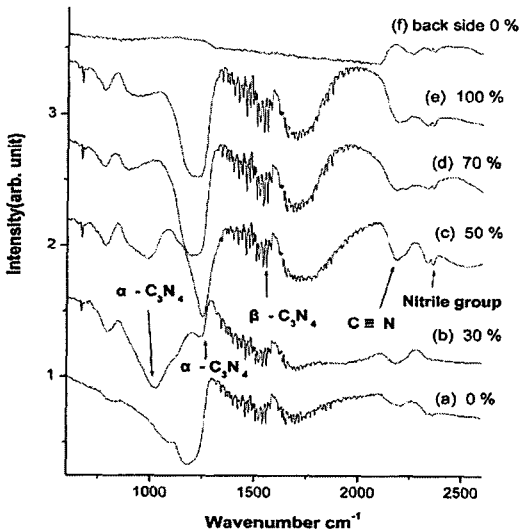


그림 5. 석영 기판 위에 성장한 질화탄소막의 FTIR 흡수 스펙트럼.

4. 결론

본 연구에서는 RF 반응성 마그네트론 스퍼터링 장치를 이용하여 기판의 종류, 바이어스, RF 파워, 질소와 아르곤의 비, 박막 증착 시간 등 다양한 조건 하에서 결정성 질화 탄소막을 성장하고 그 특성을 관찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) XRD 회절패턴 분석 결과 실리콘 웨이퍼 위에 증착된 박막에서 32.533° 와 61.852° 부근의 β

$\text{-C}_3\text{N}_4(200)$ 피크와 lonsdaleite(102) 피크가 검출되었다.

- 2) 알루미늄 기판위에 성막된 질화탄소막에서 120° 각을 갖는 육방정계 결정립 성장이 확인되었다.
- 3) 석영 기판위에 성막된 질화탄소막은 질소의 농도에 따라 막의 두께도 증가하였으며, 질소농도가 70 %일 때 45 분간 증착한 막의 성장률은 $2.7\ \mu\text{m/hr}$ 로 매우 높은 성장률을 나타내었다.
- 4) FTIR 분석결과 석영 기판위에 성장한 박막에서 결정성 질화탄소막을 증명하는 $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ 의 피크와 $\alpha\text{-C}_3\text{N}_4$ 의 적외선 흡수 파장대의 피크가 모두 나타났고 질소농도가 30 ~ 70 % 사이에서 결정성 구조가 가장 강하게 나타났다.

참고 문헌

- [1] A. Y. Liu and M. L. Cohen, "Prediction of New Low Compressibility Solids", Science, Vol. 245, pp. 841-842, 1989.
- [2] Jennifer L. Corkill and Marvin L. Cohen, "Calculated quasiparticle band gap of $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ ", Physical Review B, Vol. 48, No. 23, p. 17622, 1993. 12.
- [3] K. M. Yu et al., "Observation of crystalline C_3N_4 ", Phys. Rev. B: Condens. Matter, Vol. 49, No. 7, p. 5034, 1994.
- [4] Y. A. Li et al., "Polycrystalline carbon nitride $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ films synthesized by radio frequency magnetron sputtering", J. Mater. Sci. Lett., Vol. 17, pp. 31-35, 1998.
- [5] J. Riviere et al., "Formation of the crystalline $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ phase by dual ion beam sputtering deposition", Materials Letters, Vol. 22, pp. 115-118, 1995.
- [6] S. Matsumoto, E.-Q. Xie, F. Izumi, "On the validity of the formation of crystalline carbon nitrides, C_3N_4 ", Diamond and Related Materials, Vol. 8, pp. 1175-1182, 1999.
- [7] Y. Zhang, Y. Gu, "Fourier transform infrared and Raman spectroscopy studies on α - and $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ films", Philosophical Magazine Letters, Vol. 81, No. 7, pp. 505-510, 2001.