[논 문] 한국재료학회지
Korean Journal of Materials Research
Vol. 13, No. 5 (2003)

PECVD로 제조된 비정질 질화탄소 박막의 물성에 미치는 열처리 효과

문형모 · 김상섭*†
순천대학교 재료 · 금속공학과
*전남대학교 신소재공학부 광 · 전자박막연구실

Effects of Thermal Annealing on the Properties of Amorphous Carbon Nitride Films Deposited by PECVD

Hyung Mo Moon and Sang Sub Kim*†
Dept. of Materials Science and Metallurgical Engineering, Sunchon National University
*Photonic and Electronic Thin Film Laboratory, Dept. of Materials Science and Engineering, Chonnam National University

(2003년 4월 17일 받음, 2003년 4월 30일 최종수정본 받음)

Abstract Amorphous carbon nitride films deposited on Si(001) substrates by a plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD) technique using CH_4 and N_2 as reaction gases were thermally annealed at various temperatures under N_2 atmosphere, then their physical properties were investigated particularly as a function of annealing temperature. Above 600°C a small amount of crystalline β-C_3N_4 phase evolves, while the film surface becomes very rough due to agglomeration of fine grains on the surface. As the annealing temperature increases, both the hardness and the sp^3 bonding nature are enhanced. In contrast to our expectation, higher annealing temperature results in a relatively higher friction mainly due to big increase in roughness at that temperature.

Key words carbon nitride film, PECVD, amorphous film, thermal annealing, tribology

1. 서 론

Liu 등이 이론적으로 제시한 이래 지난 10여년간 β-Si_3N_4와 유사한 공유결합 구조를 지닌 질화탄소(β-C_3N_4)의 합성, 응용 및 이에 대한 분석이 매우 활발하게 이루어져 왔다.[1] 이론적인 모사실험에 의하면 결정질 질화탄소는 다이아몬드와 유사한 기계적, 전기·전자적 및 광학적 특성을 지니게 되는 것으로 알려져 있으며, 이러한 특성을 이용하여 내마모성 및 트라이볼로지 특성이 요구되는 부품 및 기계류의 코팅 재료로 활용하고자 하는 시도가 계속되고 있을 뿐만 아니라, 질화탄소 재료는 기존의 탄소재료에 비하여 전계방출 효율이 우수하며, 이를 이용한 전계방출 소자 적용에 관련된 연구도 시도되고 있다.[2-6]

결정질 질화탄소는 질소 및 탄소의 성분비 및 합성 공정 조건에 따라 매우 다양한 결정구조를 지닌다고 알려져 있으며, 현재까지 발표된 선행 연구들에 의하면 결정질 질화탄소는 β-C_3N_4 구조뿐만 아니라 α-C_3N_4 (β-C_3N_4와 α-C_3N_4는 β-Si_3N_4 및 α-Si_3N_4와 동일한 육방정 구조를 지님), zinc-blende 구조의 C_3N_4, 입방정 C_3N_4, 흑연구조 C_3N_4가 있으며, 이외에도 탄소와 질소의 함량비에 따라 다양한 구조의 질화탄소 화합물이 가능한 것으로 알려져 있다.[7,8] 이와 같은 여러 가지 구조를 지닌 질화탄소 중에서 가장 특성이 우수한 것으로 알려진 β-C_3N_4의 합성에 관하여 특히 연구가 활발하게 진행되고 있으며, 이온빔 증착, 레이저 증착, 스퍼터링, PECVD (plasma enhanced chemical vapor deposition) 등 여러 가지 박막증착 방법들을 적용하여 결정질 β-C_3N_4 박막을 제조하고자 하는 시도가 계속되고 있다.[9-13]

결정상 β-C_3N_4를 제조하고자 하는 많은 노력에도 불구하고 재현성 있는 결정상 β-C_3N_4 박막제조는 매우 어려운 것으로 알려져 있으며, 대부분의 경우 증착된 박막은 비정질상이 되며 경우에 따라 비정질의 기지(matrix)에 나노크기의 결정상 β-C_3N_4 입자가 산재하는 박막이 얻어지며,[14-16] 이러한 결정상 질화탄소의 상형성 여부에 대한 많은 논란이 있는 상황이다.[17]

한편 비교적 쉽게 얻어지는 비정질 질화탄소 박막을 열처리나, 자외선 조사 등 후처리 공정을 이용하여 결정화를 유도하고자 하는 시도가 있으나,[14] 이에 대한 연구는 매우 부족한 실정이며, 비정질 질화탄소 박막의 상형성에 따른 결합구조 및 여러 가지 특성의 변화거동에 대한 체계적인 연구가 필요하다. 이러한 연구는 비정질 질화탄소 박막의 응용을 위한 기본적인 데이터 및 결정질 질화탄소 박막을 제조하기 위한 공정 조건들에 대한 단서도 제공할 수 있을 것이다.

본 연구에서는 PECVD법을 이용하여 비정질 질화탄소 박막을 제조하고 이 박막을 질소분위기에서 열처리하여

†E-Mail : sangsub@chonnam.ac.kr

결정화를 유도하고자 하였으며, 열처리에 따른 미세구조 변화, 결정상 형성 거동, 결합구조의 변화 및 트라이볼로지(tribology) 거동 등을 조사하였다.

2. 실험 방법

2.1. 박막제조

본 연구에서는 실험실에서 자체적으로 제작한 PECVD 장치를 이용하여 비정질 질화탄소 박막을 증착하였다. 반응 챔버는 반응가스가 기판의 상부에서 균일하게 분사되어 나오는 gas shower 형태의 반응기를 채택하여 박막 증착을 실시하였다. 박막증착을 위한 기판은 단결정 Si (001) 웨이퍼를 25 mm × 25 mm 크기로 절단하여 사용하였다. 절단된 기판은 trichloroethylene, aceton, methyl alcohol 용매를 사용하여 각각 10분간 초음파 세척을 실시하여 기판 표면의 오염물질을 제거한 다음, Si 기판 위에 자연적으로 형성되어져 있는 산화막을 제거하기 위하여 1% HF 용액에 30초간 에칭하여 산화막을 제거시키고 탈이온수에 세척한 후 건조시켰다. 건조 후 Si 기판 표면에 산화막이 다시 생성되지 않도록 대기 중 노출 시간을 5초 이내로 유지하면서 신속히 증착 챔버에 장입하고 터보 분자 펌프를 사용하여 기저압력(base pressure)을 5×10^{-6} Torr 이하로 유지하였다. 이러한 기저압력이 도달된 다음 반응기체를 유량조절기(mass flow controller)를 이용하여 용기 내에 주입하여 원하는 공정압력(working pressure)을 만들어 주었다. 본 연구에서는 비정질 질화탄소 박막을 제조하기 위해 반응가스로 CH_4와 N_2를 사용하였으며, 원하는 공정압력이 도달되면 13.56 MHz 고주파를 인가하여 반응기내에 플라즈마를 발생시켜 박막 증착을 시작하였다. 비정질 질화탄소 박막을 증착하기 위해 선행 연구를[18] 바탕으로 Table 1에 정리한 조건을 적용하여 박막을 증착하였으며, 이때 증착된 박막의 두께는 약 700 nm였다.

증착된 비정질 질화탄소 박막은 튜브로를 사용하여 질소분위기에서 200°C, 400°C, 500°C, 600°C, 800°C의 온도에서 각각 30분 유지하여 열처리를 실시하였다.

2.2. 박막분석

열처리된 박막의 결정성 여부를 파악하기 위해 포항가속기연구소의 빔라인 5C2의 방사광 X선을 이용하여 구조분석을 실시하였다. 초기 입사 X선 빔은 Si(111) monochromator를 이용하여 1.54056Å 파장의 X선을 시편에 조사시켰으며, 본 방사광 X선 회절분석의 운동량 분해능(momentum transfer resoution)은 0.001Å^{-1}이었다.

Table 1. Summary of the PECVD conditions used to prepare amorphous carbon nitride thin films.

RF power	50 W
Deposition time	2 h
Base pressure	5×10^{-6} Torr
Working pressure	1×10^{-2} Torr
$N_2/(N_2+CH_4)$	98%
Target to substrate distance	5 cm

또한 열처리에 따른 화학적천이(chemical shift) 및 조성적 특성 변화는 광전자분광분석(x-ray photoelectron spectroscopy, XPS)을 이용하여 얻은 C_{1s} 피크로부터 평가하였다. 이때의 XPS 분석은 1253.6 eV의 에너지를 지닌 MgK_α X선을 이용하였으며, 측정된 스펙트라(spectra)는 $Ag3d_{3/2}$ 피크 위치를 참고하여 보정하였다. 한편 증착된 박막의 두께는 surface profilometer를 이용하여 측정하였으며, 박막의 표면미세구조는 atomic force microscopy(AFM)을 이용하여 관찰하였다.

박막 시편들의 경도(hardness)는 nano-indenter를 이용하여 비커스 다이아몬드 pyramidal 팁(tip)에 10 mN의 하중을 인가하면서 생긴 압흔(indentation)의 깊이로부터 평가하였다. 또한 박막 시편의 트라이볼로지(tribology) 특성은 ball-on-disk 장치를 이용하여 상온에서 측정하였다. 직경 6 mm 알루미나 볼을 슬라이딩(sliding) 재료로 선택했으며 2 N의 하중을 인가하면서 동시에 볼의 슬라이딩 속도는 6 cm/sec로 유지하면서 마찰계수(friction coefficent)를 측정하였다. 이때 발생된 마모 흔적(wear track)을 광학현미경으로 관찰하였으며, 마모 흔적의 깊이 및 넓이를 surface profilometer로 측정하여 마모율(wear rate, W)을 평가하였다. 마모율 W는 W = V/DL의 관계식을 적용하였으며, 이때 V는 마모체적(wear volume), D는 총 슬라이딩 거리(total sliding distance), L은 인가하중(applied load)이었다.

3. 결과 및 고찰

PECVD 방법을 이용한 박막증착에서 가장 중요한 증착변수로는 반응가스의 종류 및 이들 반응가스들의 조성비와 반응기내의 공정압력을 들 수 있다. 본 연구에서 관심을 두고 있는 열처리에 따른 비정질 질화탄소 박막의 물성변화를 조사하기 위해 본 연구실에서 행한 선행연구를[18] 통해 얻어진 결과들을 바탕으로 반응가스조성비 및 공정압력을 결정하여 (Table 1 참조) 비정질 질화탄소 박막을 증착하였으며, 이 시편을 질소분위기에서 열처리하였을 때의 표면미세구조를 AFM을 이용하여 관찰하여, 그 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 열처리를 하지 않은 as-deposited 박막시편의 경우 Fig. 1(a)에서 알 수 있듯이 매우 미세한 입자로 표면이 형성되어 있으며, 이러한 표면미세구조는 400°C까지 열처리를 하였을 때에도 큰 변화를 보이지 않고 있음을 알 수 있다. 그러나 500°C에서의 열처리에서는 표면이 매우 거칠어지며 일부 입자는 응집(agglomeration)이 발생하여 큰 덩어리 입자가 형성되고 있으며, 이러한 현상은 열처리 온도가 상승함에 따라 더 심화되고 있다. RMS(root mean square) roughness를 측정한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 미세구조 이미지의 변화거동과 대단히 유사하게 400°C까지의 열처

리에서는 2 nm 이하의 표면거칠기(roughness)를 보이지만 500°C에서부터 급격하게 roughness가 증가하여 800°C에서는 약 8 nm 정도로 표면이 매우 거칠게 된다. 이러한 결과는 비정질 질화탄소 박막을 열처리를 통해 결정상 형성 및 결합구조의 변화를 유도하여 물성증진 효과가 발생할 가능성이 있지만 상대적으로 열처리에 따라 표면미세구조가 거칠게 변하여 실제 응용에 악영향을 끼칠 가능성도 있으므로 표면미세구조가 거칠게 변화하지 않는 열처리 조건의 엄격한 제어가 필요할 것으로 판단된다.

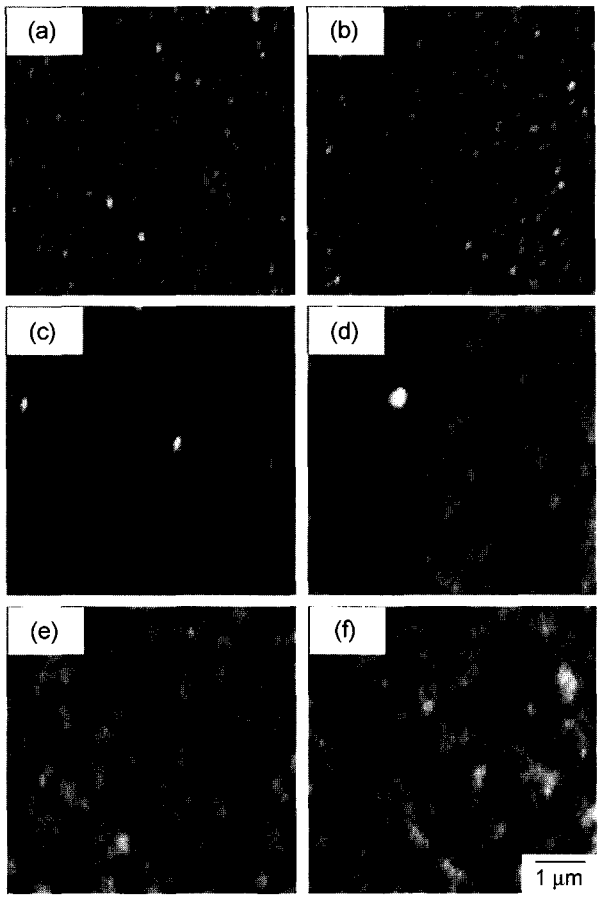

Fig. 1. Atomic force micrographs of amorphous carbon nitride films grown by PECVD: (a) as-deposited, and thermally annealed at (b) 200°C, (c) 400°C, (d) 500°C, (e) 600°C, and (e) 800°C.

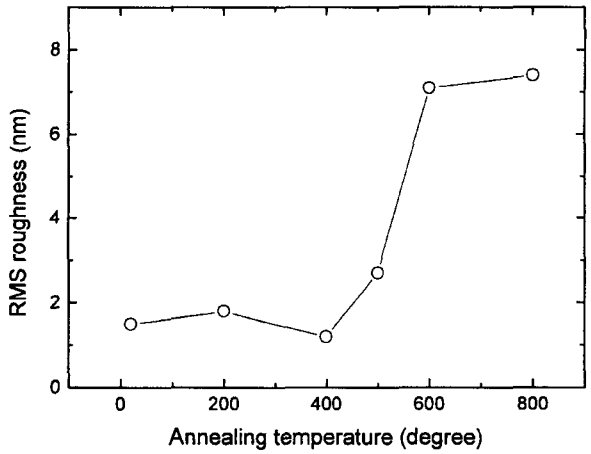

Fig. 2. Variation in RMS (root mean square) roughness as a function of annealing temperature.

열처리에 따른 결정상 형성 여부를 조사하기 위하여 방사광 X선을 이용한 회절실험을 실시하였으며, 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3(a)에서 알 수 있듯이 as-deposited 박막의 경우 질화탄소에 관련된 회절 피크는 전혀 관찰되지 않고 있으며 이는 as-deposited 박막은 비정질 상으로 형성되어 있음을 명확하게 나타내고 있다. 이러한 비정질 상은 500°C까지의 열처리 온도에서도 전혀 변화되지 않고 있다. 그러나 600°C에서 열처리된 시편의 경우 Fig. 3(e)에 표시하였듯이 2θ 위치 32.98°에서 약한 피크가 관찰되며, 이 피크는 β-C_3N_4 (200)면의 회절피크로 indexing할 수 있다. 이 피크를 이용해서 계산된 면간거리는 0.277 nm로 기 보고된 결과들과 완전히 일치하고 있다.[19,20] 한편 열처리 온도를 800°C로 높일 경우 β-C_3N_4 (200)면의 회절피크가 600°C의 경우와 비교하여 증가하였다. 이러한 방사광 X선회절 실험으로부터 as-deposited 박막의 경우 완전한 비정질 상을 나타내고 있으며, 600°C의 열처리에서 결정상 β-C_3N_4가 형성되기 시작하여 더 높은 열처리 온도에서 이러한 결정상 형성이 가속되는 것으로 판단할 수 있다. 그러나 매우 적은 양의 상(phase)도 보통의 in-house X-ray 회절장치에 비해 약 10,000배 이상의 민감도로 분석할 수 있는 방사광 X선 회절분석의 특성을 감안하면 열처리를 통해 생성된 결정상 β-C_3N_4는 매우 소량인 것으로 판단된다. 한편 또 한 가지 언급할만한 사항은 일부 보고에 의

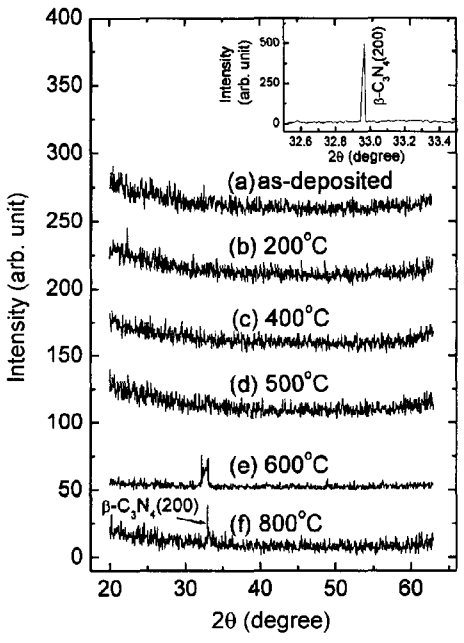

Fig. 3. Synchrotron X-ray diffraction patterns of amorphous carbon nitirde films underwent thermal annealing at various temperatures. The inset displays the reflection of β-C_3N_4(200) observed in the film after being annealed at 800°C.

하면[21] Si 기판에 in-situ 증착한 질화탄소박막의 경우 SiC 혹은 Si_3N_4와 같은 반응물이 생성되는 것으로 알려져 있는데 본 실험에서 적용된 열처리 조건에서는 박막과 기판의 반응에 의한 생성물이 전혀 발생하지 않았다는 것이다.

열처리에 따른 박막내 C와 N의 결합상태를 조사하기 위해 XPS 분석을 실시하였으며, C_{1s} 피크에 대한 결과를 Fig. 4에 나타내었다. C_{1s} 피크는 열처리온도가 상승함에 따라 오른쪽으로 조금씩 천이(shift)함을 알 수 있다. 이러한 C_{1s} 피크의 해석은 아직까지 논쟁이 있으나[22] 가장 일반적인 해석방법은 C_{1s} 피크가 결합에너지 284.3, 285.6, 287.1eV인 세 개의 피크로 분리(deconvolution)할 수 있으며, 이때 284.3 eV는 박막내 C-C 결합, 285.6 eV는 sp^2 결합 즉 C=N 결합을 나타내고, 287.1 eV는 sp^3 결합 즉 C-N 결합을 나타낸다는 것이다.[23,24] Fig. 5에

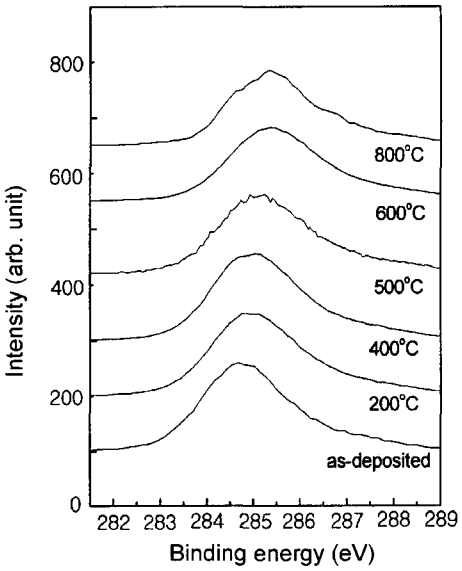

Fig. 4. X-ray photoelectron spectra around C_{1s} obtained from amorphous carbon nitirde films underwent thermal annealing at various temperatures.

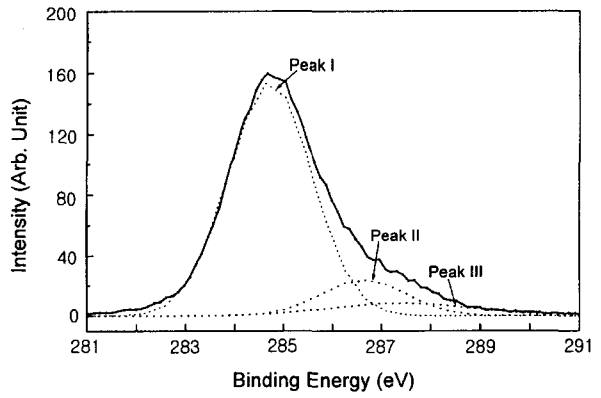

Fig. 5. A typical example of peak deconvolution for the C_{1s} peak obtained from an amorphous carbon nitride film after thermally annealed at 200°C. Peak I, Peak II, and Peak III represent C-C, C=N, C-N bonding, respectively.

200°C에서 열처리된 시편의 C_{1s} 피크에 대한 deconvolution을 예로서 나타내었고, 이 때 C-C, C=N, C-N은 각각 Peak I, Peak II, Peak III로 표시하였다. 각 C_{1s} 피크에 대한 deconvoultion을 실시하여 deconvolution된 피크들의 적분강도(integrated intensity)를 sp^2 결합과 sp^3 결합에 대해 Fig. 6에 나타내었다. As-deposited 박막의 경우 sp^3 결합보다 sp^2 결합이 월등하게 많음을 알 수 있고 열처리 온도가 증가함에 따라 sp^3 결합은 큰 변화를 보이지 않으나 500°C 이상의 열처리 온도에서는 sp^3 결합이 상당히 증가하는 양상을 보인다. 이는 적절한 열처리에 의해 기계적 강도가 우수한 sp^3 결합구조를 다량 함유한 비정질 박막을 얻을 수 있다는 것을 의미한다.

열처리에 따른 비정질 질화탄소박막의 트라이볼로지 거동 변화를 조사하였다. 먼저 열처리에 따른 경도 변화를 Fig. 7에 나타내었다. 500°C까지는 경도에 큰 변화를 보이지 않고 약 2 Gpa 정도의 값들을 보이는데, 이러한 값들은 기 보고된 비정질 질화탄소 박막의 경도보다 약간 낮은 값들이다.[25] 이러한 경도 값들은 열처리 온도가

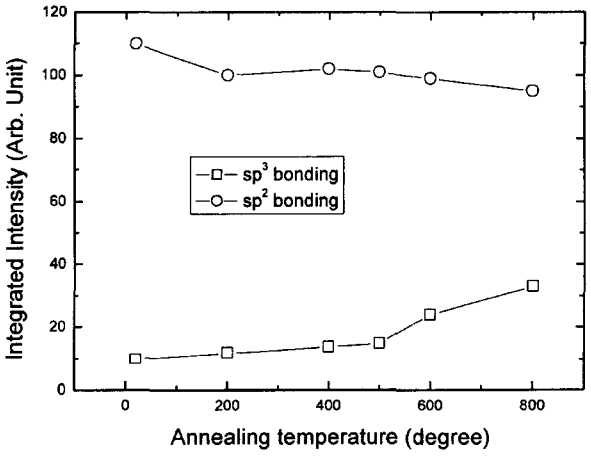

Fig. 6. Variations in integrated intensities of sp^3 and sp^2 bondings as a function of annealing temperature.

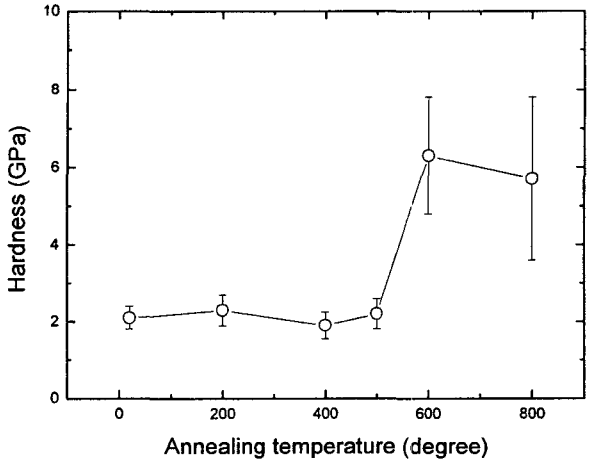

Fig. 7. Variation in hardness measured for amorphous carbon nitirde films annealed at various temperatures.

600°C로 상승할 경우 약 4 Gpa 정도로 증가하게 된다. 이러한 경도의 증가는 이 열처리 온도영역에서 소량의 결정상 β-C_3N_4가 생성되며 또한 sp^3 결합이 증가하는 양상과 밀접한 관계가 있는 것으로 판단된다.

트라이볼로지 특성을 조사하기 위해 Ball-on-disk 장치를 이용하여 상온에서 직경 6 mm 알루미나 볼을 2 N의 하중을 인가하면서 슬라이딩 속도는 6 cm/sec로 유지하여 마찰계수를 측정하였으며, 그 결과를 Fig. 8에 나타내었다. As-deposited 박막 및 400°C까지 열처리된 시편의 경우 마찰계수가 0.2-0.5의 범위에 있음을 알 수 있다. 한편 500°C 이상의 온도에서 열처리된 시편의 마찰계수는 0.5 이상의 값들을 보이며 특히 가장 높은 온도인 800도에서 열처리된 시편의 경우 0.7 정도를 보이고 있다. 즉 열처리에 의해 결정상 β-C_3N_4가 생성되기 시작하고, sp^3 결합이 증가하는 경우에는 마찰계수가 약간 커지게 되며, 반대로 sp^2 결합이 많은 시편에서는 마찰계수가 낮게 된다. 아울러 이러한 열처리 조건에서는 박막의 표면 평활도가 거칠게 되는 사실도 열처리 온도가 높을 때 마찰계수가 증가하는 하나의 부가적인 요인으로 판단된다.

알루미나 볼을 이용한 마찰계수 측정에서 박막시편에 생긴 마모흔적을 하나의 예로서 as-deposited 박막에 대해 Fig. 9에 나타내었다. 이러한 흔적을 surface profilomer를 사용하여 각 시편의 마모체적을 측정한 다음 마모율을 계산하였으며, 그 결과를 Fig. 10에 나타내었다. 측정 과정에서 일부 오차가 있음을 감안하더라도 예상한 것처럼 마찰계수가 낮은 비정질 박막의 경우 상대적으로 마모율이 낮은 경향을 보이고 있다. 즉 이러한 결과들은 비정질 질화탄소 박막이 열처리에 의해 결정질 질화탄소가 일부 형성되고 C-N 결합이 증가하지만 미세구조 측면에서 표면이 매우 거칠게 되어 실제 기대한바와 달리 마찰계수 및 마모율은 오히려 증가하는 경향을 보이게 됨을 의미한다.

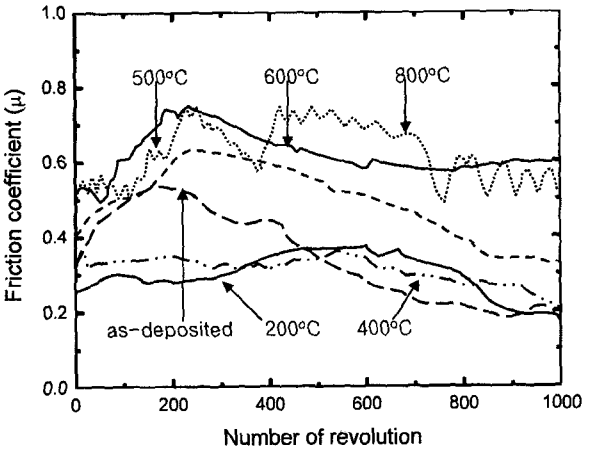

Fig. 8. Dry sliding friction coefficients recorded for Al_2O_3 ball sliding against amorphous carbon nitride films annealed thermally at various temperatures.

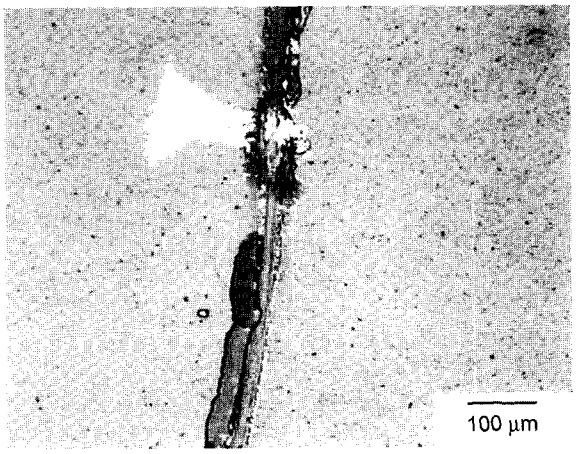

Fig. 9. Optical micrograph of worn trace after sliding an amorphous carbon nitride film annealed at 200°C.

4. 결 론

본 연구에서는 PECVD법을 이용하여 비정질 질화탄소 박막을 제조한 다음 질소 분위기에서 여러 가지 온도를 적용하여 열처리하였을 때 상형성, 미세구조, 결합구조 및 트라이볼로지 특성변화 거동을 조사하였다. 600°C 이상의 열처리에서 적은 양의 결정상 β-C_3N_4가 생성됨을 확인하였다. 열처리 온도가 상승할수록 sp^3 결합 정도가 증대되었으며, 이에 따라 경도는 as-deposited 박막시편에 비해 2배 정도 증가하였으나, 반면에 표면미세구조는 응집현상이 발생하여 매우 거칠게 변화되었다. 한편 마찰계수 및 마모율은 오히려 열처리를 함에 따라 조금 증가하는 경향을 보였으며, 이는 열처리로 인해 유도된 결정상 생성 및 결합구조 변화가 표면미세구조의 악화로 인해 큰 영향을 발휘하지 못했음을 의미하였다.

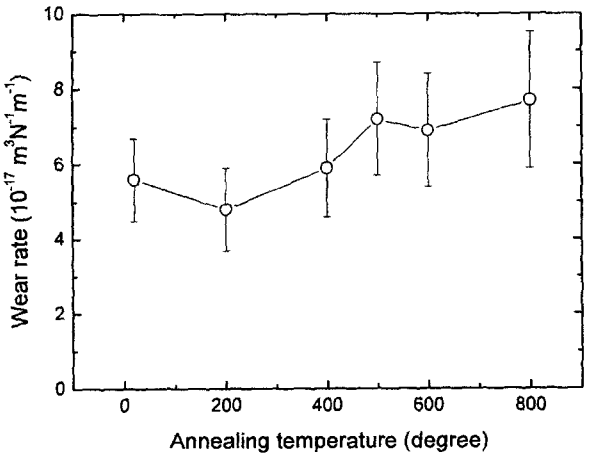

Fig. 10. Variation in wear rate measured for amorphous carbon nitirde films annealed at various temperatures.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 목적기초연구(과제번호 R05-2001-000-00800-0) 지원에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다. 또한 방사광 X선 실험을 도와준 포항공대 제정호 교수 연구실에 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. A. Y. Liu and M. L. Cohen, Science, **245**, 841 (1989).
2. F. Alvarez, N. M. Victoria and P. Hammer, Appl. Phys. Lett., **73**, 1065 (1998).
3. L. C. Chen, C. K. Chen and S. L. Wei, Appl. Phys. Lett., **72**, 3449 (1998).
4. Y. F. Lu, Z. F. He and Z. M. Ren, J. Appl. Phys., **86**, 5417 (1999).
5. S. Bhattacharyya, A. Granier and G. Turban, J. Appl. Phys., **86**, 4668 (1999).
6. X. A. Zhao, C. W. Ong, Y. C. Tsang, Y. W. Wong, P. W. Chan and C. L. Choy, Appl. Phys. Lett., **66**, 2562 (1995).
7. M. Friedrich, T. Welzei, R. Rochotzki and H. Kupfer, Diamond Relat. Mater., **6**, 33 (1997).
8. N. Hellgren, M. P. Johansson, E. Broitman and J. E. Sundgren, Phys. Rev. **B59**, 5162 (1999).
9. C. Niu, Y. Z. Lu and C. M. Lieber, Science, **261**, 334 (1999).
10. Y. Aoi, K. Ono and E. Kamijo, J. Appl. Phys., **86**, 2318 (1999).
11. Z. J. Zhang, S. Fan, J. Huang and C. M. Lieber, Appl. Phys. Lett., **68**, 2639 (1996).
12. C. Jama and C. M. Bulier, Thin Solid Films, **302**, 58 (1997).
13. P. Merel and J. Harman, Appl. Phys. Lett., **71**, 3814 (1997).
14. M. Zhang, L. Pan and Y. Nakayama, J. Noncryst. Sol., **266**, 815 (2000).
15. J. L. He and W. L. Chang, Surf. and Coat. Technol., 99, **184** (1998).
16. M. Zhang, Y. Nakayama, T. Miyazaki and M. Kume, J. Appl. Phys., **85**, 2904 (1999).
17. N. Mutsukura and K. Akita, Diamond Relat. Mater., **8**, 1720 (1999).
18. H. M Moon and S. S. Kim, K. J. Mater. Res., in press.
19. S. Matsumoto, E. Q. Xie and F. Izumi, Diamond Relat. Mater., **8**, 1175 (1999).
20. S. F. Lim, A. T. S. Wee, J. Lin and D. H. C. Chua, Surf. Interface Anal., **28**, 212 (1999).
21. W. Yu, G. B. Ren, S. F. Wang, L. Han, X. W. Li, L. S. Zhang and G. S. Fu, Thin Solid Films, **402**, 55 (2002).
22. S. Muhl and J. M. Mendez, Diamond Relat. Mater., **8**, 1809 (1999).
23. M. Tabbal, P. Merel, M. Chaker, M. A. E. Khakani, E.G. Herbert, B. N. Lucas and M. E. Ohern, J. Appl. Phys., **85**, 3860 (1999).
24. Z. Y. Chen, J. P. Zhao, T. Yano, T. Ooie and M. Yoneda, J. Sakakibara, J. Appl. Phys., **88**, 7060 (2000).
25. J. wei, P. Hing and Z. Q. Mo, Wear, **225-229**, 1141 (1999).