

PECVD로 제조된 비정질 질화탄소 박막의 특성에 미치는 증착변수의 영향

문형모 · 김상섭*[†]

순천대학교 재료금속공학과
*전남대학교 신소재공학부 광·전자박막연구실

Effects of Deposition Conditions on the Properties of Amorphous Carbon Nitride Thin Films by PECVD

Hyung Mo Moon and Sang Sub Kim*[†]

Dept. of Materials Science and Metallurgical Engineering, Suncheon National University
*Photonic and Electronic Thin Film Laboratory, Dept. of Materials Science and Engineering,
Chonnam National University

(2003년 2월 10일 받음, 2003년 3월 5일 최종수정본 받음)

Abstract Amorphous carbon nitride films were deposited on Si(001) substrates by a plasma enhanced chemical vapor deposition technique (PECVD) using CH₄ and N₂ as reaction gases. The growth and film properties were investigated while the gas ratio and the working pressure were changed systematically. At 1 Torr working pressure, an increase in the N₂ partial pressure results in a significant increase of the deposition rate as well as an apparent presence of C≡N bonding, while little affecting the microstructure and amorphous nature of the films. In the case of changing the working pressure at a fixed N₂ partial pressure of 98%, a film grown at a medium pressure of 1×10⁻² Torr shows the most prominent C=N bonding nature and photoluminescent property.

Key words carbon nitride film, PECVD, amorphous film, film property

1. 서 론

β -Si₃N₄와 유사한 구조를 지닌 질소-탄소 화합물인 질화탄소(β -C₃N₄)가 존재할 수 있으며,¹⁾ 이 물질은 다이아몬드가 지닌 물성과 유사하거나 혹은 더 우수할 가능성이 있다는 것이 예측된 이래로 이 신물질을 제조하기 위해 지난 10 여년 동안 세계적으로 많은 연구들이 진행되고 있다. β -C₃N₄의 구조는 β -Si₃N₄의 Si 자리가 C로 치환된 구조로 국소밀도근사(local density approximation) 법으로 계산된 밴드 갭은 4.2 eV이며, 다이아몬드와 유사한 경도를 지니 내마모성이 요구되는 각종 부품류에 적용될 수 있을 뿐만 아니라 전자방출재료, 변환 밴드갭 반도체재료 등 그 응용 범위가 매우 다양할 가능성이 있음이 제시되고 있다.²⁻⁶⁾

현재까지 발표된 중요한 관련 연구들을 살펴보면 질화탄소는 β -C₃N₄ 구조뿐만 아니라 α -C₃N₄ (β -C₃N₄와 α -C₃N₄는 β -Si₃N₄ 및 α -Si₃N₄와 동일한 육방정 구조를 지님), zinc-blende 구조의 C₃N₄, 입방정 C₃N₄, 흑연구조 C₃N₄가 있으며, 이외에도 탄소와 질소의 함량비에 따라 다양한 구조의 질화탄소 화합물이 가능한 것으로 알려져 있다.^{7,8)} 이와 같은 여러 가지 구조를 지닌 질화탄소 중에서 관심의 초점은 가장 특성이 우수한 것으로 알려진

β -C₃N₄에 관한 것이며, 이 신물질을 제조하기 위하여 이온빔 증착, 레이저 증착, 스퍼터링, PECVD (plasma enhanced chemical vapor deposition) 등 여러 가지 박막증착 방법들이 시도되고 있다.⁹⁻¹³⁾ 그러나 결정상 β -C₃N₄를 제조하고자 하는 다양한 시도가 있었으나 아직까지도 재현성 있는 결정상 박막제조에 성공하지 못하고 있는 상황이며, 현재까지 발표된 보고들에 의하면 대부분의 경우 증착된 박막은 비정질상을 나타내었으며, 일부 연구 그룹들은 비정질의 기지(matrix)에 나노크기의 결정상 β -C₃N₄ 입자가 산재하는 박막임을 보고하고 있고, 경우에 따라서는 α -C₃N₄ 혹은 β -와 α -C₃N₄의 혼합상으로 된 박막이 형성된다고 보고하고 있다.¹⁴⁻¹⁶⁾ 그러나 Muhl과 Mendez는¹⁷⁾ 질화탄소에 관한 최근까지 발표된 400여 편의 논문과 특허를 검토(review)한 다음 결정상 질화탄소는 아직 얻어지지 않았다고 결론지은 바 있을 정도로 결정상 질화탄소 박막의 상형성에 대해서는 논란의 여지가 많이 남아있다.

한편 비정질 질화탄소의 경우에도 기계적 특성 및 전기·전자적 특성이 결정상에는 미치지 못하지만 응용 가능한 정도의 물성을 지니고 있음이 알려지고 있으며, 최근에는 이러한 비정질 질화탄소 박막의 물성 연구 및 제조된 비정질 질화탄소 박막을 적절한 열처리나, 자외선 조사 등 후처리 공정을 통한 결정화를 유도하고자 하는 연구도 시도되고 있다.¹⁴⁾ 이와 같은 비정질 질화탄소 박

[†]E-Mail : sangsub@chonnam.ac.kr

막에 대한 연구는 상대적으로 부족할 뿐만 아니라 후처리를 통한 결정상 형성 거동의 체계적인 연구를 위해서는 비정질상에 대한 보다 자세한 연구가 선행되어야 할 것으로 판단된다.

본 연구에서는 PECVD법을 이용하여 비정질 질화탄소 박막을 제조할 경우 가장 중요한 증착 변수인 반응가스의 압력 및 가스조성의 변화에 따른 비정질 질화탄소 박막의 증착 거동 변화를 체계적으로 조사하였다.

2. 실험 방법

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 박막증착을 실시하였다. 박막증착을 위한 기판은 단결정 Si(001) 웨이퍼를 10 mm×10 mm 크기로 절단하여 사용하였다. 절단된 기판은 trichloroethylene, acetone, methylalcohol 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 5 초 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 mass flow controller (MFC)를 이용하여 용기 내에 주입하여 원하는 공정압력(working pressure)을 만들어 주었다. 본 연구에서는 비정질 질화탄소 박막을 제조하기 위해 반응가스로 CH_4 와 N_2 를 사용하였으며, 원하는 공정압력이 도달되면 13.56 MHz 고주파를 인가하여 반응기내에 플라즈마를 발생시켜 박막증착을 시작하였다.

증착된 박막의 두께는 surface profilometer를 이용하여 측정하였으며, 박막의 미세구조는 주사전자현미경(scanning electron microscopy, SEM)과 atomic force microscopy (AFM)을 병행하여 관찰하였다. 한편 박막의 결정성은 X선 회절분석(x-ray diffraction, XRD)을 이용하여 분석하였으며, 박막내 원자간의 결합구조는 Fourier transform infrared spectroscopy(FTIR)을 이용하여 분석하였고, 제조된 박막의 photoluminescence(PL)를 측정하여 형광특성을 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

PECVD 방법을 이용한 박막증착에서 가장 중요한 증착변수로는 사용하는 반응가스의 종류 및 조성비와 반응기내의 공정압력을 들 수 있다. 본 연구에서 비정질 질화탄소 박막을 제조하기 위해 사용한 반응가스는 N_2 및

CH_4 인데 이 가스들의 조성비에 따른 박막성장 거동을 먼저 조사하였다. 이를 위해 반응기내의 공정압력은 1 Torr로 고정하고 $\text{N}_2/(\text{N}_2 + \text{CH}_4)$ 의 가스조성비를 50%-95%까지 순차적으로 변화시키며 박막증착을 실시하였다. 이때 적용된 다른 증착변수들은 Table 1에 정리하였다.

반응가스의 조성비를 변화시키며 증착된 박막의 결정성 생성 여부를 XRD를 이용하여 분석하였으며, 그 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 반응가스의 조성비에 관계없이 증착된 모든 박막은 결정상을 나타내는 어떠한 회절 피크도 관찰되지 않으며, 대신 20도(two theta) 근처에서 전형적으로 나타나는 비정질상의 hump가 회절패턴에 관찰되는 것으로 판단하여 본 연구에서 채택한 가스조성비 범위에서는 가스조성에 관계없이 완전한 비정질 박막이 형성되었음을 알 수 있다.

가스조성비를 달리하여 증착된 비정질 질화탄소 박막의 미세구조를 SEM을 이용하여 관찰하였다. Fig. 2에 보듯이 가스조성비 90%의 박막에 대한 미세구조를 보았다. 질소 함량이 높아지더라도 특별한 변화는 관찰되지 않았으며 모든 박막은 대체로 평탄한 표면에 약간의 입자들이 분포하는 양상을 보였고, 단면미세구조는 치밀한 박막임을 보여 주었다.

가스조성비에 따른 박막의 증착속도 변화를 조사하여 Fig. 3(a)에 나타내었다. 반응기내에 질소가스의 함량이 증가할수록 증착 속도는 거의 비례적으로 증가함을 알 수 있다. 반응가스에서 질소 함량이 증가함에 따라 증착속도가 선형적으로 증가하는 것은 질화탄소 박막형성에서 질소의 박막 내 함유(incorporation)가 박막형성에 매우

Table 1. Summary of PECVD conditions.

RF power	50 W
Deposition time	30 min.
Base pressure	5×10^{-6} Torr
Working pressure	1 Torr
$\text{N}_2/(\text{N}_2 + \text{CH}_4)$	Variable
Target to substrate distance	5 cm

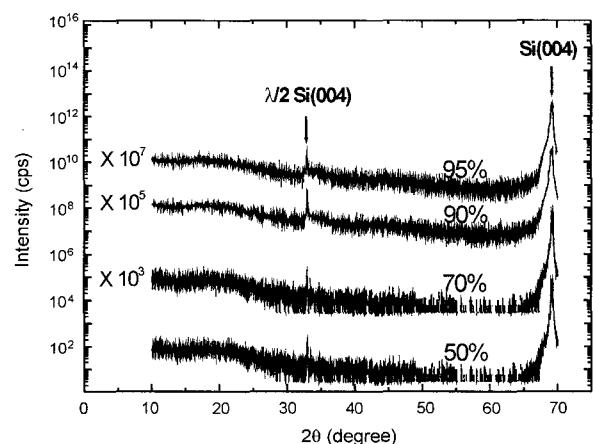


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of the amorphous carbon nitride films by PECVD while changing the gas composition.

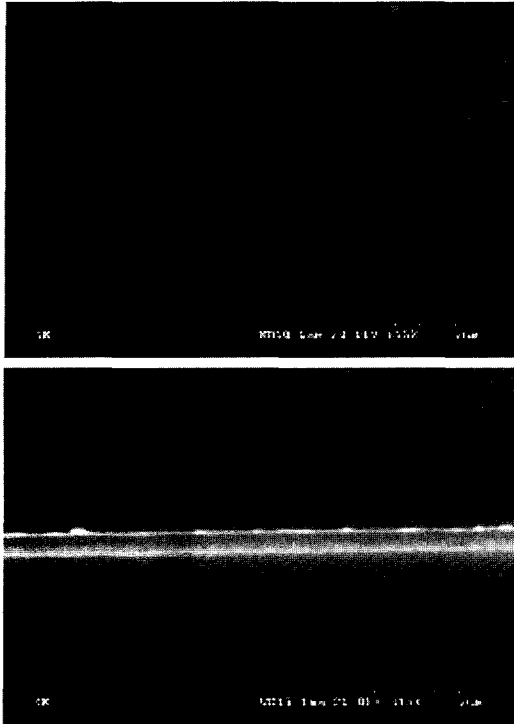


Fig. 2. (a) Surface and (b) cross-sectional microstructures, observed by scanning electron microscopy, of a carbon nitride film by PECVD at an $N_2/(N_2+CH_4)$ composition of 90%.

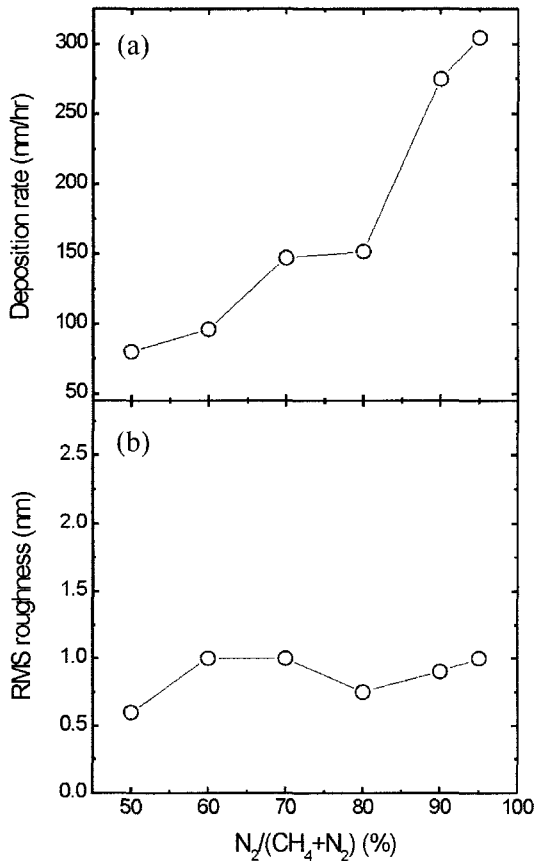


Fig. 3. Variations in (a) deposition rate and (b) root mean square roughness as a function of gas composition.

중요한 과정임을 유추할 수 있으며, 적절한 증착속도를 유도하기 위해서는 질소성분의 분압비가 높은 것이 유리함을 알 수 있다. 한편 질화탄소 박막의 경우 문제가 되고 있는 사항은 탄소를 기저(base)로 하는 박막에서 질소함량을 높이기 어렵고, 따라서 대부분의 질화탄소 박막제조에서 박막 내의 질소함량을 최대한 높이기 위하여 반응가스의 질소 함량을 최대화하는 경향이 있다. 본 실험에서의 결과인 반응가스내의 질소함량을 크게 할수록 박막증착 속도가 증가하는 경향을 고려하면, 반응기 내의 질소함량을 최대한 증가시키는 것이 향후 질소함량이 큰 결정질 질화탄소 박막을 증착하는데 바람직한 공정조건임을 알 수 있다. 또한 PECVD 공정에서 질소의 분압과 공정압력이 중요한 변수로 작용하게 되는데 질소함량의 증가에 따른 증착 속도의 영향은 질화탄소 박막의 “disordered-band”와 “graphitic-band”의 형성을 감소시키면서 sp^3 결합의 형성을 유리하게 한다고 알려져 있다.¹⁵⁾ 가스조성비를 달리하여 증착된 박막의 표면평활도를 AFM을 이용하여 측정하였으며, 이를 Fig. 3(b)에 나타내었다. 가스조성비에 관계없이 증착된 박막들은 대체로 1 nm 이하의 표면평활도를 보이며, 가스조성비와는 특별한 상관관계를 보이지 않음을 알 수 있다.

가스조성비를 달리하여 증착된 비정질 질화탄소 박막의 탄소와 질소의 결합 관계를 파악하기 위하여 FTIR 분석을 실시하였으며, 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 비정질 질화탄소의 결합 구조에서 3200-3500, 2800-3000, 2100-2250, 1500-1800 cm^{-1} 영역에서 4개의 흡수 밴드가 형성되어지는데 각각 N-H stretching, C-H stretching, $C\equiv N$ stretching 그리고 마지막 밴드에서는 C=C 와 C=N stretching, N-H bending 영역을 나타낸다.¹⁶⁾ 특히, 주목되어지는 결과는 Fig. 4에서 알 수 있듯이 반응가스내의 질소 함량이 증가할수록 $C\equiv N$ 결합모드가 관찰되기 시작한다는 것이다. 질소 함량이 90%에서는 약하게 $C\equiv N$ 결합모드가 나타나기 시작하며 95%에서는 $C\equiv N$ 결합모드가 뚜렷하게 됨을 알 수 있다. 일반적으로 비정질 질화탄소에서 질소의 함량이 증가할수록 기계적 및 전기·

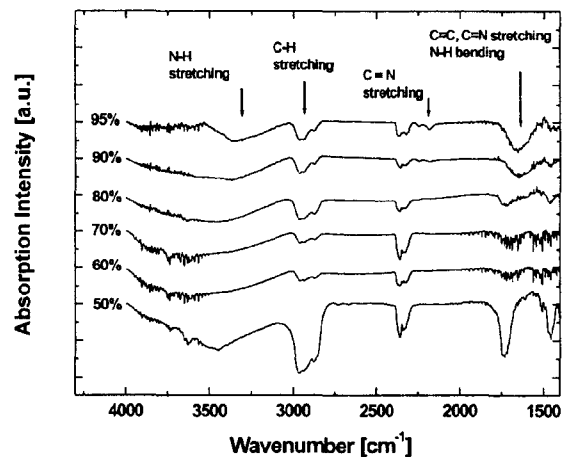


Fig. 4. IR spectra of the amorphous carbon nitride thin films grown by PECVD at various nitrogen fractions.

광학적 특성이 우수하게 됨이 알려져 있음을 고려하고,¹⁷⁾ 본 연구에서 얻은 결과인 증착속도에서의 유리함 등을 고려할 때 비정질 질화탄소 박막을 제조하기 위해서는 최소한 95% 이상의 반응가스 내 질소함량이 요구된다고 판단되지만 이 경우 미량의 C≡N 결합 즉 sp 결합특성이 비정질 박막 내에 존재하는 단점이 있다.

지금까지 연구한 가스조성비에 따른 비정질 질화탄소 박막의 증착거동에 대한 결과를 바탕으로 적절한 가스조성비를 선택하여 고정한 다음 반응기내의 공정압력 변화에 따른 박막증착 거동을 조사하고자 하였다. 이를 위하여 반응가스의 질소함량을 98%로 고정시킨 다음 공정압력을 $1 \sim 1 \times 10^{-4}$ Torr까지 변화시키면서 박막을 증착시켰다.

Fig. 5(a), (b), (c)에 공정압력의 변화에 따른 증착속도, 표면평활도 및 입자크기의 변화거동을 각각 나타내었다. 공정압력이 높아질수록 증착속도는 감소하는 경향을 보이고 있다. 이는 공정압력이 높을수록 플라즈마 내에서 반응가스의 평균자유행로가 짧아 반응된 질소 및 탄소원이 기판에 도달하는 동안 충돌횟수가 많아져 원활하게 기판에 도달하지 못한 결과로 판단된다. 한편 AFM으로 측정된 표면평활도의 경우는 가스조성비의 경우와 유사하게 모든 박막에서 비교적 평활한 표면을 가지며 공

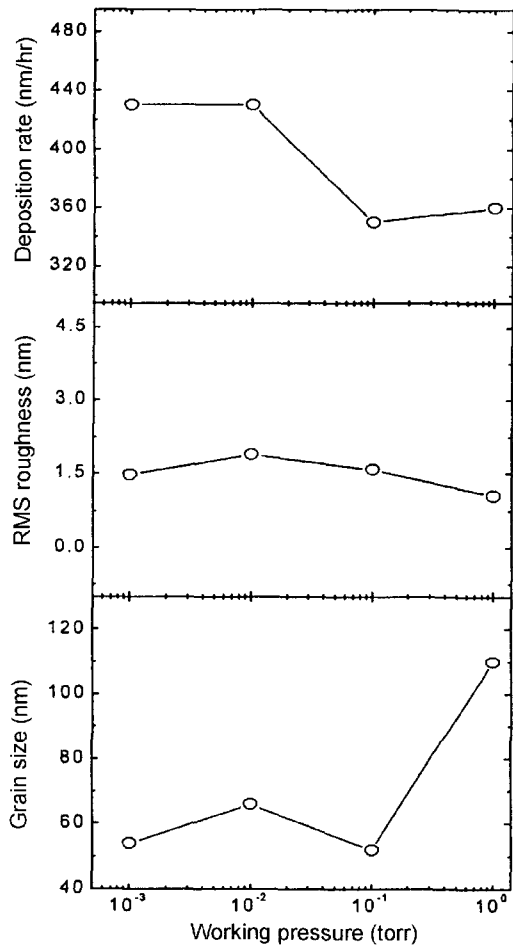


Fig. 5. Variations in (a) deposition rate, (b) root mean square roughness, and (c) grain size as a function of working pressure at a constant nitrogen fraction of 98%.

정압력과 특별한 상관관계를 가지지 않음을 알 수 있다. AFM으로 관찰한 표면 미세구조로부터 (Fig. 6) 결정립의 크기를 측정하여 Fig. 5(c)에 나타내었다. 반응기내의 공정압력에 따라 박막내의 입자 크기가 큰 영향을 받을 수 있다. 공정압력이 1×10^{-1} Torr 이하에서는 50-60 nm 정도의 입자크기를 보이나 1 Torr에서는 약 110 nm로 입경이 2배 정도 증가함을 알 수 있다. 이러한 결과는 공정압력과 증착속도의 상관관계와 연관지어 해석할 수 있다. 일반적으로 동일한 기판온도일 경우 증착속도가 낮을수록 핵생성을 위한 과포화도가 낮게 되어 핵생성율이 떨어지게 된다. 따라서 공정압력이 높을 경우 증착속도가 낮아 핵생성율이 떨어지게 되고 따라서 큰 결정립의 박막형성이 이루어지게 된다. 또한 증착속도가 낮

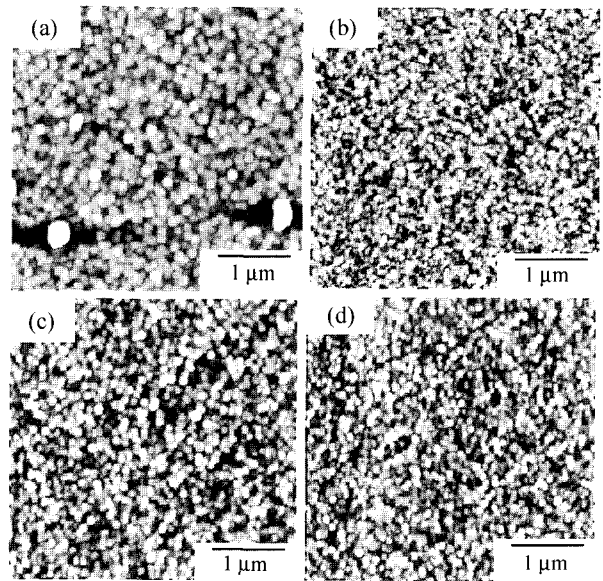


Fig. 6. Atomic force micrographs of the carbon nitride films grown by PECVD at (a) 1 Torr, (b) 1×10^{-1} Torr, (c) 1×10^{-2} Torr, and (d) 1×10^{-3} Torr.

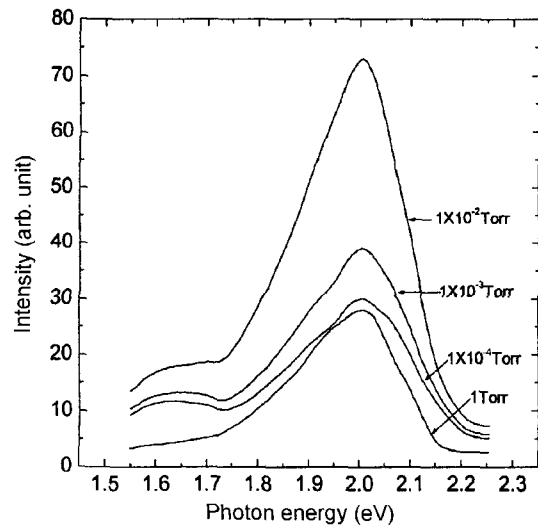


Fig. 7. Photoluminescence spectra of the amorphous carbon nitride films grown by PECVD at various working pressures.

게 되면 기판에 도달된 질소 및 탄소원이 상대적으로 충분한 시간을 가지고 기존의 결정립으로 이동할 수 있는 상황도 공정압력이 높을수록 큰 결정립의 박막이 형성된 또 다른 요인으로 판단된다.

비정질 질화탄소박막은 비정질 탄소 박막보다 동일한 조건에서는 더 강도가 큰 PL 특성을 보여 light emitting 재료로도 관심을 끌고 있다. 이러한 측면에서 공정압력에 따라 증착된 박막에 대한 PL 특성을 분석하였으며, 이를 Fig. 7에 나타내었다. 1.7-2.2 eV의 영역에서 폭이 넓은 피크가 관찰되며, 이는 기 보고된 결과들과 대체로 일치하고 있다.¹⁸⁾ 피크의 강도는 공정압력에 따라 큰 차이를 보이며, 특히 1×10^{-2} Torr에서 증착된 박막의 경우 상대강도가 가장 큰 PL 특성을 보인다. 증착된 박막의 두께를 고려하면 두께로 인한 PL 강도로 보기는 어려우며 박막 고유의 물질으로 판단된다. 관련 선행 연구결과에 의하면 비정질 질화탄소 박막 내 질소의 함량이 높을수록 PL 강도가 증가한다.¹⁸⁾ 추후 본 시편들에 대한 정밀한 성분분석을 실시하여 공정압력에 따른 박막 내 질소함량 정도를 분석하여 PL 특성에 대한 자세한 기구분석이 필요한 것으로 사료된다.

공정압력을 달리하여 제조된 이들 박막 시편에 대한 FTIR 분석 후 C=N 결합 및 C≡N 결합을 나타내는 피크의 적분강도를 Fig. 8에 나타내었다. 이 결과를 살펴보면 우선 C≡N 결합의 양이 C=N 결합에 비해 매우 적다. 이는 이 비정질 질화탄소 박막내의 질소와 탄소 결합모드가 대부분 C=N 결합 즉 sp^2 결합으로 구성되어 있으며, 작은 양의 C≡N 결합 즉 sp 결합도 존재하는 것으로 판단할 수 있다. 한편 C≡N 결합의 경우 공정압력에 관계없이 대체로 일정한 값들을 보이고 있으나, C=N 결합의 경우 1×10^{-2} Torr에서 상대적으로 가장 큰 적분강도를 보이고 있으며, 이러한 C=N 결합의 양의 증대가 PL 강도와 연관이 있는 것으로 판단된다.

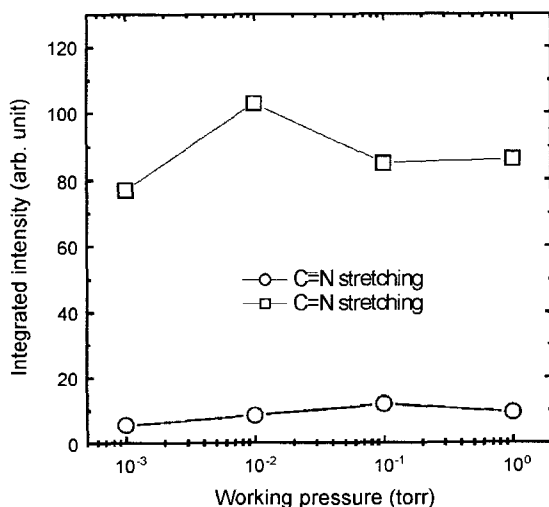


Fig. 8. Integrated intensities of the C=N and C≡N stretchings appeared in the IR spectra of the carbon nitride films grown by PECVD as a function of working pressure.

4. 결 론

본 연구에서는 PECVD법을 이용하여 비정질 질화탄소 박막을 제조할 때 가장 중요한 증착변수들인 반응가스의 조성비 및 반응가스 압력에 따른 박막의 증착특성을 연구하였다. 반응가스 압력을 1 Torr로 고정하고 $N_2/(N_2+CH_4)$ 의 가스조성비를 50-95%로 변화시킬 경우 박막의 비정질 상태 및 미세구조는 큰 영향을 받지 않았다. 반면에 증착속도는 질소분압이 높을수록 증가하였으며, C≡N 결합 특성도 90% 이상의 질소분압비에서는 관찰되었다. 한편 $N_2/(N_2+CH_4)$ 가 98%인 반응가스비에서 전체 공정압력을 1×10^{-3} -1 Torr의 범위에서 변화시킬 경우 중간 정도의 압력범위에서 C=N 결합 특성이 가장 현저하면서 동시에 우수한 PL 특성을 지닌 비정질 질화탄소 박막이 증착되었다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 목적기초연구 (과제번호 R05-2001-000-00800-0) 지원에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

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, Y. Nakayama and 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. F. Demichelis, Y. C. Liu, X. F. Rong, S. Schreiter and A. Tagliaferro, *Solid State Commun.*, **95**, 475 (1995).