

## RF 플라즈마 CVD에 의해 합성된 질소 함유 다이아몬드성 카본필름의 구조 및 기계적 특성

이광렬 · 은광용

한국과학기술연구원, 세라믹스부  
(1997년 2월 10일 접수)

### Structure and mechanical properties of nitrogenated diamond-like carbon films deposited by RF-PACVD

Kwang-Ryeol Lee and Kwang Yong Eun

Division of Ceramics, Korea Institute of Science and Technology  
P. O. Box, 131, Cheongryang, Seoul, 130-650  
(Received February 10, 1997)

**요 약** - 벤젠과 암모니아가 혼합된 합성 개스의 r.f. 글로우 방전을 이용하여 질소함유 다이아몬드성 카본필름을 합성하였다. 합성개스내의 암모니아 가스 분율을 0에서 0.79까지 변화시키고 바이아스 음전압은 100 V에서 900 V까지 변화시키면서 합성된 필름의 조성과 구조, 그리고 잔류응력 및 경도등 기계적 특성을 조사하였다. 합성개스내의 암모니아 분율이 0.79까지 증가함에 따라 필름의 압축 잔류응력이 1.7 GPa에서 1.0 GPa로 감소하였으며, 필름의 경도도 2750 Kgf/mm<sup>2</sup>에서 1700 Kgf/mm<sup>2</sup>로 감소하였다. 질소를 함유한 필름에서는 탄소와 삼중결합을 하는 질소가 관찰되었으며, 이러한 질소는 수소와 함께 inter-link의 양을 감소시키는 역할을 한다. 따라서, 암모니아의 첨가에 따라 발생하는 필름내의 수소함량 변화와 질소의 결합형태를 조사하므로써, 필름의 기계적 특성이 sp<sup>2</sup> cluster의 3차원적 inter-link에 크게 의존하고 있음을 보여줄 수 있었다. 한편, 바이아스 전압의 증가에 따른 기계적 특성의 변화는 질소를 함유하지 않은 경우와 정성적으로 같은 거동을 보이고 있었다.

**Abstract** - Nitrogen incorporated diamond-like carbon films were deposited by r.f. glow discharge of mixtures of benzene and ammonia gases. Mechanical properties, composition and atomic bond structure were investigated when the fraction of ammonia increases from 0 to 0.79 and the negative self bias voltage of cathode from 100 to 900 V. Both the residual compressive stress and the hardness decrease from 1.7 to 1.0 GPa and from 2750 to 1700 Kgf/mm<sup>2</sup>, respectively. In addition to hydrogen, triply bonded nitrogens also play a role of terminal sites of the three dimensional atomic bond network. By considering the hydrogen concentration and the nitrogen bond characteristics, it can be shown that the mechanical properties of the films are determined by the content of three dimensional inter-links of sp<sup>2</sup> clusters. Although the mechanical properties are affected by the nitrogen addition, its dependence on the negative bias voltage is qualitatively identical to that of pure diamond-like carbon films.

### 1. 서 론

다이아몬드성 카본필름은 많은 부분의 물리화학적 특성이 다이아몬드와 유사하면서도 저온 합성이 가능하고, 표면이 평활하다는 합성기술상의 장점을 가지고 있기 때문에 다양한 분야에서의 응용이 연구되고 있는 재료이다[1]. 이 재료의 합성이 최초로 보고된 1972년 부

터 플라즈마 CVD, 이온증착, 스퍼터링, 레이저 어블레이션등 다양한 방법에 의한 합성이 보고되어 왔으나, 합성방법에 관계없이 이 재료의 물리화학적 특성과 구조는 합성에 사용되는 활성종의 에너지와 밀접한 관계가 있다는 것이 잘 알려져 있다[1]. 합성에 사용되는 이온의 에너지는 필름내의 원자결합 구조 또는 수소함유 필름의 경우 수소 조성에 중요한 영향을 미치며, 이에 따

라 필름의 물리화학적 특성들이 서로 밀접한 관계를 가지고 변화하게 된다.

이 재료의 원자 결합 구조에 관해 Robertson 등은 비정질 기지내에 존재하는  $sp^2$  결합들이 불규칙하게 분포되어 있는 것 보다는 약 15 nm 크기의 클러스터를 형성하는 경향이 있으며, 이 클러스터들 주위는 수소와 결합하고 있거나 다른 클러스터들과 상호연결되어 있다는 모델을 제시한 바 있다[2]. Robertson은 이러한 구조 모델로부터 필름의 전기적 광학적 특성이  $sp^2$  cluster의 크기에 민감하다는 결론을 얻을 수 있었다[2]. Angus 등도 fully constraint model을 통해 필름내에 벤젠 형태의 6각링이 존재하고 있음을 보여 주었고, 이들과  $sp^3$  결합을 하고 있는 탄소 및 수소등이 불규칙적으로 결합되어 있는 원자 결합 구조를 제안하였다[3]. 그들은 필름의 기계적 특성이 이들 6각링의 상호연결정도에 따라 민감하게 영향을 받는다고 제안하였다.

최근 도핑이나 이온주입에 의해 질소가 첨가된 다이아몬드성 카본필름의 구조 및 특성변화에 관한 연구결과들이 발표되고 있다. 특히, Liu와 Cohen에 의해  $\beta$ - $Si_3N_4$  구조의 질화탄소( $C_3N_4$ ) 화합물은 물리화학적 특성이 다이아몬드보다 우수할 것이라는 이론적 연구결과가 발표되면서 더욱 활발한 연구가 진행되고 있다[4-6]. Amir 등은 질소의 함량이 증가함에 따라, 필름의 전기 비저항과 광학적 밴드 갭도 감소하고 있음을 보인 바 있다[7]. Han 등도 유사한 특성 변화를 관찰하였으며, 이는 질소의 첨가에 의해 원자 결합 구조상의 규칙성 증가와 일치하고 있음을 보인 바 있다[8]. Mendoza 등은 질소 첨가에 의해 흑연 도메인의 크기가 증가함을 보고하였으며, 이러한 구조상의 변화로부터 전기적 광학적 특성의 변화를 설명할 수 있었다[9]. Seth 등은 질소의 첨가에 의해 필름내의  $sp^3$  결합의 양이 증가한다는 결과를 발표하였으며[10], Kaufman 등은 질소가 첨가된 필름의 FTIR 분석을 통해 필름내에 존재하는 벤젠링의 대칭성이 붕괴되는 것을 보임으로써 질소가 벤젠링을 구성하는 탄소와 치환된다는 결과를 보고한 바 있다[11].

질소함유 다이아몬드성 카본필름의 구조변화 및 전기적 광학적 특성변화에 관해서는 많은 연구결과가 발표되어 있지만, 기계적 특성의 변화에 관해서는 소수의 제한된 연구 결과만이 보고되어 있다. Franceschini 등은 RF 플라즈마 CVD 공정에서 질소가 첨가됨에 따라 정도의 감소없이 작은 잔류응력을 갖는 필름의 합성이 가능하다는 결과를 보고한 바 있다[12]. 또한, Metin 등은

질소의 첨가에 의해 잔류응력은 감소하고 정도는 오히려 증가한다는 결과를 보고하였고, 이들 필름이 원적외선 영역에서의 무반사 코팅을 위한 두꺼운 코팅에 적합함을 보여주었다[13]. 한편, Schwan 등과 Lee 등은 질소 첨가에 따라 정도와 잔류응력이 모두 감소하고 있다는 상반된 결과를 보고하였다[14, 15]. 따라서, 질소함유 다이아몬드성 카본필름의 기계적 특성과 구조변화간의 관계는 아직 명확히 밝혀져 있지 않다.

본 연구에서는 암모니아를 질소원 개스로 사용하여 합성된 질소함유 다이아몬드성 카본필름의 구조와 특성을 조사하였다. 우리는 질소원 개스로 암모니아를 사용하므로써, 필름내의 수소 함량 변화를 억제할 수 있었으며, 따라서 필름의 구조 및 기계적 특성에 미치는 질소의 영향만을 조사할 수 있었다. 본 연구에서는 질소 첨가에 따른 기계적 특성의 변화가 필름내의  $C\equiv N$  결합의 증가에 따른 3차원적 상호연결의 감소와 밀접한 관계가 있음을 보여주었다.

## 2. 실험방법

벤젠과 암모니아 혼합 개스의 RF 글로우 방전을 이용한 플라즈마 CVD에 의해 질소함유 다이아몬드성 카본필름을 합성하였다. 사용된 합성장비에 관해서는 참고 문헌[16]에 자세히 기술되어 있다. 반응기내의 수냉 음극에 시편을 장착하고  $10^5$  Torr이하로 펌핑한 뒤, 접착력 증진을 위해 기판을 Ar 플라즈마(압력 3.7 mTorr, 기판 바이아스 음전압 400 V)로 15분 동안 전식세척하였다. 원료 개스들은 mass flow controller(MFC)를 이용하여 공급하였으며, 필름의 조성변화를 위해 벤젠의 공급량을 3.5 sccm으로 일정하게 유지한 채로 암모니아의 공급량을 증가시켜 합성개스내의 암모니아 분율을 0에서 0.79까지 변화시켰다. 합성 압력은 개스조성에 무관한 capacitance manometer로 측정하였으며, main valve의 conduction을 변화시켜 10 mTorr로 고정시켰다. 기판의 바이아스 음전압은 인가 전력을 조절하여 100 V에서 900 V까지 변화시켰다.

코팅 기판으로는 약 800  $\mu$ m두께의(100) Si wafer를 주로 사용하였다. 그러나, 필름의 조성측정과 잔류응력의 측정을 위한 기판으로는 각각 Al foil과  $220\pm 10$  m 두께의 얇은(100) Si wafer를 사용하였다. Al foil 상에 코팅된 필름의 탄소, 질소, 수소의 조성은 CHN 소각분석법을 이용하여 측정하였다. Auger spectroscopy를 이

용하여 필름의 불순물을 분석한 결과, 카본과 질소외에는 어떠한 불순물도 시편에서 관찰되지 않았다. 필름의 두께는 두꺼운 Si wafer의 일부를 차폐한 채로 증착한 후  $\alpha$  step profilometer를 이용하여 측정하였으며, 이로부터 합성속도를 계산하였다.

필름의 잔류응력 측정을 위해 얇은 Si wafer를  $5 \times 50$  mm 크기로 절단하여 기관으로 사용하였다. 필름의 잔류응력에 의해 발생한 필름/기관 복합체의 곡률을 레이저 반사법으로 측정하였으며, Brenner 등에 의해 유도된 bending plate의 평형방정식을 이용하여 잔류응력을 계산하였다[17]. 이 방법에 의해 측정된 잔류응력의 오차는 10% 정도로 평가되었다. 필름의 경도는 압착깊이가 작은 Knoop 미세 경도계를 이용하여 측정하였다. 박막의 경우에는 기관의 경도가 측정 경도값에 영향을 미치므로 측정되는 경도는 항상 필름과 기관 복합체의 경도값이다. 본 연구에서는 경도값의 상대적인 비교를 위해 같은 기관재료(Si)에 같은 두께( $1.0 \pm 0.2$  m)로 코팅된 필름의 경도를 측정하였다. 또한 압흔크기 측정상의 오차를 최소화 시키기 위해 25 gf의 하중을 인가하였다. 필름내의 원자 결합 구조는 Si상에 합성된 필름의 FTIR (Fourier Transformation Infrared) 스펙트럼과 라만 스펙트럼을 이용하여 분석하였다. FTIR의 스캔 간격은  $4 \text{ cm}^{-1}$ 으로 256회 스캔하였으며, 분석에 사용된 필름의 두께를 이용하여 흡수강도를 normalizing 하였다. 대기중의  $\text{CO}_2$ 에 의한 FTIR 스펙트럼의 noise를 최소화 하기 위해 분석중 분석실은 질소 분위기를 유지하였다. 라만 스펙트럼은 파장 515 nm인 Ar ion laser를 사용하여 얻었으며,  $200 \text{ cm}^{-1}$ 에서  $2000 \text{ cm}^{-1}$  구간에서 D-peak과 G-peak으로의 fitting을 위해 충분한 S/N ratio가 되도록 스캔하였다. 필름내의 dangling bond의 농도는 ESR (Electron Spin Resonance)을 이용하여 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

500 V의 바이아스 음전압하에서 합성개스내의 암모니아 분율이 0에서 0.79까지 증가함에 따라 필름의 합성속도는  $2.7 \mu\text{m/h}$ 에서  $1.7 \mu\text{m/h}$ 까지 단조 감소하였다. 질소원 개스의 첨가에 의한 합성속도의 감소는 플라즈마 CVD에 의한 합성시, 사용하는 탄화수소나 질소원의 종류에 관계없이 공통적으로 관찰된다[7, 18-19]. 합성속도의 감소는 플라즈마내에서 탄소의 질화 반응에 의해 합성에 기여할 수 없는 활성종이 생성될 가능성과 이온화

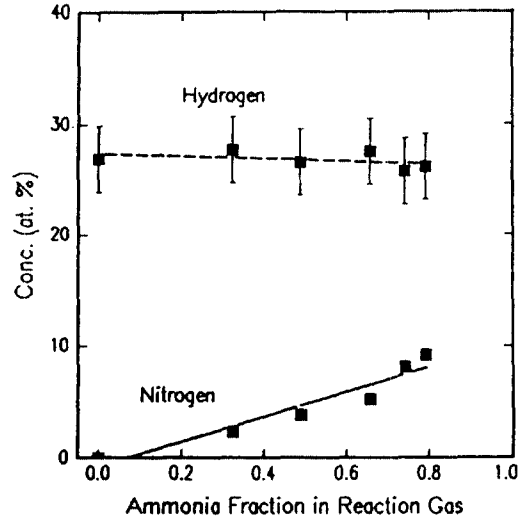


그림 1. 바이아스 음전압 500 V에서 합성된 질소 함유 다이아몬드성 카본 필름의 암모니아 분율에 따른 조성변화.

거동의 차이로 인한 플라즈마 밀도의 감소 혹은 원자상 수소의 증가에 의한 필름의 에칭속도 증가등을 생각할 수 있다[18]. 그러나, 질소원의 첨가에 의한 합성 kinetics의 변화에 관해서는 아직 명확히 밝혀져 있지 않다.

그림 1은 500 V의 바이아스 음전압하에서 합성개스내의 암모니아 증가에 따른 필름의 조성변화이다. 암모니아 분율의 증가에 따라 필름내의 질소함량은 최대 10 at.%까지 증가하고 있다. 그러나, 수소는 27 at.% 정도로 측정 오차 범위( $\pm 3$ at.%) 내에서 암모니아의 함량에 따른 변화를 관찰할 수 없었다. 다이아몬드성 카본 필름내의 수소는 dangling bond를 감소시키고 필름의 전기 저항과 광학적 밴드 갭을 증가시키는 등 필름의 구조와 특성에 중요한 영향을 미치는 것으로 알려져 있다. 본 연구에서는 일정 바이아스 전압하에서 합성개스내의 암모니아 분율 증가에 따른 필름의 구조 및 특성 변화를 관찰하므로써, 수소의 효과를 일정하게 유지한 채로 필름의 특성과 구조에 미치는 질소의 영향을 조사할 수 있었다.

그림 2는 합성개스내에 66%의 암모니아가 함유되어 있는 경우, 기관의 바이아스 음전압의 변화에 따른 필름 조성의 변화를 보여주는 그림이다. 비교를 위해 순수한 벤젠만을 이용하여 합성된 다이아몬드성 카본필름의 수소함량도 함께 도시되어 있다[20]. 바이아스 음전압이 증가함에 따라 즉, 합성에 이용되는 활성종의 에너지가 증가함에 따라 수소의 함량이 34 at.%에서 20 at.%까지 단

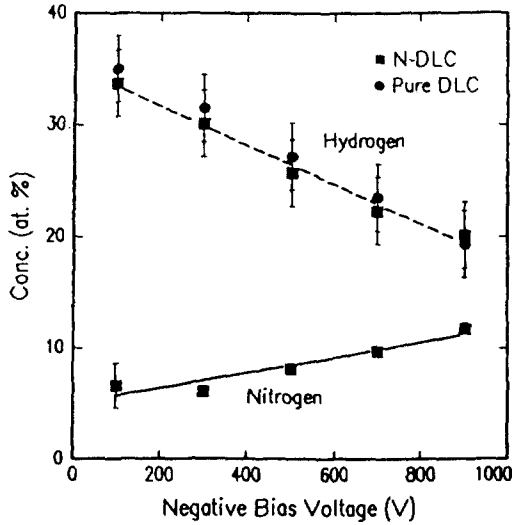


그림 2. 순수한 다이아몬드성 카본필름과 질소 함유 필름의 바이아스 음전압에 따른 조성변화.

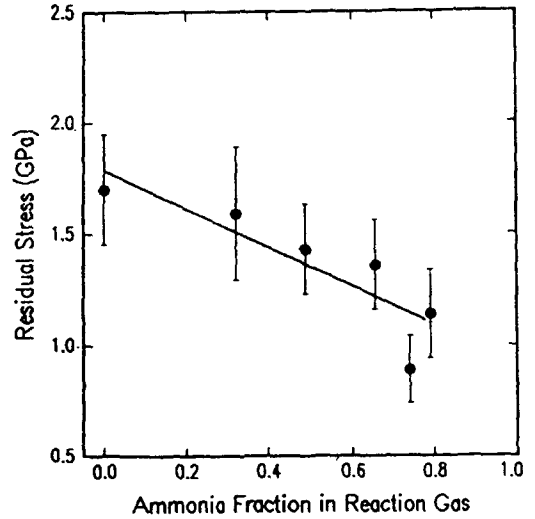


그림 3. 바이아스 음전압 500 V에서 합성된 질소 함유 다이아몬드성 카본 필름의 암모니아 분율에 따른 잔류응력 변화.

조 감소한다. 이러한 거동은 암모니아의 함유여부에 관계없이 동일하게 나타나는데, 이는 필름내의 수소함량이 활성종의 에너지에만 의존하고 있음을 보여주는 결과이다. 이러한 거동은 활성종의 에너지가 증가함에 따라 합성표면에서의 충돌에 의한 활성종의 cracking이나, 결합 에너지가 작은 C-H 결합이 끊어질 확률이 증가하기 때문이다. 한편, 필름내의 질소 함량은 활성종의 에너지가 증가함에 따라 6.2 at.%에서 11.7 at.%까지 단조 증가하였다.

그림 3은 500 V의 바이아스 음전압하에서 합성개스내의 암모니아 분율이 증가함에 따라 필름의 잔류응력이 1.7 GPa에서 1.0 GPa까지 단조감소하고 있음을 보여주고 있다. 그림 1에서 보는 바와 같이 이들 필름의 수소함량에는 거의 변화가 없음에도 잔류응력이 감소하는 것은 필름내의 질소에 의해 원자결합 길이나 각도의 왜곡을 유발하는 요인이 감소하고 있음을 의미한다. 필름의 경도 역시 잔류응력과 마찬가지로 합성개스내의 암모니아 증가에 따라 2750 kg/mm<sup>2</sup>에서 1700 kg/mm<sup>2</sup>로 단조감소하였다. 이 결과는 질소의 첨가에 의해 필름의 경도 손실없이 잔류응력을 감소시킬 수 있다는 Franceschini 등이나 Metin 등의 결과와는 상반되는 것이다 [12-13]. 이러한 상반된 결과의 원인은 아직 명확하지 않으나, Franceschini 등의 연구에서는 압흔의 깊이가 깊은 Vickers 경도계를 이용하여 필름의 경도를 측정하였으므로 기관의 영향이 본 실험의 경우보다 크게 나타났기

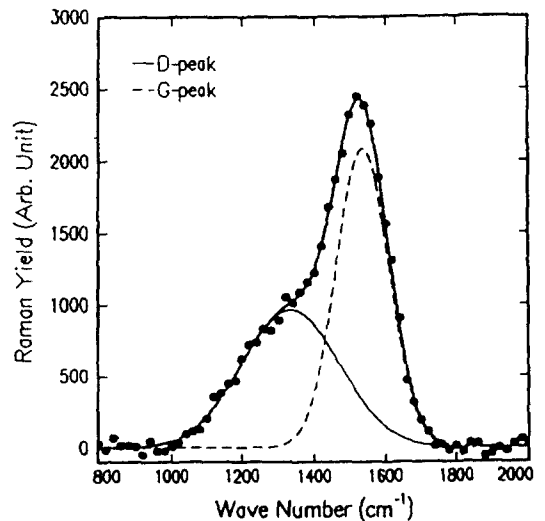


그림 4. 질소 함유 다이아몬드성 카본필름의 전형적인 라만 스펙트럼.

때문인 것으로 생각된다.

그림 4는 질소 함유 다이아몬드성 카본 필름의 전형적인 라만 스펙트럼을 보여주고 있다. 순수한 다이아몬드성 카본필름과 마찬가지로 이들 재료의 라만 스펙트럼은 가우시안 peak 형태의 D-peak 과 G-peak이 중첩되어 있는 형태를 가지고 있다[21]. 표 1은 라만 스펙트럼을 두개의 가우시안 peak으로 fitting 한 결과를 보여주

표 1. 질소함유 다이아몬드상 카본필름의 Raman 스펙트럼 분석결과

| N Conc. | D-peak      |           | G-peak     |          | $I_D/(I_D+I_G)$ |
|---------|-------------|-----------|------------|----------|-----------------|
|         | Center      | FWHM      | Center     | FWHM     |                 |
| 0       | 1314.8±14.8 | 112.3±2.1 | 1529.8±3.1 | 79.9±2.1 | 0.32            |
| 0.46    | 1330.8±8.7  | 129.5±5.7 | 1530.5±1.3 | 75.2±1.2 | 0.41            |
| 0.72    | 1334.6±14.6 | 136.6±9.5 | 1535.9±2.0 | 74.1±2.2 | 0.46            |
| 0.79    | 1377.1±13.0 | 148.2±7.0 | 1544.4±1.5 | 68.3±2.8 | 0.59            |

고 있다. 필름내의 질소함량이 증가함에 따라 두 peak 모두 큰 파장수 쪽으로 이동하고, D-peak의 상대적인 크기가 증가하였다. 한편, D-peak의 폭은 질소의 증가에 따라 증가하지만, G-peak의 폭은 반대로 감소하는 경향을 갖고 있다. 이러한 라만 스펙트럼의 변화는 아닐링에 따라 다이아몬드성 카본필름이 흑연화되는 경우의 스펙트럼 변화와 일치하고 있다[22-24]. 따라서, 필름내의 질소증가는 필름의 흑연화를 촉진하고, 필름의 구조의 불규칙성을 감소시키고 있음을 알 수 있다. 이러한 구조상의 변화는 필름의 기계적 성질의 변화와도 일치한다. 그러나 구체적인 필름구조의 변화는 FTIR 스펙트럼의 분석을 통해 알 수 있었다.

그림 5는 필름내의 질소 함량에 따른 다이아몬드성 카본필름의 FTIR 스펙트럼이다. 각 스펙트럼상의 숫자는 필름내의 질소 함량이다. 암모니아가 첨가되지 않은 경우에는 전형적인 다이아몬드성 카본필름의 흡수 스펙트럼을 보여주고 있는데,  $2920\text{ cm}^{-1}$  근처에 중심을 둔 C-H stretching band와  $1000\sim 1500\text{ cm}^{-1}$ 의 넓은 범위에서 흡수를 보이는 C-CH<sub>3</sub> 결합의 bending band, 그리고  $1600\text{ cm}^{-1}$  근처의  $\text{sp}^2$  C=C의 stretching band가 관찰된다.  $2920\text{ cm}^{-1}$  근처에 중심을 둔 C-H stretching band 중  $\text{sp}^2$  결합을 가진 CH stretching band는  $3045\text{ cm}^{-1}$ 에서 나타나고  $\text{sp}^3$  결합을 갖는 CH stretching band는 모두  $3000\text{ cm}^{-1}$  이하에 존재한다. 본 필름의 C-H stretching band가  $3000\text{ cm}^{-1}$  근처에 shoulder를 가지고 있고  $3000\text{ cm}^{-1}$  이상으로도 흡수꼬리를 가지고 있는 것으로 보아,  $\text{sp}^3$  결합 탄소 뿐 아니라 상당량의  $\text{sp}^2$  결합 탄소가 필름내에 존재함을 알 수 있다.

필름내의 질소 함량이 증가함에 따라 FTIR 스펙트럼상에 세가지의 변화가 관찰된다. 첫째,  $3300\sim 3600\text{ cm}^{-1}$  구간의 N-H stretching band는 증가하고  $2920\text{ cm}^{-1}$  근처의 C-H stretching band는 감소한다. 이것은 필름내의 수소가 질소 및 탄소와 모두 결합하고 있으며, 질소함량이 증가함에 따라 질소와 결합하는 수소의 함량도 증가하

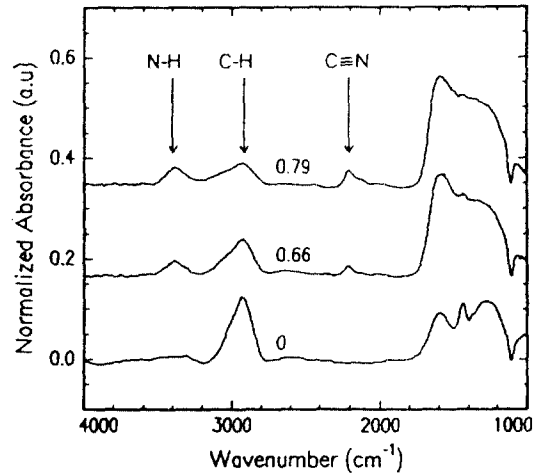


그림 5. 질소 함량의 증가에 따른 FTIR 스펙트럼의 변화.

고 있음을 보여주는 것이다. 둘째는  $2200\sim 2300\text{ cm}^{-1}$  구간의 흡수 band가 발달하는데 이는 nitrile기의 stretching에 의한 흡수로서, 질소와 탄소의 삼중결합이 존재하고 있음을 보여주는 것이다. 필름내의 질소함량이 증가함에 따라 삼중결합을 하는 질소도 단조 증가하고 있다. 세번째로는 질소의 첨가에 의해  $1600\text{ cm}^{-1}$  근처의 absorption band와  $1100\text{ cm}^{-1}$ 에서  $1600\text{ cm}^{-1}$  사이의 absorption band가 증가한다. 전자는 Kaufman 등이 질소의 isotope을 이용한 연구를 통해 필름내에 존재하는 벤젠링의 탄소가 질소로 치환되므로써 벤젠링에 비대칭성이 발생하여 라만 scattering이 활성화 되기 때문임을 밝힌 바 있다[11]. 후자는 질소 첨가에 따라 C-H 결합을 하는 수소의 함량이 감소하므로, C-CH<sub>3</sub>의 bending absorption이 증가하기 때문이 아니라 이 구간에 공존하는 C-N aromatic stretching absorption이 중첩되기 때문인 것으로 생각된다. 그림 1의 조성변화거동과 FTIR 스펙트럼으로부터, 첨가된 질소는 필름내의  $\text{sp}^2$  cluster내의 탄소와 치환되고 있으며, 치환된 질소가 다시 수소와 결합하고 있거나 그 일부분은 주위의 탄소와 삼중결합을

하고 있음을 알 수 있다.

질소함유 다이아몬드성 카본필름에서 수소와 삼중 결합 질소는 원자 결합 구조의 말단을 구성한다. 따라서, 이들 필름의 inter-link를 감소시키는 요인으로는 탄소 및 질소와 결합하고 있는 수소, 탄소와 삼중결합을 하고 있는 질소 및 dangling bond를 들 수 있다. 그림 1과 5에서 볼 수 있는 바와 같이, 동일한 바이아스 음전압하에서는 질소의 첨가에 의해 수소 결합의 형태만이 변화할 뿐 전체 수소함량에는 변화가 없었다. 따라서, 수소에 의한 inter-link의 감소는 질소의 첨가여부에 관계없이 같다고 할 수 있다. 한편, ESR에 의해 측정된 필름내의 dangling bond 농도는  $10^{18}/\text{cm}^3$  order였다. 따라서, dangling bond가 inter-link의 감소에 미치는 영향도 무시할 수 있다. 그러나, 그림 5에서 보는 바와 같이 탄소와 삼중결합을 하고 있는 질소는 필름내의 질소함량이 증가함에 따라 단조 증가하므로, 필름내의 inter-link는 합성 개스내의 암모니아 분율이 증가함에 따라 감소하고 있음을 알 수 있다. 따라서, 본 연구에서 관찰된 경도의 감소는 탄소와 삼중결합을 하고 있는 질소의 증가에 기인한다고 할 수 있다. 이와 같이 필름을 구성하고 있는 원자들의 평균 coordination number와 inter-link정도가 감소하게 되면, 필름내의 원자간 결합길이나 각도의 왜곡이 감소하게 될 것이므로 필름의 잔류응력도 감소하게 된다. 이러한 결과는 필름의 경도나 잔류응력등 기계적 특성이 필름내의 3차원적 inter-link의 변화에 의존하고

있음을 보여준다.

그림 6은 순수한 다이아몬드성 카본필름과 합성개스 내의 암모니아 분율이 0.66 일때 합성된 질소함유 다이아몬드성 카본필름의 바이아스 음전압 변화에 따른 잔류응력 변화를 보여주는 그림이다. 바이아스 음전압이 증가함에 따라 잔류응력은 증가하다가 포화되거나 오히려 감소하는 거동을 보이고 있다. 다이아몬드성 카본필름의 잔류응력은 합성에 이용되는 활성종의 에너지가 증가함에 따라 최대값을 가지며, 이는 에너지가 증가함에 따라 필름의 구조가 풀리며상으로 부터 다이아몬드성을 거쳐 흑연상으로 변화하는 것과 일치한다고 알려져 있다[20]. 질소함유 다이아몬드성 카본필름의 경우에도 이온 에너지의 변화에 따른 잔류응력의 변화 거동은 순수한 다이아몬드성 카본필름의 경우와 일치하고 있다. 바이아스 음전압의 변화에 따른 필름의 경도 변화는 암모니아 분율을 증가시키는 조건에서의 결과와 마찬가지로 잔류응력과 밀접한 관계를 보이고 있다. 그림 7은 잔류응력과 경도와의 관계를 보여주는 그림이다. 그림 7에는 바이아스 음전압 변화 조건과 암모니아 분율 변화 조건에서의 측정치들을 모두 도시하였다. 측정상의 오차에도 불구하고, 잔류응력과 경도는 합성조건에 관계없이 직선적으로 비례하고 있음을 알 수 있다. 이 결과는 필름의 잔류응력과 경도가 동일한 필름구조상의 특징에 의해 결정되고 있음을 의미한다.

그림 8은 바이아스 음전압의 증가에 따른 질소함유 다이아몬드성 카본필름의 FTIR 스펙트럼이다. 스펙트

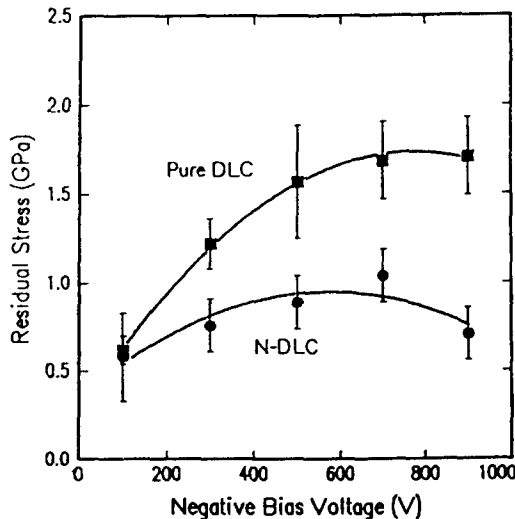


그림 6. 순수한 다이아몬드성 카본필름과 질소함유 필름의 바이아스 음전압에 따른 잔류응력 변화.

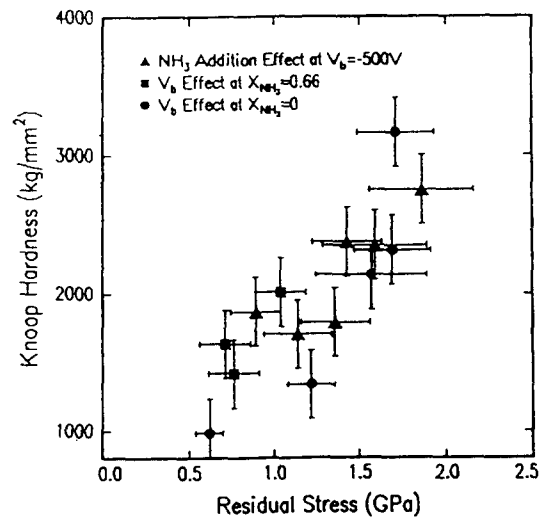


그림 7. 잔류응력과 경도와의 관계.

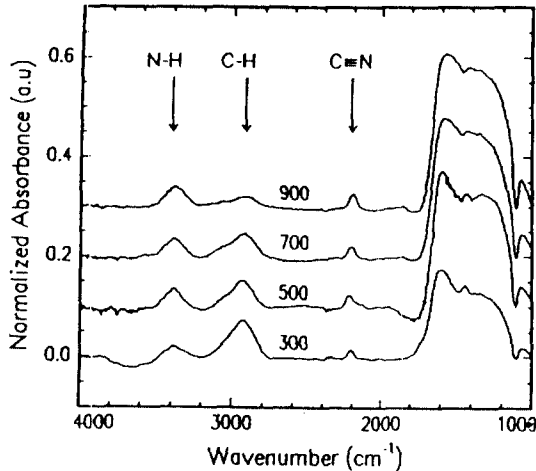


그림 8. 바이아스 음전압의 변화에 따른 FTIR 스펙트럼의 변화.

림상의 숫자는 바이아스 음전압을 나타낸다. 바이아스 음전압이 증가함에 따라, C-H stretching absorption band는 크게 감소하는 반면, C-N 삼중결합이나 N-H stretch absorption band는 약간의 증가를 보이고 있다. 이러한 거동은 활성종의 에너지가 증가함에 따라 수소 농도는 14 at.%가 감소하지만, 질소 농도는 약 3 at.% 정도의 증가를 가져온다는 조성분석의 결과와 잘 일치하는 것이다(그림 2). 이와 같이 활성종의 에너지가 증가하는 경우에는 nitrile기와 N-H 결합의 증가에 의한 inter-link의 감소와 C-H 결합의 감소에 의한 inter-link의 증가등 서로 상반되는 효과가 존재하고 있다. 따라서, 그림 6과 7의 바이아스 음전압에 따른 기계적 특성의 변화는 바이아스 음전압이 작을 때는 C-H 결합의 감소가 지배적으로 작용하다가 바이아스 음전압이 클 경우에는 nitrile기와 N-H 결합의 증가가 지배적이기 때문에 생기는 것으로 판단된다. 그러나, FTIR 스펙트럼에 관한 좀 더 정량적인 분석이 행해지지 않는 한 바이아스 음전압의 변화에 따른 기계적 특성의 변화를 inter-link의 관점에서 정량적으로 설명하는 것이 불가능하다. FTIR의 정량적 분석을 위해서는 background의 처리방법과 각 분자결합에 대한 흡수 민감성을 정량화하여야 할 필요가 있다.

#### 4. 결 론

벤젠과 암모니아 혼합가스를 사용하여 r.f. 플라즈마

CVD에 의해 합성된 질소함유 다이아몬드성 카본필름의 기계적 특성 변화와 원자 결합 구조의 변화를 고찰하였다. 질소원 개스로 암모니아를 사용하므로써 우리는 기계적 특성에 미치는 수소의 영향을 배제하고 질소의 첨가효과만을 조사할 수 있었다. 바이아스 전압이 일정한 조건에서 암모니아 분율의 증가에 따른 필름의 기계적 특성 변화는 원자결합 구조의 변화 관점에서 설명할 수 있었다. 필름의 잔류응력은 필름내의 질소함량이 증가함에 따라 감소하였지만, C≡N 결합의 증가에 따른 inter-link의 감소를 수반하게 되어 필름의 경도 역시 감소하였다. 질소를 첨가함에 따라 잔류응력과 경도는 감소하였지만, 바이아스 음전압의 변화에 따른 특성의 변화 거동은 질소를 함유하지 않은 경우와 일치하였다. 이 결과는 질소를 함유한 경우에도 활성종의 에너지에 따른 필름의 구조 변화가 순수한 다이아몬드성 카본필름의 경우와 동일하다는 것을 의미한다. 본 연구의 결과는 Liu와 Cohen에 의해 제안된  $\beta$ -C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>를 합성하기 위해서는 필름내의 질소가 nitrile기를 형성하지 않도록 제어하는 기술의 개발이 필요함을 보여준다.

#### 참고문헌

1. 이광렬, 은광용, 대한금속학회회보, **6**, 345 (1993).
2. J. Robertson and E. P. O'Reilly, Phys. Rev., **B35**, 2946 (1987).
3. J. C. Angus and F. Jansen, J. Vac. Sci. Technol., **A6**, 1778 (1988).
4. A. Y. Liu and M. L. Cohen, Phys. Rev., **B41**, 10727 (1990).
5. C. Niu, Y. Z. Lu, C. M. Lieber, Science, **261**, 334 (1993).
6. A. Bousetta, M. Lu, A. Bensaoula and A. Schultz, Appl. Phys. Lett., **65**, 696 (1994).
7. O. Amir and R. Kalish, J. Appl. Phys., **B39**, 13053 (1989).
8. H-X. Han and B. J. Feldman, Solid State Comm., **65**, 921 (1988).
9. D. Mendoza, J. Aguilar-Hernandez and G. Conteras-Puente, Solid State Comm., **84**, 1025 (1992).
10. J. Seth, A. J. I. Ward and S. V. Babu, Appl. Phys. Lett., **60**, 1957 (1992).
11. J. H. Kaufman and S. Metin, Phys. Rev., **B39**, 13053 (1989).
12. Franceschini, C. A. Achete and F. L. Freire, Jr., Appl. Phys. Lett., **60**, 3229 (1992).

13. S. Metin, J. H. Kaufman, D. D. Saperstein, J. C. Scott, J. Heyman and E. E. Haller, *J. Mater. Res.*, **9**, 396 (1994).
14. J. Schwan, W. Dworschak, K. Jung and H. Ehrhardt, *Dia. Rel. Mater.*, **3**, 1034 (1994).
15. K.-R. Lee, K. Y. Eun and J.-S. Rhee, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **356**, 233 (1995).
16. K.-R. Lee, Y.-J. Baik and K. Y. Eun, *Dia. Rel. Mater.*, **2**, 218 (1993).
17. A. Brenner and S. Senderoff, *J. Res. Natl. Bur. Std.*, **42**, 105 (1949).
18. J. Seth, R. Padiyath and S. V. Babu, *Dia. Rel. Mater.*, **3**, 210 (1994).
19. A. Grill and V. Patel, *Dia. Films and Technol.*, **2**, 61 (1992).
20. K.-R. Lee, Y.-J. Baik and K. Y. Eun, *Dia. Rel. Mater.*, **3**, 1230 (1994).
21. M. Yoshikawa, *Mater. Sci. Forum*, **52/53**, 365 (1989).
22. S. Kumar, *Appl. Phys. Lett.*, **58**, 1836 (1991).
23. E. Liu, B. Balnpain, E. Dekempeneer, F. Löffler, J. P. Celis and J. R. Roos, *Dia. Films and Technol.*, **4**, 37 (1994).
24. D. R. Tallant, J. E. Parmeter, M. P. Siegal and R. L. Simpson, *Dia. Rel. Mater.*, **4**, 191 (1995).