

결정질 질화탄소 박막의 합성과 그 특성 해석

Preparation and Characterization of Crystalline Carbon Nitride

김종일*, 배선기**
(Jong-Il Kim*, Seon-Gi Bae**)

Abstract

In this paper, we report the successful growth of crystalline carbon nitride films on Si(100) by a laser-electric discharge method. The laser ablation of the target leads to vapor plume plasma expanding into the ambient nitrogen arc discharge area. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and Auger electron spectroscopy (AES) were used to identify the binding structure and the content of the nitrogen species in the deposited films. The surface morphology of the films with a deposition time of 2 hours is studied using a scanning electron microscopy (SEM). In order to determine the structural crystalline parameters, X-ray diffraction (XRD) was used to analysis the grown films.

Key Words : carbon nitride, laser-electric discharge method (LEDMD), XPS, XRD

1. 서 론

Liu와 Cohen[1]이 질소와 탄소가 공유결합 상태의 질화탄소 즉, β - C_3N_4 의 형태로 결합한다면 가장 고경도의 물질로 알려진 다이아몬드보다 더 단단한 결합이 될 것이라든 양자역학적 이론 계산 결과를 발표한 이래, 초강도 재료인 질화탄소의 직접적인 합성연구가 활발하게 진행되었다. 현재까지 발표된 질화탄소 합성 방법중 레이저나 플라즈마 기술을 가장 많이 사용하고 있으며, 대별하면 레이저 에블레이션과 이온 주입 또는 스퍼터링등의 두 가지 방법 이상을 효율적으로 결합[2-4]; dc/rf 마그네트론 스퍼터링 [5, 6]; 플라즈마 화학 기상 증착 (plasma

chemical vapor deposition: PCVD)[7, 8]등으로 나눌 수 있다. 현재까지 거의 모든 연구자들은 비정질 상태의 질화탄소를 성장시키는데 머물러 있으며[2, 6], 소수 몇 그룹만이 나노 사이즈의 결정질 질화탄소의 합성에 성공 할 수 있었다[3, 4, 7, 8]. 이 또한 질소 함유량이 최대 45 % 이하로 β - C_3N_4 의 57 %에 크게 미치지 못하고 있는 실정이다.

질화탄소의 구조적 해석연구는 X선 회절분석을 통해 합성물 내의 결정질 질화탄소의 존재를 증명할 수 있다[6, 9]. 또 X선 광전자 분광법(XPS)과 같은 방법으로 합성물 내에 존재하는 탄소와 질소원자들의 화학적 결합 구조와 상태를 결정할 수 있도록 한다. 학술지에 보고되었던 X선 광전자 분광법의 주된 연구 방향은 C-1N 결합이 합성물질 속에 존재하는지를 보이는 것에만 주안점을 두었지 C1s나 N1s 광전자 스펙트럼의 선 폭이나 구조 등에 관한 상세한 연구는 없었다. 단지 소수의 연구자들만이 질화탄소에 존재하는 상들에 대한 해석을 발표했을 뿐이다[7, 10]. 하지만, 그들도 단지 합성물질의 표면만의 해석을 보였을 뿐이지, 그 내부에 대한 X선 광전자 분광 분석의 결과를 제시하진 못했다. Marton *et al.*에 의

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

** : 인천대학교 전기공학과
2001년 5월 23일 접수, 2001년 6월 25일 1차심사완료
2001년 8월 27일 2차심사완료

해 XPS 해석에서 합성된 질화탄소에 탄소와 질소가 결합에너지를 가진 두 개의 상태가 존재한다는 결과를 보고했다[7]. 연구자들은 이 두 개의 탄소 상태 즉, 287.7 ± 0.2 eV와 286.1 ± 0.2 eV와 두 개의 질소 상태 즉, 398.5 ± 0.2 eV와 400 ± 0.3 eV인 C1s와 N1s의 결합에너지 값을 보고했다.

본 연구에서는 레이저와 방전 플라즈마 장치를 이용해 결정질 질화탄소 즉, β -C₃N₄상이 존재하는 박막을 합성하고, 성장된 박막의 표면과 내부까지 XPS의 연구 결과의 상세한 해석을 보였다. XPS의 C1s와 N1s의 결합에너지 값에 대응하는 화학적 결합 구조와 상태에 대해 레퍼런스와 비교하여 토의와 결론을 제시했다. 전자현미경(SEM)을 이용해 샘플의 표면 상태를 관찰했고, 박막의 결정 구조상태를 X선 회절분석(XRD)으로 해석하였다.

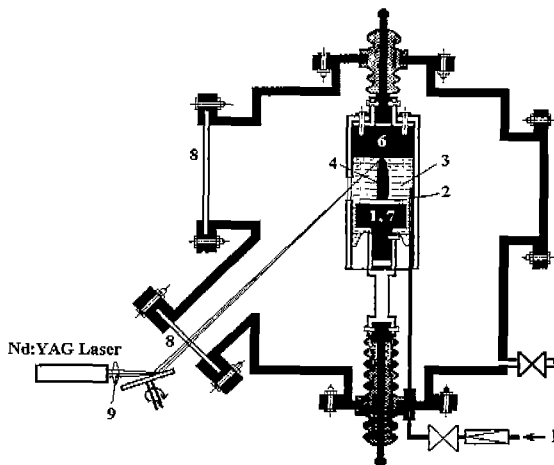


그림 1. 질화탄소 박막 증착을 위한 레이저와 방전 플라즈마법의 실험 장치도: 1-목적물 홀더; 2-Si(100); 3-방전 플라즈마 영역; 4-레이저 플룸; 5-진공펌프; 6, 7-흑연 전극; 8-윈도우; 9-렌즈.

Fig. 1. Schematic of the experimental set up for the deposition of carbon nitride films by a laser-electric discharge method (LEDM): 1-substrate holder; 2-Si(100) substrate; 3-plasma area; 4-laser plume; 5-to vacuum pump; 6, 7-graphite electrodes; 8-quartz window; 9-lens.

2. 실험

2.1 샘플 합성 방법

다결정질 질화탄소 샘플은 순수 그라파이트 타깃 표면에 레이저를 조사 해 생긴 애블레이션 불꽃을 고순도 그라파이트 전극사이의 고전압 방전 질소 플라즈마 존에 서로 동시에 혼합 되도록 설계된 레이저 방전 플라즈마 장치를 이용해 합성 하였다.(그림1 참조) 박막을 증착하는 동안 플라즈마 존에 자장을 걸어 로렌쯔 법칙의 작용으로 플라즈마 존에서의 원자들의 충돌 전리 확률과 여기 확률을 증대시키고, 진행 방향성을 주어 증착 속도의 향상을 시도하였다. 고순도 질소 가스로 채워진 진공챔버 내에 약 40 mm 간격의 두 그라파이트 전극 사이에 고전압을 인가함과 동시에 Nd:YAG 레이저(파장 532 nm, 피크 에너지 5 mJ, 반복주파수 1 Hz)를 타깃에 조사했다. 진공챔버는 4×10^{-5} [Torr]로 진공을 4시간 정도 펌프로 뽑아 낸 다음 순수 질소(99.999 %)를 0.7[Torr]로 계속 채우면서 증착 하였다. 질화탄소의 합성은 두께 0.3 mm인 Si(100) 목적물 위에 2시간 동안 증착 하였으며, 증착전 Si(100) 목적물 표면 세척은 아세톤으로 30 분 동안 초음파로 세척했다. 합성하는 동안 목적물 Si(100)의 표면 온도는 약 300 °C 정도 였다.

2.2 샘플 분석 방법

합성된 샘플의 결정질 구조 연구는 40 kV, 200 mA에서 파장 $\lambda=1.540562$ nm(Cu-K_α)인 ARON-2 X선 회절(XRD) 장비를 사용하여 2θ 가 10 °에서 88 ° 범위의 피크 들을 측정하였다. 질화탄소 샘플의 표면 상태학적 분석은 전자 빔 전압이 20 kV인 JEOL JSM-35CF 전자 현미경(SEM)으로 분석하였다. 박막 두께 측정과 질소 함유량 성분 분석은 PHI5400 (Perkin Elmer) ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Anaysis) 장비를 이용 박막의 덤스 프로파일링과 XPS 스펙트럼을 레코드 해 가우스 커브로 분해해서 각각 결합 에너지 피크에 대응하는 결합 구조와 상태를 레퍼런스와 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 마이크로 미터 에칭 한후 데이터를 기록 측정했다. 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. Auger 분광기로 측정된 $C_{KLL}(271.9 \text{ eV})$ 와 $N_{KLL}(385.9 \text{ eV})$ 의 피크 강도로부터 다음의 방정식을 이용하여 질소 함유량을 계산하였다. $\%N = (I_N/S_N) \times [(I_N/S_N) + (I_C/S_C)]^{-1} \times 100 (\%)$; I_N, I_C 는 각각 탄소와 질소의 피크 강도이고, S_N, S_C 는 장비의 감도 팩터이다.

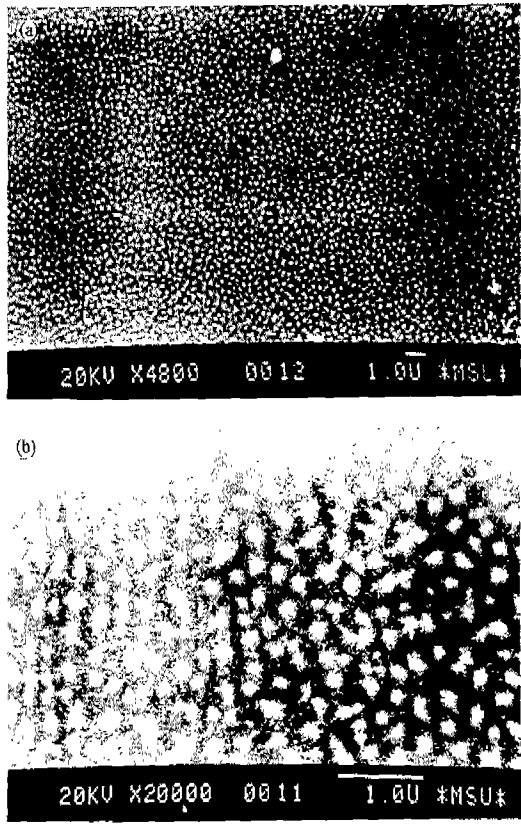


그림 2. Si(100)상에 성장시킨 결정질 질화탄소 박막의 SEM 사진. (a)와 (b)는 박막의 같은 지점을 4,800배와 20,000배로 각각 확대한 것이며 사진속의 흰색 바의 길이는 1 μm이다.

Fig. 2. SEM images of the crystalline carbon nitride films grown on the Si(100) substrate. Images (a) and (b) are obtained for the same region of the films with different magnifications 4800 and 20000, respectively. The white mark corresponds to 1 μm.

3. 결과 및 토의

3.1 질화탄소 표면형태 분석

그림2에 보인 것처럼, Si(100) 목적물 상에 성장시킨 질화탄소 샘플의 표면 SEM 사진에서 알 수 있듯이, 크랙과 주름 같은 것이 전혀 없는 비교적 미끈한 구조의 약 10 nm 정도의 일정크기의 수많은 알갱이들이 목적물 전체에 고르게 성장 분포되어 있는 상태를 관찰 할 수 있었다. 성장된 질화탄소 박막은 Si(100) 목적물과 접착력이 대단히 우수했으며, 단단한 상태를 유지했다.

3.2 질화탄소 박막의 두께와 화학적 구성

박막 두께는 PHI5400 ESCA 장비를 이용하여, 2 시간 동안 증착한 박막 샘플을 딥스 프로파일링하여 약 1.4 μm(증착비: 0.7 μm/h)임을 확인 할 수 있었다.

서론에서 잠깐 C와 N 원자들의 광전자 스펙트럼에 관해 언급했듯이, 성장된 질화탄소 샘플의 화학적 구성을 XPS와 AES에 의해 분석하였다. 표 1에 Si(100) 상에 성장시킨 질화탄소의 화학적 구성을 샘플의 표면과 스퍼터 에칭 한 내부의 구성(5분, 30분)과 대비하여 보여주고 있다. 이 데이터들은 성장된 질화탄소 샘플 내에 C와 N의 존재를 증명하고 있다고 말할 수 있으며, Si와 O 역시 매우 작은 양이 존재하고 있음을 확인 할 수 있었다. 적은 양의 Si는 Ar⁺ 건에 의한 에칭시 또는 레이저 방전 플라즈마 법으로 증착시 목적물로부터 애블레이션 되어 혼합된 것이며, O는 공기 중으로부터 유입된 것이다[4, 10].

표 1. XPS에 의한 박막의 표면과 스퍼터-에칭 후 깊이에 따른 화학 성분 함량. AES에 의한 성분 함량 역시 제시.

Table 1. Chemical composition of the films by XPS on the surface and after sputter-etching. The composition determined by AES is also given.

화학 성분	XPS			AES
	표면	5분 스퍼터 에칭	30분 스퍼터 에칭	
C	45.4	50.7	52.5	53.0
N	44.3	42.3	40.8	41.0
Si	1.2	1.6	2.7	1.6
O	9.1	5.4	4.0	4.4

샘플의 표면에 많은 량의 C가 존재했고, 이것은 박막의 내부로 들어 갈수록 오히려 C의 량이 증가하는 경향을 나타냈다. 이 기대하지 않던 결과는 Auger 전자 분광 법에 의한 것에서도 똑같은 현상을 보여 주었으며, AES에 의한 평균 화학적 구성 데이터 역시 표 1 오른쪽에 대비하여 놓았다.

3.3 XPS 스펙트럼 해석

상기에서 언급한 질화탄소 박막 표면의 XPS C1s와 N1s의 스펙트럼을 그림 3에 보였다. XPS 피크의 FWHM(full width at half-maximum)은 3.94 eV였으며, ESCA 장비의 스탠다드 커브 피팅 소프트웨어를 이용해 XPS C1s와 N1s의 스펙트럼을 4개와 3

개의 피크로 각각 분해하였다. 분해된 탄소와 질소의 결합 에너지 값들은 각각 285.4, 286.6, 288.8, 291.9 eV와 399.4, 400.7, 402.1 eV였다.

피크 중심이 291.9 eV인 결합에너지는 박막 표면에 존재하는 기대치 않았던 비정질 탄소에 의한 것이라 생각하며, 다른 피크들 즉, 285.4, 286.6, 288.8 eV는 표면을 스퍼터-에칭한 박막 샘플의 C1s 피크의 것 과 매우 근접(0.1~0.3 eV) 함을 보였다. 이것은 우리의 박막 샘플 내에 탄소원자의 세 가지 타입의 결합(질소원자와)이 존재한다는 명백한 증거이다. 박막 표면의 XPS C1s의 결합에너지 값이 (+)쪽으로 이동한 것은 공기중의 산소원자와의 가결합(C-O 또는 C=O 결합)에 의한 원인으로 생각된다.

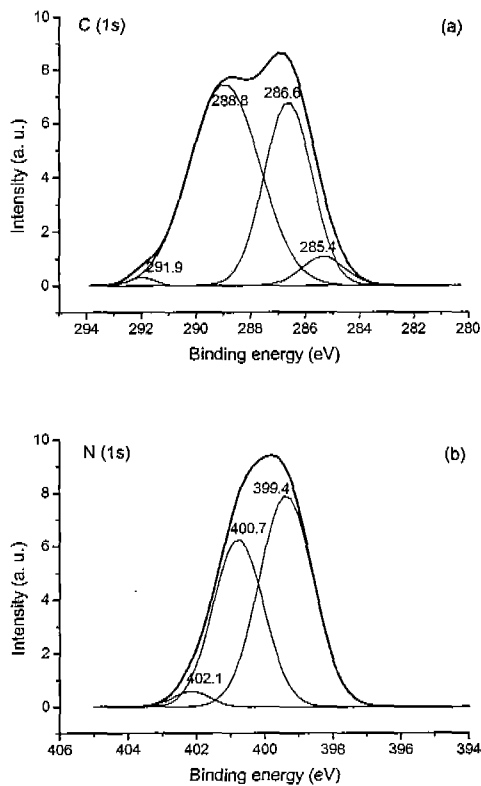


그림 3. 박막 표면의 XPS 스펙트럼 (a) C1s, (b) N1s.

Fig. 3. XPS spectrum of (a) C1s and (b) N1s photoelectrons of the surface of films.

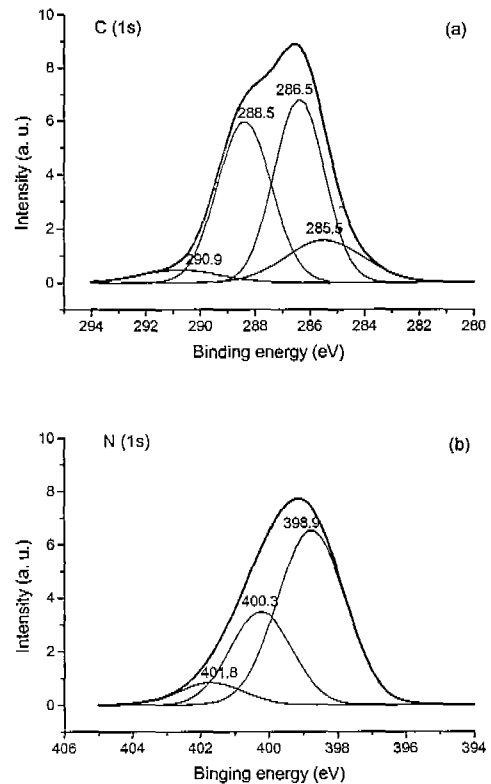


그림 4. 스퍼터-에칭 후 박막의 XPS 스펙트럼 (a) C1s, (b) N1s.

Fig. 4. XPS spectrum of (a) C1s and (b) N1s photoelectrons of the films after sputter etching for 5 min..

박막의 표면을 5분 동안 스퍼터-에칭 한 후 측정 한 XPS C1s와 N1s의 스펙트럼을 그림 4에 각각 보였다. XPS 피크의 FWHM은 각각 3.3과 2.7 eV였다. 역시 샘플표면의 XPS 피크처럼 C1s와 N1s의 스펙트럼을 4개와 3개의 피크, 즉 285.5, 286.5, 288.5, 290.9 eV와 398.9, 400.3, 401.8 eV로 각각 분해하였다. 박막 내부의 깊은 깊이의 XPS 값을 얻기 위해 30분 동안 스퍼터-에칭 한 후 XPS C1s와 N1s의 결합에너지 값을 측정하여 비교하여 보았지만, 5분 동안 스퍼터-에칭 한 후에 측정한 XPS C1s와 N1s의 결합에너지 값의 결과와 거의 변화가 없음을 보였다. 이것은 박막 깊이에 관계없이 C와 N원자들의 화학적 상태가 변하지 않고 거의 일정함을 보여주는 것이므로, 우리는 본 논문에서 XPS의 결과를 단지

5분 동안 스퍼터 한후 측정한 피크들에 관해서만 제시하고 고찰 할 것이다.

상기에서 분해하여 보여준 XPS C1s와 N1s 스펙트럼결과들은 우리의 질화탄소 박막 내에 C와 N 원자들의 결합이 존재하고 있음을 명백하게 제시해 주는 것이며, 또 이것은 박막 내에 몇몇 타입의 화학 결합구조와 상태가 존재하고 있음을 증명하는 것이기도 하다. 이들 결합 타입(결합에너지)의 %는 박막 내의 탄소나 질소 함량을 기준으로 각각 결합 타입에 해당하는 각각 피크들의 면적을 %로 나타낸 것이다. 따라서 각 결합 타입의 %들의 합은 결국 박막 내의 탄소나 질소의 함유량과 같다. 5분 동안 스퍼터 한 샘플에 대한 결합 에너지 값과 전체 탄소와 질소함유량에서 각 타입에 해당하는 피크 면적을 환

표 2. 박막의 표면과 5분 스퍼터 에칭 후의 XPS C1s와 N1s의 결합에너지 값과 그림 3과 4에 보인 분해된 피크들의 폭.

Table 2. Binding energy values of the C1s and N1s photoelectron of surface of the filmes and after sputtered for 5 min. obtained after deconvolution of the broad XPS spectra shown in figs 3 and 4.

구분	광전자	결합에너지 (eV)			
박막의 표면	C1s	285.4(1.56)	286.6(1.74)	288.8(2.54)	291.9(0.91)
	N1s	399.4(1.58)	400.7(1.47)	402.1(1.07)	
5분 스퍼터 에칭 후	C1s	285.5(2.83)	286.5(1.83)	288.5(1.96)	290.9(2.90)
	N1s	398.9(1.97)	400.3(1.79)	401.8(1.86)	

표 3. 박막의 표면과 5분 스퍼터 에칭 후의 XPS C1s와 N1s의 결합에너지 값과 그림 3과 4에 보인 분해된 피크들의 전체 함유량에 대한 비율을 괄호 속에 제시.

Table 3. Binding energy values of the C1s and N1s photoelectron of surface of the filmes and after sputtered for 5 min. obtained after deconvolution of the broad XPS spectra shown in figs 3 and 4. The relative % atomic concentration of the C1s and N1s photoelectrons are given in the parentheses.

구분	광전자	결합에너지 (eV)			
박막의 표면	C1s	285.4(2.59%)	286.6(18.32%)	288.8(29.35%)	291.9(0.44%)
	N1s	402.1(1.16%)	399.4(23.68%)	400.7(17.46%)	
5분 스퍼터 에칭 후	C1s	285.5(7.48%)	286.5(21.08%)	288.5(19.82%)	290.9(2.32%)
	N1s	401.8(3.21%)	398.9(26.33%)	400.3(12.75%)	

표 4. 5분 스퍼터-에칭 한 박막의 XPS C1s 피크 위치에 따른 결합 종류 명명(레퍼런스의 결과와 비교)

Table 4. XPS C1s peak positions (in eV) for sputter etching samples. Literature values for XPS C1s peak positions are also listed for comparison.

실험결과 C1s (eV)	보고됐던 결과 (eV)	결합 종류	레퍼런스
285.5	285.1	C-C	[11]
	285.05	DLC	[12]
	285.8	DLC	[8]
286.2	286.2	α -CN _x :H	[13]
	286.6	C-N	[2]
	286.8	C-N	[11]
288.5	288.1	C=N	[2]
290.9	289.0	C-O	[11]
	289.5	C-O	[7]
	289.6	O-C=N	[2]

산한 %를 표 2에 보였다. 5분 동안 스퍼터 한 샘플의 탄소와 질소 함유량은 표 1에 보였듯이 각각 50.7 %와 42.3 % 였으며, 표 2에 보인 것처럼 분해된 XPS C1s와 N1s 스펙트럼 피크(그림 3과 4 참조)들의 각각의 면적으로 화학적 결합 구조에 해당하는 C와 N 원자들의 함량을 계산하였다. 이것들의 원자 함유량을 표 3의 괄호 안에 보였다. XPS C1s의 세 가지 결합에너지 값에 대응하는 XPS N1s의 세 가지 결합에너지 값은, 박막내에 질화탄소 결합이 존재하고 C와 N 원자들이 세 가지 타입의 화학적 결합상태로 존재한다는 명백한 증거임을 제시하는 것이라 할 수있다. 박막내에 존재하는 몇몇 타입의 결합 상태는 계속해서 트의될 질화탄소재료의 몇개의 결합 상으로 설명 할 수 있다. 표 4와 5에 학술지에 발표된 결정질 질화탄소의 화학적 구조 상태 연구에 대한 결합 에너지 값들을 우리가 얻은 결합 에너지 값과 비교하여 보였다. 이것들로 미루어 볼 때 우리 박막내에 탄소와 질소 원자들이 서로 결합하고 있음을 명백하게 증명하고 있다.

표 5. 5분 스퍼터-에칭 한 박막의 XPS N1s 피크 위치에 따른 결합 종류 명명(레퍼런스의 결과와 비교).

Table 5. XPS C1s peak positions (in eV) for sputter etching samples. Literature values for XPS N1s peak positions are also listed for comparison.

실험결과 C1s (eV)	보고됐던 결과 (eV)	결합 종류	레퍼런스
398.9	398.6	C-N	[12, 14]
	398.9	C-N	[8]
	399.2	C=N	[15]
400.3	400.25	C=N	[16]
	400.1-400.7	C=N	[17, 18]
	400.8	C=N	[2]
401.8	401.5	N=N,N-N	[10]
		N=O	
	402.0	N-O,N-N	[7]
	402.0	N-O	[19]

3.4 XPS 스펙트럼에 의한 화학적 구조 분석

표 3에 보인 것처럼 공기 중으로부터의 산소와 결합된 결합에너지인 291.9 eV와 290.9 eV를 제외한 나머지 결합에너지 값들을 질소의 결합에너지와 세 가지의 쌍으로 연결하여 화학적 분자 구조를 산출하였다. 각각의 결합에너지 쌍을 나누어서 박막내에서 이들 쌍들이 어떤 화학적 구조를 가지고 있는지 고찰할 것이다. 286.5 eV와 398.9 eV에 있는 C1s와 N1s 결합에너지 피크 쌍의 분자 구성은 C₄₄N₅₆(표 3으로부터 C/N 비가 21.08:26.33 이므로)이다. 이것은우리가 원하는 화학적 구조인 β -C₃N₄상(C₄₃N₅₇)과 매우 근접하고 있으므로, β -C₃N₄ 결합상태인 C-N 결합에 대한 결합에너지 값이라고 명명한다. 기본 원자 구조가 β -C₃N₄와 매우 유사한 우로트로핀(urotropine: N₄C₆H₁₂)에 있어서도 N1s 결합에너지 피크 중심이 399.6 eV 이다. 이 값은 우리의 질화탄소 박막의 결합에너지 값보다 0.7 eV 높은 값이다. 이처럼 결합에너지가 차이가 나는 것은 이들 두 결합구조에 있어서 질소원자의 위치의 차이에서

기인한 것이라 생각한다. $N_4C_6H_{12}$ 에 있어서의 질소 원자는 tetrahedral 위치에 있는 반면 $\beta-C_3N_4$ 에 있어서의 질소 원자는 trigonal 위치에 있기 때문이다. trigonal 구조를 가진 질소 원자에 있어서의 외부 단쌍의 존재는 결합에너지를 낮은 쪽으로 내리는 결과를 초래한다. 이 추정은 이온 기술을 이용해 질화탄소 박막을 제조한 Marton *et al.*에 의해 N1s의 결합에너지가 398.5 ± 0.2 eV에서 보여진다고 제안하였다 [7]. 이 값은 보고된 우로트로핀(399.6 eV)의 N1s 결합에너지 값과 비교해 1.1 ± 0.2 eV 만큼 작은 값이다. 우리의 288.5 eV의 C1s 결합에너지는 C=N 결합이라고 제안한 Ref. 2 ($=288.2 \pm 0.3$ eV)와 매우 잘 일치한다.

N1s와 C1s의 피크가 400.3 eV와 288.5 eV에 있는 두 번째 쌍의 결합에너지는 C=N과 C-N 결합이라고 명명한다(표4와 5를 보라). 분자 구성은 $C_{61}N_{39}$ (표3으로부터 C/N 비가 $19.82:12.75$ 이므로)이다. 이것은 우리가 원하는 또 다른 화학적 구조인 $\beta-C_4N_3$ 상($C_{57}N_{43}$)과 매우 근접하고 있으므로, $\beta-C_4N_3$ 결합상대인 C-N 결합에 대한 결합에너지 값이라고 명명한다[10]. 또 우리는 이것에 가까운 결합에너지 값을 C-C 결합을 C-N 결합에 의해 대체된 sp^3 결합된

질화탄소의 것으로 명명한다. C1s의 결합에너지 288.5 eV는 Ogata *et al.*가 이온 빔을 이용해 증착한 질화탄소 박막의 결합에너지인 286.3 eV에 근접한다 [20]. 이 피크의 결합에너지를 그는 C≡N 결합으로 명칭 지었다.

가장 작은 질소량을 가진 세 번째 쌍인 N1s와 C1s의 피크가 401.8 eV와 285.5 eV에 있는 결합에너지를 해석해 보면, 분자결합이 $C_{70}N_{30}$ (표3으로부터 C/N 비가 $7.48:3.21$ 이므로)로 된다. 이 결합에너지 값을 C-C 결합이 C-N 결합에 의해 대체된 형태의 DLC(diamond-like carbon) 또는 GLC(graphite-like carbon)라 명명한다. 분자구조가 $C_{88}N_{12}$ 인 낮은 질소 함량을 가진 그래파이트 박막내에서 N 원자의 역할은 단지 그래파이트 층간을 연결하는 역할만을 하는 것으로 판단된다.

3.5 XRD 해석

그림2에서 SEM으로 보였던 동일한 샘플의 XRD 스펙트럼 패턴을 그림 5에 보여주고 있다. Teter와 Hemely에 의해 행해진 이론적 양자 역학적 계산 즉, $\beta-C_3N_4$ 에 대하여 격자상수가 $a=6.402 \text{ \AA}$ 과 $c=4.710 \text{ \AA}$ 이고, $\alpha-C_3N_4$ 에 대하여 격자상수가

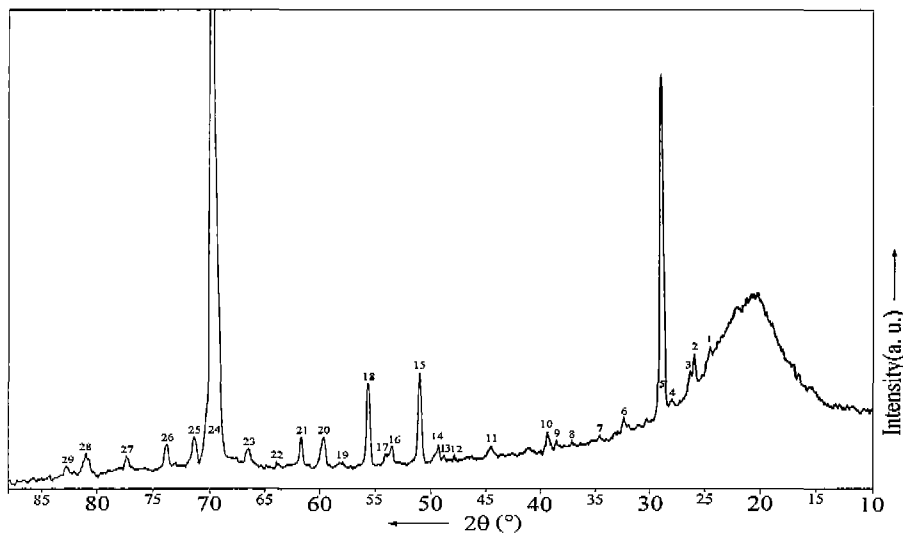


그림 5. SEM으로 그림2에서 보았던 질화탄소 박막의 XRD 스펙트럼. 그림에 있는 각 숫자화 한 피크에 대한 해석을 표6에 보였다.

Fig. 5. XRD spectra of the grown films on Si(100) substrate as that viewed by SEM in figure 2. The peaks are numbered according to Table 6.

표 6. 결정질 질화탄소 박막의 XRD 실험결과와 β -C₃N₄에 대한 이론적 격자상수, 또다른 실험자 (Zhang *et al.*'s[Ref. 21])의 실험 결과로부터 계산한 격자상수를 비교. (*표는 Ref.[22]으로부터)

Table 6. The experimental results of XRD for a crystalline carbon nitride film deposited on Si(100) substrate and the matching diffraction data of the proposed materials. The VS, S, M, W, and VW represent very strong, strong, medium, weak, and very weak diffraction intensities, respectively. d_2 and d_1 represent the groups of interplanar spacings of β -C₃N₄ with, respectively, the theoretical lattice and a proposed lattice from the calculation of the experimental x-ray diffraction of a β -C₃N₄ particles contained in a amorphous carbon nitride films from Zhang *et al.*'s(Ref. 21)

실험결과			Ref. [21] 결과			Ref. [23] 이론 계산치				
β -C ₃ N ₄			β -C ₃ N ₄		α -C ₃ N ₄		β -C ₃ N ₄		α -C ₃ N ₄	
a=6.398 Å			a=6.419 Å		a=6.425 Å		a=6.402 Å		a=6.467 Å	
c=2.421 Å			c=2.425 Å		c=4.715 Å		c=2.404 Å		c=4.710 Å	
c/a=0.3784			c/a=0.3778		c/a=0.7338		c/a=0.3755		c/a=0.7283	
No.	d, Å	I/I ₀	d, Å	I/I ₀	d, Å	I/I ₀	d, Å	hkl	d, Å	hkl
							5.544	100	5.600	100
									3.604	101
01	3.616	vw								
02	3.418	m(unknown)								
03	3.361	w(그래파이트)*								
04	3.184	vw					3.201	110		
05	3.066	vs(110)*								
06	2.752	w	2.779	m			2.771	200	2.800	200
07	2.583	vw							2.666	111
08	2.421	vw					2.404	001	2.407	201
09	2.328	w			2.334	m			2.355	002
10	2.291	m	2.222	vs			2.202	101		
11	2.026	w					2.095	210		
12	1.894	vw					1.922	111	1.904	112
13	1.861	vw							1.861	300
14	1.847	m	1.854	vw			1.848	300		
15	1.789	s			1.799	w			1.802	202
16	1.711	m			1.729	w			1.735	301
17	1.694	w(그래파이트)*								
18	1.646	s			1.633	w			1.617	220
19	1.586	w	1.572	s			1.578	211		
20	1.545	m					1.538	310	1.553	310
21	1.502	m							1.529	221
22	1.454	w					1.465	301		
			1.414	w					1.412	113
23	1.405	m							1.400	400
24	1.345	vs(Si)	1.339	m					1.339	222
25	1.322	m					1.331	221		
26	1.283	m	1.283	w					1.283	320
27	1.232	m							1.239	321
28	1.186	m					1.202	002		
29	1.165	w					1.175	102		

$a=6.467 \text{ \AA}$ 과 $c=4.710 \text{ \AA}$ 인 결과를 우리의 XRD 결과와 비교하여 표6에 보였다. $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ 에 대한 격자 상수의 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) 있음을 알 수 있다. 표6에서 볼 수 있듯이 그간 학술지에 보고되었던 실험 결과인 Ref. 21의 d-스페이싱을 비교하여 분석해보면 우리의 샘플은 α 와 β 상이 동시에 혼합하여 존재하는 다결정 질화탄소 재료임을 보여주고 있다. 다른 샘플에서도 그림5와 똑같은 XRD 패턴을 볼 수 있었으며 이것은 박막 제조에 있어서 재현성이 있음을 의미하는 것이기도 하다.

4. 결론

순수 흑연 타겟의 레이저 에블레이션 불꽃을 고온도 흑연 전극사이에 형성된 질소 방전 플라즈마 영역과 동시에 혼합 되도록 설계된 레이저와 방전 플라즈마 혼합 방식(레이즈마법: LEDM)을 이용해 Si(100) 목적물 상에 다결정질의 질화탄소 박막을 성공적으로 성장시켰으며 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) XPS와 XRD 해석에 의하면 질화탄소 박막 내에 $\alpha\text{-}, \beta\text{-C}_3\text{N}_4$ 상과 $\beta\text{-C}_4\text{N}_3$ 상의 다결정질 구조가 혼재 한다.
- 2) 결정크기가 약 10 nm인 일정크기의 수많은 알갱이들이 박막 전체에 고르게 분포하여 성장하였다.
- 3) XPS 딥스 프로파일의 결과에서 보았듯이 박막 깊이에 따른 탄소 및 질소 함량의 변화가 깊이에 관계없이 거의 일정 했다.
- 4) 박막 표면의 XPS C1s의 결합에너지 값이 (+)쪽으로 약간 이동한 값을 나타내는 것은 공기중의 산소원자와의 가결합(C-O 또는 C=O 결합)에 의한 것이다.
- 5) 기본원자 구조가 $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ 와 유사한 $\text{N}_4\text{C}_6\text{H}_{12}$ 의 결합에너지와 비교한 결과 질화탄소 박막의 결합에너지 값보다 0.7 eV 높은 값을 나타냈는데, 이것은 이들 두 물질 결합구조에 있어서 질소원자의 위치의 차이에서 기인한 것이다.
- 6) 본 연구에서 사용된 레이즈마법에 의한 박막 증기 증착 기술은 타 종류의 재료 성장 시에도 응용 될 수 있다.
- 7) 결정질과 비정질이 혼재하는 결과로 봐서 차후

의 연구에서는, 결정질의 성장은 성장온도에 크게 영향을 받으므로 보다 높은 온도에서 박막을 성장시켜 보는 방법과, 박막 내의 질소함유량을 높일수 있는 방법의 하나로 기판에 어느 정도의 (-)bias를 걸어주는 방법도 고려 해 보아야 할 것으로 사료된다.

참고 문헌

- [1] A. Y. Liu and M. L. Cohen, "Prediction of New Low compressibility", Science 245, pp.841-842, 1989.
- [2] C. Jama, V. Rousseau, O. Dessaux and P. Goudmand, "Carbon nitride CN_x film deposition assisted by IR laser ablation in a cold remote nitrogen plasma", Thin Solid Films, Vol. 302, pp.58-65, 1997.
- [3] J. I. Kim, "Ph.D Thesis: Preparation of crystalline carbon nitride thin film and bulk sample", M. V. Lomonosov Moscow State University, Moscow, 1999.
- [4] K. P. Burdina, N. B. Zorov, O. V. Kravchenko, Y. Y. Kuzyakov, J. I. Kim, S. A. Kulnich, "Synthesis of crystalline carbon nitride", Mendeleev Commun., Vol. 6, No.10, pp.207-208, 2000.
- [5] D. Li, S. Lopez, Y. W. Chung, M. S. Wong and W. D. Sproul, "Ionized magnetron sputter deposition of amorphous carbon nitride thin films", J. Vac. Sci. Technol. A13, pp.1063-1066, 1995.
- [6] N. Nakayama, Y. Tsuchiya, S. Tamada, K. Kosuge, S. Nagada, K. Takahiro and S. Yamaguchi, "Structural Properties of Amorphous Carbon Nitride Films Prepared by Reactive RF-magnetron Sputtering", Jpn. J. Appl. Phys. Vol.32, No.10A, pp.L1465-L1468, 1993.
- [7] D. Marton, K. J. Boyd, A. H. Al-Bayati, S. S. Todorov and J. W. Ravalais, "Carbon nitride deposited using energetic species: A two-phase system", Phys. Rev. Lett. Vol.73, No.1, pp.118-121, 1994.
- [8] H. W. Song, F. Z. Cui, X. M. He, W. Z. Li and H. D. Li, "Carbon nitride films

- synthesized by NH_3 -ion-beam-assisted", J. Phys.: Condens. Matt. Vol.6, pp.6125- 6129, 1994.
- [9] S. Kumar and T. L. Tansley, "Elemental composition and microstructure of reactively sputtered carbon nitride thin films", J. Appl. Phys. Vol.76, No.7, pp.4390-4392, 1994.
- [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, "Si-containing crystalline carbon nitride derived from microwave plasma-enhanced chemical vapor deposition", Thin Solid Films 303, pp.66-75, 1997.
- [11] R. Alexandrescu, F. Huisken, A. Crunteanu, S. Petcu, S. Cojocaru, S. Cireasa, I. Morjan, "Preparation of carbon nitride film powder by laser induced gas-phase reaction", Appl. Phys. A 65, pp.207-213, 1997.
- [12] A. Bousetta, M. Lu, A. Bensaoula, A. Schultz, "Formation of carbon nitride films on Si(100) substrates by electron cyclotron resonance plasma assisted vapor deposition", Appl. Phys. Lett. Vol.65, No.6, pp.696-698, 1994.
- [13] Z. M. Ren, Y. C. Du, Y. Qiu, J. D. Wu, Z. F. Ying, X. X. Xiong, and F. M. Li, "Carbon nitride films synthesized by combined ion-beam and laser-ablation processing", Phys. Rev. B, Vol.51, No.8, pp.5274-5277, 1995.
- [14] M. Kohzaki, A. Matsumuro, T. Hayashi, M. Muramatsu, K. Yamaguchi, "Preparation of carbon nitride thin films by ion beam assisted deposition and their mechanical properties", Thin Solid Films 308/309, pp.239-244, 1997.
- [15] Z. Wu, Y. Yu, and X. Liu, "Characteristics of carbon nitride films synthesized by single-source ion beam enhanced deposition system", Appl. Phys. Lett. Vol.68, No.9, pp.1291-1293, 1996.
- [16] P. Hammer, M. A. Baker, C. Lenardi, and W. Gissler, "Synthesis of carbon nitride films at low temperature", J. Vac. Sci. Technol. A, Vol.15, No.1, pp.107-112, 1997.
- [17] S. Kobayashi, S. Nozaki, H. Morisaki and S. Masaki, "Hydrogenated carbon nitride thin films deposited by the plasma chemical vapor deposition technique using trimethylamine and ammonia", Jpn. J. Appl. Phys., Vol.36, No.8, pp.5187-5191, 1997.
- [18] S. Kobayashi, K. Miyazaki, S. Nozaki, and H. Morisaki, "Nitrogen-ion irradiation during the deposition of C_{1-x}N_x thin films by ion beam sputtering technique", J. Vac. Sci. Technol. A, Vol.14, No.3, pp.777-780, 1996.
- [19] W. T. Zheng, E. Broitman, N. Hellgren, K. Z. Xing, I. Ivanov, H. Sjoström, J. E. Sundgren, "Reactive magnetron sputtering of CN_x thin films at different substrate bias", Thin Solid Films 308/309, pp.223-227, 1997.
- [20] K. Ogata, J. F. D. Chubaci and F. Fujimoto, "Properties of carbon nitride films with composition ratio C/N=0.5-3.0 prepared by the ion and vapor deposition method", J. Appl. Phys., Vol.76, No.6, pp.3791-3796, 1994.
- [21] D. He, F. Zhang, X. Zhang, M. Zhang, R. Liu, Y. Xu and W. Wang, "Synthesis of C_3N_4 crystals under high pressure and high temperature", Science in China, Vol.41, No.4, pp.405-410, 1998.
- [22] Y. Zhang, Z. Zhou and H. Li, "Crystalline carbon nitride films formation by chemical vapor deposition", Appl. Phys. Lett., Vol.68, No.5, pp.634-636, 1996.
- [23] M. L. Teter, R. H. Hemley, "Low compressibility carbon nitride", Science Vol. 271, pp.53-55, 1996.