Journal of the Korean Institute of Electrical and Electronic Material Engineers, Vol. 15, No. 5, p. 455, May 2002.

논문 15-5-13

고전압 방전 플라즈마에 의해 합성한 질화탄소 박막의 열처리 효과

Effect of Annealing on Carbon Nitride Films Prepared by High Voltage Discharge Plasma

김종일
(Jong-Il Kim)

Abstract

I have investigated the effects of annealing on a polymeric α-$C_3N_{4.2}$ at high pressure and temperature in the presence of seeds of crystalline carbon nitride films prepared by a high voltage discharge plasma. The samples were evaluated by x-ray photoelectron spectroscopy (XPS), infrared spectroscopy, Auger electron spectroscopy and x-ray diffraction(XRD). Notably, XPS studies of the film composition before and after annealing demonstrate that the nitrogen composition in α-$C_3N_{4.2}$ material initially containing more than 58% nitrogen decreases during the annealing process and reaches a common, stable composition of ~43 %. XPS analysis also shows that the nitrogen composition in the annealed films without polymeric α-$C_3N_{4.2}$ was reduced from 35 % to 17 %. Furthermore the concentration of the sp^3 bonded phase increases with the increment of the annealing temperature.

Key Words : Annealing, High voltage discharge plasma, XPS, XRD

1. 서 론

최근, 많은 연구자들에 의해 기계적 특성으로 고강도이고, 전기적 특성으로 고유전율이며, 광학적 투과성이 뛰어나고, 열전도성이 대단히 높은 것으로 알려진 질화탄소 박막의 합성에 대한 시도가 행하여지고 있다. 상기와 같은 우수한 특성을 가진 질화탄소 박막은 반도체 소자나 가공용 공구의 표면 하드 코팅, 전자부품의 제조, 광학 윈도우 등으로 응용할 수 있다. 그러나, 유감스럽게도 아직 상기와 같은 특성을 평가할 수 있을 만큼의 충분한 크기을 가진 질화탄소의 성공적인 합성이 보고된 바가 없으며, 효과적인 평가방법에 대한 연구 또한 미미한 실정이다. 질화탄소 박막의 합성방법으로는 레이저 애블레이션 법과 이온 주입법 등의 두가지 이상을 결합한 방법[1-4], 마그네트론 스퍼터링 방법[5-7], 플라즈마 화학 기상 증착법[8,9]등으로 크게 나눌 수 있다. 현재까지 거의 모든 연구자들은 비정질 상태의 질화탄소를 합성하는데 머물러 있으며[5,6,8,9], 몇 그룹만이 비정질 상태에 모자이크식으로 점점이 들어 박힌 나노 크기의 결정질 질화탄소의 합성을 보고 하고있다[1-4,7].

본 연구에서는 펄스 레이저 애블레이션이 결합된 고전압 방전 플라즈마 장치를 이용해 다결정질 질화탄소(β-C_3N_4)상이 존재하는 박막을 성공적으로 합성하였다. 다결정질 질화탄소 박막을 씨드(seed)로 사용하여 열화학적인 방법으로 제조[8]한 α-$C_3N_{4.2}$와 함께 샌드위치 모양으로 장입하여, 고온·고압 조건하에서 열처리를 실시하였고 그 효

한국기술교육대학교 정보기술공학부 BK교수
(충남 천안시 병천면 가전리 307
Fax: 041-564-3261
E-mail : kim_jongil@hotmail.com)
2002년 1월 31일 접수, 2002년 3월 8일 1차 심사 완료,
2002년 4월 12일 최종 심사 완료

과에 대하여 연구하였다. 질화 탄소 시료의 해석은 X선 광전자 분광법(XPS), 적외선 분광법(IR), Auger 전자 분광법(AES), X선 회절(XRD)을 이용하여 분석하였다.

2. 실 험

2.1 박막 합성과 열처리 방법

결정질 질화탄소 씨드용 박막을 합성하는 펄스 레이저 애블레이션이 결합된 고전압 방전 플라즈마의 장치도와 합성 방법, 그리고 합성 조건들은참고문헌 1과 3에서 사용한 것과 동일한 방법과 조건을 이용하였다.

열처리 방법은 지름이 약 15 mm인 원통형 지그에 원형 그라파이트 노(furnace)를 설치하고, 고전압 방전 플라즈마 장치를 이용해 얻은 결정질 질화탄소 씨드용 박막을 상하로 샌드위치 모양으로 위치시켜 놓고, 그 사이에 열화학적인 방법[10]으로 제조한 α-$C_3N_{4.2}$을 장입한 후, 450 ~ 1000 °C의 온도로 올리고 질소가스 분위기에서 30분 동안 약 70 kbar로 압착하여 실시하였다[1,11]. 열처리하는 동안의 온도측정은 NiCr-NiAl thermocouple를 원통형 지그 벽 내부에 심어 직접 측정하였다[1-4].

2.2 시료 분석 방법

시료의 결정질 구조 분석은 40 kV, 200 mA에서 파장 λ=1.540562 nm(Cu-K_α)인 ARON-2 X선 회절(XRD) 장비를 사용하여 2θ가 10 °에서 86 ° 범위의 피크들을 기록하였다. 질소 함유량 성분 분석은 PHI5400 (Perkin Elmer) ESCA (Electron Spectroscopy Chemical Analysis) 장비를 이용하여 XPS 스펙트럼을 기록하고, 가우스 커브로 분해해서 각각 결합 에너지 피크에 대응하는 면적 비로 결합 조성비와 결합 상태를 참고문헌과 비교 분석하였다[1,2,3]. 측정전의 시료 표면의 오염물질 제거를 위한 스퍼터링에 의한 에칭은 ESCA 시스템에 부착된 2.5 kV Ar^+ 이온 건으로 수초간 에칭한 후 데이터를 기록했다. 또 전자빔 전압 3 kV, 빔 전류 5~10 mA인 JEOL JAMP-10 AES 장비를 이용하여 시료내에 질소함유량을 측정하고 XPS의 값과 비교 분석하였다[1,3].

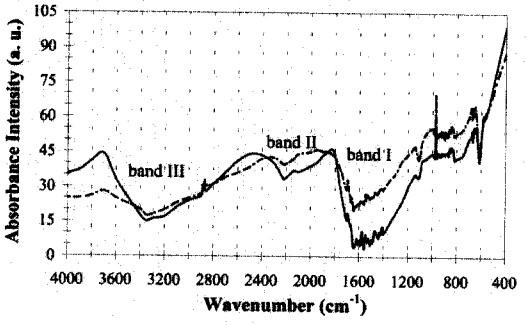

그림 1. 550 °C로 열처리 전(실선)과 후(점선)의 질화탄소 시료의 IR 스펙트라.

Fig. 1. IR spectra of carbon nitride samples recorded before (straight line) and after annealing at 550 °C (dotted line).

3. 결과 및 토의

AES와 XPS를 이용하여 분석한 열처리 후의 시료내의 질소함유량은 40~45%의 분포를 나타냈으며, 550 °C에서 열처리한 시료의 것이 45%로 가장 높았다. IR과 XRD의 분석 결과는 450~1000 °C의 온도에서 모두 일정한 결과를 보였으므로, 이후 본 논문에서는 최적 열처리 온도를 550 °C로 판단하여 이 온도에서 열처리한 시료의 결과에 대해서 중점적으로 제시하고 고찰할 것이다.

그림 1에 적외선 분광법으로 분석한 열처리 전(실선)과 후(점선)의 시료들에 대한 질소와 탄소의 진동에너지 피크를 도시했다. 열처리 전과 후 똑같이 세 개의 주된 밴드 스펙트럼(1200~1700 cm^{-1}; 2100~2300 cm^{-1}; 3000~3500 cm^{-1})을 나타내고 있으며, 참고문헌들과 비교하여 다음과 같이 각각 명명하였다: 피크 중심이 3300 cm^{-1}인 것은 NH_2 와 CH의 진동 모드[12]이고, 2200 cm^{-1}은 C≡N (sp^1 결합된 탄소) 진동 모드[13, 14], 1600 cm^{-1}과 1300 cm^{-1}에서의 두 오버랩핑 밴드는 각각 C=N[13, 14]과 C-N (sp^3 결합된 탄소) 진동 모드[12]이며, 610 cm^{-1}에서의 좁은 피크는 Si 기판 자체의 것이다[15]. 열처리 전과 후의 스펙트럼은 흡수 강도의 차이만 조금 있을 뿐, 피크 중심위치의 이동이 전혀 없었다.

질화 탄소 시료의 화학 성분 조성비는 ESCA와 AES에 의해 분석하였다[1-4]. 열처리 전의 씨드용 질화탄소 박막의 질소 함유량은 합성 조건에 따라 26~35 %의 분포를 나타냈으며, Si와 O역시 매우 작은 양이 존재하고 있음을 확인할 수 있었다[2,16].

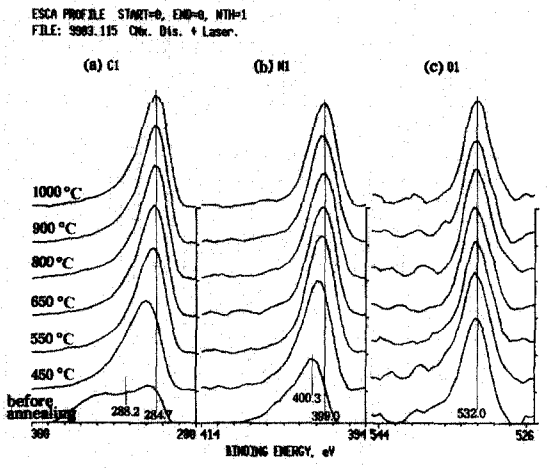

그림 2. 열처리 온도에 따른 질화탄소 시료의 XPS 스펙트라의 변화.

Fig. 2. The changes of XPS spectra of carbon nitride samples vs anneal temperature.

적은 양의 Si는 Ar^+건에 의한 에칭시 또는 레이저 방전 플라즈마법으로 박막을 증착시 기판으로부터 애블레이션 되어 혼합된 것이며, O는 공기 중으로부터 유입된 것이다[2, 16]. 열처리 후의 질화탄소 박막 시료의 질소 함유량은, 열화학적인 방법으로 제조한 α-$C_3N_{4.2}$을(질소 함유량 58.3 %) 샌드위치 모양으로 장입하지 않고, 증착된 씨드용 박막만을 가지고 실시한 경우, 최고 35 %였던 것이 17 %로 감소함을 보였으며, 이와같은 열처리 실시후의 질소 함유량이 감소하는 경향은 타 연구자의 결과에서도 관찰할 수 있다[17]. 열화학적인 방법으로 제조한 α-$C_3N_{4.2}$를 샌드위치 모양으로 고온 노 안에 위치시킨 씨드용 박막 사이에 장입하고 열처리를 실시한 경우의 시료 내의 질소 함유량은 평균 43 %을 나타냈다. 열처리 온도에 따라 시료내의 질소 함유량은 40~45 %의 분포를 나타냈으며, 550 °C에서 열처리한 시료의 것이 45%로 가장 높았다. 열처리 온도가 고온으로 갈수록 질소와 탄소의 피크 중심이 낮은 결합 에너지 쪽으로 이동하는 결과를 얻었다. 이것은 고온으로 갈수록 시료내의 질소나 탄소가 sp^3(다이아몬드상) 결합에 관여하는 부분 즉, 낮은 결합에너지가 차지하는 XPS 스펙트

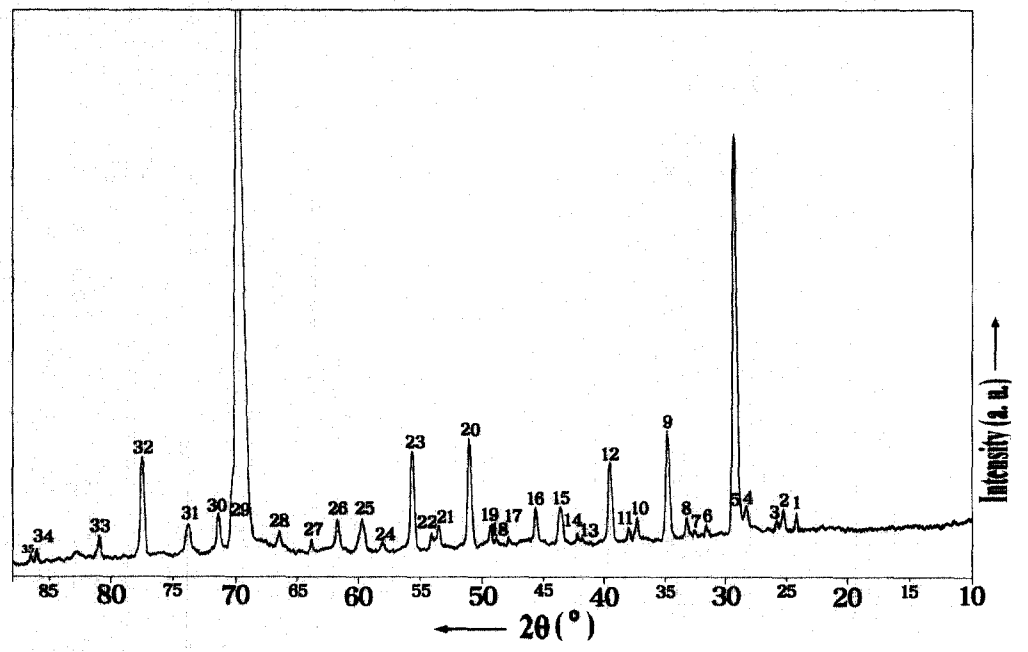

그림 3. 시료의 X선 회절 패턴(열처리 온도: 550 °C).

Fig. 3. X-ray diffraction pattern of the sample (annealing temperature: 550 °C).

럼의 면적이 증가했음을 의미하는 것이다[1-3]. 그림 2는 열처리 온도에 따른 XPS 스펙트럼 피크 중심이 낮은 결합 에너지 쪽으로 이동하고 있는 것을 보여주는 것으로, 각각 (a)는 탄소, (b)는 질소, (c)는 산소에 관한 변화를 도시하고 있다. 그러나 그림 (c)의 산소의 피크 중심의 변화는 거의 이동하고 있지 않고 일정한 것은, 산소가 타원소와 직접 결합에 관여하고 있지 않고 가결합 상태로 시료내에 존재하고 있기 때문이다[1-3,16]. 또 박막을 성장시키지 않은 깨끗한 Si(100) 기판 자체를 샌드위치 모양으로 고온 노 내에 위치시키고 그 사이에 α-$C_3N_{4.2}$을 장입하고 상기와 똑같은 조건과 방법으로 열처리를 실시하였지만 결정성으로 진행하지 못한 푸석푸석한 흑연상태의 물질만을 얻었다. 이것은 고전압 플라즈마 장치로 성장시킨 박막의 β-C_3N_4가 씨드(seed)로써 중요한 역할을 하고있는 것임을 보여주는 것이라 하겠다.

그림 3에 35개의 크고 작은 피크를 가진 550 °C에서 열처리를 실시한 시료의 XRD 회절 패턴을 나타내었다. Teter와 Hemely[19]에 의해 행해진 이론적 양자역학적 계산에 의하면 β-C_3N_4에 대하여 격자상수가 a=6.4020 Å과 c=2.4040 Å인 결과를 본 연구의 XRD 결과(a=6.3982, c=2.4212)와 비교하여 보면 잘 일치하고 있으며, β-C_3N_4에 대한 격자상수의 c/a비를 본 연구의 XRD 결과인 c/a=0.3784와 양자 역학적 계산 결과인 c/a=0.3755와 실험논문인 참고문헌 18의 결과인 c/a=0.3778들를 비교하여도 0.8 % 이내로 매우 잘 맞고 있으므로, 본 연구에서 얻은 시료의 분석결과는 이들 경우에서와 동일의 결정구조를 가진 것이라 말할 수 있겠다. 또 그림 3의 피크들에 대한 각각의 결합거리를 계산하여 참고문헌 19의 양자역학적으로 계산한 결과와 상호 비교하여 분석 해보면 우리의 샘플은 α와 β상이 동시에 혼합하여 존재하는 다결정 질화탄소 재료임을 명백하게 알 수 있다.

4. 결 론

레이저와 고전압 방전 플라즈마 법을 이용해 다결정질의 씨드용 질화탄소 박막을 성장시켜, 이것을 사용하여 450~1000 °C로 열처리하여 sp^3결합이 증가한 다결정질 질화탄소를 제조하였으며 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. XRD 해석에 의하면 질화탄소 내에는 α-C_3N_4, β-C_3N_4상이 혼재한다.
2. 고전압 방전 플라즈마 장치를 이용해 합성한 씨드용 질화탄소 박막은 α-$C_3N_{4.2}$를 장입하여 열처리할 때, 씨드(seed)로서 매우 중요한 역할을 한다.
3. 박막을 합성하지 않은 깨끗한 Si(100) 기판 자체을 샌드위치 모양으로 위치시키고, 사이에 α-$C_3N_{4.2}$을 장진하여 열처리한 경우는 결정질 탄화질소 제조가 불가능했다.
4. 열처리 온도의 증가와 더불어 탄소와 질소의 sp^3결합이 증가하여, XPS 스펙트럼 피크 중심이 낮은 결합에너지 쪽으로 이동했다.
5. 열처리 후의 질소함유량은 씨드용 박막이 가지고 있던 35 %보다 높은 최고 45 %로 증가했다. 이것은 열처리 과정에서 박막의 크리스탈 알갱이가 씨드의 역할을 하며 성장하는 동안, α-$C_3N_{4.2}$와의 결합에 의한 것이다.
6. α-$C_3N_{4.2}$를 장진하지 않고 성장한 씨드용 질화탄소 박막만을 사용하여 열처리한 후의 질소함유량은 최고 35 % 이었던 것이 17 %로 감소하였다.
7. AES와 XPS 분석에 의하면 550 °C에서 열처리한 시료의 질소함유량이 최고 45%로 증가하였으므로, 이 온도를 최적온도라 정한다.
8. 결정질과 비정질이 혼재하는 결과로 봐서 차후의 연구에서는 보다 긴 시간동안 열처리하는 방법도 고려 해 보아야 하겠다.

참고 문헌

[1] J. I. Kim, "Preparation of crystalline carbon nitride thin film and bulk sample", M. V. Lomonosov Moscow State University, Ph.D Thesis, Moscow, 1999.

[2] K. P. Burdina, N. B. Zorov, O. V. Kravchenko, Y. Y. Kuzyakov, J. I. Kim, and S. A. Kulinich, "Synthesis of crystalline carbon nitride", Mendeleev Commun., Vol. 6, No. 10, p. 207, 2000.

[3] 김종일, 배선기, "결정질 질화탄소 박막의 합성과 그 특성해석," 전기전자재료학회논문지, 14권, 10호, p. 835, 2001.

[4] 김종일, 배선기, "질화탄소 박막 증착 시 고전압 방전 플라즈마에 가한 자장의 영향", 전기전자재료학회논문지, 15권, 2호, p. 184, 2002.

[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, p. 1063, 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, p. 1465, 1993.

[7] 이성필, 강종봉,"반응성 스퍼터링으로 성장된 결정성 질화탄소막의 기계적 특성", 전기전자재료학회논문지, 15권, 2호, p. 147, 2002.

[8] D. Marton, K. J. Boyd, A. H. Al-Bayati, S. S. Todorov, and J. W. Ravalais, "Carbon nitride deposited using energetic species: A tow-phase system", Phys. Rev. Lett., Vol. 73, No. 1, p. 118, 1994.

[9] 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.: Conden. Matt., Vol. 6, p. 6125, 1994.

[10] S. I. Kudryashov, O. V. Kravchenko, G. M. Khafizova, K. P. Burdina, and N. B. Zorov, "A Polymeric Material with a Symm-Heptazine Monomer Produced by Thermal Decomposition of Mercuric Rhodanide", Mendeleev Commun., p. 75, 1998.

[11] 김종일, "레이저 애블레이션법과 고전압 방전 플라즈마 CVD법의 혼합방식에 의한 다이아몬드 박막 제조 및 고온고압 조건하에서의 다이아몬드 벌크의 형성 방법", 대한민국 특허, 출원번호 10 - 2000 - 0009242, 2000.

[12] C. M. Lieber and Z. J. Zhang, "Carbon nitride solids: potential alternatives to diamond?", Chemistry and Industry, p. 922, 1995.

[13] X. A. Zhao, C. W. Ong, Y. C. Tsang, Y. W. Wong, and C. L. Choy, "Reactive pulsed laser deposition of CN_x films", Appl. Phys. Lett., Vol. 66, No. 20, p. 2652, 1995.

[14] Z. J. Zhang, S. Fan, and C. M. Lieber, "Growth and composition of covalent carbon nitride solids", Appl. Phys. Lett., Vol. 66, No. 26, p. 3582, 1995.

[15] Y. Li, Z. Zhang, S. Xie, and G. Yang, "Stoichiometric growth of polycrystalline C_3N_4 thin films", Chem. Phys. Lett., Vol. 247, p. 253, 1995.

[16] L. C. Chen, D. M. Bhusan, C. Y. Yang, K. H. Chen, T. J. Chuang, M. C. Lin, C. K. Chen, and Y. F. Huang, "Si-containing crystalline carbon nitride derived from microwave plasma enhanced chemical vapor deposition", Thin Solid Films 303, p. 66, 1997.

[17] Z. J. Zhang, P. Yang, and C. M. Lieber, "Growth and properties of carbon nitride thin films", Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Vol. 388, p. 271, 1995.

[18] 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, p. 405, 1998.

[19] D. M. Teter and R. J. Hemley, "Low compressibity carbon nitride", Science, Vol. 271, p. 53, 1996.