



입방정 질화붕소 박막의 잔류응력 형성에 미치는 산소 첨가 효과

장희연^{a,b}, 박종극^a, 이육성^a, 백영준^a, 임대순^b, 정증현^{a*}

^a한국과학기술연구원 박막재료센터, ^b고려대학교 신소재공학과

Effect of Oxygen Addition on Residual Stress Formation of Cubic Boron Nitride Thin Films

Hee-yeon Jang^{a,b}, Jong-Keuk Park^a, Wook-Seong Lee^a, Young-Joon Baik^a,
Dae-Soon Lim^b, Jeung-hyun Jeong^{a*}

^aThin Film Materials Research Center, Korea Institute of Science and Technology,
Seoul 136-179, Korea

^bDepartment of Materials Science and Engineering, Korea University, Seoul 136-701, Korea

(Received October 10 2006 ; accepted March 15, 2007)

Abstract

In this study, we investigated the oxygen effect on the nucleation and its residual stress during unbalanced magnetron sputtering. Up to 0.5% in oxygen flow rate, cubic phase (*c*-BN) was dominated with extremely small fraction of hexagonal phase (*h*-BN) of increasing trend with oxygen concentration, whereas hexagonal phase is dominated beyond 0.75% flow rate. Interestingly, the residual stress in cubic-phase-dominated films was substantially reduced with small amount of oxygen (~0.5%) down to a low value comparable to the *h*-BN case. This may be because oxygen atoms break B-N sp^3 bonds and make B-O bonds more favorably, increasing sp^2 bonds preference, as revealed by FTIR and NEXAFS. It was confirmed by experimental facts that the threshold bias voltage for nucleation and growth of cubic phase were increased from -55 V to -70 V and from -50 V to -60 V, respectively. The reduction of residual stress in O-added *c*-BN films is seemingly resulting from the microstructure of the films. The oxygen tends to increase slightly the amount of *h*-BN phase in the grain boundary of *c*-BN and the soft *h*-BN phase of 3D network including surrounding nano grains of cubic phase may relax the residual stress of cubic phase.

Keywords: Cubic boron nitride, Oxygen addition, Residual stress, Nucleation

1. 서론 및 이론 배경

질화 붕소(BN, Boron Nitride)는 다이아몬드 구조 및 흑연구조를 탄소와 비슷하게, 온도와 압력 조건에 따라 sp^3 결합의 *c*-BN(cubic boron nitride) 상과 sp^2 결합의 *h*-BN(hexagonal boron nitride) 상 등 두 가지 안정적인 평형 상태로 존재한다. 이 중 *c*-BN은 우수한 기계, 물리, 화학적 특성으로 인해 박막 분야에서 매우 높은 응용 가능성을 지니고 있다¹⁻³. *c*-BN은 다이아몬드 다음으로 높은 경도를 가지면서, 다이아몬드와 달리 철계 금속에서 쉽게 반응하

지 않고¹⁾ 저온에서 합성이 가능하며 내산화성이 좋기 때문에 절삭공구 응용 분야에서 다이아몬드에 비해서도 월등한 장점을 가진 물질이다⁴⁾. 또한 적외선과 가시광선 영역에서 투명하기 때문에 광학용 보호 코팅으로서의 응용 가능성도 가지며, 넓은 에너지 밴드갭($E_g \approx 6$ eV)과 높은 열전도도로 인해 고온, 고전력 전자 소재 응용 분야에서도 다이아몬드에 버금가는 신소재로 주목받고 있다⁴⁻⁶⁾. 그리고 p-형 도핑만 가능한 다이아몬드와 달리 p-형, n-형 도핑이 모두 가능하기 때문에 반도체 분야에서도 응용 가능성이 높다⁷⁾.

c-BN 박막 형성 기구에 대해서는 아직까지 명확하게 밝혀지진 않았지만, 합성은 마그네트론 바이

*Corresponding author. E-mail : jhjeong@kist.re.kr

어스 스퍼터링, 이온빔 증착 등의 물리적 기상증착법(physical vapor deposition)⁸⁻¹⁰과 바이어스 인가 PA-CVD 등의 화학적 기상증착법(chemical vapor deposition)¹¹ 이루어지는 데서 알 수 있듯이, 일반적으로 *c*-BN 박막 형성에는 *c*-BN 상을 핵형성 시키기 위한 이온 충돌이 필요하다. 둘째로 *c*-BN 박막이 형성되기 전에 비정질 BN과 sp^2 결합인 육방정 BN (*h*-BN) 박막이 형성되어 *h*-BN의 (0002) 격자 위에서 *c*-BN이 핵형성 되는 것으로 알려져 있다¹². 결국 sp^2 결합의 육방정(hexagonal) 형태의 BN 상이 생성된 후 sp^3 결합의 입방정(cubic) 형태의 BN 상이 형성되는 층 성장 구조를 보이게 되는데, 이는 *h*-BN의 (0002)면 상의 끊어진 결합이 *c*-BN 핵형성의 촉매 역할을 하는 것으로 볼 수 있다. 또한, 이온 충돌 합성법에서 *c*-BN 핵형성에 필요한 임계 바이어스 에너지가 존재하는데, 이 값은 성장에 필요한 임계 바이어스 에너지보다 항상 크다는 사실이 알려져 있다⁹. 결국, *c*-BN 핵형성은 B-N sp^3 구조의 성장에 필요한 주변환경을 만들어 가는 과정이며, 이온충돌은 이를 위한 높은 압축응력을 제공하거나 (stress model), 서로 다른 결합에너지에 갖는 sp^2 결합과 sp^3 결합 간의 선택적 에칭에 도움을 주거나 (sputtering model), sp^3 결합으로의 상변태에 필요한 열과 압력을 제공하거나 (subplantation model), sp^3 결합 성장에 유리한 결합 생성을 위한 운동에너지의 전달(momentum transfer model)로 설명할 수 있다⁸.

하지만 이온 충돌 현상에 의해 증착된 *c*-BN 막은 결정 크기(<20 nm)가 작고 결합 밀도가 높으며, 높은 잔류압축응력과 낮은 계면 접착력 때문에 200 nm 두께 이상의 증착이 어려운 실정이다. 결국 *c*-BN 핵형성 시 필수 조건인 이온 에너지는 기판과 막의 분리 현상을 유발하는 잔류응력의 원인이 된다. 이 때문에 실제 증착 조건 하에서는 *c*-BN의 잔류응력이 낮으면서 두껍고 접착력이 좋은 막을 합성하는데 한계가 있다. 따라서 많은 연구를 통해서 잔류응력을 줄이려고 노력해 왔고, 여러 공정 변수 중 반응 가스를 조절하여 잔류응력을 낮추는 여러 결과들이 발표되었다. Kim 등은 BN 막의 합성 시에 형성되는 잔류응력은 증착에 사용되는 아르곤 원자가 잘 배열된 *h*-BN 판상에 혼입됨으로써 발생한다는 사실을 실험적으로 보였다¹³. Márlid 등은 BN 박막 표면의 dangling 결합과 수소 및 불소와의 반응이 육방정상으로 종결된 *h*-BN 표면 상태(terminated outgrowth)를 입방정상으로 안정화하는데 필요한 전체 에너지를 비교함으로써 수소와 불소 원자의 dangling 결합 형성으로 인한 구체화 효

과에 대해 보고하였다¹⁴. 이는 BN 막의 표면 상태가 수소와의 상호 작용으로 인해 π -결합 상태인 육방정상의 sp^2 결합인 BN 막의 표면상태가 입방정상의 sp^3 결합으로 변화한다고 보고하였다. 마지막으로, 최근 Ulrich 등은 일반적으로 *c*-BN 핵형성을 방해한다고 알려져 있는 산소를 반응기체로 첨가하여 잔류응력을 감소시키고, 버퍼층 설계를 통해 계면 접착력을 증가시키는 조건을 가지고 2 μ m 정도의 후막 합성에 성공하여 *c*-BN 형성에 미치는 산소원자의 역할에 주목하게 하였다^{15,16}. 이에 본 연구에서는 산소원자가 *c*-BN 박막의 잔류응력 감소에 미치는 영향을 실험적으로 분석하고 산소의 역할에 대해 해석하였다.

2. 실험 방법

BN 박막은 RF 비대칭 마그네트론(Unbalanced magnetron) 스퍼터링 방법으로 증착 되었다. 기판은 Si (100)을 사용하였고, 스퍼터 타겟으로는 99.9%의 순도를 갖는 지름 2인치의 *h*-BN 원형 판을 사용하였다. 스퍼터 타겟 전원은 RF(13.56 MHz) 전원을 사용하였고, 기판 바이어스 전압 인가를 위해 고주파(200 kHz) 전원을 유지시켰으며, BN 박막을 증착하기 전에 타겟과 기판 표면을 기판 바이어스 -400 V에서 10분 동안 스퍼터 에칭하였다. 첫 번째로 산소첨가 실험은 다음과 같은 방법으로 진행되었다. 1.3 mTorr의 압력에서 기판 바이어스 전압은 -70 V의 *c*-BN 핵 형성이 되는 조건에서 증착하였고, 증착기체로는 아르곤 9 sccm, 질소 1 sccm에 기체유량비 기준으로 0%에서 1.0% 사이에서 0.25%씩 산소의 양을 변화시켜 첨가하였다. 미량의 산소가스유량 조절을 위해 아르곤:산소의 비가 9:1인 혼합 가스를 사용하였다. 두 번째로 *c*-BN 핵생성 임계에너지와 *c*-BN 성장 임계에너지에 미치는 산소 효과의 분석을 위한 실험은 다음과 같은 방법으로 진행되었다. 우선 *c*-BN 핵생성 에너지 임계점을 알기 위해서 산소를 첨가하지 않은 상태에서 아르곤 플라즈마 분위기에서 *c*-BN 합성에 필요한 임계 바이어스 전압 결정을 위해 0에서 -70 V까지 바이어스 전압을 변화 시키면서 증착하였다. 핵생성 임계 에너지에 미치는 산소첨가 효과를 파악하기 위해서 0.5%의 산소유량 하에서 위와 동일한 방법으로 실험을 하였다. *c*-BN 성장 임계 에너지를 얻기 위해서 각각 산소를 첨가하지 않은 조건과 산소유량비 0.5%의 조건에서 10분 동안 -70 V에서 증착한 후 바이어스 전압을 -60 V, -50 V, -45 V, -40 V 각각의 조건에서 30분씩 증착하였다.

시편의 잔류응력 측정을 위해서는 곡률 반경과 두께 측정이 필요한데, 곡률 반경은 시편표면의 레이저의 반사각 변화를 측정하는 레이저 곡률 측정기(JIL tech stress tester)를 사용하였다. 박막의 두께는 Nanospec(foothill)을 이용하여 측정하였다. Nanospec은 물질의 굴절률 및 흡수계수와 같은 광학적 성질을 이용하여 박막두께를 측정하는 장비로서 분광광도계(spectrophotometer)로 얻은 BN 박막의 광학 특성을 사용하였으며, 주사전자현미경(SEM)으로 측정한 값과 비교하면 약 1.4%의 오차를 보였다. 이와 같이 측정된 곡률 반경과 두께를 stoney 식에 대입하여 *c*-BN 박막에 작용하는 잔류 응력을 계산하였다¹⁷⁾.

BN 박막표면의 화학 정보를 제공해 주는 분석 기술인 오제이 전자 분광법(Auger electron spectrometry)을 이용하여 산소 첨가로 인한 *c*-BN 박막의 조성을 분석을 하였다.

그리고 BN 박막의 결합 구조(sp^2 , sp^3 결합)을 확인할 수 있는 간단하면서도 빠른 분석 기법인 푸리에 변환 적외선 분광법(FT-IR, Pekinlmer spectrum GX)을 이용하여 sp^2 결합과 sp^3 결합 BN의 함량을 확인 하였다. BN 박막에 대한 FTIR 스펙트럼에서는 3개의 중요한 흡수선(absorption peak)이 관찰 되는데, 780 cm^{-1} 과 1380 cm^{-1} 의 흡수선은 각각 *h*-BN 구조의 면외(out of plane) B-N-B 굽힘운동과 면내(in-plane) 신축운동에 대한 정보를 나타내며, 1080 cm^{-1} 의 흡수선은 *c*-BN 구조에 대한 흡수선으로 알려져 있다. 박막의 *c*-BN 상대적인 함량은 1080 cm^{-1} 흡수선과 1380 cm^{-1} 흡수선의 높이 정보 (I_{1080} , I_{1380})를 이용하여 식 $[I_{1080}/(I_{1080}+I_{1380})]*100$ 으로부터 구하였다¹⁸⁾. NEXAFS(Near Edge X-ray Absorption Fine Structure)를 이용하여 막의 결정성과 불순물의 첨가 정도에 대해 분석하였다. NEXAFS 장비는 측정된 원자의 결합 에너지와 흡수선의 높이 정보를 비교함으로써 미세 막질의 차이나 불순물의 정보를 얻을 수 있는 분석 방법으로, 이 기법을 이용하여 B_2O_3 의 존재와 BN 박막 내의 sp^2 , sp^3 결합에 대해 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 산소유량비 별로 합성한 *c*-BN 박막 내 산소함량의 AES 분석결과이다. 산소 유량이 증가함에 따라 *c*-BN 박막 내부의 산소량도 비례해서 증가하는 것을 볼 수 있는데, 플라즈마 내 산소원자가 BN 박막에 잘 혼입됨을 알 수 있다.

그림 2에서는 *c*-BN 박막합성에 미치는 산소효과

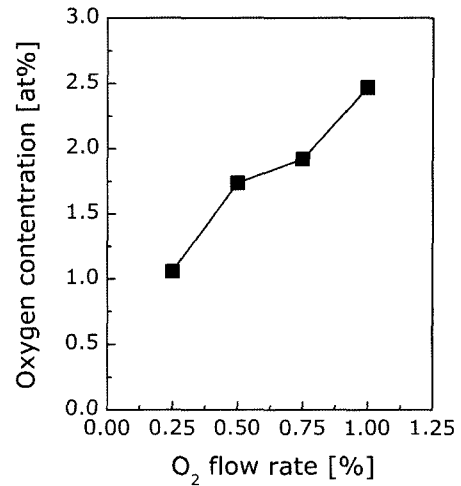


Fig. 1. Atomic percentage of oxygen atoms embedded in *c*-BN films.

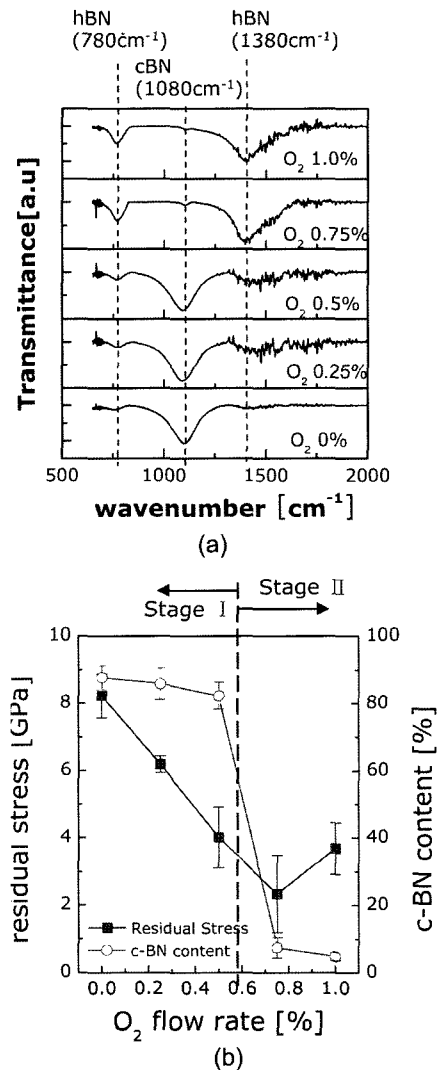


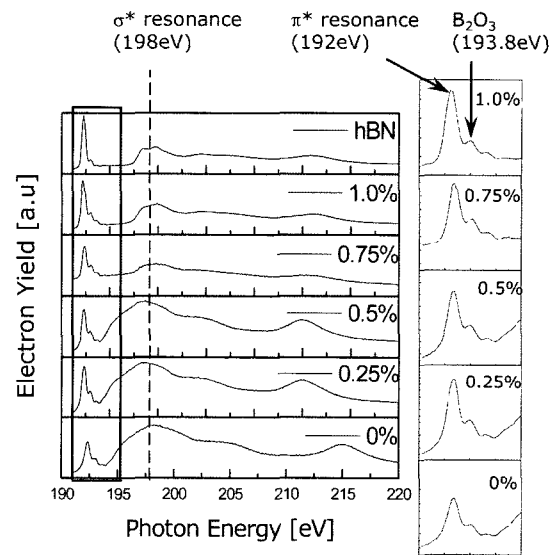
Fig. 2. (a) FTIR spectra of *c*-BN films deposited at substrate bias -70 V and (b) Relation of residual stress and *c*-BN contents with O_2 flow rate. (The *c*-BN films were prepared at 1.3 mTorr working pressure with O_2 flow rate from 0% to 1.0%).

를 뚜렷하게 나타내고 있다. 그림 2(a)는 기판 바이어스를 -70 V 로 한 후 산소 유량을 0%에서 1.0%까지 증가시키면서 증착한 BN 박막의 FTIR 분석 결과를 나타내었다. 산소유량비 0.5%까지는 1080 cm^{-1} c -BN 흡수선이 지배적이면서 780 cm^{-1} 과 1380 cm^{-1} 의 h -BN 흡수선이 미량씩 발달하는 것을 확인할 수 있다. 이에 반해 0.75% 이상에서는 c -BN 흡수선이 사라지고 h -BN 흡수선이 지배적으로 존재한다. 즉, 소량의 산소첨가(0~0.5%)에는 c -BN이 지배적으로 존재하고 소량의 h -BN 상이 산소첨가량에 비례해서 생성되며(단계 I), 그 이상의 산소첨가에서는 더 이상 c -BN 상을 형성하지 못함을 알 수 있다(단계 II). 그림 2(b)는 그림 1(a)로부터 평가한 c -BN 함량과 잔류응력의 관계를 나타낸 것이다. 산소유량이 0.5%까지 증가하는 동안 c -BN 상이 지배적으로 존재함에도 불구하고 잔류응력이 지속적으로 감소하는 현상을 확인할 수 있다. 이는 c -BN 박막이 10 GPa 안팎의 높은 압축잔류응력을 갖는다는 점을 고려할 때 c -BN 박막에서의 잔류응력 발생 기구 측면에서 매우 인상적인 결과이다. Ulrich 등은 $2\text{ }\mu\text{m}$ 두께의 후막합성 시에 산소첨가를 통해 압축잔류응력을 감소시키는 개념을 사용한 바 있는데, 이는 본 연구결과의 단계 I 영역에 해당하는 것으로 보인다. 현재까지는 산소가 c -BN 박막의 잔류응력형성에 미치는 영향에 대해서 보고된 바가 없으며, 본 연구에서 단계 I과 II의 현상에 대하여 c -BN 미세구조와 잔류응력 발생측면에서 분석하였다. 잔류응력의 변화거동에 대한 해석은 뒤로 하고 먼저 산소유량비 증가에 따른 c -BN 함량의 변화를 살펴 보면, 그 양이 초기에는 미량 감소하다가 결국 완전히 소멸하여 h -BN으로만 존재하는 경향을 보이는데 이는 산소의 첨가가 c -BN 형성을 방해하는 역할을 하는 것으로 판단된다. 이에 대해서는 다음과 같이 설명할 수 있다.

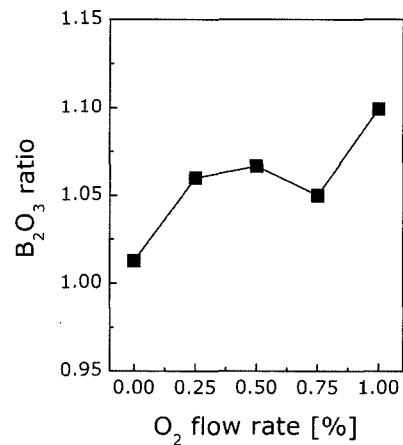
일반적으로 BN 박막에 산소를 첨가하게 되면 삼산화붕소(B_2O_3)가 생성된다고 알려져 있다. BN 박막에 첨가된 산소는 보론과 더 강하게 반응하게 되는데 그 이유는 질소의 전기음성도 차이 때문이다. 보론, 질소, 산소의 전기음성도는 각각 2.0, 3.0, 3.5이다. 두 원자의 전기음성도 차이가 클수록 두 원자간의 결합은 더 강해져서 결합을 위한 반응이 잘 일어나는데, 각각 원자의 전기음성도의 차이를 살펴보면 보론과 산소는 1.5, 질소와 산소는 0.5임을 알 수 있다. (B-N: 1.0) 결국 전기 음성도 차이가 더 큰 보론과 산소의 반응이 잘 일어나게 된다. 그리고 질소 원자는 산소와 반응을 하면 그 자체가 휘발성이 띠게 되는데, 이렇게 반응한 질소 원자의

자리는 빈자리로 남아있게 된다. 휘발된 질소 원자가 빠진 자리에 첨가된 산소 원자가 들어가게 되고, 이 반응이 계속 진행되면 결국 c -BN 박막의 보론은 산소와 결합하면서 계속적으로 산화 반응을 하게 된다. 그리고 DOS 분석 결과 c -BN 박막의 보론이 산소가 결합하게 되면 보론과 산소 원자가 단일 결합을 할 때의 결합 길이(1.515 \AA) 보다 짧아져(1.191 \AA) B=O 형태의 π -결합 상태인 sp^2 결합의 특성을 나타낸다고 보고하고 있다¹⁹⁾.

c -BN 핵 형성이 용이하려면 보론과 질소의 화학양론비가 1:1을 유지되어야 한다¹⁶⁾. 그러나, 산소가 일정량 이상 (이 실험에서는 0.75% 이상) 첨가되면 보론과 질소의 반응을 방해하게 되고, 이는 결국 보론과 질소의 조성비가 깨져 c -BN 핵 형성을 방해하는 역할을 하게 된다. 또한 B_2O_3 가 갖는 sp^2 결합 특성은 c -BN 핵 형성에 필수적인 sp^3 결합환경을 저해하기 때문에 c -BN 핵 형성과 성장을 방해



(a)



(b)

Fig. 3. (a) Boron K-edge NEXAFS spectra, (b) the ratio of B_2O_3 in Boron K-edge.

하는 역할을 한다.

그림 3은 여러 가지 산소함량을 갖는 BN 박막의 NEXAFS 분석 결과이다. 그림 3(a)의 보른 K-edge 에서는 *c*-BN과 *h*-BN을 나타내는 정보를 알 수 있는데, sp^3 결합을 나타내는 σ^* 공명(resonance) 피크는 198 eV에서, sp^2 결합을 나타내는 π^* 공명 피크가 192 eV에서 나타난다²⁰⁾. 0.5% 산소유량비 이하에서는 σ^* 공명(resonance) 피크가 지배적이고 산소함량 증가에 따라 π^* 공명 피크들이 미세하게 증가하는 반면, 0.75% 이상에서는 π^* 공명 피크가 크게 발달하여 전체적으로 *h*-BN 상의 특성을 나타낼 수 있다. 따라서 산소의 첨가가 *c*-BN 박막 내의 sp^2 결합을 증가시킨다는 사실을 확인할 수 있다. 또한, 그림 3(b)에서 보듯이, 193.8 eV의 B_2O_3 피크는 산소의 함량이 증가할수록 그 양이 증가함을 확인할 수 있다(B_2O_3 함량은 정량화하기 힘들어 상대적인 양을 구하기 위해 $I_{193.8}/I_{192.8}$ 의 방법을 이용하였다).

이상에서 산소첨가가 *c*-BN 형성을 억제하는 기구를 이론적, 실험적으로 확인하였으나, 그림 2(b)에 보인 바와 같은 *c*-BN 함량과 잔류응력에 미치는 산소효과를 밝히기 위해서는 아직 더 많은 설명이 필요하다. 첫째, FTIR과 NEXAFS에서 확인했듯이 *c*-BN 상이 지배적인 상태에서 *h*-BN의 미량 증가가 어떻게 잔류응력을 절반 이상 감소시킬 수 있는지와 둘째로는 산소첨가에 따른 *h*-BN 상이 특정 임계 산소 함량(유량비 기준으로 0.5%와 0.75% 사이)에서 급격히 증가하는 현상이다.

첫 번째 질문과 관련한 잔류응력 감소는 (단계 I) *c*-BN 내 미세구조 변화와 밀접한 관련이 있을 것으로 보인다. 일반적으로 BN 박막은 *c*-BN 상이 *h*-BN 층 위에 핵 생성되어 성장하는 층상구조를 이룬다. 흑연과 유사한 구조인 판상 형태로 존재하고 있는 *h*-BN 층은 층과 층 사이의 B와 N이 약한 Van der Waals 결합하여 *c*-BN 보다 연한 상태로 존재하기 때문에 *h*-BN은 *c*-BN보다 경도가 낮으며 *h*-BN 상이 *c*-BN 상보다 낮은 압축응력을 나타낸다²¹⁾. 즉, 높은 압축응력을 갖는 *c*-BN과 낮은 압축응력을 갖는 *h*-BN이 층상구조로 존재하는 것이 일반적이다. 만일, 단계 I에서 보이는 산소함량 증가에 따른 *h*-BN 함량의 미세한 증가가 층상구조의 *h*-BN 층의 두께 증가의 결과라고 가정하면, 산소증가에 따른 *h*-BN 층 두께 증가가 크지 않으므로 실험결과에서 보인 바와 같은 잔류응력의 감소를 설명할 수 없다. 그렇다면 *c*-BN 박막 내에서 sp^2 결합의 *h*-BN 상은 어떠한 형태로 존재하면서 어떠한 영향을 줄 것인지에 대해 다음과 같이 예상할 수 있다. *c*-BN

막에서 관찰되는 결정립의 크기는 지름이 수 nm에서 최대 100 nm로 매우 작다. 이런 *c*-BN 결정립들이 *h*-BN 결정립계에 둘러싸여 있는 삼차원적인 복합 구조로 존재한다면, 결정립계의 sp^2 결합의 *h*-BN이 *c*-BN의 잔류응력을 완화시키는 역할을 할 수 있다. Lattemann 등에 의한 연구에서는 산소를 첨가하여 증착시킨 *c*-BN 후막에 존재하는 입방정상의 결정립들은 수나노 사이즈의 육방정 상 조직으로 둘러싸여 있는 것으로 보고한 바 있다¹⁶⁾. 즉, 산소함량이 매우 작을 때에는 산소와 보른의 결합으로 인해 국지적으로 sp^3 결합 형성을 방해하여 결정립계에 sp^2 결합형태로 존재하는 미세구조가 형성된다고 본 것이다.

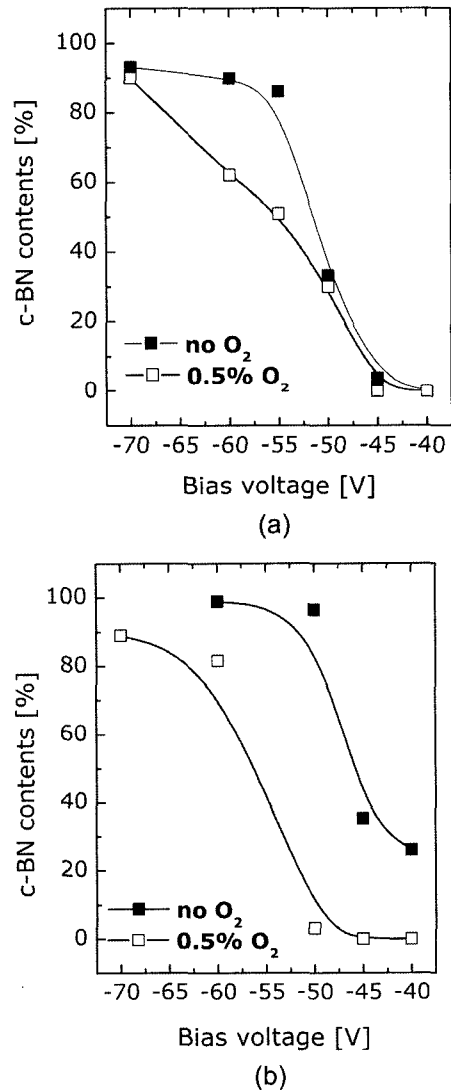


Fig. 4. The *c*-BN amount (a) with bias voltage at constant voltage mode and (b) with reduced bias voltage after *c*-BN nucleation at -70 V. (a), (b) show the oxygen-induced shift up of the threshold voltage for nucleation (-55 V→-70 V) and growth (-50 V→-60 V), respectively.

산소 함량이 일정량 이상이 되면 *c*-BN 함량이 크게 감소하는 것을 볼 수 있는데(단계 II), 이는 산소에 의한 B_2O_3 생성 및 B-N 결합방식의 sp^2 화 경향이 더 이상 국지적이지 않음을 의미한다. 서론에서 언급한 바와 같이 *c*-BN 합성을 위해서는 핵형성 임계에너지 및 성장 임계에너지가 필요한데, 이는 *c*-BN 생성을 위한 에너지 장벽이 존재함을 의미한다.

앞서 설명한 *c*-BN 핵형성과 성장을 방해하는 산소는 결국 *c*-BN 형성 시 에너지 장벽을 증가시키는 역할을 하는 것으로 추론할 수 있다. 따라서, 산소가 첨가되면 *c*-BN 핵형성을 위해서는 산소를 첨가하지 않았던 조건보다 더 큰 이온 충돌 에너지가 필요하게 되고, *c*-BN 막을 성장 시키기 위해서도 더 큰 에너지가 필요할 것이다. 이에 대한 실험적 증거를 그림 4에 나타내었다. 그림 4(a)는 산소를 첨가하지 않았을 때와 산소 유량 0.5%일 때의 바이어스 전압에 따른 *c*-BN 함량의 변화를 도시하였는데 이로부터 핵생성 임계 에너지를 정의할 수 있다. 그림 4(b)는 -70 V에서 핵형성 후 바이어스 전압을 점진적으로 낮추어 가면서 *c*-BN 함량을 얻었는데, 이로부터는 *c*-BN 성장 임계에너지를 정의할 수 있다. 그 결과 산소를 첨가하지 않았을 경우의 핵 생성 에너지 임계점은 -55 V인 반면 0.5% 산소를 첨가한 경우는 -70 V로 증가하였고, 성장 임계 에너지 역시 -50 V에서 -60 V로 높아진 것을 알 수 있다(에너지 임계점을 결정할 때 박막의 *c*-BN 함량이 80% 이상인 것을 기준으로 하였다).

4. 결 론

c-BN 박막의 잔류응력 감소에 대한 산소의 영향을 알아보기 위해, 비대칭 마그네트론 스퍼터링을 이용하여 기판 바이어스 -70 V에서 산소유량을 0%~1.0%까지 변화시켜 BN 박막을 증착하였다. 그리고 *c*-BN의 핵형성 임계에너지와 성장 임계에너지를 알기 위해 산소가 첨가되지 않은 조건과 산소유량 0.5%인 조건에서 기판바이어스를 -70 V에서 -45 V까지 변화시키면서 증착하였다.

1) 산소유량을 0%에서 1.0%로 바꾸면서 증착시켰을 경우 *c*-BN 함량은 산소유량 0.5%까지 80% 이상으로 높게 유지되다가 0.75% 이후로는 급격히 감소하였다. 이에 반해 잔류응력은 *c*-BN 함량이 높게 유지되는 0~0.5% 구간에서도 산소함량증가에 따라 크게 감소하는 것을 알 수 있었다.

2) FTIR과 NEXAFS 분석을 한 결과 산소를 첨가함으로써 sp^2 결합과 B_2O_3 결합이 증가하는 것을

알 수 있었다. 이는 산소가 첨가됨에 따라 sp^3 결합을 방해하면서 sp^2 결합과 B_2O_3 결합을 유도하게 역할을 하여 결과적으로 *c*-BN 핵 형성을 방해하기 때문이다. 따라서 산소를 첨가했을 때 *c*-BN 핵형성 및 성장을 위해서는 더 높은 에너지가 필요하게 된다. 이와 같은 사실은 산소유량 0.5% 첨가한 경우에 *c*-BN 핵생성 임계 바이어스 전압과 성장 임계 바이어스 전압이 각기 -55 V에서 -70 V, -50 V에서 -60 V로 증가한 실험결과로 확인되었다.

3) 소량의 산소첨가는 국지적으로 *c*-BN 상의 형성을 억제함으로써 *h*-BN 상이 나노결정의 *c*-BN 상을 둘러싸는 3차원 복합구조를 형성하게 만들고, 이때 결정립계에 존재하는 연한 *h*-BN은 *c*-BN의 잔류응력을 완화시키는 역할을 하는 것으로 판단된다.

참고문헌

1. L. Vel, G. Demazeau, J. Etourneau, Mater. Sci. Eng., B10 (1991) 149.
2. H. Holleck, J. Vac. Sci. Technol., A4 (1986) 2661.
3. R. C. DeVries, in: R. E. Clausing (ed.), Diamond and Diamond Like Films and Coatings, Plenum Press, New York (1991) 151.
4. R. Haubner, B. Lux, Diamond Relat. Mater., 2 (1993) 1277.
5. R. Wentorf, Jr., J. Chem. Phys., 36 (1962) 1990.
6. D. Litvinov, C. Taylor II, R. Clarke, Diamond Relat. Mater., 7 (1998) 360.
7. W. A. Yarborough, J. Vac. Sci. Technol., A9 (1991) 1145.
8. P. B. Mirkarimi, K. F. McCarty, D. L. Medlin, Mater. Sci. Eng., R21 (1997) 47.
9. T. Yoshida, Diamond Relat. Mater., 5 (1996) 501.
10. I. Konyashin, J. Bill, F. Aldinger, Chem. Vap. Deposition, 3 (1997) 239.
11. W. Zhang, I. Bello, Y. Lifshitz, K. M. Chan, X. Meng, Y. Wu, C. Y. Chan, S.-T. Lee, Adv. Mater., 16 (2004) 1405.
12. D. J. Kester, K. S. Ailey, R. F. Davis, K. L. More, J. Mater. Res., 8 (1993) 1213.
13. H. S. Kim, J. K. Park, Y. J. Baik, I. H. Choi, J. Appl. Phys., 94 (2003) 3057.
14. B. Málid, K. Reingke, W. Kulisch, Diamond Relat. Mater., 4 (2001) 184107.
15. S. Ulrich, E. Nord, Surf. Coat. Technol., 200 (2006) 6465.
16. M. Lattmann, S. Ulrich, Thin Solid Films, 515 (2006) 1058.
17. F. P. Bundy, R. H. Wentorf, Jr., J. Chem. Phys. Part2: Lett., 40 (2001) L442.
18. W. Dworschak, K. Jung, H. Ehrhardt, Thin Solid

Films, 254 (1995) 65.

19. S. W. Yang, K. P. Loh, P. Wu, Surf. Sci., 599 (2005) 128.
20. D. H. Berns, M. A. Cappelli, D. K. Shuh, Diamond

Relat. Mater., 6 (1997) 1883.

21. K. Shell, S. Ulrich, E. Nold, Surf. Coat. Tech., 174-175 (2003) 1121.