



<연구논문>

한국표면공학회지
J. Kor. Inst. Surf. Eng.
Vol. 46, No. 4, 2013.

<http://dx.doi.org/10.5695/JKISE.2013.46.4.139>

진공조의 잔류산소가 입방정질화붕소 박막 합성에 미치는 영향

오승근, 김영만*

전남대학교 신소재공학부

Effect of Residual Oxygen in a Vacuum Chamber on the Deposition of Cubic Boron Nitride Thin Film

Seung-Keun Oh, Youngman Kim*

Department of Materials Science and Engineering, Chonnam National University,
Gwangju 500-757, Korea

(Received July 22, 2013 ; revised August 14, 2013 ; accepted August 15, 2013)

Abstract

c-BN(cubic boron nitride) is known to have extremely high hardness next to diamond, as well as very high thermal and chemical stability. The c-BN in the form of film is useful for wear resistant coatings where the application of diamond film is restricted. However, there is less practical application because of difficult control of processing variables for synthesis of c-BN film as well as unclear mechanism on formation of c-BN. Therefore, in the present study, the structural characterization of c-BN thin film were investigated using B₄C target in r.f. magnetron sputtering system as a function of processing variables. c-BN films were coated on Si(100) substrate using B₄C (99.5% purity). The mixture of nitrogen and argon was used for carrier gas. The deposition processing conditions were changed with substrate bias voltage, substrate temperature and base pressure. Fourier transform infrared microscopy (FT-IR) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) were used to analyze crystal structures and chemical binding energy of the films. In the case of the BN film deposited at room temperature, c-BN was formed in the substrate bias voltage range of -400 V~ -600 V. Less c-BN fraction was observed as deposition temperature increased and more c-BN fraction was observed as base pressure increased.

Keywords : c-BN, B₄C, Oxygen addition, Base pressure, Magnetron sputtering

1. 서 론

질화붕소(Boron Nitride)는 sp² 결합을 하고 있으며 상대적으로 밀도가 낮은 hexagonal-Boron Nitride (h-BN)와 turbostratic-Boron Nitride(t-BN), sp³ 결합을 하고 있으며 밀도가 상대적으로 높고 준 안정상인 cubic-Boron Nitride(c-BN)와 wurtzite-Boron Nitride (w-BN)의 4가지의 상으로 존재하는 것으로 알려져 있다¹⁾. 이중 c-BN은 다이아몬드와 유사한 경도를 가지고 있으며, 열적 안정성이 매우 높고 화학적으로 매우 안정하기 때문에 다이아몬드의 응용에 제

약이 따르는 분야의 내 마모 코팅재료로 활용도가 높은 물질이다^{2,4)}. 이는 일반조건하에서 다이아몬드는 준 안정상이며 열역학적으로 불안정하나 c-BN의 경우 열역학적으로 안정한 상이기 때문이다^{5,6)}.

c-BN 박막의 합성기구에 대해서는 아직 명확하게 밝혀지진 않았다. 하지만 c-BN 합성과 관련하여 몇 가지 c-BN 합성기구들이 제안되어왔고, c-BN의 합성에는 높은 충돌에너지가 요구된다는 점에서 공통점을 보인다. 증착온도 또한 c-BN 합성에 중요한 인자이다. c-BN 생성에는 임계온도가 존재하는데 이 임계온도 이하에서는 h-BN에서 c-BN으로의 상 전이를 위한 에너지가 충분하지 못하여 c-BN이 생성되지 못한다. 또한 c-BN 박막과 모재와의 계면에

*Corresponding author. E-mail : kimy@chonnam.ac.kr

는 h-BN의 중간층이 존재하는데, h-BN의 (0002) 격자위에서 c-BN이 핵생성 된다. 중간층의 성장 중 충분한 잔류응력이 축적되면 c-BN이 생성되며, c-BN이 생성되는 임계온도 이상의 고온에서는 h-BN과 c-BN이 동시에 성장하므로 c-BN 함량이 낮아지는 것으로 알려져 있다^{7,8)}. 또한 c-BN 박막의 형성에 있어 중요한 문제 중의 하나는 합성 중 혼입된 불순물에 매우 취약하다는 것이다. 증착 시작 전에 반응조의 초기 진공도가 c-BN 상의 합성에 큰 영향을 준다는 것이 보고되고 있으며⁹⁾, 산소와 수소의 혼입 역시 c-BN의 형성에 영향을 미치는 것으로 보고되어 있다^{10,11)}.

본 연구에서는 기판 바이어스와 증착온도가 c-BN 박막 생성에 미치는 영향을 실험적으로 분석하였다. 또한 초기 진공도에 따른 c-BN 박막내 산소량을 분석하고, 이에 따른 c-BN 분율을 측정하여 c-BN 박막 형성에 산소의 영향을 관찰하였다.

2. 실험방법

BN 박막은 마그네트론 스퍼터를 이용하여 증착하였다. 기판은 양면 폴리싱된 Si 기판(100)를 사용하였다. 스퍼터 타겟은 순도 99.5%의 4인치 B₄C 타겟을 사용하였다. 증착 전 기판바이어스 -600 V 조건에서 Ar 이온에칭을 5분동안 진행하였다. BN 박막 증착 전 접합력을 높이기 위해 Ar 가스를 이용하여 B₄C 박막을 15분동안 증착시켰다. 이후 BN 박막 증착시 Ar과 N₂ 유량을 10 sccm, 5 sccm으로 조절하면서 증착을 진행하였다. BN 박막 증착 중 기판 바이어스는 -100 V에서 -600 V까지 변화를 주었으며, 증착온도 또한 상온에서 400°C까지 변화를 주었다(표 1). 시편의 가열방식은 할로겐 램프를 사용하여 챔버 분위기 전체를 가열하는 방식으로 진행되었다. 초기진공도의 변화를 주기 위해 2시간 동안 250°C의 온도를 유지하면서 진공 배기하고 상온으로 온도가 떨어질 때까지 진공 배기를 진행하여 9×10^{-7} Torr 이하로 초기 진공도를 유지하였다. 증착된 박막은 XPS 분석을 통하여 성분 및 결합에너지 분석하고, FT-IR을 사용하여 BN 박막의 결

합구조를 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 상온의 증착온도에서 -400 V의 기판 바이어스 조건에서 증착한 BN 박막의 XPS 분석결과이다. 증착된 박막은 BN 결합을 가지는 박막으로, 탄소(12 at.%)와, 산소(6 at.%)가 함유되어 있었다. B₄C 타겟을 이용하여 증착한 BN 박막의 경우 5~10%의 탄소를 함유하고 있는 것으로 보고되고 있다¹²⁾. 또한 B₄C 타겟을 이용할 경우 B₄C와 BCN inter-layer를 증착할 수 있어, 높은 잔류응력으로 인하여 쉽게 박리되는 c-BN 박막의 접합력을 증가시킬 수 있는 장점이 있다. 또한 비전도성인 h-BN 타겟을 이용할 때보다 높은 증착속도를 보이는 것도 장점이다. BN 박막내 존재하는 산소의 경우 챔버의 가열방식이 할로겐램프를 이용하여 챔버 전체를 가열하기 때문에 혼입된 것으로 생각된다. BN 박막 내 산소가 혼입되면 전기음성도 차이에 의해 B-N 결합보다 B-O 결합이 강하게 일어나 B₂O₃ 상의 생성된다. 검출된 탄소는 탄소자체로 존재 하였지만 일부분은 C=O 결합을 하는 것으로 분석되었다.

그림 2는 상온에서 증착한 BN 박막의 FT-IR 분석 데이터이다. 기판 바이어스 변화에 따라 c-BN 흡수선(1080 cm⁻¹)과 h-BN 흡수선(780 cm⁻¹, 1308 cm⁻¹)이 관찰되었다. BN박막에서 sp² 결합을 하는 h-BN은 1380 cm⁻¹, 780 cm⁻¹에서 각각 B-N 내면신축진동(in-plane: stretching vibration), B-N-B 외면굽힘진동(out-of-plane: bending vibration)에 기인되는 흡수선을 나타내며, sp³ 결합을 하는 c-BN의 경우 TO(transversal optical) 모드에 의해 1080 cm⁻¹에서의 특성 흡수선을 가지므로 쉽게 합성된 박막의 결정성을 파악할 수 있게 된다. 기판 바이어스가 -400 V일 때 c-BN에 해당하는 1080 cm⁻¹ 흡수선이 가장 강하게 관찰되었고, 바이어스가 증가 할수록 흡수선의 강도가 감소하는 경향을 보였다. 기판 바이어스가 -700 V일 때는 박막의 박리가 시작되어 분석할 수 없었다. 이와 같이 기판바이어스 변화에 따라 c-BN 흡수선이 차이를 보이는 것은 c-BN 생성에 높은 이온에너지가 필요하기 때문이며, 기판 바이어스가 높아질수록 c-BN 흡수선의 강도가 감소하는 이유는 너무 높은 이온에너지에 의한 박막의 re-sputtering에 의한 것으로 생각된다. Kester는 c-BN 박막이 성장하는 조건을 연구하면서 비슷한 결과를 보고하였다. 일정이상의 이온에너지가 입사되면 오히려 re-sputtering 현상이 일어나 c-BN 함량이 낮아짐을 관찰하였다¹³⁾.

Table 1. Deposition conditions for BN film

	Ion-etching	B ₄ C layer	BN layer
Substrate bias (-V)	600	100	100~600
Ar:N ₂ flow (sccm)	10:0	10:0	10:5
Deposition temperature (°C)	RT~400	RT~400	RT~400
Deposition time (min)	5	10	15

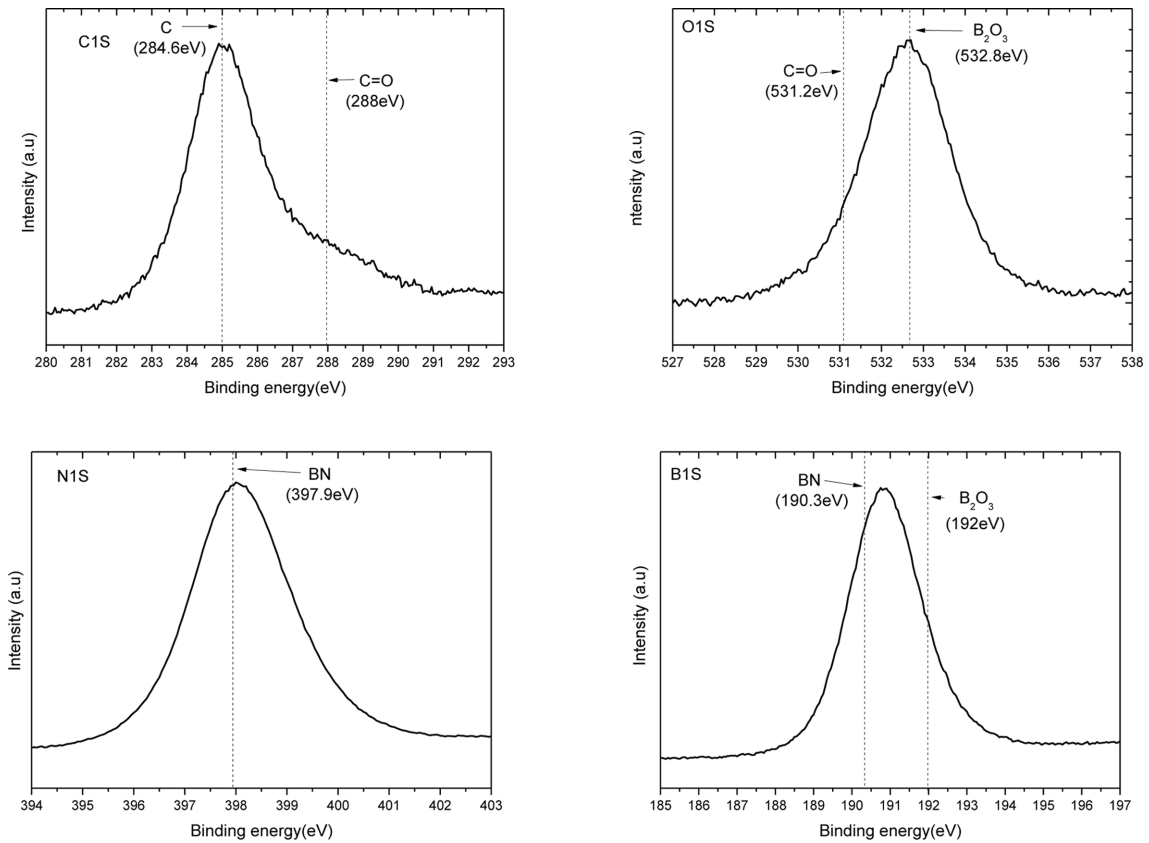


Fig. 1. XPS spectra of BN thin film.

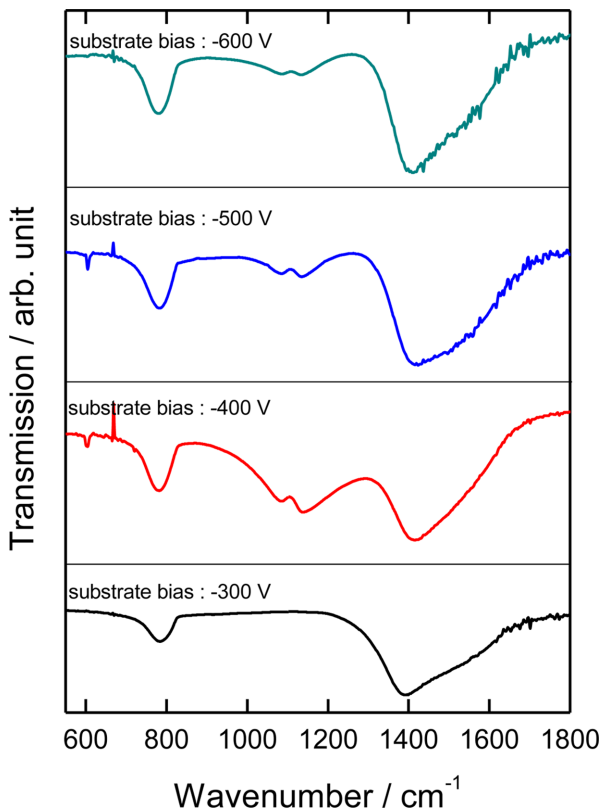


Fig. 2. FTIR spectra of BN films deposited at deposition temperature RT.

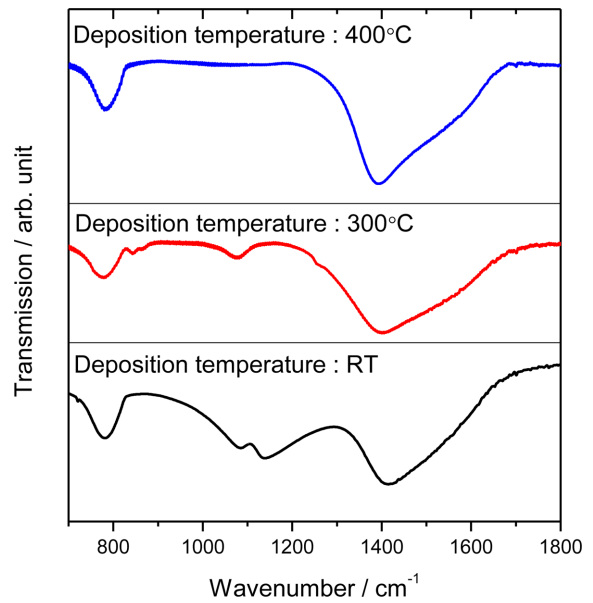


Fig. 3. FTIR spectra of BN films deposited at substrate bias -400 V.

그림 3은 온도에 따른 BN 박막의 FT-IR 분석 데이터이다. 기판 바이어스는 -400 V로 고정하고 증착온도를 RT, 300, 400°C로 바꾸어서 실험을 진행하였다. 300°C에서 증착한 BN 박막의 경우 c-BN 흡

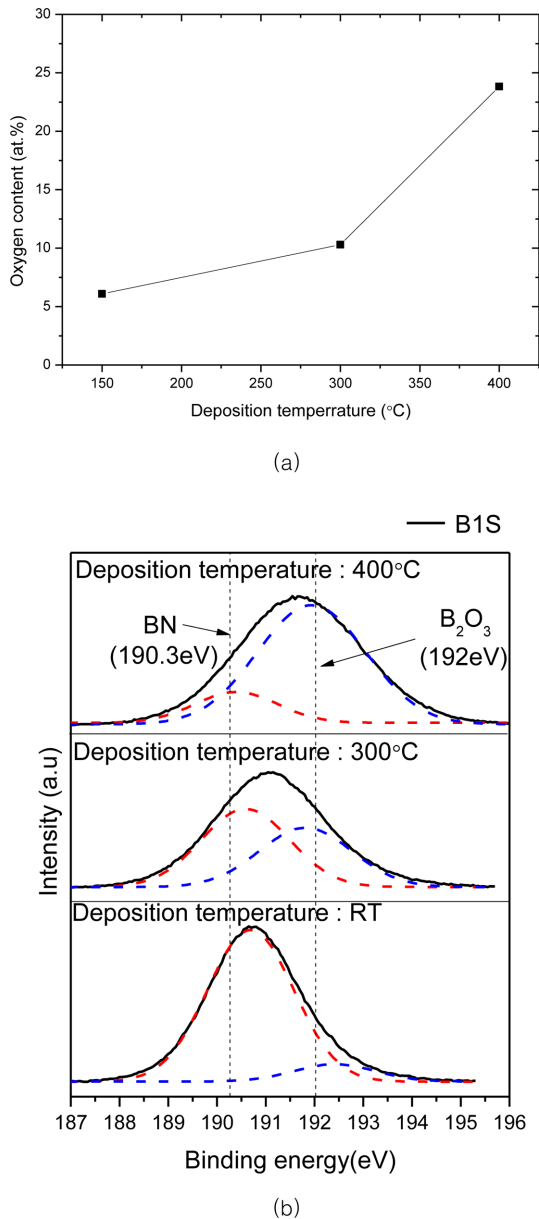


Fig. 4. XPS data of BN films deposited at substrate bias -400 V. (a) Oxygen content with deposition temperature. (b) Binding energy of boron as a function of the deposition temperature.

수선이 관찰되었으나 상온에서 증착한 박막보다는 c-BN 흡수선의 강도가 낮았다. 400°C 에서 증착한 BN 박막의 경우 모두 h-BN 흡수선만 관찰되었다. 일반적으로 고온에서 증착된 BN 박막의 경우 중간층인 h-BN이 동시에 성장을 하거나, 높은 온도에 의해 중간층인 h-BN이 무질서하게 증착되어 박막 내부의 잔류응력 축적을 방해하기 때문에 c-BN 함량이 낮아진다. 하지만 본 실험에서는 중간층의 영향보다는 증착온도 상승에 따른 산소 유입이 c-BN 생성을 감소시킨 것으로 판단된다.

그림 4(a)는 증착온도에 따른 BN 박막내 산소 함

량을 나타낸 그래프이다. 온도가 증가할수록 BN 박막내 산소 함유량은 증가하였다. 이는 본 실험에 사용된 장비의 가열 방식에 따른 산소 유입으로 생각된다. 챔버 분위기 전체를 가열하는 방식이므로 온도가 높아질수록 챔버 내벽에서 유입되는 산소의 양도 많아진 것으로 판단된다. 그림 4(b)는 증착온도에 따른 BN 박막내 보론의 결합에너지 피크이다. 상온에서 증착한 BN 박막의 경우 보론의 결합에너지 피크는 BN 결합에너지(190.3 eV)에 비교적 일치하는 것으로 분석되었지만 증착온도가 증가할수록 보론의 결합에너지 피크는 B_2O_3 상의 결합에너지(192 eV) 쪽으로 이동하였다. 또한 증착온도가 증가할수록 B_2O_3 상의 결합에너지 쪽으로 보론의 결합에너지 피크가 넓어졌다. 이는 증착온도가 증가할수록 BN 박막내 산소함유량이 높아지고 이에 따라 B_2O_3 상의 생성 또한 많아진 것으로 생각된다.

BN 박막내 산소가 혼입되면 B_2O_3 상이 생성된다. 이는 전기음성도 차이에 의한 것으로 전기음성도 차이가 큰 B-O 결합이 B-N 결합보다 우세하게 일어난다. B-O의 전기 음성도 차이는 1.5 이며, B-N의 전기음성도 차이는 1.0 이다. c-BN 핵 생성이 용이하려면 보론과 질소의 화학양론비가 $1:1$ 이 유지되어야 한다¹⁰⁾. 그러나 산소가 일정량 이상 첨가되면 보론과 질소의 반응을 방해하게 되고, 이는 결국 보론과 질소의 조성비가 깨져 c-BN 핵생성을 방해하는 역할을 하게 된다. 또한 B_2O_3 가 갖는 sp^2 결합 특성은 c-BN 핵 생성에 필수적인 sp^3 결합 환경을 저해 하기 때문에 c-BN 핵생성과 성장을 방해하는 역할을 한다¹⁴⁾.

그림 5는 진공배기 조건에 따른 초기진공도 데이터이다. (1) 조건의 경우 상온에서 진공배기를 실시하였고, (2) 조건의 경우 250°C 에서 2시간동안 진

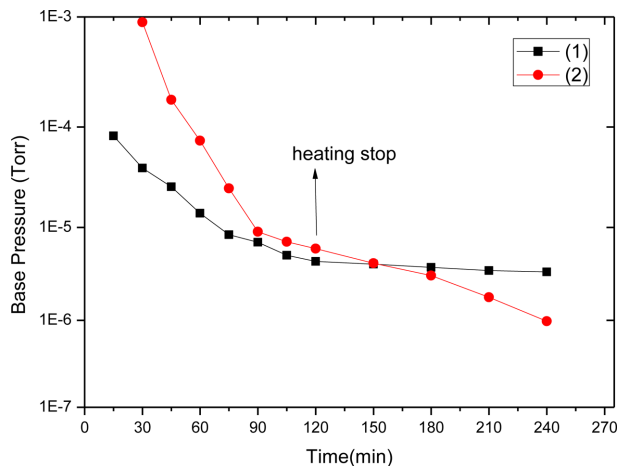


Fig. 5. Variation of chamber pressure according to evacuation time.

공 배기를 실시하고, 시편의 온도가 상온으로 떨어질 때까지 진공 배기를 실시하였다. 동일한 진공배기 시간일 경우 온도가 높을수록 낮은 진공도를 관찰할 수 있었다. 이러한 진공도 차이 때문에 증착 온도가 높을수록 BN 박막내 산소 함유량이 증가된 것으로 생각된다.

그림 6은 초기진공도에 따른 c-BN 박막의 FT-IR 데이터이다. 증착온도는 상온, 기판바이어스는 -400 V로 동일하나, (1) 시편의 경우 3×10^{-6} Torr의 초기진공도에서 증착을 시작하였고 (2) 시편의 경우 9×10^{-7} Torr의 초기진공도에서 증착을 시작하였다. (1) 시편의 경우 상온에서 진공 배기를 진행하였기 때문에 3×10^{-6} Torr의 초기 진공도 이하의 진공도는 얻지 못하였다. 하지만 (2) 시편의 경우 250°C에서 2시간동안 진공 배기를 실시하고, 시편의 온도가 상온으로 떨어질 때까지 진공 배기를 실

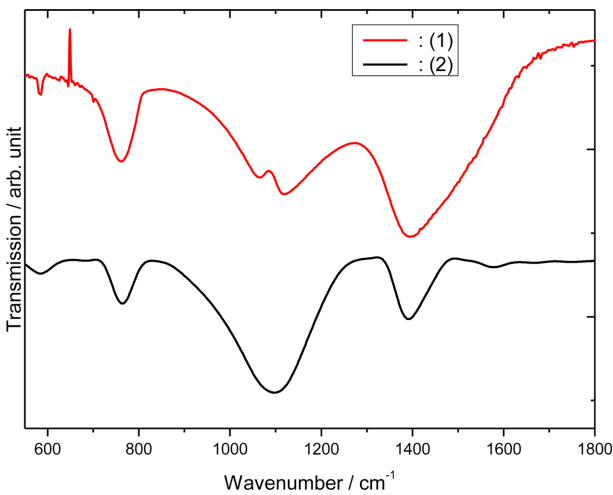


Fig. 6. FTIR spectra of BN films deposited after chamber heating.

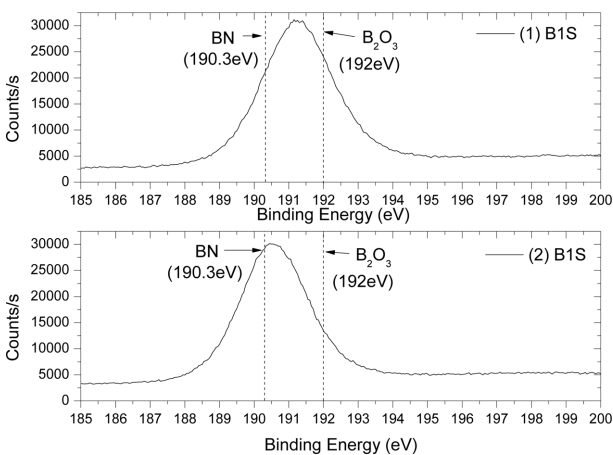


Fig. 7. XPS spectra spectra of BN films deposited after chamber heating.

시한 결과 9×10^{-7} Torr의 초기진공도를 얻을 수 있었다. 증착온도와 기판바이어스가 동일한 조건임에도 불구하고 초기진공도가 높을수록 뚜렷한 c-BN 흡수선(1080 cm^{-1})을 관찰할 수 있었다. 이는 초기진공도가 c-BN 형성에 큰 영향을 주는 것을 알 수 있었다. 그림 7과 같이 초기진공도는 c-BN 박막내 산소 함유량에 영향을 미치는 것을 알 수 있었다. (1) 시편의 경우 보론의 결합에너지 피크는 B_2O_3 상의 결합에너지와 BN의 결합에너지 중간에 위치하나 (2) 시편의 경우 낮은 산소함유량에 의해 보론의 결합에너지 피크가 BN의 결합에너지 피크로 이동하는 것을 알 수 있다. 챔버 내벽에의 산소는 대부분 수분으로 존재하는데 이러한 수분은 물리적인 흡착과 화학적인 흡착 방식으로 존재한다. 물리적인 흡착의 경우 진공배기로 대부분 쉽게 제거 가능하나, 화학적인 흡착의 경우 일정이상의 온도를 필요로 한다¹⁵⁾. 본 실험의 경우 (2) 시편의 초기진공도를 얻기 위해 250°C에서 2시간동안 배기를 실시하는 공정이 챔버내벽에 존재하는 수분을 효과적으로 제거하여 c-BN 박막내 산소 함유량을 낮출 수 있었을 것으로 생각된다.

4. 결 론

본 연구에서는 c-BN 합성에 기판바이어스와 증착온도 및 초기진공도의 영향을 조사하였다. 기판 바이어스에 따른 c-BN 합성은 일정한 기판 바이어스 이상에서만 c-BN이 합성되었으며, 기판바이어스가 증가함에 따라 c-BN 함량은 감소하였다. 장비 특성상 증착온도가 증가할수록 c-BN 박막내 산소 함유량도 높아져 c-BN 합성이 용이하지 못하였다. 진공배기 전 250°C에서 진공배기를 실시하여 초기진공도를 높일 경우 챔버 내벽의 불순물을 효과적으로 제거할 수 있어 보다 우수한 c-BN 분율을 갖는 c-BN 박막을 제조할 수 있었다.

References

1. H. Lüthje, K. Bewilogua, S. Daud, M. Johansson, L. Hultman, *Thin Solid Films*, 257 (1995) 40.
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. F. P. Bundy, R. H. Wentorf, *J. Chem. Phys.* 38 (1963) 1144.

6. F. P. Bundy, J. S. Kasper, *J. Chem. Phys.* 46 (1967) 3437.
7. W. Zhou, Y. Ikuhara, *Mater. Trans. JIM*, 37 (1996) 1122.
8. W. Zhou, Y. Ikuhara, *Appl. Phys. Lett.*, 66(19) (1995) 2490.
9. E. S. Lee, J. K. Park, W. S. Lee, T. Y. Seong, Y. J. Baik, *J Korean Ceram Soc*, 49(6) (2012) 620.
10. M. Lattermann, S. Ulrich, J. Ye, *Thin Solid Films*, 515 (2006) 1058.
11. H. S. Kim, J. K. Park, W. S. Lee, Y. J. Baik, *Thin Solid Films*, 519 (2011) 7871.
12. A. Schütze, K. Bewilogua, H. Lüthje, S. Kouptsidis, M. Gaertner, *Surf Coat Technol*, 97(1-3) (1997) 33.
13. D. J. Kester, R. Messier, *J. Appl. Phys.*, 72 (1992) 504.
14. H. Y. Jang, J. K. Park, W. S. Lee, Y. J. Baik, D. S. Lim, J. H. Jeong, *J. Kor. Inst. Surf. Eng.*, 40(2) (2007) 91.
15. J. F. O'Hanlon, *A User's Guide to Vacuum Technology*, Wiley, USA, (1989) p. 58.