

## RF-PECVD 법으로 제조된 비정질 BON박막의 산화

김재운 · 부진효 · 이동복<sup>†</sup>  
성균관대학교 플라즈마 응용 표면기술센터

### Oxidation of Amorphous BON Thin Films Grown by RF-PECVD

J. W. Kim, J.-H. Boo and D. B. Lee<sup>†</sup>

Center for Advanced Plasma Surface Technology, Sungkyunkwan University, Suwon 440-746, Korea

(2004년 5월 7일 받음, 2004년 9월 18일 최종수정본 받음)

**Abstract** The BON thin films were grown on the Si substrate by the RF-PECVD method. When stored at the room temperature, the phase separation or transition of BON thin films occurred on the surface, due to the hydrophilic property of BON. The oxidation of BON thin films occurred mainly by the evaporation of B, O and N. The oxidized BON thin films consisted of an amorphous phase and a bit of the polycrystalline phase.

**Key words** oxidation, thin film, boron, oxygen, nitrogen.

### 1. 서 론

붕소(B)와 다른 가벼운 원소인 질소(N), 탄소(C), 산소(O)로 구성된 재료는 초고경도,<sup>1)</sup> 절연성<sup>2)</sup> 및 비선형적 광학성질<sup>3)</sup>을 지녀 내마모재, 레이저기기, 광폭밴드 광전자기기 등으로 최근 각광을 받고있다.<sup>3-6)</sup> 그런데, BON화합물의 존재 가능성이 제시된바 있는데,<sup>7)</sup> 최근 저자 등은 BON 박막을 세계 최초로 합성한 후, 이 박막의 광학적, 전기적 특성을 보고하였다.<sup>8)</sup> 차후, BON 박막의 다양한 환경에서의 사용을 고려하면 이 박막의 산화성질에 관한 연구도 병행되어야 한다.

따라서, BON 박막에 대한 광범위한 물성조사의 일환으로 본 연구에서는 RF-PECVD(radio frequency plasma enhanced chemical vapor deposition)법을 이용하여 BON 박막을 합성하고 산화성질을 조사하였다. 한편, BCN박막의 합성, 기계적 특성, 내열성, 내식성에 관한 연구는 이미 많이 진행되었다.<sup>9,10)</sup> 본 연구의 목적은 합성된 BON 박막의 재료적 특성을 조사하고, 산화반응이 일어나는 현상을 조사하는 것이다.

### 2. 실험 방법

BON박막은 평행한 전극 방전시스템을 이용하여 합성하였다. 플라즈마는 100~300 kHz의 저주파 RF, 500 W 출력에 의해 도출되었다. 종래에는 13.56 MHz와 같이 높은 주파수를 이용하였는데, 이 경우 기체상의 빠른 분해

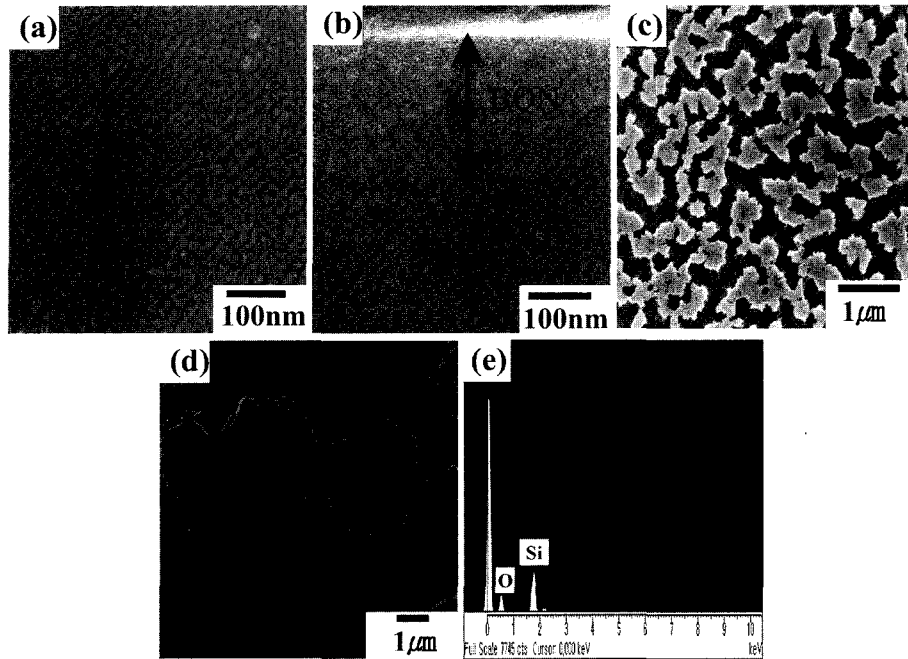
가 일어나서 다성분 화합물의 multi-deposit가 일어나는 단점이 있기 때문에, 본 연구와 같이 낮은 주파수의 사용이 바람직하다. 플라즈마 source가스로는 200 sccm 유량의 Ar이었고, 질소 source인 질소유량은 20~100 sccm이었다. Trimethylborate, (OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>B는 B, C, O의 공급원으로 사용되었으며, gas distribution ring에 의해 2 sccm의 유량으로 흘렸다. 챔버압력은 0.6~1 torr, Chromel-Alumel 열전대로 측정된 Si(100) 기판온도는 실온 ~ 500°C, 증착 시간은 3시간이었다. 증착챔버내 기판 heater에 놓기 전, 기판은 공기중에서 흡착한 불순물과 산화막 층을 제거하고 진공건조시켰다.

Si(100) 기판위에 증착된 BON 박막을 400°C까지 산화시켰으며, 박막과 산화막의 분석은 Field Emission SEM, X선 회절분석기, FT-IR 스펙트라, 오제전자분광기 (Auger Electron Spectrometer), 고분해능 투과전자현미경을 이용하였다.

### 3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 FE-SEM으로 관찰한 BON 박막의 표면 사진, 파단면 및 EDS분석 결과이다. 박막이 합성된 직후의 사진인 Fig. 1(a)는 특징 없이 평활한 표면을 보이며, 파단면 사진인 Fig. 1(b)에서 150 nm 두께의 BON층이 주상형태로는 성장하지 않음을 알 수 있다. 명확한 상을 얻기 위해 Pt를 증착시킨 후 FE-SEM으로 관찰하였으나 무척 얇고 가벼운 원자로 이루어진 BON박막의 파단면에 대한 뚜렷한 상을 얻기 어려웠다. 그런데, 3일이 경과한 BON박막의 표면사진인 Fig. 1(c)와 3개월이 경과한 BON

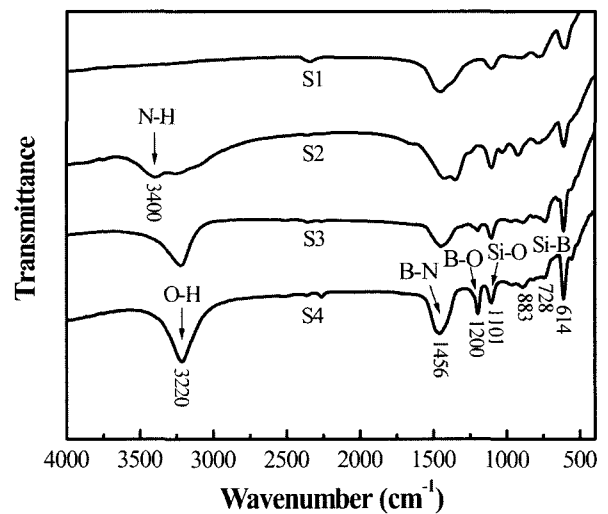
<sup>†</sup>E-Mail : dlee@yurim.skku.ac.kr



**Fig. 1.** FE-SEM/EDS analysis on prepared BON film. (a) top view after storing for 3 hr, (b) fracture surface of (a), (c) top view after storing for 3 days, (d) top view after storing for 3 months, (e) EDS spectrum of (d).

박막의 표면사진인 Fig. 1(d)에서 시간이 경과할수록 흰색 섬모양 지역과 연결된 검은색 지역으로 상의 분리 또는 천이현상이 지속적으로 일어남을 알 수 있다. 이 원인을 조사하기 위해 FE-SEM을 사용하였으나, EDS는 B와 N을 검출하기 어렵고 박막이 얇기 때문에, Fig. 1(e)에서와 같이 흰색 섬모양 지역과 검은색 지역에 관계없이, 기관성분인 Si와 박막성분 중 O만 항상 검출되었다. AES를 이용하여 합성된 BON 박막의 성분을 분석한 결과, B는 43%, O는 2.2%, N은 35%임을 알 수 있었으나, 이 또한 SEM/EDS, EPMA 등과 같이 AES는 공간 분해능이 낮아 흰색과 검은색 지역을 구분할 수 없기 때문에 시간경과에 따른 상분리 또는 천이 현상의 원인을 밝힐 수 없었다. 따라서, 다음과 같이 FT-IR 스펙트라를 이용하여 상분리 또는 천이 현상을 조사하였다.

Fig. 2는 Si 기판온도를 500°C로 유지하고 500 W RF 출력조건에서 3시간 동안 제조한 박막(S1)과 대기중에서 3일(S2), 1개월(S3), 그리고 3개월(S4) 방치한 후에 각각 측정된 FT-IR 스펙트라이다. Fig. 2에서 보면 처음 BON 박막이 만들어졌을 때는 B-N과 B-O 진동피크가 각각 1456  $\text{cm}^{-1}$ 와 1200  $\text{cm}^{-1}$ 에서 Si-O(1100  $\text{cm}^{-1}$ ), Si-C(883  $\text{cm}^{-1}$ ), Si-Si(728  $\text{cm}^{-1}$ ), Si-B(614  $\text{cm}^{-1}$ ) 피크와 함께 나타나고 있다. 여기서 S-O 피크는 Si 기판뒀면에 기인된 것으로 사료되며, 제조된 박막은 일부 탄소 불순물을 제외하고는 주로 B-N과 B-O로 구성되었음을 짐작할 수 있다. 이전의 이론적인 결과<sup>11)</sup>와 용액상에서 BON 결정을 합성한 연구결과에서 보면 결정성 BON의 경우 주된



**Fig. 2.** FT-IR spectra of BON film. S1=as-deposited, S2=after storing for 3 days, S3=after storing for 1 month, S4=after storing for 3 months in the atmospheric air condition.

IR 진동피크가 1455  $\text{cm}^{-1}$ 에서 O-H 진동피크(3220  $\text{cm}^{-1}$ )와 함께 나타났다고 보고되고 있다.<sup>11,12)</sup> 이는 BON이 수분을 흡수하여 B(OH)<sub>3</sub>와 같은 화합물로 바뀔 수 있음을 의미한다. 본 연구에서는 이를 확인하고자 Fig. 2의 S2-S4에서와 같이 얻어진 BON 박막을 대기중에서 각각 3일(S2), 1개월(S3), 그리고 3개월(S4) 방치한 후에 FT-IR 스펙트라 측정을 실시하였다. S2-S4에서 볼 수 있듯이 시간이 지남에 따라 3220  $\text{cm}^{-1}$  영역에서의 O-H 진

동피크의 세기가 점차적으로 커지고 있고, 아울러 B-N, B-O 진동 피크 세기도 조금 커짐을 알 수 있다. 반면 Si-O와 Si-C에 기인된 피크는 거의 일정하게 유지하고 있다. 특이한 점은 S2의 경우 N-H 진동에 기인된 피크가  $3400\text{ cm}^{-1}$ 에서 나타나는 점인데 이는 아마도 BON이 공기중의 수분( $\text{H}_2\text{O}$ )를 흡수하여 먼저 물이 해리가 되면서 B-OH와 B-NH가 만들어 진 후 서서히 두터운  $\text{B}(\text{OH})_x$  화합물이 생성되고 있음을 암시하며, Fig. 1(c)의 경우 나타난 아주 작은 흰색섬 모양은 주로  $\text{B}(\text{OH})_x$ 와  $\text{B}(\text{NH})_y$ 로 구성되어 있을 것으로 판단되며, 더욱 수분을 흡수하면  $\text{B}(\text{NH})_y$ 가  $\text{B}-\text{NH}_3$ 를 형성하면서  $\text{NH}_3$ 는 대기상으로 날라가고 표면에는  $\text{B}(\text{OH})_3$ 종만 주로 남게되어 Fig. 1(d)와 같은 모양들로 전체 표면이 바뀔 것으로 예상할 수 있다. 즉, BON박막이 친수성이어서 대기중의 수분을 흡수하여 조성이 바뀌는 것이 주원인으로 사료된다.

Fig. 3는 BON박막의 산화 전후의 X선 회절패턴으로,

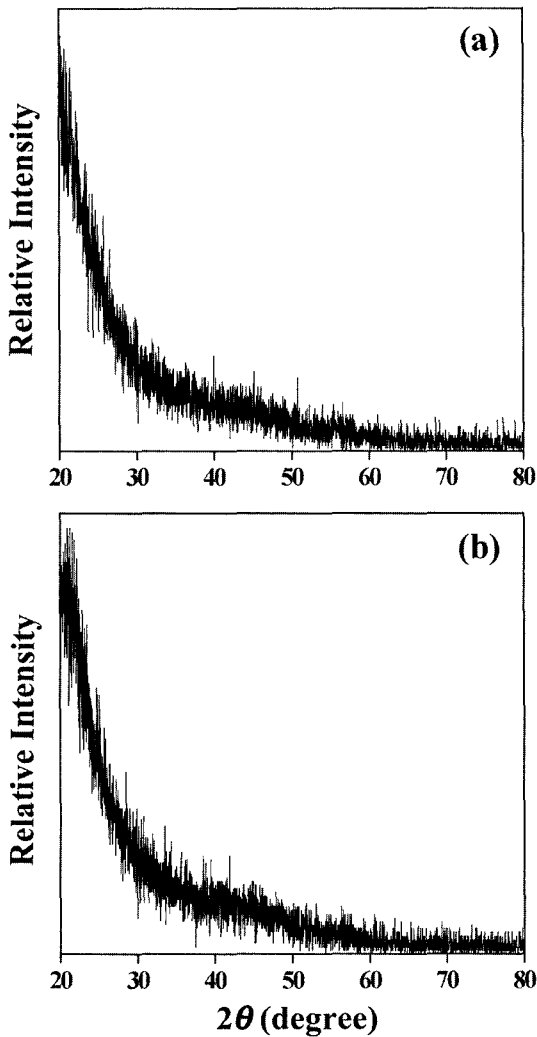


Fig. 3. XRD patterns of prepared BON film. (a) before oxidation, (b) after oxidation at  $200^\circ\text{C}$  for 2 hr.

합성된 BON박막은 비정질이고,  $200^\circ\text{C}$ , 2시간 산화시켰을 때도 결정질은 형성되지 않음을 알 수 있다. 이 현상은 본 실험의  $200\sim 400^\circ\text{C}$ ,  $0\sim 150$ 분 산화영역에서 항상 관찰되었다. 그러나, 차후 나타낼 바와 같이 고분해능 TEM분석에 의하면 비정질박막내에는 미세한 라멜라 조직의 결정질이 극부적으로 형성되었다.

Fig. 4는 BON박막을  $400^\circ\text{C}$ 에서 산화시켰을 때 시간 경과에 따른 원소 농도를 AES로 분석한 원소분포곡선이다. 산화가 진행될수록 남아있는 BON박막은 얇아지고, 기판원소인 Si가 농도구배에 의해 박막 쪽으로 외부 확산함을 알 수 있다. 먼저, B의 경우, Fig. 4(a)에서는 최외각 표면에서 농도가 낮고 B가 Si기판쪽으로도 침투하고 있음을 볼 수 있으며, Fig. 4(b)에서 농도가 전체적으로 저하된 사실로부터 산화중 B는 대기중으로 휘발하고, 또한 Si기판쪽으로도 내부확산함을 알 수 있다. B가 쉽게 휘발할 수 있는 이유는 첫째, B(g)로 바로 휘발되는 것인데,  $400^\circ\text{C}$ 에서 순수한 B(s)의 증기압은  $2.07\times$

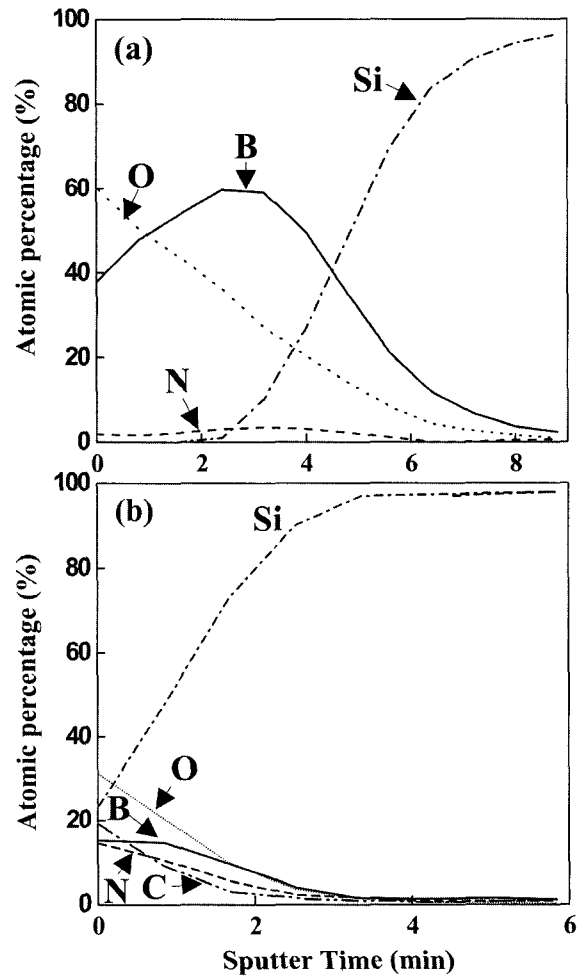


Fig. 4. AES depth profiles of prepared BON film. (a) after oxidation at  $400^\circ\text{C}$  for 90 min, (b) after oxidation at  $400^\circ\text{C}$  for 150 min. The penetration rate is  $330^\circ\text{C}/\text{min}$  for Si.

$10^{-36}$ (atm)이다. 둘째,  $B_2O_3(s)$ 로 먼저 산화된 후  $B_2O_3(g)$ 로 휘발되는 것인데,  $400^\circ C$ 에서 순수한  $B_2O_3(s)$ 의 증기압은  $1.33 \times 10^{-22}$ (atm)이다. 그런데, 위 두 증기압은 무척 낮기 때문에, B의 높은 휘발성에 대한 주 이유는 B-N과 B-O 결합이 약하기 때문으로 사료된다. 다음으로, O의 경우, 농도구배는 Fig. 4(a),(b)에서 최외각 표면에서 기판쪽으로 감에 따라 낮아지고, 산화가 진행될수록 O의 전체 농도가 낮아짐을 고려할 때, 박막 내의 산소는 산화과정중 서서히 대기중으로 휘발하고, 일부의 산소는 기판쪽으로 내부확산함을 알 수 있다. 한편, N의 함량이 준비된 박막내에서는 35%, Fig. 4(a)에서는 4% 내외, Fig. 4(b)에서는 10% 내외임을 고려하면 산화과정중 박막내의 N은 외부로 휘발될 뿐만 아니라, 대기중의 질소 농도가 78%로 높아서 질소가 박막내로 유입되는 과정도 동시에 일어나는 것으로 사료된다.

Fig. 5는 산화된 BON박막에 대한 TEM분석 결과이다. Fig. 5(a)는 Si기판위에 증착된 BON 박막의 형상인데, BON박막은 고배율 확대사진인 Fig. 5(b)에 나타낸 바와 같이 비정질임이 확인되었다. 그러나, 국부적으로는 TEM 확대사진인 Fig. 5(c)에서 미세한 라멜라 조직의 결정질도 관찰되었다. BON 박막-Si기판 경계면에 대한 TEM상인 Fig. 5(d)에서 박막과 기판 사이에 새로운 상이 형성됨이 없이 잘 접촉되어 있음을 알 수 있다. TEM에 부착된 EDS를 이용하여 박막 성분분석을 시도하였으나, Fig. 5(e)에서와 같이 EDS를 이용한 성분변화 조사는 불

가능하였다.

#### 4. 결 론

BON 박막의 표면은 대기중에 방치하였을때 상분리 또는 천이 현상이 발생하였는데, 이는 BON은 친수성 피막이기 때문으로 사료된다. 대부분 비정질로 이루어진 BON박막은 낮은 B-N과 B-O 결합력 때문에 산화시 새로운 산화물이 형성되지 않고, 휘발이 일어난다. 산화과정중, B는 대기중으로 휘발하고, Si기판쪽으로도 확산된다. N도 외부로 휘발하지만, 대기로부터 박막내로 질소가 유입되는 과정도 일어나는 것으로 사료된다.

#### 감사의 글

본 연구는 과학기술부 및 한국과학재단 우수연구센터 사업(센터번호: R-11-2000-086-0000-0)지원으로 수행되었습니다.

#### 참 고 문 헌

1. T. Lundstrom and Y. G. Andreev, Mater. Sci. Eng., **A209**, 16 (1996).
2. R. C. DeVries, in Cubic Boron Nitride: Handbook of Properties, General Electric Rep., No. 72CRD178, (1972).
3. D. Xue and S. Zhang, Appl. Phys. **A65**, 451 (1997).

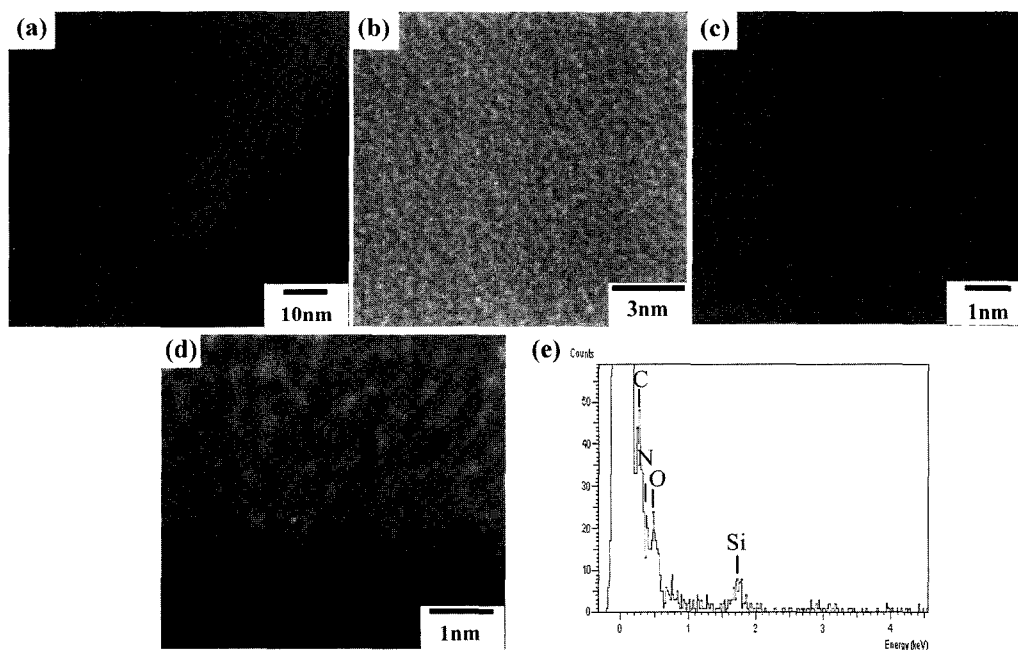


Fig. 5. HR-TEM analysis of BON film after oxidation at  $150^\circ C$  for 1 hr. (a) cross-sectional BF-TEM image of BON film on Si, (b) high resolution BF-TEM image of amorphous BON, (c) high resolution BF-TEM image of polycrystalline BON, (d) high resolution, cross-sectional BF-TEM image of BON on Si, (e) EDS spectrum of BON film.

4. J. Tian, L. Xia, X. Ma, Y. Sun, E. S. Byon, S. H. Lee and S. R. Lee, *Thin Solid Films*, **139**, 247 (1986).
5. S. P. S. Arya and A. D'aMico, *Thin Solid Films*, **157**, 267 (1998).
6. J.-H. Boo, C. Rohr and W. Ho, *J. Cryst. Growth*, **189/190**, 439 (1998).
7. S. Sahu, S. Kavecky, L. Illesova, J. Madejova, I. Bertoti, and J. Szepvolgyi, *J. Eurp. Ceram. Soc.*, **18**, 1037-1043(1998).
8. D.-C. Lim, G. C. Chen and J.-H. Boo, *Surf. Coat. Tech.*, **171**, 101 (2003).
9. E. H. A Dekempeneer, J. Meneve, S. Kuypers and J. Smeets, *Thin Solid Films*, **281**, 331 (1996).
10. E. Byon, M. S. Son, G. H. Lee and S. C. Kwon, *J. Kor. Inst. Surf. Eng.*, **36**, 229 (2003).
11. S. Su, *J. Molecular Structure*, **430**, 137 (1998).
12. H. T. Tsou and W. Kowbel, *Surf. Coat. Tech.*, **79**, 139 (1996).