

HWP(Helicon Wave plasma) CVD 법에 의해 제조된 c-BN 박막의 온도에 따른 상 변화 관찰

김경보 전찬욱 김선효
포항공과대학교 재료금속공학과

서론 :

cubic boron nitride 는 실용적으로나 과학적 측면에서 III-V 족 질화물 중에서 가장 흥미 있는 재료중의 하나이다. 첨가연광 구조를 갖고 있는 c-BN은 다이아몬드와 결정 구조, 격자 상수, 그리고 물리적 성질 면에서 많은 유사점을 갖고 있다. 다이아몬드 다음의 경도와 우수한 화학적, 열적 안정성 및 높은 열전도도와 약 6.2 eV 이상의 광폭 밴드갭을 갖는 반도체 재료이다. 다이아몬드에 비해 철계합금과 반응성이 없으며, n 과 p형의 도핑이 가능한 특징을 갖고 있다. 이상의 우수한 성질로 인하여 c-BN은 절삭공구의 내마모막, 고온 고출력 전자 소자 그리고 광전소자로의 응용이 가능하다. 또한 c-BN은 다이아몬드와 격자 불일치가 약 1.4 % 밖에 되지 않아 다이아몬드 박막의 에피택시 성장에 가장 주목 받는 기판 재료이기도 하다. 그러나 아직까지 정확한 성장 기구가 밝혀지지 않고 있으며, c-BN 합성 후 박막내의 과도한 잔류 응력으로 박리가 심각하게 발생하는 등 응용을 위해서는 많은 문제점이 있다.

본 연구에서는 BN 박막의 온도 변화에 따른 상변화 관찰을 통해 성장거동 및 합성기구 등을 고찰하고자 하였다. c-BN 박막의 성장을 위해서는 증착초기에 필연적으로 h-BN상이 우선 성장한다. 본 연구에서는 초기 성장하는 h-BN 상의 변화와 이에따른 c-BN 상의 물성 변화를 고찰하고자 한다.

실험 방법 :

본 실험에 사용된 helicon wave plasma 화학 증착 장치는 크게 플라즈마 발생관과 증착이 행해지는 반응조로 구분된다. 플라즈마 발생관에서는 약 10^{13} cm^{-3} 이상의 고밀도 플라즈마를 발생시키며, 발생된 플라즈마는 반응조로 확산되어 유입되는 전구체를 효율적으로 해리 되도록 하였다. BN 박막 합성의 전구체로 사용된 Borazine ($\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$)은 기존의 B_2H_6 , BCl_3 등에 비해 독성과 부식성이 적은 것이 특징이다. Borazine 전구체는 MFC (mass flow controller)를 통해 기판 직상에 공급되도록 하여 플라즈마에 미치는 영향을 최소화 하였다. 기판에 입사하는 이온의 에너지를 독립적으로 조절하기 위하여 기판에 바이어스를 가할 수 있도록 rf 발생기를 설치하였다. 기판온도는 halogen 램프를 이용하여 900도 까지 승온 가능하게 하였다.

기판은 Si (100)을 사용하였으며, 기판은 RCA 방법과 HF(0.2%)로 자연 산화막을 제거하였으며, DI water로 세정한 후 질소 건조로 여분의 수분을 제거하였다. 반응조에 장입후 Ar 플라즈마로 약 5-10 분간 pre-sputtering 을 하였다. 자세한 증착 조건은 표 1 에 나타내었다.

Ar 유량	10 sccm
Borazine 유량	1 - 5 sccm
증착속도	1 - 7 nm/min
rf bias	0 - -500 V
기판온도	0 - 900°C

표 1. BN 박막 합성을 위한 증착 조건

증착된 c-BN 박막은 상확인을 위하여 가장 많이 사용되는 FT-IR을 이용하였으며 보다 정확한 상확인을 위하여 TEM 분석을 하였다.

결과 및 고찰 :

본 연구에서는 BN 박막의 증착 온도에 따른 상 변화를 고찰하고자 한다. 증착은 RF 전력 300W, 자기장 750G, 그리고 0.3 mTorr의 플라즈마 조건 하에서 행해졌으며 기판의 온도 및 음전위가 각각 300°C, -400V에서 c-BN 박막을 합성하였다. 이러한 증착조건에서 모든 조건을 일정하게 한 후 c-BN 박막 합성시 박막 성장 초기에 필연적으로 생성되는 h-BN 상과 c-BN 상의 변화를 온도 변화에 따라 고찰하였다. FTIR 분석 결과, 증착 시간이 일정한 경우 온도 변화에 따라 약 500°C에서 최고의 c-BN 함량을 나타냈으며, 250°C 이하에서는 전혀 c-BN 상을 관찰 할 수 없었다. 또한 500°C 이상의 온도에서는 온도 증가에 따라 점진적으로 c-BN 함량이 감소함을 나타내었다. 또한 c-BN상이 형성되기 위한 초기 성장하는 h-BN 층의 두께를 조사해본 결과, h-BN 두께는 500°C에서 가장 작고 온도가 감소하거나 증가시 증가하였다. 그러나 고온으로 갈수록 증가 경향은 더 뚜렷함을 알 수 있었다. 따라서 본연구에서는 온도 변화에 따라 BN박막의 상변화 양상이 나뉠을 예상할 수 있었다. 또한 c-BN상이 형성된 후에도 h-BN 상은 서서히 증가함을 알 수 있었다. 이것은 c-BN의 입계에 h-BN상이 존재하는 문헌 보고와 일치함을 알 수 있다. 그러나 증가양상은 위의 경향과 다소 달리 온도가 증가할수록 h-BN 상의 증가 속도는 감소함을 나타내었다. 이것은 온도 증가에 따라 생성되는 c-BN 상의 결정성이 현저히 증가함에 기인함을 FTIR의 반가폭(Full Width Half Maximaum)으로부터 알 수 있었다.

결론 :

이상의 결과로부터 온도 변화에 따라서 c-BN 생성을 위해 필요한 초기 성장하는 h-BN상의 두께가 약간 다름을 알 수 있으며, 이러한 경향은 고온으로 갈수록 더 커짐을 알 수 있다. 또한 증착시간 증가에 따른 h-BN상의 변화는 온도 증가로 인한 c-BN상의 결정성 증가로 저온의 경우 h-BN양의 증가가 고온에 비해 현저히 큼을 알 수 있다.