特 輯

초경질 cBN박막재료 기술현황

변 응 선

(KIMM 재료공정연구부)

'81-'88 강원대학교 재료공학과(학사)
'88-'90 강원대학교 대학원 재료공학과(석사)
'91-현재 한국기계연구원 선임연구원

백 운 승

(KIMM 재료공정연구부)

'79-'83 경북대학교 금속공학과(학사)
'83-'85 한국과학기술원 재료공학과(석사)
'85-현재 한국기계연구원 선임연구원

이 상 로

(KIMM 재료공정연구부)

'73-'79 서울대학교 금속공학과(학사)
'78-'81 (주) 삼미사
'81-'83 한국기계연구원 제조야금실
'83-'85 Stevens Institute of Technology 재료공학(석사)
'85-'89 Stevens Institute of Technology 재료공학(박사)
'89-현재 한국기계연구원 책임연구원

1. 서 론

최근 산업기술의 발전으로 절삭공구, 금형 또는 정밀 요소기계 부품등의 정밀도와 성능 및 내구성 향상이 요구되고 사용환경이 가혹해 짐에 따라 이들 부품의 표면특성 향상을 위한 새로운 박막재료 및 박막기술에 대한 수요가 급증하고 있다.

따라서 현재 경질 박막재료로서 TiN, TiC, AlN 등이 널리 상용되고 있으나 이들 박막의 한계를 극복하고, 철강제품의 내마모, 내식용의 보호코팅으로서 상온은 물론 고온에서도 안정성이 다이아몬드보다 우수한 초경질 cBN 박막에 대한 필요성을 인식, 이에 대한 기초 및 응용연구가 활발히 진행되고 있다.

인공재료인 cBN은 열적안정성이 매우 높고 다이아몬드 다음가는 고경도, 높은 열전도율을 가지고 있으며 다이아몬드와는 달리 철계금속에 대해 화학적으로 매우 안정하기 때문에 다이아몬드의 응용이 제한되고 있는 철강제품의 가공공구, 내마모 코팅재료로 기대를 모으고 있다.[1),(2),(3)] 또한 철강제품의 보호코팅 이외에도 반도체 및 광학, 유전 특성이 우수하여, 다이아몬드와 함께 차세대 박막재료로 각광을 받고있다.[4)]

국내의 경우 다이아몬드 박막 및 비정질 다이아몬드 박막에 대한 연구는 활발히 진행되어 왔지만 BN박막에 대한 연구개발은 아직 많지 않다. 일반적으로 cBN박막기술은 현재 실용화 단계에 있는 다이아몬드 박막기술에 비하여 5~10년 정도 뒤떨어져 있는 분야이지만 다이아몬드 박막의

개발경험을 활용하고 체계적인 연구개발이 진행된다면 향후 5~10년 이내에 실용화가 가능할것으로 전망된다.

본고에서는 차세대 박막재료로 기대되고 있는 cBN의 특성 및 응용분야에 대하여 알아보고, 국내외의 cBN 박막합성 연구현황 그리고 앞으로의 전망에 대해 고찰해 보고자 하였다.

2. cBN의 특성 및 응용분야

BN은 천연에는 존재하지 않는 인공재료로서 그림 1과 같이 육방정(hBN), 능면체정(rBN), 입방정(cBN)등 여러가지 결정구조를 가지고 있는데 이들 결정구조 중에서 특히 cBN은 화학적, 열적으로 특히 고온에서도 안정하며 다이아몬드와 유사한 특성을 가지고 있다. 예를 들면 다이아몬드에 가까운 경도(4700-8600kgf/mm^2)와 열전도도 등 우수한 특성을 가지고 있고 energy band gap (Eg)이 6.5-8.0 eV로서 다이아몬드와 함께 차세대 반도체 재료로서 기대되고 있다.[5]

또한 cBN이 다이아몬드보다 우수한 성질을 가지고 있는 것 중의 하나가 고온에서 철계금속에 대한 화학적 안정성[6]으로서 다이아몬드가 carbide forming element와 반응하여 graphite로 분해되기 때문에 비철금속의 가공에만 사용되는 것과 비교해 볼 때 공구로서의 잠재력은 매우 크다고 할 수 있다.

Table 1은 cBN의 독특한 특성을 정리한 것이다. 이러한 특성을 이용하여 현재 실용화되어 있

Table 1. Characteristics of cBN materials

1. 일반적 성질	
i) 결정	
경도(HV)	4695~8600
결정구조	섬아연광형
격자정수(Å)	3.615±0.001
원자간거리(Å)	1.57(B-N)
밀도(g/cm^3)	3.48
ii) 탄성적 성질	
탄성률 C11(dyne/cm^3)	71.2×10^{11}(계산치)
압축률(cm^3/dyne)	0.24~0.37×10^{-12}(계산치)
iii) 열적 성질	
열전도율(w/cm · K)	13(실온)
선팽창계수(K^{-1})	4.30×10^{-6}(700°C)
2. 전기적 성질	
유전율	τ0=7.1
저항율(Ω · cm)	1010
	p-type(Be 도우핑)
	402~104(0.19~0.23eV)
	n-type(B, Si, S, CN도우핑)
	103~107(0.05~0.41eV)
3. 광학적 성질	
밴드갭 (eV)	간접전이:6.5~8.0
굴절률 n	2.117 at 0.589㎛
광분산 dn/dλ	0.44 at 0.687~0.431㎛
	0.028 at 0.656~0.486㎛

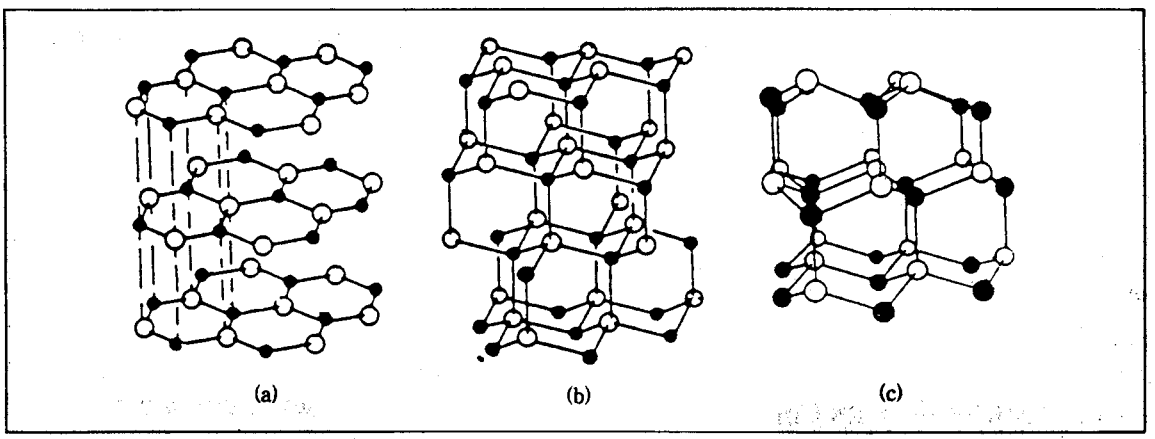

Fig.1 The structures of boron nitride,
(a) hexagonal, (b) cubic, (c) wurtzite

거나 예상되는 cBN박막의 응용분야는 :

.-공구나 기계부품의 내마모코팅
-윤활박막
-전기전자 부품의 절연, 부동태 피막
-내식코팅
-태양전지나 광섬유의 보호피막
-적외선영역의 기능박막
-반도체
-반도체의 절연막
-핵융합로의 내마식코팅
-장식용코팅 등이다.

3. cBN박막 합성연구 현황

열CVD법에 의한 BN박막의 합성에 대한 1968년 Rand와 Roberts의 선구적인 연구발표이후, PVD 및 CVD, 그리고 PACVD법 등에 대한 연구가 꾸준히 수행되어 왔다. 다이아몬드의 경도 및 열전도도에 필적하는 cBN박막은 Sokolowski에 의하여 처음 시도되었는데(1979년), 그는 반응성 펄스 플라즈마(RPP)를 적용하여 cBN 및 wBN박막을 합성하였다. 그후 약 15년 동안 활발한 연구가 진행되어 현재는 괄목할 만한 연구결과가 발표되고 있다.

지금까지 연구된 cBN박막 합성연구결과를 공정별로 분류하여 그 기술적 현황과 함께 설명하면 다음과 같다.

3.1 CVD법에 의한 BN박막 합성

1) 고온 CVD Process

BCl_3와 NH_3 혼합가스를 약 1800~2000℃로 가열하면 아래와 같은 화학반응에 의해 BN이 graphite 기판위에 수 mm두께로 석출한다.

$$BCl_3+NH_3 \text{ ------> } BN+3HCl$$

이와 같이 제조된 BN은 PBN(Pyrolitic BN)이라 부르며 치밀한 hexagonal BN으로서 액체금속에 대한 내식성이 뛰어나고, 순도가 높으며 강도가 온도의 상승과 함께 증가하는 특이한 성질을 나타낸다.[7]

또한 앞에서 언급하였듯이 BN은 넓은 bandgap을 가지고 있는 고저항성 반도체 재료이다. 따라서 1980년대부터 BN박막을 합성하여 반도체로 응용하려는 시도가 있으며 Si적층회로에의 응용가능성, 물리적 화학적 성질에 대한 연구와 함께 diffusion source, protective coating, sodium barrier 그리고 유전체 등에의 응용가능성도 함께 검토되었다.

고온CVD법으로 제조한 hBN박막은 반도체응용 이외에 고온의 용융염이나 부식성 가스분위기의 내식, 절연피막으로 그리고 열충격에 비교적 강한 특성을 가지고 있으므로 급속가열 냉각용 반응용기, 고온로 부품, 절연재, 특수용도의 wafer등에 사용 가능하다.

2) Plasma-assisted CVD Process

플라즈마 화학증착법(Plasma-assisted Chemical Vapor Deposition)은 고온 CVD의 가장 큰 문제점인 열충격, 열응력, 변형등의 문제를 해결하기 위하여 개발된 방법이다. 고온 CVD법에서는 반응가스를 1800~2000℃로 가열시켜 증착층을 형성시키는 반면 PACVD법은 반응가스를 저압($1\sim10^{-2}$ torr) plasma 방전중에 도입시킴으로써 400~500℃의 비교적 저온에서 BN박막을 형성시킬 수 있다. 또한 고온CVD법에서는 제조할 수 없었던 고온, 고압상인 cBN상의 합성을 실현할 수 있는데 이와 같이 저온에서 화학반응을 일으킬 수 있는 것은 플라즈마의 비평형특성에 기인한다. 가스분자, 원자, 이온, 반응기 등과는 달리 전자들은 수천도에서 수만도에 이르는 운동에너지를 가지고 있기 때문에 전자들의 충돌에 의한 화학적으로 활발한 이온, 반응기들을 생성시켜 저온에서도 cBN상과 같은 상온 준안정상의 합성이 가능하게 되는 것이다.

PACVD장치는 종래의 CVD장치에 플라즈마를

발생시킬 수 있는 r.f., ECR(Electron Cyclotron Resornance), 혹은 DC전원공급 장치가 부가된 것으로서 저온과정이라는 장점외에도 가스 소모량이 적으며, 피막이 균일하고 결함이 적음은 물론 반응속도가 빠르다는 장점을 가지고 있다. 물론 대부분의 경우 플라즈마 발생 및 합성의 효과를 촉진시키기 위하여 한개 이상의 process들이 결합된 형태를 이용하고 있다.

그림2에 전형적인 r.f. plasma CVD장치의 개략도를 나타내었다. 증착온도는 통상 500~600℃ 범위이나 350℃에서 hBN과 cBN의 혼합상을 합성한 보고도 있다.[8] 반응가스로는 BCl_3-NH_3, B_2H_6-N_2-H_2, BH_3-NH_3 등이 주로 사용되며 증착압력, r.f. power, 반응가스의 혼합비율등이 합성된 상의 결정성에 큰영향을 주게 된다.

Smeets등[9]은 직경 8㎝의 capacitively coupled r.f. plasma-assisted CVD 장치를 이용하여 비정질 BN과 hexagonal-like short-range order 즉 turbostratic BN의 혼합상을 얻을 수 있었다. 합성은 기판온도 500℃, B_2H_6-N_2-H_2 유량 60 SCCM 그리고 진공도 200Pa, r.f. power 100W의 조건하에서 AISI304 stainless steel위에 실시하였다. 이들은 가스혼합비율이 작을수록 화학양론적 BN박막이 형성되며 IR분석결과 wave number 약 800cm^{-1} 부근에서 흡수밴드를 보였다고 보고하였다.

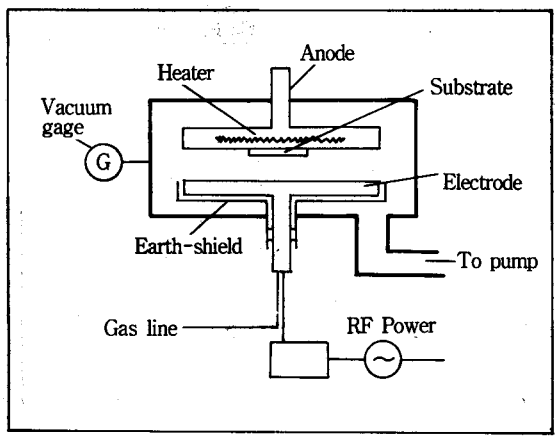

Fig.2 Plasma-assisted CVD system

Chayahara등[8]은 r.f. plasma에 negative self bias를 인가하여 cubic상을 합성하였는데 self bias가 증가함에 따라 cBN상의 형성이 촉진되며 -300V이상에서는 100~200A 크기의 미세결정으로 구성된 완전한 cBN이 합성됨을 보고하였다. 이들은 cBN상의 형성에 기여하는 인자로는 적절한 bias, energetic ion sputter이며 가장 중요한 것은 ion impact라고 제안하였다.

그림 3은 Microwave ECR plasma CVD장치의 개략도로서 대표적인 BN증착조건은 다음 Table 2와 같다.

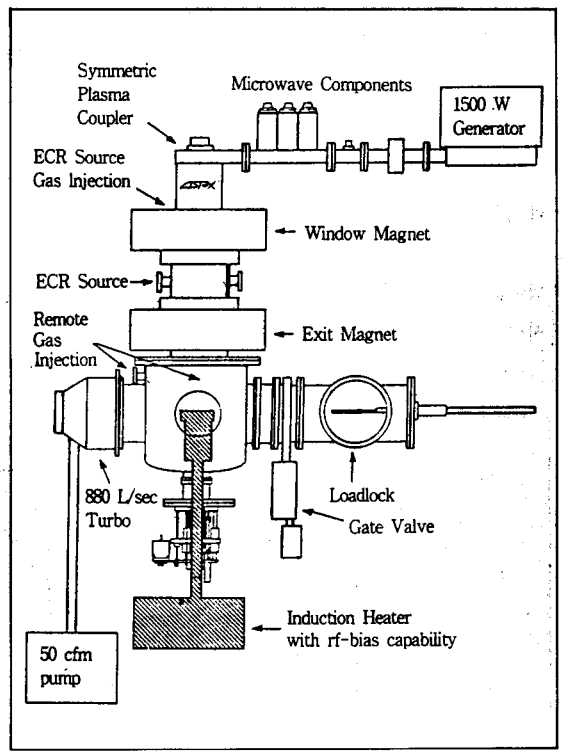

Fig.3 Schematic diagram of microwave ECR plasma-assisted CVD system

Si wafer 기판상에 microwave ECR PACVD법에 의해 증착한 박막을 XRD분석한 결과를 그림 4에 나타내었다. Paisley등[11]은 비정질상과 hexagonal 및 cubic상이 혼합된 BN박막을 제조하였다고 보고하였으며, Shapoval등[12]은 ECR PACVD법에 의해 최초로 cBN박막을 합성할 수 있었으며,

Table 2. Typical parameter for BN deposition by ECR plasma-assited CVD process

Borazine flow	0.6~4.0 sccm
Nitrogen flow	0.0~20.0 sccm
Argon flow	0.0~50.0 sccm
Chamber pressure	0.9~5.0 mTorr
Microwave power	500~1000 W
Substrate temperature	590~620℃
Substrate r.f.-induced voltage	0~65 VDC
Growth time(BN)	3~30 min
Film thickness	50~2000 nm

external substrate bias없이 고밀도의 ECR plasma에서 energetic ion flux에 의한 bombardment가 주된 인자임을 보고한 바 있다.

몇몇 연구자에 의하여 제시되고 있는 cBN 박막 합성기구는 주로 이온 충돌에 의해 발생하는 압축 잔류응력일 것으로 생각되고 있다. Nastasi, Mayer[13]등은 cBN으로의 상변이 현상을 자유에너지를 이용한 열역학적 개념으로 설명하고 있다. 높은 에너지로 입사하는 이온은 성장하는 박막 표면에서 충돌하게 되면 주위 원자들에게 충분한 운동 에너지를 전달함으로써 격렬한 격자 진동(thermal spike)을 유발하고 따라서 격자 결함을 일으키게 된다. 이로 인해 높아진 자유에너지가 cBN 상을 만드는 상변이의 원동력이 된다는 것이다. Kester와 Messier등[14]은 전자빔으로 B을 증발시키고 이온을 입사하여 cBN합성에 성공하였으며 자신들의 실험결과를 고찰하면서 증착 원자당 이온의 운동량과 증착 박막층내의 cBN 분율사이에 상관관계가 있음을 발견하였다. 200(ev amu)$^{1/2}$ 를 기준으로 좁은 범위 안에서 cBN분율이 최고가 되었으며 이 수치보다 낮으면 hBN과 tBN분율이 cBN 분율보다 크고, 높으면 대부분이 resputtering되어 증착이 되지 않는 것으로 보고하고 있다.

증착층의 한 원자가 이온 입사의 에너지 전달에 의해 겪게되는 운동량은 물리적 관점에서 볼 때 이온에너지의 제곱근과 이온 전류밀도에 선형적으로 비례한다.[15] Davis[16]는 이를 이용해 증착층 내의 이온 입사에 의한 압축 응력을 계산키 위한 모델을 세웠으며 Ion flux가 낮은 경우 압축

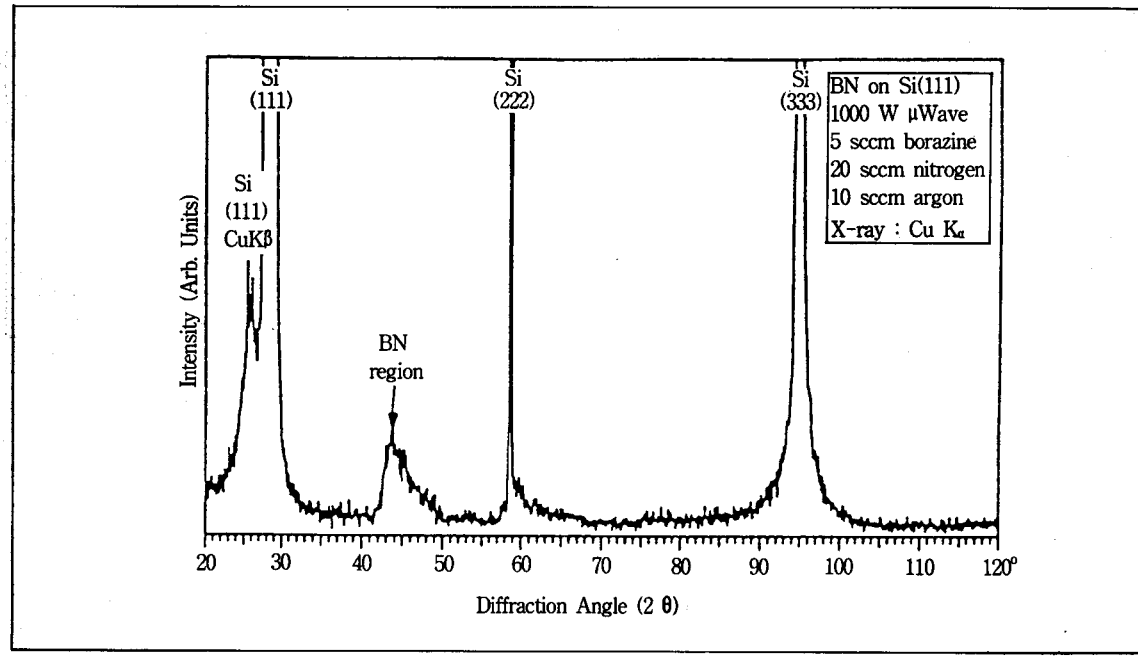

Fig.4 Typical X-ray spectrum from BN deposited on Si(111) substrate.

응력은 이온 에너지의 제곱근에 비례하다는 결과를 얻었다. Meckenzie[17] 등은 다이아몬드 박막 합성에 대한 자신들의 주장을 그대로 cBN 박막 합성에도 적용하고 있는데 요지는 증착 계면의 결합상태는 SP^2 이나 성장하는 증착 계면에 높은 에너지의 이온 입사가 표면층 부위에 압축응력을 만들고 이로 인해 SP^3결합이 유도된다는 것이다. Friedmann등은 펄스 레이저를 이용한 이온빔 증착법으로 cBN 박막 증착을 시도하면서 Auger 스펙트럼으로 Meckenzie이론을 확인하였다.

3.2 PVD법에 의한 BN박막 합성

1) Sputtering process

Sputtering 증착은 이온화된 비활성 기체의 표면충돌 현상에 의해 증착물질을 직접 증발 시킴으로써 이루어지는 물리증착법중의 하나이다. 비활성기체의 이온화 작용은 비평형 방전영역에서 이루어 지며 이온화된 기체는 전기장의 영향에 의해 음극표면에 충돌하게 된다. 따라서 sputtering법에서는 타겟을 음극으로 하고 진공용기나 기판을 양극으로 하여 사용하고 있다.

또한 비전도체 박막을 제조하기 위해서는 비전도체 타겟을 사용하는 r.f. sputtering과 전도성 타겟을 사용하고 반응성 가스를 유입하여 박막을 형성 시키는 반응성 sputtering법이 있다.

Sputtering의 가장 큰 장점은 저온에서 증착과정을 수행하며 화학양론비를 용이하게 조절할 수 있다는 것이다. 따라서 전자재료용 박막, 전기저항재료, 광학분야, 화학분야 등에 폭넓게 사용되고 있으나 다른 물리증착법에 비해 밀착력이 낮은 단점이 있다.

그림 5에 대표적인 sputtering 장치의 개략도를 나타내었다. 통상 boron source target으로는 고순도(>98%)의 BN이나 hBN이 사용된다. Rickerby 등[18]은 97.5%의 BN을 0.8Pa의 Ar과 N_2 분위기하에서 반응성 r.f. sputtering법을 이용하여 화학양론조성에 가까운 BN박막을 stainless steel 기판상에 증착하였다. 이때의 기판온도는 약 500℃였으며 인가한 bias 전압은 0~100V 범위에서 매우 미세한 hexagonal 결정과 입자크기가 큰 비정질 cBN 상이 혼합된 박막을 얻을 수 있었다. 제조한 박막은 주상정 형태의 성장조직을 가지고 있었으며 증착시 생성된 과도한 잔류응력으로 인해 delamination이 관찰되었다.

2) Ion Plating process

Ion Plating은 피증착 물체를 음극으로 증발원을 양극으로 하여 10^{-2}~10^{-3} torr의 저압 glow방전에 의해 이온화된 코팅물질과 비활성 또는 활

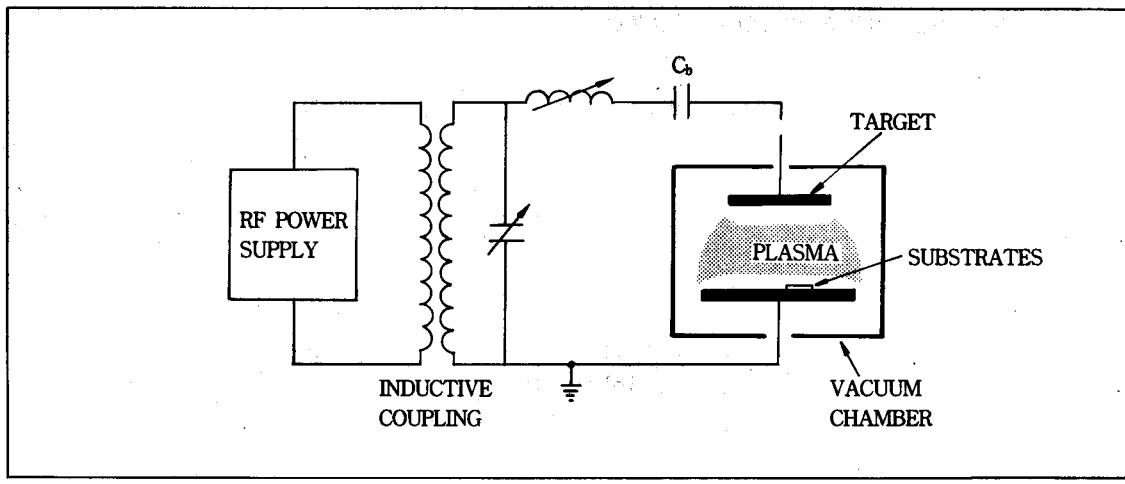

Fig.5 Schematic diagram of r.f. planar diode sputtering system

성가스가 피도금체 표면에 높은 에너지를 갖고 피복되는 진공증착법의 일종이다.

지금까지 문헌에 보고된 각종 ion plating장치중에서 양질의 cBN합성이 가능한 3개를 그림 6에 나타내었다. 미국의 D.M. Mattox에 의해 처음 제안된 ion plating방법은 이온화율이 0.1~0.3%로 낮아 높은 이온화율을 얻기 위하여 다음극법, 고주파 여기법, 유도가열법, 활성화 반응성 증착법, HCD법 그리고 arc방전법등이 개발되어 실용화되고 있다. Ion plating법의 특징은 500℃ 이하의 저온에서 치밀하고 밀착성이 강한 피복층을 형성시킬 수 있으며 증발금속과 유입가스의 반응을 유발시켜 여러종류의 화합물을 용이하게 제조할 수 있다는 것이다. 그러나 복잡한 형상과 구멍등에는 균일한 증착이 불가능 하므로 제품의 종류나 형상에 따라서는 적용할 수 없는 경우도 있다.

그림에서 볼 수 있듯이 대부분 기본적인 ion plating장치 외에 앞서 나열한 것과 같이 높은 이온화율을 얻기 위한 장치들이 부가되어 있다. 모든 장치의 기본적인 개념적 특징은 높은 이온화율과 cBN합성에 주 영향을 미치는 이온들의 bombardment 향상에 촛점이 맞추어져 있음을 알 수 있다.

증발물질로서는 metal boron(순도 99.9%)이 주로 사용되며 전자빔, 유도가열, 저항가열 또는 레이저빔에 의해 진공용기내로 증발되며 플라즈마 내에서 이온화된 가스 이온과 반응하여 시편표면에 BN화합물을 형성한다. 또 발생된 플라즈마의 밀도를 향상시키기 위하여 hot filament, magnet 등이 부가되는 경우도 있다.

Murakawa등[19]은 hot filament와 평행자기장을 사용하여 높은 이온화율을 얻은 다음 r.f. self bias를 인가하여 고결정성의 cBN을 형성하였다. 그러나 과도한 잔류응력으로 인한 박리의 개선이 문제점으로 대두되었는데 TiN interlayer, B buffer layer등의 도입과 후열처리 등의 연구를 통하여 steel, WC/Co 기판위에 높은 밀착력을 가진 박막을 코팅하였다고 보고하였다. 그림 7의 a에 Si 기판위에 증착한 cBN박막의 FTIR분석결과와 그림

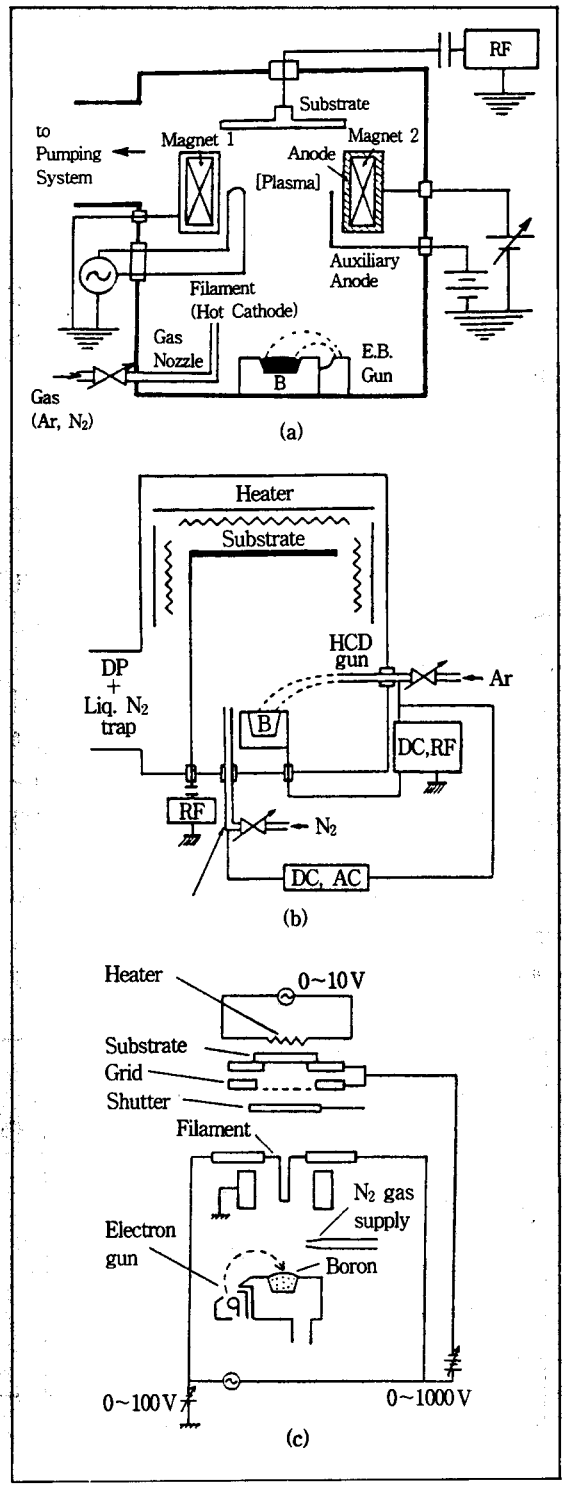

Fig.6 Schematic diagram of the typical ion plating system

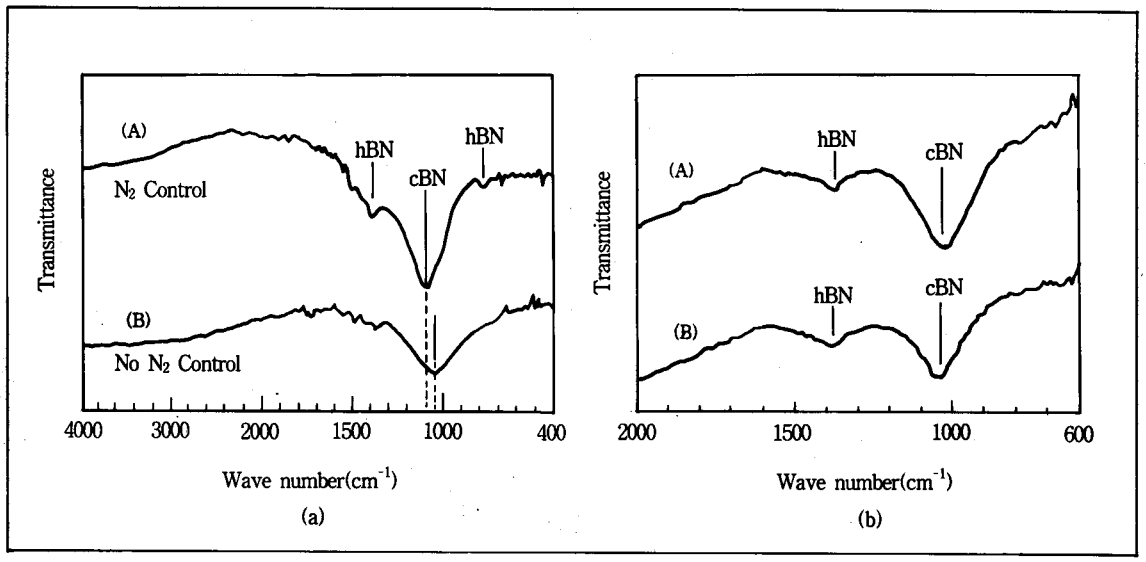

Fig.7 IR spectra of cBN films deposited on (a) Si substrate (b) WC/Co alloy and high speed steel substrate

7. b의 초경합금 및 고속도강위에 증착한 박막의 IR분석결과를 관찰하여 보면 결정성이 매우 우수함을 알수 있으며 저자들의 보고에 의하면 75~150N의 높은 밀착력을 가지고 있다.

Mori등은 그림6의 b와 같이 W filament에서 방출되는 전자와 함께 도입된 가스를 이온화 시킴과 동시에 negative bias를 부가하여 cBN에 가까운 박막을 제조하였다. Inagawa등은 HCD를 이용하여 boron을 증발 시키고 기판에 r.f. bias를 인가하여 두께 1.5㎛의 cBN박막을 초경합금위에 코팅하였다.

3) Ion Beam Deposition process

이온빔 증착법을 이용한 BN 박막합성은 1980년 Spire사에서 개발되었다. 이온빔 증착법은 Kaufman 방식의 이온 소스에 Borazine($B_3N_3H_6$) 가스를 주입하여 가스 분자를 이온화 시킨다. 이때 이온빔 소스 외부의 자장은 전자이동을 제한한다. 이온화 된 입자들은 grid와 exit사이의 전위차에 의해 일정한 이온빔을 만들며 가속된다. 이온빔 증착 장치의 개념도는 그림 8과 같다.

기판은 수 mA 정도의 전기적으로 독립된 holder에 부착되며 기판 홀더는 이온 소스로부터 20cm 정도 떨어진 곳에 위치해 최대 850℃까지 가열됨과 동시에 bias가 가해진다. 장치는 최대 도달진공(Ultimate vacuum)이 10^{-7}Torr를 유지하는 유확산 펌프를 가지며, 진공조는 stainless steel로 구성되어 있다. 증착시의 압력은 5×10^{-4} torr범위이다.

BN 박막의 이온빔에 의한 형성은 여러종류의 기판 재료와, 넓은 영역의 빔 전압과 전류 밀도, 그리고 200℃~850℃의 범위로 기판 온도를 변화시키면서 이루어진다. 사용되어지는 기판은 전도성 및 비전도성 물질 즉, 예를들면 연마된 단결정 실리콘, 초경 공구, TiN 코팅된 초경공구, 스테인레스강, 공구강, 현미경 glass slide, fused silica slide 및 SiAlON세라믹 공구 등이 가능하며 cBN 증착 전에 이온빔을 이용 Ar sputter 세정(1000 eV, 0.2mA/cm^2)을 한 후, 빔에너지 150eV~1800 eV, 이온빔 전류 밀도 0.01~1mA/cm^2범위에서 증착을 수행하게 된다. BN의 증착율은 최대 이온전류에서 전형적으로 0.5~1nm/sec 이내, 이온빔 전류 밀도에 거의 비례한다.

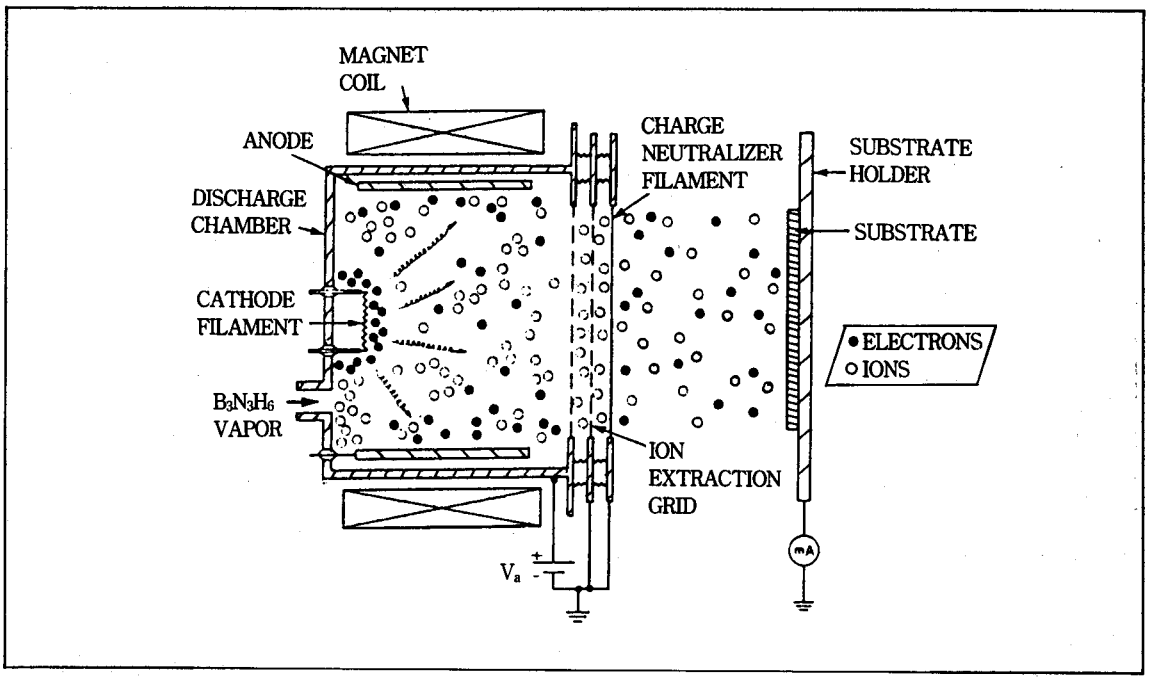

Fig.8 Schematic diagram of ion beam deposition porcess

4) Ion Beam-assisted Deposition process

이온빔 보조 증착(IBAD)은 70년대 중반부터 전자 재료에서의 보조이온의 역할을 이해하고, 내마모성 코팅, 조밀한 광학적 코팅을 위해서 활발히 연구되기 시작했다. 대부분의 공정이 이온 주입(Ion Implantation)에서 사용되는 에너지 보다 매우 낮은 100eV~2000eV의 에너지 빔을 사용한다.

이온빔 보조 증착은 필름의 성장에 밀착력 증대, 핵형성과 성장, 내부응력의 제거, 막의 형상, 밀도, 그리고 저온 증착의 가능성 등 여러가지 장점을 가진다.

그림 9는 IBAD 장치의 개략도를 나타낸 그림이다. Kaufman 방식의 이온 소스로서 이온 전류 밀도를 1000mA/cm^{2}까지 올릴 수 있으며, 빔에너지는 200eV에서 1000eV 범위이다.

Wada등은 이온빔 보조증착법에 의해 cBN박막을 제조하였는데 cubic상의 형성에는 입사이온의 에너지가 1 KeV이하가 적절하다고 보고하였으며 합성된 막은 화학양론적 조성을 가지고 있었다.

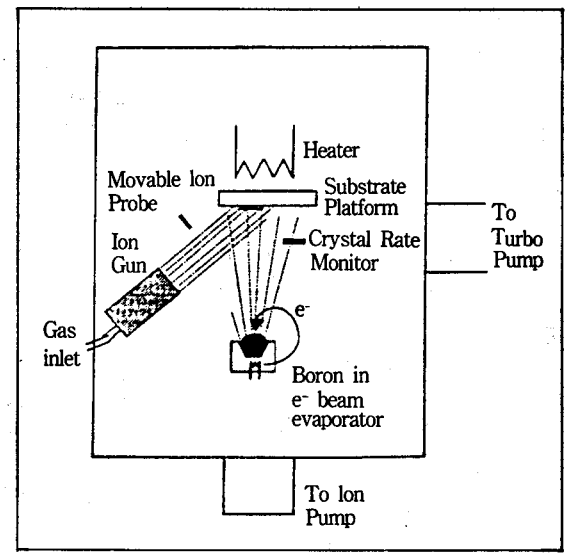

Fig.9 Schematic diagram of IBAD system

그러나 Burat등은 증착된 박막의 N/B비가 0.2~0.3범위 일때 cBN이 형성된다고 보고하였다. 이는 Möller[20]등이 computer simulation 결과와 잘 일치하고 있다.

4. 국내의 cBN박막 합성기술 현황

BN 박막기술은 고온 고압상인 cBN, iBN을 합성하는 기술로 다이아몬드나 DLC 박막합성처럼 일반적인 장치 및 공정기술은 알려져 있으나 실제응용을 위한 실용화 기술은 용이하지 않으며 주로 reactive ion plating, ion beam deposition, 기술선진국의 경우 PACVD, BARE, r.f. sputtering, PLD 등에 의한 cBN합성 연구결과가 보고된 바 있다.

따라서 현재 확립된 공정과 합성모델이 정착되지 않은 단계이나 다이아몬드의 연구개발 배경에 비추어 볼때 곧 실용화가 확실시 되므로 KIMM에서는 이에 대비하여 향후 선진국 수준이상의 기술력을 확보하기 위한 연구를 수행하고 있으며 현재까지의 결과를 요약하면 다음과 같다.

그림10은 300W, 750G조건으로 발생한 플라즈마에서 cBN 박막을 증착한 경우 기판에 인가한 rf bias의 변화에 따른 BN 박막의 FTIR 스펙트럼 결과이다. 그림에서 보듯이, 기판 bias가 없을 경우 hBN흡수밴드만 관찰되었으나, bias가 증가함에 따라 cBN과 hBN이 혼합된 상을 관찰할 수 있으며, -350V이상 bias를 인가할 경우 완전한 cBN 흡수밴드만 보이게된다. 또한 동일한 플라즈마 밀도 조건하에서 bias인가가 없었던 경우엔 4nm/min에 이르던 증착속도는 완전한 cBN 상이 확인되는 -350V 이상의 bias인가 조건하에선 2~2.5nm/min정도로 감소함을 관찰할 수 있었다.

그림 11은 동일 시편의 Auger 분석결과로서 문헌에 보고된 전형적인 cBN spectrum과 일치하며 박막내부의 과도한 잔류응력으로 인해 dS(E)/dE가 다소 낮은에너지 영역으로 이동되어 있음을 알 수 있다. Fig. 12는 [001] zone axis diffraction pattern으로서 Si모재의 회절에 의한 spot pattern과 cBN상의 회절로 부터 발생하는 ring pattern을 볼 수 있다. cBN의 ring pattern은 박막이 미세 다결정임을 나타내고 있으며 회절 pattern의 (111), (200) 및 (220) 면간거리는 격자상수 a=3.6158Å, space group #186인 zinc-blende 구조인

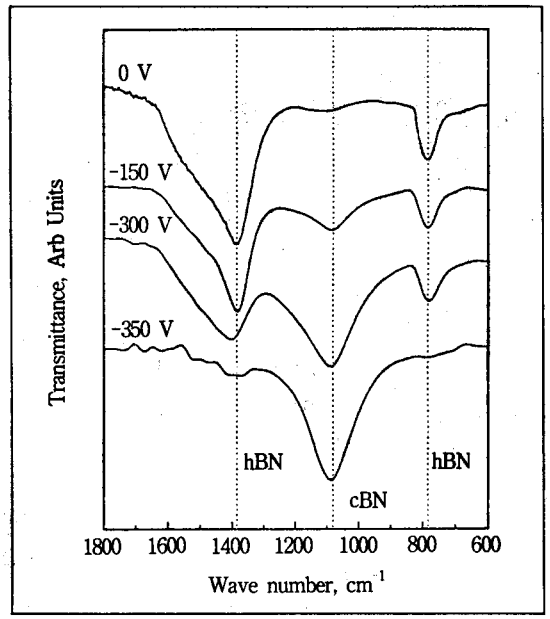

Fig.10 Variation of IR absorption band of BN films with substrate bias voltage

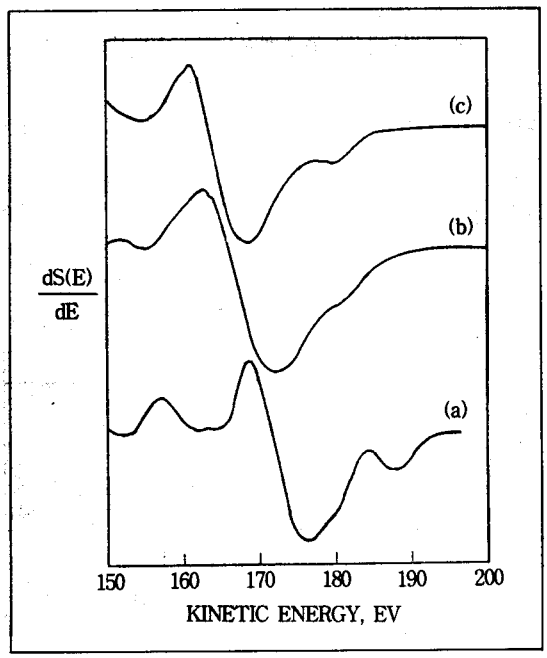

Fig.11 First derivate of KVV transition of boron in (a) hBN* and (b)*, (c)** cBN the KIMM'S results

* Data from G. Henke et al., 1990

** Data from the KIMM'S results

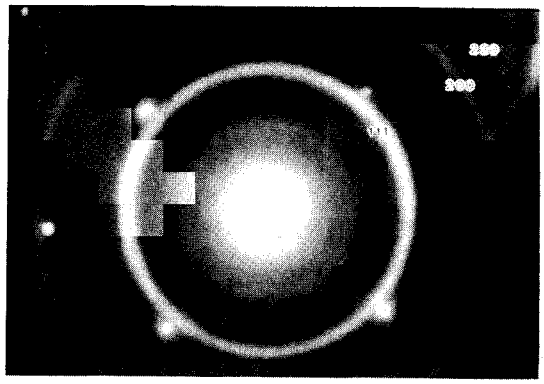

Fig.12 TEM diffraction pattern obtained from the cBN film grown at KIMM

cBN의 면간거리와 잘 일치한다. 또한 본 관찰 범위내에서는 hexagonal이나 amorphous상의 존재는 확인 할 수 없었다.

현재 까지의 결과를 토대로 cBN상의 결정성 조절과, 잔류응력제어를 통한 밀착성의 개선, cBN 박막의 인성 개선등이 계속적으로 연구되고 있으므로 실제 제품에의 응용화는 곧 가시화 될 수 있을 것으로 전망하고 있다. 아울러 cBN박막기술에 대한 국내외 기술 수준을 비교하면 다음과 같다.

기 술 분 야	선 진 국	한 국
코팅장치 기술 -설계기술 -제작기술	-실용화 및 응용 단계 -고성능 장치 기술 단계 (품질의 신뢰성이 높음)	-연구용 장치개발 단계 -중저급 성능 장치 기술단계
BN 박막재료기술 -BN 재료특성 이해도 -cBN 및 iBN의 경험도	-분석, 평가 완료 단계 -결정성 제어기술 및 관련 공정기술 확립	-연구초기 -cBN박막합성 성공 (물성고급화 단계)
BN 박막코팅기술 -공정변수 영향 -기판재료와의 적합성 -밀착력 향상기술	-응용단계 -이해, 실용화 단계 -연구, 이해단계	-이해, 연구단계 -연구초기 -연구초기
BN 박막응용기술 -hBN -cBN -Me/iBN	-실용화 단계 -응용, 실용화 전 단계 -연구, 응용 전단계	-전무/연구초기 -연구단계 -전무

cBN박막 합성 및 실용화 기술은 선진국에서도 실용화 전단계에 있으며, 현재 합성단계를 넘어 특성향상 및 실용화를 위한 연구가 활발히 진행중이므로 다이아몬드 박막의 연구개발 동향을 비교해 볼때 2000년대에는 지금의 개념보다 훨씬 우수한 성능을 가진 cBN코팅공구 및 기계부품에의 실용화가 예상된다. 또한 국내의 기상 합성장치 기술이나 연구인력의 수준으로 보아 국내 개발을 통한 선진국과의 기술경쟁이 가능하다고 사료된다.

현재 한국기계연구원 박막기술그룹에서 과학기술처의 선도기술 개발사업의 연구비 지원을 통하여 BN박막기술에 관한 핵심공정기술을 조속히 확보하고 기술선진국과 실용화 단계에의 대등한 경쟁 또는 선진입을 위한 끊임없는 노력을 기울이고 있다.

5. 맺 음 말

지금까지 독특한 기계적, 열적 특성을 가지고 있는 cBN의 특성 및 응용분야 그리고 cBN 박막 합성 연구현황을 살펴보았다. 고경도, 고온안정성, 높은 열전도율 및 다이아몬드와 달리 철계금속에 대해 열화학적으로 안정한 특성을 이용하여 정밀기계 요소부품의 가공용 공구로서 큰 기대를 모으고 있으며 실용화를 위한 연구개발이 활발히 진행되고 있다.

현재까지는 고온고압법으로 제조된 PCBN 연삭공구만이 실용화되어 우수한 기계가공성 및 경제성을 입증하고 있으나 TiN, TiC, AlN 등의 경질박막 코팅공구와 다이아몬드 또는 DLC 코팅공구의 개발 및 응용현황에 비추어 볼 때 2000년대에는 cBN 박막 코팅공구의 응용이 가능할 것으로 전망하고 있다.

아울러 선도기술개발과제로 진행되고 있는 초경질 BN박막합성에 관한 연구성과 및 앞으로의 연구계획에 대해서도 간단히 기술하였다. cBN 박막은 산업기술의 발전과 함께 필수적으로 요구되는 절삭공구, 금형 및 정밀 요소기계부품 등의 고

강도화, 고능률화에 부응하기 위한 새로운 박막재료로서 이외에도 반도체 광학, 유전박막으로의 응용도 함께 기대되고 있다.

참 고 문 헌

1. J.E. Field, ed., "The properties of diamond", Academic press, N.Y., 1979
2. N.V. Novikov and P.S. Kisly, Thin Solid Films 64, 205 (1979)
3. C. Weissmantel, K. Breuer, and B. Winde, Thin Solid Films 100, 383(1983)
4. S. Jäger, K. Bewilogua and C.P. Klages, Thin Solid Films 245, 50(1994)
5. T. Ikeda, Y. Kawate, Y. Hirai, J. Vac. Sci. Technol., A8 4(1990)
6. D.J. Kester, K.S. Ailey, et al, J. Vac. Sci. Technol., A 12(6)1994
7. 久保田芳宏, 電子材料, 5, 498(1984)
8. F. Verinaud, E. Weissmantel, et al, Thin Solid Films 209, 59(1992)
9. J. Smeets, V. Van Den. Bergh et. al., Thin solid Films, 228(1993) 272-275
10. A. Chayahara, H. Yokoyama, et al., Jpn. J. Appl. Phys., 26(9), L1435(1987)
11. M.J. Paisley, L.P. Bourget and R.F. Davis, Thib solid films, 235,(1993) 30-34
12. S.Y. Shapoval, V.T. Petrashov, et al., Appl. Phys. Lett., 57(18), 29(1990)
13. M. Nastssi and j. W. Mayer, Mat. Sci. Rep., 6, 1, 1991
14. D. J. Kester and R. Messier, J. Appl. Phys., 72, 504, 1992
15. P. Sigmund, in Sputtering by Particles Bombardment, edited by R. Behrisch vol. 1, p. 49
16. C. A. Davis, Thin Solid Films, 226, 30, 1993
17. D. R. Meckenzie and D. A. Miller, Thin Solid Films, 206, 198, 1991
18. D.G. Rickerby, P.N. Gibson, et al., Thin Solid Films, 209(1992) 155-160
19. M. Murakawa, S. Watanabe and S. Miyake, Mater. Sci. Eng., A140 (1991)753
20. W. Moller, et al., Surface Coat. Tech., 45 (1991) 73-81