

## BCl<sub>3</sub>-NH<sub>3</sub>-Ar계의 플라즈마화학증착공정을 이용한 질화붕소막의 합성

박범수 · 백영준 · 은광용

한국과학기술연구원 세라믹스연구부  
(1997년 1월 22일 접수)

### Synthesis of Boron-Nitride Film by Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition Using BCl<sub>3</sub>-NH<sub>3</sub>-Ar Mixed Gas

Beom-Soo Park, Young-Joon Baik and Kwang-Yong Eun

Division of Ceramics, Korea Institute of Science and Technology  
(Received January 22, 1997)

#### 요 약

100-500 KHz범위의 주파수전원을 인가하여 발생한 플라즈마를 이용하여 질화붕소(boron nitride)막의 합성시 육방정상(hexagonal phase)과 입방정상(cubic phase)의 생성거동을 관찰하였다. BCl<sub>3</sub>와 NH<sub>3</sub>를 붕소와 질소의 공급기체로 선택하였고 Ar과 수소를 carrier기체로 사용하였다. 합성변수로는 플라즈마전원의 전압, 기판의 bias, 합성압력, 기체의 조성, 기판의 온도이었는데, 합성된 박막은 FT-IR결과로부터 육방정과 입방정의 혼합상으로 나타났고, 각 상의 분율은 변수의 크기에 의존하였다. TEM분석결과 육방정으로부터 구성된 박막은 비정질상으로 이루어졌으며, 입방정과 육방정의 혼합상의 경우는 비정질기저상에 수십 nanometer크기의 입방정입자가 분산된 구조를 하고 있었다.

#### ABSTRACT

The effect of process parameter of plasma assisted chemical vapor deposition (PACVD) on the variation of the ratio between cubic boron nitride (c-BN) and hexagonal boron nitride (h-BN) in the film was investigated. The plasma was generated by electric power with the frequency between 100 and 500 KHz. BCl<sub>3</sub> and NH<sub>3</sub> were used as a boron and nitrogen source respectively and Ar and hydrogen were added as a carrier gas. Films were composed of h-BN and c-BN and its ratio varied with the magnitude of process parameters, voltage of the electric power, substrate bias voltage, reaction pressure, gas composition, substrate temperature. TEM observation showed that h-BN phase was amorphous while crystalline c-BN particle was imbedded in h-BN matrix in the case of c-BN and h-BN mixed film.

**Key words :** Boron nitride, BCl<sub>3</sub>-NH<sub>3</sub>, High frequency plasma assisted CVD

#### 1. 서 론

질화붕소는 원자번호가 작은 붕소와 질소로 이루어진 물질이다. 이들의 결정구조 크게 육방정과 입방정으로 나눌 수 있으며 탄소로 이루어진 흑연과 다이아몬드의 구조와 유사하다. 따라서 육방정질화붕소의 경우 흑연과 같이 판상으로 이루어지므로 윤활 특성이 우수하고 반면 전기적으로는 부도성을 지니고 있다. 입방정질화붕소의 경우 sp<sup>3</sup> 구조를 가지고 있어 등방적인 강한 공유결합을 하고 있다. 따라서 다이아몬드와 매우 유사한 물리적 특성을 지니고 있는데 높은 경도(5000 Kg/mm<sup>2</sup>)와 열전도도

(13W/cmK), 전기저항(10<sup>16</sup> ohm cm), n형 및 p형 반도체 등 우수한 물성을 보이고 있다.<sup>1)</sup> 또한 입방정질화붕소의 경우 다이아몬드에 비해 철계금속과의 반응성이 적어 철제공구용 박막으로 매우 적합하고, n형 doping이 되지 않는 다이아몬드와는 달리 양쪽 doping이 모두 가능하므로 고온반도체 및 발광재료로서의 응용가능성도 매우 높다.

입방정질화붕소는 자연계에는 존재하지 않는 인공적으로 합성된 재료<sup>2)</sup>이고, 또한 합성조건도 다이아몬드와 유사한 수GPa이상의 고압이 필요하므로 분말형태의 합성만이 가능하며 그 응용도 한정되어 있다. 따라서 다양한 응용을 위한 박막형태의 합성공정이 필요하다. 질화

붕소막의 합성은 1968년 hot wall CVD로 시작된<sup>3)</sup> 이래 여러방법에 의해 시도되고 있다. 크게 ion beam 증착 등 이온의 충돌에너지를 이용하는 물리적 증착법<sup>4)</sup>과 플라즈마 화학공정을 이용하는 화학증착법<sup>5)</sup>을 들 수 있는데, 완전한 입방정질화붕소막을 합성하려고 노력하고 있으나 아직 수분 등 분위기와 반응문제, 높은 잔류응력 및 낮은 접착강도의 문제, 그리고 micron meter 이상의 입자크기를 갖는 박막합성의 어려움 등 많은 문제를 가지고 있다. 이 중 화학증착법은 radio-frequency (RF) PACVD,<sup>6)</sup> microwave (MW) PACVD,<sup>7)</sup> electron cyclotron resonance (ECR) PACVD<sup>8)</sup> 및 arc-jet CVD<sup>9)</sup> 등 다양한 방법이 시도되고 있는데 이들방법의 큰 차이는 플라즈마를 형성시키는 전원의 주파수이다. 일반적으로 주파수에 따라 형성되는 플라즈마의 전자에너지분포나 밀도 등이 달라 박막합성시 주된 역할을 하는 입자들의 에너지 및 flux, 그리고 각입자들간의 화학반응이 달라지게 된다. 플라즈마 구성 원소인 이온과 전자의 거동의 주파수의 변화에 따라 발생하는 차이에 의해 플라즈마의 분류가 가능한데 전자 및 이온이 플라즈마내에서 전기장에 대한 이동이 가능한 직류의 경우와 이온의 이동도가 주파수변화에 따라 이동할 만큼 충분치 못하여 전자만의 이동이 가능한 RF의 경우<sup>10)</sup> 그리고 주파수에 비해 이온과 전자의 이동도가 작아 이동의 정도를 예상하기 힘든 microwave를 들 수 있다.

플라즈마화학증착법에 있어 다양한 전원을 시도하고 있는 이유는 바로 입방정질화붕소의 합성을 결정하는 물리적 또는 화학적 조건이 플라즈마의 특성에 밀접한 관련이 있기 때문이다. 그러나 아직 여러 시도에도 불구하고 어떤 주파수의 전원을 사용한 플라즈마가 입방정질화붕소를 합성하는데 적합한가에 대한 결론은 내려져 있지 못한 상태이다. 본 연구에서는 아직까지 시도되지 않은 조건인 전기장의 부호변화에 따라 이온과 전자의 이동이 모두 가능한 전원을 사용하여 질화붕소막의 합성거동을 관찰하려 하였다. 이러한 목적으로는 직류전원의 경우가 가장 이상적이나 합성된 질화붕소막이 부도체이므로 사용할 수 없어 본 연구에서는 수백 kHz대의 주파수를 사용하였고 이때의 합성변수에 따른 질화붕소막의 합성거동을 관찰하였다.

## 2. 실험방법

BN막의 합성거동을 파악하기 위하여 본 실험에서는 주파수를 100 KHz에서 500 KHz까지 변화시킬 수 있는 1kW high frequency (HF) 전원과 기판 표면에 가해지는 bias를 조절하기 위하여 2 kW의 직류전원을 사용하였다. BN막을 합성하기 위한 기판으로는 (100) 방향의

Si wafer를 3 cm×3 cm의 크기로 절단하여 사용하였다. 기판지지대에 올려놓은 Si wafer는 30분 동안 H<sub>2</sub>와 Ar분위기하에서 기판 표면을 건식세척하여 표면에 형성되어 있는 산화막을 제거한 후에 BN막을 합성시켰다. 이때 Si기판의 건식세척 조건은 0.25 torr의 압력, 100 kHz, 600 V의 HF와 -600 V의 DC bias이었고, 수소는 100 sccm, Ar은 10 sccm 공급하였다. 산화막이 제거된 Si wafer를 기판으로 사용하여 BN막을 합성하였다. 원료 가스로 BCl<sub>3</sub>와 NH<sub>3</sub>를 1-5 sccm 사이에서 변화시켰고, 나머지기체는 수소와 Ar을 일정조정으로 사용하였다. 합성에 사용한 압력은 0.25-1 torr였으며, 기판의 온도는 상온에서 800°C까지 변화시켰다.

합성중 optical emission spectrometer (OES, 프랑스 Sofie사)를 이용하여 플라즈마 내에 존재하는 가스활성종의 합성조건에 따른 변화를 관찰하였다. OES system의 분해능은 0.14 nm이다. BN막의 합성 후,  $\alpha$ -step (Tencor사 제품)을 이용하여 막의 두께를 측정하였으며, Auger Electron Spectroscopy (AES)를 이용하여 막 내부에 존재하는 B와 N의 조성비를 구하였다. 이때 AES의 가속전압은 BN막의 charging을 최소화하기 위하여 1 keV을 사용하였다. 또한 X-ray Diffractometer (XRD, Philips사 제품)와 FT-IR(Mettson사 제품)을 이용하여 BN막의 상종류를 분석하였으며, Transmission Electron Microscopy (TEM)를 이용하여 막의 미세구조를 관찰하였다.

## 3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 본 연구에 사용된 플라즈마에서 얻어지는 전

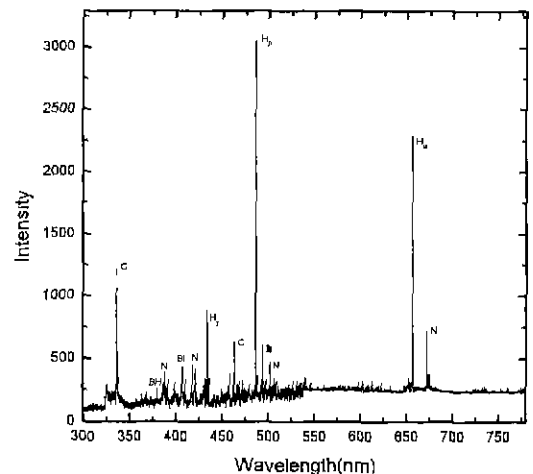


Fig. 1. Optical emission spectrum of BCl<sub>3</sub>-NH<sub>3</sub>-Ar plasma

형적인 optical emission spectrum이다. 수소는 분해되어 원자상 수소형태를 취하며 H<sub>α</sub>, H<sub>β</sub>, H<sub>γ</sub> peak을 나타낼 수 있다. 질소원자의 emission peak도 보이고 있으며 붕소원자의 peak 및 BH peak도 관찰되고 있다. 따라서 본 플라즈마에 의해 붕소, 질소, 수소의 분해가 용이하게 되고 있음을 알 수 있다. 이러한 조건하에서 플라즈마의 특성과 관련된 전원의 전기적 조건 및 이온의 가속조건 등의 물리적 변화와 기체의 조성 등의 화학적 변화에 대한 합성거동의 변화에 대해 살펴보았다.

플라즈마를 발생시키는 전원의 특성에 따른 영향을 보면 다음과 같다. Fig. 2는 HF전원의 전압변화에 따른 BN막의 합성양상을 FT-IR 측정결과로 비교하여 본 것이다. 이때 합성압력은 0.25 torr, BCl<sub>3</sub> 1 sccm, NH<sub>3</sub> 4 sccm 흘려 주었으며, 기판은 가열하지 않았고 HF의 주

파수는 200 kHz, 기판의 Bias는 -200 V이었다. HF가 300 V인 경우(Fig. (c)), c-BN의 형성보다는 h-BN의 형성이 용이하고 막 내부에는 B-N (760, 1070, 1380 cm<sup>-1</sup>) 결합만이 존재하는 것이 아니라 H가 B와 결합한 BxHy 복합결합의 B-H band (850-950, 1300-1550, 1750-1900 cm<sup>-1</sup>)<sup>11)</sup>도 나타나고 있다. Fig. (b)는 HF의 전압이 500 V인 경우로, c-BN과 h-BN 형성의 정도가 비슷하며 아직까지 B-H band가 존재하는 것을 알 수 있다. Fig. (a)는 HF의 전압을 700 V로 올린 경우로, h-BN만이 형성되고 있다. 또한 300 V나 500 V에서 관찰되었던 B-H 결합은 없어지고 B-N결합만이 존재한다. Fig. 3은 HF 전원의 주파수에 따른 BN막의 합성거동을 FT-IR 측정결과로 비교하여 본 것이다. 이때 합성압력은 0.25 torr이었고, BCl<sub>3</sub> 1 sccm, NH<sub>3</sub> 4 sccm을 흘려

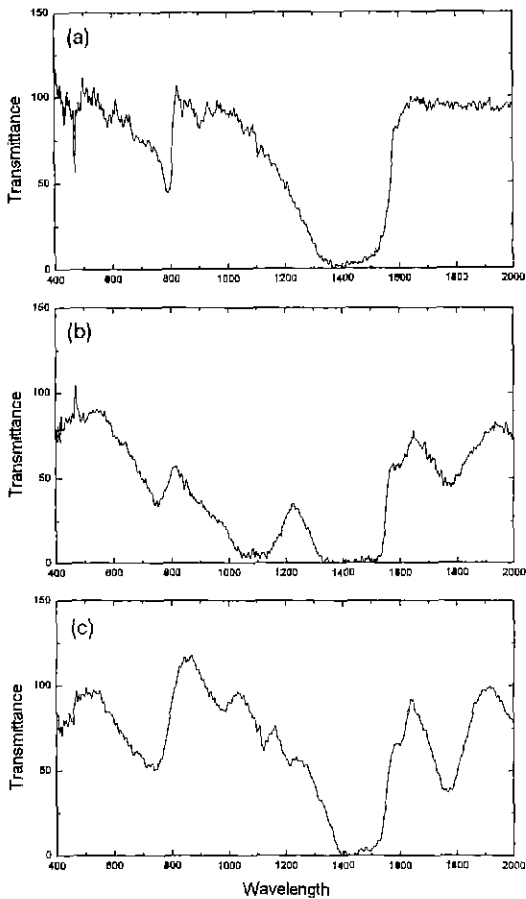


Fig. 2. FT-IR spectra of BN film deposited under the following condition: (a) 700 V (b) 500 V (c) 300 V of high frequency generator, bias voltage of -200 V, 0.25 torr, 1sccm BCl<sub>3</sub>, 4 sccm NH<sub>3</sub>, 100 sccm H<sub>2</sub>

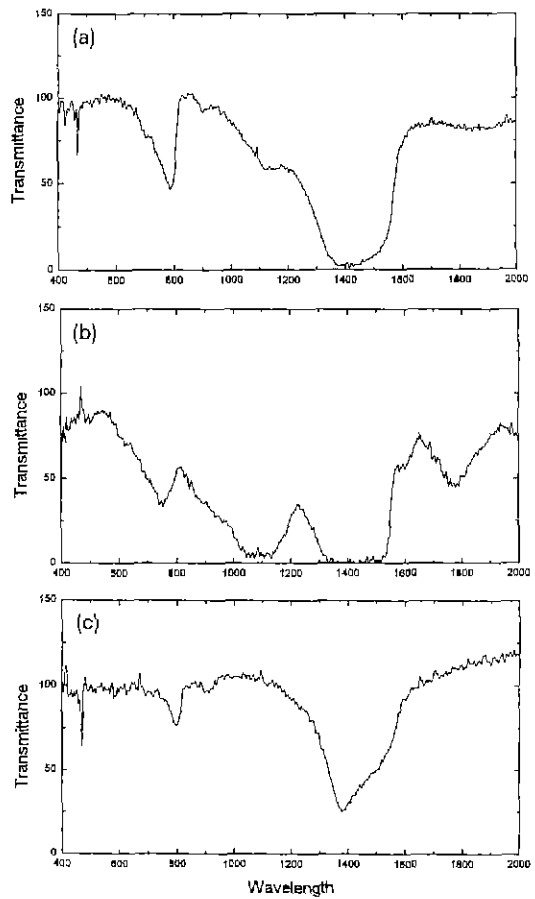
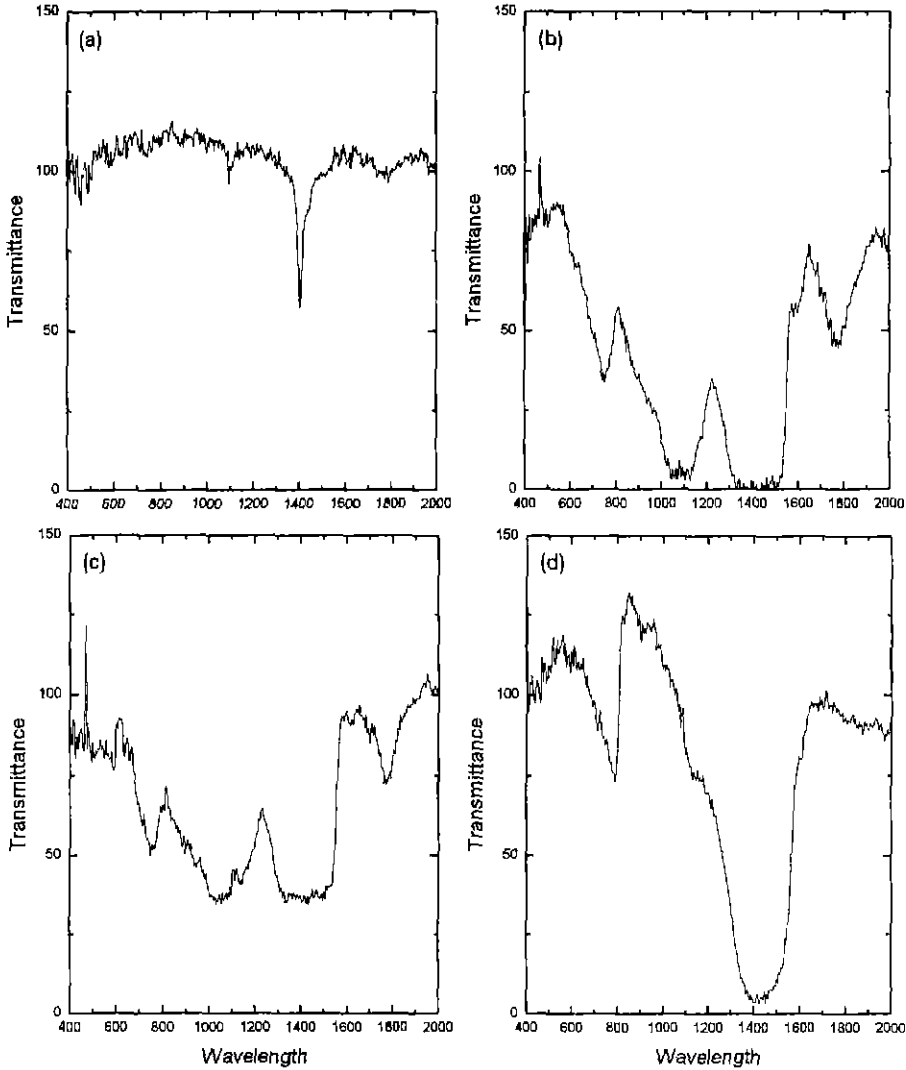


Fig. 3. FT-IR spectra of BN film deposited under the following condition: (a) 450 KHz (b) 200 KHz (c) 100 KHz and 500 V of high frequency generator, bias voltage of -200 V, 0.25 torr, 1 sccm BCl<sub>3</sub>, 4 sccm NH<sub>3</sub>, 100 sccm H<sub>2</sub>



**Fig. 4.** FT-IR spectra of BN film deposited under the following condition: bias voltage of (a) -60 V (b) -200 V (c) -400 V (d) -600 V 200 KHz and 500 V of high frequency generator, 0.25 torr, 1 sccm  $\text{BCl}_3$ , 4 sccm  $\text{NH}_3$ , 100 sccm  $\text{H}_2$

주었으며, 기판은 가열하지 않았고 HF의 전압은 500 V, 기판의 bias는 -200 V이었다. 주파수가 100 kHz 경우에는 h-BN만이 형성되었으며, 주파수를 200 kHz로 한 경우에는 Fig. (b)와 같이 c-BN이 형성된 것을 알 수 있다. 다시 주파수를 450 kHz로 변화시킨 경우에는 c-BN이 형성되나 h-BN에 비하여 그 양이 작은 것을 알 수 있다.

주파수변화에 따른 합성거동의 차이는 매우 흥미로운 결과이다. 기판의 bias를 외부의 직류전원을 사용하여 인가하였고 또한 합성압력이 일정하므로 증착시 기판에 충돌하는 이온의 에너지는 일정하다고 가정할 수 있다. 따

라서 합성거동에 차이를 주는 것은 주파수변화에 따른 플라즈마를 구성하고 있는 전자나 이온의 농도차이거나 플라즈마내에서의 기체화학반응차이에 기인할 것이다. 일반적으로 본 연구에 사용된 주파수에서 전자와 이온이 모두 전기장변화에 쉽게 따라 움직일 수 있는 조건이라 예상되고 있다.<sup>10)</sup> 이러한 조건에서는 기판에 self bias가 인가되지 않아야 한다. 그러나 실제로 기판의 전압을 측정하여 본 결과 self bias가 인가되고 있음을 확인하였다. 예로 0.5 torr에서 400 V의 HV를 기판에 인가하였을 때 self bias는 주파수가 100 kHz에서 500 kHz로 변함에 따라 -20 V에서 -110 V로 증가하였다. 이러한 사

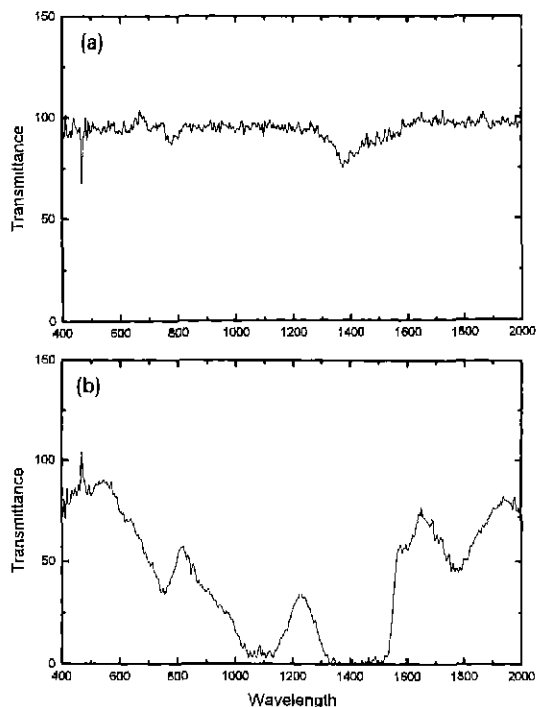


Fig. 5. FT-IR spectra of BN film deposited under the following condition: (a) 0.5 torr (b) 0.25 torr 200 KHz and 500 of high frequency generator, bias voltage of -200 V, 1 sccm BCl<sub>3</sub>, 4sccm NH<sub>3</sub>, 100 sccm H<sub>2</sub>

실은 이온의 이동이 파형변화에 민감하게 반응하지 못한 다는 것을 의미하고 본 연구에서 사용한 주파수범위가 파형변화에 따른 이온의 이동이 가능한 경계범위에 해당하는 것으로 판단된다. 따라서 플라즈마내의 주파수변화에 따라 전자나 이온의 에너지분포의 변화도 심할 것으로 예상되는데 이러한 변화에 의해 Fig. 3과 같은 합성거동의 차이가 발생하는 것으로 생각된다.

Fig. 4는 기판의 bias 변화에 따른 BN막의 FT-IR 변화이다. 합성조건은 BCl<sub>3</sub> 1 sccm, NH<sub>3</sub> 4 sccm, 압력 0.25 torr, 200 kHz, 500 V HF와 -200 V DC bias를 걸어 주었으며 기판은 가열하지 않았다. Self bias만 걸리는 경우에는 h-BN만이 합성되다가 bias를 -200 V까지 높여주면 c-BN의 형성이 용이해진다. -200 V이상의 더욱 강한 bias의 걸어주면 c-BN의 형성은 오히려 억제되고 h-BN의 형성이 용이해지는 것을 관찰할 수 있다. 이러한 결과는 c-BN과 h-BN이 합성되는 bias의 절대값은 다르나 전체적인 경향은 이전의 결과와 유사함을 알 수 있다.<sup>6)</sup>

Fig. 5는 합성압력의 변화에 따른 BN막의 합성양상을 FT-IR로 분석한 결과이다. 합성조건은 BCl<sub>3</sub> 1 sccm, NH<sub>3</sub> 4 sccm, H<sub>2</sub> 100 sccm, 200 kHz, 500 V의 HF와 -

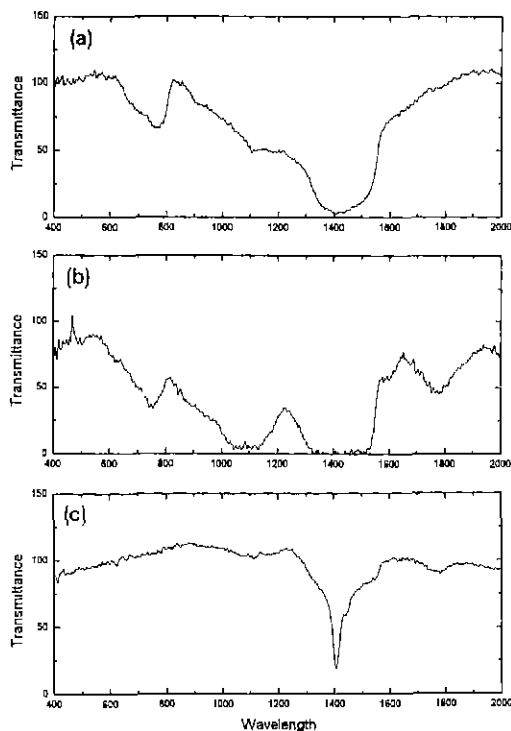
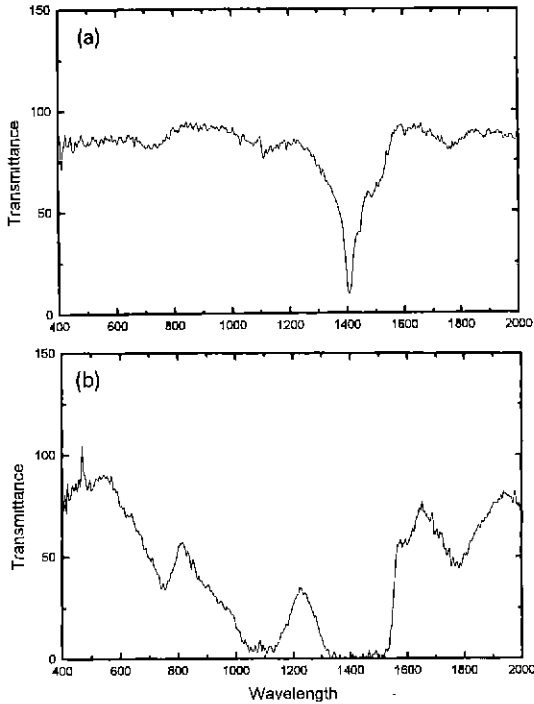


Fig. 6. FT-IR spectra of BN film deposited under the following condition: (a) 1 sccm (b) 4 sccm (c) 9 sccm NH<sub>3</sub>, 1 sccm BCl<sub>3</sub>, 100 sccm H<sub>2</sub>, 200 KHz and 500 V of high frequency generator, bias voltage of -200 V, 0.25 torr

200 V의 DC bias를 걸어 주었으며 기판은 가열하지 않았다. 합성압력이 증가함에 따라 c-BN의 형성은 어려워지는 것을 알 수 있다. 이와 같은 현상은 합성압력이 증가함에 따라 이온의 충돌횟수가 증가하여 운동에너지가 감소하기 때문으로 c-BN의 합성에 적합한 조건에서 벗어났기 때문으로 여겨진다. 따라서 합성압력이 높을 경우 c-BN 합성에 필요한 bias의 크기를 더욱 증가시켜야 할 것이다.

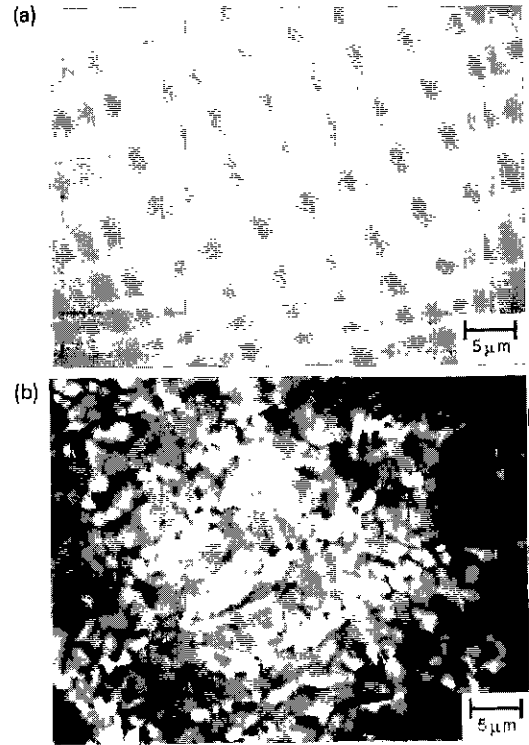
일반적으로 c-BN의 합성이 잘 이루어지기 위해서는 이유는 명확하지 않으나 기체내의 질소함량이 붕소에 비해 높아야 된다고 알려져 있다.<sup>12)</sup> Fig. 6은 BCl<sub>3</sub>의 유량을 1 sccm에 고정하고 NH<sub>3</sub> 가스의 유량을 1, 4, 9 sccm 흘려주었을 경우 BN막의 합성거동을 FT-IR로 관찰한 결과이다. BCl<sub>3</sub>/NH<sub>3</sub>가 1/1인 경우 c-BN의 형성이 관찰되었으며 BCl<sub>3</sub>/NH<sub>3</sub>가 1/4인 경우 c-BN/h-BN이 1/1까지 증가하고 있다. BCl<sub>3</sub>/NH<sub>3</sub>가 1/9로 더욱 증가하는 경우 c-BN의 형성은 다시 억제되고 h-BN과 B-H 결합만이 나타난다. 따라서 BCl<sub>3</sub>/NH<sub>3</sub>가 1/4까지는 c-BN 형성이 용이해지다가 BCl<sub>3</sub>/NH<sub>3</sub>가 1/4을 넘는 경우 c-



**Fig. 7.** FT-IR spectra of BN film deposited under the following condition: (a) without  $H_2$  (b) with 100 sccm  $H_2$  200 KHz abd 500 V of high frequency generator, bias voltage of -200 V, 0.25 torr, 1sccm  $BCl_3$ , 4 sccm  $NH_3$

BN함량이 다시 줄어들고 있다.

다이아몬드의 기상합성에 있어 수소는 성장시 다이아몬드표면의 격자구조를 다이아몬드구조로 유지하게 하는 역할을 하여 준다. 원자상수소의 존재가 다이아몬드의 합성에 필수불가결하다는 것은 잘 알려진 사실이다.<sup>13)</sup> c-BN 합성의 경우에도 표면의 격자구조가 항상 알맞게 형성되어야 하므로 수소에 의한 유사한 효과가 있는지를 확인하였다. Fig. 7은 BN막 합성에 미치는  $H_2$ 의 영향을 알아보기 위하여  $H_2$ 를 공급한 경우와 공급하지 않은 경우의 BN막의 합성양상을 FT-IR로 관찰한 결과이다. 이때 원료가스 공급량은  $BCl_3$  1 sccm,  $NH_3$  4 sccm 이었고, 합성압력은 0.25 torr 그리고 200 kHz, 500 V HF와 -200 V DC bias를 걸어 주었다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 수소가 존재하지 않는 경우, c-BN의 합성이 이루어지지 않고 있으나,  $H_2$ 를 첨가함으로써 c-BN의 형성이 용이해지는 것을 알 수 있다. 이와 같은 현상은 다른 연구자들의 실험 결과와도 일치한다. Mueno<sup>14)</sup> 등은  $H_2$ 활성종이 다이아몬드 기상합성의 경우와 동일하게 h-BN과 c-BN을 etching하나 c-BN보다는 h-BN의 etching 효과가 큰 것으로 보고하고 BN막 내부에 존재



**Fig. 8.** Surface morphology of BN film: (a) h-BN film (b) h-BN and c-BN mixed film

하는 c-BN결합은 etching시키지 않고 h-BN결합구조만을 깨트림으로써 h-BN의 형성을 억제시키는 것으로 설명하고 있다.

Fig. 8은 FT-IR측정시 c-BN peak이 검출되지 않는 BN막과 검출되는 BN막의 표면 형상을 SEM으로 관찰한 그림이다. c-BN peak이 검출되지 않는 BN막의 경우에는 Fig. (a)와 같이 매우 평탄하여 SEM상으로 아무런 상을 얻을 수 없는 반면 c-BN peak이 검출되는 BN막의 경우 Fig. (b)와 같이 작은 알갱이들이 모여 있는 형상을 하고 있다. 이러한 차이는 뒤에 제시한 TEM 결과에서 보듯 h-BN상만 존재하는 경우에는 막이 비정질구조를 가지고 있기 때문으로 판단된다.

합성조건에 따른 BN막의 합성양상을 조사한 후 FT-IR 분석 결과를 토대로 c-BN 상이 존재하는 시편과 c-BN상이 없는 것으로 측정된 BN막을 선택하여 TEM을 이용한 분석을 하였다.

Fig. 9는 FT-IR분석결과 c-BN상이 존재하는 막의 TEM이미지이며, Fig. (b)는 c-BN상이 존재하지 않는 막의 TEM image이다. c-BN상이 존재하지 않는 박막은 비정질상으로 구성되어 있다. 반면 c-BN상이 존재하는 박막은 h-BN이 기지상으로 깔려 있는 가운데 입자

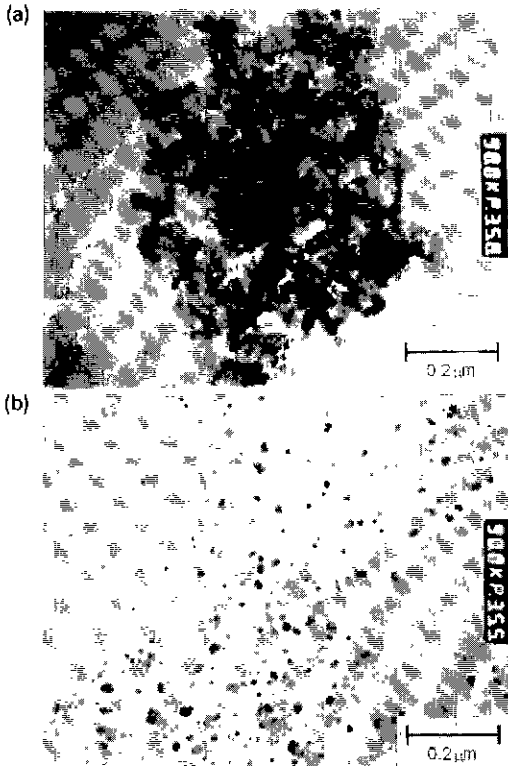


Fig. 9. TEM image of the BN film showing surface morphology shown in Fig. 8: (a) h-BN film (b) h-BN and c-BN mixed film

회절점이 관찰되었다. 회절선과 함께 뚜렷한 회절점이 나타났다는 것은 상당히 큰 결정도 함께 포함되어 있다는 것을 보여준다. 회절선과 회절점은 c-BN의 구조와 일치하는 것을 알 수 있다. 즉 비정질기지상에 존재하는 입자들은 c-BN임을 알 수 있다.

#### 4. 결 론

HF-DC-PACVD방법에 의한 c-BN합성시, 합성조건에 따른 c-BN합성양상을 관찰하였다. 조사한 합성변수는 주파수, 합성압력, 기체의 조성, 기관 bias, 플라즈마 형성고주파전력의 크기, 합성온도 등이었다. 이들 모두 BN막합성시 막을 구성하는 상의 종류(c-BN, h-BN) 및 분률에 영향을 주는 것으로 관찰되었다. 합성된 막의 c-BN의 분률은 일반적으로 합성압력이 낮아수록 합성온도가 낮아수록 증가하였으며 나머지변수의 경우는 적절한 중간영역에서 c-BN의 구성비가 증가하였다. TEM관찰결과 합성된 BN막은 주로 amorphous물질이 기지상으로 c-BN이 island형태로 혼합되어 있는 형상으로 관찰되었는데 h-BN의 FT-IR peak은 amorphous상으로부터 측정된 것으로 판단된다. 막 내부에 존재하는 B/N비를 AES로 구하여 본 결과 B의 양은 N의 양보다 3배 이상 많은 것으로 관찰되었는데 이는 비정질상의 조성과 결정질상의 조성이 서로 다르고, 주로 비정질상의 B양이 많음에 기인하는 것으로 예상된다.

#### 감사의 글

본 연구는 1996년 과학기술처 기관고유사업의 지원으로 수행되었습니다.

#### REFERENCES

1. M. Yoder, Diamond Properties and Applications, in Diamond Films and Coatings, ed. by R. F. Davis, Noyes Publications, New Jersey, USA, p1 (1992)
2. R. H. Wentrof, "Cubic Form of Boron Nitride," *J. Chem. Phys.*, **26** (1957) 956
3. M.J.Rand and J.Roberts, "Preparation and Properties of Thin Film Boron Nitride," *J. Electrochem. Soc.*, **115**(4), 423-429 (1968)
4. M.Satou and F.Fujimoto, "Formation of Cubic Boron Nitride Films by Boron Evaporation and Nitrogen Ion Beam Bombardment," *Jpn. J Appl. Phys.*, **22**(3) L 171-L172 (1983)
5. S.Moyojima, Y Tamura and K.Sugiyama, "Low Temperature Deposition of Hexagonal BN Films by Chemical Vapor Deposition," *Thin Solid Films*, **88**, 269-274 (1982)

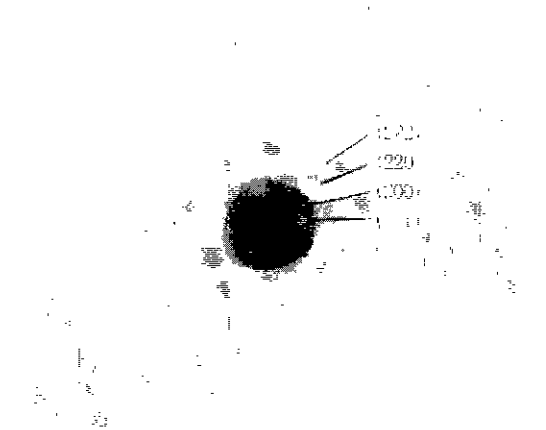


Fig. 10. Electron diffraction pattern of h-BN and c-BN mixed film, shown in Fig. 9 (b)

가 구형입자형태로 형성되어 있는 것을 알 수 있다. 이와 같은 island의 조직을 알아보기 위하여 전자 회절 패턴을 관찰하였다. Fig. 10은 Fig. 9의 (a)에 존재하는 작은 입자들의 전자회절패턴을 나타낸 것이다. 회절선과

6. T.Ichiki, T.Momose, T.Yoshida, "Effects of the Substrate Bias on the Formation of Cubic Boron Nitride by Inductively Coupled Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition," *J. Appl. Phys.*, **75**(3), 1330-1334 (1994)
7. H.Saiato, W.A.Yarbrough, "Preparation and Characterization of Nanocrystalline Cubic Boron Nitride by Microwave Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition," *Appl. Phys. Lett.*, **58**(20), 2228-2230 (1991)
8. M.Okamoto, Y.Utsumi and Y.Osaka, "Formation of Cubic Boron Nitride Films on Diamond by Plasma CVD Technique," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **29**(6), L1004-L1006 (1990)
9. H.Saitoh, H.Morino and Y.Ichinose, "Deposition Rate of Boron Nitride Films using Plasma Jet Technique," *Jpn. J. Appl. Phys., part 2*, **B12**(11B), L1684-L1687 (1993)
10. S.Sivaram, Chemical Vapor Deposition, Van Nostrand Reinhold, ITP Inc, N.Y., p150
11. N.B.Colthup, L.H.Daly and E.Wiberly, Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy, Academic Press, Inc., USA, p454 (1990)
12. K.Nakamura, "Preparation and Properties of Boron Nitride Films by Metal Organic Chemical Vapor Deposition," *J. Electrochem. Soc.*, **133**(6), 1120-1123 (1986)
13. P.E.Pehrsson, F.G.Celii and J.E.Butler, "Chemical Mechanisms of Diamond CVD," in Diamond Films and Coatings, ed by R.F.Davis, Noyes Publications, USA, p68 (1993)
14. M.Mieno, T.Yoshida, "Preparation of Cubic Boron Nitride Films by RF Sputtering," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **29**, L1175-L1177 (1990)