

질소 이온주입법에 의한 BN박막의 계면구조 개선 및 밀착력 향상

변응선 · 이성훈 · 이상로 · 이구현 · 한승희* · 이응직** · 윤재홍***

한국기계연구원 표면기술연구부, 한국과학기술연구원
*소재특성평가센터, **(주)선익, ***창원대학교 재료공학과
(1999년 3월 3일 접수)

Modification and adhesion improvement of BN interfacial layers by Post-N⁺ implantation

E. Byon, S.H. Lee, S.R. Lee, K.H. Lee, S.H. Han*, E.J. Lee** and J.H. Youn***

Surface Engin. Dept. Korea Institute of Machinery and Materials, 66 Sangnam-dong, Changwon, 641-010, Korea

*Advanced Analysis Center, Korea Institute of Science and Technology, Cheongryang, Seoul, 130-650, Korea

**Sunik Co. Ltd, Keumjung-dong, Kungpo, 435-050, Korea

***Material Engin. Dept. Changwon Univ., Sarim-dong, Changwon, 641-773, Korea

(Received March 3, 1999)

요 약 - ME-ARE법에 의해 합성된 c-BN 박막의 초기성장층 및 이의 계면구조를 개선하고 밀착력을 향상 시키고자 후처리로서 질소이온을 주입(PSII-N⁺)하였다. 이온 주입량이 c-BN 박막의 미세구조, 계면구조에 미치는 영향에 대하여 조사하였으며 이와 함께 박막의 경도 및 박리특성에 미치는 효과를 고찰하였다. 질소이온 주입시 약 5.0×10^{15} atoms/cm² 이상의 주입량에서부터 IR스펙트럼의 변화가 보이기 시작하였으며 5.0×10^{16} atoms/cm² 이상의 주입량 이상에서부터 급격한 c-BN → h-BN 상전환이 일어났다. HRTEM관찰 결과, 이온주입에 의해 sp² 결합을 하고 있는 취약한 초기성장층의 결정구조 개선을 확인할 수 있었으며 이온주입된 박막의 경도 및 박리거동을 비교하여 이온주입 및 주입량에 따른 경도 및 박리 상관관계를 설명하였다.

Abstract - The post ion implantation has been applied to modify early-grown BN layer and improve the adhesion of the BN films. The effect of ion implantation doses on microstructure and interlayer was investigated by FTIR and HRTEM. And the hardness and delamination life time of N⁺-implanted BN films were measured. With increasing the ion dose up to 5.0×10^{15} atoms/cm², the change of IR spectrum is observed. At 5.0×10^{16} atoms/cm², a drastic transition of cubic phase into hexagonal phase is detected. The change of microstructure of early-grown layers by ion implantation is confirmed using HRTEM. Both microhardness and delamination life time of BN films increase with ion dose. The modification model of early-grown BN layers is briefly discussed based on the displacement per atom and excess boron in the BN film induced by ion irradiation.

1. 서 론

BN은 천연에는 존재하지 않는 인공재료로서 특히 섬 아연광형 질화붕소인 c-BN은 다이아몬드 다음가는 고경도, 높은 열전도도를 가지고 있을 뿐만 아니라 다이아몬드와는 달리 철계금속에 대해 화학적으로 매우 안정하기 때문에 다이아몬드의 응용이 제한되고 있는 철강제품의 가공공구, 내마모 코팅재료로서 주목받고 있는 차세대 박막재료이다[1].

따라서 최근 c-BN박막 합성에 관한 많은 연구결과들이 보고되었는데, 이들로부터 성장하는 박막 표면에 입사하는 이온에너지 및 유량이 c-BN 합성에 중요한 인자이며[2] 합성된 박막은 sp²결합층(h-BN)과 sp³결합층(c-BN)이 혼재되어 있는 독특한 미세구조를 가지고 성장함이 밝혀졌다[3]. Inagawa 등[4]은 이온빔을 이용하여 c-BN 박막을 스퍼터링을 하며 IR분석하였으며 그 결과 sp³결합 층이 형성되기 이전에 sp²결합층이 먼저 형성됨을 확인하였으며, McKenzie 등[5]은 이온플레이팅법에

의해 증착한 BN 박막을 EELS를 이용하여 분석한 결과 계면근처에 sp² 결합층이 형성되나 그 위쪽의 박막에서는 sp³결합층이 형성됨을 보고한 바 있다. 이후 Kester 등[6]은 FTIR과 HRTEM을 이용하여 각각 다른 세층이 존재함을 밝혔는데 모재와의 계면 부근에 약 20Å 두께의 비정질 BN(a-BN)층이 존재하였고 그 다음이 강한 방향성을 가진 약 20~50Å의 graphitic BN층이, 이후 다결정의 c-BN층이 존재하였다.

여기에서 주목할 것은 초기 성장층인 graphitic BN층으로서, sp³결합을 하고 있는 c-BN 층에 비해 상대적으로 약한 sp²결합을 하고 있기 때문에 c-BN박막의 박리 및 낮은 밀착력의 원인으로서 절삭공구등의 응용에 커다란 장애가 되고 있다[7]. 따라서 이와 같은 취약한 sp² 결합층을 제거 또는 보완하여 tribology 특성을 향상시키기 위해 Murakawa 등[8-9]은 질소와 탄소 이온주입을 시도하였으며 그 결과 inherent h-BN 층을 효과적으로 비정질-BN층으로 변화시킬 수 있었다고 보고하였다. 그러나 이온주입에 따른 박막의 미세구조 및 계면구조 등에 대한 상세한 언급은 없었다.

본 연구에서는 합성된 c-BN박막의 초기성장층 및 이의 계면구조를 개선함과 동시에 밀착력을 향상시키고자 후처리로서 질소이온을 c-BN/h-BN/a-BN/Si 박막에 주입하여 주입된 이온의 dose가 박막의 미세구조, 계면구조에 미치는 영향에 대하여 조사하였으며 동시에 박막의 정도 및 박리특성에 미치는 효과를 비교·고찰하였다.

2. 실험방법

c-BN 박막은 ME-ARE법[10-11]을 이용하여 Si (100) 기판위에 합성하였으며 30~90%의 c-BN 함량을 갖도록 공정인자를 조절하였다. 상세한 실험조건은 표 1에 요

Table 1. Experimental conditions for BN film deposition

Parameter	Range
Working pressure (torr)	3~5 × 10 ⁻⁴
Ar/N ₂ gas flow ratio	0~15
Substrate bias voltage (-V)	0~250
Plasma discharge current (A)	5~15
Substrate temperature (°C)	500
Electron beam power (kW)	1.8~2.0
Distance between source and substrate (mm)	400
Magnetic field strength (G)	45~50
Boron source	Metal boron (99.5%)

약하였다. 증착된 박막의 두께는 약 1000Å 범위였으며 TEM분석결과 약 150Å 두께의 초기 성장층이 형성된 다음 c-BN층이 형성됨을 알 수 있었다.

질소 이온주입은 PSII(plasma source ion implantation)법을 이용하여 수행하였으며, 먼저 다양한 이온주입 조건에 따른 질소이온 농도분포와 주입깊이를 예측하고 최적의 이온주입 조건을 결정하기 위하여 Dynamic Monte Carlo 프로그램인 TAMIX(Transport And MIXing from ion irradiation)[12-15]를 이용하여 시뮬레이션을 수행하였다. 이때 박막은 Si (100) 모재상에 150~200 Å 두께의 h-BN/a-BN층과 800 Å의 c-BN층으로 구성되어 있으며 입사이온(N⁺)은 90°로 입사한다고 가정하고 C-dynamic mode하에서 계산을 수행하였다. 계산은 먼저 입사이온의 에너지를 10~100 keV로 순차적으로 변화시키며 질소이온의 주입량이 1 × 10¹⁵~3 × 10¹⁷ atoms/cm²인 범위에서 주입된 질소이온의 농도분포를 계산하였으며 주입된 이온이 모재 또는 박막과 화합물을 형성하지 않는 경우만을 고려하였다. Fig. 1에 나타난 TAMIX 시뮬레이션 계산결과를 바탕으로 주입된 이온농도 분포가 약 800~1000 Å 깊이에서 형성되는 50 kV의 주입에너지를 결정하였으며 이 에너지에서 각각 주입량을 1 × 10¹⁶~1 × 10¹⁷atoms/cm²범위가 되도록 100 kV급 negative high voltage pulse generator가 장착된 PSII 장치를 이용하여 상온에서 이온주입을 행하였다.

FTIR과 HRTEM을 이용하여 이온 주입전후의 상변화 및 미세조직 변화를 관찰하였으며 주입조건에 따른 미세경도 및 박리시간 등을 측정, 비교·분석하였다. 미세경도 측정은 다른 역학시험법에 비해 간편용이하고 국부 미소영역의 물성평가에 유리한 장점을 가지고 있으

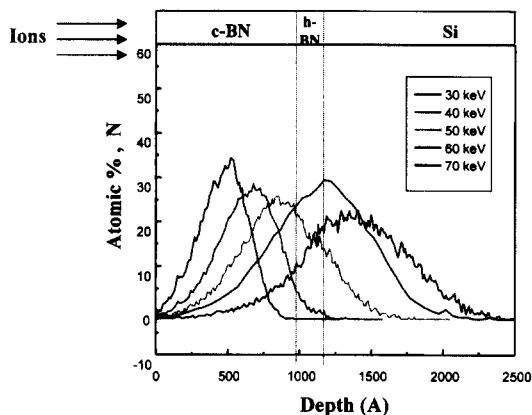


Fig. 1. TAMIX simulation of PSII-N⁺ on c-BN/h-BN/Si.

나 본 실험의 경우 약 1000 Å 정도의 미소박막만을 압입하여야 하므로 초미소경도기(MZT-4, Akashi사)를 이용하여 0.05 g의 하중을 인가하며 측정하였으며 이 하중범위에서는 압흔의 측정이 불가능하므로 압입하중-변위곡선을 구하여 이로부터 경도를 환산하였다. 그리고 박막의 박리유무는 대기중에 시편을 노출시킨 후 일정한 간격으로 육안 관찰하여 결정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. c-BN박막의 합성

Fig. 2는 ME-ARE법에 의해 제조된 박막의 전형적인 FTIR 관찰결과를 나타낸 것이다. sp^2 -BN, 즉 h-BN은 $1380\sim 1400\text{ cm}^{-1}$, $780\sim 800\text{ cm}^{-1}$ 에서 각각 B-N 내면신축진동(in-plane: stretching vibration), B-N-B 외면굽힘진동(out-of-plane: bending vibration)에 기인되는 흡수밴드를 나타내며, sp^3 결합의 c-BN의 경우 TO(transversal optical)모드에 의해 $1050\sim 1100\text{ cm}^{-1}$ 에서의 특성 흡수밴드를 가지므로 쉽게 합성된 박막의 결정성을 파악할 수 있게 된다. 또한 각 흡수피크의 세기(흡광도, A)는 Beer-Lambert의 법칙에 따라 시료농도 및 시료의 두께에 비례하므로 얻어진 IR결과를 정량분석에 응용할 수 있다. 즉, 합성된 BN 박막내에 존재하는 c-BN상의 함유율은

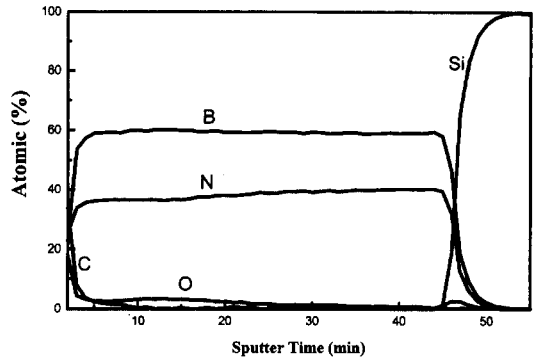


Fig. 3. AES depth concentration profiles of BN films.

sp^2 -BN의 상대흡수강도 I_{h-BN} 과 c-BN의 상대흡수강도 I_{c-BN} 을 이용하여 아래 식에 의해 계산하였다[16-17].

$$X_{c-BN} = \frac{I_{c-BN}}{(I_{h-BN} + I_{c-BN})} \quad (1)$$

Fig. 2(a)에 나타낸 IR 스펙트럼의 경우 위의 [1]식을 이용하여 계산한 결과 약 60%의 c-BN함량을 그리고 Fig. 2(b)의 경우 약 90%의 c-BN 함량을 보였다. 합성된 박막중 (a) 시편의 Auger depth profile 결과를 Fig. 3에 나타내었는데 박막표면층에 미량의 탄소와 산소가 검출되었으며 박막내부에서는 미량의 산소를 제외한 기타의 불순물은 관찰되지 않았다. 이 미량의 산소는 보론 증발 원인 금속보론으로부터 유입된 것으로 판단되며 최대 3.4% 까지 함유되어 있었다.

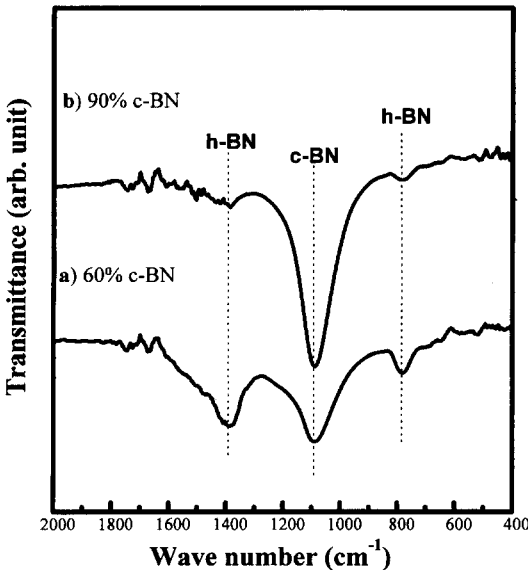


Fig. 2. FTIR spectra of c-BN films deposited at different conditions. (a) bias 135V, discharge current 10A, (b) bias 135V discharge current 15A.

3.2. 질소이온주입

TAMIX 시뮬레이션 결과로부터 이온주입에너지를 50 kV로 일정하게 고정하고 질소이온의 주입량을 $1 \times 10^{15} \sim 1 \times 10^{17}\text{ atoms/cm}^2$ 으로 변화시키며 이온주입을 행한 뒤 관찰한 FTIR 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 질소이온 주입량 $2 \times 10^{16}\text{ atoms/cm}^2$ 이상에서부터 IR스펙트럼의 변화가 보이기 시작하였으며 $5.0 \times 10^{16}\text{ atoms/cm}^2$ 이상의 주입량 이상에서부터 급격한 c-BN \rightarrow h-BN 상전환이 일어났다. 이온주입에 의해 초기성장층 또는 박막내에 존재하는 graphitic BN층의 상변화를 좀더 명확히 관찰하기 위하여 30% c-BN 함량을 가진 시편을 제조하였으며 여기에 위와 동일하게 질소이온을 주입한 후 FT-IR관찰하여 Fig. 5에 나타내었다. 앞의 경우와 마찬가지로 $1.0 \times 10^{15}\text{ atoms/cm}^2$ 이상으로 주입량을 증가함에 따라 1380 cm^{-1} 의 h-BN 흡수밴드가 점차 줄어들며 동시에

broadening이 일어남을 볼 수 있다. 이온주입량이 5.0×10^{15} atoms/cm² 이상에서는 h-BN의 흡수밴드는 현저히 줄어들고 broadening도 매우 많이 일어나나 이와 반대로 980 cm⁻¹의 c-BN 흡수밴드는 위치, 크기 모두에서 커다란 변화를 일으키지 않았다. 이는 5.0×10^{13} atoms/cm² 정도의 낮은 주입량에서부터 IR 스펙트럼의 변화를 보였으며 2.0×10^{15} atoms/cm² 이상에서 급격한 cubic-hexagonal 전이를 보인 Ulmann 등[18]의 결과와는 상이한 결과이나 Ulmann 등은 Xe 이온을 2.3 MeV의 에너지로 주입하여 얻은 결과이므로 본 논문의 결과와 다소 상이할 수 있다. 따라서 본 실험에서는 초기성장층의 미세구조를 변화시키기 위한 적절한 이온주입량은 5.0×10^{15} atoms/cm²~ 2.0×10^{16} atoms/cm² 범위를 알 수 있다.

3.3. 이온주입에 의한 미세구조 변화

Fig. 4와 Fig. 5로부터 이온주입에 의해 BN 박막의 결정성 및 미세조직의 변화가 일어남을 알 수 있는데 이온주입과정에서 높은 에너지로 가속된 입사이온은 Fig. 1과 같이 탄성 및 비탄성 충돌로 인해 에너지를 잃으면서 수십~수천Å 정도의 깊이에 분포하게 된다. 따라서 이온주입이 BN박막의 미세구조에 미치는 영향을 확인하기 위하여 이온주입 전후의 시편을 고해상도 투과전자현미경을 이용하여 관찰하였으며 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다.

Fig. 6(a)는 이온주입하지 않은 c-BN 박막의 고해상도

투과전자현미경 관찰사진으로서 130~150 Å 두께의 초기성장층은 크게 두 영역으로 구성된 계면구조를 보이고 있다. Si 기판에 인접한 첫 번째 영역은 매우 무질서한 구조를 가지고 있으며 작은 크기의 격자이미지 영역이 혼재되어 있고 약 100 Å의 두께를 가진 두 번째 영역은 계면에 수직인 방향으로 격자이미지가 나열되어 있으며 첫 번째 영역과 두 번째 영역사이의 계면은 매우 불규칙하였다. 각각의 영역에 대해 FFT(Fast Fourier Transformation)을 통해 회절이미지를 얻었으며 이로부터 첫 번째 영역은 비정질(a-BN) 층이며 계면에 평행한 격자이미지 영역은 (002) h-BN층임을 알 수 있었다. 그리고 상부층은 (111) c-BN 결정이 무질서하게 배열된 미세 다결정으로 구성되어 있었다.

이와 같은 박막합성시 필연적으로 도입되는 초기성장층을 개선하기 위하여 본 실험에서는 후처리로서 질소 이온주입을 행하였으며 Fig. 6(b)는 이의 고해상도 투과전자현미경 관찰사진이다. 이온주입 후의 시편의 계면구조는 이온주입 전과 매우 다른 양상을 보였는데 먼저 비정질층에서 관찰되던 계면과 평행하게 배열된 작은 격자이미지 영역은 계면과 수직인 이미지로 변화하였는데 이는 이온주입에 의해 비정질 층이 다른 상으로 변화하였을 가능성을 보여주는 결과이다. 또한 h-BN 영역에서도 Si 계면과 수직인 방향으로의 강한 방향성을 보이

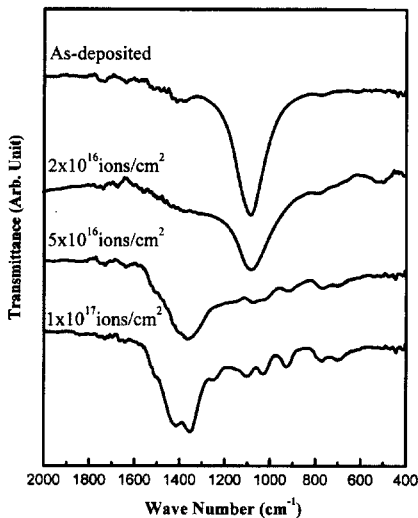


Fig. 4. FT-IR spectra of a BN film as deposited and N⁺-implanted at various ion doses.

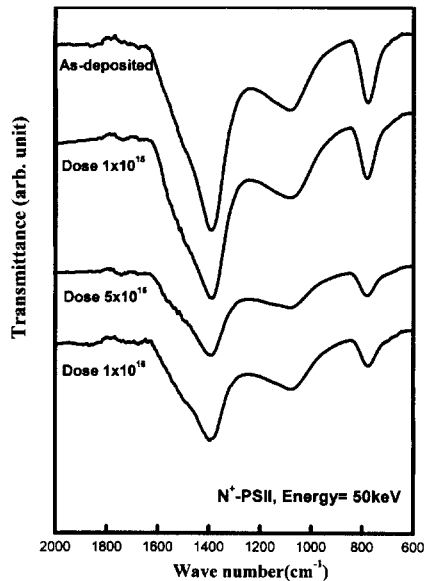
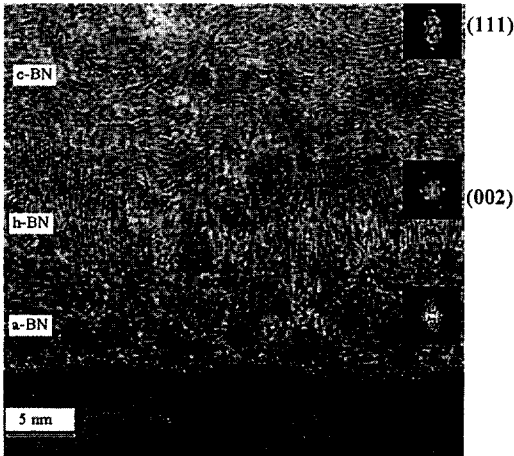
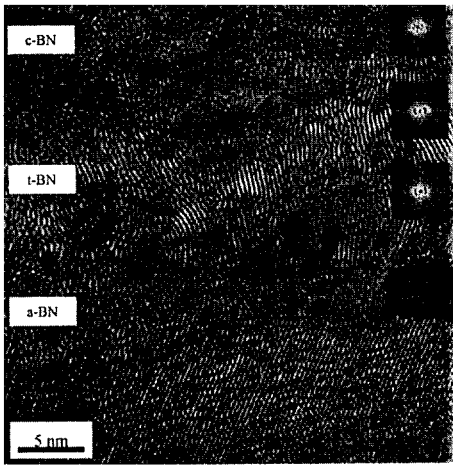


Fig. 5. Variation of c-BN spectra of FTIR by N⁺ implantation at different doses.



(a)



(b)

Fig. 6. HRTEM crosssectional micrographs of c-BN films before and after ion implantation at 50 kV.

며 잘 배열된 평행 이미지영역이 매우 불규칙한 배열로 변화 하였고 부분 부분 콘트라스트의 차이를 보임과 동시에 다수의 방향성이 서로 다른 도메인들이 생긴 것으로 보아 이온주입에 의해 sp^2 결합을 하고 있는 취약한 h-BN층의 비정질화 또는 t-BN(turbostratic BN)으로의 상변화가 일어났음을 유추할 수 있다. 이와 같은 미세구조 변화는 Fig. 6에 삽입된 고해상도 이미지의 FFT분석을 통해 확인하였다. 여기에서 t-BN은 육방정 basal 면 내에서의 2차원적인 규칙성은 유지되나 이들 면의 c축 방향 적층이 c축에 대하여 무질서하게 회전한 결정구조를 가지고 있는 BN으로서 박막형태의 BN에서 가장 흔

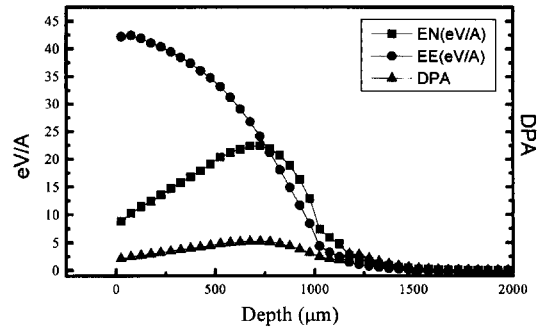


Fig. 7. Nuclear and electronic energy deposition and damage distribution of PSII-N⁺ at 50 keV.

히 관찰되는 결정구조 형태이다.

이와 같은 미세구조 변화는 이온조사시 초기성장층에 입사된 고에너지의 이온이 소재 원자와 탄성충돌을 일으키며 에너지를 잃는 과정에서 원자이동을 일으켰음을 암시하는 것으로서, 이 과정에 의해 주입된 원자는 에너지를 잃고 일정각도로 산란되며 동시에 기판원자는 자신의 격자위치에서 이탈하게 된다. 충돌로 인해 처음에 이탈된 원자는 다른 격자원자들을 이탈시킬 수 있고 이러한 연쇄적인 충돌과정 의해 초기 성장층내의 결정구조의 변화를 일으키게 된다. Fig. 7은 c-BN/h-BN/a-BN/Si 층에 50 keV의 에너지로 주입량 2×10^{16} atoms/cm²로 주입시의 TAMIX 계산결과로서 약 800~1000 Å 범위에서는 입사이온의 원자충돌에 의한 에너지 손실[EN, $(dE/dx)_n = 20.6 \sim 16.3$ eV/Å]이 전자충돌에 기인된 에너지 손실[EE, $(dE/dx)_e = 18.0 \sim 8.4$ eV/Å] 보다 지배적이며 이에 의해 유발된 DPA(displacements per atom)는 원자당 약 3~5 Å 정도였다. 이때 육방정 결정구조의 basal 면내에서의 원자결합력이 층간 결합력에 비해 매우 크기 때문에 이온조사된 결정구조의 변화는 basal 면이 아니라 c축을 중심으로 불규칙 회전 또는 불규칙 적층순서를 갖도록 변화하게 될것이다. 따라서 Fig. 6과 같은 미세구조의 변화가 가능하다고 판단된다.

3.4. 이온주입에 의한 BN 박막의 경도, 박리 및 안정성 향상

Fig. 8은 60% 및 90% c-BN 함유량을 갖는 BN박막의 질소이온주입 전과 후(주입량 $5 \times 10^{15} \sim 2 \times 10^{16}$ atoms/cm²)의 경도측정 결과로서 이온주입하지 않은 60% c-BN 시편의 경우 경도는 약 1,800~3,800 범위였으며 c-BN 함유량이 90%로 증가함에 따라 박막의 경도는 H,

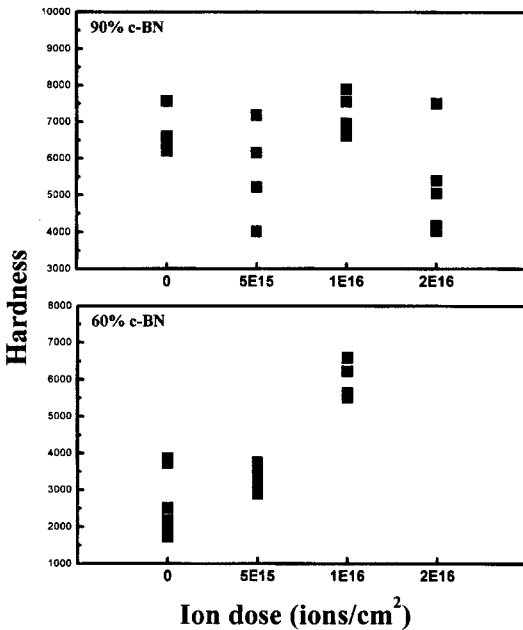


Fig. 8. Micro-hardness of BN films as a function of c-BN content and ion dose.

6,200~7,200 범위였다. 이는 bulk c-BN의 경도(4,700~8,600)에 상응하는 값이므로 매우 높은 경도를 가진 고순도의 c-BN박막성이 이루어졌음을 알 수 있다.

60% c-BN 박막의 경우 이온주입량이 5×10^{15} atoms/cm² 정도로 낮을 경우 박막의 경도는 거의 변화하지 않았으나 이온주입량이 1×10^{16} atoms/cm²으로 증가함에 따라 약 5,510~6,590으로 급격한 경도 증가를 보였다. 이는 앞의 3.3절의 고해상도 투과전자현미경 관찰결과로부터 유추할 수 있듯이 박막내에 존재하는 non-cubic BN층이 주입원자와 연쇄적인 충돌과정에 의해 기판원자가 원자 자신의 격자위치로부터 이탈되어 비정질화 또는 t-BN상으로의 결정구조 변화가 일어났기 때문에 박막전체의 경도가 증가한 것으로 설명할 수 있다. 경도값은 압입하중에 대한 저항으로서 압입하중을 박막에 인가시, 경질/연질의 이중박막의 경우 측정된 경도값은 두 층의 탄소성 특성이 모두 포함된 복합경도값을 나타내게 된다. 따라서 하부의 연질 박막층이 이온주입 등의 물리적 수단으로 인해 강화된다면 이 경질/연질 박막의 복합경도값은 증가하게 된다. 이 경우 연질층의 강화정도가 미약하거나 두께가 작을 경우 복합경도의 상승효과가 그다지 크지 않을 수 있다. 본 실험에서는 이온주입량이 5×10^{15} atoms/cm² 정도로 낮을 경우와 90% c-

BN 박막의 경우(즉, 연질층의 두께가 매우 적을 경우) 이온주입에 의해 커다란 경도변화를 보이지 않았는데 이는 위와 같은 가정을 뒷받침하는 결과라 판단된다.

질소이온주입은 c-BN 박막의 박리 및 안정성에도 영향을 미쳤는데, 이온주입하지 않은 시편과 50 keV 에너지에서 주입량 $5 \times 10^{15} \sim 2 \times 10^{16}$ atoms/cm²으로 변화시켜 가며 주입한 시편을 각각 대기중에 노출시킨 후 일정시간 간격으로 표면을 육안관찰한 결과 이온주입하지 않은 시편은 약 4~5일 후에, 주입량 5×10^{15} atoms/cm²인 경우는 약 6~7일 후에 완전히 박막의 박리가 일어났으나 1×10^{16} atoms/cm² 이상의 주입량으로 이온주입한 시편은 관찰기간인 30일 동안 박리가 관찰되지 않았다. BN박막이 대기중에서 자연박리하는 것은 응력 및 습도에 의한 영향으로 Cardinale[19] 등은 보론의 수화반응과 산화반응에 의한 박리기구를 제안한 바 있다. 이들은 수분이 표면 결함을 통해 BN/Si 계면으로 침투하여 위의 반응이 진행한다고 설명하였다. 따라서 박막의 미세구조나 잔류응력은 이 반응의 중요한 인자가 되는데 이는 수분을 쉽게 통과시키는 미세구조와 높은 잔류응력은 확산을 촉진시키는 결과를 가져오기 때문이다.

본 실험에서는 질소 주입량이 5×10^{16} atoms/cm² 이상인 경우는 박리가 관찰되지 않았는데 이온주입에 의한 물질이동에 의해 미세 다결정 c-BN 박막의 입계가 변형되고 또한 기판원자와의 비탄성 충돌에 의해 에너지가 손실된 입사이온이 침입형 또는 치환형 자리에 위치하여 증가된 응력이 수분의 확산을 억제하기 때문이라고 설명할 수 있다. 그러나 Cardinale 등의 수분에 의한 박리기구는 계면에서 일어나는 반응에 기초하여 c-BN 층내에서의 반응 가능성을 설명하지 않았으며, 현재 상업적으로 많이 사용되고 있는 HPHT c-BN 등이 수용액 중에서 위와 같은 수화 및 산화반응을 일으키지 않는 사실을 뒷받침하지 못하였다.

만일 BN 박막 형성시 화학양론조성을 약간 벗어나 boron-rich 박막이 형성되어 있다면 화합물을 형성하지 못한 이 여분의 보론은 수분과 쉽게 반응하여 붕산을 형성, 박막의 박리가 진행될 것이다. 그러나 이온주입시 기판원자와 탄성충돌이 아닌 전자의 여기에 의한 에너지 손실과정을 통해서 기판원자는 여기와 이온화를 겪게 되고 입사된 이온과 화합물을 형성할 가능성이 있다. Takano[20] 등은 이온주입이 비평형 프로세스이지만 질소와 기판원자 사이의 chemical reactivity 즉 열역학적 인자가 질화물 형성에 큰 영향을 미쳐서 화합물이 안정

할수록 화합물형성이 증가한다고 설명하였다. 따라서 증착과정에 도입된 여분의 미결합 보론이 안정한 BN 화합물형성으로 인해 박리역제 및 대기중 안정성이 크게 향상된 것으로 판단된다. 하지만 본 실험범위에서는 박막내의 여분의 보론의 존재와 이온주입에 의한 화합물형성에 관한 직접적인 실험결과를 얻지는 못하였다. 이에 대한 분석학적인 연구가 필요할 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 질소이온 주입량이 c-BN 박막의 초기 성장층인 c-BN/h-BN/a-BN 박막층의 미세구조, 계면구조에 미치는 영향에 대하여 조사하였으며 이와 함께 박막의 경도 및 박리특성에 미치는 효과를 고찰하였다. 합성된 박막은 30~90%의 cubic상을 함유하고 있었으며 미량의 산소를 제외하고는 불순물이 없는 양질의 c-BN 박막임을 확인하였다. 질소이온 주입시 약 5.0×10^{15} atoms/cm² 이상의 주입량에서부터 IR스펙트럼의 커다란 변화가 보이기 시작하였으며 5.0×10^{16} atoms/cm² 이상의 주입량 이상에서부터 급격한 c-BN → h-BN 상전환이 일어났다. 또한 HRTEM을 이용 계면 구조를 관찰한 결과 이온주입에 의해 sp² 결합을 하고 있는 취약한 h-BN 층의 비정질화 또는 t-BN으로의 상변화가 일어났으며 이는 입사이온과 기판원자사이의 연쇄적 탄성충돌에 의해 야기된 결정구조 및 조직변화에 기인한다고 판단된다. 또한 이온주입된 박막의 경도 및 박리거동을 비교해 보면 1.0×10^{16} atoms/cm² 이상의 질소이온주입시 경도 증가가 관찰되었으며 이는 경질/연질박막의 복합경도 개념에서 이온주입에 의한 결정구조 변화 등으로 연질층이 강화되어 복합경도값의 상승을 가져왔다고 설명할 수 있다. 또한 BN박막의 박리는 이온주입에 의해 현저히 향상되었는데 이는 기존의 Cardinale 등이 제안한 BN의 수화 및 산화기구보다는 증착시 혼입된 과잉의 보론에 기인된다고 생각되며 입사된 질소이온과 기판원자사이의 열역학적 관계로부터 BN화합물을 형성함으로써 박막이 안정화 된다고 제안하였다.

감사의 글

본 연구는 한국과학기술평가원의 선도기술개발사업 연구비 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사를 드립니다.

참고문헌

- [1] M. Okamoto, Y. Yokoyama, and Y. Osaka, *Jpn. J. Appl. Phys.* **29**, 930 (1990).
- [2] D. J. Kester, K. S. Ailey, D. J. Lichtenwalner, and R. F. Davis, *J. Vac. Sci. Technol. A* **12**, 3074 (1994).
- [3] S. Watanabe and M. Murakawa, *Surf. Coat. Technol.* **43/44**, 137 (1990).
- [4] S. Watanabe, S. Miyake, W. Zhou, Y. Ikuhara, T. Suzuki, and M. Murakawa, *Appl. Phys. Lett.* **66**, 1478 (1995).
- [5] D. R. McKenzie, D. J. H. Cockayne, D. A. Muller, M. Murakawa, S. Miyake, S. Watanabe, P. Fallon, *J. Appl. Phys.* **70**, 3007 (1991).
- [6] D. J. Kester, K. S. Ailey, and R. F. Davis, *J. Mater. Res.* **8**, 1213 (1993).
- [7] M. Murakawa, S. Watanabe, S. Miyake, *Diamond Films and Technology* **5**, 353 (1995).
- [8] M. Murakawa, S. Watanabe, and S. Miyake, *Applications of Diamond Films and Related Materials : Third Int. Conf* (1995).
- [9] S. Watanabe, S. Miyake, M. Murakawa, *Diamond Films and Technology* **7**, 139 (1997).
- [10] S. R. Lee, E. S. Byon, Y. W. Seo, *ACTA Metallurgica SINICA* **9**, 485 (1996).
- [11] S. H. Lee, E. S. Byon, K. H. Lee, S. R. Lee, J. H. Youn, C. Sung, *Proceeding of The 4th Asia-Pacific Interfinish Congress*, 259 (1998).
- [12] S. H. Han, G. L. Kulcinski, J. R. Conrad, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research* **B45**, 701 (1990).
- [13] A. M. Redsten, K. Sridaran, F. J. Worzala, J. R. Conrad, *J. of Mater Processing Technol* **30**, 253 (1992).
- [14] J. R. Conrad, R. A. Dodd, F. J. Worzala, X. Qiu, *Surface and Coating Technology* **36**, 927 (1988).
- [15] J. R. Conrad, R. A. Dodd, S. H. Han, M. Madapura, J. Scheuer, K. Sridharan, F. J. Worzala, *J. Vac. Sci. Technol.* **A8**, 3146 (1990).
- [16] H. Yokoyama, M. Momose and Y. Osaka, *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1* **30**, 344 (1991).
- [17] A. Weber, U. Bringmann, R. Nikulski, and C.-P. Klages, *Surface and Coating Technology* **60**, 493 (1993).
- [18] J. Ulmann, J. E. E. Baglin and A. J. Kellock, *J. of Applied. Phys.* **83**, 2980 (1998).
- [19] G. F. Cardinale, P. B. Mirkarimi, K. F. McCarty, E. J. Klaus, D. L. Medlin, W. M. Clift, D. G. Howitt, *Thin Solid Films* **253**, 130 (1994).
- [20] I. Takano, S. Isobe, T. A. Sasaki and Y. Baba, *Appl. Surf. Sci.* **37**, 25 (1989).