

후 열처리에 의한 cubic-BN 상과 hexagonal-BN 상 혼합 막의 안정성 향상

박영준 · 최제형* · 이정용* · 백영준

한국과학기술연구원 박막기술연구센터

*한국과학기술원 재료공학과

(1999년 12월 10일 접수)

Stabilization of cubic-BN/hexagonal-BN Mixed Films by Post-Annealing

Young-Joon Park, Jae-Hyung Choi,* Jeong Yong Lee,* and Young-Joon Baik

Thin Film Technology Research Center, KIST, P.O. Box 131, Cheongryang, Seoul 130-650, Korea

*Department of Material Science and Engineering, KAIST, 373-1 Gu-Sung Dong,

Yusong-Gu, Daejeon 305-701, Korea

(Received December 10, 1999)

요 약 - 이온빔보조증착법을 이용하여 c-BN(70%)/h-BN(30%) 혼합막을 합성하였으며, 이를 후속 열처리로 안정화 시켰다. 보론은 e-beam evaporator로, 질소는 end-hall type 이온 건으로 공급하였으며, 기판에는 -400과 -500V의 DC 바이어스를 각각 인가하였고, 700°C로 가열하였다. 보론의 기화속도는 1.2 Å/sec였고, 질소이온의 에너지는 약 100 eV였다. 막 합성 후 같은 진공에서 후속열처리를 700°C 및 800°C에서 1시간동안 각각 행하였다. 후속열처리를 하지 않은 경우에는 공기 중에 노출된 직후에 막이 기판에서 박리된 반면, 800°C에서 후속 열처리를 한 경우에는 안정하였다. 후속 열처리에 의하여 막 전체의 응력은 4.9 GPa에서 3.4 GPa로 감소하였으나, c-BN 상의 응력은 변화하지 않았다. 이러한 결과는 c-BN 상의 응력 해소를 주요 안정화 기구로 보고한 기존의 결과와 다른 것으로, 후속 열처리 동안에, 비정질이나 결합이 많은 h-BN 상의 구조적, 화학적 relaxation에 의하여 막의 안정화가 진행될 수 있음을 의미한다. c-BN 상의 분율이 작은 혼합막의 경우 비 c-BN 상의 안정화가 막 전체의 안정화에 매우 중요할 것으로 판단된다.

Abstract - BN films composed of c-BN(70%) and h-BN(30%) phases have been synthesized by the ion beam assisted deposition (IBAD) process and stabilized by post-annealing. Boron was e-beam evaporated at 1.2 Å/sec and nitrogen was ionized and accelerated at about 100 eV by the end-hall type ion gun. Substrates were negatively biased by DC 400 and 500 V, respectively, and heated at 700°C. Synthesized BN films were *in-situ* post-annealed at 700 or 800°C, respectively, for 1 hr without breaking vacuum. BN films without post-annealing were peeled off from substrates immediately when they were exposed to the air while those with post-annealing at 800°C were stabilized. Post annealing reduced the film stress from 4.9 GPa to 3.4 GPa, but no considerable stress release in the c-BN phase was observed, contrary to previous reports that the stress relaxation in the c-BN phase is the main mechanism for the stabilization. Structural and chemical relaxation of non c-BN phase is supposed to be responsible for the film stress reduction and, in turn, stabilization, especially when the c-BN content of the film is not high.

1. 서 론

박막 형태로 합성된 cubic-BN(c-BN) 상은 대기 중에서 매우 불안정하여 합성 직후 대기 중에서 곧 기판으로부터 이탈된다. 이러한 불안정성은 막 중에 존재하는 매우 큰 압축응력이 원인인 것으로 알려져 있는데

수 GPa에서 수십 GPa까지의 응력이 보고되고 있다 [1-5]. 이 압축응력은 합성 중에 c-BN 상 합성을 위하여 인가하는 큰 에너지의 이온충돌에 의하여 발생하여, 막 내의 균열 및 접착문제를 야기하여 막의 수명 및 최대 두께를 제한한다. 이러한 응력을 줄이기 위하여 여러 가지 연구가 진행되고 있는데, 합성조건을 변화시키는

방법과 c-BN 막을 합성 후에 처리하는 방법 등이 있다. 합성 후 처리하는 방법으로는 합성 후 고온 열처리와 ion implantation이 대표적이다. 그 중 합성 후 열처리 방법은 합성 직후 *in-situ*로, 복잡한 부가 장비 없이, 기판의 온도를 상승시킴으로 행할 수 있고 그 효과가 탁월한 것으로 보고되어서 앞으로의 응용 가능성이 매우 크다.

후 처리에 의한 BN 막의 안정화와 함께 많은 연구에서 막에 존재하는 c-BN 상의 응력 해소가 관찰되어서 이것이 안정화의 중요한 기구로 인정되어 왔다 [4-7]. 합성된 BN 막에는 c-BN 상 이외에도 계면의 hexagonal-BN(h-BN) 상 및 c-BN 입자 간 존재할 수 있는 입계 및 기지 상 등이 존재할 수 있기 때문에 전체 막의 응력이 c-BN 상 내의 응력을 의미하지는 않는다. 전체 막의 응력은 기판곡률 [6]이나 cantilever technique [7] 등과 같이 전체 막의 성질을 측정하여 구한다. 김 등은 [6] 기판곡률 측정을 통하여, 후속 열처리에 의하여 막의 응력이 4-8 GPa에서 약 1 GPa로 감소함을 관찰하였고, Cardinale 등은 [7] cantilever technique을 이용하여 c-BN 상이 합성된 막의 응력이 c-BN 상의 함량에 따라 0.5 GPa에서 5.5 GPa까지 변함을 측정하였다.

반면, 막 중에 존재하는 c-BN 상만의 응력은, XRD로 측정되는 c-BN 결정의 면간거리나 [5], c-BN 상에 해당하는 Infra-red(IR) 피크의 위치로부터 계산할 수 있다 [4, 8]. XRD 회절을 이용하여 Donner 등은 [5] 후속 열처리에 의하여 c-BN 결정의 응력이 4.2 GPa에서 1.4 GPa로 감소함을 보고하였다. IR 피크와 c-BN 상의 응력의 관계는 Sanjurjo 등 [8]에 의하여 제안되었다. Sanjurjo 등은 c-BN 결정을 가압할 수 있는 챔버에 장입한 후 압력을 가하면서 IR 피크의 이동을 측정하여, c-BN 상에 존재하는 응력과 IR 피크와의 관계에 대한 아래의 식을 보고하였다.

$$v = v_0 + 3.39 \frac{\text{cm}^{-1}}{\text{GPa}} \sigma_{\text{comp}} \quad (1)$$

여기서 σ_{comp} 는 c-BN 상에 존재하는 압축응력이고, v_0 는 응력이 없는 c-BN에 대한 피크 위치로 1055 cm^{-1} 이다. 식 (1)에 따라 c-BN 상의 TO mode의 피크 위치(v)를 알면 c-BN 상의 응력을 알 수 있다. Ullmann은 [4] 합성 후 ion implantation에 의하여 TO mode가 1089 cm^{-1} 에서 1073 cm^{-1} 로 이동함을 관찰하였고, 김 등은 [6] 후속 열처리에 의하여 1085

cm^{-1} 에서 1073 cm^{-1} 으로 TO mode가 이동함을 보고하였다. 이와 같은 관찰로부터 c-BN 상의 응력 해소가 전체 막의 응력 해소와 막의 안정성 향상에 대한 핵심 기구로 인식되어왔다.

이러한 이해는 c-BN 상이 형성되는 조건에서는, 계면의 천이지역에 존재하는 amorphous-BN(a-BN) 및 h-BN 위에 한번 c-BN이 형성되게 되면, 결정입계도 거의 존재하지 않는 순수한 c-BN 상이 형성된다는 보고를 [9] 바탕으로 하고 있다. 이러한 경우에는 c-BN 이외의 상이 존재하지 않기 때문에 막의 안정성은 c-BN 상의 응력 해소와 직결될 수 있다. 그러나 최근에는 c-BN 상의 입계에 1-2 nm 폭으로 h-BN 상이 존재하는 것이 보고되었다 [10]. 그리고 c-BN 상이 보론 기지에 고립되어 존재하는 것이 관찰되기도 하였다 [11]. 앞으로의 c-BN 상의 응용은 순수한 c-BN만으로 형성된 막이 사용될 가능성과 함께, 막의 응력나 기계적 안정성에서 우수할 수 있는 혼합상이 사용될 수도 있다. 이와 같이 c-BN 상이 h-BN, turbostratic-BN(t-BN), 비정질 등과 혼합상을 이룰 경우에는 c-BN 상 이외의 비 c-BN 상(non c-BN phase)의 안정화가 막의 안정화에 중요한 부분을 차지할 수 있다.

본 연구에서는 c-BN 상과 h-BN 상이 입자 크기로 혼재하는 BN 막을 합성한 후 이 막을 이용하여 c-BN/h-BN 혼합막의 후속 열처리에 의한 안정성 향상을 연구하였다. 특히 본 연구에서는 후속 안정화 처리 중에 비 c-BN 상에서 구조적, 화학적인 relaxation이 발생할 수 있고, 이것이 c-BN 상 내의 응력 해소 없이 전체 막의 응력을 저하시키고, 막의 안정성을 향상시킬 수 있음을 주목하였다. c-BN/h-BN 혼합막은 이온빔보조증착법(IBAD)으로 합성하였으며, 합성된 막은 HRTEM (high resolution transmission electron microscopy)을 이용하여 c-BN 상과 h-BN 상이 혼재함을 확인하였다. 후속 열처리 중 막에 발생하는 변화는 surface profiler와 FTIR(Fourier transform infra-red)을 사용하여 분석하였다.

2. 실험방법

이온빔보조증착법으로 BN 막을 합성하였다. 보론은 e-beam evaporator로, 질소는 이온 건으로 공급하였다. e-beam evaporator는 MDC사 제품으로 소스는 e-vap 400-1030 모델을, power supply는 e-vap CVS-10을 사

용하였다. e-vap 400-1030은 30cc 용량의 4개의 도가니로 구성되어 있고, e-vap CVS-10은 10 kW급의 power supply이다. 이온건은 Commonwealth 사의 MARK II 모델을 사용하였는데, 이는 end hall 형으로 최대 1A의 이온전류와 100 eV의 이온 에너지가 가능하다. 이온건은 기판에서 약 35 cm 거리에 60° 정도의 각도를 가지도록 장착되었다.

c-BN 막의 합성은 Si(100)면의 기판을 이용하였고, 기판의 뒷면을 SiC 히터를 사용하여 기판의 온도를 700°C로 가열하였다. 보론은 흑연도가니에 넣어서 30cc의 hearth에 장입하였고 기화속도는 1.2 Å/sec였다. 가스는 질소와 알곤이 1:1로 혼합된 99.999%이상의 순수한 가스를 사용하여 이온화시켰다. 이온에너지는 100 eV 이었고, 이온전류는 1000 mA이었다. 기판에는 DC 바이어스를 인가하여 이온의 충돌 효과를 증가시켰는데, -400 V와 -500 V를 각각 인가하였다. 이때 기판에서의 이온전류밀도는 -500 V의 경우 대략 350 μA/cm² 이었다. 증착된 BN의 두께는 마스크된 부분을 이용하여 surface profiler로 측정하였다.

합성 후 막은 같은 진공에서 후 열처리를 하였는데 기판의 온도를 막 합성의 온도와 같은 700°C에서 1 시간 동안 또는 800°C에서 1시간 동안 각각 열처리 하였다.

합성 막과 후 열처리 막은 FTIR, 응력 측정 등의 분석을 행하였다. FTIR을 이용하여 500 cm⁻¹에서 4000 cm⁻¹ 구간의 IR transmittance를 측정하여 생성된 BN 결합의 특성, 불순물의 결합 여부, c-BN 상의 응력 등을 분석하였다. 막 전체의 응력은 surface profiler로 열처리 전 후의 막의 곡률을 측정하여 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

700°C, -500 V 바이어스 조건에서, 그림 1에서 보듯이, c-BN/h-BN 혼합막을 합성할 수 있었다. IR 스펙트럼 중 약 780 cm⁻¹과 1380 cm⁻¹은 h-BN 상을 나타내고, 1080 cm⁻¹ 근처의 흡수 피크는 c-BN 상을 나타낸다. 1380 cm⁻¹ 흡수의 세기와 1080 cm⁻¹ 흡수의 세기로부터 c-BN 상의 분율을 계산할 수 있는데 [12], 약 70%의 c-BN 상과 30%의 h-BN 상이 존재함을 알 수 있다.

그림 2에 시편의 단면 HRTEM 사진을 나타내었다. 실리콘 기판과 합성막 사이의 계면에 약 40 Å 두께의

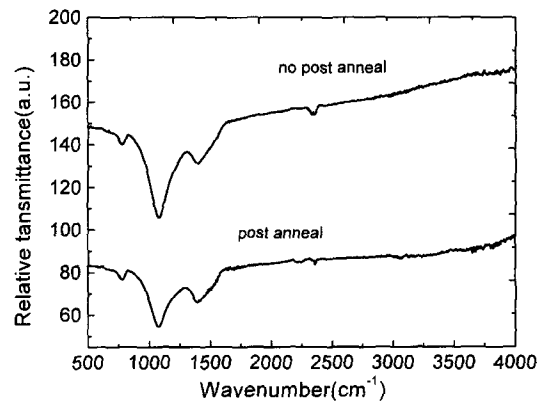


그림 1. FTIR spectra of c-BN/h-BN mixed films before and after post-annealing. BN films were synthesized on DC biased Si substrates by -500 V at 700°C. Post-annealing was carried out at 800°C for 1 hr.

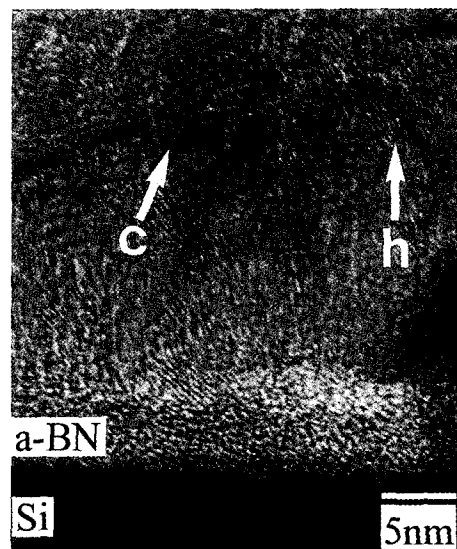


그림 2. A cross sectional HRTEM image of a BN film mixed with c-BN and h-BN phases. Deposition conditions are as follows: B evaporation rate: 1.2 Å/sec, ionization of N₂/Ar(1:1) gas: 100 eV, 1 A, substrate bias: DC 500 V, temperature: 700°C. The 'c' and 'h' correspond to a c-BN and a h-BN grain, respectively.

비정질 상이 형성되었고 그 위로 두 종류 상에 대한 fringe가 관찰된다. 한 상은 fringe간 간격이 약 3.3 Å으로 h-BN에 해당하고, 다른 상은 약 2.1 Å으로 c-BN 상에 해당된다. 두 상은 연속된 층을 형성하지 않고, 수십 Å 크기의 입자로 혼재하고 있음을 알 수 있다. 이러한 결과는, h-BN 상은, c-BN 상과 같은 층에 존

재할 수 없고, 단지 실리콘과의 계면에서 c-BN 상이 합성되기 전의 초기 층으로 존재한다는 기존의 보고 [9]와는 다르다.

이렇게 형성된 c-BN 상의 응력은 IR의 TO mode의 위치로부터 계산할 수 있다. 그림 1로부터 c-BN 상의 TO mode는 약 1072 cm^{-1} 로 측정되었는데, 이것은 식 (1)에 의하면 약 5 GPa의 압축응력을 나타내는 것으로, 기존에 보고된 후속 안정화 처리 후의 TO mode와 비슷하여, 응력이 작은 c-BN 상이 합성되었음을 알 수 있다. 이렇게 응력이 작은 c-BN 상이 합성된 것은 막 내의 c-BN 함량이 70% 정도로, c-BN 상 사이에 상대적으로 무른 h-BN 상이 존재하여 상당한 응력의 해소가 가능하였기 때문으로 판단된다. 만일 막의 안정성이 c-BN 상의 응력만으로 결정된다면 본 연구에서 합성된 막은 대기 중에서 안정하여야 한다. 그런데 본 막은 대기에 노출된 직후부터 박리가 진행되는 등 매우 불안정하여 c-BN 상의 응력이 막 안정화의 충분 조건이 아님을 나타내었다.

후속 열처리에 의한 안정화 효과를 보면, 막 합성 시와 같은 온도인 700°C 에서는 안정성이 향상되지 않은 반면, 100°C 가 높은 800°C 에서 열처리한 c-BN 막의 경우 막의 안정성이 크게 향상되었다. 열처리하지 않은 막의 경우 대기 증으로 노출된 시점에서 약 1시간 안에 막의 박리가 발생한 반면, 800°C 에서 후 열처리한 박막의 경우에는 수개월이 경과하여도 막이 박리가 되지 않았다. 그림 1에 열처리 전후의 FTIR 스펙트럼을 나타내었다. 이 스펙트럼은 한 시편으로 열처리 전후를 비교한 것이 아니고 각 각의 조건으로 두 개의 시편을 합성하여 비교한 것이다. c-BN 막이 한 번 대기 중에 노출되면 안정성이 급격히 저하되기 때문에 in-situ FTIR을 챔버에 장착하지 않으면 한 시편의 전 후를 비교하기는 어렵다. 그림에서 보듯이 열처리 후에도 열처리 전과 비슷한 크기의 c-BN 흡수 피크를 관찰할 수 있어서, 열처리로 인한 c-BN 상의 감소 및 분해는 크지 않음을 알 수 있다.

열처리 후의 c-BN TO mode의 위치를 그림 1에서 확인할 수 있는데, 열처리 전 후에 mode의 변화는 없으며, 거의 1072 cm^{-1} 위치를 나타내었다. 이러한 결과는 기존에 후속 안정화 처리를 통하여 c-BN 상의 응력 감소를 보고한 Ullmann [4], Donner [5], Kim [6] 등의 연구 결과와는 다르다. 즉 이들은 후속 열처리를 통하여 c-BN 상의 응력 감소가 발생하였으며, 이에 따

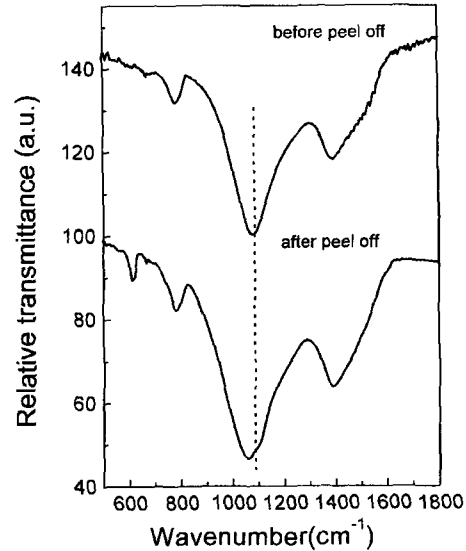


그림 3. FTIR spectra of a c-BN/h-BN mixed film before and after peeling-off. The film was synthesized on DC biased Si substrate by -400 V at 700°C . The IR peak for c-BN phase is shifted during peeling off of the film.

라 막의 안정성이 향상됨을 관찰한 반면, 본 연구에서는 c-BN 상의 응력이 거의 변하지 않은 상태에서 막의 안정성의 향상을 관찰한 것이다.

본 연구에서 합성된 막에서도 c-BN 상의 응력이 막의 박리에 의하여 확실히 해소될 때에는 TO mode의 이동이 발생하였다. 합성된 c-BN 막은 후속 열처리로 안정화되지 않은 경우 대기 중에서 곧 박리되는데, 기판 표면에 미세한 분말의 형태로 남아 있다. 박리된 막은 응력이 해소된 상태이므로, 거의 응력이 해소된 상태에서의 c-BN 피크의 위치를 나타내게 된다. 그림 3은 박리 전후의 FTIR 스펙트럼을 보여 준다. 그림에서 보듯이 박리 전에는 c-BN 상의 FTIR 피크가 약 1072 cm^{-1} 이었다가 박리 후에는 약 1060 cm^{-1} 로 이동하였다. 이러한 피크 이동은 식 (1)에 따르면 약 5 GPa의 압축응력이 약 1.6 GPa로 감소하였음을 나타낸다.

c-BN 상의 응력과는 다를 수 있는 막 전체의 응력 변화를 열처리 전 후에 surface profiler로 막의 곡률을 측정하여 계산하였다. c-BN 상의 응력은 변하지 않은 반면에, 열처리 전에는 약 4.9 GPa이었던 막 전체의 압축응력이 열처리 후에는 약 3.4 GPa로 감소하였다. 즉 c-BN 상의 응력은 변화하지 않으면서, 막 전체의 응력은 감소하고, 이에 따라 막의 안정성이 향상되었음

을 알 수 있다. 이러한 결과는 후속 열처리를 통하여 c-BN 상의 변화보다는 c-BN 상 간의 입계를 포함한 기지 부분의 변화가 주요한 안정화의 기구임을 나타낸다. c-BN 상에 큰 응력이 존재할 경우 이것이 막 전체의 안정성에 해로운 것은 명확하다. 이것은 일종의 기계적인 안정성으로 응력이 큰 막이 박리되어 안정화 되려는 경향을 나타낸다. 그런데 본 연구의 결과는 c-BN 상의 응력은 크게 변화하지 않은 상태에서 막의 안정성이 크게 향상되었다.

지금까지 합성막에 존재하는 큰 압축응력은 기판과 막의 계면에 존재하는 h-BN 상이 아닌 그 위에 합성되는 c-BN 상에 의하여 발생하는 것으로 보고되었다 [3]. 이러한 막의 안정화를 위하여 후속열처리 등을 행할 경우 막의 압축응력이 감소하면서 막이 안정화되는 경향을 보였다. 이때 감소된 압축응력은 c-BN 상 내의 압축응력으로 인식되었으며, XRD나 FTIR 피크의 변화로부터 이러한 사실이 확인되었다. 그러나 계면의 h-BN 상위에 c-BN 만이 존재하는 것이 아니고, 본 연구에서와 같이, c-BN 상과 h-BN 상이 혼재하는 경우에는, 막의 응력 변화가 c-BN 상의 응력 변화에 의한 것으로 단정할 수 없다. c-BN 상의 양에 따라 막의 응력은 다음과 같은 두 가지 경우로 이해될 수 있다.

첫째, c-BN 상의 분율이 큰 경우(거의 순수한 c-BN 막) 막 전체에 걸쳐서 c-BN 입자가 거의 접촉하고 있는 경우를 의미하는 것으로, 이때에는 막의 응력은 무른 h-BN 상에 존재할 작은 응력이 아니고, 단단한 c-BN 상의 큰 응력에 의하여 거의 결정된다. 이때 후속 열처리 등에 의하여 막의 응력이 변화할 경우에는 항상 c-BN 입자의 응력 변화를 수반하여야 한다. 따라서 후속 열처리에 의하여 막의 응력이 감소하고 이에 따라 막의 안정성이 향상된 경우에는 c-BN 상의 응력을 나타내는 IR 피크의 이동을 관찰할 수 있다. 이러한 결과는 기존의 거의 순수한 c-BN 상만이 계면 층위에 존재한 경우의 안정화 결과와 일치한다. 단단한 c-BN 상이 서로 충돌하여 막을 형성하기 때문에 1080 cm^{-1} 이상의 고 응력이 c-BN 상에 초기에 존재하고 이러한 응력이 후속 열처리에 의하여 약 1072 cm^{-1} 의 값으로 저하되는 것으로 판단된다.

둘째, c-BN 상의 분율이 작을 경우 (h-BN, 비정질과 같은 비 c-BN 상과 c-BN 상이 혼재하는 경우)

이러한 경우의 막의 응력은 h-BN 과 c-BN 상이 iso-strain 조건이라고 가정하면 [7] h-BN 상과 c-BN

상에 존재하는 응력의 값이 다르게되고 전체 막의 응력은 이 두 상으로부터의 기여에 따라 결정된다. 각 상에 분포하는 응력은, c-BN 상의 탄성계수가 h-BN 상에 비하여 상당히 크기 때문에, c-BN 상에 분포하는 응력이 h-BN 상에 분포하는 응력에 비하여 상당히 크다. 이때 막 전체의 평균 응력은 거의 비슷하다고 가정할 수 있는 c-BN 상과 h-BN 상의 변형의 산술적 평균을 구하고, effective medium theory [13]로부터 혼합막의 effective biaxial elastic modulus를 계산함으로써 구할 수 있다. Effective biaxial elastic modulus는 각 상의 분율에 따라 달라져서 단단한 c-BN 상이 많을수록 큰 값을 가지게 된다. 따라서 c-BN 상의 분율이 바뀌면, c-BN 상의 응력은 변화하지 않은 상태에서 막의 응력은 변화할 수 있다.

이러한 이해를 바탕으로, 본 연구에서 관찰된, 후속열처리에 의하여 c-BN 상의 응력은 변화하지 않으면서 막의 응력이 감소한 결과에 대한 설명은 다음의 두 경우로 가능하다. 첫째는, 후속열처리에 의한 c-BN 분율의 감소에 의하여 막의 응력이 감소한 경우이다. 후속 열처리에 의하여 c-BN 상의 분율이 감소할 경우에는 effective biaxial elastic modulus의 감소에 의하여 두 상의 응력 해소는 전혀 발생하지 않은 상태에서 막 전체의 응력 감소가 발생할 수 있다. 그러면, c-BN 상의 피크는 이동하지 않은 상태에서 막 전체의 응력은 감소할 수 있다. 본 연구에서도 후속열처리 전 후에 약 70%의 c-BN 상이 65% 정도로 감소하였다. 그런데 같은 시편을 사용하여 열처리 전후를 비교한 것이 아니기 때문에 이러한 감소가 열처리 도중에 발생하였다고 단정할 수는 없어서 c-BN 상의 분율 감소가 후속 열처리에 의한 응력 감소 및 안정화의 기구로 단정할 수는 없다. 오히려 보고된 결과들에서는 후속 열처리에 의하여 c-BN 상의 감소는 무시할 만한 것으로 나타나서 본 연구에 관찰된 c-BN 양의 차이는 시편에 따른 차이일 가능성이 높다. 본 연구에서 관찰된 후속열처리에 의한 응력의 감소 중 일부는 시편에 따른 c-BN 양의 차이에 의한 효과를 포함하고 있을 것이다.

둘째는, h-BN 상의 탄성 변형의 감소에 의하여 막의 응력이 감소한 경우이다. 후속 열처리 중에 c-BN 상에 비하여 h-BN 상의 변형이 우선적으로 해소되어 전체 막의 평균 변형을 감소시키는 경우에 c-BN 상의 응력 변화 없이 전체 막의 응력이 감소할 수 있다. c-BN 상과 h-BN 상이 Si 기판이 없이 독립적인 혼합막을

형성한 경우에는 두 상의 응력은 같아야 한다. 그리고 어느 한 상의 응력 변화는 곧 접하는 상의 응력 변화를 의미한다. 그러나 Si 기판이 존재하는 경우에는 Si과의 구속에 의하여 두 상의 응력은 다를 수 있다. 즉 혼합막의 외부로부터 오는 제약으로부터 응력이 같지 않은 상태를 유지할 수 있다. 이 경우에는 h-BN 상의 응력이 변화한 경우 c-BN 상과 접하고 있는 경계 지역의 응력 재분포 등에 의하여 이러한 변화가 수용되고 c-BN 상의 응력은 변화하지 않을 수도 있다. 그리고 h-BN 상의 응력 변화 중에 c-BN 상의 재 배열 및 h-BN/c-BN 계면에서의 슬립 등과 같은 복합적인 변화가 발생할 수도 있기 때문에 h-BN 상의 응력 해소가 항상 c-BN 상의 응력 해소를 동반하지 않을 수도 있다. 실험적으로도 막 전체의 응력이 2.87 GPa에서 12.1 GPa로 증가하는 동안 c-BN 상의 응력은 반대로 약 22 GPa에서 18 GPa로 감소하는 결과가 보고되어서 [14], 막 전체의 응력이 c-BN 상의 응력을 유지시키는 필요조건이 아님을 알 수 있다.

따라서 본 연구를 통하여 c-BN 상의 응력 해소 없이 관찰된 전체 막의 응력 해소는 시편에 따른 c-BN 양의 차이에 의한 효과를 제외한 부분은 h-BN이나 비정질과 같은 비 c-BN 상에서 발생하였을 것으로 판단되고 이러한 비 c-BN 상의 응력 저하에 의하여 막의 안정성이 향상된 것으로 판단된다.

비 c-BN 상은 불규칙하고 결합이 많은 t-BN이나 h-BN 및 비정질 등과 같은 구조로 되어 있을 것이다. 이러한 상들은 결합하지 않은 dangling bond들을 가지고 있어서, 기계적, 화학적으로 불안정한 상태이다. 이러한 불안정한 결합이 대기 중에 노출되는 경우 산소나 수소 등과 결합함으로써 막을 불안정하게 만든다. 진공 챔버 속에서 진행되는 후속 열처리 동안에 이러한 불안정한 조적이 relaxation 되고 결합을 하지 못하고 있는 결합들도 서로간에 결합을 형성하거나 막 중에 이미 불순물로 혼입된 원자들과 결합함으로써 안정화 될 수 있다. 이러한 안정화 과정은 전체적으로 막의 응력을 줄일 수 있다. 즉 c-BN 상의 응력은 거의 감소하지 않아도 막 전체의 응력을 감소시키면서, 막 내의 불안정한 결합들의 반응성을 감소시켜서, 막 전체의 안정성은 크게 향상시킨 것으로 판단된다.

이러한 지역적인 원자결합의 변화는 FTIR 스펙트럼에 나타날 수 있다. 그림 1의 열처리 후의 스펙트럼을 보면 열처리 전에 비하여 새로운 흡수 피크가 발생하였

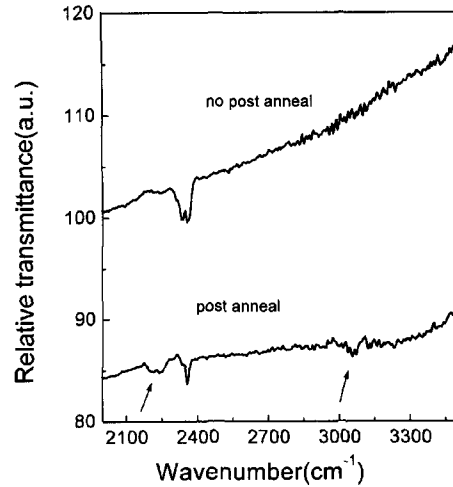


그림 4. Magnified FTIR spectra of Fig. 1 between 2000 and 3500 cm^{-1} .

음을 알 수 있다. 그림 4에 그림 1 중 일부 구간의 스펙트럼을 확대하여 나타내었다. 그림에서 화살표로 나타내었듯이 열처리 후에 대략 2200-2300 cm^{-1} 구간과 3000-3100 cm^{-1} 구간에서 새로운 흡수 스펙트럼이 열처리 후에 나타나고 있음을 알 수 있다. 이러한 흡수 스펙트럼 중 2200-2300 cm^{-1} 는 B-H 결합과 3000-3100 cm^{-1} 는 B-O-H 결합에 의한 스펙트럼으로 추정된다 [15]. 따라서 열처리 동안에 막 내에 혼입된 수소나 산소 등이 확산하여 일부는 막 밖으로 유출되고, 일부는 막내의 결합하지 못한 dangling bond와 결합하고 전체 막의 기지에 걸쳐서 relaxation이 발생하는 것으로 추정된다.

4. 결 론

DC 바이어스 이용한 IBAD 방법을 이용하여 c-BN/h-BN 혼합막을 합성하였으며, 이의 구조를 HRTEM을 통하여 확인하였다. 이러한 막의 안정성 향상은 크게 c-BN 상에 존재하는 높은 압축응력의 해소와 비정질이나 h-BN과 같이 결합이 많은 기지상의 화학적 구조적 relaxation의 두 가지로 생각할 수 있다. 기존의 많은 연구들은 대부분 안정화 처리를 통하여 c-BN 상의 응력해소를 관찰하였고 이를 안정화의 기구로 생각하였다. 그러나 본 연구에서는 c-BN 상의 응력이 거의 변하지 않은 상태에서 막의 안정화가 진행되었으며, 이의 원인을 c-BN 양의 변화 가능성과 더불어, 비 c-BN 상의

구조적, 화학적 relaxation으로 보았다. 앞으로의 BN 막의 응용은 순수한 c-BN 막 이외에도, 응력을 상당히 낮추고도, c-BN과 h-BN 상의 장점을 가지는 c-BN/h-BN 복합막에서도 이루어질 가능성이 있고, 이러한 관점에서, c-BN 상의 응력 해소와 더불어 비 c-BN 상의 변화가 BN 막의 안정성을 향상시키는데 중요하다.

참고문헌

- [1] W. Kulisch and S. Reinke, *Diamond Films Technol.* **7**, 105 (1998).
- [2] P. Widmayer, P. Ziemann, S. Ulrich, and H. Ehrhardt, *Diamond Relat. Mater.* **6**, 621(1997).
- [3] M. Okamoto, H. Yokoyama, and Y. Osaka, *Jap. J Appl. Phys.* **29**, 930 (1990).
- [4] J. Ullmann, *Thin Solid Films* **326**, 4 (1998).
- [5] W. Donner, H. Dosch, S. Ulrich, H. Ehrhardt, and D. Abernathy, *Appl. Phys. Lett.* **73**(6), 777 (1998).
- [6] I. H. Kim, K. S. Kim, S. H. Kim, and S. R. Lee, *Thin Solid Films* **290-291**, 120 (1996).
- [7] G. F. Cardinale, D. G. Howitt, K. F. McCarty, D. L. Medlin, P. B. Mirkrimi, and N. R. Moody, *Diamond Relat. Mater.* **5**, 1295 (1996).
- [8] J. R. Sanjurjo, E. Lopez-Cruz, P. Vogl, and M. Cardona, *Phy. Rev. B.* **28**, 4579 (1983).
- [9] D. J. Kester, K. S. Ailey, R. F. Davis, and K. L. More, *J. Mater. Res.* **8**, 1213 (1993).
- [10] W.-L. Zhou, Y. Ikuhara, M. Murakawa, S. Watanabe, and T. Suzuki, *Appl. Phys. Lett.* **66**, 2490 (1995).
- [11] Young-Joon Park and Young-Joon Baik, in preparation.
- [12] M. Kuhr, S. Reinke, and W. Kulisch, *Diamond Relat. Mater.* **4**, 375 (1995).
- [13] M. Okamoto, Y. Utsumi, and Y. Osaka, *Plasma Sources Sci. Technol.* **2**, 1 (1993).
- [14] X. Zhang, J. Yue, G. Chen, and H. Yan, *Thin Solid Films* **315**, 202 (1998).
- [15] N. B. Colthup, L. H. Daly, and S. E. Wiberley, *Introduction to infrared and raman spectroscopy* p. 355 (Academic press, INC., London).