Journal of the Korean Vacuum Society
Vol.13, No.4, 2004, pp.150~156

RF UBM Sputtering에 의해 증착된 hBN 박막의 미세구조가 cBN 상의 핵형성에 미치는 영향

이은옥*,** · 박종극***† · 임대순* · 백영준**

*고려대학교 재료공학과, **한국과학기술연구원 미래기술연구본부,
***한국과학기술연구원 박막재료연구센터
(논문접수일 : 2004년 8월 23일)

Effect of Microstructure of hBN Thin Films on the Nucleation of cBN Phase Deposited by RF UBM Sputtering System

Eun-Ok Lee*,**, Jong-Keuk Park***, Dae-Soon Lim* and Young-Joon Baik**

*Department of Material Science and Engineering, Korea University
**Future Technology Research Division, Korea Institute of Science and Technology
***Thin Film Materials Research Center, Korea Institute of Science and Technology
(Received August 23, 2004)

요 약

Si(100) 기판 위에 RF UBM 스퍼터링 (Unbalanced Magnetron Sputtering) 방법을 이용하여 BN 박막을 증착하였다. 이온 충돌 에너지에 영향을 주는 증착 압력과 기판 바이어스 전압을 변화시켜, 증착된 BN 박막의 미세구조와 압축응력의 변화를 살펴보았다. 높은 증착 압력에서는 hBN laminate의 정렬도가 기판 바이어스 전압이 증가함에 따라 선형적으로 증가한 반면, 낮은 증착 압력에서는 낮은 기판 바이어스 전압에서 hBN laminate의 정렬도가 높게 나타났다. hBN 박막의 응력 변화와 표면 형상은 hBN laminate의 정렬도와 밀접한 관계가 있는 것으로 관찰되었는데, 이의 적절한 조절에 의해 압축응력의 증가 없이도 hBN 박막 위에 cBN 상의 핵형성이 일어날 수 있었다.

주제어 : cBN, hBN laminate의 정렬도, 압축응력, cBN 핵형성

Abstract

Boron nitride thin films were deposited on Si(100) substrate by RF (Radio-frequency) UBM (Unbalanced Magnetron) sputtering system. The effect of working pressure and substrate bias voltage on microstructure and compressive stress of boron nitride thin films has been investigated. In high working pressure, the alignment of hBN laminates increased with substrate bias voltage, in low working pressure, however, it was high in low substrate bias voltage. Compressive stress evolution and surface morphology of deposited BN films are closely related with the alignment of hBN laminates. The cBN phase without high compressive stress could be nucleated on hBN thin film by controlling the alignment of hBN laminates.

Key Words : cBN, alignment of hBN laminate, compressive stress, cBN nucleation

† E-mail : jokepark@kist..re.kr

1. 서 론

입방정 질화붕소 (cubic boron nitride, cBN)는 다이아몬드 다음으로 경도가 높은 물질로 [1-2] 다이아몬드와는 달리 고온에서 철계 금속과 반응하지 않고, 낮은 온도에서 합성이 가능하며 [3], 1300℃ 정도의 고온에서도 산화가 되지 않기 때문에 절삭 공구의 표면 피복 재료로써 많은 장점을 가지고 있다 [1,4]. 또한 큰 에너지 밴드갭 (E_g = 6 eV)과 열전도도 (2～9 W/cm · K)를 가지고 있기 때문에 고온, 고출력 전자 소자로서의 응용도 가능하다고 알려져 있다 [1]. 그러나 이러한 많은 장점에도 불구하고 cBN 박막이 가지는 높은 압축응력으로 인해 산업적으로 응용하는데 문제점이 있다 [5-7].

cBN 박막 형성 기구에 대해서는 아직까지 명확하게 밝혀지진 않았지만, 일반적으로 cBN 박막 형성에는 다음 두 조건이 꼭 필요하다고 알려져 있다. [5,8-11] 첫째로 cubic 상을 핵형성 시키기 위한 임계 압축응력을 유발시키는 이온 충돌이 필요하고, 둘째로 cBN 박막이 형성되기 전에 amorphous와 sp^2-bonded hBN 박막이 반드시 형성되어야 하는데, 이 경우 기판에 수직하게 성장된 hBN (0002)면은 cBN (111)면과 2:3 lattice matching을 이룬다. 이러한 이온 충돌 현상과 hBN (0002)면과 cBN (111)면의 lattice matching은 cBN 박막의 높은 압축응력을 유발시킨다고 알려져 있다. 반면 최근 Kim(김) 등은 cBN 박막 형성 시 발생하는 압축응력의 원인이 hBN 면과 cBN 면의 lattice matching 대신에 기판에 수직하게 성장된 hBN laminate 사이에 침투하는 아르곤 원자에 의한 것이라고 보고하였다. [12] 또한 중간층으로 증착된 hBN laminate의 정렬도에 따라 높은 압축응력 없이도 cBN 상의 핵형성이 가능하다는 것을 보임으로써, 기존의 cBN 박막 성장기구와는 상반되는 결과를 보여주었다 [13].

따라서 본 연구에서는 cBN 박막 형성과 관련이 있는 hBN 박막의 미세구조와 표면 상태를 증착 압력, 기판 바이어스 전압의 변화에 대해 관찰하고, 이를 바탕으로 인위적으로 미세구조, 표면 형상을 변화시킨 hBN 박막 위에 형성되는 cBN 박막의 증착 거동을 조사하여 cBN 박막을 형성시킴으로써, 압축응력과 cBN 박막 형성에 영향을 주는 요소에 대해 기존에 제시되었던 이론 등을 바탕으로 고찰해 보았다.

2. 실험방법

BN 박막은 radio-frequency (RF) unbalanced magnetron (UBM) 스퍼터링 방법을 이용하여 증착되었다. 기판은 Si(100)을 사용하였고, 타겟으로는 99.9 %의 순도를 갖는 지름 2인치 hBN disk를 이용하였다. 스퍼터 타겟 전력은 RF (13.56 MHz) 전력을 사용하였고, 기판은 고주파 (200kHz) 전력을 이용, 다양한 기판 바이어스 전압을 가해주었다. 실험 전 챔버의 기본 압력는 1.0 × 10^{-5} Torr 이하로 유지시켰고, BN 박막을 증착하기 전, 타겟과 기판 표면을 10분간 플라즈마로 클리닝 처리를 하였다. 증착 시에는 아르곤 9 sccm과 질소 1 sccm을 흘린 혼합가스를 이용하여 증착 압력을 1.3 mTorr에서 20 mTorr까지 변화시켰다. 각각의 증착 압력 하에서 기판 바이어스 전압을 0 V에서 cubic 상이 형성되는 바이어스 전압 값까지 실험하였다.

BN 박막의 응력 변화는 *in-situ* 응력 측정 방법을 이용하였다. 2 × 40 mm^2의 Si(100) strip(두께 100 ± 10 μm)기판을 장착해, strip의 곡률반경(r)을 측정하였고, 측정된 Si strip의 곡률(1/r)을 이용하여 다음의 Stoney 식에 대입하여 박막의 응력을 계산하였다 [14].

$$\sigma = \frac{Y}{1-\nu_s}\frac{t_s^2}{6t_f}\frac{1}{r}$$

여기서 Y와 ν_s는 각각 Si 기판의 Young's modulus와 Poisson의 비를 나타내고, t_s는 기판의 두께, t_f는 증착된 BN 박막의 두께이다.

증착된 BN 박막은 Fourier-Transform Infrared Spectroscopy (FTIR, GALAXY 6030 FTIR)을 이용하여, sp^2-와 sp^3-bonded BN을 확인하고, FTIR 스펙트럼의 780 cm^{-1}와 1380 cm^{-1}에서의 peak의 크기를 비교함으로써 hBN laminate의 정렬도를 계산하였다. 막 내에 분포되어 있는 아르곤 원자는 Rutherford Backscattering Spectrometry (RBS, using a collimated He^{2+} beam of 2.0 MeV)를 이용하여 확인하였고, 막의 표면 형상은 Field Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM, Hitachi S-4200)을 이용하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 증착 압력이 4 mTorr와 20 mTorr에서 기판

바이어스 전압별로 30 분간 증착시킨 BN 박막의 FTIR 스펙트럼으로 3개의 주요한 peak이 관찰되는데, 1380 cm^{-1}과 780 cm^{-1} 부근의 peak은 hexagonal BN network에 의한 peak이고, 1080 cm^{-1} 부근의 peak은 cubic BN network에 대한 peak으로 알려져 있다 [15]. 증착 압력이 4 mTorr인 경우는 기판 바이어스 전압이 -60 V부터 약 65 % 정도의 cBN이 형성되고, 20 mTorr인 경우는 -130 V부터 약 33 %정도의 cBN이 형성되었다. cBN이 형성되는 기판 바이어스 전압과 증착되는 cBN 상의 분율이 차이가 나는 이유는 증착 압력의 차이에 기인한 것으로, cBN 박막을 형성해 주는데 있어 매우 중요한 역할을 하는 아르곤 이온이 증착 압력이 높을수록 평균 자유 행정의 길이가 짧아져 잦은 충돌로 인해 에너지를 잃기 때문이다.

그림 2는 증착 압력이 4 mTorr와 20 mTorr에서 기판 바이어스 전압별로 증착된 BN 박막의 hBN laminate 정렬도와 압축응력을 나타낸 것이다. hBN laminate의 FTIR 스펙트럼으로부터 BN 박막의 미세구조를 파악할 수 있는 정보를 얻을 수 있다. hBN의 in-plane B-N stretching mode로부터 발생된 1380 cm^{-1}에서의 peak 크기와 hBN의 out-of-plane B-N-B bending mode로부터 발생된 780 cm^{-1}에서의 peak 크기를 비교(I_{780}/I_{1380})함으로써, hBN laminate가 기판에 얼마나 수직한 방향으로 성장됐는지 알 수 있다 [16]. I_{780}/I_{1380}의 크기가 클수록 hBN laminate가 기판에 더 수직한 방향으로 성장한 것이고, I_{780}/I_{1380}의 크기가 낮을수록 hBN laminate가 성장하면서 구부러져 curling 등의 현상이 일어나 수직하지 않게 성장한 것이다. 4 mTorr의 증착 압력에서는 기판 바이어스 전압이 -15 V일 때 I_{780}/I_{1380}의 값이 가장 큰 반면, 20 mTorr에서는 기판 바이어스 전압이 증가함에 따라 I_{780}/I_{1380} 값도 선형적으로 증가함을 볼 수 있다. 또한 이 경우 증착된 hBN laminate 정렬도가 높을수록 높

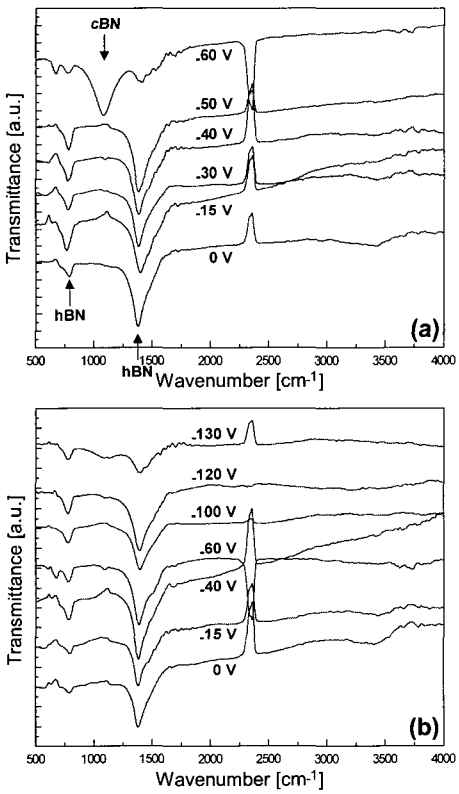

그림 1. (a) 4mTorr (b) 20 mTorr에서 기판 바이어스 전압별로 30분간 증착된 BN 박막의 FTIR 스펙트럼

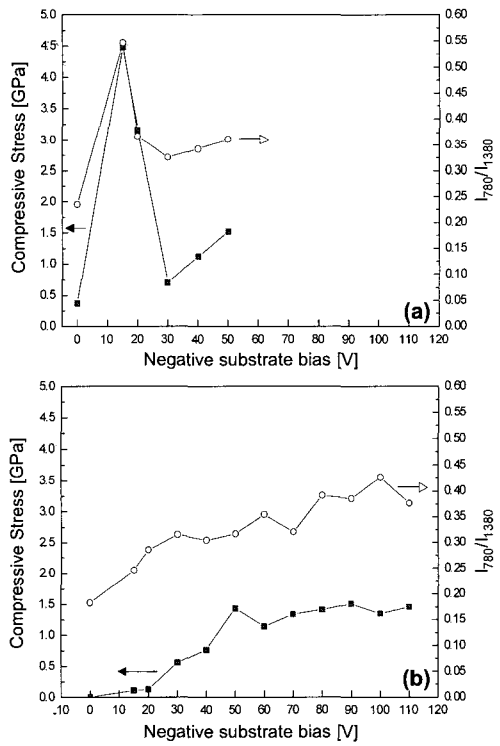

그림 2. (a) 4 mTorr, (b) 20 mTorr에서 기판 바이어스 전압별로 30 분간 증착된 BN 박막의 I780/I1380 값과 압축응력

은 압축응력을 나타내었다.

그림 3은 증착 압력이 4 mTorr와 20 mTorr에서 기판 바이어스 전압별로 증착된 BN 박막의 표면 형상 FESEM 이미지이다. 그림 2에서 보여준 I_{780}/I_{1380}의 값과 비교해 보면, I_{780}/I_{1380}에 따라 표면 형상이 다르게 나타나는 것을 알 수 있다. 4 mTorr에서 증착된 BN 박막은 -15 V에서 매끈한 표면을 보이게 된다. 그러나 값이 작을 때는 둥근 노듈이 있는 거친 표면을 보이고 cBN이 형성되면 매우 매끈한 표면을 가지게 된다. 반면 20 mTorr에서 증착된 BN 박막의 표면을 살펴보면, 0 V에서는 거친 표면 형상을 보이고 기판 바이어스 전압이 증가할수록 점점 매끈한 표면을 보이게 된다. 이것 또한 4 mTorr에서와 마찬가지로 cBN이 성장한 박막은 매우 매끈한 표면을 보인다. 이와 같이 증착된 BN 박막의 표면 형상은 그림 2에서 보여준 박막의 I_{780}/I_{1380}의 값과 연관이 있는 것을 알 수 있는데, 기판에 수직하게 성장한 hBN 박막일수록 매끈한 표면 형상을 가지고, 수직하지 않게 자란 hBN 박막일수록 둥근 노듈이 있는 거친 표면이 나타나게 된다.

hBN 박막의 정렬도와 아르곤 원자의 침투량의 관계를 그림 4의 RBS 분석을 통해 알아보았다. I_{780}/I_{1380}값이 0.5459, 0.2234의 막에서 막 내의 아르곤 원자의 분율은 각각 2.4 at.%, 0.45 at.%로 측정되었는데, 이때 두 시편의 압축응력은 각각 4.5 GPa와 0.1 GPa로 막에 침투한 아르곤 양이 압축응력의 크기와 비례함을 알 수 있고, 이는 위의 그림 2의 결과와도 일치한다.

최근 Kim 등은 BN 박막의 압축응력의 발생 원인을 hBN laminate 사이에 침투하는 아르곤 원자 때문으로 보고하였다 [12]. hBN laminate 간격보다 아르곤 원자의 직경이 더 크기 때문에, hBN 박막 사이에 침투된 아르곤 원자는 그 침투량에 따라 막 내에 압

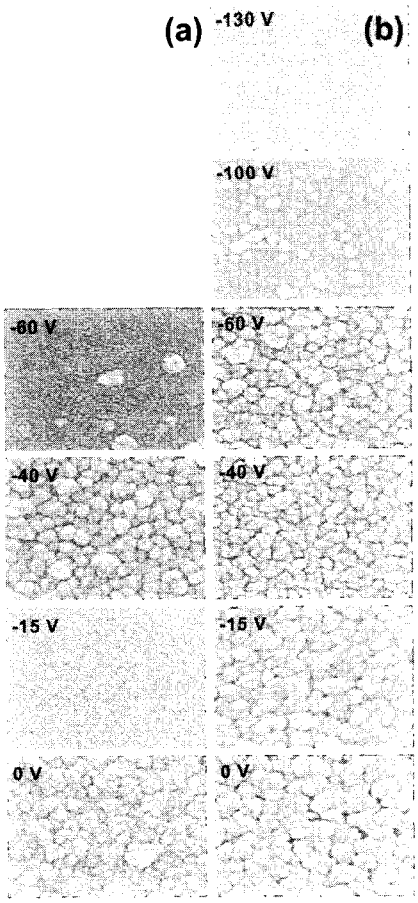

그림 3. (a) 4 mTorr, (B) 20 mTorr에서 기판 바이어스 전압별로 30분간 증착된 BN 박막의 표면 형상 FESEM 이미지

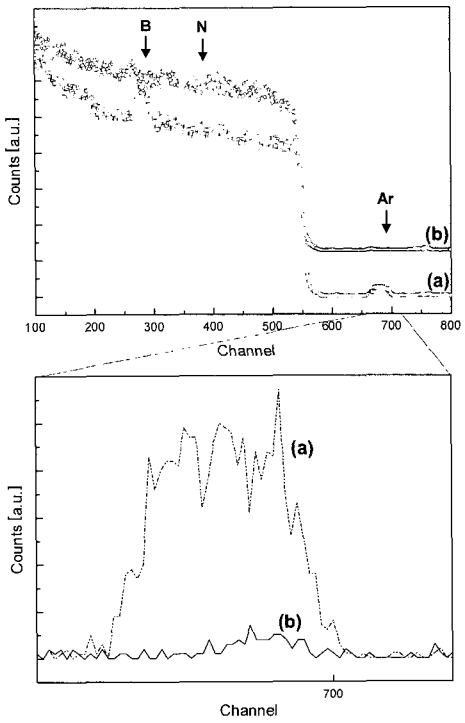

그림 4. (a) 4 mTorr, (b) 20 mTorr에서 -15 V로 30분간 증착된 BN 박막의 RBS 분석

표 1. hBN 중간층과 그 위에 증착시킨 cBN 박막의 실험 조건

Experimental Parameters						
	hBN (buffer layer)			cBN		
	P (mTorr)	Us (V)	t (min.)	P (mTorr)	Us (V)	t (min.)
(a)	4	-15	10	1.3	-70	5, 20
(b)	20	-15	10			

축응력을 발생시키게 된다. 따라서 기판에 더 수직한 방향으로 성장된 hBN 박막 일수록 더 많은 아르곤 원자가 막 내에 침투하게 되고, 이는 더 높은 압축응력을 유발시키게 된다. 이에 따라, 그림 2와 그림 4에서 알 수 있듯이 hBN laminate의 정렬도에 따라 박막의 압축응력이 변하게 된다.

그림 5는 I_{780}/I_{1380}값이 0.5459와 0.2234로 서로 다른 hBN laminate 정렬도를 가지는 중간층 위에 증착한

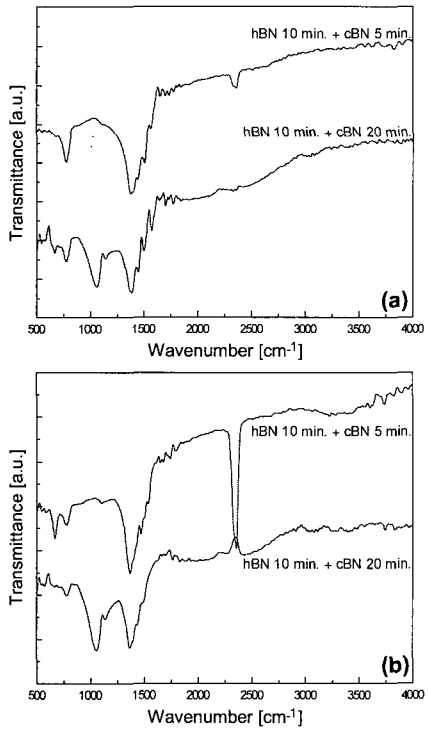

그림 5. (a) 4 mTorr, (b) 20 mTorr에서 -15 V로 10분간 증착된 hBN 박막 위에 증착된 cBN 박막의 FTIR 스펙트럼

cBN 박막의 FTIR 스펙트럼이다. 그림 5(a)와 (b)의 중간층의 증착 조건은 표 1에 나타내었다. cBN 박막 실험 조건은 이전의 실험에서 상대적인 cBN 분율이 가장 높게 형성된 조건이다. 앞에서의 결과에 따르면 (a) 시편은 매끈한 표면 형상을 가지는 hBN 박막(I_{780}/I_{1380}=0.5459) 위에 증착된 cBN 박막이고, (b) 시편은 둥근 노듈이 있는 거친 표면 형상을 가지는 hBN 박막(I_{780}/I_{1380}=0.2234) 위에 증착된 cBN 박막이다. cBN 박막이 20 분간 증착된 두 시편의 상대적인 cBN 양을 살펴보면 증착 압력이 4 mTorr일 때 약 41 %, 20 mTorr일 때는 약 48 %로 약간의 차이를 보였다. 하지만 cBN 박막의 초기 핵형성 단계를 관찰하기 위해 비교적 짧은 시간인 5 분간 cBN 박막이 증착된 두 시편을 살펴보면, 4 mTorr일 때는 cBN이 거의 형성되지 않았으나 20 mTorr일 때는 약 6 %정도가 형성되었다. cBN 박막이 20 mTorr로 증착된 hBN 박막 위에서 핵형성이 좀 더 용이하게 일어나는 것을 알 수 있는데, 이는 두 hBN 박막의 표면 형상 차이에서 기인한 것으로 보인다.

cBN 박막 합성기구에 대해 아직까지 명확하게 밝혀지진 않았지만, 일반적으로 cBN이 핵형성 되기 위해서는 성장면에서 반드시 이온 충돌이 요구된다고 알려져 있다. 그러나 이러한 이온 충돌 현상은 cBN 박막 내에 매우 큰 압축응력을 발생시키게 된다. Mc-Kenzie 등이 [9] 제시한 압축응력모델 (Compressive stress model)에 따르면, 이러한 이온 충돌에 의해 유발된 높은 압축응력이 BN계 물질을 열역학 상태도에서 cBN 상이 안정한 영역에 위치하게 함으로써 cBN 상이 합성된다고 한다. 즉, cBN이 핵형성 하기위해서는 막 형성 초기에 이러한 압축응력이 매우 중요한 요소라는 것이다. 그러나 Kim(김) 등은 [13] cBN 박막 증착 전에 중간층으로써 서로 다른 hBN laminate 정렬도를 가지는 hBN 박막을 증착해 높은 압축 응력 없이도 cBN 상을 핵형성 시켜 박막을 증착하였다. 따라서 기존의 높은 압축응력이 cBN 상을 핵형성 하는데 있어 필수적인 조건이 아니라는 것을 보고하였다.

그림 6은 이 두 cBN 박막의 두께에 따른 압축응력의 변화를 측정한 것이다. hBN 박막의 압축응력의 변화를 살펴보면, 두 BN 박막 사이에 큰 차이점은 보이지 않는다. 그러나 cBN 박막을 증착하기 시작하면 증착 초반에 서로 다른 거동을 보이게 된다. 4 mTorr에서 증착 시킨 hBN 박막 위에 성장된 cBN 박막은

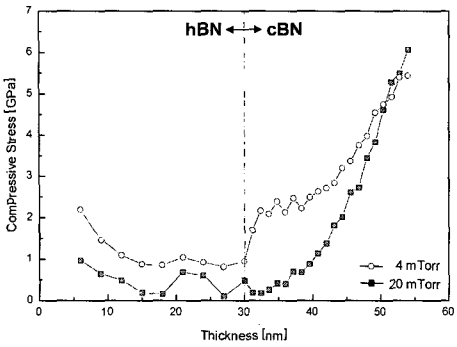

그림 6. 증착 압력이 4 mTorr, 20 mTorr에서 -15 V로 10분간 증착된 hBN 박막 위에 증착된 cBN 박막의 두께에 따른 압축응력의 변화

증착 초반에 응력이 급격하게 증가하는데, 이는 스퍼터링 방법에 의해 증착된 cBN 박막에서 일반적으로 일어나는 현상이며 증착 초기 이러한 압축응력 증가에 의해 cBN이 형성된다. 그러나 20 mTorr에서 증착시킨 hBN 박막 위에 성장된 cBN 박막은 cBN 박막 증착 초기에 별다른 응력변화 없이 두께가 증가함에 따라 선형적으로 압축응력이 변하는 것을 알 수 있다. 그림 5에서 5 분 동안 cBN을 증착시켰을 때의 cBN 핵형성 정도와 그림 6의 cBN 증착 초반의 압축응력 변화를 비교해 보면, 20 mTorr에서 증착된 hBN 박막 위에서는 압축응력의 증가 없이도 cBN 상의 핵형성이 용이하게 일어나는 것을 알 수 있다. 이는 거친 표면 형상을 가진 hBN 박막이 매끈한 표면 형상을 가진 hBN 박막보다 cBN 상이 핵형성 되기에 더 좋은 조건임을 보여준다. 이는 2:3 lattice matching을 통해 발생된 높은 압축응력이 cBN 형성에 꼭 필요한 요소가 아님을 의미하는 것으로, cBN이 형성되기 전에 성장되는 hBN 막과 cBN 막의 계면에서의 표면 형상 조절을 통해 압축응력의 증가 없이도 cBN 상이 형성될 수 있음을 보여준다.

4. 결 론

RF UBM 스퍼터링 방법으로 증착 압력, 기판 바이어스 전압을 변화시켜 서로 다른 미세구조를 가지는 hBN 박막을 증착시켜 다음과 같은 결과를 얻었다.

1) 4 mTorr의 압력에서 증착된 hBN 박막은 기판 바이어스 전압이 -15 V일때 hBN laminate가 기판과 가장 수직하게 성장되었고, 20 mTorr의 압력에서 증착된 hBN 박막은 기판 바이어스 전압이 증가함에 따라 정렬도도 비례하여 증가하는 모습을 나타내었다.

2) 4 mTorr, -15 V에서 증착된 높은 정렬도를 가지는 hBN 박막과 20 mTorr, -15 V에서 증착된 낮은 정렬도를 가지는 hBN 박막의 RBS 분석을 통해 막 내에 침투해 있는 아르곤 원자의 양을 비교해 본 결과, 높은 정렬도를 가지는 hBN 박막일수록 많은 아르곤 원자가 침투해 있었고, 아르곤 원자의 침투량이 많을수록 막의 압축응력이 증가하였다.

3) 4 mTorr, -15 V에서 증착된 높은 정렬도(I_{780}/I_{1380}=0.5459)를 가지는 hBN 박막과 20 mTorr, -15 V에서 증착된 낮은 정렬도(I_{780}/I_{1380}=0.2234)를 가지는 hBN 박막 위에 1.3 mTorr, -70 V로 cBN 박막을 증착시켰을 경우, 거친 표면 형상을 가지는 20 mTorr에서 증착된 hBN 박막 위에 압축응력의 증가 없이도 초기 cBN 상의 핵형성이 더 많이 일어났다. 이는 중간층인 hBN 박막의 표면 형상에 따라 cBN 상 핵형성 조건이 달라지는 결과이며, cBN 상 핵형성에 있어 높은 압축응력이 꼭 필요한 조건이 아니라는 것을 보여준다.

감사의 글

본 연구는 과기부의 21세기 프론티어 연구개발 프로그램 중 나노소재기술개발 사업단의 지원으로 이루어졌습니다. 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

[1] L. Vel. G. Demazeau, Mater. Sci. Engin. B **10**, 149 (1991).

[2] H. Holleck, J. Vac. Sci. Technol. A **4**, 2661 (1986).

[3] R. Haubner and B. Lux, Diamond Relat. Mater. **2**, 1277 (1993).

[4] R. C. DeVries, General Elcetric Company Corpo-

rate Research and Development Report No. 72 CRD178, (1972)

[5] P. B. Mirkarimi, K. F. McCarty, D. L. Medlin, W. G. Wolfer, T. A. Friedmann, G. F. Cardinale, and D. G. Howitt, J. Mater. Res. **9**, 2925 (1994).

[6] D. J. Kester and R. Messier, J. Appl. Phys. **72**, 504 (1992).

[7] T. Ikeda, T. Satou, and H. Satoh, Surf. Coat. Technol. **50**, 33 (1991).

[8] S. Reinke, M. Kuhr, and W. Kulisch, Diamond Relat. Mater. **3**, 341 (1994).

[9] D. R. McKenzie, W. D. McFall, W. G. Sainty, C. A. Davis, and R. E. Collins, Diamond Relat. Mater. **2**, 970 (1993).

[10] J. Robertson, Diamond Relat. Mater. **5**, 519 (1996)

[11] H. Hofsäss, H. Feldermann, R. Merk, M. Sebastian and C. Ronning, Appl. Phys. A **66**, 153 (1998).

[12] H. S. Kim, J. -K. Park, Y. -J. Baik, and I. H. Choi, J. Appl. Phys. **94**, 3057 (2003).

[13] H. S. Kim and Y.-J. Baik, J. Appl. Phys. **95**, 3473 (2004).

[14] F. P. Bundy and R. H. Wentorf, J. Chem. Phys. **38**, 1144 (1963).

[15] P. B. Mirkarimi, K. F. McCarty, and D. L. Medlin, Mater. Sci. Eng. R-Rep. **R21**, 47 (1997).

[16] M. Kuhr, S. Reinke, and W. Kulisch, Diamond Relat. Mater. **4**, 375 (1995).