

## 이온빔보조증착법으로 합성한 hexagonal BN막의 hexagonal ring의 배열과 결정성

박영준 · 한준희\* · 이정용\*\* · 백영준

한국과학기술연구원 박막기술연구센터

\*한국표준과학연구원 소재공정평가센터

\*\*한국과학기술원 재료공학과

(1998년 8월 9일 접수)

## Alignment and lattice quality of hexagonal rings of hexagonal BN films synthesized by ion beam assisted deposition

Young-Joon Park, Jun-Hee Hahn\*, Jeong Yong Lee\*\* and Young-Joon Baik

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

\*Materials Evaluation Center, KRIS, P.O. Box 102, Yusong, Daejeon 305-600, Korea

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

Yusong-Gu, Daejeon 305-701, Korea

(Received August 9, 1998)

**요 약** - 이온빔보조증착법으로 h-BN을 증착하여 이온에너지 및 기판온도에 따른 hexagonal ring의 배열 및 결정성의 변화를 연구하였다. 보론은 전자빔으로 1.5 Å/sec의 속도로 증발시켰으며, 질소는 end-hall형 이온건으로 60, 80, 100eV의 에너지로 공급하였다. 기판의 온도는 상온(no heating), 200, 400, 500, 800°C로 변화시켰다. 질소이온에너지가 증가할수록 hexagonal ring의 c-축은 기판에 평행하게 배열하여 100 eV의 질소이온 에너지에서 가장 좋은 배열을 나타내었다. 이는 이온에너지가 높을수록 합성 막에 큰 압축응력이 발생하기 때문으로 생각된다. 기판온도에 따라서는 온도가 증가함에 따라 배열이 증가하다가 약 400°C에서 최대가 되고 그 보다 높은 온도에서는 배열이 감소하였다. 그리고 결정도는 온도가 증가할수록 향상되었다. 이러한 경향들은 온도가 증가함에 따라 원자 이동도는 증가하고 응력발생은 어려워지는 경향으로부터 잘 설명된다. 또한 nano-indentor로 측정된 h-BN막의 경도는 c-축의 배열정도와 같은 경향을 보였다. 이온빔보조증착법은 hexagonal ring의 배열을 통한 h-BN막 성질의 최적화에 효과적인 방법으로 판단된다.

**Abstract** - We have studied the alignment and the lattice quality of hexagonal rings of h-BN films synthesized by ion beam assisted deposition (IBAD) method. Boron was e-beam evaporated at 1.5 Å/sec and nitrogen gas was ionized using end-hall type ion gun at 60, 80, and 100 eV, respectively. Substrate was either not heated or heated at 200, 400, 500, and 800°C, respectively. As nitrogen ion energy increases, c-axes of hexagonal rings tend to align parallel to the substrate, which is explained by larger compressive stress at higher ion energies. Alignment of c-axis increases with temperature and shows maximum around 400°C. The lattice quality of hexagonal rings improves with temperature. Such behaviors can be understood from two counter trends of increasing the atomic mobility and decreasing compressive stress with temperature. Hardness of h-BN films shows the same trend with the alignment of c-axis. Ion beam assisted deposition method seems to be effective for aligning hexagonal rings and optimizing h-BN properties.

## 1. 서 론

공유결합형 화합물인 BN(boron nitride)에는 여러 가지 결정구조가 존재하고 이에 따라 기계적, 물리적, 화학적 성질 등이 달라진다. 결정구조는 크게 상온 상압에서 안정한 상과 고온 고압에서 안정한 상으로 나눌 수 있다. 상온 상압에서 안정한 상에는 hexagonal-BN(h-BN)과 rhombohedral-BN(r-BN)이 있다. 이들은 육방구조의 저밀도의 상으로,  $sp^2$ 결합을 하는 hexagonal ring이 적층되어 있는 구조를 가진다. Hexagonal ring을 형성하는 결합은 강한  $\sigma$  결합이고, ring간의 적층을 형성하는 결합은 약한  $\pi$  결합이기 때문에 이 상들의 단결정의 성질은 hexagonal ring 면과의 방향에 따라 다른 이방성을 나타낸다.

고온 고압에서 안정한 상들로는 wurtzite-BN(w-BN)과 cubic-BN(c-BN)이 있다[1-3]. 이들은  $sp^3$ 의 강한 공유결합을 가지고 있어서 h-BN에 비하여 우수한 성질을 나타낸다. 특히 c-BN은 탁월한 기계적, 전기적, 화학적, 열적 성질[4, 5]로 인하여 최근에 여러 합성 방법에 의하여 집중적으로 연구되고 있다[6-15]. 이러한 대부분의 방법들은 경험적으로 매우 큰 에너지의 이온을 c-BN의 합성에 사용하고 있으며 제한된 온도, 이온에너지 및 전류 밀도의 합성조건에서 만 합성되고 있다. 그리고 합성시 이온충돌에 의하여 발생하는 큰 스트레스에 의하여 상의 안정성 및 합성두께가 매우 제한되어서 그 우수한 성질에도 불구하고 응용에는 많은 제약이 따르고 있다.

반면, h-BN은 열역학적 안정상이기 때문에 순수 보론을 암모니아 분위기에서 가열하여 반응시키면 흰색의 고체로 쉽게 얻어진다. 그리고 보론과 질소를 함유하는 혼합소스를 이용하여 열 증착을 하면 대부분 h-BN의 형태가 생성되기 때문에 막의 형태로 합성하는 데에도 큰 어려움이 없다. 그리고 두꺼운 막의 합성이 가능하고, 상압에서 약 2700°C까지 안정한 고온안정성을 가지고 있다. 특히 c-BN과는 달리 가공성도 우수하고 열 충격에도 강하여, 열 발산재, 전기절연체, 마이크로 웨이브 창, 확산 방지 보호 막 등 많은 응용 범위를 가지고 있다. 따라서 합성방법의 최적화를 통하여 h-BN의 원하는 성질을 극대화시킬 경우 그 응용가능성은 매우 높다.

h-BN은 위에서 언급하였듯이 hexagonal ring이 적층된 구조인데, hexagonal ring면과 면간의 원자결합의 종류가 달라서 이방적인 성질을 가지고 있다. 이러한 h-BN막의 성질은 hexagonal ring 면 결정도와 그의 배열

을 조절함으로 최적화시킬 수 있다. Hexagonal ring은 매우 짧은 공유 결합으로 형성되어 있기 때문에 변형에 대한 저항성이 매우 크고, ring 면을 이온이나 원자가 통과하기가 매우 어렵다. 실제 Rand 등은[21] 400°C, 1시간의 확산에서 pyrolytic BN을 통과한 Na 이온을 관찰하지 못하여, BN막이 확산을 매우 잘 막아주는 것을 보고하였다. 그리고 Itakura 등은[22] h-BN 막을 스테인레스 스틸 위에 코팅하여 수소의 통과 및 가스 방출이 감소하였음을 보고하였다.  $10^{-10}$ Pa의 극저진공이 되면 수소의 거동이 진공의 형성 및 유지에 매우 중요한데, 수소는 스테인레스 스틸을 통과할 수 있어서 스테인레스 스틸 만으로는 극저진공을 형성하기가 어렵다.

최대의 확산방지효과를 얻기 위해서는 결정도가 우수한 hexagonal ring의 c-축이 확산을 방지하고자 하는 방향에 평행하게 배열하여야 한다. 그리고 막의 경도 및 탄성계수와 같은 기계적 성질도 hexagonal ring의 배열에 따라 달라지기 때문에, h-BN의 성질을 제어하고 극대화시키기 위해서는 hexagonal ring의 배열, 즉 격자 c-축의 배열과 결정도를 제어하는 것이 매우 중요하다.

h-BN의 육방격자는 c-축과 이에 수직인 방향의 탄성 성질이 다르기 때문에, 박막에 특정 방향으로 스트레스가 존재하면, 전체 자유에너지를 최소화하기 위하여 h-BN의 c-축이 배열될 수 있음을 Mckenzie[11] 등이 이론적, 실험적으로 보고하였다. 박막에 생성되는 스트레스는 막의 부피변화 즉 밀도변화에 비례하고 밀도변화는 이온의 충돌시 발생하는 결합의 증가와 이때의 thermal spike에 의한 defect relaxation에 의한 감소에 따라 결정된다. Mckenzie는 이러한 스트레스가 막 전체에 걸쳐 존재한다고 생각하였고, 이러한 압축 스트레스 하에서 h-BN의 c-축이 스트레스의 방향에 평행하게 배열을 하는 것이, 고전적인 평형열역학 관점에서 자유에너지를 최소화하여 안정함을 보였다.

본 연구에서는 IBAD를 이용하여 h-BN을 합성하고 이때 이온에너지, 기판온도 등을 변화시키면서 h-BN의 결정성 변화와 c-축의 배열정도의 변화를 연구하였다. IBAD 방법은 이온을 이용하여 막을 합성하기 때문에 합성막에 상당한 스트레스를 발생시키고 이는 h-BN의 배열에 영향을 미칠 것으로 생각된다. 현재 IBAD는 이온의 충돌이 중요하다고 생각되는 c-BN의 합성에 주로 사용되고 있으며, 이때 부수적으로 형성되는 h-BN에 대하여는 주목하여 연구되어진 것이 드물다. 그리고 대부분 c-BN의 형성에 초점을 맞춘 합성조건에 h-BN만의

거동을 분석하기는 어렵다. 본 연구에서는 IBAD로 h-BN이 주로 합성되는 조건에서 막을 합성하여 연구하였다. h-BN의 결정성 및 c-축의 배열정도는 FTIR과 TEM을 이용하여 분석하였으며 막의 조성은 AES (Auger Electron Spectroscopy)로 확인하였다. 그리고 막의 경도를 nano-indentor를 이용하여 측정하여 이를 h-BN의 c-축 배열정도와 비교하였다.

## 2. 실험방법

막의 합성을 위하여 e-beam evaporator와 이온건을 장착한 IBAD 장치를 제작하였다. e-beam evaporator는 MDC사 제품으로 소스는 e-vap 400-1030 모델을, power supply는 e-vap CVS-10을 사용하였다. e-vap 400-1030은 30cc 용량의 4개의 도가니로 구성되어 있고, e-vap CVS-10은 10 kW 급의 power supply이다. 또한 두께측정 센서와 controller 등이 연결되어, 원하는 증착속도로 자동 증착이 가능하도록 하였다. 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.

기판은 Si(100)면을 사용하였으며 기판의 뒷면을 SiC 히터를 사용하여 기판의 온도를 200°C, 400°C, 500°C, 800°C로 각각 가열하였다. 보론은 흑연도가니에 넣어서 30cc의 heath에 장입하였고 기화속도는 1.5 Å/sec였다. 질소는 알콘이 포함되지 않은 99.999% 이상의 순수한 가스를 사용하여 이온화시켰다. 이온에너지는 60, 80, 100 eV로 변화시켰으며, 이온전류는 400 mA이었고 이때 기판에서의 이온전류밀도는 대략 100  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 이었다. 그리고 이온전류에 따른 기판에 함유되는 질소의 양의 변화를 알기 위하여 1000 mA의 고 이온전류로도 BN 막을 합성하였다. 증착된 BN의 두께는 조건에 따라 다른데  $\alpha$ -step<sup>TM</sup>으로 5회 측정하여 평균하였다.

FTIR을 이용하여 500  $\text{cm}^{-1}$ 에서 4000  $\text{cm}^{-1}$ 구간의 IR transmittance를 측정하여 생성된 BN 결합의 특성을 분석하였고, 250 keV에서 TEM으로 생성된 h-BN 막의 미세구조를 관찰하였다. 막의 경도는 nano indentor로 두 가지 방법에 의하여 측정하였다. 먼저 preloading이 없이 CSM(Continuous Stiffness Method)으로 막의 두께에 따른 경도 분포를 300 nm 깊이 까지 관찰하였다. 그리고 preloading으로 plastic effect를 배제한 후 peak

displacement 가 100 nm 정도로 loading한 후 unloading한 curve에서 막의 경도를 얻었다(5번 측정된 결과를 평균하였다.).

## 3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 기판온도 400°C, 보론 승화속도 1.5 Å/sec에서 질소이온에너지를 60 eV, 80 eV, 100 eV로 변화시키면서 합성한 막의 FTIR 스펙트럼이다. IR은 기판에 수직으로 입사되었다. 각 조건에서 780  $\text{cm}^{-1}$ 과 1380  $\text{cm}^{-1}$  근처에서 뚜렷한 IR 흡수피크가 관찰되었다. 이것들은 h-BN에서 관찰되는 특성 피크로, 780  $\text{cm}^{-1}$ 은 hexagonal ring 면간에(out of plane) 형성된 B-N-B 결합에 의한 것이고( $\delta_{\text{np}}$ ), 1380  $\text{cm}^{-1}$ 은 hexagonal ring 면의(in plane) B-N 결합에 의한 것이다( $\nu_{\text{ip}}$ ). c-BN에 해당하는 뚜렷한 흡수피크는 관찰되지 않았다.

Fig. 2는 100eV의 이온에너지로 합성된 막이 AES 분석 결과이다. AES는 막 분석 전에 BN 표준분말을 이용하여 B와 N의 sensitivity factor를 확인 보정하였다. 막 두께에 걸쳐 B와 N이 균일하게 분포하고 있음을 알 수 있고, 산소나 탄소의 혼입은 막 표면을 제외하고 거의 발생하지 않았다. 그리고 N이 B에 비하여 약간 적게 존재함을 알 수 있다. 기존의 연구에서 stoichiometric BN으로  $0.9 \leq \text{B/N} \leq 1.1$ 의 조성구간을 보고하고 있어서[9, 16, 17] 본 연구에서 합성된 BN의 조성도 이 구간에 존재하는 stoichiometric BN으로 판단된다. 한 예로 Wada

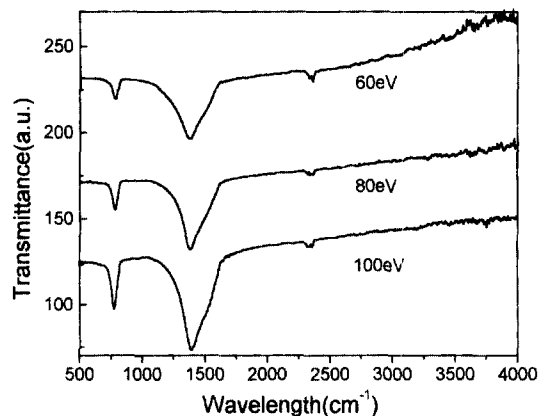


Fig. 1. FTIR spectra of BN films grown with various nitrogen ion energies of 60 eV, 80 eV, and 100 eV respectively. All the films are deposited on Si(100) substrates under following conditions: boron evaporation rate: 1.5 Å/sec, N<sub>2</sub> ion bombarding, substrate temperature: 400°C.

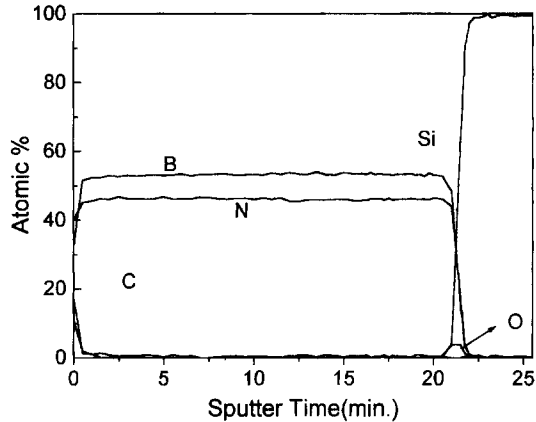


Fig. 2. AES depth profile of the BN film grown on Si(100) under following conditions:  $N_2$  ion energy: 100 eV, boron evaporation rate: 1.5 Å/sec, substrate temperature: 400°C.

[9] 등도 stoichiometric BN의 합성결과로 Fig. 2와 비슷한 AES 분석결과를 보고하고 있다.

질소이온전류를 약 1000 mA로 하여 Fig. 2의 조건보다 질소의 공급이 약 2.5배 큰 경우의 막을 합성하여 조성을 분석하였는데 이 결과도 Fig. 2와 비슷하여, N이 B보다 약간 적게 존재하는 것으로 나타났다. 이는 과량의 질소가 공급되어도 BN을 합성하는데 필요한 질소만이 막에 유입되고 나머지 양은 막의 합성에 참여하지 못하고 쉽게 유출되는 것으로 판단된다. 이러한 경향은 Bouchier에 의하여도 보고되었다[23]. BN을 합성하기 위하여 N을 공급한 결과, stoichiometric BN까지는 공급한 질소가 대부분 막의 합성에 참여하다가, N/B가 약 1.3 근처에서 조성이 포화가 되는 경향을 보고하였다. 이러한 결과도 상온에서의 증착으로 얻어진 것이고, 기판온도가 150°C 보다 높은 경우에는 과량의 질소를 함유한 BN 막 합성의 결과는 매우 드물다.

생성된 h-BN의 hexagonal ring의 배열방향은 두 피크 세기의 비인  $R_{vs} = A_{vip}/A_{sop}$ 로부터 알 수 있다[14]. h-BN은 hexagonal ring이 적층되어 이루어진 구조로, 광학적으로 이방성이다. 따라서 만일 편광되지 않은 빛이 입사될 경우  $R_{vs}$ 은 hexagonal ring의 입사빛에 대한 배열에 따라 달라진다. 만일 c-축이 입사 IR에 평행하면  $\nu_{ip}$ 만이 관찰된다(입사 빛과 수직인 원자결합이 IR과 반응). 그리고 c-축이 입사 IR에 수직인 경우에는  $\nu_{ip}$ 와  $\delta_{op}$ 의 두 피크가 관찰되지만  $\delta_{op}$ 에 의한 IR의 흡수가 주도적으로 발생하여  $R_{vs}$ 는 최소가 된다[14].

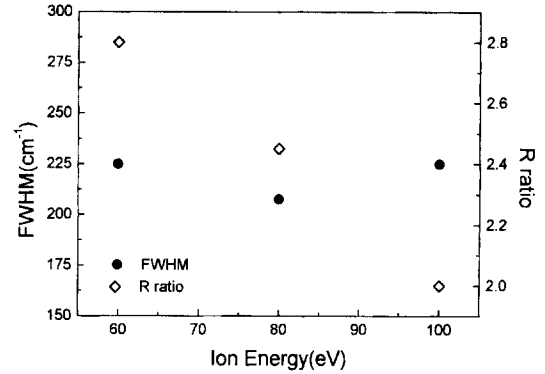


Fig. 3. FWHM of  $\nu_{ip}$  (1380  $cm^{-1}$  peak) and  $R_{vs}(=A_{vip}/A_{sop})$  ratio of BN films grown with various nitrogen ion energies of 60 eV, 80 eV, and 100 eV respectively. All the films are deposited on Si(100) substrates under following conditions: boron evaporation rate: 1.5 Å/sec,  $N_2$  ion bombarding, substrate temperature: 400°C.

Fig. 3은 Fig. 1의 각 시편에 대한  $\nu_{ip}$ 의 반가폭과  $R_{vs}$ 를 나타낸다. 이온에너지가 증가할수록  $R_{vs}$ 가 약 2.8부터 감소하여서 100 eV의 이온에너지에서는 약 2의 값을 나타내었다. Hexagonal ring의 c-축이 기판에 수직으로 배열되는 경우  $R_{vs}$ 가 50 이상의 매우 큰 값을 가지는 것으로 보고되었고[14], 배열이 random한 경우의  $R_{vs}$ 는 보고된 것이 없다. 본 연구에서 약 3.7의 가장 큰  $R_{vs}$ 를 나타낸 100 eV, 800°C에서 증착된 막을 HRTEM으로 관찰한 결과(Fig. 6(b)) hexagonal ring의 c-축이 기판에 평행하게 배열되고 있음을 알 수 있었다. 따라서 Fig. 3에 나타난 2.8과 2사이의 값은 c-축이 기판에 평행하게 배열된 상태를 알 수 있고, 이온에너지가 증가할수록  $R_{vs}$ 가 감소하여서 배열의 정도가 증가하였음을 알 수 있다. 2정도의 작은  $R_{vs}$ 를 나타낸 100eV(증착온도: 400°C)에서 증착된 막의 HRTEM 결과(Fig. 6(a))를 보면, 3.7인 경우(Fig. 6(a))에 비하여 hexagonal ring이 더 잘 배열하고 있음을 알 수 있다. 이것은 FTIR의  $R_{vs}$ 가 hexagonal ring의 배열 정도를 잘 나타내어 주고 있음을 의미한다. 이온 에너지에 따라 배열 정도가 달라지는 이유는 이온 충돌시 막에 발생하는 스트레스의 관점에서 이해될 수 있다. 이온충돌시 막에 발생하는 스트레스는 Davis에 의하여 제안되었다[18]. 박막에 생성되는 스트레스는 막의 부피변화 즉 밀도변화에 비례하고 밀도변화는 이온의 충돌시 발생하는 defect의 증가와 이때의 thermal spike에 의한 defect relaxation에 의한 감소에 따라 결정된다[18]. 이온의 충돌에 의한 결합발생속도가 해소속도

보다 빠른 경우 막에는 압축응력이 발생한다. 이때 압축 응력의 크기와 이온에너지의 관계는 충돌하는 이온 당 생성되는 defect의 수를 어떻게 가정하느냐에 따라 다르다. Davis는 이온에너지를  $E_i$ 라 할 때 defect 수는  $E_i^{1/2}$ 에 비례한다고 하였고[18], Reinke는  $E_i$ 에 비례한다고 가정하여[19] 이온에너지에 대한 응력변화의 양상이 다르다.

한편 molecular dynamics를 이용한 결과나 실험결과 들은 막 종류나 증착방법에 관계없이 막에 발생하는 압축응력은 이온에너지가 증가할수록 증가하다가 약 100 eV에서 최대가 되고 다시 감소하는 경향을 보고하였다 [20]. 본 실험결과는 이러한 경향으로 설명될 수 있다. 이온충돌에 의하여 막에는 압축응력이 발생하고 이러한 압력 하에서 탄성적으로 이방적인 h-BN의 c-축이 스트레스 면에 배열되는 것이 에너지적으로 안정하여[11], c-축이 기판에 평행하게 배열된 것으로 판단된다[11]. 압축응력은 이온에너지가 100 eV까지 증가할수록 증가한 것으로 생각되고, 따라서 이온에너지가 클수록 배열 정도가 증가하였다. 이러한 경향은 생성된 막의 스트레스를 측정하여 비교하는 것이 필요하나 본 연구에서 막의 스트레스는 측정되지 않았다. 그리고 합성 후 측정되는 스트레스는 hexagonal ring의 배열이 끝난 후의 남아 있는 스트레스이고, 막 생성 당시 배열을 유발하는 스트레스가 아니라는 한계가 있다.

Hexagonal ring의 결정도는 ring 면에서의 결합에 의한 흡수인  $\nu_{ip}$ 의 반가폭으로부터 알 수 있다[14]. Hexagonal ring의 결정도는 육각링 면에서의 B와 N이 교차되어 연결되는 원자의 결합순서 및 결합의 존재여부와 관련이 있다. Hexagonal ring의 결정도가 좋다는 것은 원자의 결합이 빠진 원자 없이 순서에 따라 형성되어 육각링을 형성하였다는 것을 의미한다. 그러면 이러한 한 종류의 결합에 의한 IR 흡수는 제한된 파장범위에서 발생해서  $\nu_{ip}$ 의 반가폭은 작을 것이다. Fig. 3에서  $\nu_{ip}$ 의 반가폭은 이온에너지에 따라 뚜렷한 경향을 나타내지 않았다. 이온에너지에 따라 초기의 결합발생정도가 달라서 배열이 끝난 hexagonal ring의 결정도도 달라질 수 있을 것으로 예상되나 본 연구에서는 그 경향을 볼 수 없었다. 이것은 이온이 기판에 비스듬히 입사되는 경우에는 입사 이온에 의하여 결합의 생성과 더불어 증착 원자의 표면 이동도를 증가시켜서 결정도를 향상시킬 수 있는 복합적인 효과가 있기 때문으로 생각된다.

Fig. 4는 이온에너지 100 eV, 보론 증착속도 1.5 Å/sec 에서 기판온도를 상온(no heating), 200°C, 400°C, 500°C,

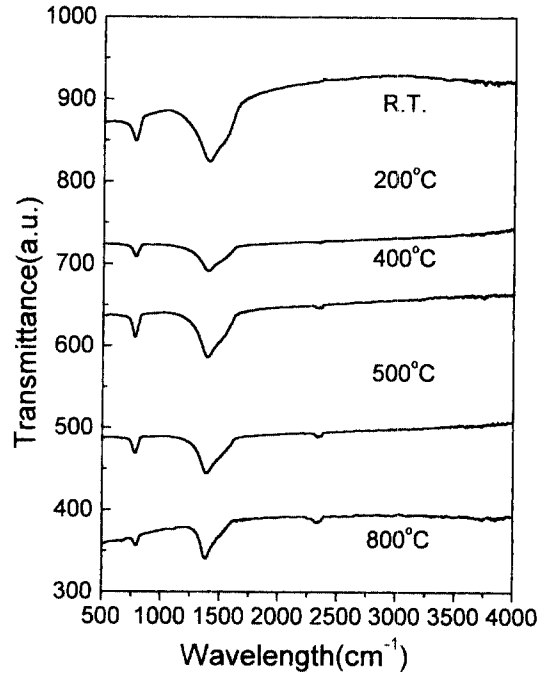


Fig. 4. FTIR spectra of BN films grown at various substrate temperatures of R.T., 200°C, 400°C, 500°C, and 800°C, respectively. All the films are deposited on Si (100) substrates under following conditions: boron evaporation rate: 1.5 Å/sec, N<sub>2</sub> ion energy: 100 eV.

800°C로 변화시키면서 증착한 h-BN막의 FTIR 스펙트럼이다. 모든 온도 조건에서 780 cm<sup>-1</sup>과 1380 cm<sup>-1</sup> 근처의 뚜렷한 IR 흡수피크가 관찰되어 h-BN 막이 생성되

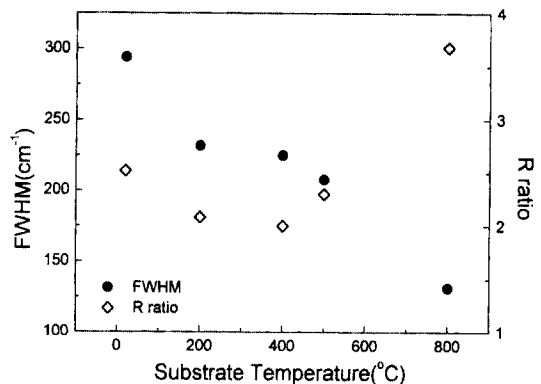
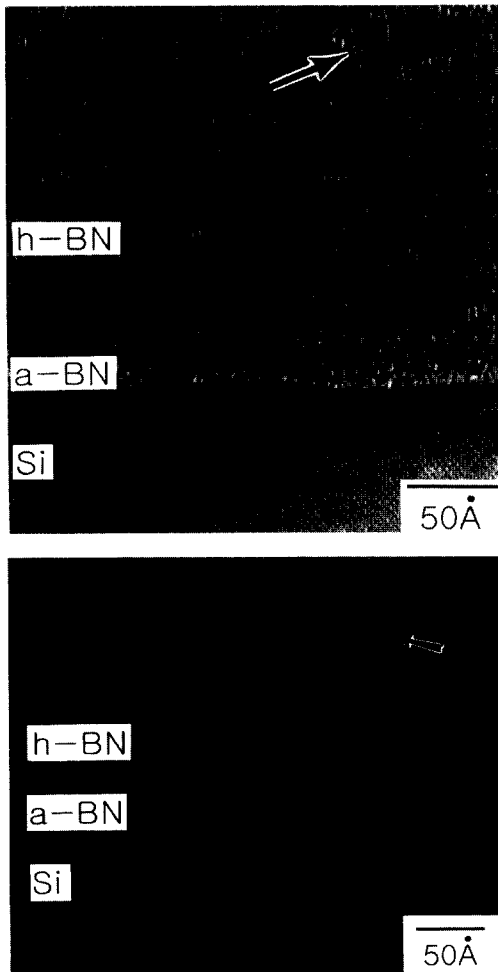


Fig. 5. FWHM of  $\nu_{ip}$  (1380 cm<sup>-1</sup> peak) and  $R_{\nu\delta}$ (=  $A_{\nu_{ip}}/A_{\nu_{\delta}}$ ) ratio of BN films grown at various substrate temperatures of R.T., 200°C, 400°C, 500°C, and 800°C, respectively. All the films are deposited on Si(100) substrates under following conditions: boron evaporation rate: 1.5 Å/sec, N<sub>2</sub> ion energy: 100 eV.

있음을 알 수 있다. Fig. 5에는 이들에 대한  $v_p$ 의 반가폭과  $R_{90}$ 를 나타내었다. 반가폭은 온도가 증가할수록 감소하여서 800°C에서 최저값을 나타내었다. 이것은 온도가 높을수록 원자이동이 쉬워져서 가장 안정한 위치로의 확산이 가능하여져서 결함이 없는 결정성이 좋은 격자의 생성이 가능한 것으로 판단된다. 반면에  $R_{90}$ 는 400°C까지는 온도가 증가할수록 감소하다가 그 보다 높은 온도에서는 다시 증가하는 양상을 나타내었다. 즉 400°C에서 c-축이 기판에 평행하게 가장 잘 배열을 하고 그 보다 낮거나 높은 온도에서는 c-축의 배열정도가 감소함을 나타낸다.



**Fig. 6.** Cross-sectional HRTEM images of the BN films grown on Si(100) substrates at (a) 400°C and (b) 800°C, respectively, under following conditions: boron evaporation rate: 1.5 Å/sec, N<sub>2</sub> ion energy: 100 eV.

Fig. 6에 400°C (a)와 800°C (b)에서 증착한 박막의 HRTEM 사진을 나타내었다. Si 기판으로부터 약 20~30Å 두께로 비정질 BN이 생성되었으며 그 위에 임의 방향의 h-BN 및 배열된 h-BN이 생성되었음을 알 수 있다. 사진에서 선으로 나타난 것이 hexagonal ring, 즉 h-BN 격자의 (0002) 면인데 두 경우 약 3.3Å 정도의 면간 거리를 보이고 있다. 두 경우를 비교하면, FTIR의  $R_{90}$ 로부터 예상하였듯이, 400°C의 경우가 hexagonal ring의 배열이 잘 이루어 졌으며, 많은(0002) 면들이 기판에 수직으로 배열되어(격자의 c-축이 기판에 평행) 있음을 알 수 있다. 형성된 h-BN 입자의 크기는 규칙적으로 (0002) 면이 배열된 거리로 보아 수십 Å 정도의 크기로 판단된다. 또한 (0002) 면이 휘어있고, 면의 끝 지점에 나선전위가 관찰되는 등 turbostratic-BN(t-BN)의 특징을 보여주고 있다(Fig. 6(b) 화살표). 특히 400°C의 경우에는 (0002) 면이 연결되지 못하고 끊어져 있는 모습이 관찰되었는데(Fig. 6(a) 화살표), 이는 hexagonal ring의 결합으로, 결정성의 저하와 관련이 있을 것으로 판단된다.

온도에 따른(0002) 면의 배열정도의 경향은 막에 걸리는 스트레스와 원자의 이동도를 동시에 고려함으로 이해할 수 있다. 원자의 이동도는 온도가 증가할수록 증가하고, 막에 걸리는 압축응력은 온도가 증가할수록 증가한 원자의 이동도에 의하여 relaxation 속도가 빨라져서 감소한다[20]. c-축의 배열이 발생하기 위해서는 이것의 구동력인 압축응력이 클수록 그리고 원자의 이동도가 클수록 잘 일어난다고 볼 수 있다. 그런데 저온에서는 압축응력은 큰 반면[20] 원자의 이동도가 작아서 배열이 잘 일어날 수 없고, 고온에서는 원자의 이동도는 크나 막에 걸린 압축응력이 작아서[20] 배열이 잘 발생할 수 없는 것으로 판단된다. 따라서 중간온도인 400°C 근처에서 가장 배열이 잘된 것으로 판단된다.

Fig. 7은 CSM 방법으로 100 eV, 400°C에서 증착한 227 nm 두께 막의 두께위치에 따른 경도 profile이다. 표면 근처에서는 압입깊이가 증가할수록 경도가 증가하는데, 이 구간은 막의 성질이 아니고 탄성접촉에 의한 효과로 막의 종류에 관계없이 대략 (압입깊이)<sup>1/2</sup>에 비례하는 구간이다. 그 후에 경도는 서서히 증가하는데 이는 기판의 효과로 설명될 수 없다. 기판으로 사용된 Si은 약 10 GPa의 경도를 가져서 만일 기판의 효과에 의하여 경도가 변화하였다면 10 GPa로 서서히 감소하여야 한다. 따라서 이러한 경도의 증가는 기판의 효과보다도 더 강하게 막의 두께를 따라서 경도를 증가시키는 막질의

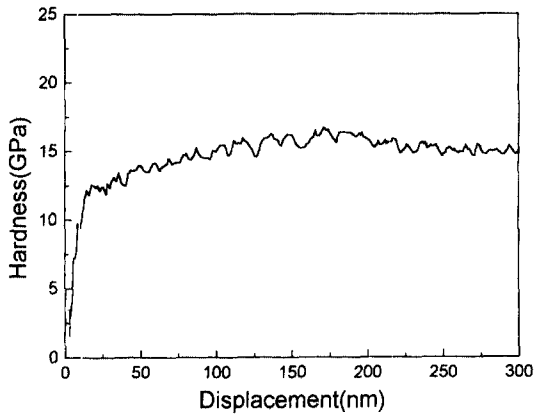


Fig. 7. Hardness depth profile of the BN film grown on Si(100) substrate at 400°C under following conditions: boron evaporation rate: 1.5 Å/sec, N<sub>2</sub> ion energy: 100 eV.

변화가 존재할 수 있는 가능성을 나타낸다. 경도를 변화시킬 수 있는 막질은 아래에 설명될 c-축의 배열정도를 생각할 수 있다. 만일 표면에서 기판쪽으로 갈수록 c-축의 배열이 증가한다면 이러한 경향을 설명할 수 있다. 막의 경도는 약 175 nm 깊이에서 서서히 감소하기 시작한다. 이러한 감소가 기판의 영향인지 막질의 영향인지는 명확하지 않다. 막 두께인 227 nm를 지나서도 측정 경도는 기판의 값인 10 GPa 보다 상당히 큰 값을 계속 유지하였는데, 이는 기판보다 경도가 큰 막이 기판의 위에 존재하여 indenter에 영향을 미치기 때문에 기판의 경도가 정확히 측정되지 못하는 것으로 판단된다.

실제 합성된 막의 두께가 일정치 않아서 기판의 효과가 서로 다르고, 또한 막질도 두께에 따라 다를 수 있어서 합성한 막의 경도를 정확히 비교하기는 어렵다. 본 연구에서는 이러한 문제점에도 불구하고 대략적인 경향을 알기 위하여 preloading으로 plastic 효과를 배제한 후 100 nm 깊이의 peak displacement에서의 경도를 사용하여 합성조건에 따른 경도를 비교하였다. 실제 측정은 50, 100, 150 nm의 세 경우를 시행하였는데, 50 nm의 깊이는 막 표면의 탄성지역 근처인 문제점이 있고, 150 nm의 경우는 과도한 기판의 효과가 우려되어서 100 nm 깊이에서의 경도를 사용하였다.

Fig. 8은 Fig. 4의 시편의 100 nm 깊이에서의 경도이다. 막의 두께는 다음과 같다: 순수보론: 310 nm, 상온 (no heating): 278 nm, 200°C: 183 nm, 400°C: 227 nm, 500°C: 210 nm, 800°C: 130 nm. 전체 시편의 경도는 순수한 보론막(질소이온빔 없이 800°C에서 1.5Å/sec의 속

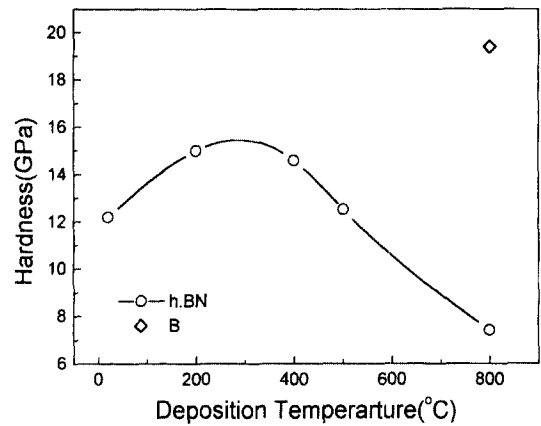


Fig. 8. Nano indented hardness of a pure Boron film grown at 800°C and BN films grown at various substrate temperatures of R.T., 200°C, 400°C, 500°C, and 800°C, respectively. All the BN films are deposited on Si(100) substrates under following conditions: boron evaporation rate: 1.5 Å/sec, N<sub>2</sub> ion energy: 100 eV.

도로 기화된 보론으로 증착된)의 경도(약 19 GPa) 보다 작았다. h-BN 막의 경도는 증착온도가 증가할수록 증가하다가 감소하는 경향을 나타내어서 200~400°C에서 약 15 GPa의 최대 경도를 나타내었다(800°C에서는 약 8GPa의 경도를 나타냈는데 시편의 두께가 130 nm로 너무 얇아서 실리콘 기판의 영향을 많이 받은 값이어서 절대값을 신뢰할 수 없다.). 이러한 경향은 c-축의 배열정도와 같은 경향을 나타내는 것이다. 즉 hexagonal ring 면에서 원자결합은  $\sigma$  결합으로 매우 단단한 결합이고 반면 면간의 결합은  $\pi$  결합으로 상대적으로 약하다. 따라서  $\pi$  결합의 방향(c-축에 평행인 방향)으로의 변형은 쉽고,  $\sigma$  결합의 방향으로는(c-축에 직각인 방향) 변형이 어렵다. 따라서 c-축의 배열정도에 따라 경도가 달라지고, 400°C 근처에서 큰 경도를 나타낸 것으로 판단된다.

#### 4. 결 론

이온빔 보조증착 법으로 h-BN 막을 합성하였으며, 이때 이온빔의 에너지가 클수록 hexagonal ring의 배열이 잘 일어남을 알 수 있었다. 그리고 기판온도 약 400°C에서 증착한 경우가 가장 좋은 배열을 보였다. 격자의 결정성은 온도가 높을수록 좋은 것으로 판단된다. 이러한 경향은 이온충돌에 의하여 막에 걸리는 스트레스 하에서 탄성적으로 이방적인 h-BN이 낮은 에너지 상태화하

는 과정으로 잘 설명되었다.

막의 스트레스 발생을 잘 제어할 수 있는 이온빔을 이용한 h-BN 막의 합성이 다른 일반적인 pyrolytic CVD 방법들보다 hexagonal ring의 배열에 효과적인 것으로 판단된다. 따라서 이온빔보조증착법 등으로 h-BN 막의 합성을 최적화 할 경우, 우수한 기계적성질 및 확산방지 성능을 가지는 h-BN의 합성이 가능할 것으로 판단된다.

### 감사의 글

본 연구는 과학기술부 추천연구원 프로그램의 지원으로 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

### 참고문헌

1. R. H. Wentorf Jr., *J. Chem. Phys.* **26**, 956 (1957).
2. T. Sato, T. Ishii, and N. Setaka, *J. Amer. Cer. Soc.* **c-162** (1982).
3. R. R. Wills, *Int. J. High Technol. Ceram.* **1**, 139 (1985).
4. R. C. DeVries, GE CRD Report No. 72CRD178 (1972).
5. O. Mishima, in *Synthesis and Properties of Boron Nitride*, ed. by J. J. Pouch and S. A. Alterovitz(Trans Tech, Aedermannsdorf, 1990) vol. 54-55, p. 313.
6. N. Tanabe, T. Hayashi and M. Iwaki, *Diamond Relat. Mater.* **1**, 883 (1992).
7. D. J. Kester and R. Messier, *J. Appl. Phys.* **72**, 504 (1992).
8. T. A. Friedmann, P. B. Mirkarimi, D. L. Medlin, K. F. McCarty, E. J. Klause, D. R. Boehme, H. A. Johnsen, M. J. Mills, D. K. Ottensen and J. C. Barbour, *J. Appl. Phys.* **76**, 3088 (1994).
9. T. Wada and N. Yamashita, *J. Vac. Sci. Technol. A* **10**, 515 (1992).
10. T. Ikeda, T. Satou and H. Satoh, *Surf. Coat. Tech.* **50**, 33 (1991).
11. D. R. Mckenzie, W. D. Mcfall, W. G. Sainty, C. A. Davis, and R. E. Collins, *Diamond Relat. Mater.* **2**, 970 (1993).
12. M. Okamoto, H. Yokoyama and Y. Osaka, *Jpn. J. Appl. Phys.* **29**, 930 (1990).
13. A. Weber, U. Bringmann, R. Nikulski and C. P. Klages, *Diamond Relat. Mater.* **2**, 201 (1993).
14. M. Kuhr, S. Reinke, and W. Kulisch, *Diamond Relat. Mater.* **4**, 375 (1995).
15. T. Ichiki, T. Momose and T. Yoshida, *J. Appl. Phys.* **75**, 1330 (1994).
16. M. Kuhr: Ph.D thesis, Univ. of Kassel(1995).
17. L. B. Hackenberger, L. J. Pilione, R. Messier and G. P. Lamaze, *J. Vac. Sci. Technol.* **A12**, 1569(1994).
18. C. A. Davis, *Thin Solid Films* **226**, 30 (1993).
19. P. B. Mirkarimi, K. F. McCarty, D. L. Medlin, T. A. Wolfer, T. A. Friedmann, E. J. Klause, G. F. Cardinale and D. G. Howitt, *J. Mater. Res.* **9**, 2925 (1994).
20. D. R. Mckenzie, W. D. McFall, W. C. Sainty, Y. Yin, A. Durandet and R. W. Boswell, *Surf. and Coat. Tech.* **82**, 326 (1996).
21. M. J. Rand and J. F. Roberts, *J. Electrochem. Soc.* **115**, 423 (1968).
22. A. Itakura, M. Tosa, S. Ikeda and K. Yoshihara, *Vacuum* **47**, 697 (1996).
23. D. Bouchier and W. Moller, *Surf. and Coatings Tech.* **51**, 190 (1992).