

III~기 [젊은 진공과학자상 후보]

in-situ XPS Characterization of cubic Boron Nitride Thin Films Grown by Dual Ion Beam Sputter Deposition

박기선, 이덕열, 김경중*, 문대원*

고려대학교 재료공학과

한국표준과학연구원 소재특성평가부 표면분석그룹*

1. 서론

cubic-Boron Nitride(c-BN)는 강도, 고온 안정성 및 내 화학성 등에서 다이아몬드와 유사하거나 혹은 더 나은 성질을 갖고 있어 공구나 기계 부품의 내 마모 코팅에 유용하고 III-V 족 화합물 중 밴드 갭이 가장 크고(≥ 6.4) p-type(Be) 과 n-type(Si) 도핑이 용이하며 열 전도도가 높아 다이아몬드와 함께 차세대 반도체 재료로서의 응용성도 갖고 있다. 이러한 여러 가지 우수한 물리, 화학적 성질을 응용하기 위해서는 좋은 결정성의 c-BN 박막을 얻는 것이 필수적이며 이에 대한 연구가 최근 들어 활발히 진행되고 있다.

고온, 고압 이외의 조건에서는 Graphite가 다이아몬드에 비해 열역학적으로 안정한 상이듯이 hexagonal-Boron Nitride(h-BN)가 c-BN 에 비해 안정하여 일반적인 CVD 나 PVD 로는 c-BN 박막을 얻을 수 없다. 박막 증착 중의 이온빔 조사에 의한 박막 내의 압축 응력 축적이 c-BN 상의 형성에 필수적인 것으로 보고되어 있으나 c-BN 상 형성 기구에 대한 정확한 이해가 아직 부족한 상태이다.

본 연구는 Dual Ion Beam Sputter Deposition(DIBD)을 이용한 BN 박막 증착 과정에서 c-BN 상 형성 기구에 대한 고찰을 그 목적으로 하였으며 *in-situ* XPS 분석을 이용해 이온빔 보조 증착 방법에 의한 BN 박막 증착 과정에서 일반적으로 관찰되고 있는 층상 구조의 형성 과정을 이해하고 이를 통해 c-BN 상 형성 기구에 대한 더 자세한 이해와 c-BN 박막 증착 조건을 최적화 할 수 있음을 보여주하고자 한다.

2. 실험 방법

in-situ XPS 분석을 위해 DIBD 박막 챔버를 기존의 다목적 표면 분석 장치와 고 진공 터널로 연결하였다. Kaufmann type 아르곤 이온빔 소스로 보론(B)타겟을 스퍼터링하면서 동시에 rf type 이온빔 소스를 이용하여 기관 표면을 질소와 아르곤 혼합 이온빔으로 조사하였다. 기관은 단결정 실리콘(100)을 사용하였으며 기관 온도, 보조 이온빔의 전류밀도 및 에너지를 변화시켜 증착한 박막을 *in-situ* XPS, FT-IR, HR-TEM으로 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

보조 이온빔의 전류 밀도와 에너지 및 보론 증착 속도를 각각 $65\mu\text{A}/\text{cm}^2$, 400 eV, $0.3\text{A}^\circ/\text{sec}$ 로 일정하게 유지하고 기관 온도를 상온에서 800°C 까지 변화시켰다. 상온에서는 비정질 단일상에 가깝고 300°C 부터 460°C 까지 온도 증가에 따라 c-BN 상이 증가하다가 그 이상의 온도에서 다시 감소하여 600°C 이상에서는 h-BN 단일상으로 존재하였다.

나머지 변수를 일정하게 고정하고 보조 이온 전류밀도를 20 에서 $100\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 까지 증가시켰다. $20\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 에서부터 c-BN 상이 나타나기 시작하여 $60\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 까지 급격히 증가하였지만 그 이상에서는 다시 감소하여 $100\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 이상에서는 완전히 스퍼터링되어 박막이 성장하지 않았다. 보조 이온의 에너지 변화 효과는 이온빔 전류 밀도에 의한 효과에 비해 아주 미미하였다. 박막 내의 단위 원자 당 받은 모멘텀을 압축 응력의 척도로 보면 보조 이온의 전류 밀도는 압축 응력에 직선적으로 비례하고 에너지는 1/2 승에 비례함을 예상할 수 있다.

각각 h-BN 과 c-BN 단일상 박막들의 B 1s core level XPS 스펙트럼을 얻어 비교하였다. 이때 take-off 각도는 표면 수직으로 하였다. h-BN의 경우에는 core level 피크 보다 결합 에너지가 약 9 eV 높은 위치에 뚜렷한 π plasmon loss 피크를 보여주고 c-BN 의 경우는 거의 나타나지 않았다. 그러나 c-BN 박막의 *in-situ* XPS 분석에서 take-off 각도를 75° 까지 증가시켜 표면층의 감도를 증가시켰을 때 매우 뚜렷한 π plasmon loss 피크가 나타났다(fig.1). π plasmon loss 피크는 오직 h-BN 상에서만 나타나므로 c-BN 단일상 박막도 표면은 아주 얇은 층의 h-BN 층이 존재한다는 것을 알 수 있다. c-BN 박막 표면을 400 eV 아르곤 이온빔으로 60도의 입사각으로 스퍼터에칭 한 후에 70° 에서 분석 하였지만 π plasmon loss peak는 관찰되지 않았다. 이 결과가 c-BN 박막 내부의 h-BN 상이 표면 에칭 과정에서의 충격에 의해 변화한 것인지를 확인하기 위해 h-BN 단일상을 c-BN과 같은 조건으로 에칭 한 결과 take-off 각도에 관계없이 뚜렷한 π plasmon loss peak를 유지하고 있는 것으로 보아 c-BN 단일상 박막의 표면에 아주 얇은 층의 h-BN 층이 존재함을 확인할 수 있었다.

증착 시간의 변화에 따른 *in-situ* B 1s XPS 스펙트럼에서(fig.2.(a)) π plasmon loss peak가 증착 시간이 증가함에 따라 초기 2~3분 보다 5~7분에서 훨씬 뚜렷해지다가 10분 이상에서 다시 감소함을 볼 수 있다. 이로부터 증착초기에 얇은 층의 비정질상이 성장되고 그 위에 h-BN, c-BN 의 층상 구조로 성장함을 예상할 수 있다. 또한 이 결과는 *ex-situ* FT-IR 스펙트럼(fig.2.(b)) 및 HR-TEM 분석 결과와 잘 일치함을 볼 수 있었다. c-BN 표면에 존재하는 h-BN 층은 BN 박막 증착과정에서 보조 이온의 조사에 의해 표면 바로 아래에서 압축응력이 축적되어 h-BN 상을 c-BN 상으로 천이 시켜 준다는 직접적인 증거가 될 수 있다.

4. 결론

DIBD 방법으로 우수한 결정성의 c-BN 박막을 증착 할 수 있었다. c-BN 상 형성과정에 있어서 최적 기판 온도는 460°C이며 보조 이온빔의 전류 밀도는 c-BN 상이 형성될 수 있는 임계치($N_2/B \approx 0.3$)를 가지며 N_2/B 비가 1.0 일때가 최적조건으로 나타났고 보조 이온빔의 전류밀도가 이온 에너지에 비해 c-BN 형성에 더 큰 영향을 보였다. BN 박막은 기판으로부터 비정질, h-BN 그리고 c-BN의 층상구조로 존재하였고 또한 c-BN 표면에는 h-BN 층이 항상 존재하는 것으로 보아 압축응력이 c-BN 형성에 매우 중요한 요인임을 알 수 있었다.

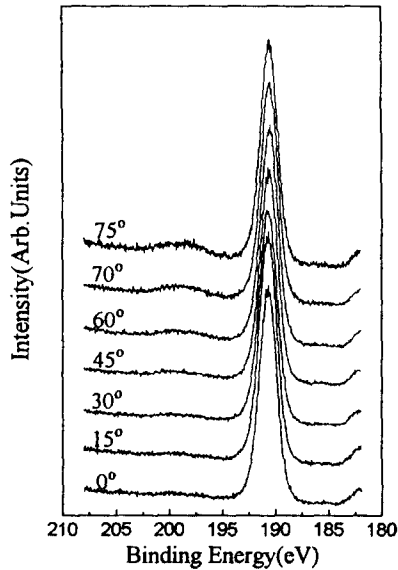


FIG.1. B 1s XPS spectra for c- BN at different take-off angles

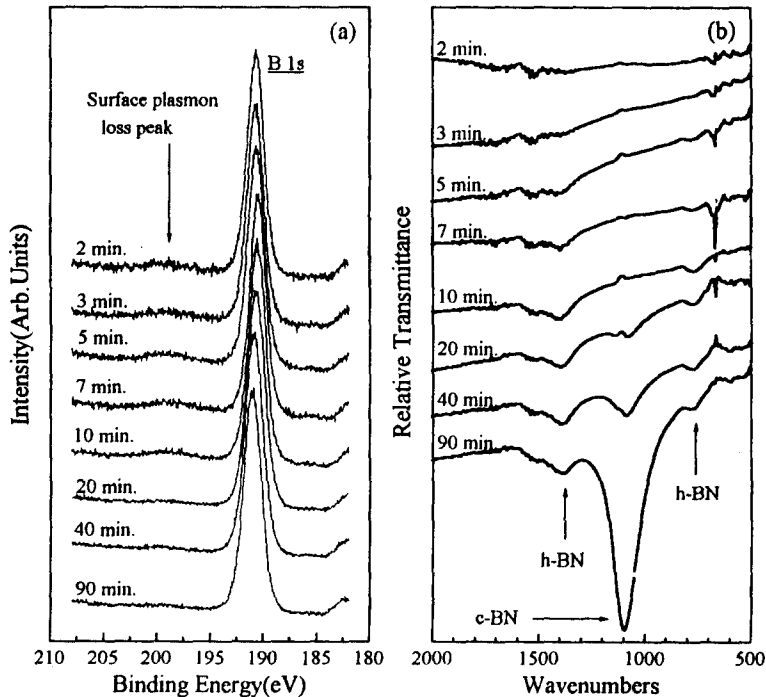


FIG.2. Variation of the B 1s XPS spectra(a) and FT-IR spectra(b) of the BN films with growth time.