

EACVD법에 의한 고속도강에의 c-BN박막형성 및 특성에 관하여

이건영, 최진일*

단국대학교 신소재공학과

The Characteristics of c-BN Thin Films on High Speed Steel by Electron Assisted Hot Filament C.V.D Systems

Gun Young Lee, Jean Il Choe*

Department of Advanced Materials Science and Engineering, Dankook University,
 Cheonan 330-714, Korea

(Received 25 May 2006 ; accepted 15 June 2006)

Abstract

The characteristic of interface layer and the effect of bias voltage on the microstructure of c-BN films were studied in the microwave plasma hot filament C.V.D process. c-BN films were deposited on a high speed steel(SKH-51) substrate by hot filament CVD technique assisted with a microwave plasma to develop a high performance of resistance coating tool. c-BN films were obtained at a gas pressure of 20 Torr, bias voltage of 300 V and substrate temperature of 800°C in B₂H₆-NH₃-H₂ gas system. It was found that a thin layer of hexagonal boron nitride(h-BN) phase exists at the interface between c-BN layer and substrate.

Keywords: c-BN films, Bias voltage, Microwave plasma hot filament C.V.D Process, Resistance wear coating tool

1. 서 론

BN화합물은 그 결합방식에 따라 c-BN, h-BN, w-BN, r-BN, t-BN 등 다양한 상이 존재하는데 이중 c-BN은 다이아몬드와 유사한 열적 안정성, 열전도율 및 고경도를 보유하고 있고, Si보다도 넓은 6.4 eV의 Band Gap과 80×10^5 V/cm의 높은 breakdown voltage를 갖는 고온안정성이 뛰어난 반도체 재료^{1,2)}로 산과 알칼리 환경에서도 내식성이 우수할 뿐 아니라 다이아몬드는 Fe, Ni, Co 등의 금속과 접촉시 흑연으로 상변태가 일어나나 c-BN은 철계금속과 접촉되어도 상변태가 일어나지 않는 안정한 화합물이므로 내마모 공구 및 내식재료에의 응용이 기대³⁾되고 있다.

그런데 c-BN 기상합성방법은 1968년 Robert 등⁴⁾이 hot wall CVD 방법으로 처음 시도한 이후 봉화수소

와 암모니아를 포함하는 혼합가스의 반응을 위한 열 필라멘트, 전자충격법, radio frequency microwave 및 플라즈마법 등⁵⁾이 있는데 이 중 열필라멘트 CVD법은 전압에 따른 반응온도의 불안정과 느린 증착속도가 문제가 될 수 있으나 다양한 증착변수와 균일한 층의 넓은 증착면적을 얻을 수 있는 특징⁶⁾이 있다. 더욱 EACVD합성시 생성플라즈마의 강도와 가스활성종의 종류 및 농도에 따라 합성양상이 변화⁷⁾하는데 열CVD방법은 플라즈마의 강도는 낮으나 크기를 용이하게 키울 수 있어 c-BN 합성면적을 증대시킬 수 있는 장점이 있어 본 연구에서는 B₂H₆-NH₃-H₂ gas system으로 microwave plasma가 인가된 Hot filament CVD법으로 고속도강 계열인 SKH51강에 cubic boron nitride 박막을 형성시 핵 생성 밀도를 높이기 위하여 기판에 bias를 인가하였고 박막형성시 bias인가효과, 기판온도 및 계면분석을 통해 BN화합물 합성 및 박막의 증착변수와 미세조직을 조사하였다.

*Corresponding author. E-mail : jichoe@dkw.edu

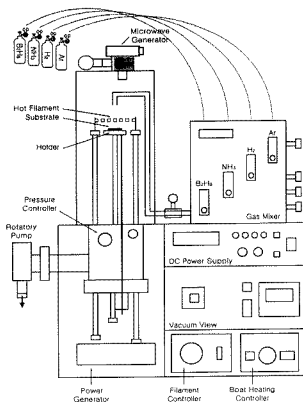


Fig. 1. Schematic diagram of microwave plasma assisted hot filament CVD system.

2. 실험방법

본 연구에 사용한 Microwave plasma assisted HFCVD 장치의 개략도를 나타낸 것이 그림 1인데 전압인가에 의한 핵생성촉진효과를 관찰하기 위해 필라멘트에는 옴의 전압, 기판에는 양의 전압을 인가하였다.

마이크로 웨이브를 발생하는 마그네트론과 여기에 전원을 공급하는 전원공급장치와 냉각장치로 이루어지는데 이것은 일종의 진공관으로 양극과 음극 사이의 전장에 적각방향으로 자장을 걸어주는 자석 및 음극으로부터 방출된 전자와 전압과 자장의 영향에 의해 회전운동을 하면서 microwave를 생성시키는 resonance cavity를 이루고 있는데²⁾ 본 실험을 위해 제작한 Microwave plasma deposition 반응기는 270×160×350 mm의 Al box로 된 cavity에 magnetron을 부착하여 2.45 GHz의 microwave가 50 mmφ의 석영관인 방진관 내에 plasma를 형성하게 하였다.

증착시 기판의 온도, 가스유량, 압력 및 전압은 표 1과 같이 변화시켰고 기판은 표 2와 같은 조성의 SKH51강을 10×5×1 mm로 하여 표 3과 같은 조건으로 전처리한 후 증입하였다.

Table 1. Experimental conditions for BN deposition

Total gas pressure	20~80 torr	
Substrate temperature	600~800°C	
Gas flow rate	B ₂ H ₆	5~10 sccm
	NH ₃	9~20 sccm
	H ₂	2000 sccm
Microwave power (2.45 GHz)	350 W	
Filament temperature	2000°C	
Deposition time	5 h	
substrate distance	6 mm	
Self Bias (DC power)	0~300 V	

Table 2. The General composition of SKH-51

재료 기호(JIS)	상분	C	Si	Mn	Cr	W	Mo	V
SKH51		0.8~ 0.9	<0.4	<0.4	3.80~ 4.50	5.50~ 6.70	4.50~ 5.50	1.60~ 2.20

Table 3. Experimental conditions for pre-treated

Total gas pressure	60 torr	
substrate temperature	no Heating	
Gas flow rate	H ₂	300 sccm
	Ar	10 sccm
Microwave power (2.45 GHz)	350 W	
Time	30 min	

Filament 온도는 IR thermo meter(coma KH2000)로 측정하여 2000°C 이상을 유지하였으며 Bias 전압의 영향을 조사하기 위해 0~300 V의 양의 전압을 기판에 인가한 후 주사전자현미경으로 핵생성밀도를 관찰하였으며 결정상을 조사하기 위해 Raman spectroscope(AES, Perkin-Elmer Co. Model 660)를 이용하여 depth profile을 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 증착온도의 영향

c-BN 화합물의 결정성과 표면형상은 증착방법, 기판의 성분, 유량, 온도 및 압력에 의존하므로 본 실험에서는 total 유량을 2000 sccm, 압력을 20 torr로 하고 filament에 300 volt의 옴의 전압을 인가하고 기판온도를 600~800°C로 변화시켜 온도에 따른 표면형상을 조사한 것이 그림 2이다.

그림에서 나타난 바와 같이 증착온도 600°C와 700°C에서는 c-BN 결정이 보이지 않고 800°C의 경우에만 c-BN 결정을 보이고 있어 이 결정성을 확인하기 위해 FT-IR 조사를 한 것이 그림 3인데 FT-

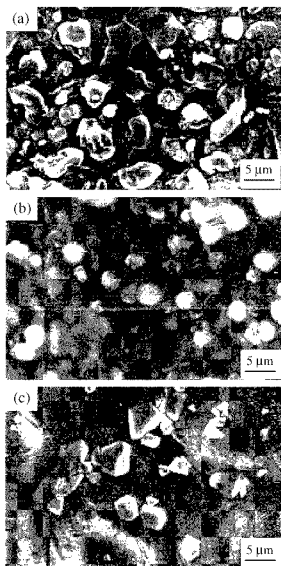


Fig. 2. SEM micrographs (a) 600°C, (b) 700°C, (c) 800°C.

IR peak 역시 SEM 이미지와 같이 600°C와 700°C에서는 10 mode에 기인한 미소한 c-BN peak를 보이고 있으나 800°C에서는 전형적인 c-BN peak인 1080 cm^{-1} 부근에서의 발달된 peak가 관찰되는 것으로 보아 증착온도는 800°C 부근에서 zinc-blende 구조의 c-BN 박막을 형성한다는 것을 알 수 있다.

그림 4는 온도에 따른 Raman spectrum 조사를 보이고 있는데 600°C에서는 c-BN 결정형성을 나타내는 어떤 peak도 관찰되지 않으나 800°C에서 전형적인 R0 mode에 기인한 1300 cm^{-1} 에서의 c-BN peak를 보이는 것으로 보아 800°C에서 c-BN 박막이 형성되었다는 것을 알 수 있다.

3.2 계면에서의 상의 변화

BN 화합물상은 진출한 다양한 상이 존재하는데

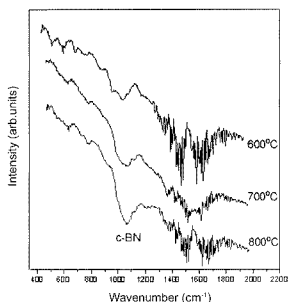


Fig. 3. FTIR spectra of BN films deposited at different substrate temperature with a negative bias voltage.

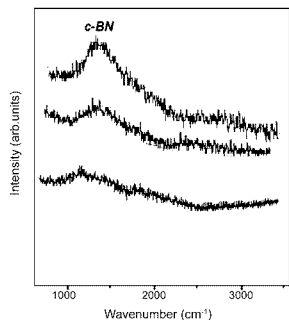


Fig. 4. The raman spectra of BN films deposited at different substrate temperature.

c-BN상이 생성되기 위해서는 계면 내부에 많은 에너지를 가진 이온이 유입되어 이들이 주위 원자에 에너지를 분배하면 에너지를 분배받은 주위 원자들이 활발한 진자운동을 하므로 주위 원력이 높아져 막 내부에 압축응력이 발생된다. 또 setiz^[1]는 이온이 가지고 있는 momentum을 충돌한 기판 원자에 전달함으로써 원자들의 변위가 일어나 h-BN 또는 c-BN 생성을 촉진하며 더 높은 에너지를 갖는 이온충돌을 유발하면 h-BN이 c-BN으로의 응력유기

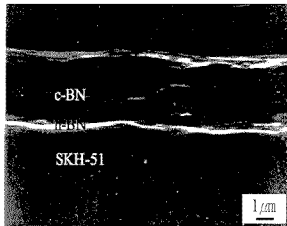


Fig. 5. Cross-sectional SEM micrograph of films deposited on to SKH-51 substrate.

변태가 일어난다고 한 것으로 보아 우수한 c-BN 박막형성을 위해서는 plasma, bias인가, 온도와 같은 에너지 유반 장치가 중요하다는 것을 알 수 있다.

그림 5는 800°C에서 증착한 c-BN박막의 전단조직을 SEM으로 나타낸 것인데 보기지인 SKH51과 c-BN 박막사이에 h-BN상이 형성됨을 FT-IR spectrum으로 확인할 수 있었다. 이것은 공기 기상에서 기지표 흡착되어 합성된 BN은 sp^2 결합상태이나 높은 에너지 공급에 의한 이온충돌로 야기된 응력으로 인해 sp^3 결합상태로 변태되어 우수한 결정상을 갖는 c-BN이 생성된다는 Mckenzie²³의 연구와 잘 일치하고 있다.

그림 6은 이 증착층의 계면 분석을 위해 Auger electron spectroscopy로 depth profile한 것인데 그림에 나타난 바와 같이 carbon과 oxygen 이외의 불순 성분은 전혀 검출되지 않았고 spectrum time 55분까지는 B와 N성분이 일정하고 55분과 60분 사이

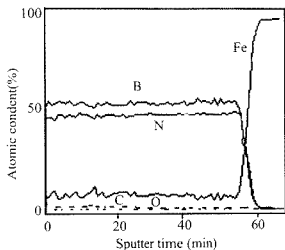


Fig. 6. Auger depth profiles of the c-BN film.

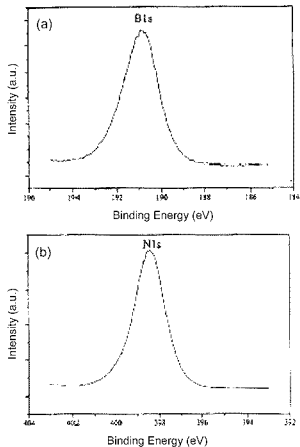


Fig. 7. XPS spectra of c-BN films near 1s binding energies of B and N atoms.

에서 B, N과 Fe가 검출된 곡선으로 만나고 C, O도 일정함으로 보아 외부로의 탄소의 확산이 일어나지 않았고 우수한 BN화합물을 형성했음을 알 수 있다.

그림 7은 c-BN 박막의 XPS spectrum을 나타낸 것인데 B1s와 N1s의 level peak가 각각 190.8과 398.4 eV의 결합에너지를 갖는 single chemical state로 나타났고 B/N의 원자정량은 1.03으로 나타남으로 보아 우수한 BN박막이 생성되었음을 알 수 있다.

3.3 Bias인가의 영향

c-BN박막 합성 및 증착시 핵생성 및 성장을 촉진하기 위하여 filament에 음의 전압을 기판에 양의 전압을 인가하면 filament의 탄화를 방지할 뿐 아니라 음이온적인 경향을 띠게 된 BN라디칼들은 양의 전압이 가해진 기판쪽으로 끌리게 되고 또 filament에서 발생한 열전자들이 기판위의 NH_3 및 B_2H_6 의 분해 및 반응을 가속시켜 BN라디칼의 농도가 증가되어 BN핵생성과 성장을 촉진시킬 것으로 기대되어 전압을 인가하였다.

그림 8은 BN박막 형성을 위한 전압의 영향을 조사하기 위하여 기판온도 800°C, 압력 20 torr, 증착

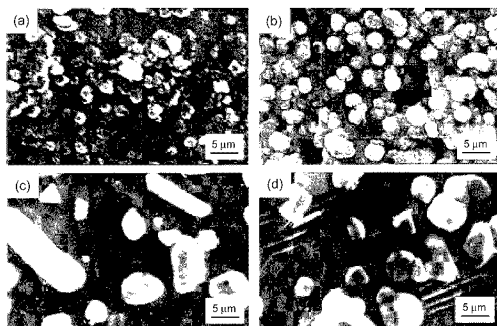


Fig. 8. SEM micrographs (a) no bias, (b) -100 V, (c) -200 V, (d) -300 V.

시간 5 hr로 일정하게 한 후 전압을 0~300 V로 변화시킨 시편의 표면조직을 SEM으로 나타낸 것인데 100 V까지는 핵생성밀도가 낮아 결정성이 낮은 cauliflower structure를 보이고 있고 200 V 이상에서 결정성이 나타났고 300 V의 경우에 우수한 facet를 갖는 BN박막이 형성된 것을 보이고 있다.

이것의 상과 결정성을 확인하기 위해 온도변화에 따른 FT-IR 조사를 행한 것이 그림 9인데 SEM 표면이미지의 결과와 같이 100V까지는 c-BN peak는

보이지 않고 h-BN peak만을 보이고 있고 200 V 이상에서만 c-BN peak를 보이고 있다. 이것은 농도가 증가하면 결정립 크기가 감소하고 성장속도가 증가한다는 것과 같은 이유로 300 V 범위까지는 bias인가 증가에 따라 활성화된 이온의 증가로 단위체적당 이온농도의 증가로 인하여 핵생성과 성장이 촉진되는 것으로 고려되며 또 더 높은 에너지를 갖는 이온 충돌을 유발시킬 때 h-BN이 c-BN으로의 응력유기변태를 유발한다는 것을 입증하고 있다.

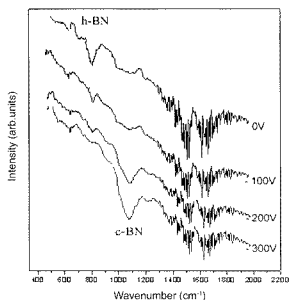


Fig. 9. FTIR spectra of BN films deposited at different negative bias voltage with a substrate temperature of 800°C.

4. 결 론

$B_2H_6-NH_3-H_2$ 가스 system으로 EAHFCVD법을 이용하여 고속도강에 c-BN 박막을 증착시 증착온도와 bias 효과 및 계면층을 조사하였다.

본 실험 조건하에서는 $B_2H_6-NH_3-H_2$ 2000SCCM의 유량, 증착압력 20torr, bias 인가전압 300 V, 기판온도 800°C에서 우수한 c-BN 박막이 나타났다. 또 filament에 음의 전압을 인가하고 기판에 양의 전압을 인가하는 EACVD법에서 300 V까지는 기전력 증가에 따라 결정립 크기는 미세하나 박 생성은 빠르게 진행하였는데 이것은 filament에서 발생한 열전자들이 가스분해와 BN합성을 가속시켜 BN 라디칼의 농도를 증가시켜 단위 체적당 이온농도가 증가된 것으로 고려되며 더욱 SEM과 FT-IR 분석에 의해 증착층 표면부터 c-BN, h-BN층 및 SKH51기판 순서로 보이고 있는데 이것은 높은 이온에너지와 이온충돌 및 압축응력에 기인된 것으로 고려된다.

후 기

본 연구는 2004 단국대학교 대학연구비의 지원으로 연구되었으며 kotef의 연구지원에 감사드립니다.

참고문헌

1. Y. N. Xuard, W. Y. Ching, *Phys. Rev., B*, 44 (1991) 7787.
2. S. Bohr, R. Haubner, B. Lux, *Diamond and Related Mater*, 4 (1995) 714.
3. A. Soltani, P. Thevenin, A. Bath, *Diamond and Relat Mater*, 10 (2001) 1369.
4. M. J. Land, J. Roberts, *J. Electrochem. Soc.*, 115 (1968) 423.
5. J. I Choe, *Synthesis of Diamond Thin Films by Hot Filament CVD*, J. Korea Association of Crystal Growth, 8(2) (1998) 227.
6. S. Moyojima, Y. Tamura, K. Sugiyama, *Thin Solid Films*, 88 (1982) 269.
7. S. Reinke, M. Kuhr, W. Kulish, *Diamond and Relat. Mater*, 3 (1994) 341.
8. T. H. Yuzuriha, W. E. Miyenko, D. W. Hess, *J. Vac. Sci. Technology*, A3 (1985) 2135.
9. M. Satou, F. Fujimoto, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 22(3) (1983) L171.
10. A. Chayhara, H. Yokiyama, T. Imura, Y. Osaka, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 26 (1987) 1435.
11. R. Seitz, J. S. Koehler, *Progress in Solid State Physics*, Vol. 2, Academic, NewYork, (1957) 30.
12. D. R. Mackenzie, W. D. Mcfall, W. G. Sainty, C. A. Davis, R. E. Collins, *Diamond and Relat. Mater*, 2 (1993) 970.
13. K. Janishowsky, W. Evert, E. Kohn, *Diamond and Relat. Mater*, 12 (2003) 336.