

Growth characteristics of titanium boride (TiB_x) thin films deposited by dual-electron-beam evaporation

Young-Ki Lee, Min-Sang Lee*, Chul-Min Lim*, Dong-Kun Kim* and Young-Chul Jin*

Department of Semiconductor Engineering, UiDuk University, Kyongju 780-713, Korea

*School of New Materials Engineering, ChonBuk National University, Chonju 561-756, Korea

(Received December 13, 2000)

Abstract Titanium boride (TiB_x) films were deposited on (100) silicon substrates at the substrate temperature of 500°C by means of the co-evaporation of titanium and boron evaporants during deposition. The co-evaporation method makes it possible to deposit the non-stoichiometric films with different boron-to-titanium ratio ($0 \leq B/Ti \leq 2.5$). The resistivity increases linearly as the boron-to-titanium ratio in the as-deposited films is increased. The surface roughness of TiB_x films is changed as a function of the boron-to-titanium ratio. The XRD spectrum for pure titanium film shows a highly (002) preferred orientation. For $B/Ti = 0.59$ ratio only a single TiB phase that shows a (111) preferred orientation is observed. However, the TiB_2 phase with the hexagonal structure of the AlB_2 (C32) type appears as the boron concentration increase, and only a single TiB_2 phase is observed for $B/Ti \geq 2.0$ ratio. The TiB_x/Si samples reveal a tensile stress ($3 \sim 20 \times 10^9$ dyn/cm²) in the overall composition of the films, although the magnitude of the residual stresses is depended on the nominal B/Ti ratio.

2원전자빔 증착법에 의한 티타늄붕화물(TiB_x) 박막의 성장특성

이영기 · 이민상* · 임철민* · 김동건* · 진영철*

위덕대학교 반도체공학과, 경주, 780-713

*전북대학교 신소재공학부, 전주, 561-756

(2000년 12월 13일 접수)

요약 Ti와 B을 각각의 증발원으로 한 2원 전자빔 증착법으로 500°C의 기판온도에서 (100) Si 기판 위에 티타늄 붕화물 (TiB_x) 박막을 증착시켰다. 이 방법은 여러 가지 boron-to-titanium ratio ($0 \leq B/Ti \leq 2.5$)를 가지는 비당량 TiB_x 박막의 증착이 가능하였다. 여러 가지 조성의 TiB_x 박막에 대한 비저항은 B/Ti 의 증가에 따라 거의 직선적으로 증가하였고, TiB_x 박막의 표면 조도 역시 B/Ti 에 의존하여 변화되었다. 그리고 Pure Ti 박막은 (002)면의 우선 성장거동을 나타내었으나, $B/Ti \geq 1.0$ 의 경우 (111)면의 우선 성장거동을 보이는 단일상의 TiB 박막이 성장되었다. 그러나 B 농도가 더욱 증가됨에 따라 육방정계의 TiB_2 상이 형성되기 시작하여 $B/Ti \geq 2.0$ 의 조성비를 가지는 박막에서는 단일상의 TiB_2 화합물을 나타내었다. 그리고 Si 기판상에 증착된 TiB_x 박막의 잔류응력은 B/Ti 에 의존하나, 2원 전자빔 증착법으로 성장된 모든 박막에서 $3 \sim 20 \times 10^9$ dyn/cm² 정도의 인장응력을 나타내었다.

1. 서 론

천이금속 붕화물(MB_x , $M = Metal$)은 용접 및 경도가 높고, 화학적으로도 매우 안정하여 각종 절삭공구, 금형, 기계부품 등의 수명향상을 위한 내식·내마모성 표면 코팅 재료로서의 응용[1-4] 뿐만 아니라, 전자산업분야에 있어서 IC의 확산방지(diffusion barrier)막과 태양전지용 전극 등의 넓은 활용도[5-8]를 가진 재료이다. Shappirio 등[7-

8]은 TiB_2 와 ZrB_2 박막의 확산방지(diffusion barrier)막으로서의 특성을 연구하여, 50 nm 두께의 이들 박막이 Al/Si 및 Au/GaAs계에서 확산방지막으로서 매우 효과적인을 발표하였다. 또한 붕화물 박막은 VLSI의 gate나 배선 재료로서의 응용 가능성에 대한 연구[7-8] 뿐만 아니라, boron-to-metal ratio가 상이한 M -rich 및 B-rich 조성의 MB_x 박막을 Si 기판상에 증착시켜, M -rich의 MB_x 박막은 후속열처리에 따라 MB_x/Si 계면에서 metal-silicide

를 형성시켜 낮은 접착저항을 가질 수 있는 박막[9]으로, 또한 B-rich의 MB_x 박막은 p-type의 Si 기판에 고농도의 B를 doping할 수 있는 B 확산원(diffusion source) 박막[10]으로서 전자소자에의 직접적인 응용을 모색하고 있다.

이들 분화물 박막은 주로 화학증착법(CVD)[3, 11-12], 스퍼터링법[7-8, 13], 고상반응법[5] 및 전자빔 증착법[14-15] 등의 다양한 방법으로 제조되었다. 그러나 이러한 방법 중에서 화학적 증착법과 반응성 스퍼터링법은 B_2H_6 , BF_3 및 BCl_3 와 같은 가스 분위기 중에서 성장되므로 증착조건에 따라 MB_x 박막의 boron-to-metal ratio를 변화시킬 수 있다. 그러나 증착중에 H, F, Cl 등이 박막중에 불순물로서 혼입[9]되기 쉬우며, 특히 BF_3 gas를 사용하여 증착한 박막은 상온에서조차도 쉽게 부식되는 것으로 알려져 있다[16]. 또한 고상반응법은 Ti와 B를 다층(multi-layer)으로 증착시켜 열처리에 따른 고상반응으로 분화물 박막을 형성시키는 방법이므로 고온의 후속열처리가 병행되어야 한다. 그리고 분화물 자체를 증발원으로 한 전자빔 증착법은 화합물 성분간의 증기압차와 증발시 화합물의 분해에 기인하여 박막조성의 제어가 매우 곤란하다는 어려움이 있다. 따라서 이러한 증착법으로 제조된 분화물 박막은 전자소자의 공정 및 신뢰도에 나쁜 영향을 미칠 수 있다. 그리고 지금까지의 연구들은 주로 분화물 박막의 확산 장벽으로서의 가능성에 대해서 초점이 맞추어졌을 뿐 분화물 박막 자체의 기초적인 특성, 즉 전기적, 결정학적 특성과 응력 거동에 관한 체계적인 연구 결과는 매우 미흡하며, 특히 국내의 경우 분화물 박막에 대한 연구는 거의 전무한 실정이다.

본 연구에서는 여러 가지 분화물중에서 전자 소자에의 응용 가능성이 가장 유망한 티타늄 분화물(TiB_x)에 초점을 맞추어 Ti와 B를 각각의 증발원으로 한 2원전자빔(dual-electron-beam) 증착법으로 티타늄 분화물 박막을 제조하고자 하였다. 이 방법은 고진공중에서의 증착이므로 증착속도가 빠르고, 증발원의 선택이 매우 자유롭다는 장점이외에도 각 증발원의 power를 조절하여 Ti와 B의 증발을 독립적으로 제어함으로써 Ti-rich 및 B-rich 조성의 TiB_x 박막 제조가 용이할 것으로 사료된다. 따라서 본 연구에서는 B와 Ti의 조성비가 다른 TiB_x 박막들의 증착조건을 확립하고자 하였고, 또한 여러 가지 조성비를 가지는 박막들을 전자 소자에의 직접적인 응용에 앞서 boron-to-titanium ratio에 따른 전기적인 특성 및 응력거동 등을 조사하였다. 그리고 여러 가지 증착조건에서 제조된 박막들의 결정학적 특성을 X-선회절장치(XRD)를 이용하여 검토하였고, 아울러 박막의 표면형상을 원자현미경(AFM)과 주사전자현미경(SEM)으로 조사하여 티타늄 분화물 박막의 성장 거동을 고찰하였다.

2. 실험방법 및 장치

2.1. 박막성장

티타늄 분화물 박막은 $40 \times 40 \text{ mm}^2$ 로 절단된 p-type의 (100)Si 기판 위에 증착하였다. Si 기판은 acetone 용액에 넣어 ultrasonic cleaner로 10분간 초음파 세척하였다. 전처리된 기판은 기판 표면에 존재하는 자연산화막을 제거하기 위하여 diluted HF 용액(5% HF in H_2O)속에 30초 동안 유지한 후, deionized H_2O 로 세척하여 증착장치 내에 장착하였다.

티타늄 분화물 박막의 성장은 2개의 전자총(electron-beam gun)으로 구성된 2원전자빔(dual-electron-beam) 증착기를 사용하였으며, 2개의 전자총 사이의 거리는 80 mm이었고, 증착중에 기판-증발원 간의 거리는 250 mm로 일정하게 유지하였다. Fig. 1은 증착 장치의 개략도를 나타내었다. TiB_x 박막 성장을 위한 증발원은 Ti(99.9%, 5 mm Φ rod shape)과 B(99.9%, lump shape)이었고, 이들을 각각의 전자총에 장입한 후 turbomolecular pump와 rotary pump를 사용하여 chamber의 초기 진공도를 4×10^{-6} Torr로 배기시킨 다음 증발시켰다. 여러 가지 boron-to-titanium ratio를 가지는 TiB_x 박막은 각각의 전자총에 가해지는 power(watt)를 조절하여 Ti와 B의 증발을 독립적으로 제어함으로써 제조가 가능하나, 본 연구에서는 Ti 증발원의 power를 600 W(deposition rate : 6.3 Å/s)로 일정하게 유지한 후, B 증발원에 가해지는 power만을 0~800 W까지 변화시켜 $0 \leq B/Ti \leq 2.5$ 조성의 TiB_x

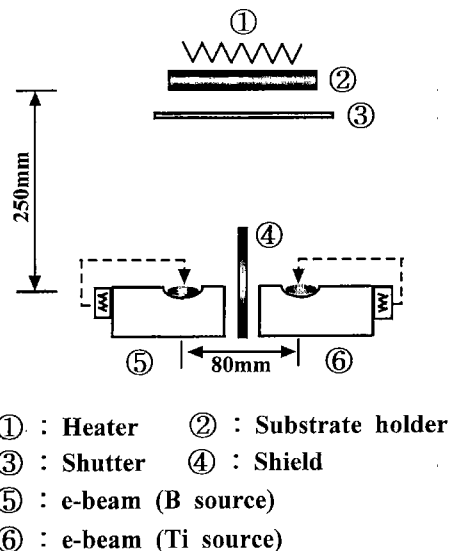


Fig. 1. Experimental apparatus for the synthesis of TiB_x thin films by means of co-evaporation method.

박막들을 제조하였다. 이 때 증착시간은 TiB_x 박막의 막두께를 1500 Å 정도로 조절하기 위하여 180초로 조절하였으며, 기판 온도는 500°C로 유지하였다. 그리고 각각의 증발원 표면에서 존재하는 불순물의 혼입을 최소화하기 위하여 300초 동안 pre-evaporation을 수행하였으며, TiB_x 박막의 증착속도와 막두께는 기판 holder 옆에 위치한 수정진동자와 surface profilometry(Dektak)를 이용하여 측정하였다.

2.2. 특성분석

TiB_x 박막의 표면 morphology와 roughness 측정은 atomic force microscope(AFM)와 주사 전자 현미경(SEM)이 사용되었고, TiB_x 박막의 조성분석은 XPS(X-ray photoelectron spectroscopy)와 EPMA(electron probe microanalysis)를 각각 이용하여 결정하였다. 그리고 boron-to-titanium ratio에 따른 상분석은 Rigaku(주)사의 high power X선 회절장치(XRD)를 사용하였고, 이때 사용한 X선의 target는 $CuK\alpha(\lambda = 1.5405 \text{ \AA})$ 이였으며 가속전압 50 kV, 가속전류 200 mA의 동일조건에서 측정하였다. 또한 TiB_x 박막의 비저항 ρ (resistivity)은 4-탐침법(4-point probe measurement)으로 면저항 R (sheet resistance)을 측정 한 후, 박막두께 t_s 를 고려하여 $\rho = R \times t_s$ 의 관계식으로 산출하였다. 그리고 박막의 응력측정은 (100) Si 분광결정을 사용한 2중결정 X선 회절장치(double crystal X-ray diffraction, DCXD)를 사용하여 여러 가지 조성의 TiB_x (100) Si 시편의 곡률 반경을 측정하여 박막의 응력을 산출하였다. 이 때 곡률 반경 R_{f+s} 은 $\langle 100 \rangle$ 방향으로 절단한 $10 \times 40 \text{ mm}^2$ 크기의 시편 상에서 이동된 거리 Δx 에 대하여 Si 기판의 (400) 회절 peak의 shift분 $\Delta\theta$ 를 측정하여 $R_{f+s} = x/\Delta\theta$ 의 관계식으로부터 구한 다음, 식(1)을 이용하여 박막의 응력 σ_f 를 산출하였다[17]. 식(1)에서 E_s , ν_s , t_s 는 Si 기판의 Young's modulus, poisson's ratio, 두께를 나타내며, 식(1) 중의 $E_s/(1-\nu_s)$ 값은 Brantley[18]가 계산한 1.805×10^{12} 을 이용하였다. 그리고 R_s 는 증착전 기판의 곡률 반경이며, t_s 는 증착된 박막의 두께를 나타낸다.

$$\sigma_f = \frac{E_s t_s^2}{6(1-\nu_s)t_f} \cdot \left(\frac{1}{R_{f+s}} - \frac{1}{R_s} \right) \quad (1)$$

3. 실험결과 및 고찰

본 연구에서는 2원전자빔(dual-electron-beam) 증착장치를 이용하여 다양한 조성의 TiB_x 박막의 증착조건을 조사하고자 하였다. 이러한 전자빔 증착법은 증발원에 가해지는 power에 따라 국부적인 과열로 인한 과도한 증발이 발생 [19]할 수 있으므로 정상상태(steady state)의 증착조건 확

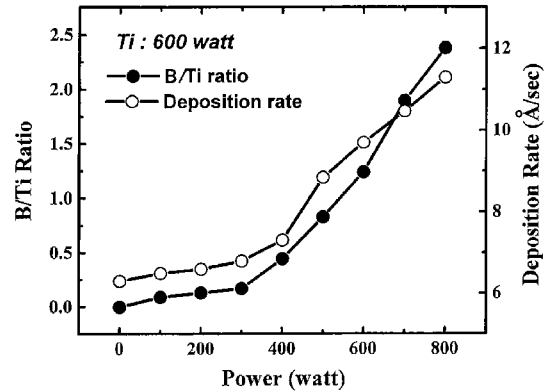


Fig. 2. The composition (boron-to-titanium ratio) and the deposition rate for titanium boride films deposited by the co-evaporation as a function of the supplied power for the boron-source. The supplied power for the titanium-source was constant at 600 watt during deposition.

립이 매우 중요하다. 따라서 여러 가지 조건에서 증착시킨 시료의 특성을 분석하여 2원전자빔 증착법의 최적조건을 확립하였다.

Fig. 2는 Ti 증발원의 power를 600 W로 일정하게 유지한 후, B 증발원에 가해지는 power를 변화시켜 제조한 TiB_x 박막의 증착속도와 조성변화(B/Ti ratio)를 나타낸 것으로, 이 때 모든 시료들의 증착시간은 180초로 일정하였다. 그림에서와 같이 B 증발원의 power가 증가됨에 따라 TiB_x 박막의 증착속도가 점차 증가하였고, 특히 400 W 이상에서부터 거의 직선적으로 증가하는 경향을 나타내었다. 또한 박막의 조성비(B/Ti ratio)는 일정한 Ti 증발량(deposition rate : 6.3 Å/s)에 대하여 B 증발원의 power를 0에서 800 W까지 변화시키므로써 B 증발량의 증가에 따라 B/Ti ratio가 점차 증가하였고, Table 1에서와 같이 동일한 증착시간(180초) 동안에 TiB_x 박막의 막두께 또한 거의 직선적으로 증가하였다. 이와 같은 결과들은 2원 전자빔으로 Ti와 B의 증발을 독립적으로 제어함으로써 여러 가지 조성의 TiB_x 박막의 증착이 가능하다는 것을 의미한다.

Fig. 3은 Table 1중의 S-1, S-2, S-4 및 S-6 시료들에

Table 1

boron-to-titanium (B/Ti) ratio, deposition rates and total thickness of TiB_x films deposited by co-evaporation

Sample	B/Ti ratio	Deposition rate (Å/sec)	Thickness (Å)
S-1	0	6.3	1100
S-2	0.59	7.2	1300
S-3	0.83	8.9	1600
S-4	1.24	9.7	1750
S-5	2.10	10.2	1900
S-6	2.38	11.3	2050

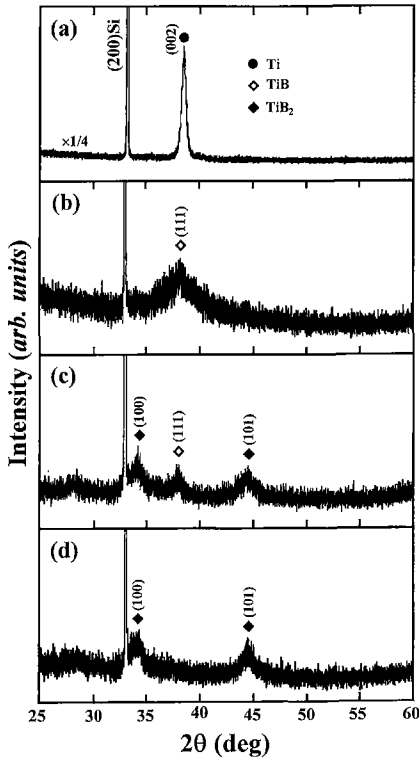


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of the titanium boride films at various boron-to-titanium ratios: (a) pure Ti; (b) B/Ti = 0.59; (c) B/Ti = 1.24; (d) B/Ti = 2.38, respectively.

대한 B/Ti ratio에 따른 X선 회절분석 결과이다. 기판 온도 500°C에서 Ti 증발원의 power를 600 W로 일정하게 유지시켜 증착한 pure Ti 박막으로부터 얻은 XRD 피크는 Fig. 3(a)에서와 같이 $2\theta = 38.4^\circ$ 에서 Ti(002)에 해당하는 피크만이 관찰되었다. 이러한 pure Ti의 성장거동은 (002)면의 우선성장(preferred orientation)을 의미하며, 본 연구에서 Ti 증발원의 power에 무관하게 유사한 성장거동을 나타내었다. 그리고 일정한 Ti 증발원의 power(600 W)에서 B 증발원의 power를 400 W로 제어하여 증착한 B/Ti = 0.59의 TiB_x 박막(Fig. 3(b))은 입방정계(cubic)의 ZnS (B3) 구조를 가지는 단일상의 TiB 상이었고, (111)면의 우선성장 거동을 나타내었다. 그러나 B 증발원을 600 W로 증가시켜 증착한 B/Ti = 1.24의 TiB_x 박막(Fig. 3(c))은 TiB 상과 함께 육방정계(hexagonal)의 AlB_2 구조의 TiB_2 상이 성장되었으며, 800 W에서의 B/Ti = 2.38 TiB_x 박막(Fig. 3(d))은 TiB_2 의 단일상으로 성장하였다. 이러한 XRD 결과들은 B 농도에 따라 TiB 및 TiB_2 상으로 성장되므로 각 증발원의 증발을 독립적으로 제어함으로써 사용용도에 적합한 TiB_x 상(phase)의 제어가 가능하다고 생각된다. 또한 Fig. 3에서 B농도에 무관하게 모든 TiB_x 박막들은 pure

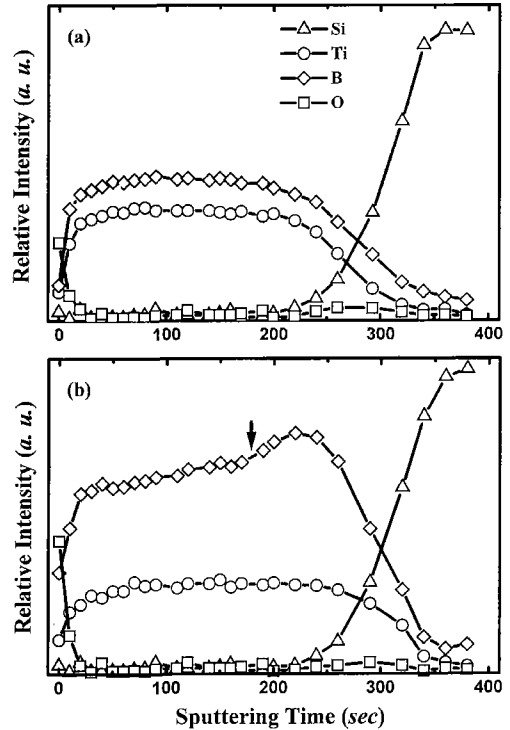


Fig. 4. XPS depth profiles of the titanium boride films at various boron-to-titanium ratios: (a) B/Ti = 1.24; (b) B/Ti = 2.38, respectively.

Ti 박막의 피크에 비하여 현저히 넓은 폭(peak broadening)의 피크들이 관찰되었다. 일반적으로 저온에서 PVD법으로 봉화물 박막을 증착하였을 때, 공유결합을 하는 boron-to-boron의 강한 방향성은 비정질구조(amorphous structure)나 미세한 결정립이 형성되기 쉬운 경향을 가지게 한다[20]. 그리고 Mitterer[19]는 sputtering법으로 300°C의 기판온도에서 증착한 Ti-B박막의 peak broadening이 nano-size의 미세 결정립에 의한 것으로 해석하였다. 따라서 Fig. 3(b)~(d)의 peak broadening은 TiB_x 박막들 모두 500°C의 기판온도에서 증착되었으므로 박막의 비정질화보다는 미세한 결정립에 의한 결과로 판단된다. 그리고 XRD 피크의 반폭(B)을 이용하여 Scherrer의 식($d = 0.9\lambda/B\cos\theta$)으로부터 계산한 pure Ti 박막의 결정입도는 265 nm이었으나, Ti과 B이 화합물을 형성함에 따라 결정립 크기가 급격히 감소하여 B/Ti = 0.59 TiB_x 박막은 19 nm였고, B/Ti = 2.38은 10 nm로 pure Ti 박막에 비하여 매우 미세한 결정입도를 나타내었다.

Fig. 4는 B/Ti = 1.24과 B/Ti = 2.38 조성의 TiB_x 박막에 대한 전형적인 XPS depth profile을 각각 나타내었으며, 이때 sputtering은 Ar^+ 이온을 사용하였고 etching rate는 모든 시료에서 7 Å/sec로 일정하였다. Fig. 4(a),

(b)에서 알 수 있는 바와 같이 TiB_x 박막의 표면 부근에서 다량의 O가 검출되었으나, 10초 정도의 Ar^+ sputtering에 의하여 급격히 감소하였는데, 이는 XPS 분석전에 시료를 공기중에 노출한 결과라고 생각된다. 그리고 B/Ti = 1.24 조성의 TiB_x 박막(Fig. 4(a))은 10초 이상의 etching 후에 boron과 titanium의 깊이에 따른 농도분포 및 조성비가 거의 일정하였는데, 이는 박막 증착이 정상상태로 유지되어 TiB_x 박막 전체가 균일한 조성을 나타내었기 때문이라 판단된다. 그러나 B 증발원의 power를 800W로 유지시켜 제조한 TiB_x (B/Ti = 2.38) 박막은 Fig. 4(b)에서 알 수 있는 바와 같이 증착시간(또는 막두께)에 따라 서로 다른 조성비를 나타내었다. 이러한 결과는 B 증발원의 높은 power에 기인하여 증착초기에는 boron의 과도한 증발이 일어나 높은 조성비의 박막이 형성되었으나, 증착개시부터 약 120초의 일정시간(Fig. 4(b)의 화살표 부분이) 경과된 후, 즉 증착상태가 안정화되는 천이기(transient time)를 거쳐 TiB_x 의 증착이 정상상태로 유지됨으로써 상대적으로 낮은 조성비의 박막이 형성되었기 때문으로 생각된다. Santala 등[21]은 전자빔 증착법으로 합금박막을 증착시킬 때, 증착 초기에는 증기압이 높은 성분이 집중적으로 증발하여 높은

증기압 성분이 rich한 합금층이 형성되나 증착시작에서부터 천이기가 지난 이후에는 증착되는 막의 조성이 일정하게 유지된다고 하였다. 그리고 Ar^+ sputtering이 더욱 진행된 B/Ti = 1.24과 B/Ti = 2.38 조성의 TiB_x/Si 계면에서는 Ti, B 및 Si 원자들의 뚜렷한 상호 확산거동을 알 수 있는데, 이러한 결과는 모든 TiB_x 박막이 500°C의 기판온도에서 증착되었기 때문이라 사료된다.

반도체 소자로의 응용에 있어서 성장층의 표면 morphology와 표면조도(surface roughness)는 대단히 중요한 요소의 하나이다. Fig. 5는 여러 가지 조성의 TiB_x 박막에 대하여 $1.5\mu m \times 1.5\mu m$ 영역에서 관찰한 AFM 사진들을 나타내었고, Table 2는 AFM의 분석결과를 요약한 것이다. Fig. 5(a)~(d)에서와 같이 모든 박막들에서 crack이 관찰되지 않았으며, grain의 입도는 Fig. 3의 XRD로부터 계산된 결과와 동일하게 B 농도가 증가됨에 따라 티타늄 붕화물이 형성되어 급격히 감소하였다. 또한 Table 2에서 알 수 있는 바와 같이 pure Ti 박막의 표면조도는 58.7 Å이었으나, TiB_x 박막이 형성됨에 따라 표면조도가 급격히 감소되어 B/Ti = 0.59의 TiB_x 박막에서조차도 1.4 Å의 매우 평탄한 표면 상태를 나타내었다. 그러나 B/Ti ratio가 증가됨에 따라 1.1~3.9 Å까지 TiB_x 박막의 표면 상태가 약간 거칠어짐을 알 수 있었다. 이와 같은 표면조도의 차이는 Ti 및 TiB_x 결정의 초기 성장거동과 밀접한 관계가 있는 것으로 예측된다. 예를 들면, pure Ti의 경우는 초기성장시 섬 성장(island growth)의 경향이 강하여 표면조도가 나빠진

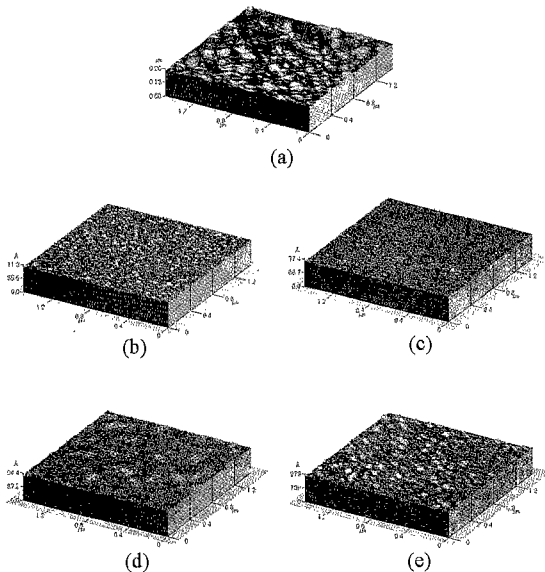


Fig. 5. AFM images of the titanium boride films at various boron-to-titanium ratios: (a) pure Ti; (b) B/Ti = 0.59; (c) B/Ti = 0.83; (d) B/Ti = 1.24; (e) B/Ti = 2.38, respectively.

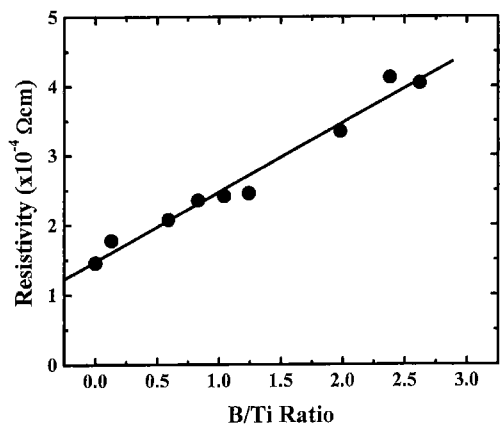


Fig. 6. The resistivity of as-deposited titanium boride films as a function of film composition (boron-to-titanium ratio).

Table 2

Rms surface roughness of the titanium boride films at various boron-to-titanium ratios

Sample	pure Ti	B/Ti = 0.59	B/Ti = 0.83	B/Ti = 1.24	B/Ti = 2.38
Rms roughness (Å)	58.7	1.4	1.1	2.7	3.9

것으로, 그리고 TiB_x 화합물 형성에 따른 뛰어난 표면조도는 미세한 결정입도에 기인된 것으로 생각할 수 있으나, 표면조도와 초기 성장거동과의 상관관계를 명확히 규명하기 위해서는 초기 성장거동의 세밀한 관찰이 요구된다.

Fig. 6은 여러 가지 B/Ti ratio에 따른 TiB_x 박막의 비저항값을 나타낸 것이다. 그림에서와 같이 전자빔으로 증착시킨 pure Ti과 TiB_x 박막의 비저항은 $10^{-4} \Omega cm$ order로서 bulk-Ti($4.2 \sim 5.2 \times 10^{-5} \Omega cm$)와 bulk- TiB_2 ($9.0 \times 10^{-5} \Omega cm$)에 비하여 10배 정도 높은 비저항값을 나타내었다. 이것은 빠른 증착속도에서 증착된 박막들이 bulk 결정보다 구조적으로 치밀하지 못한 미세구조를 가진다는 점과 XPS 분석 결과 박막의 표면부근에서 관찰된 O 등의 불순물이 전자의 산란 중심으로 작용하였기 때문이라 생각된다. 그리고 TiB_x 박막의 비저항은 B/Ti ratio가 증가됨에 따라 거의 직선적으로 증가하였는데, 이러한 거동은 Ar+6% B_2H_6 의 혼합가스 분위기에서 reactive sputtering[9]으로 제작한 TiB_x 박막에서도 거의 유사한 결과를 나타내었다.

티타늄 붕화물(TiB_2)의 열팽창계수는 $4.6 \times 10^{-6} K^{-1}$ 로서 Si의 열팽창계수($2.5 \times 10^{-6} K^{-1}$)와 아주 유사하여 TiB_2 박막이 Si 기판상에 증착되었을 때 매우 낮은 응력을 나타낼 것으로 예측된다. Fig. 7은 (100) Si 기판 위에 증착된 여러 가지 B/Ti ratio에 따른 TiB_x 박막의 잔류응력 변화를 나타낸 것이다. 2원전자선 증착법으로 증착된 pure Ti 및 TiB_x 박막들 모두 $10^9 dyn/cm^2$ order의 인장응력(tensile stress)을 나타내었고, 또한 그림에서와 같이 B 농도가 증가됨에 따라 점차 증가하여 $1 \leq B/Ti \leq 2$ 의 조성범위에서 최대치가 된 후, 점차 감소하는 경향을 보였다. 이와 같은 응력거동은 그림에 표시한 바와 같이 B 농도에 따른 TiB_x 의 화합물 형성 거동과 밀접한 관계가 있는 것으로 생각된다. 즉, $0 < B/Ti \leq 1$ 의 조성범위에서는 TiB 화합물의

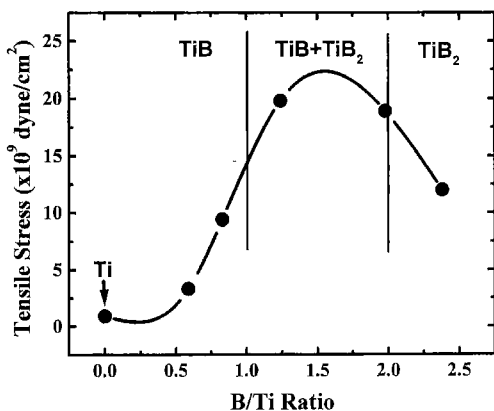


Fig. 7. The residual stress of titanium boride films as a function of film composition (boron-to-titanium ratio).

격자중에 B원자의 고용이 점차 증가됨으로써 박막의 잔류응력이 증가되는 것으로 판단된다. 그리고 TiB와 TiB_2 상으로 성장된 $1 \leq B/Ti \leq 2$ 의 조성범위에서는 TiB상에 대한 TiB_2 상의 상대분율이 점차 증가함으로써 감소하여, 최종적으로 $B/Ti \geq 2$ 에서는 TiB_2 의 단일상으로 성장되었기 때문으로 생각된다.

4. 결 론

Ti와 B를 각각의 증발원으로 한 2원전자빔(dual-electron-beam) 증착법으로 여러 가지 boron-to-titanium(B/Ti) ratio를 가지는 TiB_x 박막들을 제조하여 B/Ti ratio에 따른 결정학적, 전기적인 특성, 응력거동 및 박막의 표면형상 등을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 2원 전자빔으로 Ti와 B의 증발을 독립적으로 제어함으로써 여러 가지 boron-to-titanium ratio($0 \leq B/Ti \leq 2.5$)를 가지는 TiB_x 박막의 증착이 가능하였다.

2) pure Ti 박막은 Ti 증발원의 power에 무관하게 (002)면의 우선성장 거동을 나타내었고, TiB_x 박막은 B 농도에 따라 TiB 및 TiB_2 상으로 성장되었다. 즉, $0 < B/Ti \leq 1$ 의 조성에서는 (111)면이 우선성장한 단일상의 TiB상이, 그리고 $1 \leq B/Ti \leq 2$ 의 조성에서는 TiB상과 TiB_2 상으로 성장하였고, 최종적으로 $B/Ti \geq 2$ 에서는 TiB_2 의 단일상으로 성장하였다.

3) Ti 증발원의 power를 600 W로 일정하게 유지하여 TiB_x 박막을 제조할 경우, 800 W 이하의 power로 boron을 증발시켰을 때 박막 성장이 정상상태로 유지되어 TiB_x 박막 전체가 균일한 조성을 나타내었다.

4) TiB_x 박막의 결정 입도는 265 nm인 pure Ti에 대하여 20 nm 이하로 매우 미세하였고, 박막의 표면조도 또한 58.7 Å의 pure Ti에 비해 3.9 Å 이하의 표면조도를 가지는 TiB_x 박막들은 매우 평탄한 표면 상태를 나타내었다.

5) 여러 가지 조성의 TiB_x 박막에 대한 비저항은 B/Ti ratio가 증가됨에 따라 거의 직선적으로 증가하였다. 그리고 (100) Si 기판 위에 성장된 pure Ti와 TiB_x 박막들 모두 $10^9 dyn/cm^2$ order의 인장응력을 나타내었고, B 농도가 증가됨에 따라 점차 증가하여 TiB와 TiB_2 상이 혼재된 $1 \leq B/Ti \leq 2$ 의 조성범위에서 최대치가 된 후, 점차 감소하는 경향을 보였다.

감사의 글

본 연구는 1999년도 전북대학교의 지원 연구비에 의해 이루어졌으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- [1] A. Agarwal and N.B. Dahotre, *Surface & Coatings Technol.* 106 (1998) 242.
- [2] J.-E. Sundgren and H.T. Hentzell, *J. Vac. Sci. Technol. A4* (1986) 2259.
- [3] H.O. Pierson, E. Randich and D.M. Mattox, *J. Less-Common Met.* 67 (1979) 381.
- [4] P. Peshev, Z. Zakhariiev and K. Petrov, *J. Less-Common Met.* 67 (1979) 351.
- [5] C. Feldman, F.G. Satkiewicz and N.A. Blum, *J. Less-Common Met.* 82 (1981) 183.
- [6] M.-A. Nicolet, *Thin Solid Films* 52 (1978) 415.
- [7] J.R. Shappirio, J.J. Finnegan, R.A. Lux, J. Kwiatkowski, H. Kattelus and M.-A. Nicolet, *J. Vac. Sci. Technol. A3* (1985) 2255.
- [8] J.R. Shappirio, J.J. Finnegan, R.A. Lux and D.C. Fox, *Thin Solid Films* 119 (1984) 23.
- [9] H.-O. Blom, T. Larsson, S. Berg and M. stling, *J. Vac. Sci. Technol. A7(2)* (1989) 162.
- [10] J.G. Ryan, S. Roberts, G.J. Slusser and E.D. Adams, *Thin Solid Films* 153 (1987) 329.
- [11] H.O. Pierson and E. Randish, *Thin Solid Films* 54 (1978) 119.
- [12] T.M. Besmann and K.E. Spear, *J. Electrochem. Soc.* 124 (1977) 786.
- [13] J.G. Ryan and S. Roberts, *Thin Solid Films* 135 (1986) 9.
- [14] R.F. Bunshah, R. Nimmagadda, W. Dunford, B.A. Movchan, A.V. Demchishin and N.A. Chursanov, *Thin Solid Films* 54 (1978) 85.
- [15] T. Mori, K. Akaishi, Y. Kubota, O. Motojima, M. Mushiaki, Y. Funato and Y. Hanaoka, *J. Nucl. Mater.* 200 (1993) 385.
- [16] K.R. Padmanabhan and G.S. rensen, *Thin Solid Films* 107 (1981) 13.
- [17] R.J. Jaccodine and W.A. Schlegel, *J. Appl. Phys.* 37 (1966) 2429.
- [18] W.A. Brantley, *J. Appl. Phys.* 44 (1973) 534.
- [19] C. Mitterer, *J. Solid State Chemistry* 133 (1997) 279.
- [20] J.E. Greene, *Handbook of Crystal Growth*, D.T.J. Hurle, Ed., Vol. 1 (Elsevier, Amsterdam, 1993) p. 997.
- [21] T. Santala and C.M. Adams, *Ibid* 7 (1970) 79.