



고밀도 플라즈마 화학 증착 장치를 이용한 TiB_2 박막 제조

이승훈^{a*}, 남경희^a, 홍승찬^b, 이정중^a

^a서울대학교 공과대학 재료공학부 플라즈마 표면공학 연구실
^b엘지전자 생산기술원

Deposition of TiB_2 Films by High Density Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition

S. H. Lee^{a*}, K. H. Nam^a, S. C. Hong^b, J. J. Lee^a

^aPlasma Surface Engineering Lab., School of Materials Science and Engineering, Seoul National University, Seoul, Korea

^bLG Production Engineering Research Center, LG Electronics, Korea

(Received 15 March 2005 ; accepted 8 April 2005)

Abstract

The ICP-CVD (inductively coupled plasma chemical vapor deposition) process was applied to the deposition of TiB_2 films. For plasma generation, 13.56 MHz r.f. power was supplied to 2-turn Cu coil placed inside chamber. And the gas mixture of $TiCl_4$, BCl_3 , H_2 and Ar was used for TiB_2 deposition. TiB_2 films with high hardness (>40 GPa) were obtained at extremely low deposition temperature (250°C), and the films hardness increased with ICP power and gas flow ratio of $TiCl_4/BCl_3$. The film structure was changed from (100) preferred orientation to random orientation with increasing RF power. It is supposed that the enhanced hardness of films was caused by a strong Ti-B chemical bonding of stoichiometric TiB_2 films and film densification induced by high density plasma.

Keywords : Titanium diboride (TiB_2), ICP, CVD

1. 서 론

높은 경도(>30 GPa)와 우수한 내마모 특성 등으로 인해 초기의 TiB_2 박막에 대한 연구는 주로 절삭용 공구 및 알루미늄 다이캐스팅 핀 등의 보호용 코팅을 목적으로 활발히 진행되었다^{1,2)}. 또한 TiB_2 의 높은 전기 전도도(6~20 $\mu W \cdot cm$)와 화학적 안정성을 이용하여 고집적 회로의 확산 방지막(diffusion barrier)으로 적용할 수도 있다³⁾. 최근 들어서는 고체 산화물연료전지(solid oxide fuel cell)의 차세대 전극 보호물질로 적용하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다⁴⁾.

화학 증착법을 이용한 TiB_2 박막의 제조는 열 화

학 증착법 및 플라즈마 화학 증착법에 이르기까지 다양한 방법으로 이루어지고 있으나, 원하는 TiB_2 특성을 얻기 위해서는 사용하는 반응가스의 종류에 관계없이 기본적으로 높은 기판온도(~500°C)를 필요로 하며(그림 1), 이로 인해 사용 가능한 기판 종류의 제한 이외에도 박막 내에 높은 열응력(thermal stress)이 잔류하게 되는 등의 문제를 나타내고 있다.

화학 증착법에 있어서 공정온도를 낮추기 위해 BCl_3 에 비해 열역학적으로 반응이 잘 일어난다고 알려진 B_2H_6 를 이용하려는 시도⁵⁾도 있었으나 다른 보론(B)계열 화합물과는 달리 TiB_2 의 경우 저온에서 공정이 이루어질 때 피막 내에 보론이 과도하게 함유되어 제반 특성이 오히려 나빠지는 것으로 알려져 있다.

따라서 반응가스의 종류를 유지하면서도 공정온

*Corresponding author. E-mail : goodman@psel.snu.ac.kr

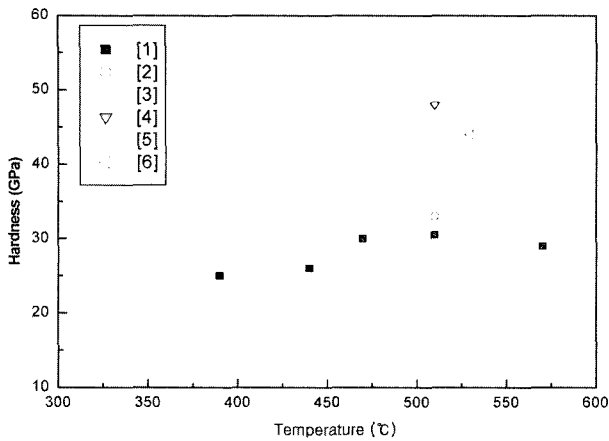


Fig. 1. The micro-hardness of TiB₂ films deposited by PECVD technique at various deposition temperature ([1] H. Karner *et al.*⁹), [2~3] K.-T. Rie *et al.*^{1,10}), [4] K. H. Kim *et al.*¹¹), [5] C. Mitterer *et al.*¹²), [6] J. W. Lim¹³).

도를 효과적으로 낮추기 위해서는 반응에 필요한 에너지를 보다 효율적으로 제공할 수 있는 플라즈마 원(原)을 사용하는 것이 바람직하다. 본 연구에서는 이온 에너지의 조절이 용이하고 높은 이온 밀도를 갖는 고밀도 유도결합 플라즈마를 화학 증착 공정에 응용하여 TiB₂ 박막을 제조하였으며, 공정 변수에 따른 박막의 특성을 평가하였다.

2. 실험방법

실험에 사용된 플라즈마 화학 증착 장비를 그림 2에 나타내었다. 유도 결합 플라즈마 형성을 위해 13.56 MHz의 라디오 주파수(R.F., radio frequency) 전력 장치를 챔버 내에 설치한 수냉식 구리 안테나의 입력부에 연결하였으며, 구리 안테나의 끝단은 접지상태를 유지하였다. TiCl₄, BCl₃, H₂를 반응가

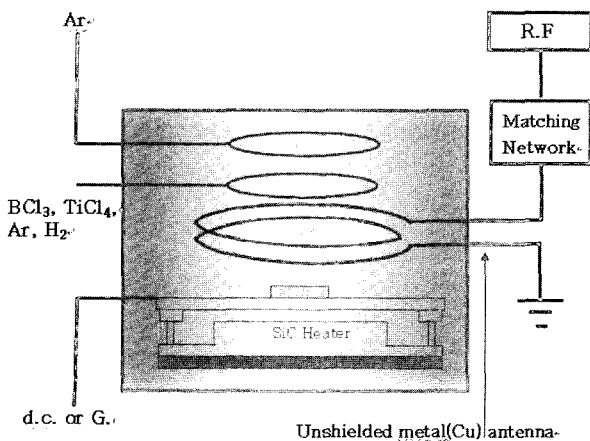


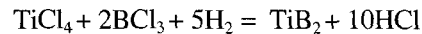
Fig. 2. Schematic diagram of ICP-CVD system.

Table 1. Deposition condition of TiB₂ coatings by ICP-CVD

Substrate	H14 steel
Deposition temperature	250, 400, 550°C
Deposition pressure	70 mtorr
Flow rate of TiCl ₄	0.5~2.5 sccm
Flow rate of BCl ₃	0.5~2.5 sccm
Flow rate of H ₂	20 sccm
Flow rate of Ar	20 sccm
R.F. power	200~500 W

Pre-cleaning of substrate : RF 300 W, 40 mTorr(Ar + H₂), dc bias -50 V, 10 mim.

스로 사용하였으며, 액상의 TiCl₄는 기화기(vaporizer)를 통해 공급되었다. 이때 TiCl₄의 운반과 플라즈마의 활성화를 위해 Ar을 추가 사용하였으며, 모든 가스는 챔버 상부의 가스 분사기를 통해 구리 안테나 바로 위에서 집중적으로 분사되도록 하였다. 따라서 본 실험에서는 다음과 같은 화학적 반응에 의하여 TiB₂ 박막이 형성되도록 하였다.



TiB₂ 박막의 증착을 위해 H14 steel 기판을 이용하였으며, 400°C 이하의 낮은 온도에서 공정이 수행되었다. 또한 박막 제조시 기판은 접지상태를 유지하였다. 본 연구에 사용된 주요 공정 조건을 표 1에 나타내었다.

제조된 TiB₂ 박막의 경도와 탄성계수는 빅커스 텡에 의해 하중(load)이 제공될 때 나타나는 load-unload 커브의 차이로써 값을 평가하는 Fischerscope H100을 이용하여 정확히 측정되었으며, 피막내의 Ti와 B의 상대적 함량과 불순물 등의 조성분석을 위하여 전자미소 분석기(EPMA, electron probe X-ray micro analyzer)를 사용하였다. 또한 시료의 결정 구조 및 조직 분석을 위하여 Cu-Kα X-선 회절 분석기(XRD)와 전계 방사 주사 전자 현미경(FE-SEM, field emission scanning electron microscope)을 이용한 분석을 각각 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 TiB₂ 박막의 미소 경도 및 탄성 계수

제조된 TiB₂ 박막의 미소경도와 탄성계수를 그림 3에 나타내었다. 인가되는 RF 파워가 증가함에 따라 TiB₂ 박막의 경도도 증가하였으며, 400 W 이상에서는 공정 온도에 관계없이 30 GPa 이상의 높은 경도를 나타내었다.

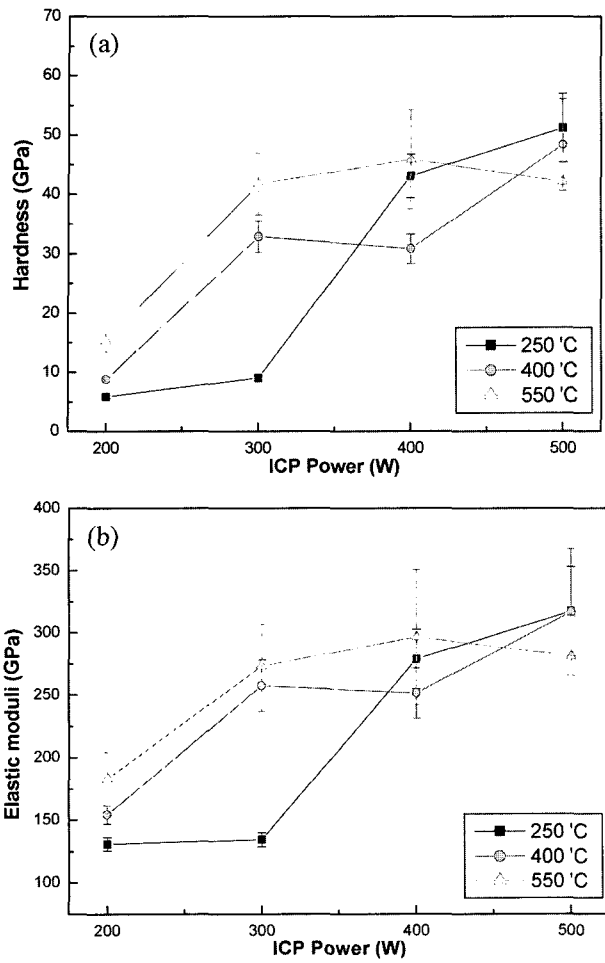


Fig. 3. Hardness (a) and elastic modulus, (b) of TiB₂ films deposited at the various ICP power (TiCl₄:BCl₃:Ar:H₂=1.0:2.0:20:20).

이는 공정 압력 및 반응 가스의 종류에 따라 차이는 있으나, 유도결합 플라즈마 안테나에 공급되는 RF 파워가 증가함에 따라 플라즈마의 상태가 CCP(capacitively coupled plasma) 모드에서 ICP (inductively coupled plasma) 모드로 천이하게 되며 플라즈마 내의 이온 밀도가 급격히 증가하게 됨에 따른 것으로 보인다. 다시 말해 유도 결합 플라즈마 내(內) 높은 밀도의 이온이 피막에 충돌하면서 생기는 TiB₂ 박막의 밀도향상과 더불어, 소스 가스의 분해 및 반응에 충분한 에너지의 공급을 통해 안정한 TiB₂ 박막 증착이 이루어 지기 때문이다.

또한 공정온도가 낮을수록 온도에 의한 열에너지가 상대적으로 작기 때문에 고경도의 TiB₂를 얻기 위해 공급해야 하는 RF 파워가 커지는 경향을 보인다. 전자미소 분석기를 이용한 피막의 조성분석 결과도 비슷한 경향을 나타내었다⁶⁾.

그림 4는 TiCl₄와 BCl₃ 가스 비(比)에 따른 피막의 경도 및 탄성 계수를 나타낸 것이다. 가스의 총

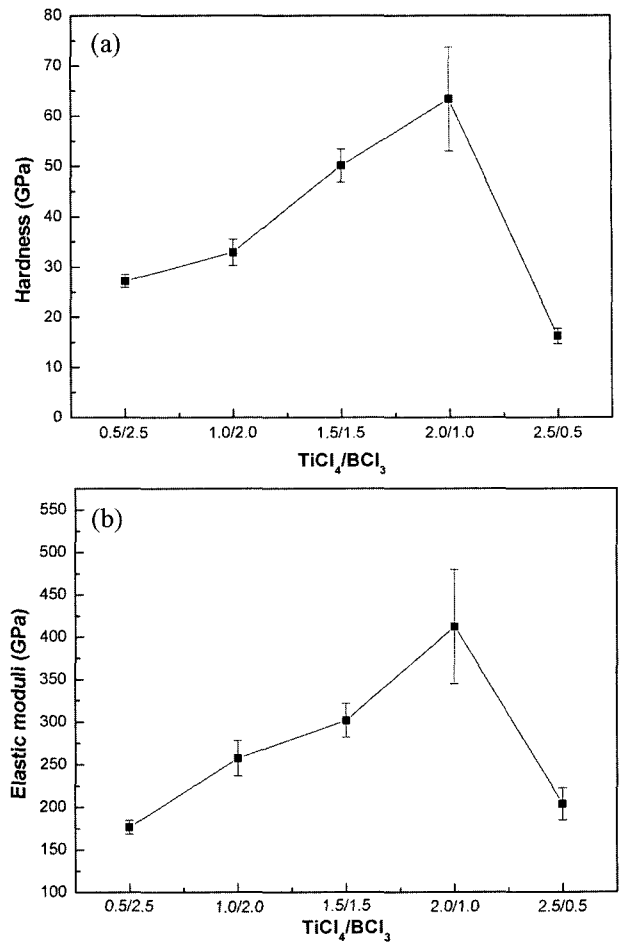


Fig. 4. Hardness (a) and elastic modulus (b) of TiB₂ films deposited at the various TiCl₄/BCl₃ gas flow ratio (ICP 300 W, 400 °C).

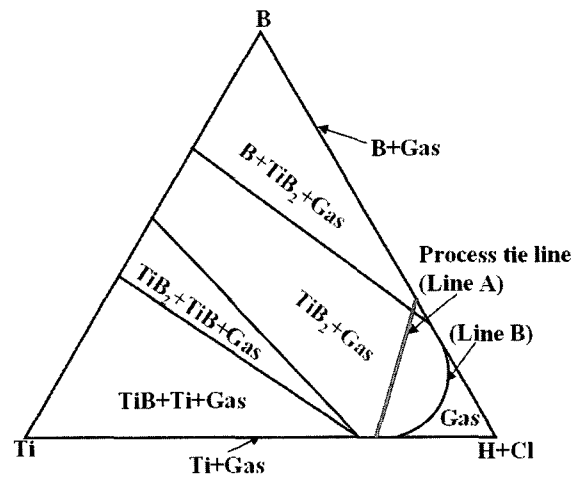


Fig. 5. Phase diagram in Ti-B-H-Cl system⁷⁾.

유량이 일정할 때, TiCl₄/BCl₃ 가스비가 증가함에 따라 TiB₂ 박막의 경도 및 탄성 계수가 증가하였다.

이와 같은 현상은 본 연구의 경우처럼 Ti-B-H-Cl의 4가지 원소에 의해 얻어지는 상태도(phase diagram)를 통해 설명이 가능하다. 그림 5와 같은

Ti-B-H-Cl의 4원계 상태도에 따르면, 박막의 제조 공정이 이루어지는 지점(선 A)과 $TiB_2 + Gas$ 상과 Gas 상의 경계(선 B)간의 차이가 클수록 TiB_2 가 보다 쉽게 형성되며, BCl_3 의 함량이 작을수록 공정조건이 (B + $TiB_2 + Gas$) 영역을 지나게 되므로 박막 내에 보론이 과도하게 첨가된 $TiB_x (X > 2)$ 가 제조되기 쉽다⁷⁾. 따라서, $TiCl_4/BCl_3$ 가스비가 작을 때는 TiB_2 수율(yield)이 낮고 보론(B)이 과도하게 들어가게 되어 경도가 낮은 막이 얻어지게 되며, $TiCl_4/BCl_3$ 가스비가 증가함에 따라 TiB_2 수율도 증가하고 피막의 화학적 조성비(B/Ti)가 2에 가까워지고 (그림 6(b)) 높은 경도를 갖는 것으로 보인다.

3.2 TiB_2 박막의 조성 분석

전자미소 분석기를 이용한 피막의 조성분석 결과를 그림 6에 나타내었다. 3.1에서 나타난 경도 경향과 비슷하게 인가된 RF 파워가 작을 때는 피막 내에 보론(B)이 과도하게 함유되었으며 파워가 증가함에 따라 B/Ti 비가 2에 가까워지는 양상을 보

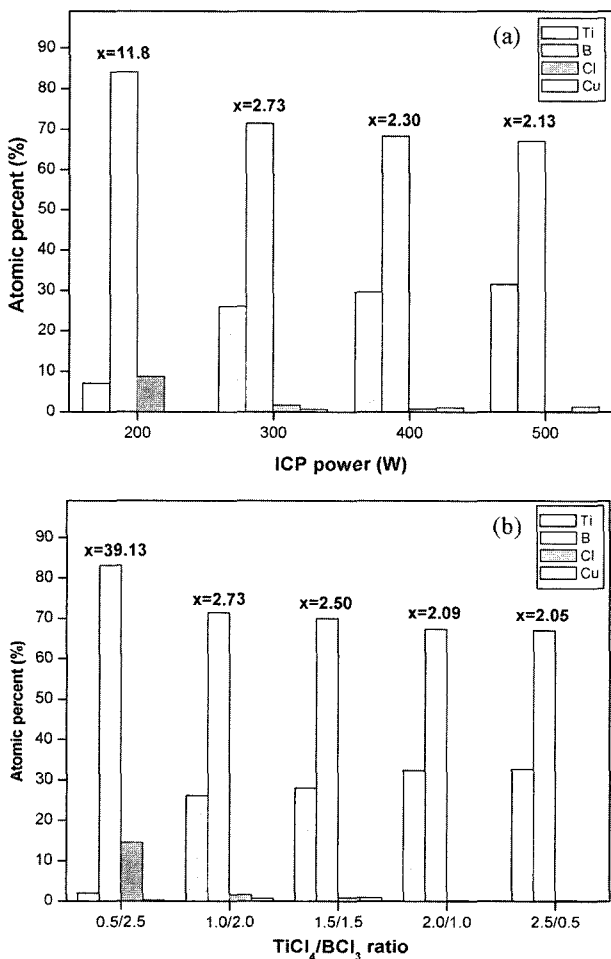


Fig. 6. Atomic composition of TiB_2 films analyzed by EPMA: (a) 400°C, $TiCl_4/BCl_3 = 1/2$, (b) ICP 300 W, 400°C.

였다. Williams⁸⁾ 등은 TiB_2 형성에 필요한 반응의 속도론적인 측면이 만족되지 못할 때 보론이 과하게 함유된 무른 TiB_x 피막이 형성된다고 보고한 바 있다.

$TiCl_4/BCl_3$ 가스 비에 따라서는 상태도를 통해 나타나는 경향과 비슷하게 가스비가 증가함에 따라 B/Ti 조성비가 2에 가까워지는 양상을 나타내었다.

ICP 안테나로 사용한 Cu 코일로 인한 박막 내의 불순물 등은 거의 검출 되지 않았으며, Chlorine(Cl) 계열 화합물을 반응 소스로 사용할 때 문제되는 피막내의 Cl 함량은 모든 시편에 걸쳐 2% 미만의 매우 낮은 값을 유지하였다.

3.3 TiB_2 박막의 구조 분석

Cu K α ($\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$)를 이용한 피막의 X-선 회절 분석 결과를 그림 7에 나타내었다. 제조된 TiB_2 피막은 (101) 우선 방위(preferred orientation)를 나타내었으며, RF 파워가 증가함에 따라 (101) 피크(peak)의 강도가 커지는 경향을 보였다. 이는 RF 파워가 증가할수록 플라즈마의 이온 밀도 및 활성화가 증가함에 따라 기판에 다다른 입자들의 이동도(mobility)가 증가하며 이에 따른 박막의 결정화가 향상되었기 때문으로 보인다. RF 파워가 500 W 이상이 되면 피막의 우선방위가 사라지고 균일한 방위(random orientation)를 나타내었다. 본 연구를 통해 제조된 TiB_2 박막은 증착 온도에 관계없이 모두 위와 동일한 경향을 나타내었다.

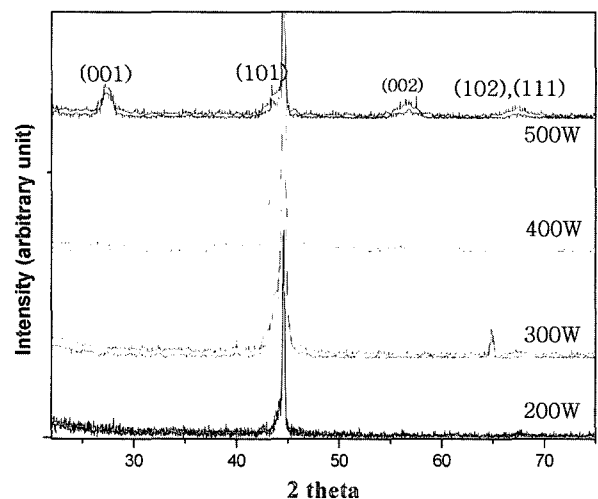


Fig. 7. XRD patterns of TiB_2 films ($TiCl_4:BCl_3:Ar:H_2 = 1.0:2.0:20:20$, 400°C).

4. 결 론

고밀도의 유도결합 플라즈마를 화학 증착 장비에

적용하여 TiB_2 박막을 제조하였다.

제조된 TiB_2 박막은 RF 파워가 증가함에 따라 경도도 증가하였으며, 이는 플라즈마 내의 이온화율과 밀도가 증가함에 따라, 이온 충돌 효과에 따른 박막의 밀도 증가와 함께 반응 가스의 분해가 촉진되기 때문으로 보인다. 또한 피막은 $250^\circ C$ 의 낮은 증착 온도에서도 40 GPa 이상의 높은 경도를 나타내었다.

제조된 피막의 화학적 조성은 다른 TiB_2 박막 제조 공정과 마찬가지로 전체적으로 보론이 많이 첨가된 양상을 보였으며, RF 파워가 낮거나 $TiCl_4/BCl_3$ 가스비가 작은 경우 보론 함유량이 매우 높게 나타났다.

$TiCl_4/BCl_3$ 가스비를 조절하면서 TiB_2 박막을 제조한 결과 가스비가 높아짐에 따라 피막의 경도가 증가하였으며, Ti-B-H-Cl 상태를 통한 분석 결과와 일치하게 $TiCl_4/BCl_3$ 가스비가 증가함에 따라 TiB_2 의 수율(yield)이 높아지고 화학적 조성비(B/Ti)가 2에 가까워 지는 경향을 보였다.

참고문헌

1. C. Pfohl, A. Bulak, K. T. Rie, *Surface and Coatings Technology*, 131 (2000) 141.
2. B. Prakash, C. Ftikos, J. P. Celis, *Surface and Coatings Technology*, 154 (2002) 182.
3. C. S. Choi, G. C. Xing, G. A. Ruggles, C. M. Osburn, *Journal of Applied Physics*, 69(11) (1991) 7853.
4. D. K. Sood, S. Mukherjee, G. Kastselis, I. G. Brown, K. E. Prince, K. T. Short, P. J. Evans, *Surface and Coatings Technology*, 103-104 (1998) 304-311.
5. H. O. Pierson, A. W. Mullendore, *Thin Solid Films*, 72 (1980) 511.
6. D. H. Kang, D. K. Lee, K. B. Kim, J.-J. Lee, J. Joo, *Applied Physics Letters*, 84 (2004) 3283.
7. E. Randich, T. M. Gerlach, *Thin Solid Films*, 75 (1981) 271.
8. L. M. Williams, *Applied Physics Letters*, 46(1) (1985) 43.
9. H. Karner, J. Laimer, H. Stri, P. Rdhammer, *Surface and Coatings Technology*, 39/40 (1989) 293.
10. C. Pfohl, K.-T. Rie, *Surface and Coatings Technology*, 142-144 (2001) 1116-1120.
11. M. J. Son, S. S. Kang, E. A. Lee, K. H. Kim, *Journal of Materials Processing Technology*, 130-131 (2002) 266-271.
12. R. Kullmer, C. Lugmair, A. Figueras, J. Bassas, M. Stoiber, C. Mitterer, *Surface and Coatings Technology*, 174-175 (2003) 1229-1233.
13. J. W. Lim, J.-J. Lee, H. Ahn, K.-T. Rie, *Surface and Coatings Technology*, 174-175 (2003) 720-724.