

반응성 스퍼터링 방법에 의한 AlN 막의 제작과 특성  
(The preparation and characteristics of the AlN thin film by the reactive sputtering method)

정 성 훈, 송 복 석, 홍 권 영, 문 동 찬, 김 선 대\*  
광운 대학교 전자재료공학과  
\*대전 산업 대학교 재료공학과

S.H.Chung, B.S.Song, P.Y.Hong, D.C.Moon, S.T.Kim  
Dept. of Electronic Materials Eng. Kwangwoon Univ.  
Dept. of Materials Eng. Taejon National Univ. of Technology

Abstract

고주파 스퍼터링 방법에 의하여 상온에서 Si(100)기판 위에 AlN막을 형성하였다. 기판의 온도, 고주파 출력, 스퍼터링 시간, 질소의 비율을 변화인자로 해서 각 조건하에서 제작된 AlN의 결정질을 X선 회절법, 적외선 분광법, 전자현미경으로 상호비교하였다. 자외선 투과법에 의해, 제작된 AlN 막의 금지대 폭은 4.27eV이었다. 질소 비율에 따른 AlN 막 두께의 변화는 질소비율 40~60%에서 급격하게 일어났다.

1. 서론

AlN는 wurzite 구조를 지닌 3족질화물 중 가장 큰 에너지 갭을 지닌 반도체이며 고온에서의 안정성, 열전도성, 무독성, 등의 매력적인 특성을 지녔다. 전기적으로 큰 유전상수와 함께 압전성을 지니 이미 탄성 표면과 소자 재료로서의 사용 가능성도 시도되어지고 있다. 탄성 표면과 소자재료로서 사용하기 위해서는 평활도가 높은 표면과 단일 결정방향성을 지닌 박막의 제작이 선행되어야 한다. AlN 제작방법으로는 MPCVD<sup>(1)</sup>, MOCVD<sup>(2)</sup>, PLD<sup>(3)</sup> 방법등이 있으나, 고온이 필요하고 고가의 제작비가 소요되는 동시에 3차원성장에 의한 불균일한 표면층의 발생등으로 인해 요구되는 박막 제작에 어려움이 있다. 이런 점에서 저온, 저가의 유지비로 박막 제작이 가능한 스퍼터링 방법이 주목을 받고 있으며 최근에는 일본 SANYO의 기능소재 그룹 등에 의해 위 방법으로 실용화 수준의 AlN 탄성 표면과 소자가 개발되었다.<sup>(4)</sup>

본 논문에서는 AlN를 상온에서 Si(100) 기판

위에 단일 결정방향면으로 평활도 높게 제작하는 것을 목적으로 하였다. 이를 위해서 기판온도( $<300^{\circ}\text{C}$ ), 고주파 출력, 스퍼터링 시간, 질소비율 등을 변화인자로 하여 막을 제작한 후 결정성 및 결정방향 그리고 표면분석을 통해 평활도를 조사하였다.

2. 실험

2-1 박막 제작

본 실험에서는 4인치, 99.9% 순도의 디스크형 Al 타겟과 99.999%의 아르곤 가스 및 질소가스를 사용하였다. 기판으로는 (100)방향의 Si 기판을 사용하였다. 기판은 박막제작전 TCE, Acetone, Iso-propanol, 증류수로 세척하였고 증류수와 불산이 1:1 혼합된 용매로 표면을 에칭하였다. 스퍼터링을 하기 위하여 진공조 내부를  $2 \times 10^{-6}$  Torr 까지 배기한 후에 고순도의 아르곤 가스를  $5 \times 10^{-4}$  Torr 가 되도록 주입하였다. 총압력이  $3 \times 10^{-2}$  Torr가 유지되도록 배기구를 조정한 후에 RF power를 인가하여 스퍼터링을 행하였다. 스퍼터링을 행함에 있어서, 박막 형성 전에 기판과 타겟사이에 셔터를 위치시킨 상태에서 2시간 30분동안 아르곤 가스로 Al 타겟 표면을 플라즈마 에칭하여 불순물과 산화막을 제거하였고 이후 1시간 동안 다시 플라즈마 에칭하여 순수한 알루미늄이 스퍼터링 되도록 하였다. 그리고 나서 실험조건과 동일한 조건으로 아르곤가스와 질소가스를 주입하여 1시간동안 스퍼터링한 후 셔터를 개방하여 기판에 AlN 막을 형성하였다. 기판의 온도는 플라즈마에 의해  $90^{\circ}\text{C}$  까지 상승하므로 냉각수를 이용하여  $30^{\circ}\text{C}$ 를 유지하였다. 표1에 실험 조건을 나타내었다.

표1. 실험 조건

타겟	99.9% Al
기판 온도	상온 ~ 300℃
기본 압력	$2 \times 10^{-6}$ Torr
충 압력	$3 \times 10^{-3}$ Torr
고주파출력/인가전압	40~140W / 1.1~1.8kV
질소 비율	0% ~ 100%
타겟에칭	아르곤 : 2.5 hr
스퍼터링	아르곤 + 질소 : 1hr 1 ~ 4hr

### 3-2 특성 분석

X선 회절법으로 제작된 박막의 방향성과 결정성을 조사하였다. 적외선 분광법에 의해 포논 모드를 조사하여 제작된 박막의 결정성을 조사하였다. 이때 분석한 분광도는 기판의 흡수값을 제외한 값이다. 전자 현미경으로 막 표면의 미세구조를 조사하였다. 자외선 분광법으로 투과도를 측정하여 금지대 폭을 결정하였다.

## 4. 결과

### 4-1. x선 회절

#### 온도에 따른 결정의 변화

기판온도 100℃일 때 (101)과 (100)방향의 AlN 막이 형성되었다. 200℃와 300℃에서 제작된 막은 (100)방향 회절선만을 볼 수 있으며 온도가 증가함에 따라 결정성이 떨어지는 현상을 보였다. 이는 기판 온도가 변화함에 따라 기판위의 플라즈마의 조성이 변하면서 일어나는 현상으로 사료된다.<sup>(5)</sup> 그림 2에 기판온도에 따른 AlN 박막의 x선 회절도를 나타내었다.

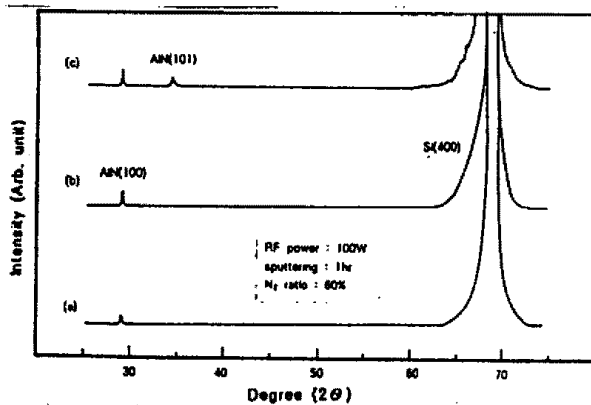


그림 1. 기판온도에 대한 X선 회절도의 의존성

: (a)300℃ (b)200℃ (c)100℃

Fig. 1 Dependence of X-ray diffraction pattern on the substrate temperature

: (a)300℃ (b)200℃ (c)100℃

#### 스퍼터링 시간에 따른 결정성의 변화

1시간동안 스퍼터링했을 때 (101)방향으로의 회절선만을 볼 수 있다. 스퍼터링 시간이 증가함에 따

라 주 회절선의 폭이 감소하였고 4시간의 경우 (101)과 함께 (100)의 회절선도 나타났다. 회절선 폭의 감소는 막의 결정입도 증가에 따른 현상이다. 그림 3에 스퍼터링 시간에 따른 x선 회절도의 변화를 나타내었다.

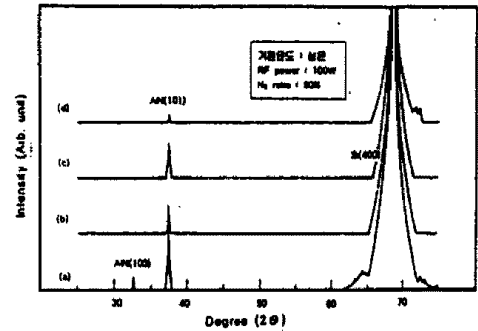


그림 2. 스퍼터링 시간에 대한 X선 회절도의 의존성

: (a)4시간 (b)3시간 (c)2시간 (d)1시간

Fig. 2 Dependence of X-ray diffraction pattern on the sputtering duration

: (a)4hr (b)3hr (c)2hr (d)1hr

#### 질소의 비율에 따른 결정성의 변화

질소의 혼합비율이 증가함에 따라 Al(200)회절선이 감소 및 소멸되었다. 이는 Al 타겟에 대한 스퍼터링 수율이 높은 아르곤 가스의 비율이 낮아지면서 스퍼터링되는 Al입자가 감소하기 때문으로 사료된다. 또한 질소 비율이 증가하면서 AlN(101) 면의 회절선이 약해지고 100%경우에 AlN(100)면의 회절선이 나타난다.

그림 4에 질소비율에 따른 x선 회절도의 변화를 나타내었다.

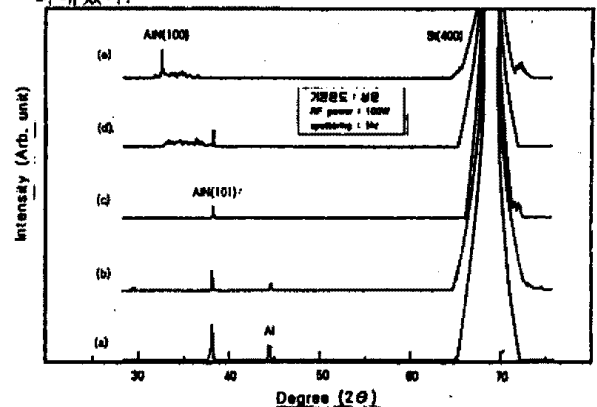


그림 3. 질소/아르곤 비율에 대한 X선 회절도의 의존성

: (a)20% (b)40% (c)60% (d)80% (e)100%

Fig. 3 Dependence of X-ray diffraction pattern on the N<sub>2</sub> ratio to Argon

: (a)20% (b)40% (c)60% (d)80% (e)100%

### 4-2. 적외선 분광 특성

#### 기판온도에 따른 적외선 분광 특성

그림 5에 온도에 따른 적외선 분광선의 변화를 나타내었다. 분광 주파수  $680\text{cm}^{-1}$ 에서 AlN의

$E_1[TO]$  모드를 볼 수 있다. 이는 다결정 AlN 막의 라만 분광에 의해 확인된  $E_1[TO:667\text{cm}^{-1}]$ 보다 높은 주파수쪽으로  $13\text{cm}^{-1}$ 이동한 것으로서 이 주파수를 중심으로 분광선의 폭이 변화하고 있다.<sup>(3)</sup> 즉 상온의 기판상에 제작된 AlN 막이  $100^\circ\text{C}$ 의 기판상의 막의 경우보다 분광선의 끝이 뚜렷해지며  $300^\circ\text{C}$ 의 경우에는 위의  $E_1[TO]$  모드가 없어짐을 알 수 있다. 한편 wurtzite 구조의 AlN의 분광선은 현재까지 9개인 것으로 알려져 있다.<sup>(3)</sup>  $667\text{cm}^{-1}$ 의 포논모드는 그 중 하나로서 단결정상의 경우, 근거리에서 위치한 원자간의 힘이 정전력보다 크다. 이 때 LO-TO 모드사이의 갈라짐이  $A_1-E_1$ 의 갈라짐에 비해 지배적이기 때문에  $667\pm 2\text{cm}^{-1}$ 에서 폭이 좁고 끝이 뚜렷한  $E_1[TO]$  분광선을 확인할 수 있다. 그러므로 분광선의 형태에 의해 결정질을 유추할 수 있다. 따라서 그림 5에서 분광선이 넓어지므로 온도증가에 따라 결정질이 떨어짐을 알 수 있다. 또 이는 X선 회절도에서 나타난 경향과도 일치한다. 한편 투과율이 50%를 넘지 못하는 것은 제작된 AlN 막이 높은 반사도를 지니고 있기 때문에 입사시 상당한 적외광이 반사하는 데에 기인한다.<sup>(6)</sup>

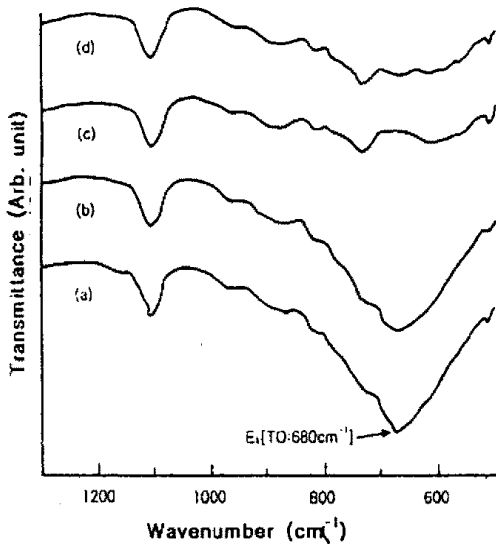


그림 4. 기판 온도에 대한 적외선 분광 특성 의존성  
: (a)300°C (b)200°C (c)100°C (d)상온  
Fig. 4 Dependence of the IR spectrum on the substrate temperature  
: (a)300°C (b)200°C (c)100°C (d)상온

#### 고주파 출력에 따른 적외선 분광 특성

그림 6에 고주파 출력변화에 따른 적외선 분광 특성을 나타내었다. 고주파 특성이 40W인 경우, AlN 막의 고유한 분광특성을 볼 수 없으나, 80W 이상에서 제작된 막의 경우  $E_1[TO]$  분광선을 확인할 수 있다. 출력이 증가할수록 분광선이 뚜렷해지는 경향을 보이고 있어 출력 증가에 따른 결정성의 향상을 알 수 있다.

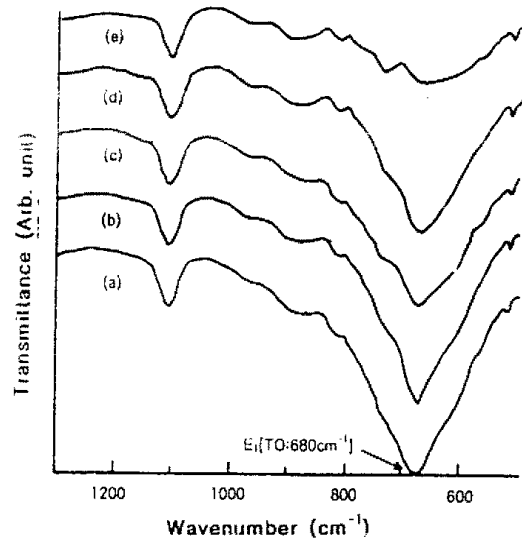


그림 5. 고주파 출력에 대한 적외선 분광 특성 의존성  
: (a)40W (b)60W (c)100W (d)120W (e)140W  
Fig. 5 Dependence of the IR spectrum on the RF power  
: (a)40W (b)60W (c)100W (d)120W (e)140W

#### 스퍼터링 시간변화에 따른 적외선 분광 특성

그림 7에 스퍼터링 시간변화에 따른 적외선 분광 특성을 나타내었다. 스퍼터링 시간이 1시간 이상이 되면서 분광선이  $800\text{cm}^{-1}$ 의 장파장대역으로 넓어지고 있음을 볼 수 있다. AlN의 포논모드 주파수는  $A_1[TO:610\text{cm}^{-1}]$ ,  $E_1[TO:667\text{cm}^{-1}]$ ,  $E_1[LO:825\text{cm}^{-1}]$ 로 알려져 있다.<sup>(3)(7)</sup> 스퍼터링 시간이 증가함에 따라 AlN 막을 이루고 있는 다결정의 입도가 증가하나 단결정의 치밀한 조직은 갖지 못하므로 원자간 비등방성의 힘보다는 정전력에 의해 지배된다. 즉,  $A_1$ 과  $E_1$ 의 갈라짐이 LO-TO의 갈라짐에 우선하게 되어  $E_1[TO]$ 와  $E_1[LO]$ 에 의해 그림 7에 나타난 것과 같이 넓은 분광선을 이루게 된다.

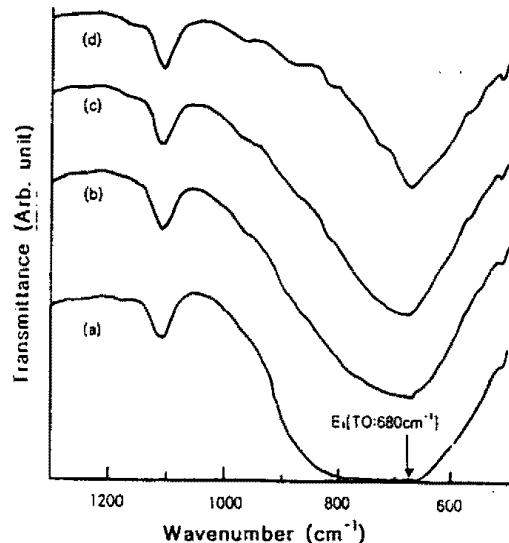


그림 6. 스퍼터링 시간변화에 대한 적외선 분광 특성의 의존성  
: (a)4시간 (b)3시간 (c)2시간 (d)1시간

Fig. 6 Dependence of the IR spectrum on the sputtering duration  
: (a)4hr (b)3hr (c)2hr (d)1hr

#### 질소 비율변화에 따른 적외선 분광 특성

그림 8에 질소 비율변화에 따른 적외선 분광특성을 나타내었다. 질소비율이 40%이하에서는 적외선이 뚜렷하지 않는다. 60%에서 AlN의 포논 모드가 발생하지만 질소 비율이 그 이상으로 증가하면 완전한 분광선으로 변화한다.

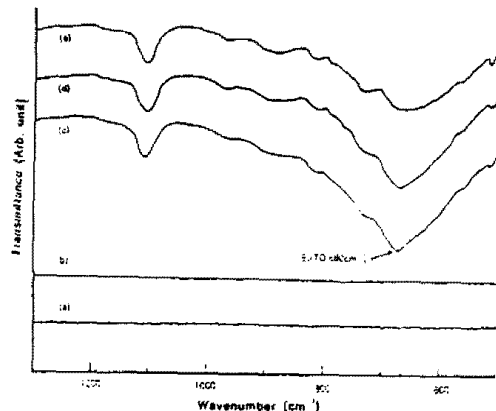


그림 7. 질소/아르곤 비율에 대한 적외선 분광 특성의 의존성

: (a)40% (b)60% (c)100% (d)120% (e)140%

Fig. 7 Dependence of the IR spectrum on the N<sub>2</sub>/Argon ratio

: (a)40% (b)60% (c)100% (d)120% (e)140%

#### 4-3 전자 현미경에 의한 표면 분석

##### 스피터링 시간에 대한 표면의 변화

스피터링 시간의 증가에 따른 가장 큰 변화는 입도의 증가이다. B.E.Warren의 입도측정법으로 시간별 입도값을 구하였다. 그 결과 3시간까지는 시간에 따라 선형적으로 증가하나 4시간의 경우 오히려 감소하는 값을 나타내었다. 사진에 의해 확인할 수 있는 결정립의 끝이 갈라지거나 3시간의 경우와 비교했을 때 기존 결정립사이로 다른 결정이 발생하는 현상에 기인하는 것으로 해석할 수 있으며 그 결정면의 방향은 XRD에 의해 AlN(100)임을 알 수 있었다.

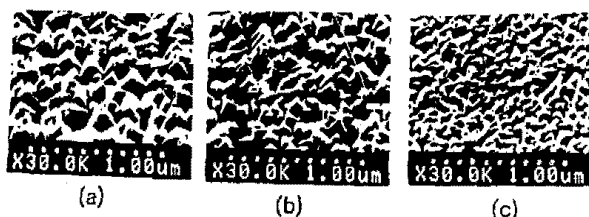


사진 1. 스피터링 시간에 대한 표면 의존성

: (a)4시간 (b)3시간 (c)2시간

Photo. 1 Dependence of the surface morphology on the sputtering duration

: (a)4hr (b)3hr (c)2hr

#### 5. 결론

고주파 스피터링 방법에 의해 Si(100) 위에 AlN막을 형성하였다.

- 상온에서 100W의 출력과 60%의 질소비율로 (101)의 단일 결정면을 지닌 다결정 AlN 막을 형성하였다.

- 기판온도, 증착시간, 고주파 출력, 질소 비율 등을 변화인자로 하여 Si(100)기판위에 AlN를 제작한 결과, (101) 또는 (100) 결정면을 갖는 막을 얻을 수 있었다.

- 적외선 분광조사 결과, 상온의 기판과 100W출력, 60% 질소비율로 제작된 AlN에서 13cm<sup>-1</sup>정도 장파장 쪽으로 이동한 680cm<sup>-1</sup>의 AlN 포논모드를 확인하였다.

- 표면분석을 통해 입도의 변화를 확인하였고 XRD 회절선에 의해 결정된 입도경향과 일치하였다.

- 자외선 분광 조사결과 흡수단의 모서리는 4.27eV이었다.

- 두께 측정결과 기판온도와는 반비례, 고주파출력, 스피터링 시간에 대해서는 비례관계를 보였다

#### 참고문헌

1. Yoshihiro SOMONO, Makoto SASAKI and Toshio HIRAI, "Effect of Ar Gas Addition on AlN Film Formation by Microwave Plasma Chemical Vapor" J.J.Appl.Phys. vol30, No4, 1991 pp790-795
2. J.Chaudhuri and R.Thokala, J.H.Edgar, B.S.Sywe, "X-ray double crystal characterization of single crystal epitaxial aluminum nitride thin film on sapphire, silicon carbide and silicon substrate" J.Appl.Phys, 77(12), 15 June 1995
3. R.D.Vispute, J.Narayan, Hong Wu, and K.Jagannadham "Epitaxial growth of AlN thin film on Silicon(111)substrate by pulsed laser deposition" J.Appl.Phys.77(9), 1 May 1995
4. Hiroshi OKANO, Naoki TANAKA, Yasuhiro HIRAO, Yasumi KOBAYASHI, Kenichi SHIBATA and Shoichi NAKANO "Characteristics of AlN Thin Film Deposited by Electron Cyclotron Resonance dual-Ion-Beam Sputtering and Their Application to GHz-band Surface Acoustic Wave Devices" Jpn.j.Appl.Phys. Vol.33(1994) pp.2957-2961
5. N. DUYCHEVRIER and M. MENORET, "Synthesis of III-V semiconductor Nitrides by Reactive Cathode sputtering" Thin Solid Film 36(1976)141-145
6. M.GRASSER and H.W.WERNER, "Analysis of Microelectronic Materials and Devices" p79, John Wiley & Sons Ltd(1991)
7. C.Carlone, K.M.Lakin, and H.R.Shanks, "Optical phonon of aluminum nitrides", J.Appl. Phys. 55(11), 1 June 1984