

스퍼터링시 수소첨가가 MIS소자용 AlN절연박막의 전기적특성에 미치는 영향

권정열*, 이환철, 이현용*

대진대학교 재료공학과, 경기도 포천군 포천읍 선단리 산11-1, 487-711

*명지대학교 전기공학과, 경기도 용인군 용인읍 남리 산38-2, 449-728

Effects of hydrogen addition during sputtering on the electrical properties of AlN insulating films for MIS device application

Jung-Youl Kwon*, Hwan-Chul Lee, Heon-Yong Lee*

Department of Materials Science & Engineering, Daejin University, San 11-1,
Seondan-ri, Pocheon-eup, Pocheon-kun, Kyonggi-do, 487-711, Korea

*Department of Electrical Engineering, Myongji University, San 38-2, Nam-ri,
Yongin-eup, Yongin-kun, Kyonggi-do, 449-728, Korea

초 록

반응성 스퍼터링법으로 AlN박막을 증착하여 Al/AlN/Si구조의 MIS소자용 절연박막으로서의 응용가능성에 대해 연구하였다. 기판온도 300°C, RF power 150W, 스퍼터링 압력 5mTorr, 아르곤과 질소 가스유량비 1:1의 조건에서 5%의 수소가스를 부가적으로 첨가해주는 시기에 따른 AlN박막의 표면형상변화, I-V특성, C-V특성, 조성을 조사하였다. 수소첨가에 따라 증착속도는 상당히 감소하였으나 표면형상 및 거칠기는 크게 변하지 않았다. I-V특성에서는 AlN박막 증착시 초기 20분간 수소첨가를 시킨 경우가 후기 20분간 수소첨가를 시킨 경우보다 보다 우수한 절연특성을 보였다. 또한 C-V특성에서도 수소가 첨가됨에 따라 플랫밴드전압이 매우 낮아졌으며, 초기 20분간 수소첨가를 시킨 경우는 히스테리시스를 거의 보이지 않았으나, 후기 20분간 수소첨가를 시킨 경우는 상당한 히스테리시스를 보였다. AES를 이용한 조성분석을 통해 수소가스가 첨가됨에 따라 AlN박막내의 산소농도가 낮아진다는 사실을 발견하였고, 이에 따라 박막의 절연특성 및 C-V특성이 향상될 수 있는 가능성을 보였다.

Abstract

AlN thin films were fabricated by reactive sputtering for the application of MIS devices with Al/AlN/Si structure. It has investigated the surface morphology change, I-V characteristics, C-V characteristics, and chemical composition of AlN films with the intriducing time of hydrogen on the fixed deposition condition(RF power: 150W, sputtering pressure: 5mTorr, flow rate ratio of Ar/N₂=1, hydrogen concentration: 5%). By addition of the hydrogen the deposition rate decreased drastically whereas the surface morphology changed little. It has been found from the analysis of I-V and C-V characteristics curves that the films deposited with hydrogen addition in initial stage had lower leakage current density, lower flat band voltage and hystersis profile when compared with those with hydrogen addition in last stage. The oxygen concentration in AlN films decreased with addition of hydrogen gas, which suggesting a profitable role in the insulation and C-V characteristics of AlN films.

1. 서론

질화알루미늄(AlN)은 würtzite 결정구조와 압전특성을 가지는 III-V족 화합물 반도체로서 매우 높은 열전도도와 큰 전기저항, 적당한 유전특성과 기계적 강도, 높은 표면탄성파(SAW) 전파속도등을 가지기 때문에 자외선용 광학재료, 반도체소자용 절연박막, SAW소자용 기판재료 등으로의 응용이 기대되고 있다.¹⁻⁵⁾ AlN박막은 지금까지는 SAW소자의 기판재료나 광자기디스크의 보호막 등으로 주로 연구되어 왔으나, 고온에서의 열적 및 화학적 안정성이 뛰어나고, 에너지금지대폭(energy band gap, E_g=6.2eV)이 매우 크므로 반도체소자에서 절연박막 및 보호층으로 응용이 기대된다.

특히 GaAs나 Si반도체의 MIS(metal-insulator-semiconductor)소자에 있어서 절연박막으로의 응용이 기대되고 있는데, MIS소자에서 가장 중요한 문제중에 하나는 우수한 절연특성과 안정한 C-V특성을 보이는 절연박막 재료를 개발하는 것이다. AlN박막은 높은 저항률($10^{13} \sim 10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$)과 커다란

절연과괴강도를 가지며, 또한 열팽창계수가 Si이나 GaAs기판과 거의 유사하고 높은 열전도도를 가지기 때문에 단위시간당의 방열처리가 문제가 되는 MIS소자용 절연박막으로 응용이 기대되고 있다. Si반도체의 경우 매우 우수한 절연특성을 보이는 SiO₂가 이미 개발되어 있어 MOS(metal-oxide-semiconductor)소자 제작 및 이용에 아무런 문제가 없지만, Si보다 전자의 이동도가 6배나 빠른 차세대 반도체인 GaAs는 적당한 절연박막의 개발이 늦어져 MIS소자 개발에 가장 큰 걸림돌이 되고 있다.

AlN박막의 제조방법으로는 CVD(chemical vapor deposition), MBE(molecular beam epitaxy), 반응성 스퍼터링법 등이 있으나, 일반적으로 가장 많이 사용되는 것은 낮은 온도에서 AlN박막을 제조할 수 있는 반응성 스퍼터링법이다.³⁻⁷⁾

최근 반응성 스퍼터링법으로 AlN박막을 제조할 때 수소가스의 첨가에 따라 우선방향성 및 표면형상의 급격한 변화가 일어나고, SAW특성이 향상된다는 보고가 있었다.⁶⁻⁸⁾ 또한 AlN과 같은 결정구조를 가지며

비슷한 압전특성을 지니는 ZnO박막을 제조할 때 수소가스를 첨가하면 표면형상의 변화, 투과율의 향상, 전도성이 증가된다는 보고도 있다.⁹⁾ 그러나 AlN박막의 제조시 수소첨가를 해 줄에 따라 박막의 전기적특성에 큰 영향을 줄 것으로 예상되는데 이에 대한 연구는 거의 이루어져 있지 않다.

따라서 차세대 반도체인 GaAs의 MIS소자용 절연박막으로서 AlN박막을 응용가능성을 알아보기 위해 먼저 Si반도체의 MIS소자를 제작해 전기적특성에 대한 연구를 수행하는 것도 매우 의미있을 것이다. 본 연구에서는 반응성 스퍼터링시 수소가스의 첨가시기를 변화시켜 가면서 Si기판위에 제조한 AlN박막의 I-V특성 및 C-V특성을 측정함으로써, MIS소자용 절연박막으로서의 응용가능성에 대해 연구하였다.

2. 실험 방법

반응성 RF 마그네트론 스퍼터링법을 이용하여 Si기판위에 AlN박막을 제조하였다. 시편제작을 위한 기판은 저항율이 0.1~0.6 Ω·cm인 n-type (100) Si 기판을 사용하였고, 기판세척은 불순물을 제거하기 위하여 아세톤속에서 10분동안 초음파세척을 한 후, 산화막 제거를 위하여 buffered HF 용액을

사용하였고, 마지막으로 DI water로 세척을 하였다. 기판온도 300℃로 고정시켰으며, 챔버내의 초기진공도가 3.0×10^{-6} Torr이하에 도달한 후 실험을 시작하였다. 타겟은 고순도 알루미늄을 사용하였고 고순도 아르곤과 질소가스를 각각 4 sccm씩 1:1의 유량비로 혼합하여 AlN박막을 증착하였다. 이때 수소첨가 효과를 알아보기 위해 아르곤/질소 가스의 총유량을 고정시킨 후 부가적으로 5%의 수소가스를 첨가해 주었는데, 박막의 증착 전시간(60분)동안 수소가스의 미첨가 및 첨가, 초기 20분간 수소첨가, 후기 20분간 수소첨가를 하는 것을 변수로 선정했다. 박막을 증착하기 전에 타겟 위의 불순물을 제거하기 위하여 아르곤 분위기에서 3분 및 아르곤/질소 분위기에서 20분간 공정전 스퍼터링을 행하였으며, Table 1에는 AlN박막의 스퍼터링 실험조건을 보여준다.

AlN 박막을 증착한 후 두께측정은 Long scan profiler (Tencor P-1)와 Ellipsometry를 이용하였고, 조성분석은 AES depth profiler(VG Scientific(Microlab 310-d))를 이용하였다. 또한 박막의 표면형상을 관찰하기 위하여 AFM(atomic force microscopy)을 이용하였다. 전기적특성 측정을 위한 알루미늄 전극은 진공증착법을 이용하여 1×10^{-5} Torr이하에서 직경이 200 μm의 원형으

Table 1. AlN 박막의 스퍼터링 실험조건.

Target	Aluminum(5N, 3inch)
Target-substrate distance	8.5cm
Base pressure	3.0×10^{-6} Torr
RF power	150W
Sputtering pressure	5mTorr
Substrate temperature	300℃
Total gas flow rate	8sccm (Ar:4sccm+N ₂ :4sccm)
H ₂ concentration	5% (H ₂ /[Ar+N ₂] flow rate ratio)

로 증착 한 후, 전극의 Ohmic contact을 위해 400°C의 N₂분위기에서 10분간 RTA(rapid thermal annealing) 처리를 하였다. 전기적 특성 조사를 위해 I-V 특성은 HP 4145B pico-amperemeter를 이용하여 음의 전압을 인가하면서 측정하였고, C-V 특성은 HP 4192A LF impedance analyzer를 이용하여 1MHz에서 측정하였다.

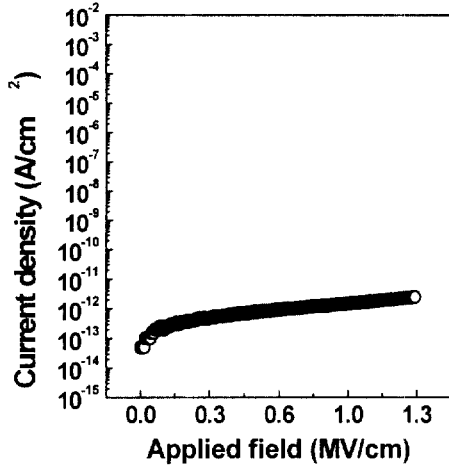
3. 실험결과 및 고찰

Fig. 1은 기판온도는 300°C, RF power는 150W, 스퍼터링 압력은 5mTorr, 아르곤과 질소의 가스유량비는 1:1의 조건에서 60분 동안 AlN박막을 증착시키면서 수소첨가가 박막의 표면형상과 표면거칠기에 어떤 변화를 주는가에 대한 AFM사진이다. Fig. 1의 (a)는 증착 전시간(60분)동안 수소첨가없이 박막을 증착한 경우, (b)는 전시간동안 5%의 수소가스를 첨가한 경우, (c)는 초기 20분간 첨가한 경우, (d)는 후기 20분간 첨가한 경우의 AlN박막의 표면형상 변화를 보여주고 있다. 박막은 균일하게 증착 되었으며 평균 거칠기(R_{RMS})는 수소가스를 첨가하지 않은 경우와 초기 20분간 수소를 첨가한 경우에는 거의 변화가 없으나, 후기 20분간 첨가한 경우에 약간 증가하였으며, 전시간 동안 수소 가스를 첨가한 경우에 가장 큰 표면거칠기 값을 보였다. 후기 20분간 수소를 첨가한 경우에 표면에서 보이는 높은 산모양은 일반적인 박막재료에서 흔히 관찰되는 hillock으로 보인다. AlN 박막의 증착시 수소가스를 첨가하면 일반적으로 증착속도의 큰 감소와 표면형상의 급격한 변화가 보고 되어있다.^{6,8)} 본 실험에서 박막의 평균 증착속도는 (a)의 경우 32Å/min, (b)의 경우 20Å/min, (c)의 경우 28Å/min, (d)의 경우 26Å/min로 측정되었으며 이것은 수소첨

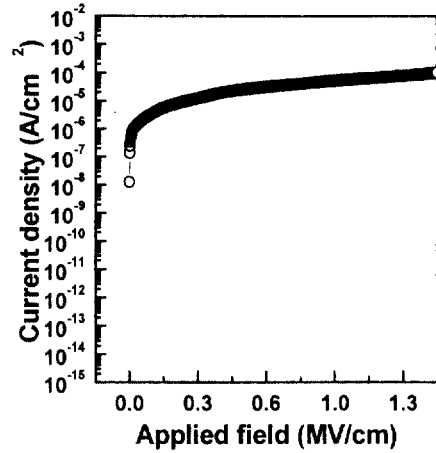
가가 AlN박막의 증착속도를 크게 낮춘다는 보고^{6,8)}와 일치한다. 그러나 표면형상의 급격한 변화는 본 실험에서의 박막의 전체두께가 1700Å 내외로 매우 얇기 때문에 관찰하기 힘들었다.

Fig. 2는 앞의 경우와 같은 실험조건에서 증착한 AlN박막의 I-V특성곡선을 보여주고 있다. 전시간동안 수소첨가를 하지 않은 AlN의 박막이 가장 낮은 전류밀도를 보이는 것은 다른 시편에 비해 박막두께가 두껍기 때문에 단순한 비교는 어렵다고 판단된다. 수소첨가를 초기 20분간한 경우와 후기 20분간 한 경우는 박막두께가 비슷하므로, 초기 20분간 수소첨가를 한 경우가 보다 낮은 전류밀도를 보이므로 보다 우수한 절연특성을 가지는 것을 알 수 있다. 수소첨가가 됨에 따라 전류밀도는 증가하는 경향을 보이다가 전시간 수소첨가를 한 경우의 AlN 박막은 I-V특성곡선의 측정이 불가능하였다. 따라서 수소첨가효과에 의한 절연특성의 감소경향은 AlN/Si사이의 계면에서 보다 Al/AlN사이의 계면에서 훨씬 크다는 것을 알 수 있다. Fig. 3은 같은 조건에서 증착한 AlN박막의 C-V특성곡선을 보여주고 있다. Fig. 3의 (a)는 수소첨가가 없었을 경우 플랫폼전압(V_{FB})이 -2.1V이며 약간의 히스테리시스를 보이고, (b)의 초기 20분간 수소첨가의 경우는 V_{FB}는 +0.1V이며 히스테리시스가 거의 없고, (c)의 후기 20분간의 수소첨가의 경우는 V_{FB}는 -0.1V이지만 큰 히스테리시스가 나타나는 것을 알 수 있다. 수소첨가없이 박막을 증착하였을 때 보이는 상당히 큰 음의 플랫폼전압은 절연박막내에 매우 많은 양의 전하가 상당히 많이 축적되었다는 것을 의미하며, AlN박막을 증착할 때 수소첨가를 해주면 이러한 양의 전하를 크게 감소시켜 플랫폼전압을 매우 작게 만드는 것으로 이해할 수 있다. 현재까지 가장 많은 연구가진행된 실리콘 MOS소자에

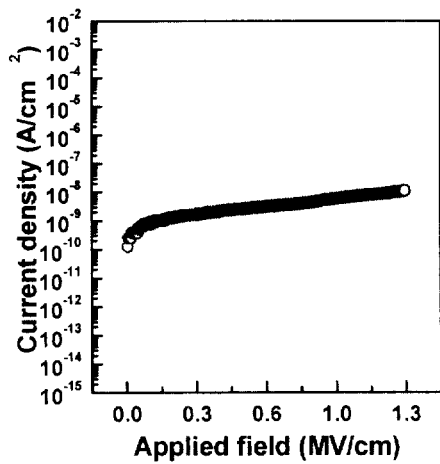
Fig. 1. AFM으로 측정 한 수소첨가에 따른 AlN박막의 표면형상의 변화 (RF power: 150W, Sputtering pressure: 5mTorr, $T_{\text{sub.}}=300^{\circ}\text{C}$, 증착시간: 60분, 수소농도: 5%, AFM scan size: $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$)
(a) 전시간 수소첨가를 하지 않았을 경우, (b) 전시간 수소첨가를 했을 경우,
(c) 초기 20분간 수소첨가를 했을 경우, (d) 후기 20분간 수소첨가를 했을 경우.



(a)



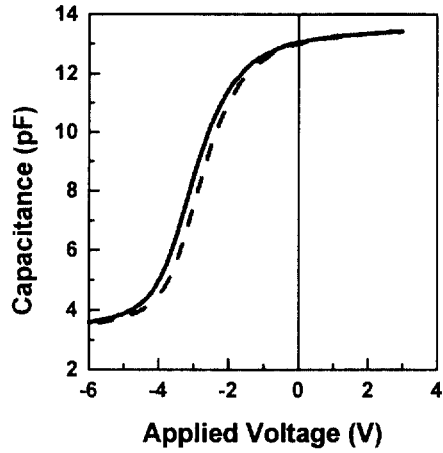
(c)



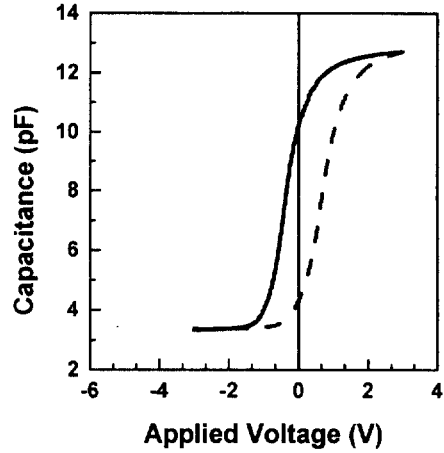
(b)

Fig. 2. 수소침가에 따른 AlN박막의 I-V특성곡선의 변화

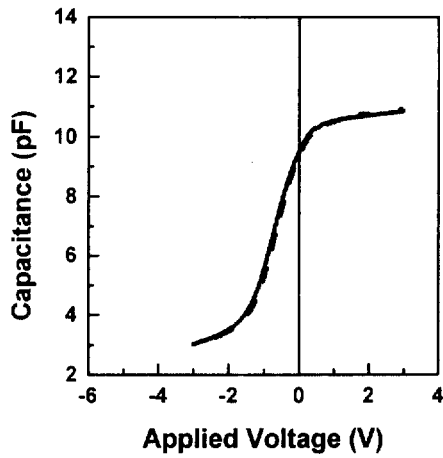
(a) 전시간 수소침가가 없었을 경우(박막두께: 1893 Å), (b) 초기 20분간 수소를 첨가했을 경우(박막두께: 1680 Å), (c) 후기 20분간 수소를 첨가했을 경우(박막두께: 1550 Å).



(a)

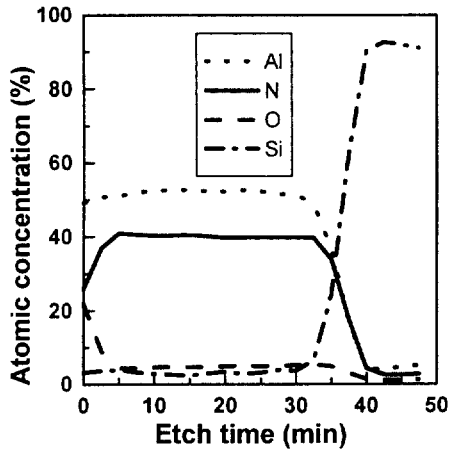


(c)

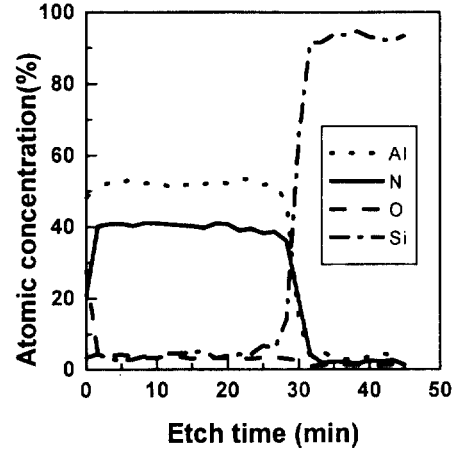


(b)

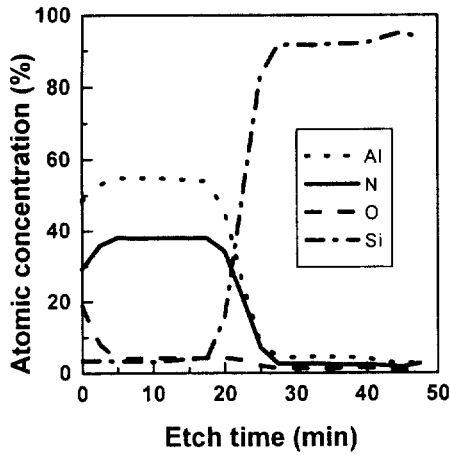
Fig. 3. 수소첨가에 따른 AlN박막의 C-V특성곡선의 변화
(a) 전시간 수소첨가가 없었을 경우, (b) 초기 20분간 수소를 첨가했을 경우,
(c) 후기 20분간 수소를 첨가했을 경우.



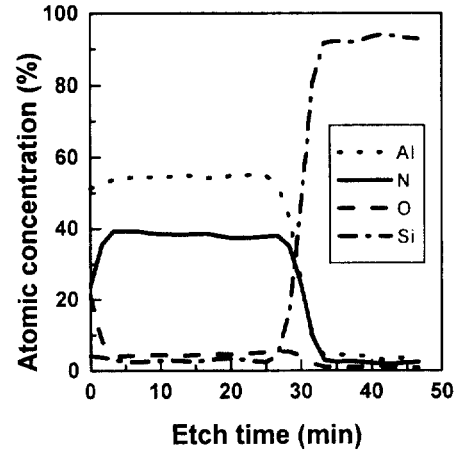
(a)



(c)



(b)



(d)

Fig. 4. AES로 측정된 수소첨가에 따른 AlN박막의 조성변화
 (a) 전시간 수소첨가가 없었을 경우, (b) 전시간 수소첨가를 했을 경우,
 (c) 초기 20분간 수소를 첨가했을 경우, (d) 후기 20분간 수소를 첨가했을 경우.

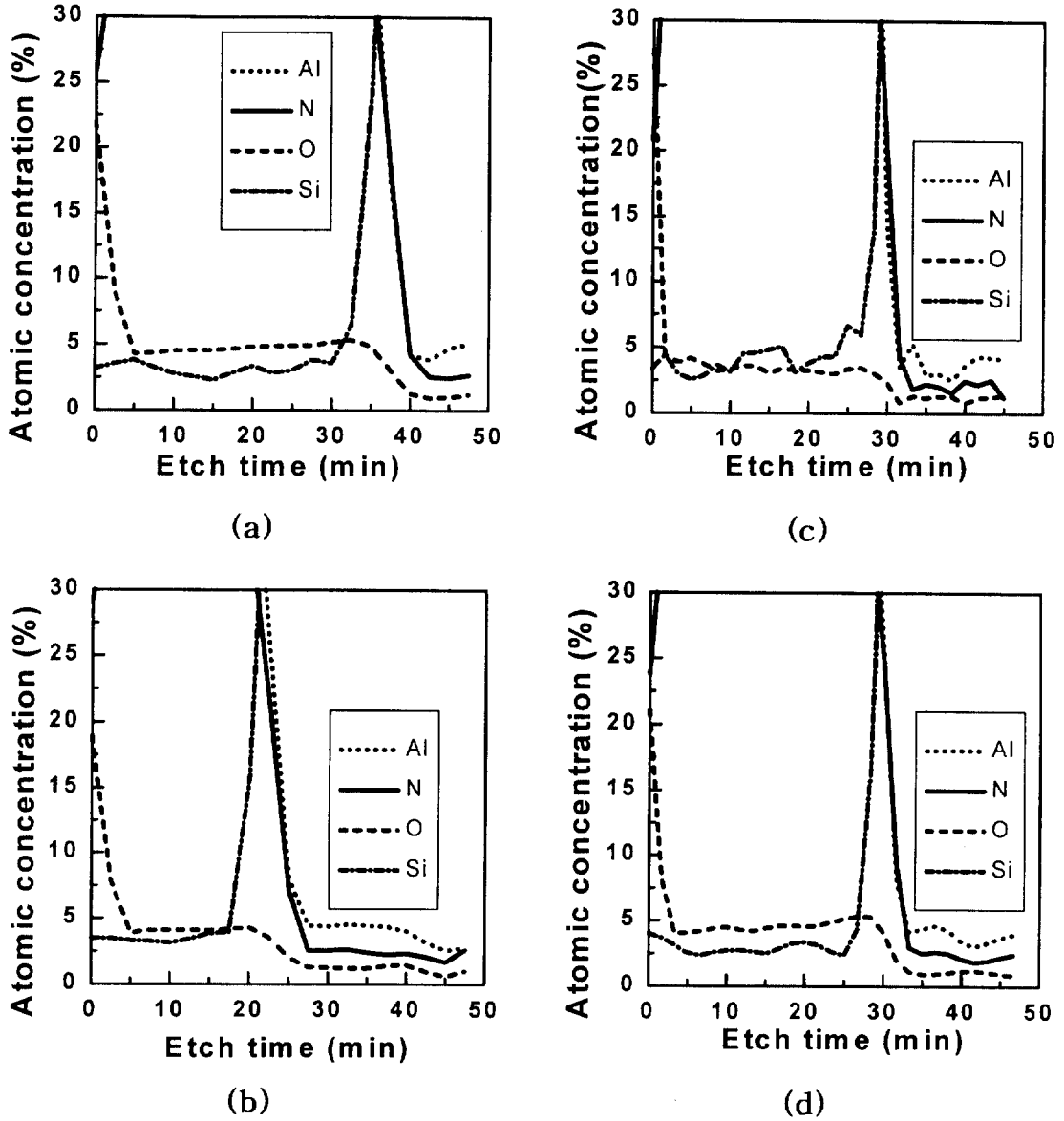


Fig. 5. AES로 측정된 수소첨가에 따른 AlN박막의 미세한 조성변화
 (a) 전시간 수소첨가가 없었을 경우, (b) 전시간 수소첨가를 했을 경우,
 (c) 초기 20분간 수소를 첨가했을 경우, (d) 후기 20분간 수소를 첨가했을 경우.

서 절연박막의 C-V 측정에서 보이는 플랫폼드 전압과 히스테리시스는 박막내의 mobile ion이나 trap site 등에 의해 생기게 되는데, 이때 널리 알려진 양의 알칼리이온인 Na^+ 나 K^+ 등은 100°C 이상의 온도에서야 비로서 전기장을 따라 움직이며, 반면에 수소이온인 H^+ 나 H_3O^+ 등은 상온에서도 움직인다고 알려져 있다.¹⁰⁾ 따라서 수소를 첨가하여 증착한 AlN 박막의 플랫폼드 전압의 감소는 박막내에 첨가된 수소이온들에 의한 효과라고 해석할 수 있다. 그러나 후기 20분간 수소첨가한 시편이 초기 20분간 수소첨가한 시편에 비해 큰 히스테리시스를 보이는 이유는 Fig. 2에서의 I-V 특성곡선에서 절연성의 급격한 저하와 연관되어 있는 것으로 생각할 수 있다.

Fig. 4는 AES를 이용하여 AlN 박막의 조성 분석을 한 결과를 보여주고 있다. 모든 시편에서 Al의 조성이 N보다 많은 cation excess한 특성을 보여주고 있으며, 박막의 에칭시간은 박막의 두께와 관련되므로 전시간 수소첨가없이 박막을 증착하였을 때가 가장 증착속도가 높고, 전시간 수소첨가없이 박막을 증착한 경우가 가장 증착속도가 낮은 것을 유추할 수 있다.

Fig. 5는 앞의 AES 조성분석 결과를 좀더 미세하게 관찰하기 위해 원자농도측을 확대한 그림이다. Fig. 5의 (a)는 전시간 수소첨가가 없는 AlN 박막의 경우 박막내의 산소 원자농도가 거의 5% 정도로 증착초기에 박막내의 산소농도가 높다가 증착시간이 지날수록 박막내의 산소농도가 점차적으로 감소하는 경향을 보여주고 있다. 이것은 알루미늄이 산소와의 반응성이 질소에 비해 매우 높기 때문에 피할 수 없는 현상이며, 스퍼터링이 진행될수록 챔버내와 타겟위의 산소가 감소함으로서, 증착시간 후반부에 제조된

AlN 박막내의 산소농도가 감소하는 것으로 이해할 수 있다. 그러나 Fig. 5의 (b)-(d)를 자세히 관찰하면 스퍼터링시 수소첨가를 해 줌으로서 AlN 박막내의 산소농도를 감소시킬 수 있다는 매우 흥미로운 결과를 얻을 수 있다. Fig. 5의 (b)는 (a)보다 전영역에서 산소농도가 5% 이하의 낮은 값을 보이고 있다. 또한 초기 20분간 수소첨가를 해준 결과를 보면 AlN/Si 계면영역의 박막에서는 산소농도가 낮다가 증가하는 경향을 보이고 있으며, 후기 20분간 수소첨가를 해준 AlN 박막은 증착초기에는 산소농도가 높다가 수소가 첨가되면서 박막내의 산소농도가 감소하는 것을 알 수 있다. 따라서 수소가 첨가됨에 따라 박막내의 산소농도가 낮아지게 되고 또한 박막내에 침투한 수소이온이 증가할 것으로 예상되며, 이것이 I-V 특성곡선에서 누설전류를 증가시키고 C-V 곡선에서 플랫폼드 전압을 낮추게 된다고 이해할 수 있다. 그러나 AlN 박막의 증착시 수소첨가가 박막의 I-V 특성 및 C-V 특성의 전기적 특성을 변화시키는 정확한 메커니즘은 좀 더 연구가 진행되어야 한다고 판단된다.

4. 결론

본 연구에서는 반응성 스퍼터링법으로 Al/AlN/Si 구조의 MIS 소자를 제작하여, 수소첨가가 AlN 박막의 표면형상과 전기적 특성, 박막조성에 미치는 영향을 연구함으로써 AlN 박막의 절연박막으로의 응용가능성에 대해서 연구수행하여 다음과 같은 결론을 내릴 수 있었다.

- 1) 수소가스가 첨가됨에 따라 박막의 증착속도는 크게 감소하였으나 박막의 두께가 별로 크지 않아서 표면형상 및 거칠기는 크게 변화하지 않았다.
- 2) I-V 특성분석에 의하면 초기 20분간 수소

첨가를 행한 AlN박막이 후기 20분간 수소 첨가를 행한 박막보다 훨씬 우수한 절연특성을 나타내었다. 이것은 수소첨가 효과가 AlN/Al계면에서 Al/AlN계면보다 절연특성을 향상시킬수 있다는 것이다.

3) C-V특성분석에 의하면 수소첨가를 하지 않은 박막은 상당한 플랫폼전압을 보여주었는데, 수소첨가에 따라 플랫폼전압은 크게 감소되었으나 초기 20분간 수소첨가를 시킨 경우는 히스테리시스를 거의 보이지 않았는데 반하여 후기 20분간 수소첨가를 시킨 경우는 오히려 더 큰 히스테리시스를 보여주었다.

4) AES를 이용한 조성분석결과에 따르면 스퍼터링시 수소첨가는 박막내의 산소농도를 감소시킨다는 사실을 발견했으며, 이에 따라 박막의 I-V특성과 C-V특성을 변화한다는 것을 알 수 있었다.

Phys. 31 (1992) 3446.
5. J. H. Edgar, Z.J. Yu and B.S. Sywe, Thin Solid Films, 204 (1991) 115.
6. Hwan-Chul Lee, Ki-Young Lee, Yoon-Joong Yong, Jai-Young Lee, and Geun-Hong Kim, Thin Solid Films. 271 (1995) 50.
7. Yoon-Joong Yong, Jai-Young Lee, J. Vac. Sci. Technol. A 15(2) (1997) 390.
8. Yoon-Joong Yong, Jai-Young Lee, HongSeung Lee, Jeong Yong Lee., Appl. Phys. Lett. 71(11), (1997) 1489.
9. 강운성, "수소첨가에 의한 ZnO박막의 전기전도성과 광 투과율 향상에 관한 연구", 1998, 한국과학기술원 석사 학위 논문.
10. B.E. Deal, J. Electrochem. Soc. 121 (1974) 198C.

감사의 글

본 연구는 '수소에너지 연구센터'의 연구 비지원에 의해 수행된 결과이며 이에 진심으로 감사드립니다.

참고문헌

1. T. Shiosaki, T. Yamamoto, T. Oda, and A. Kawabata, Appl. Phys. Lett. 36(8) (1980) 643.
2. A. Fathimulla and A.A. Lakhani, J. Appl. Phys. 54(8) (1983) 4586.
3. G.L. Huffman, D.E. Fahnlne, R. Messier, and L.J. Pilione, J. Vac. Sci. Technol. A7(3) (1989) 2252.
4. H. Okano, Y. Takahashi, T. Tanaka, K. Shibata, and S. Nakano., Jpn. J. Appl.