

논문 22-10-2

증착 온도가 RF 반응성 마그네트론 스퍼터링법으로 성장된 InN 박막의 특성에 미치는 영향

Effects of Deposition Temperature on the Properties of InN Thin Films Grown by Radio-frequency Reactive Magnetron Sputtering

조신호^{1,a}
(Shinho Cho^{1,a})

Abstract

Indium nitride thin films were deposited by the radio-frequency reactive magnetron sputtering method. The indium target was sputtered by the mixture flow ratio of N₂ to Ar, 9:1. The effects of growth temperature on the structural, optical, and electrical properties of the films were investigated. With increasing the growth temperature, the crystallinity of the films was improved, and the crystalline size was increased. The energy bandgap for the film grown at 25°C was 3.63 eV, and the bandgap showed an increasing tendency on the growth temperature. The carrier concentration, Hall mobility and electrical resistivity of the films depended significantly on the growth temperature and the maximum Hall mobility of 32.3 cm²/Vsec was observed for the film grown at 400°C.

Key Words : InN, Thin film, Rf reactive magnetron sputtering, Transmittance, Bandgap

1. 서론

질화물 반도체 GaN, AlN, InN은 적당한 함금에 의하여 자외선 영역에서부터 가시광선 영역을 포함하는 스위칭 소자와 에미터로 응용할 수 있는 물질이다. 그중에서, InN는 가장 작은 유효 질량 (0.12 m_e)과 가장 큰 전자 이동 속도 ($\sim 10^7$ cm/s)를 나타내기 때문에 이중접합 전계효과 트랜지스터와 같은 고속 전자 소자와 고효율의 태양전지의 채널층을 구현하는데 매우 적합한 물질로 부상하고 있다[1,2]. 그러나 다른 질화물 반도체에 비하여, InN의 기본 물리적 특성들은 상당한 논란을 일으키고 있다[3]. 특히, 밴드갭 에너지의 경우에 0.8 eV ~ 3.4 eV로 다양하게 발표되고 있다. 따라

서 InN의 기본 특성을 설정하기 위하여 양질의 박막을 성장하는 것은 매우 중요하다.

지금까지 InN 박막을 성장시키기 위하여 금속유기 화학 기상 증착법 (metal-organic chemical vapor deposition)[4], 분자빔 에피택셜법 (molecular beam epitaxy)[5], dc 및 라디오파 마그네트론 스퍼터링 (dc/rf magnetron sputtering)[6,7] 등의 방법이 사용되어 왔다. 그러나 InN의 낮은 분해 온도 때문에 InN 박막을 성장할 때 질소의 재증발을 막기 위하여 저온에서 성장하는 것이 일반적인 방법이다. 위의 성장 방법들 중에서 라디오파 마그네트론 스퍼터링 증착법은 비교적 간단한 증착 장비로 구성되며, 저온에서 양질의 박막을 성장시키기 위해 적합한 증착 기술로 널리 알려져 있다. 그러나 증착 과정에서 사용하는 스퍼터링 가스의 압력, 증착 온도, rf 파워의 세기, 박막 성장 후 열처리 온도, 버퍼층 형성과 같은 증착 변수의 제어는 InN 박막의 특성을 최적화하기 위해서 매우 중요하다. Inoue 등[8]은 질소 가스만을 공급한 상태에서 rf 파워와 질소 가스 압력을 조정하여 InN 박막을 성

1. 신라대학교 전자재료공학과

(부산시 사상구 폐법동 산 1-1)

a. Corresponding Author : scho@silla.ac.kr

접수일자 : 2009. 7. 27

1차 심사 : 2009. 8. 19

심사완료 : 2009. 9. 4

장시켰으며, rf 파워가 증가함에 따라 회절 피크의 반치폭이 증가함으로써 증착한 박막의 결정성이 감소한다는 결과를 발표하였다. Saito 등[9]은 스퍼터링 가스 압력을 증착 변수로 선택하여 0.4-13 Pa에서 InN 박막을 성장시켰다. 스퍼터링 가스 압력이 증가함에 따라 증착율이 감소하였고, 박막의 구조가 육방 울짜이트 (hexagonal wurtzite)를 갖는 결정 구조에서 비정질계로 전환됨을 관측하였다. Ikuta 등[10]은 사파이어 기판 위에 InN 박막을 성장시키기 전에 먼저 울짜이트 결정 구조를 갖는 ZnO 버퍼층을 성장시킴으로써 InN 박막의 전기적 특성이 향상됨을 보고하였다.

본 연구에서는 고속 전자소자에 응용하기 위하여 높은 광학 투과도와 전기 전도성을 갖는 InN 박막을 성장하기 위하여 증착 온도를 변수로 선택하였으며, rf 반응성 마그네트론 스퍼터링 방법을 사용하여 유리 기판 위에 InN 박막을 성장시켰다. 양질의 박막을 성장시키기 위하여 아르곤 (Ar) 가스와 질소 가스의 비를 1:9로 혼합하여 공급하였으며, 증착 온도의 범위를 실온에서 400°C로 정하여 온도를 변화시키면서 InN 박막을 성장시켜 그것의 구조, 표면, 광학, 전기적 특성을 조사하였다. InN 박막의 광학 밴드갭 에너지는 Tauc 모델을 사용하여 높은 흡수 영역에서 결정한 결과를 제시한다.

2. 실험

InN 박막은 rf 반응성 마그네트론 스퍼터링 장치를 사용하여 유리 기판 (Corning 2947) 상부에 증착 온도를 변화시키면서 성장시켰다. 유리 기판은 시편 고정대의 크기에 맞게 면적 10 mm × 10 mm의 크기로 절단하였고, 아세톤, 메탄올, 증류수의 순서대로 각각 10분 동안 초음파 세척을 한 다음에, 질소 가스로 습기를 제거하고 스퍼터링 챔버에 장입하였다. 스퍼터링 타겟으로는 상업적으로 이용 가능한 직경 2", 두께 0.25"를 갖는 금속 In (순도: 99.99%)을 사용하였으며, 타겟과 기판 사이의 간격은 6 cm로 고정하였다. 챔버의 초기 진공도는 로타리 펌프와 터보 펌프를 사용하여 4×10^{-6} Torr 이하로 배기하였다. 증착 온도가 InN 박막의 결정성, 광학 및 전기적 특성에 미치는 영향을 조사하기 위하여, 스퍼터링 가스 투입 후에 챔버의 진공도를 3.2×10^{-2} Torr로 고정하였고, 기판 온도는 시편 고정대 뒤에 장착되어 있는 할로겐 램프를 사용하여 25°C, 100°C, 200°C, 300°C, 400°C로 각각

유지하였다. 균일한 박막을 성장하기 위하여 모터로 시편 고정대를 10 rpm의 속도로 회전시켰으며, 먼저 30분 동안 예비 스퍼터링을 수행하여 타겟 표면의 이물질을 제거한 후에 박막 증착을 위한 본 스퍼터링을 수행하였다.

증착된 박막의 결정 구조는 파장 0.154 nm를 갖는 Cu-K α 복사선을 사용하여 X-선 회절법 (X-ray diffraction: XRD)으로 조사하였으며, 박막의 표면 형태는 주사전자현미경 (scanning electron microscopy: SEM)을 사용하여 관측하였다. 박막의 두께는 표면 측정기 (Dektak 3030 Surface Profiler)를 사용하여 측정하였는데, 모든 시편의 두께는 약 400 nm 이었다. InN 박막의 광학 특성은 자외선-가시광 분광계 (UV-VIS spectrophotometer)를 사용하여 파장 300-1000 nm 영역에서 광학 흡수율을 측정하였고, 이 측정 결과를 사용하여 광학 투과율과 밴드갭 에너지를 계산하였다. 박막의 전하 운반자 농도, 홀 이동도와 비저항 값은 van der Pauw 방법을 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 증착 온도 25°C, 100°C, 200°C, 300°C, 400°C로 각각 성장된 InN 박막을 XRD로 측정된 결과를 나타낸 것이다. 400°C에서 증착된 시편의 경우에 관측된 30.3°와 63.2°의 피크는 각각 InN (002)와 (004) 면에서 발생된 회절 패턴을 나타낸다. 이것은 InN 박막이 기판에 수직인 c-축을 따라 우선 배향됨을 나타낸다[10]. 전반적으로 증착 온도가 증가함에 따라 (002)면 회절 피크의 상대적인 세기는 점차적으로 증가하였으나, 피크의 위치는 이동하지 않았다. 이것은 증착 온도가 증가함에 따라 c-축 방향으로 결정성이 향상됨을 의미한다. 이 결과는 질소 가스만을 사용하여 rf 반응성 증착 방법으로 증착할 때, rf 파워의 세기가 감소함에 따라 (002)면 회절 피크의 세기가 증가하는 결과와 더불어 결정성 향상을 위한 새로운 증착 변수를 제공한다[8].

그림 2는 서로 다른 증착 온도로 성장된 InN 박막의 표면을 SEM으로 촬영한 결과를 나타낸 것이다. 상온에서 성장된 InN 박막의 경우에, 비교적 균일한 나노 크기의 분포를 갖는 작은 입방체 형태의 결정 입자들이 유리 기판 위에 성장되어 있음을 관측할 수 있다 [그림 2(a) 참조]. 그림 2(b)-(e)에서 알 수 있듯이, 증착 온도가 점점 증가

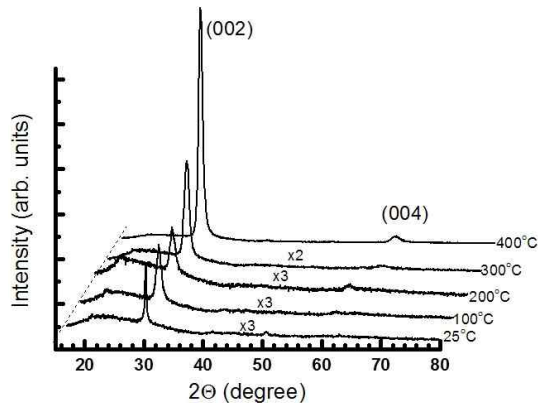


그림 1. 여러 증착 온도에서 성장된 InN 박막의 XRD 패턴.

Fig. 1. XRD patterns of InN thin films grown at various growth temperatures.

함에 따라 형성되는 결정 입자의 크기는 전체적으로 증가하였으며, 증착 온도 400°C에서는 결정 입자의 경계면들이 용해되어 합쳐지면서 비교적 큰 결정 입자들이 나타남을 관측할 수 있었다. 측정된 XRD 데이터를 사용하여 널리 잘 알려져 있는 Scherrer의 식으로 계산한 InN 박막의 결정 입자의 크기는 10-23 nm 이었다[11]. 증착 온도 300°C에서 성장된 시편의 경우에, XRD 방법으로 계산한 입자의 크기는 10 nm 인데 반하여, SEM으로 측정된 입자의 크기는 평균 24 nm 이었다. 결국, 두 측정 사이에 결정 입자의 크기가 서로 다르게 나타난 이유는 SEM으로 관측되는 박막 표면의 입자들은 실제로 작은 입자들이 서로 합쳐져 있는 것이기 때문에 XRD 측정 결과로 얻은 입자의 크기와 차이가 나는 것으로 판단된다.

그림 3은 자외선-가시광 분광계를 사용하여 서로 다른 증착 온도로 성장된 InN 박막에서 측정된 광학 흡수율 (absorbance) 스펙트럼을 나타낸 것이다. 증착 온도 25°C에서 성장된 시편의 경우에 엑시톤 피크는 362 nm에서 관측되었고, 증착 온도 100°C에서 성장된 시편의 엑시톤 피크는 파장 372 nm에서 나타났다. 본 연구에서 투과율 $T(\%)$ 은 $T(\%) = 10^{2-A}$ 으로 계산하였다. 여기서 A 는 측정된 광학 흡수율을 값이다. 이에 대한 자세한 계산법은 최근 발표된 논문에서 찾아볼 수 있다 [12]. 그림 3의 삽입 그림은 서로 다른 증착 온도로 성장된 InN 박막의 광학 투과율 스펙트럼을 파장의 함

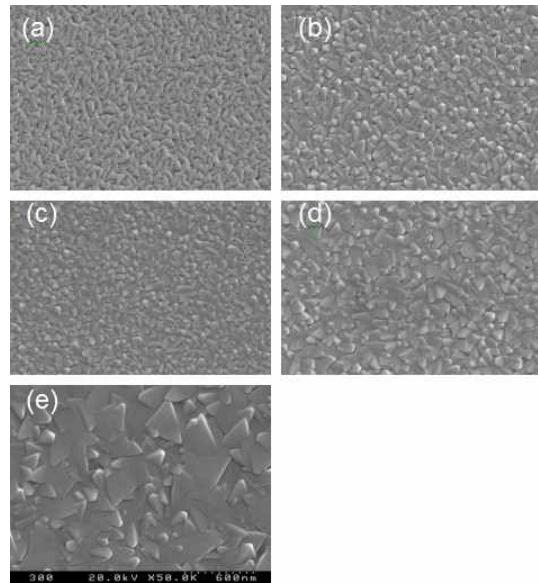


그림 2. 증착 온도 (a) 25°C, (b) 100°C, (c) 200°C, (d) 300°C, (e) 400°C에서 증착된 InN 박막의 표면 SEM 상.

Fig. 2. Surface SEM images of InN thin films grown at growth temperatures of (a) 25°C, (b) 100°C, (c) 200°C, (d) 300°C, and (e) 400°C.

수로 나타낸 것이다. 증착 온도 25°C, 100°C, 200°C, 300°C, 400°C로 성장된 시편의 경우에는 큰 차이 없이 파장 영역 400-1000 nm에서 InN 박막의 평균 투과율은 90% 이상이었다. 증착 온도 25°C에서 성장된 시편의 경우에 파장 600 nm에서 투과율은 98.6%이었다. 투과율 스펙트럼에서 관측되는 진동은 InN 박막과 유리 기판 사이에서 반사되는 입사 빛의 간섭 현상에 의해 일어나는 간섭 무늬를 가리킨다.

InN 박막의 광학 밴드갭 에너지는 T_{auc} 모델을 사용하여 높은 흡수 영역에서 결정할 수 있다 [13]:

$$(ah\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \quad (1)$$

여기서 A 는 반도체 물질과 관련되는 상수이며, $h\nu$ 는 입사 광자 (photon)의 에너지, E_g 는 광학 밴드갭 에너지를 나타낸다. 그림 4는 입사 광자 에너지 $h\nu$ 를 x 축, $(ah\nu)^2$ 의 값을 y 축으로 선택하여 측정

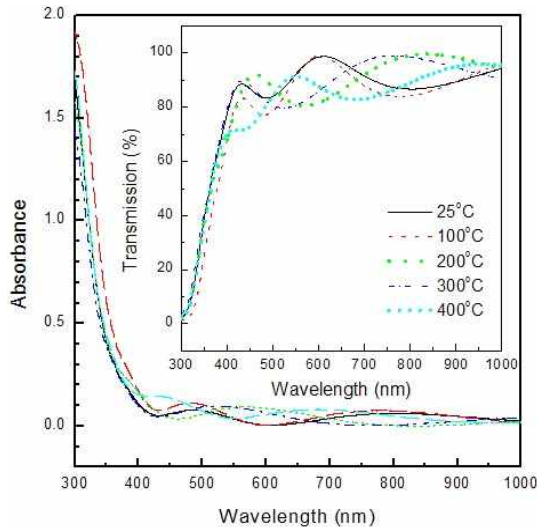


그림 3. 여러 증착 온도에서 성장된 InN 박막의 광학 흡수율 스펙트럼. 삽입 그림은 투과율을 파장의 함수로 나타낸 것이다.

Fig. 3. Optical absorbance spectra of InN thin films prepared at various growth temperatures. The inset indicates the transmittance spectra measured as a function of wavelength.

한 데이터를 표시한 것이다. 광학 밴드갭 에너지 E_g 값은 그림 4에서 급격히 증가하는 흡수단 영역의 데이터 값을 가장 잘 맞추는 선을 광자 에너지 $h\nu$ 를 나타내는 x 축으로 그어서 x 축과 만나는 점으로 결정하였다. 증착 온도 25°C에서 성장된 박막의 경우에 밴드갭 에너지는 3.69 eV 이었다. 증착 온도가 각각 100°C, 200°C, 300°C, 400°C로 증가함에 따라 밴드갭 에너지는 3.62, 3.68, 3.70, 3.72 eV으로 증가하였다. 그림 5에서 보듯이, 증착 온도가 증가하면 전하 운반자의 농도가 증가하였고, 그 결과로 밴드갭 에너지가 증가함을 알 수 있다. 이것은 순수한 질소 가스로 인듐 타겟을 스퍼터링하여 증착한 시편에서 얻은 결과와 일치하였다[1].

그림 5는 증착 온도를 변화시키면서 성장시킨 InN 박막을 홀 측정 장치를 사용하여 측정한 전하 운반자의 농도, 홀 이동도, 비저항 값을 나타낸 것이다. 증착 온도 25°C에서 성장된 InN 박막의 경우에 전하 운반자의 농도는 $9.5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, 홀 이동도는 $3.1 \text{ cm}^2/\text{Vsec}$, 비저항 값은 $2.1 \times 10^{-1} \text{ } \Omega\text{cm}$ 이었다. 증착 온도가 증가함에 따라 전하 운반자의

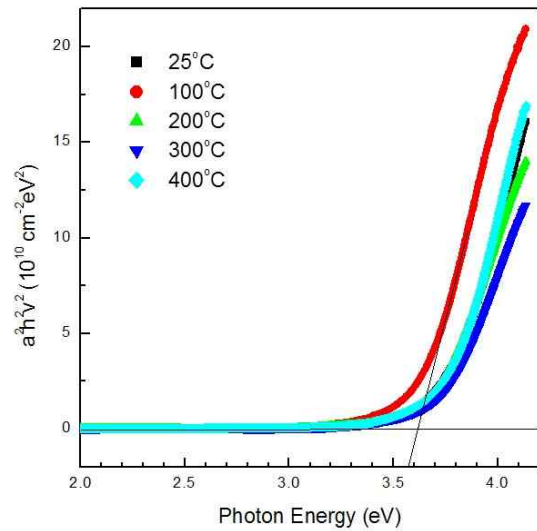


그림 4. 여러 증착 온도에서 성장된 InN 박막의 경우에 $(\alpha h\nu)^2$ 대 광자 에너지 $h\nu$ 의 그림.

Fig. 4. Plot of $(\alpha h\nu)^2$ vs photon energy $h\nu$ for the InN thin films grown at various growth temperatures.

농도와 홀 이동도의 값은 증가하였으나, 비저항 값은 점차적으로 감소하였다. 따라서 증착 온도가 증가함에 따라 InN 박막의 전기 전도도의 값은 증가하고, 결정 입자들이 서로 융해되어 그 크기가 증가함을 알 수 있었다. 이것은 높은 증착 온도에서 InN 박막의 비저항 ρ 값이 최소로 작기 때문에, 전하 운반자의 농도 n 와 홀 이동도 μ 의 값이 증가하는 잘 알려진 관계식 $\rho = 1/en\mu$ 와 일치함을 알 수 있다[14]. 여기서 e 는 전자의 전하량을 나타낸다. 본 실험의 경우에는 전하 운반자의 농도 증가율이 홀 이동도의 증가율보다 상대적으로 5% 크기 때문에 전하 운반자의 농도 증가가 비저항 값을 감소시키는 요인으로 작용하며, 또한 증착 온도가 증가함에 따라 더 많은 질소 원자가 분해되어 결정 내에 존재하는 질소 빈자리의 수가 증가하기 때문으로 판단된다[15]. 증착 온도의 변화에 따른 홀 이동도의 값은 $3.1\text{--}30 \text{ cm}^2/\text{Vsec}$ 의 값을 나타내었는데, 이 값은 스퍼터링 압력을 증착 변수로 하여 성장된 InN 박막에서 얻은 결과보다 2배 이상의 높은 값이며[9]. 증착 온도 200°C에서 성장된 박막의 비저항값은 Guo 등이 성장한 박막의 비저항값에 비해 100배 낮은 값을 나타내었다 [15].

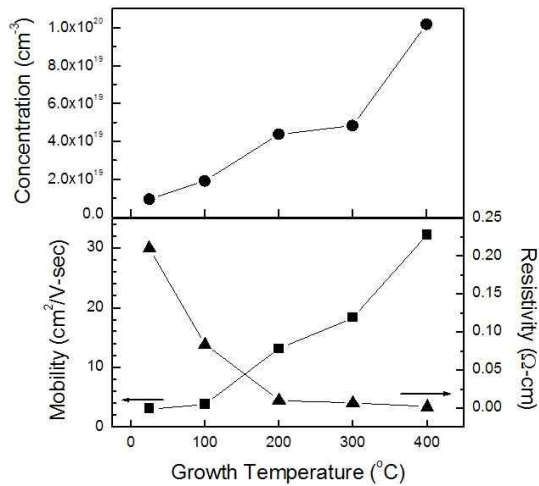


그림 5. 증착 온도의 함수로 측정된 InN 박막의 전하 운반자 농도, 홀 이동도, 전기 비저항.
 Fig. 5. Charge carrier concentration, Hall mobility, and electrical resistivity of InN thin films measured as a function of growth temperature.

4. 결 론

RF 반응성 마그네트론 스퍼터링 방법을 사용하여 증착 온도를 각각 25°C, 100°C, 200°C, 300°C, 400°C로 변화시키면서 유리 기판 위에 InN 박막을 성장시켰다. 증착 온도가 증가함에 따라 (002)면 회절 피크의 상대적인 세기가 증가하면서 c-축 방향으로 결정성이 향상됨을 관측할 수 있었고, 박막 성장시 증착 온도가 결정 입자의 크기, 광학 및 전기적 특성에 상당한 영향을 미치는 중요한 증착 변수임을 입증하였다. InN 박막의 광학 흡수율 스펙트럼 측정을 통하여 서로 다른 증착 온도로 성장된 모든 시편은 파장 400-1000 nm의 영역에서 90% 이상의 평균 투과율을 나타냄을 알 수 있었다. Tauc의 모델을 사용하여 InN 박막의 광학 밴드갭 에너지를 계산하였으며, 증착 온도가 증가함에 따라 전체적으로 밴드갭 에너지, 전하 운반자의 농도와 홀 이동도는 증가하였으나, 비저항 값은 감소하였다.

참고 문헌

[1] Moltan, E. M. Goldys, and T. L. Tansley, "Optical and electrical properties of InN

grown by radio-frequency reactive sputtering", J. Crys. Growth, Vol. 241, p. 165, 2002.
 [2] Q. Guo, K. Murata, M. Nishio, and H. Ogawa, "Growth of InN films on (111) GaAs substrates by reactive magnetron sputtering", Appl. Surf. Sci., Vol. 169-170, p. 340, 2001.
 [3] T. L. Tansley and C. P. Foley, "Optical band gap of indium nitride", J. Appl. Phys., Vol. 59, p. 3241, 1994.
 [4] Q. Guo and A. Yoshida, "Temperature dependence of band gap change in InN and AlN", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 33, p. 2453, 1994.
 [5] R. Ascazubi, I. Wilke, S. Cho, H. Lu, and W. J. Schaff, "Ultrafast recombination in Si-doped InN", Appl. Phys. Lett., Vol. 88, p. 112111, 2006.
 [6] P. K. Song, D. Sato, M. Kon, and Y. Shigesato, "Crystallinity and stoichiometry of InNx films deposited by reactive dc magnetron sputtering", Vacuum, Vol. 66, p. 373, 2002.
 [7] T. Maruyama and T. Morishita, "Indium nitride thin films prepared by radio-frequency reactive sputtering", J. Appl. Phys., Vol. 76, p. 5809, 1994.
 [8] S. Inoue, T. Namazu, and K. Koterazawa, "InN films deposited by rf reactive sputtering in pure nitrogen gas", Vacuum, Vol. 74, p. 443, 2004.
 [9] N. Saito and Y. Igasaki, "Electrical and optical properties of InN films prepared by reactive sputtering", Appl. Surf. Sci., Vol. 169-170, p. 349, 2001.
 [10] K. Ikuta, Y. Inoue, and O. Takai, "Optical and electrical properties of InN thin films grown on ZnO/ α -Al₂O₃ by rf reactive magnetron sputtering", Thin Solid Films, Vol. 334, p. 49, 1998.
 [11] M. L. Tu, Y. K. Su, and C. Y. Ma, "Nitrogen-doped p-type ZnO films prepared from nitrogen gas radio-frequency magnetron sputtering", J. Appl. Phys., Vol. 100, p. 053705, 2006.
 [12] 조신호, "O₂/Ar 혼합 유량비를 변수로 갖는

- 라디오파 마그네트론 스퍼터링으로 성장된 ZnO 박막의 특성”, 전기전자재료학회논문지, 20권, 11호, p. 932, 2007.
- [13] F. Yakuphanoglu, M. Sekerci, and O. F. Ozturk, “The determination of the optical constants of Cu(II) compound having 1-chloro-2,3-0-cyclohexylidene propane thin film”, Opt. Comm., Vol. 239, p. 275, 2004.
- [14] Y. Liu and J. Lian, “Optical and electrical properties of aluminum-doped ZnO thin films by pulsed laser deposition”, Appl. Surf. Sci., Vol. 253, p. 3727, 2007.
- [15] Q. Guo, N. Shingai, M. Nishio, and H. Ogawa, “Deposition of InN thin films by radio frequency magnetron sputtering”, J. Cryst. Growth, Vol. 189/190, p. 466, 1998.