

산소 유량비 변화에 따른 AlN 박막의 구조, 표면 및 광학적 특성

조신호^a · 김문환^{b*}

^a녹색융합기술센터, 신라대학교 공과대학 전자재료공학과, 부산 617-736

^b신라대학교 공과대학 자동차기계공학과, 부산 617-736

(2010년 5월 25일 받음, 2010년 6월 8일 수정, 2010년 7월 9일 확정)

산소 유량비 변화에 따른 라디오파 반응성 마그네트론 스퍼터링 방법으로 성장된 AlN 박막의 구조, 표면 및 광학적 특성을 조사하였다. AlN 박막은 기판 온도 300°C에서 성장되었으며, 반응성 가스로 질소와 산소 가스를 사용하였다. 산소 유량비는 공급되는 질소와 산소 혼합 가스양에 대한 산소의 유량비로 선택하여 0%, 10%, 15%, 20%, 25%, 30%로 제어하였다. 성장된 AlN 박막의 구조, 표면과 광학적 특성은 각각 X-선 회절장치, 전자주사현미경과 자외선-가시광 분광기를 사용하여 조사하였다. 산소 유량비 10%로 증착된 AlN 박막은 350~1,100 nm 파장 영역에서 평균 91.3%의 투과율과 4.30 eV의 광학 밴드갭 에너지를 나타내었다. 실험 결과는 산소 유량비를 변화시킴으로써 AlN 박막을 선택적으로 성장시킬 수 있음을 제시한다.

주제어 : AlN 박막, 라디오파 반응성 마그네트론 스퍼터링, 산소 유량비

I. 서 론

최근에 반도체 박막을 광전자 소자, 압전 재료, 발광 소자와 같은 분야에 응용하는 연구가 활발히 진행되고 있다. 특히, 질화알루미늄(AlN) 박막을 자외선 광검출기, 전기 기판, 전계효과 트랜지스터와 같은 고전력용, 고온도용 광전자 소자 분야에 응용하고, AlN 박막과 GaN, InN과의 합금은 가시광 영역에서부터 자외선 영역까지 작동하는 여러 광소자의 제조에 폭넓게 사용되고 있다 [1,2]. AlN은 화학적 안정성이 높으며, 열전도도와 전기 저항이 크며, 높은 표면 음향파 속도와 압전 특성을 갖춘 넓은 밴드갭의 III-V 족 반도체로 알려져 있다. 이러한 특성때문에, AlN 박막은 표면 음향파 소자로 개발하기에 최적의 물질로 각광받고 있다.

AlN 박막의 성장은 이온 빔 증착법(ion beam deposition) [3], 펄스 레이저 증착법(pulsed laser deposition) [4], 화학 기상 증착법(chemical vapor deposition) [5], 분자빔 에피 증착법(molecular beam epitaxy) [6]과 같은 다양한 증착 방법으로 수행되어 왔다. 이러한 방법들은 성장 온도가 높아 집적 회로용 소자를 제조하기 위한 다른 공정과 양립되지

않는 단점이 있다. 이러한 문제점을 해결하고자 본 연구에서는 저온에서 성장이 가능하고 비교적 간단한 장치로 구성되는 라디오파(radio-frequency: rf) 반응성 마그네트론 스퍼터링 방법을 채택하였다. 하지만, 이 증착법의 경우에도 성장 온도, 증착 압력, 산소와 질소의 분압비, 사용하는 기판의 종류, 타겟과 기판 사이의 거리, rf 파워와 같은 성장 조건에 따라 AlN 박막의 특성은 서로 다른 결과를 보이고 있다.

Guo 등 [7]은 rf 마그네트론 스퍼터링 방법을 사용하여 아르곤과 질소 가스의 분압비를 조정하면서 사파이어 기판 상부에 증착한 AlN 박막의 구조적 특성을 조사하였다. 기판 온도 100°C에서 성장된 박막의 경우에, 주입되는 질소의 농도가 점점 감소함에 따라 박막의 결정성이 향상됨을 제시하였다. Cheng과 Hing [8]은 반응성 마그네트론 스퍼터링 방법을 사용하여 아르곤과 질소의 혼합 가스비를 일정하게 유지한 상태에서 rf 파워를 100~500W 변화시키면서 성장한 AlN 박막의 우선 성장 방향과 표면 특성의 변화를 조사하였다. X-선 회절 측정 데이터는 rf 파워가 증가함에 따라 (100)면과 (002)면의 회절 피크의 세기가 점점 감소하고, 박막은 (101)면 방향으로 우선 배향되고, 결정 입자의 형상이 조약돌 모양에서 피라미드 원뿔 형태로 바

* [전자우편] mhkim@silla.ac.kr

뀌고, 박막의 표면 거칠기가 증가함을 보고하였다.

지금까지 다양한 실험과 이론적 방법을 개발하여 AlN 박막의 구조와 광학적 특성을 조사해 왔으나, 실질적으로 발표된 데이터 사이에는 상당한 차이가 표출되어 왔다. 이러한 불일치의 한 주요한 원인으로 AlN 박막 내에 발생하는 산소 때문인 것으로 제기되고 있다 [9]. 따라서 본 연구에서는 AlN 박막의 특성에 산소 농도가 미치는 영향을 체계적으로 조사하기 위하여 증착 변수로 반응성 가스인 산소 유량비의 변화를 선택하였다. 산소 유량비를 각각 0%, 10%, 15%, 20%, 25%, 30%씩 변화시키면서 rf 반응성 마그네트론 스퍼터링 방법으로 유리 기판 위에 증착된 AlN 박막의 미세 구조, 표면 형상과 광학 투과도의 특성을 조사, 확인하였다.

II. 실험방법

AlN 박막은 직경 2"와 두께 0.25"를 갖는 금속 Al(순도: 99.999%) 타겟과 고순도 질소와 산소 가스를 혼합하여 공급하는 비축형의 rf 마그네트론 스퍼터링 장치로 증착되었다. 스퍼터링 장치는 실린더형의 챔버와 수평으로 장착되는 기판 고정대와 수직되는 축에서 60° 경사진 2" 타겟 소스로 구성된다. 타겟과 기판 사이의 간격은 5 cm로 고정하였으며, rf 파워 입력을 조정하기 위하여 임피던스 정합 네트워크(impedance-matching network)를 사용하였다. 1×1 cm²의 크기를 갖는 유리 기판(Corning 2010)을 아세트론, 메탄올, 증류수의 순서로 각각 10분 동안 초음파 세척하여 기판 고정대에 장착하였다 [10].

챔버는 터보 펌프를 사용하여 5×10⁻⁶ Torr로 배기하였고, rf 파워는 150 W로 고정하였다. 반응성 가스로 질소와 산소 가스를 공급하였으며, 증착 조건으로는 산소와 질소 혼합 가스양에 대한 산소의 유량비, 즉 (O₂/N₂+O₂)를 0%, 10%, 15%, 20%, 25%, 30%로 제어하였다. Al 타겟으로 30분 동안 예비 스퍼터링을 수행한 다음, 본 스퍼터링을 수행하였으며, 박막을 균일하게 증착하기 위하여 기판 고정대를 10 rpm의 속도로 회전시켰다.

성장된 AlN 박막의 결정 구조는 X-선 회절법(X-ray diffraction: XRD, XRD-6000, Shimadzu)으로 측정하였으며, 표면 형상과 두께는 주사전자현미경(scanning electron microscopy: SEM, FE-SEM, Hitachi)으로 확인하였다. 성

장된 박막의 광학적 특성은 자외선-가시광선 분광기(UV-VIS spectrophotometer, UV2410PC)를 사용하여 200~1,100 nm의 파장 영역에서 측정하였다. 이 측정 결과를 사용하여 광학 밴드갭 에너지를 계산하였다.

III. 결과 및 고찰

Fig. 1은 서로 다른 산소 유량비로 유리 기판 위에 성장한 AlN 박막에 대한 XRD 측정 결과를 나타낸 것이다. 산소 유량비 0%에서 성장된 AlN 박막의 경우에 주 피크는 2θ의 값이 36.0°인 지점에서 발생하였는데, 이것은 JCPDS #760702으로부터 AlN (002)면에서 회절된 피크이며, 육각형 우르짜이트(hexagonal wurtzite) 구조를 나타냄을 알 수 있다 [11]. 이 결과는 성장된 AlN 박막은 박막 표면에 수직인 c-축 방향으로 우선 배향성을 가짐을 의미한다. AlN (002) 회절 피크의 반치폭의 크기는 0.27°이었으며, 이 결과를 Scherrer의 식, $d = \lambda / B \cos \theta$ 에 대입하여 계산한 결정 입자의 크기 d 는 약 34 nm이었다. 여기서 λ 는 X-선의 파장, B 는 반치폭, θ 는 회절각을 나타낸다. 산소 유량비가 증가함에 따라 (002)면의 회절 피크의 세기는 사라지고, 비정질의 특성을 나타내었다. 이 현상은 산소 유량비가 증가함에 따라 AlN 박막 내에 불순물로 존재하는 산소 함량이 증가하여 Al과 N의 화학 반응을 저하시켜 (002) 방향으로의 성장을 억제시키는 것으로 판단된다. 이 실험 결과는 직류 마그네트론 스퍼터링 방법을 사용하여 Si(100) 웨이퍼와 Al 박막 상부에 증착된 AlN 박막에서 산소의 양이 증가함에 따라 AlN 박막 내에 장거리 무질서와 결함이 생성되어 표면 이동도와 입자의 결정성이 감소하는 실험 결과와 일치하였다 [9].

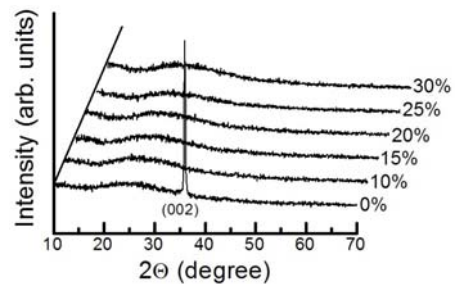


Figure 1. XRD patterns of AlN thin films deposited at several oxygen flow ratios.

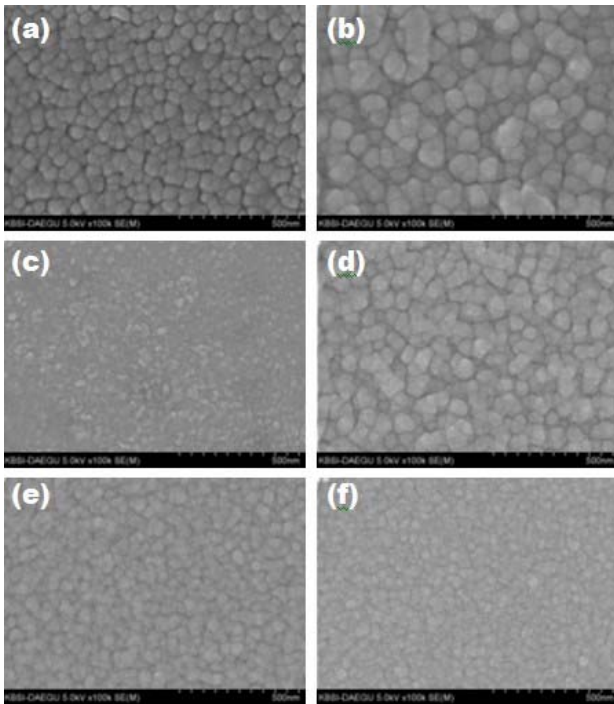


Figure 2. SEM surface images of AlN thin films deposited at several oxygen flow ratios of (a) 0%, (b) 10%, (c) 15%, (d) 20%, (e) 25%, and (f) 30%.

Fig. 2는 rf 파워를 150 W, 증착 온도를 300°C로 고정하고 산소 유량비 변화에 따라 증착한 AlN 박막의 표면 형상을 SEM으로 촬영한 결과를 나타낸 것이다. 산소 유량비 0%에서 성장된 AlN 박막의 경우에 평균 40 nm의 크기, 910 nm의 두께와 5×10^{10} 개/cm²의 밀도 분포를 갖는 육각형 형태의 결정 입자들이 비교적 조밀하게 유리 기판 위에 성장되어 있음을 관측할 수 있다 [Fig. 2(a) 참조]. SEM으로 측정된 결정 입자의 크기 40 nm가 Fig. 1의 XRD에서 얻은 데이터를 Scherrer의 식으로 계산한 결정 입자의 크기인 34 nm보다 약간 큰 이유는 SEM은 박막 표면의 상을 촬영하는 것이고, XRD는 박막에 수직인 결정 두께를 측정하는 것으로써 결정 입자가 완전한 구형이 아니기 때문에 이러한 현상이 발생하는 것으로 사료된다. 산소 유량비 10%에서 성장한 AlN 박막의 경우에 결정 입자의 크기는 산소 유량비 0%에서 성장한 박막과 비교하여 증가하였고, 그 결정 입자의 평균 크기는 85 nm이었다. 그러나 산소 유량비 15% 이상의 증착 조건에서는 AlN 박막을 증착함에 따라 전반적으로 결정 입자의 크기는 감소하기 시작하였다. 이 현상을 확인하기 위하여 Fig. 3에 보이는 바와 같이, 산소 유량비 변화에 따라 유리 기판 상부에 증착된 AlN 박막

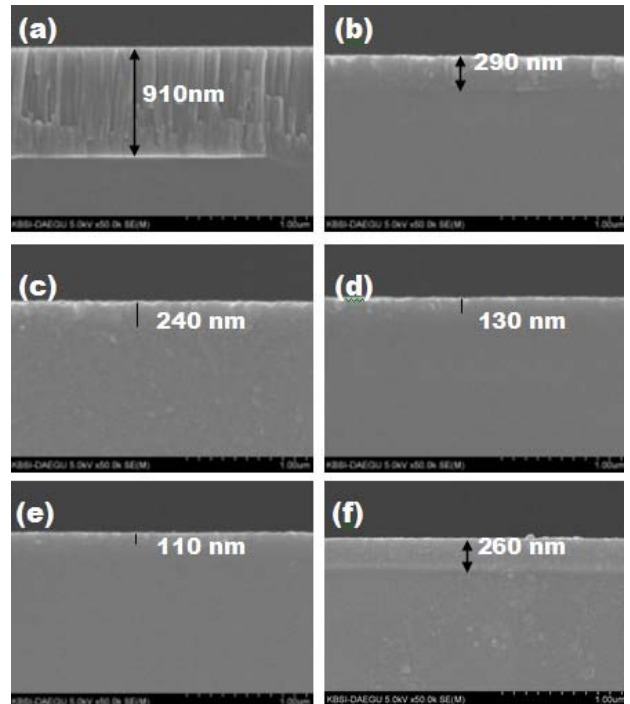


Figure 3. SEM cross-sectional images of AlN thin films deposited at several oxygen flow ratios of (a) 0%, (b) 10%, (c) 15%, (d) 20%, (e) 25%, and (f) 30%.

의 단면적 구조를 SEM 장치로 촬영하였다. 산소 유량비 0%에서 성장된 AlN 박막은 높은 배향성을 나타내면서 기둥 모양의 결정 구조를 보이고 있고, 기판과 AlN 박막 사이의 좋은 결합 상태와 기둥 구조들 사이의 경계면들을 명백히 관측할 수 있다. 그러나 산소 유량비가 증가함에 따라 기둥 구조가 사라지고 결합 상태가 열화되었음을 확인할 수 있었다. 이는 산소 유량비가 증가함에 따라 Al과 N의 화학 반응이 저하되어 박막 내의 초기 핵화 형성률이 감소하여 증착률이 낮아지고, XRD 측정 시 나타나는 (002)면 회절 피크의 세기가 사라지게 하는 것으로 판단된다.

Fig. 4는 증착 시간을 일정하게 유지하고, 산소 유량비를 변화시키면서 성장한 AlN 박막의 증착 속도를 나타낸 것이다. 증착된 박막의 두께는 산소 유량비 0%, 10%, 15%, 20%, 25%, 30%에서 각각 910, 290, 240, 130, 110, 260 nm 이었다. 산소 유량비가 0%일 때, Al 타겟에 충돌하는 반응성 가스인 질소가 Al 원자와 더욱 잘 반응하여 높은 스퍼터링 수율을 나타내므로 유리 기판 상부에 두꺼운 AlN 층이 증착되었다. 이 때 분당 증착 속도는 3.79 nm/min이었으며, 산소 유량비 20%와 30%에서는 각각 0.54 nm/min와 1.08 nm/min이었다. 이 실험 결과는 낮은 증착 속도에서는 AlN

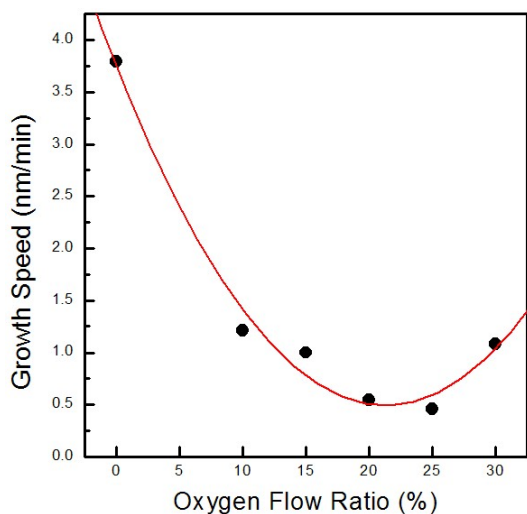


Figure 4. Growth speed of AlN thin films subjected to the oxygen flow ratio.

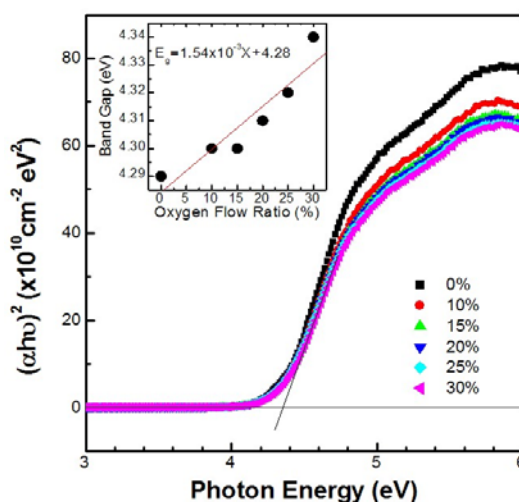


Figure 6. Plot of $(\alpha hv)^2$ vs photon energy hv for the AlN thin films grown at various oxygen flow ratios. Inset shows the bandgap energy as a function of oxygen flow ratio.

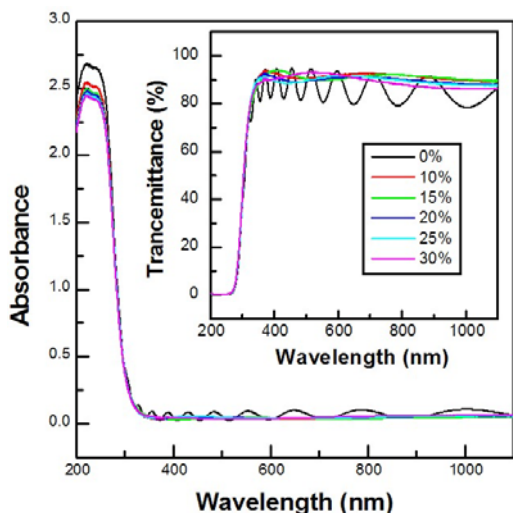


Figure 5. Absorbance and transmittance spectra of AlN thin films grown at various oxygen flow ratios.

박막은 (002) 방향으로 우선 성장하고, 증착 속도가 10.8 nm/min 이상이 되면 (101) 배향면으로 성장한다는 결과와 유사하였다 [12].

Fig. 5는 자외선-가시광 분광기를 사용하여 서로 다른 산소 유량비로 증착한 AlN 박막에서 측정된 광학 흡수율 (absorbance)과 투과율(transmittance) 스펙트럼을 나타낸 것이다. AlN 박막의 밴드갭 에너지에 대응되는 파장 270 nm 부근에서는 강한 광흡수 현상으로 인하여 박막의 투과율이 현저히 감소하였으며, 산소 유량비가 증가함에 따라 파장의 흡수단(absorption edge)이 단파장(blueshit)

쪽으로 이동하였다. 산소 유량비 0%에서 성장된 AlN 박막의 경우에, 투과율은 최저 78%에서 최고 94% 사이에서 진동하는 형태로 관측되었다. 이 진동 현상은 입사 빛이 AlN 박막과 유리 기판 사이의 두 경계 영역에서 반사하면서 생성되는 간섭 현상에 의한 간섭 무늬이며, 경계면이 광학적으로 미끄러운 평면으로 형성되어 있음을 의미한다 [13]. 산소 유량비가 증가함에 따라 간섭 무늬는 사라졌고, 350 ~ 1,100 nm의 파장 영역에서 측정된 AlN 박막의 평균 투과율은 산소 유량비가 10%, 15%, 20%, 25%, 30%일 때 각각 91.3%, 91.1%, 89.9%, 89.6%, 89.2%이었다. 산소 유량비가 증가함에 따라 평균 투과율이 감소함을 알 수 있다. 산소 유량비 10%에서 성장된 AlN 박막의 경우에 SEM 데이터를 살펴보면, 표면 형상이 육각형이며 결정 입자가 평균 85 nm의 크기를 갖고 비교적 균일하게 분포하여 결정 입자들 사이에 미세한 틈이 존재하지 않아서 입사 빛의 산란이 작아 투과율이 증가하는 것으로 사료된다.

AlN 박막의 광학 밴드갭 에너지 E_g 는 잘 알려진 광학 흡수 계수 α 와 입사 광자의 에너지 hv 사이의 포물선 관계식, $(\alpha hv)^2 = A(hv - E_g)$ 으로 결정할 수 있다 [10]. 여기서 A 는 상수이다. 밴드갭 에너지는 Fig. 6에서 급격히 증가하는 흡수단 영역의 데이터 값을 가장 잘 맞추는 접선을 y축의 값이 영, 즉 $(\alpha hv)^2 = 0$ 인 지점과 교차하는 x축의 좌표로 결정된다. 산소 유량비가 각각 0%, 10%, 15%, 20%, 25%, 30%으로 증가함에 따라 박막의 광학 밴드갭 에너지는 각각

4.29, 4.30, 4.30, 4.31, 4.32, 4.34 eV로 증가하였다. 산소 유량비의 증가에 따른 광학 밴드갭 에너지의 변화를 Fig. 6의 삽입 그림에 나타내었다. 실험 데이터를 가장 잘 맞추는 선은 $E_g=1.54 \times 10^{-3}x+4.28$ eV으로 주어졌는데, 여기서 x는 산소 유량비를 나타낸다. 산소 유량비가 10% 증가함에 따라 광학 밴드갭 에너지는 평균적으로 15.4 meV 증가함을 나타낸다.

IV. 결 론

라디오파 반응성 마그네트론 스퍼터링 방법을 사용하여 150 W의 rf 파워와 300°C의 증착 온도에서 산소 유량비를 변화시키면서 AlN 박막을 유리 기판 위에 성장시켰다. 증착된 박막의 구조적 특성의 경우에, 산소 유량비 0%에서 성장된 박막은 (002)면 방향으로 우선 성장하였으며, 산소 유량비가 증가함에 따라 박막은 비정질 특성을 보였다. 광학 밴드갭 에너지는 투과율 스펙트럼 측정 데이터로부터 계산되었으며, 산소 유량비가 증가함에 따라 밴드갭 에너지는 증가하는 경향을 나타내었다. 실험 결과로부터, 산소 유량비의 변화를 적절히 제어함으로써 성장되는 AlN 박막의 구조, 표면과 광학적 특성을 선택적으로 조절할 수 있음을 제시한다.

참고문헌

- [1] M. Akiyama, K. Nagao, N. Ueno, H. Tateyama, and T. Yamada, *Vacuum* **74**, 699 (2004).
- [2] F. Benedic, M. B. Assouar, P. Kirsch, D. Moneger, O. Brinza, O. Elmazria, P. Alnot, and A. Gicquel, *Diamond Relat. Mater.* **17**, 804 (2008).
- [3] X. He, S. Yang, K. Tao, and Y. Fan, *Mater. Chem. Phys.* **51**, 199 (1997).
- [4] J. Zhu, D. Zhao, W. B. Luo, Y. Zhang, and Y. R. Li, *J. Cryst. Growth* **310**, 731 (2008).
- [5] K. Dovidenko, S. Oktyabrsky, and J. Narayan, *J. Appl. Phys.* **79**, 2439 (1996).
- [6] V. Lebedev, B. Schroter, G. Kipshidze, and W. Richter, *J. Cryst. Growth* **207**, 266 (1999).
- [7] Q. X. Guo, K. Yahata, T. Tanaka, M. Nishio, and H. Ogawa, *J. Cryst. Growth* **257**, 123 (2003).
- [8] H. Cheng and P. Hing, *Surface Coating Technol.* **167**, 297 (2003).
- [9] R. S. Naik, R. Reif, J. J. Lutsky, and C. G. Sodini, *J. Electrochem. Soc.* **146**, 691 (1999).
- [10] 조신호, *한국진공학회지* **18**, 377 (2009).
- [11] K. Abe, S. Nonomura, S. Kobayashi, M. Ohkubo, T. Gotoh, M. Nishio, S. Nitta, S. Okamoto, and Y. Kanemitsu, *J. Non-Cryst. Solids* **277**, 1096 (1998).
- [12] R. Rodriguez-Clemente, B. Aspar, N. Azema, B. Armas, C. Combescure, J. Durand, and A. Figueras, *J. Cryst. Growth* **133**, 59 (1993).
- [13] 손영국, 황동현, 조신호, *한국진공학회지* **16**, 267 (2007).

Structural, Morphological, and Optical Properties of AlN Thin Films Subjected to Oxygen Flow Ratio

Shinho Cho^a and Moonhwan Kim^{b*}

^aCenter for Green Fusion Technology and Department of Electronic Materials Engineering, Silla University, Busan 617-736

^bDepartment of Automotive Mechanical Engineering, Silla University, Busan 617-736

(Received May 25, 2010, Revised June 8, 2010, Accepted July 9, 2010)

We have investigated the effects of oxygen flow ratios on the structural, morphological, and optical properties of AlN thin films grown by using radio-frequency reactive magnetron sputtering. The AlN thin films were deposited at 300°C of substrate temperature, and the reactive gas were supplied with both nitrogen and oxygen. The oxygen flow ratio was varied by controlling the amount of oxygen with respect to the total mixed gases, 0%, 10%, 15%, 20%, 25%, and 30%. The structural, morphological, and optical properties of the deposited AlN thin films were examined by using X-ray diffractometer, scanning electron microscopy, and ultraviolet-visible spectrophotometer. The AlN thin film grown at 10% of oxygen flow ratio indicated an average transmittance of 91.3% in the wavelength range of 350~1,100 nm and an optical band gap of 4.30 eV. The experimental results suggest that AlN thin films can be deposited optionally by varying the oxygen flow ratio.

Keywords : AlN thin film, RF reactive magnetron sputtering, Oxygen flow ratio

* [E-mail] mhkim@silla.ac.kr