

펄스레이저법으로 증착 제조된 AlN박막의 타겟 효과

정준기¹ · 하태권[#]

Effect of Targets on Synthesis of Aluminum Nitride Thin Films Deposited by Pulsed Laser Deposition

J. K. Chung, T. K. Ha

(Received December 10, 2019 / Revised December 27, 2019 / Accepted December 30, 2019)

Abstract

Aluminum nitride (AlN), as a substrate material in electronic packaging, has attracted considerable attention over the last few decades because of its excellent properties, which include high thermal conductivity, a coefficient of thermal expansion that matches well with that of silicon, and a moderately low dielectric constant. AlN films with *c*-axis orientation and thermal conductivity characteristics were deposited by using Pulsed Laser Deposition (PLD). The epitaxial AlN films were grown on sapphire (*c*-Al₂O₃) single crystals by PLD with AlN target and Y₂O₃ doped AlN target. A comparison of different targets associated with AlN films deposited by PLD was presented with particular emphasis on thermal conductivity properties. The quality of AlN films was found to strongly depend on the growth temperature that was exerted during deposition. AlN thin films deposited using Y₂O₃-AlN targets doped with sintering additives showed relatively higher thermal conductivity than while using pure AlN targets. AlN thin films deposited at 600°C were confirmed to have highly *c*-axis orientation and thermal conductivity of 39.413 W/mK.

Key Words : Aluminum Nitride (AlN), Targets, Pulsed Laser Deposition (PLD), Thin Films, Thermal Conductivity

1. 서론

전자부품 소자의 높은 발열로 부품 내의 온도의 상승으로 인한 부품의 수명 저하와 같은 문제점이 발생하고 있으며, 이에 따라 열을 효과적으로 방출시켜 회로를 보호하기 위해 높은 열전도도를 가지는 소재를 사용한 기판이 각광받고 있다[1~2]. 특히, 기판 및 패키지로 응용하기 위한 소재 중 질화알루미늄(Aluminium nitride: AlN)은 III-V족 화합물 반도체로서 Hexagonal Wurtzite 결정 구조를 가지며, 높은 열전도도 및 낮은 열팽창 특성을 가지는 비산화물

재료이다. 또한 전기절연성 및 내화학성이 우수하여 이러한 특성을 이용하여 LED(Light Emitting Diode), LD(Laser Diode) 패키지용 방열기판, 정전척, 고집적 반도체 기판 등에 사용하고자 하는 연구가 활발히 이루어지고 있다 [3~6].

AlN을 응용하기 위한 방법 중 박막성장은 고출력 전기 소자 및 LED, LD 소자 등으로 응용할 수 있으며, 이를 위해서는 결정면의 *c*-축 배향성이 요구되며 이러한 특성은 AlN박막의 증착 방법에 크게 영향을 받는다. AlN 박막의 증착방법으로는 크게 화학적기상증착(CVD; Chemical Vapor Deposition)법과 물리적기상증착(PVD; Physical Vapor Deposition)법이 사용되며, PVD방법 중 하나인 펄스레이저(PLD; Pulsed Laser Deposition)법은 순수한 단일원소 물질에서부터

1. 강릉원주대학교 비철산업기술연구센터 교수
Co-corresponding Author : Center for Industrial Technologies of Non-Ferrous Metals, Gangnung-wonju National University,
E-mail: tkha@ gwnu.ac.kr, ORCID: 0000-0002-7098-82751

복잡한 다성분계 물질에 이르기까지 재현성이 있고, 증착속도가 빠르며, CVD법에 비해 재해가 덜하다는 장점이 있다[7].

벌크 AlN 소결체는 열전도도 향상을 위해 소량의 소결조제를 첨가하여 제조한다[8~11]. 본 실험에서는 순수한 AlN 타겟과 소결조제를 첨가한 AlN을 타겟을 사용하여 PLD법으로 AlN 박막을 제조하여 타겟 종류에 따라 증착제조된 AlN 박막의 특성을 비교 분석하고자 한다.

따라서 사파이어 단결정기판($c\text{-Al}_2\text{O}_3$)에 타겟 종류와 박막성장 온도조건에 따라 PLD법으로 AlN을 제조한다. AlN 박막 제조 변수인 타겟 종류, 박막성장 온도에 따른 결정성과 미세구조 그리고 열전도도 특성 등을 고찰하였다.

2. 실험 방법

본 실험에서는 PLD법을 이용하여 $c\text{-AlO}_3$ 단결정기판에 AlN 박막을 증착하였다. AlN 박막 증착에 이용된 타겟은 소결조제 첨가 없는 순수한 AlN 타겟과 AlN 분말(Tokuyama AlN; H grade)에 소결조제로 Y_2O_3 (99.99%, High Purity Chemicals, Japan)을 3wt% 첨가하여 아세톤 용매에서 2시간 동안 혼합하여 제조하였다. 혼합이 완료된 슬러리를 마그네틱 바를 이용하여 침전되지 않도록 교반시키며, 건조시킨 후 알루미늄 유발을 이용하여 분쇄하여 혼합 분말을 제조하였다. 제조된 분말은 핫프레스를 이용한 질소 분위기 하에서 1900°C 까지 승온시킨 후 3시간 동안 5ton의 압력으로 가압 소결하여 2인치급 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-AlN}$ 타겟을 이용하였다. 이와 같이 2종류의 타겟을 이용하여 증착온도는 $550\sim 700^\circ\text{C}$ 범위에서 AlN박막을 성장시켰다.

초기 진공도는 2×10^{-7} Torr까지 형성하였으며, 작업 진공도는 질소가스 부누이기에 2×10^{-5} Torr를 유지하였다. 레이저 원으로는 248 nm 파장을 갖는 KrF excimer 레이저를 사용하였으며 펄스당 200 mJ 이상의 레이저 에너지와 20 Hz의 반복 주기로 타겟에 조사되었다. 타겟과 기판간의 거리는 45 mm로 유지하였고 박막 두께의 균일성을 위하여 타겟과 기판을 회전시키면서 30분동안 증착하였다.

제작된 AlN 박막의 결정성 분석을 위해 High resolution X-ray diffraction (HR-XRD, Bruker AXS, D8 discover), 2-Dimensional X-ray diffraction (2D-XRD,

Bruker AXS)를 이용하였고, Field Emission-Scanning Electron Microscopy (FE-SEM, HITACHI, S-4700)을 이용하여 박막의 표면 형태 및 결정 방향을 관찰하였으며, 광학적 특성을 관찰하기 위하여 UV-vis Spectrophotometer (Shimazu, UV-2550)가 사용되었다. AlN 박막의 열전도도는 Laser Flash Analysis(LFA, NETZSCH, LFA457 MicroflashTM)를 통하여 분석하였다

3. 결과 및 토의

3.1 AlN 박막의 결정성 분석

Fig. 1은 AlN 박막 제조에서 순수한 AlN 타겟을 사용한 박막과 AlN에 소결조제 Y_2O_3 를 첨가한 타겟을 사용하여 증착한 박막을 증착온도 변화에 따른 결과를 XRD 측정 및 분석 비교하여 나타낸 것이다. AlN 박막 증착온도는 550°C , 600°C , 650°C , 700°C 에서 증착되었으며, 550°C 에서는 타겟 종류에 관계없이 AlN 박막의 (002) 결정면 성장이 일어나지 않은 것으로 확인되었다. 순수한 AlN 타겟 사용시 Fig. 1(a)에서는 650°C , $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-AlN}$ 타겟에서 Fig. 1(b)에서는 600°C 의 온도에서 가장 높은 c -축 결정성이 나타났다. XRD 결과에서 확인할 수 있듯이 순수한 AlN 타겟을 이용하여 증착한 AlN 박막은 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-AlN}$ 타겟을 사용한 박막과 비교하여 높은 강도의 c -축 배향성을 가지며 성장하였다. Y_2O_3 의 첨가로 인해 격자와의 미스매치를 유발하여 배향성이 저하된 것으로 판단된다.

3.2 AlN 박막의 미세구조 분석

Fig. 2는 에피택시 성장한 AlN 박막 시편의 파단면을 보여주는 미세구조 사진이다. c -축 성장이 발달한 시편의 박막 두께는 순수한 AlN타겟에서 630nm, $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-AlN}$ 타겟에서는 720nm였다. 순수한 AlN타겟을 사용한 AlN 박막시편 파단면의 형상은 Fig. 1의 XRD 결과처럼 기판에 수직으로 에피택시 성장하였음을 보여주었다. 또한 타겟 종류에 따른 AlN 박막의 표면에 존재하는 Y(Yttrium) 원소분포를 확인하기 위하여 BSE (Back Scattered Electron) 법으로 분석하였다. BSE는 탄성산란으로 한 종류로 시료 표면에 조사되는 입사전자빔과 시료와의 탄성산란에 의해 발생하며, 시료를 구성하고 있는 원자들의 원자번호의 차이에 따라 전자량의 차이가 생김으로써 높은 원자번호의 시료의 표면에서 더 많은 후방산란전자가 발생하여 이종의 원소를 쉽게 구별할 수 있다.

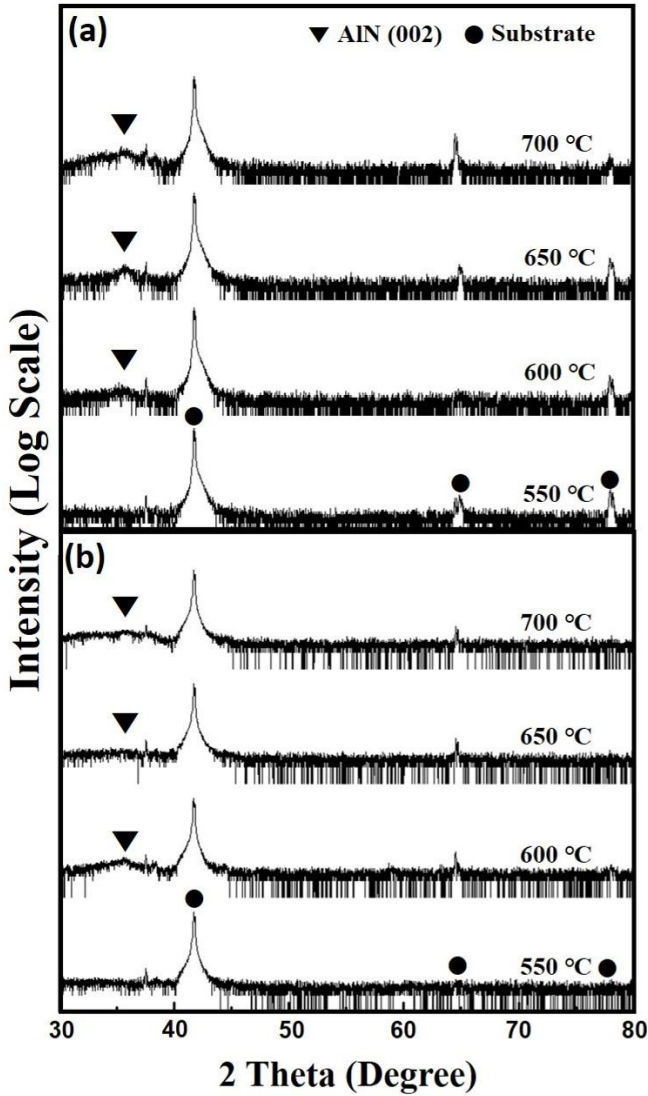


Fig. 1 X-ray diffraction analysis of AlN thin film deposited on *c*-Al₂O₃ substrate at different deposition temperature; (a) AlN Target (b) Y₂O₃-AlN target.

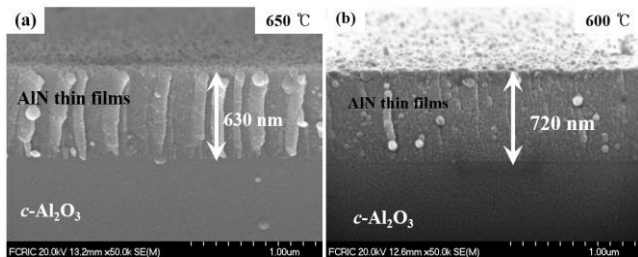


Fig. 2 SEM cross-sectional images of AlN thin films deposited at substrate temperature of 650 °C and 600 °C; (a) AlN Target (b) Y₂O₃-AlN target.

Fig. 3은 타겟 종류에 따른 AlN 박막 표면의 미세 구조를 BSE로 측정된 결과이며, Fig. 3(a)는 AlN 타겟을 사용하여 증착된 AlN 박막 표면이며, Fig. 3(b)는 Y₂O₃-AlN 타겟에 증착된 AlN 박막 표면 형상이다. Y₂O₃-AlN 타겟으로 증착된 박막의 표면은 알갱이 형태의 다른 형상이 관찰되어 또 다른 원자 존재함을 예견할 수 있었다. 이러한 조성 확인을 위해 추가적으로 EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) 분석을 행하였다.

BSE의 결과로 측정된 EDS 분석 결과는 Fig. 3 하단에 나타내었다. 소결조제가 첨가한 Y₂O₃-AlN 타겟을 사용하여 증착된 AlN 박막에서는 Y가 확인이 되었으며, BSE 표면 형상에서 확인된 알갱이 형상은 소결첨가제 조성인 Y 원소임을 확인 할 수 있었다.

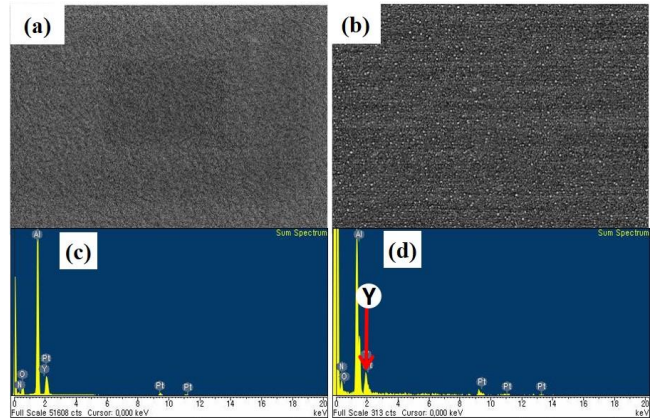


Fig. 3 BES surface images of AlN thin films deposited using different target; (a) AlN and (b) Y₂O₃ doped AlN. Energy Dispersive Spectrometer (EDS) results of AlN thin films deposited by PLD using different target; (c) AlN and (d) Y₂O₃ doped AlN

3.3 AlN 박막의 광학적 특성 분석

광흡수 스펙트럼으로부터 얻어진 광흡수 계수를 이용하여 AlN 박막의 광학적 에너지 밴드갭 값을 구한 것을 Fig. 4에 나타내었다. 550 °C에서의 밴드갭 값은 확인되지 않아 데이터에서 제외하였다. 550 °C를 제외한 AlN 박막의 밴드갭 값은 600 °C의 증착 온도에서 가장 높은 밴드갭 값을 가졌으며, 온도가 낮아질수록 증가하였으며, Y₂O₃-AlN 타겟을 이용하여 600 °C, 650 °C, 700 °C의 박막 증착 온도에서 밴드갭 값은 각각 5.44 eV, 5.35 eV, 5.26 eV로 5 eV 이상의 밴드

갭 값을 가지는 것으로 확인 되었다. 순수한 AlN 타겟 경우에는 상대적으로 큰 5.9 eV, 5.8 eV, 5.4 eV 값을 가짐을 확인 할 수 있었다. 이러한 차이는 첨가 원소인 Y 영향으로 밴드갭 내에서 결함준위를 형성하여 작용한 것으로 사료된다.

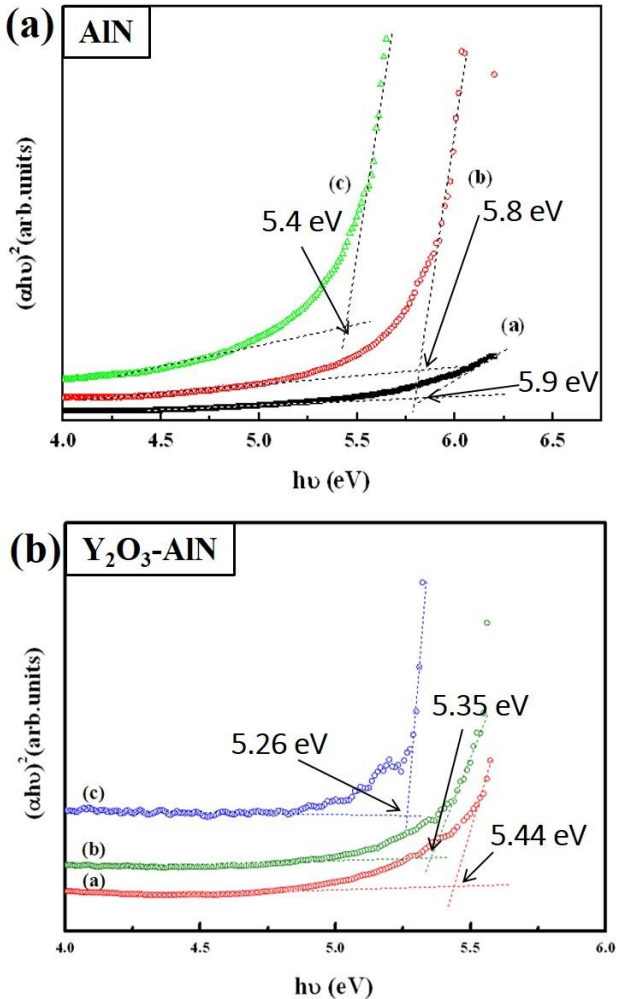


Fig. 4 Band gap with energy of AlN thin films grown with different targets; (a) AlN target and (b) Y₂O₃-AlN target.

3.4 AlN 박막의 열전도도

Fig. 5는 소결첨가제를 도핑한 타겟을 이용하여 증착된 AlN 박막의 열전도도를 나타낸 것이다. 앞서 AlN 박막의 c축 결정면에 대한 배향성을 통하여 550°C의 증착 온도에서 c축 배향이 확인이 되지 않았고 앞서 실험한 변수에 따른 열전도도 분석에서 낮은 온도에서의 열전도율이 감소된다고 판단하여 550°C의 AlN 박막의 증착 온도에서는 열전도도 분

석을 제외한 600°C, 650°C, 700°C의 증착 온도에서 분석을 진행하였다. 그림에서 나타나는 것과 같이 소결첨가제를 도핑한 Y₂O₃-AlN 타겟을 사용하여 증착된 AlN 박막은 순수한 AlN 타겟을 사용했을 때보다 상대적으로 높은 열전도도를 나타내었다. AlN의 열전도도에 가장 크게 영향을 미치는 인자는 AlN 격자 내의 산소함량으로 Y₂O₃의 첨가로 AlN 격자 내부의 산소 함량을 낮추어 첨가량이 증가할수록 열전도도가 향상되고 있음을 확인할 수 있었다.

AlN박막의 성장온도에 따라 600°C에서 39.413 W/mK로 가장 높은 열전도도를 보였으며, 650°C, 700°C에서는 37.682 W/mK, 32.014 W/mK로 열전도도가 저하 되는 것으로 확인되었으며, 온도가 올라감에 따라 열전도도가 저하되는 것을 확인할 수 있었다. 열전도도 값은 박막 제작 시 불순물 및 박막-기층 격자 상수 불일치에 따라 박막 같은 마이크로 결정 상태가 벌크 상태와 매우 상이하기 때문에 상대적으로 감소하는 것으로 예상된다. 또한 박막의 두께가 작아질수록 박막 내주에서의 grain의 크기가 감소하여 산란이 더 증가하여 열전도도 값이 감소된 것으로 사료된다.

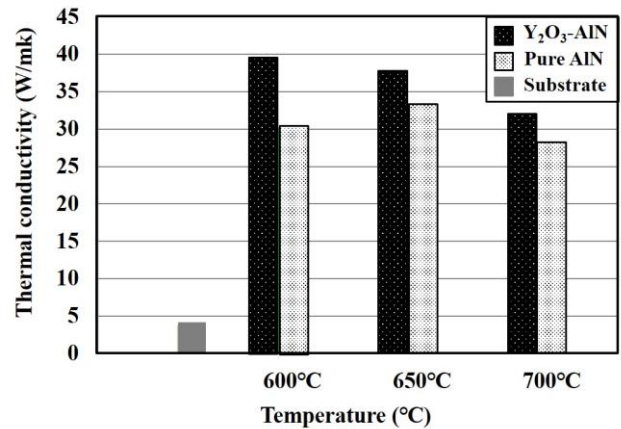


Fig. 5 Thermal conductivity of AlN thin films grown with different growth temperature and targets.

4. 결론

AlN 박막은 c-Al₂O₃ 단결정기판에 순수한 AlN과 Y₂O₃이 첨가된 AlN 타겟 2종류와 550~700°C 박막성장 온도조건에 따라 PLD법으로 제조하였다. 제조된 AlN 박막은 결정배향성, 미세구조, 광학적 및 열전도도 특성을 분석하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

(1) 순수한 AlN 타켓을 이용하여 증착한 AlN 박막은 Y_2O_3 -AlN 타켓을 사용한 박막과 비교하여 높은 강도의 c -축 배향성을 가지며 성장하였다.

(2) 순수한 AlN 타켓 사용시 600°C, 650°C, 700°C의 박막 증착온도에서 밴드갭 값은 각각 5.9 eV, 5.8 eV, 5.4 eV 로 5 eV 이상의 밴드갭 값을 가짐을 확인 할 수 있었으며, Y_2O_3 -AlN 타켓에서는 상대적으로 작은 5.44 eV, 5.35 eV, 5.26 eV 밴드갭을 가지는 것으로 확인 되었는데, Y 첨가에 의한 밴드갭내 결함준위를 형성에 의한 것으로 판단된다.

(3) 순수한 AlN 타켓에 비해 Y_2O_3 -AlN 타켓 사용시 열전도도가 상대적으로 높았음을 확인할 수 있었으며, 이는 Y의 첨가로 열전도도 영향을 미치는 AlN 격자 내부의 산소 함량을 낮춘 것으로 사료된다. AlN박막의 성장온도에 따라 600°C에서 39.413 W/mK로 가장 높은 열전도도를 보였다.

반도체 파워모듈의 열방출 기관으로 벌크 AlN 사용이 점차 늘어나는 추세이고 마이크로 크기 소자의 열방출 기관에 대한 수요도 요구되는 실정에서 비철 박막소재도 방열기관로 적극 응용될 수 있을 것으로 기대된다.

후 기

본 연구는 과학기술정보통신부와 한국산업기술진흥협회의 산학연협력 클러스터 지원사업으로 수행된 연구결과임.

REFERENCES

- [1] C. Zweben, 1988, Advances in Composite Materials for Thermal Management in Electronic Packaging, JOM, Vol. 50, No. 6, pp. 47~51.
- [2] H. Y. Zhang, D. Pinjala, P. S. Teo, 2003, Thermal Management of High Power Dissipation Electronic Packages: from Air Cooling to Liquid Cooling, Proc. Electron. Packag. Technol. Conf., pp. 620~625.
- [3] Y. Kurokawa, Z. Utsumi, H. Takamizawa, T. Kamata, S. Noguchi, 1985, AlN Substrates with High Thermal Conductivity, IEEE Trans. Comp., Hybrids, Manuf. Technol., CHMT-8, No. 2, pp. 247~252.
- [4] W. Werdecker, F. Aldinger, 1984, Aluminum Nitride-An Alternative Ceramic Substrate for High Power Applications in Microcircuits, IEEE Trans. Comp., Hybrids, Manuf. Technol., CHMT-7, No. 4, pp. 399~404.
- [5] F. Miyashiro, N. Iwase, A. Tsuge, F. Ueno, M. Nakahashi, T. Takahashi, 1990, High Thermal Conductivity Aluminum Nitride Ceramic Substrates and Packages, IEEE Trans. Comp., Hybrids, Manuf. Technol., Vol. 13, No. 2, pp. 313~319.
- [6] T. B. Jackson, A. V. Virkar K. L. More, R. B. Dinwiddie, Jr, R. A. Cultler, 1997, High Thermal Conductivity Aluminum Nitride Ceramics: The Effect of Thermodynamic, Kinetic, and Microstructural Factors, J. Am. Ceram. Soc., Vol. 80, No. 6, pp. 1421~1435.
- [7] Vispute RD, Wu H, Narayan, 1995, High Quality Epitaxial Aluminum Nitride Layers on Sapphire by Pulsed Laser Deposition, J. Appl. Phys. Lett, Vol. 67, No. 11, pp.1549~1551.
- [8] L. Qiao, H. Zhou, H. Xue, S. Wang, 2003, Effect of Y_2O_3 on Low Temperature Sintering and Thermal Conductivity of AlN Ceramics, J. Eur. Ceram. Soc., Vol. 23, No. 1, pp. 61~67.
- [9] K. Komeya, H. Inoue, A. Tsuge, 1981, Effect of Various Additives on Sintering of Aluminum Nitride, J. Jpn. Ceram. Soc, Vol. 89, No. 6, pp. 58~64.
- [10] K. Komeya, H. Inoue, A. Tsuge, 1974, Role of Y_2O_3 and SiO_2 Additions in Sintering of AlN, J. Am. Ceram. Soc., Vol. 57, No. 9, pp. 411~412.
- [11] Yasuhiro Kurokawa, Kazuaki Utsumi, Hideo Takamizawa, 1988, Development and Microstructural Characterization of High Thermal Conductivity Aluminum Nitride Ceramics, J. Am. Ceram. Soc., Vol. 71, No. 7, pp. 588~594.