

ECR 플라즈마에 의한 알루미늄 질화처리시 표면조도의 영향

김진수, 안재현, 고경현, 오수기*

아주대학교 재료공학과
*아주대학교 물리학과Effect of Surface Roughness on Nitriding of Aluminum
by Electron Cyclotron Resonance Plasma

Jin-Soo Kim, Jae-Hwan Ahn, Kyung-Hyun Ko and Soo-Ghee Oh*

Department of Materials Science and Engineering, Ajou University

*Department of Physics, Ajou University

Abstract

Microstructure evolution during low temperature vapor deposition exhibits well-developed columnar structure mainly owing to geometrical shadowing effect of surface roughness. It is concluded that this structure is coincided with many theoretical models suggested so far. In case of aluminum nitride film deposition consisted of etching and nitriding step employing ECR plasma, the rougher the surface before etching, the finer and more cone-and-whisker structure can be developed. In turn, this fine structure affects the formation and growth of columnar as well as offers many sites available for mechanical lock-up. Conclusively, the formation of well-defined columnar structure depends on the initial surface roughness.

1. 서 론

물리적 혹은 화학적 방법으로 형성되는 박막은 박막 형성시의 증착 방법, 조건을 조절함으로써 그 조성, 결정의 형태 및 표면의 조직등을 변화시켜 최종적 박막의 특성을 제어하는 것이 보편적인 방법이다. 따라서 각 증착 조건에 따른 독특한 박막 물성 제어 특성을 연구하는 것은 박막 제조 공정의 기본적 과정이라 할 수 있다.

물리적 박막 증착법의 주종인 sputtering, evaporation 또는 이들의 여러가지 변형적 기술에서의 제어 가능한 증착 조건은 분위기 가스의 압력과 종류, ion source의 종류 및 energy, 부가적인 ion bombardment, substrate의 온도 및 표면 조도 등이다.¹⁾ 이 중 substrate의 표면 조도는 박막의 미세 구조에 직접적인 영향을 미치는 중요한 증착 조건중의 하나이다. 더우기 박막의 미세 구조 발달시의 표면 조도의 영향은 이론적인 연구가 주로 되어 왔으므로 그 결과의 실험적인 검증이 좀 더 활발히 이루어져야 할 것이다.

증착중의 미세 구조 발달 (evolution of microstructure)에 관한 model은 Movchan-Demchishin²⁾이 제안한 SZM (Structure Zone Model)과 이를 보완한 Thornton³⁾의 SZM을 들 수 있다. 후자의 제안에 의하면 sputtering 등의 비교적 저온에서 주로 행해지는 물리적 방법의 증착시는 미세구조가 Zone 1 또는 Zone T 구조가 발달하게 되며 이는 박막 전반에 걸친 columnar 조직의 형성을 의미한다. 박막의 columnar 구조의 발달에 대하여는 molecular dynamics 이론등의 통계적 기법을 이용한 많은 수학적 이론이 제안되고 있고 최근에는 micron 단위의 비교적 두꺼운 원자층을 포함한 박막의 columnar 생성과 성장을 설명해 줄 수 있는 이론적 model까지 보고된 바있다.⁴⁻⁹⁾ Thornton을 비롯한 이러한 많은 연구들의 공통점은 표면 roughness에 의한 shadowing 효과를 포함하고 있는데 이는 저온 증착과 같이 표면 확산이 제한되는 경우나 substrate biasing에 의한 일방향의 ion flux가 존재하는 경우에 다른 요인보다 현저한 효과를 보일 것으로 생각된다.

본 연구에서는 substrate를 알루미늄으로하고 이의 용점이나 증착 온도보다 상대적으로 고융점인 10) 질화 알루미늄(AIN)의 박막을 증착시키는 동시에 전 과정에 걸쳐서 substrate biasing을 병행하여 극대화된 표면조도凹凸의 shadowing 효과가 박막의 형성과 성장에 미치는 영향에 대하여 실험적 고찰을 하고자 하였다.

2. 실험방법

실험에 사용된 ECR 플라즈마 장치를 그림 1에 나타내었다. 마이크로파 캐비티는 지름 76mm, 높이 70mm의 원통형이고 한쪽끝에 석영 유리 시창이 있고 다른끝은 반응실과 연결되어 있다. 캐비티 아래에 위치한 반응실은 지름 152mm, 높이 255mm의 원통형으로 캐비티와 같은 축상에 놓여있다. 전자석 코일은 캐비티 둘레에 설치되어 있다. 방전을 위하여 캐비티의 축과 평행한 방향으로 2,45GHz의 마이크로 파를 캐비티 속으로 입사시켰다. 발생된 플라즈마는 발산 자기장에 의해 캐비티로부터 반응실로 추출하였다. ECR 조건이 되는 자기장이 875 가우스인 지점은 캐비티의 중심 근처에서 만족되었으며 자기장의 분포를 조산한 결과, 석영 유리 시창에서 반응실쪽으로 자기장의 세기가 단순 감소하는 발산 자기장을 이루는 것으로 나타났다. 사용된 가스는 etching시에는 Ar 가스를, 질화에는 N₂ 가스를 MFC를 사용하여 반응실 안으로 유입시켰다. 시료대는 전자 사이클로트론 공명 지점에서부터 14cm 지점에 설치하였으며, 0~900V의 바이어스

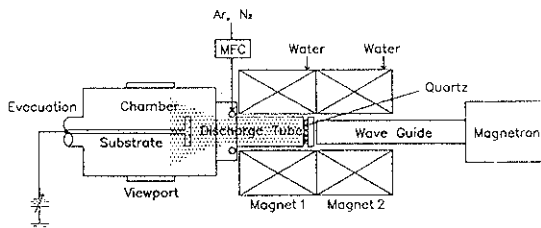


Fig. 1. Schematic diagram of ECR plasma and ion nitriding system

전압을 인가하도록 장치하였다.

실험에 사용된 substrate는 순도 99.9%의 알루미늄을 사용하였으며 substrate 규격의 재현성을 위해, substrate는 지름이 14mm, 두께가 2mm인 원판 형상으로 준비하였다. 절단 과정에서 생길 수 있는 substrate 표면의 잔류응력은 증착막의 형성에 불필요한 변수로 작용한 수 있기 때문에 이란 제거함과 동시에 미세구조를 균질화 하기 위하여 모

든 substrate는 350℃에서 10분간 풀림처리(annealing)를 한 뒤 노냉하였다. 준비된 원판 형상의 substrate는 표면조도가 서로 다른 두 종류의 시료로 준비하였다. 한 종류의 시편은 #400, #600, #1000, #1200 SiC사포를 이용하여 연속적으로 수연마 처리하였으며, 다른 한 종류의 시편은 앞과 동일한 방법으로 수연마한 후 polishing 하였다. 표면엔 존재하는 불순물을 제거하기 위해 TCE (Trichloroethylene), 아세톤, 에탄올 그리고 증류수의 순으로 침적하여 각각 10분간 초음파 세척을 한 뒤 건조시켰다.

질화의 전처리로서 알루미늄 표면에 항상 존재하는 얇은 산화층을 제거하기 위하여 ion bombardment에 의한 etching을 행하였다.¹¹⁾ 또한 이온 flux의 방향성 제고와 입사하는 이온의 energy 조절을 위하여 전 과정에 걸쳐서 substrate에 일정 한도의 bias를 가하였다. 표 1은 본 연구의 질화시 사용된 조건을 요약한 것이다.

Table. 1. Processing conditions for etching and nitriding

PROCESS	CONDITION
Etching	Base Pressure: 10 ⁻⁶ Torr
	Gas: Ar 99.999%
	Pressure : 2.50 × 10 ⁻⁴ Torr
	Flow rate : 0.2 SCCM
	Magnet 1 : 40 A
	Magnet 2 : 60 A
Ion Nitriding	Voltage : 800 V
	Etching time : 20 min
	Base Pressure : 10 ⁻⁶ Torr
	Gas : N ₂ 99.999%
	Pressure : 4.5 × 10 ⁻⁴ Torr
	Flow rate : 2.0 SCCM
	Magnet 1 : 40 A
	Magnet 2 : 60 A
	Voltage : 900 V
	Nitriding time : varied from 30 to 120 min

전 과정(etching 전 후 및 질화후)에서의 표면 조도의 변화는 Roughness Tester(Taylor Hobson, Model: Talysurf)와 주사전자현미경(AMRAY, Model: 1200C)으로 관찰 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

표면조도의 가장 가시적인 결과는 생성된 박막과 소지와의 밀착성의 변화로 나타났다. 본 연구에서

TABLE II The changes in surface roughness by etching.

	#1200 ground			Polished		
	as prepared	after etching (20 min)		as prepared	after etching (20 min)	
Amplitude (μm)	3.080	1.622	1.250*	0.149	0.253	1.130*
Wave length (μm)	33.743	28.563	0.850*	54.199	39.693	4.740

*Amplitudes and wave lengths of small peaks.

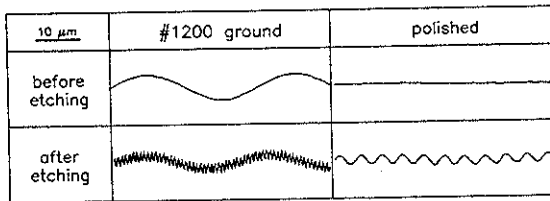


Fig 2. The changes in surface roughness before and after the etching(schematic)

사용된 두 가지의 시편, 즉 #1200으로 연마된 것과 polishing된 시편 모두에서 표 1상의 기타 여러 조건을 변화하여도 모두 동일한 밀착성의 차이를 보였다. 전자의 경우는 비교적 우수한 밀착성을 나타내어 좋은 대조를 보여주었다. 반면에 후자의 경우 표면의 밀착성은 매우 불량하여, 약간의 기계적 충격이나 scratch test시 쉽게 박리되는 경향을 보였다. 이러한 밀착력의 차이는 박막 형성 과정중 etching과정에서의 초기 시료의 표면 조도의 차이와 그 변화로서 설명할 수 있을 것으로 생각된다. 표면 조도가 서로 다른 두 종류의 시편을 Roughness tester와 주사전자현미경을 이용하여 각 시편에 대한 표면 조도를 관찰한 결과, etching 전, 후 그리고 질화 박막 형성후에 뚜렷한 조도의 차이를 보여주고 있는데, 이를 그림 2~4에 나타내었다.

Roughness test의 결과중 etching 전, 후에 대하여는 보다 명확한 비교를 위하여 α 의 진폭과 주기의 대표적 값을 취하여 (표 2) 그 개략적인 모양을 그림 2에 나타내었다. etching 후, 표면 조도의 변화에서 두가지의 흥미있는 결과가 관찰되었다. 첫째, 20분의 etching 후에도 두 시편 모두 etching전의 조대한 α 의 진폭과 주기가 대체적으로 유지되었다. 두번째는 하나의 조대한 α 안에는 두 시편 모두 미세한 α 들이 형성되었고 #1200

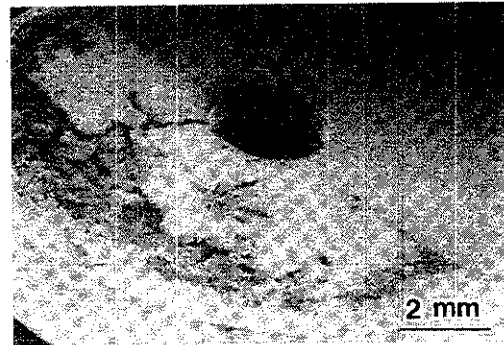


Fig 3. Photograph of nitrided specimen with dual surface roughness ; polished (left side) and #1200 ground (right side).

사포로 연마된 시편의 경우에는 더욱 미세한 요철이 형성되었음을 알 수 있었다. 두 경우의 시편 모두 동일한 세척 및 전처리 과정을 거쳤고, 동일한 조건에서 etching되었음을 고려하면 위에서 언급한 뚜렷한 박막과 소지와의 밀착성의 차이는 형성되는 요철이 더욱 미세할수록 그 위에 형성되는 박막과의 기계적인 결합력(mechanical lock-up force)¹²⁾이 더욱 증대되었기 때문일 것으로 추정된다. 이러한 해석을 확인하기 위하여 시편 전처리시 시료 전체를 polishing한 후 #1200 사포를 이용하여 표면의 반쪽만을 연마하여 질화박막을 형성하였는데 이 경우 시편 표면의 국부적인 조도 차이를 제외한 동일한 조건에서 박막을 형성시키게 되며 그 결과 시편의 반쪽 부분(polishing 한 부분)만이 불량한 밀착성을 보여주었다. (그림 3)

다음에 고찰해야할 중요한 사실은 초기의 표면 조도가 다를 경우 어떠한 과정에 의하여 etching후 (그림 4)와 질화 박막 형성후 (그림 5)의 표면 조도가 차이가 나는가 하는 것일 것이다. 일반적으로 etching이나 whisker등으로 구별되는 rough한

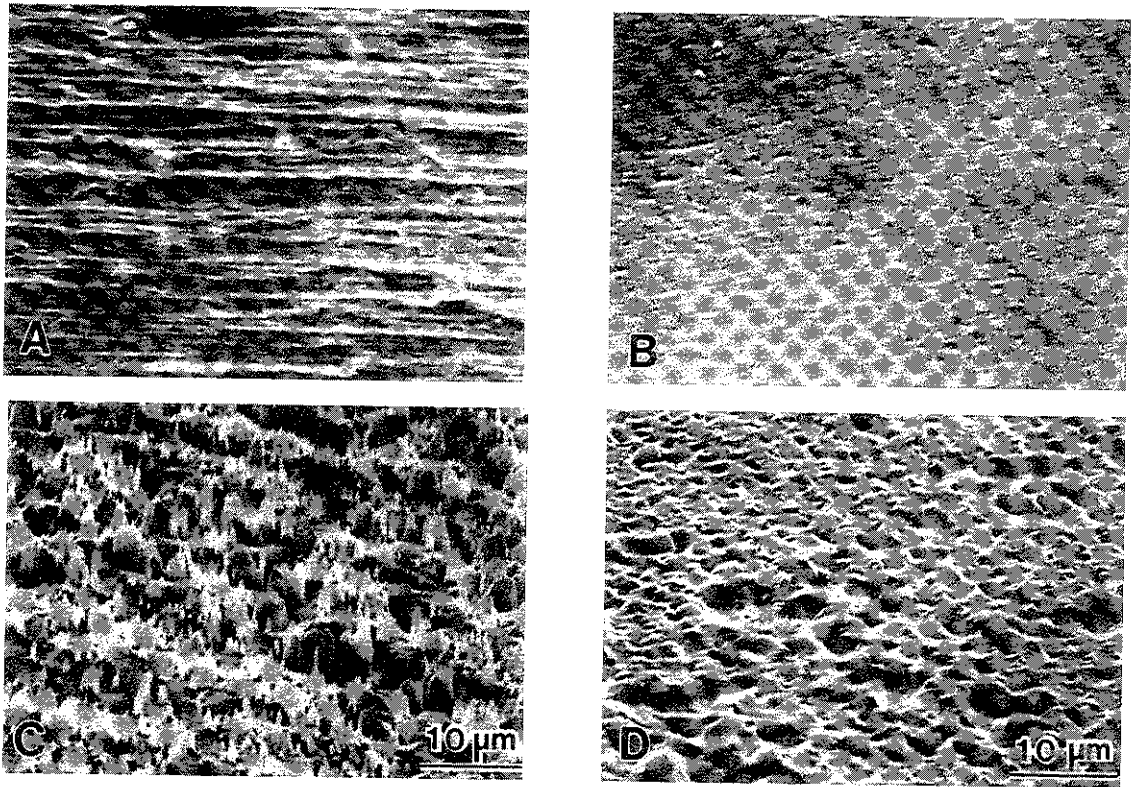


Fig 4. SEM micrographs of specimens before -and after-etching A) before etching (#1200 ground) (B) before etching (polished) (C) after 20min etching (#1200 ground) (D) after 20min etching (polished).

凹凸조직을 나타내는 것이 보통이다. 이러한 요철의 형성 원인은 본 연구에서와 같은 순수한 알루미늄의 etching의 경우 동일한 시편의 표면에서도 국부적으로 sputtering yield의 차이가 발생하기 때문인 것으로 알려져 있다.^{13,14)} 凹凸의 top과 bottom에 입사되는 이온의 입사각은 경사면에 입사되는 입사각과 차이가 나게되며 etching의 원자적 거동상 입사각이 90°인 경우보다는 60~80°인 경우가 그 yield가 크며 이론적으로 입사각이 90°인 경우는 etching이 일어나지 않는다. 따라서 비교적 편평하게 생각되는 표면도 미세한 凹凸이 존재하는 경우 (본 실험의 polishing한 시편의 경우)에도 시간이 경과할 수록 그 경사면 중 yield가 가장 큰면의 etching 속도가 다른면보다 빠르게 되어 cone이나 whisker같은 凹凸 형상이 더욱 발달하게 된다. 또 이 경우 cone이나 Whisker들의 cone angle은 시간이 지날 수록 거의 유사하게 된 것인데 그림 3에서는 이와 같은 이론적 예상을 잘 확인시켜 주고 있다. 시간의 경과에 비례하는 凹凸구조의 발달로 미루어 볼때 #1200사포로 연마한 시편의 경우, 표면

에 아주 미세한 요철의 발달을 볼 수 있는 이유는 초기의 凹凸상태가 polishing된 경우보다 비교적 잘 발달되었기 때문인 것으로 추정된다. 더우기 본 연구에서는 etching시 시편에 bias를 걸어주어서 입사되는 이온의 flux를 한방향으로 유지해줌으로써 凹凸구조에 의한 shadowing효과도 복합적으로 작용하여 localized etching을 촉진하였다고 생각된다.¹³⁾ 이와같은 etching시의 凹凸조직 형성기동으로 볼때 장시간 etching하였을 경우에는 연마처리된 시편과 polishing된 시편의 경우 모두 거의 동일한 표면 조직을 갖게될 것으로 추정된다. 그러나 본 연구에서의 최종 목표인 질화막 형성의 전처리 단계로서의 ion bombardment etching은 20분으로 충분한 것으로 추정되므로 그 이상의 etching은 행하지 않았다.

그림 5에는 그림 4의 (C), (D)에 나타난 것과 같은 etching된 표면 조직위에 형성된 질화층의 구조를 나타낸 것이다. 이 결과를 종합할 때 두가지의 현저한 박막 형성상의 특징을 볼 수 있다. #1200사포로 연마하였던 시편의 경우 90분까지의 질화층의

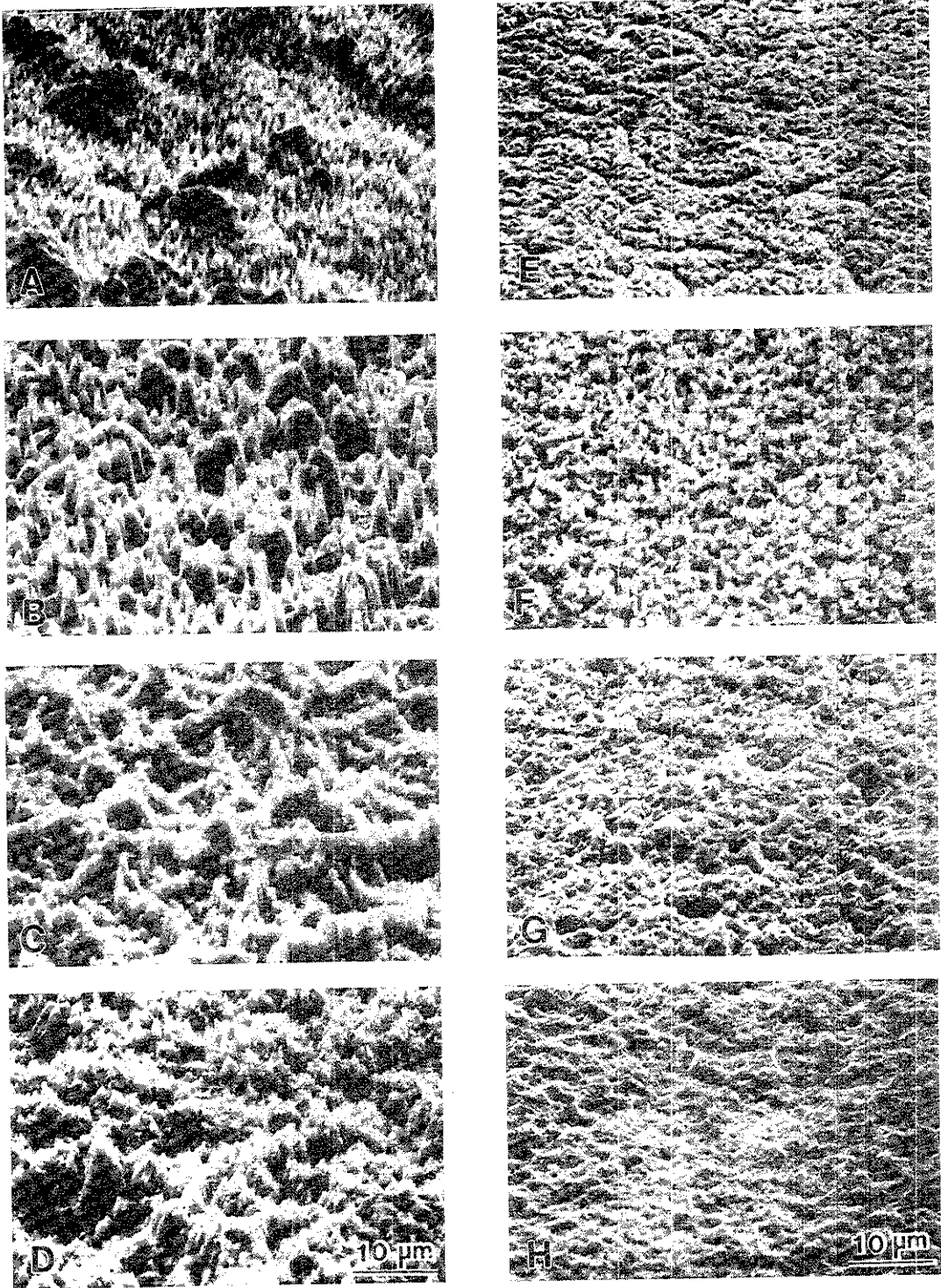


Fig 5. SEM micrographs of specimens after 30, 60, 90, 120 min nitriding respectively; (A), (B), (C), (D): #1200 ground. (E), (F), (G), (H): polished.

구조는 sputter deposition의 특징인 columnar의 조직을 보여주고 있으며 개개의 columnar를 뚜렷이 구별할 수 있는 것이 그 조직 발달의 특징인 반면에 polishing 처리되었던 시편은 columnar 크기가 미세하고 서로 가까이 인접하여 구별하기가 어려우며 곧 서로 응집(agglomeration)되기 시작하는 양상을 보여주고 있다. Thornton³⁾의 이론에 의하면 reactive gas의 존재하에서 형성되는 박막의 구조는 대략 Zone 1, Zone T, Zone 2, Zone 3의 네가지로 구별되는데 본 연구의 조직은 Zone 1의 구조에 가까운 조직을 보여 주고 있다. (그림 5, 6). 질화알루미늄의 응점은 2200°C 부근의 고온이므로 알루미늄 substrate위에 형성시킨 박막은 그 응점에 비하여 상당히 낮은 온도에서 형성되었다고 볼 수 있으므로 본 연구의 결과는 Thornton의 model과 잘 일치한다. 따라서 이 경우 columnar 조직 형성의 원인은 표면에서 흡착된 물질의 확산이 급격히 제한된 상태에서의 표면凹凸에 의한 shadowing효과에 의한 것으로 생각된다. Columnar 조직의 형성은 BLA(Ballistic Limited Aggregation) model⁵⁾등으로 비교적 잘 설명되어 왔으나 이 model은 수학적 계산상의 제약으로 $10^1 \sim 10^3$ Å 정도의 아주 얇은 박막의 형성 거동만을 비교적 정확히 설명할 수 있었다. 최근에 Balesetal¹⁵⁾은 좀더 거시적인 geometrical shadowing효과를 이용하여 좀더 두꺼운 막에서의 columnar 조직 형성에 대한 Thornton의 SZM(Structure Zone Model)을 설명하였다. 이 model에 근거하면 박막의 columnar 조직은凹凸과 마루에 도달할 수 있는 이온 flux에 차이를 형성하는 일종의 shadowing mask의 역할을 하여 표면 확산이 제한될 경우 시간이 경과할 수록 columnar의 성장은 촉진되며 그 성장 속도는 초기 시료 표면의凹凸의 정도(진폭, 주기 등)의 함수이다. 따라서 etching후의凹凸의 정도가 심한 #1200 사포로 처리된 시편의 경우, 그림(A)~(D)와 같이 columnar조직의 발달이 보다 현저한 것으로 생각된다.

또 한가지의 질화박막 형성의 특징은 2시간 이후의 박막 표면 조직은 두 종류시편의 경우 유사하다는 것이다. Bales의 model에 의하면 columnar들이 성장하다가 서로 만날때에는 advancing wave의 경우에서처럼 Huygen's principle에 의하여 서로 중첩, 간섭되어 응집이 일어난다고 하였다.^{9,15)} 이러한 관점에서 보면 polishing처리된 경우는 shadowing효과가 상대적으로 작으므로 columnar가 그리 발달하지 못하여 이웃한 columnar의 응집이 단시간의 질화과정에서도 쉽게 일어난다고 생각된다. (그림(E)(H)). 반면에

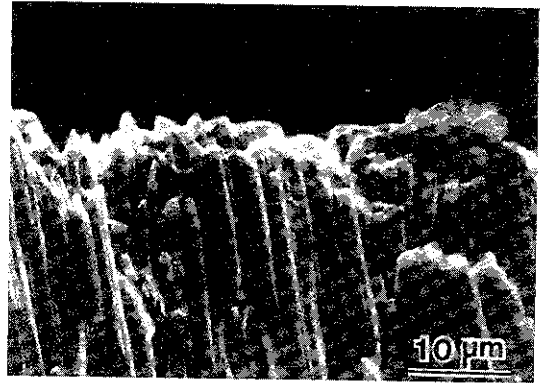


Fig. 6. The cross-sectional view of nitrided layer. (after 2hrs. nitriding)

#1200사포로 연마된 시편의 경우는 개개의 columnar가 비교적 장시간 동안 발달하다가 2시간 이후에서는 polishing 처리된 시편과 유사한 응집 조직을 갖게되는 것을 관찰할 수 있었다. 더우기 그림 6의 질화층의 단면을 주사전자현미경으로 관찰한 사진에서는 그림 5의 (D)의 표면에서는 구별할 수 없는 개개의 columnar조직을 표면이하에서 관찰할 수 있어서 이와 같은 추정을 뒷받침 해줄 수 있다고 생각된다. 한 가지 덧붙일 중요한 사실은 본 실험에서는 일반적인 ECR source에 biasing을 적용함으로써 IDA(Ion Assisted Deposition)에서와 유사한 ion bombardment 효과를 동시에 주었다는 것이다. 이 효과는 표면 확산이 제한될 경우에서도 흡착 물질의 유동도나 columnar의 응집에 영향을 주어 보다 dense한 박막의 형성에 기여했을 것으로 생각된다.¹⁶⁾

4. 결 론

알루미늄 질화의 전처리인 etching후 표면 조직은 etching전의 표면의 연마 상태와 밀접한 조직을 가지게 되며 etching전의 표면 조도가 거칠수록 미세하고 조밀한 cone, whisker 형태의 조직을 가지된다. 이러한 etching후 표면 조직은 다음 단계인 질화 박막의 조직에 커다란 영향을 주게 되어 거칠은 표면일수록 뚜렷하고 큰 columnar조직을 발달시키게 된다. 그러나 장시간의 박막 형성은 최종적인 응집적 구조를 보인다. 박막의 밀착성에서 볼 때 표면이 거칠게 연마된 경우 etching된 표면 조직을 더욱 거칠게 만들므로 박막과 기계적으로 더욱 강하게 결합할 수 있게 됨을 알 수 있었다.

5. 감사의 글

본 연구는 1989년도 문교부 신소재 분야 학술 연구 조성비의 지원에 의하여 수행되었으며 이에 깊이 감사드립니다.

6. 참고문헌

1. M. J. Rand, J. Vac. Sci. Technol., 16 (2), Mar./Apr. (1979) 420
2. B. A. Movchan and A. V. Demchishin, Phys. Met. Metallogr. 28, (1969) 83
3. J. A. Thornton, Ann. Demchishin, Phys. Met. Sci. 7, (1977) 239
4. S. Lichter and J. Chen, Phys. Rev. Lett. B39,(1986) 1396
5. P. Meakin, P. Ramanlal, L. M. Sander, and R. C. Ball, Phys. Rev. A34, (1986)5 091
6. A. Mazor, D.J. Srolovitz, P.S. Hagan, and B. G. Bukiet, Phys. Rev. Lett. 60, (1988) 424
7. G. S. Bales, A. C. Redfield, and A. Zangwill, Phys. Rev. Lett. 62, (1989) 776
8. R. P. U. Karunasiri, R. Bruinsma, and J. Rudnick, Phys. Rev. Lett. 62, (1989) 788
9. C. Tang, S. Alexander, and R. Bruinsma, Phys. Rev. Lett. 64, (1990) 772
10. M. B. Bever ed., Encyclopedia of Materials Science and Engineering Vol. 4, Pergamon Press, Oxford, UK., (1986) 3206
11. H. Tackikawa, H. Fujita, M. Nakamura, and T. Arai, 金屬表面技術, Vol. 39, No. 7, (1988) 41
12. P. Bai, J. f. McDonald and T. M. Lu, J. Mater. Res., Vol. 6, No. 2, (1991) 289
13. Bruce A. Banks, Handbook of Ion Beam Processing Technology, Ed. Jerome J. Cuome, Stephen M. Rössnagel and Harold R. Kaufman, Noyes Publications, (1989) 338
14. R. Kelly, Ion Bombardment Modification of Surfaces : Fundamentals and Applications. Ed O. Auciello and R. Kelly, Elsevier. Amsterdam, (1989) 79
15. G.S. Bales and A. Zangwill, J. Vac. Sci. Technol. A9(1), Jan/Feb (1991) 145
16. W. D. Mutall. 37, (1983) 279