

## RF Magnetron Sputtering 법으로 제조된 AlN 박막에 관한 연구

남창길 · 최승우 · 천희곤 · 조동율

울산대학교 재료공학과  
(1996년 4월 25일 접수)

### A study on the AlN thin films fabricated by RF magnetron sputtering

C. K. Nam, S. W. Choi, H. G. Chun and T. Y. Cho

Department of Materials Science and Engineering, University of Ulsan  
(Received April 25, 1996)

**요 약** - 반응성 RF 스퍼터링 장치에 반응성 질소와 작업가스 아르곤을 동시에 주입하면서 Al을 스퍼터링하여 AlN 박막을 형성하였다. polycarbonate 기판이나 이 디스크 표면 위의 micron 크기의 pregroove 형태에 손상이 일어나지 않을 정도의 저온을 유지키 위하여 플라즈마(plasma) 자체 온도(100°C이하)로 가열하면서 silicon과 glass 기판 위에 AlN 박막을 증착시켰다. 여러 증착변수 변화에 따른 박막의 결정성, 단면형상 및 굴절율의 변화 등을 분석하였다.

**Abstract** - AlN thin films were deposited on silicon and glass substrates by sputtering Al target and introducing mixed gases of argon and nitrogen into reactive RF magnetron sputter. The substrate was not heated to protect the PC (polycarbonate) substrate and the micro-sized pregroove morphology on the surface of PC substrate. But its temperature was around 100°C due to the self-heating by plasma. The crystallinity, cross-section morphology and refractive index were characterized by changing various deposition parameters.

## 1. 서 론

질화 알루미늄은 알루미늄과 질소원자가 공유결합을 한 육방정계 Wurtzite의 결정구조를 지닌 비금속 질화물로서, 매우 높은 열전도도, 낮은 열팽창계수, 적절한 굴절률, 높은 광학적 투광성, 매우 큰 전기저항, 적당한 유전특성과 기계적 강도, 우수한 내식성 등의 특성을 가지므로 반도체 소자의 기판, 절연재료, 유전재료, 광전소자 등으로의 응용이 기대되고 있다[1].

따라서 이러한 특성을 이용한 소자의 제조 및 물성에 관한 연구가 많이 진행되어오고 있다. 특히 비정질 희토류-천이금속계 합금박막이 개발된 이래로 Tb-Fe-Co계를 이용한 광자기 디스크가 실용화되었지만, 희토류 원소의 강한 산화성으로 인해 산화방지와 Kerr효과의 광

학적 증대를 위한 보호막이 필수적으로 요구되었다[2].

금속, 고분자 그리고 세라믹과 같은 여러 종류의 박막이 광자기 기록매체의 보호막으로서 쉽게 증착시킬 수 있다. 금속은 높은 열전도도, 큰 광흡수 계수, 높은 반사도 등의 단점을 가지고 있고, 고분자는 낮은 열전도도를 가지고 있지만, 고온에서 낮은 기계적 성질을 가진 단점이 있으며, 산소와 수증기의 장벽 역할을 하지 못한다. 그러나 세라믹은 안정하고 높은 열전도도, 비반응성 표면의 장점을 가지고 있다. 그 중 AlN은 SiO<sub>2</sub>, ZnO, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 등의 세라믹보다도 높은 굴절율과 보호막내의 oxygen이 자성 박막내로 확산하지 않기 때문에 광자기 기록매체의 보호막으로서 특히 관심을 모으고 있다[3].

광자기 매체의 보호막으로 응용하기 위해서는 polycarbonate기판이나 디스크 표면 위의 마이크론 크기의

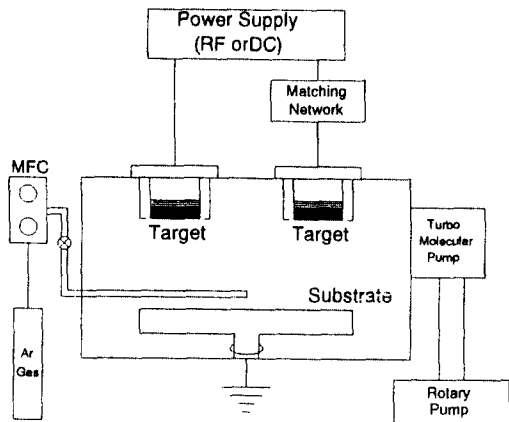


Fig. 1. Schematic diagram of sputtering system.

pregroove 형태에 손상이 일어나지 않도록 낮은 기판 온도에서 좋은 광학적 성질과 안정한 표면 산화 억제력을 가지는 AlN 박막의 제조기술이 확립되어야 한다.

따라서 본 연구에서는 RF 마그네트론 스퍼터링을 이용하여 아르곤과 질소가스를 동시에 주입시키면서 AlN 박막을 증착시켜 여러 증착변수 (스퍼터링 압력, 질소농도, RF 전력)에 따른 박막의 결정성, 단면형상 및 굴절율의 변화를 연구하므로써, 우수한 광학적 특성과 산화억제를 위한 미세조직을 가진 AlN 박막을 제조할 수 있도록 조건을 확립하는 데 있다.

## 2. 실험 방법

본 실험에 사용된 반응성 RF/DC magnetron sputtering 장비의 개략도를 Fig. 1에 나타내었다.

본 실험에 사용된 기판은 p-type (100) Silicon과 cover glass이며, 작업가스로는 고순도 (99.999%)의 아르곤과 반응가스로는 질소가스 (99.999%)를 사용하였다.

Turbo molecular pump를 사용하여 진공배기하면서 챔버내에 있는 수분과 같이 약한 결합을 하고 있는 불순물을 제거하기 위해 챔버 wall을 heating band로 150°C까지 가열을 하였다.

그 후 타겟 표면에 형성된 불순물과 초기의 불안정한 상태의 플라즈마를 안정시키기 위해 타겟 반대편에 기판을 회전시켜 놓고 질소와 아르곤분위기에서 각각 30분씩 pre-sputtering 하였으며, 그 후에 AlN 박막을 증착하였다.

증착시 기판은 외부에서 가열을 해주지 않으며 플라스

Table 1. Sputtering deposition condition

Target	Aluminum (99.999%, 3inch)
Substrate	p-type (100) Si cover glass
Initial pressure (Torr)	$< 9 \times 10^{-7}$
RF Power (W)	150~400
Sputtering pressure (mTorr)	3~12
N <sub>2</sub> concentration (%)	15~17
Ar flow rate (sccm)	20~50
Distance between target and substrate (cm)	6
Substrate temperature (°C)	$< 100$

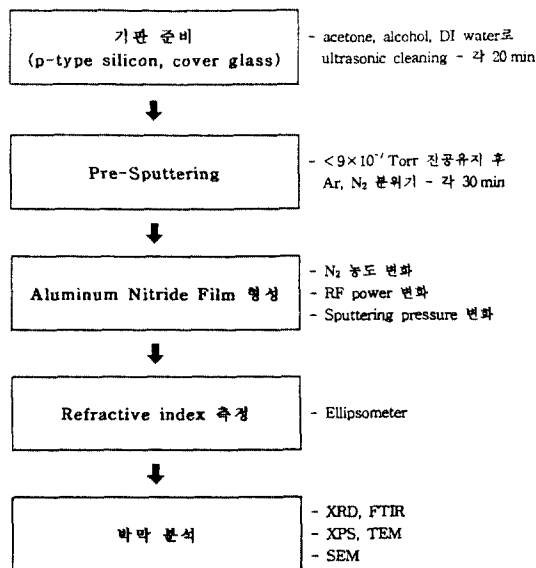


Fig. 2. Flow chart of Experiment.

마에 의한 자연적인 기판온도 상승 ( $< 100^\circ\text{C}$ )만 있었다.

자세한 증착조건을 Table 1에 나타내었으며, 전체 실험의 공정도는 Fig. 2에 나타낸 것과 같다.

## 3. 실험결과 및 고찰

### 3.1 RF 전력의 영향

Fig. 3은 AlN 박막의 결정성과 RF 전력사이의 관계를 조사하기 위해서 스퍼터링 압력을 3 mTorr로, 질소농도를 50%로 고정시키고 RF 전력을 변화시키면서 cover glass위에 증착시킨 박막의 X-ray 회절 결과를 보여준다.

RF 전력이 증가할수록 (10 $\bar{1}$ 1)과 (10 $\bar{1}$ 2)면의 피크가 감소하면서 (0002)면의 우선 방향성을 가지고 박막이 성장함을 확인할 수가 있다.

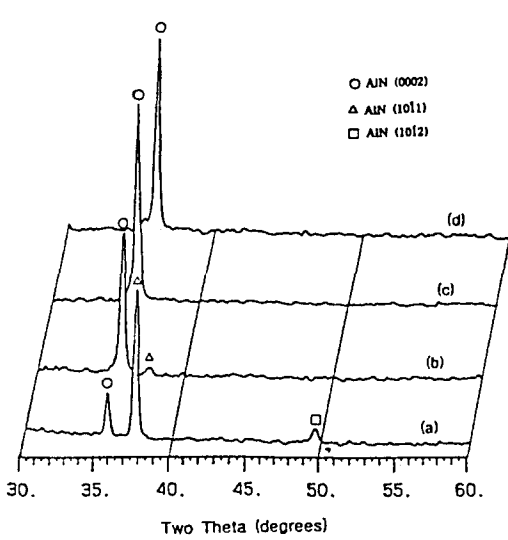


Fig. 3. X-ray diffraction pattern of AlN films deposited at various RF powers. (a) 150 W (b) 200 W (c) 300 W (d) 400 W (working pressure : 3 mTorr,  $N_2/(N_2+Ar)$  ratio : 50%).

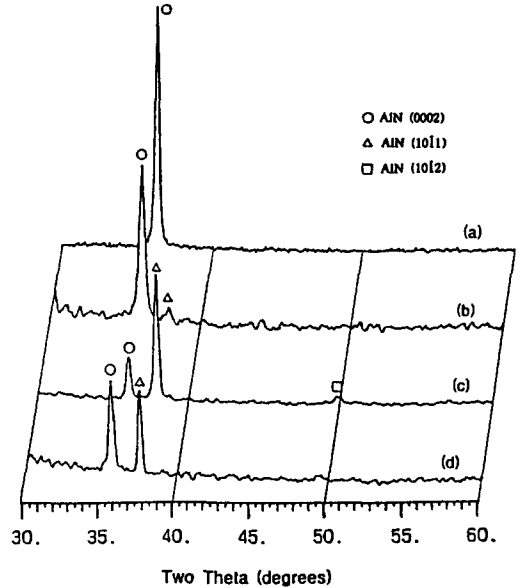


Fig. 5. X-ray diffraction pattern of AlN films deposited at various working pressures (a) 3 mTorr (b) 4 mTorr (c) 6.9 mTorr (d) 12 mTorr (RF power : 300 W,  $N_2/(N_2+Ar)$  ratio : 50%).

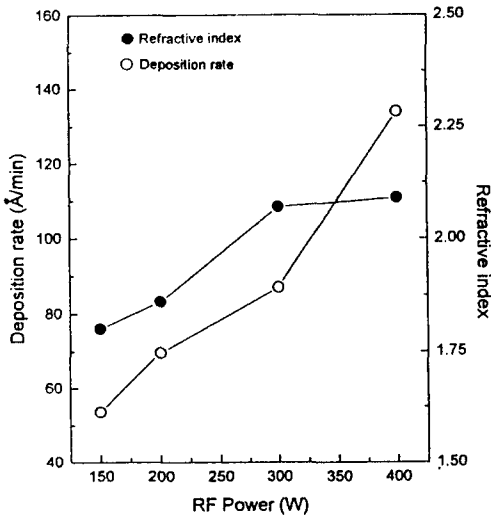


Fig. 4. Variation of deposition rate and refractive index on RF power at 632.8 nm (working pressure : 3 mTorr,  $N_2/(N_2+Ar)$  ratio : 50%).

이것은 박막을 결정화하기 위한 에너지는 스퍼터된 입자 자체의 운동에너지이므로 RF 전력이 증가하면 이온화된 입자들의 평균 운동에너지가 증가되어 높은 에너지를 가지고 기판에 충돌하게 되므로서 미세조직 내에 기공이 감소된 치밀한 박막을 얻을 수 있기 때문이다.

본 실험에서는 RF 전력이 증가할수록 (0002)면의 우선방향성을 가지고 치밀한 박막이 형성되므로 굴절율이 증가하는 것을 관찰할 수 있었다(Fig. 4).

### 3.2 스퍼터링 가스 압력의 영향

Fig. 5는 RF 전력은 300 W, 질소농도는 50%의 조건에서 cover glass위에 성장시킨 박막의 스퍼터링 가스 압력에 따른 X-ray 회절 결과이다.

압력이 3, 4, 6.9, 12 mTorr로 증가함에 따라 (1011), (1012)면의 피크가 증가하고 (0002)면의 피크가 감소하는 경향을 뚜렷이 볼 수 있다.

그러나, 3 mTorr에서는 (0002)면의 피크만 존재하므로 강한 우선 방향성을 가짐을 확인할 수가 있다.

Fig. 6은 스퍼터링 가스 압력 증가에 따른 박막의 단면 형상을 주사전자현미경을 사용하여 관찰한 결과를 보여주고 있다.

스퍼터링 압력이 낮아질수록 플라즈마내의 입자들의 평균자유행로가 급속히 증가하게 되고 입자들의 산란이 감소하게 되므로, 플라즈마로부터 박막으로의 운동에너지 전달이 증가되므로서 에너지적으로 안정한 자리로 입자들의 이동이 증가하므로 주상형상의 미세하고 치밀

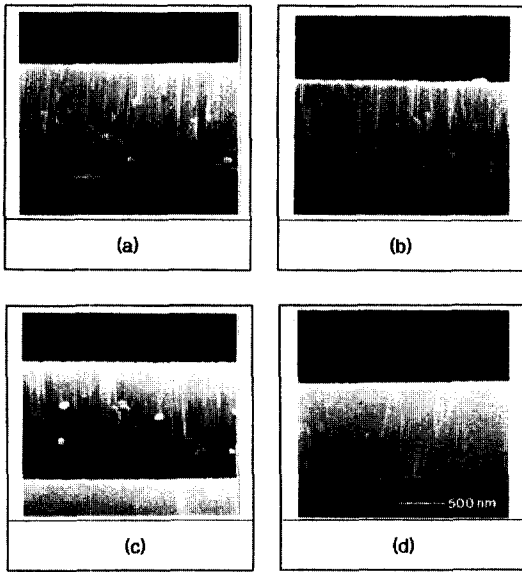


Fig. 6. SEM micrographs of cross section morphology AlN films deposited at (a) 3 mTorr (b) 4 mTorr (c) 6.9 mTorr (d) 12 mTorr.

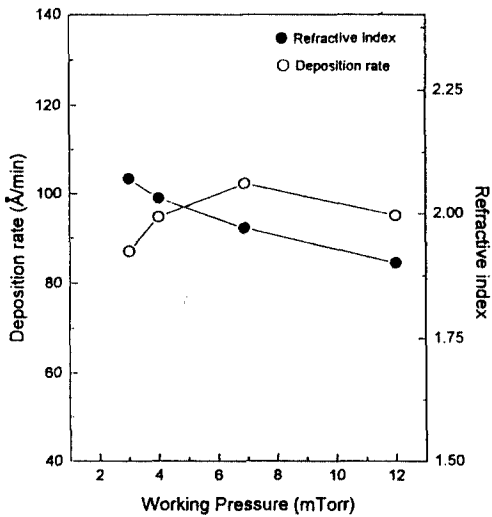


Fig. 7. Variation of deposition rate and refractive index on working pressures at 632.8 nm (RF power : 300 W,  $N_2/(N_2+Ar)$  ratio : 50%).

한 박막이 성장함을 관찰할 수 있다.

스퍼터링 압력에 따른 굴절율의 변화를 Fig. 7에 나타내었다.

본 실험에서는 스퍼터링 압력이 낮아질수록 2.07까지

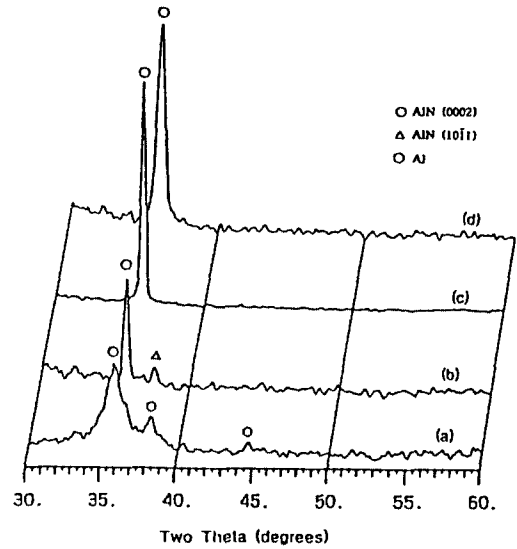


Fig. 8. X-ray diffraction pattern of AlN films deposited at various  $N_2/(N_2+Ar)$  ratio (a) 15% (b) 25% (c) 50% (d) 70% (RF power : 300 W, total flow rate : 40 sccm).

굴절율이 증가하는 경향을 보였다. 이는 주사전자 현미경에 의한 결과와 같이 박막 내의 기공을 채워주고 보다 미세하고 치밀한 박막을 형성하였기 때문이다.

그러나, 높은 압력에서는 입자들이 상호충돌에 의해 낮은 운동에너지를 가지고 박막 표면에 도달하므로 입자들의 이동도가 낮아지게 되고, shadowing 효과가 일어나기 때문에 하나의 결정립내에도 많은 기공이 존재하게 될 것으로 예측된다.

### 3.3 질소농도의 영향

Fig. 8은 RF 전력이 300 W, 스퍼터링 압력은 3 mTorr의 조건에서 질소 농도를 15, 25, 50, 70%로 변화시키면서 제조한 박막의 X-ray 회절 결과이다.

이때 질소농도는 총 가스 유량을 40 sccm으로 고정된 상태에서 아르곤과 질소가스의 유량을 변화시킨 것이다. C. R. Aita[4]에 의하면 질소농도를 0~100%까지 변화시키면 multi-orientation Al, 비정질 구조, c축 방향성 AlN으로 변화된다고 보고했다.

질소농도 15%에서 증착된 박막은 비정질상과 결정상의 AlN과 Al피크들이 혼재된 Cermet 필름이 형성되는 것을 알 수 있다.

이와 같이 낮은 질소농도에서는 질소농도에 따라 박막의 조성과 특성이 매우 민감하게 변화한다고 보고되

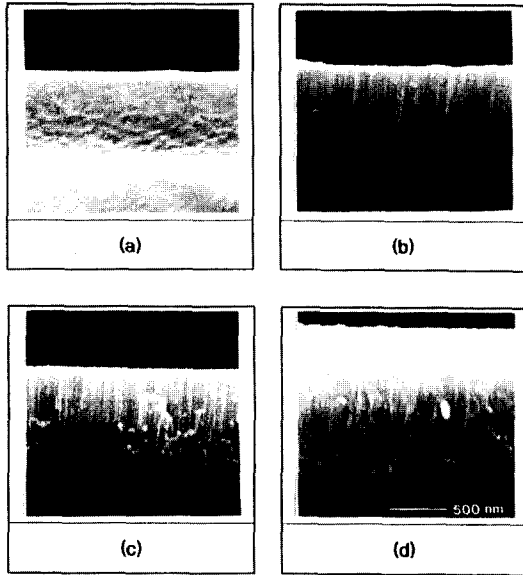


Fig. 9. SEM micrographs of cross section morphology AlN films deposited at  $N_2/(N_2+Ar)$  ratio (a) 15% (b) 25% (c) 50% (d) 70%

어 있다[5, 6].

질소농도가 증가함에 따라 (10 $\bar{1}1$ )면의 피크가 감소하면서 (0002)면의 우선방향성을 가지고 박막이 형성되는 것을 알 수 있다.

그러나 70% 질소농도에서는 (0002)면의 피크의 폭이 50% 농도에서보다 약간 넓게 관찰되었다. 이처럼 (0002) 피크의 폭이 넓어진 것은 박막의 결정립내의 격자결합과 관련된 응력과 결정립 경계구조와 관련된 응력에 의해서 생겨난 작은 결정립과 비균질 변형에 의한 것으로 보고되어 있다[6].

Fig. 9는 질소농도 변화에 따른 박막의 단면형상을 주사전자현미경으로 관찰한 결과를 보여준다.

단면사진에서 보듯이 15%의 질소농도에서는 주상조직이 나타나지 않았으나, 질소농도가 증가하면서 주상의 직경이 감소하는 것을 관찰할 수 있다.

이는 스퍼터링 압력의 감소에 의한 결과와 거의 유사하다는 것을 알 수 있다.

Fig. 10은 질소농도의 변화에 따른 증착속도와 굴절율 변화를 나타낸다. 질소농도가 증가하면서 굴절율은 2.07까지 증가하다가 2.05로 감소하는데, 그 원인은 N과  $N_2$ 는 Ar보다 가벼우므로 Ar과 질소분위기에서 알루미늄 타겟에서 튀어나오는 입자는 Ar원자 (M; 39.948)

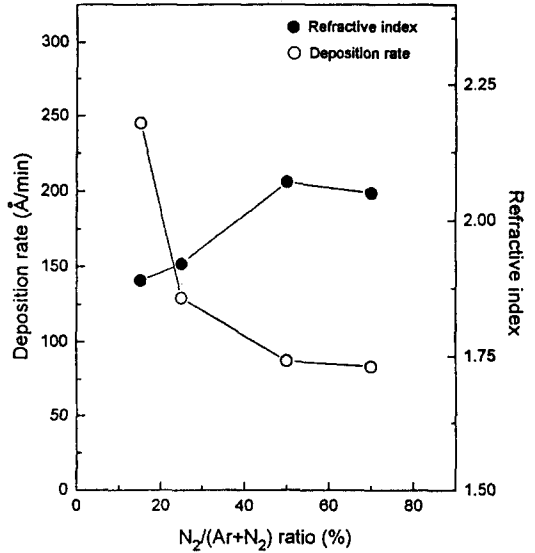


Fig. 10. Variation of deposition rate and refractive index on  $N_2/(N_2+Ar)$  ratio at 632.8 nm (RF power : 300 W, working pressure : 3 mTorr).

들 보다 질소원자 (M; 14)들이 더 많을 것이다. 그러므로 질소농도가 증가하면 플라즈마로부터 박막으로 운동 에너지를 전달시키는 입자인  $N_2^+$ 이온과 중성화된 질소 원자들이 증가되므로 기공이 적고 치밀한 조직이 형성 되지만 박막 자체내의 응력이 증가하기 때문에 굴절율이 감소되는 것으로 추측된다.

그러나 15%의 질소농도에서는 AlN와 Al이 혼재된 상태이므로 굴절율으로서 의미가 거의 없는 값이다.

### 3.4 AlN박막의 화학적 상태분석

Fig. 11은 Silicon 위에 증착된 AlN박막을 Si기판의 투과도값을 빼줌으로써 FTIR의 투과 모드로 얻은 스펙트럼을 보여준다. 압력변화에 따라 피크의 위치는 변하지 않았으며 스펙트럼모양의 변화는 두께 차이로 인한 multireflection의 영향이다. 파수 (wave number) 가 거의 680  $cm^{-1}$ 에서 주 피크가, 450  $cm^{-1}$ 와 1400  $cm^{-1}$ 근처에서는 작은 피크가 나타났다.

680  $cm^{-1}$ 피크는 다결정 AlN박막내 Al-N stretching vibration에 의한 것이며, 450  $cm^{-1}$ 피크는 Al-O 결합, 1400  $cm^{-1}$ 피크는 C-N 결합에 의한 것이다.

bulk시편[7]과 다른 연구자들에 의해서 제조된 AlN박막에 대한 주 흡수밴드는 파수가 673~700  $cm^{-1}$ 에서 스펙트럼이 나타난다고 보고되었다[8].

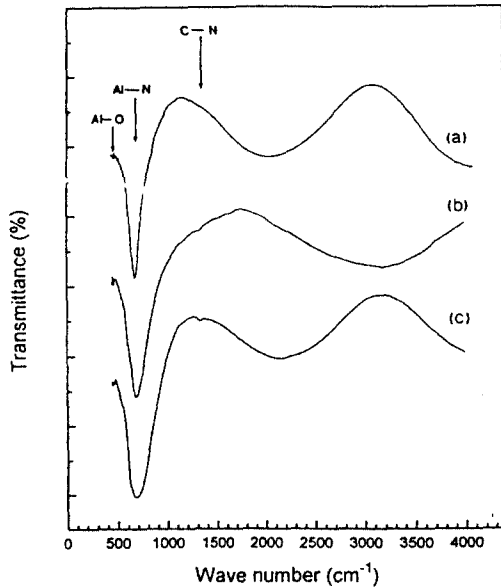


Fig. 11. Infrared spectra of AlN thin films deposited at working pressures (a) 3 mTorr (b) 6.9 mTorr (c) 12 mTorr.

그러나 스퍼터링 압력에 따라 피크들의 폭이 차이가 난다.

일반적으로 흡수피크 (absorption peak)의 폭은 다른 결합 배열의 통계적 분포를 나타내며 피크의 폭이 좁을 수록 박막이 구조적으로 잘 배열되어 있다는 것을 뜻한다. 그러므로 피크의 폭이 좁으면 우선방향성이 좋은 박막임을 알 수가 있다. 압력에 따른 FTIR 피크의 변화는 X-ray 분석결과인 AlN박막의 우선방향성과 동일한 결과를 나타내었다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 RF 마그네트론 스퍼터링 법으로 광자기 기록 매체의 보호막으로 사용되는 AlN 박막을 제조하였다.

AlN 박막 제조를 위한 증착변수에 따른 굴절을 변화를 조사해 본 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. RF 전력이 증가함에 따라 AlN박막은 (0002)면의 우선방향성을 가지고 굴절율이 증가하다가 2.09에서 최대가 됨을 알 수 있었다. 이는 이온화된 입자들의 평균 운동에너지가 증가하여 박막 표면에 흡착된 입자들의 이동

도가 증가되어 안정한 자리로 입자들의 이동이 증가하므로 미세하고 치밀한 박막을 얻을 수 있기 때문이다.

2. 스퍼터링 압력이 감소함에 따라 (0002)면의 우선방향성을 가진 박막은 굴절율이 2.07까지 증가하였는데 이는 평균자유행로의 증가에 따라 평균운동에너지가 증가하므로 박막내의 기공이 크게 감소된 치밀한 박막이 얻어지기 때문인 것으로 사료된다.

3. 15%의 질소농도에서는 비정질과 결정질성의 AlN와 Al이 혼재된 박막이 형성되다가 질소농도가 더욱 증가하면 (0002)의 우선방향성을 가진 AlN박막이 형성된다. 그리고, 굴절율은 질소농도에 따라 증가하다가, 70% 이상의 질소농도에서는 2.05로 약간 감소하는 경향을 보였다. 이는 박막내의 응력에 의한 것으로 추정된다.

4. FTIR 분석결과 AlN외에 미량의 Al-O와 C-N이 검출되었다.

#### 감사의 글

본 연구는 한국전자통신연구소의 “차세대 반도체 선행 기초기술 연구” 사업과 생산기술연구원 생산기반기술센터의 “광자기 박막 제조기술 개발” 과제의 지원으로 수행하였으며 이에 감사드립니다.

#### 참고문헌

1. S. Strite and H. Morkoc, *J. Vac. Sci. Technol.*, **B** 10(4), 1237 (1992).
2. T. K. Hatwar, S. C. Shin and D. G. Stinson, *IEEE. trans. magn.*, Vol. Mag-22, No. 5, 945 (1986).
3. Z. Y. Lee, X. S. Miao, X. J. Liu, G. Q. Lin, D. F. Wan and Y. S. Hu, *J. Appl. Phys.*, Vol. 67, No. 9, 5340 (1990).
4. C. R. Aita, *J. Appl. Phys.*, Vol. 53, No. 3, 1807 (1982).
5. J. R. Siettmann and C. R. Aita, *J. Vac. Sci. Technol.*, pp. 1807-1808 (1982).
6. C. R. Aita and C. J. Gawlak, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A1**(2), 403 (1983).
7. R. A. Nyquist and R. O. Kagel, *Infrared Spectra of Inorganic Compounds*, Academic Press, 133 (1971).
8. L. Xinjiao, X. Zechuan, H. Ziydou and C. Huathe, *Thin Solid Films*, 139, pp. 261-274 (1986).