

실리콘 기판위에 플라즈마 분자선 에피택시를 이용하여 성장된 질화알루미늄 박막의 특성분석

Characterization of AlN Thin Films Grown by Plasma Assisted Molecular Beam Epitaxy on Si Substrate

홍성의*, 한기평*, 백문철*, 조경익*, 윤순길**

(Sung-ui Hong*, Gee-pyeong Han*, Mun-cheol Paek*, Kyung-ik Cho*, Soon-gil Yoon**)

Abstract

Growth characteristics and microstructure of AlN thin films grown by plasma assisted molecular beam epitaxy on Si substrates have been investigated. Growing temperature and substrate orientation were chosen as major variables of the experiment. Reflection high energy electron diffraction (RHEED), X-ray diffraction (XRD), atomic force microscopy (AFM) and transmission electron microscopy /diffraction (TEM/TED) techniques were employed to characterize the microstructure of the films.

On Si(100) substrates, AlN thin films were grown along the hexagonal c-axis preferred orientation at temperature range 850-900°C. However on Si(111), the AlN films were epitaxially grown with directional coherency in AlN(0001)/Si(111), AlN(1100)/Si(110), and AlN(1120)/Si(112) at 850°C and the epitaxial coherency seemed to be slightly distorted with increasing temperature. The microstructure of AlN thin films on Si(111) substrates showed that the films include a lot of crystal defects and there exist micro-gaps among the columns.

Key Words : AlN(질화알루미늄), plasma assisted molecular beam epitaxy, thin film growth(박막성장)

1. 서론

6.2 eV의 넓은 에너지 밴드폭을 갖고 있는 III족 질화물 반도체 소재로써 AlN은 높은 항복전압과 물리적인 강도를 가지고 있어 고온 고전력 전자소자¹⁾로서 많이 연구가 되어지고 있고, 우수한 압전특성을 이용한 표면탄성과 (SAW) 필터 소자에도 연구

가^{2,3)} 되어지고 있다. 최근에는 GaN⁴⁾ 박막성장을 위한 완충층으로써 많이 적용되고 있다. 이 경우에는 400~600 °C 부근의 낮은 온도에서 2차원 성장을 유도하여 박막의 단결정층을 형성하는 기술이 소개된 바 있으며^{5,6,7)} 현재에도 이 분야에 대한 많은 연구가 진행되고 있다. 이러한 AlN 박막은 MOCVD⁸⁾, MBE⁹⁾, Sputter^{10,11)} 등의 장비를 사용하여 성장되어진다. 일반적으로 AlN박막의 성장을 위해서는 사파이어(Al₂O₃) 기판을 많이 사용해왔으며 현재까지는 가장 우수한 품질의 박막이 형성되는 것으로 알려져 있다. 이에 반하여 Si 기판을 사용한 성장기술 연구는 Si(111) 기판의 경우 육방정계구조를 갖는 AlN과의 격자불일치가 18.9 %에 이르고, 특히 Si(100) 기

* : 한국전자통신연구원 회로소자기술연구소 정보저장 소자팀 (대전광역시 유성구 가정동 161)
Tel : 042-860-6244, Fax : 042-860-5202,
E-mail : backmc@etri.re.kr)

** : 충남대학교 재료공학과

2000년 8월 29일 접수, 2000년 9월 27일 심사완료

판인 경우에는 기저면이 Cubic구조를 갖기 때문에 결정방위의 정합성이 이루어지기 어려워 실제로 양질의 박막 성장이 어렵다. 또한 IV족 원소와 III-V 화합물반도체 간의 접합문제도 해결해야 할 문제점으로 대두되고 있다. 그러나 Al_2O_3 기판에 비해 월등히 높은 가격 경쟁력과 대면적의 기판을 얻을 수 있는 점, 특히 축적된 Si 반도체 소자기술과 접목하여 각 기술의 장점을 활용할 수 있으므로 많은 연구자들의 이목을 집중시키고 있고 대부분의 AlN/Si 박막 성장 연구는 AlN와의 결정방위의 유사성 등을 고려하여 기저면이 육방정계구조를 갖는 Si(111) 기판에서 실험이 행해지고 있다.

본 실험에서는 이와 같은 배경 하에서 rf 플라즈마 분자선 에피택시 (rf PAMBE)장비를 사용하여 성장온도 및 기판의 방향성에 따라 성장된 AlN/Si 박막구조의 결정성 변화를 살펴보고자 하였다. 박막 성장을 위한 기판은 5인치 직경의 Si(100) 및 Si(111) 웨이퍼를 각각 선택하였다. 특히 성장된 AlN 박막의 미세구조와 표면구조 등에 대해 성장조건을 변수로 하여 분석하였다.

2. 실험방법

사용된 MBE는 rf 플라즈마를 원료 공급장치로 활용한 장비로서 Al의 원료로서는 기존의 용융 도가니(effusion cell)에 의한 고체원료를, 질소의 원료로는 N_2 기체의 rf 플라즈마를 이용하였다. N_2 기체는 rf 플라즈마 공급장치 내의 플라즈마 발생영역에서 분해가 되어 주 챔버(main chamber)로 유입되는데 플라즈마 공급장치는 13.56 MHz의 rf를 사용하며 600 W까지 사용이 가능하다. rf 매칭은 가변콘덴서를 사용하여 반사 파워(reflection power)를 5% 이하로 조절할 수 있으며, N_2 기체의 유량은 MFC를 통하여 일정한 유량을 유지시킴으로써 안정된 플라즈마를 형성하도록 하였다. 주 챔버는 터보 분자펌프, 티타늄 승화펌프, 이온펌프를 사용하여 실험 전의 초기 진공도를 약 4×10^{-11} torr 정도로 유지하였으며, 시편교환을 위한 장착-잠금식(load-lock) 챔버는 터보 분자펌프로써 진공도를 약 8×10^{-8} torr 정도로 유지하였다. AlN 박막 성장 시의 진공도는 약 4×10^{-5} torr 정도이었다. Si 기판을 주 챔버 내로 장입한 후에는, 850 °C에서 20분 동안 열처리를 하여 Si 기판에 존재하는 자연산화막을 제거하였다. 박막 성장의 온도범위는 800~900 °C까지로 하였고 Al의 유량은 5.1×10^{-7} torr로, N_2 기체의 유량을 2 sccm으로, 그리고 이 때의 플라즈마의 파워는 360 W(reflection power 4 W)로 고정한 후 3시간 동안

성장을 하였다. 성장된 AlN의 두께는 모두 5500 Å으로 동일하게 나타났으며 평균 성장속도는 약 1800 Å/hr 인 것으로 나타났다. AlN의 성장 중에는 RHEED를 이용하여 10keV의 전자선으로 AlN박막의 결정성을 살펴보았으며, 성장된 AlN 박막은 XRD, DCXRD, AFM 및 TEM을 통하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

AlN 박막의 초기성장조건을 잡기 위하여 박막의 성장초기부터 성장후까지 *in-situ* 측정장치인 RHEED를 이용하여 패턴을 조사하였다. Si(100) 및 Si(111) 웨이퍼에서 모두 유사한 결과를 보였는데 그림 1은 Si(111) 웨이퍼의 경우로써 800 °C에서는 비정질 또는 미세한 다결정일 때 나타나는 회미한 형태의 환형 패턴(ring pattern)이 성장 초기에서부터 성장 후에까지 지속적으로 관찰되었고, 850 °C 이상에서는 성장 초기에는 회미한 형태의 환형 패턴이, 그리고 수 분 후에는 점 패턴(spot pattern)이 관찰되었다.

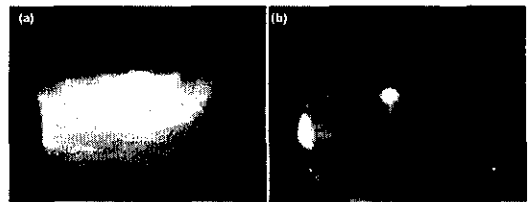


그림 1. Si(111) 기판에서 3시간동안 성장된 AlN 박막에 대한 RHEED pattern으로 성장온도 (a) 800 °C에서는 비정질 형태의 환형 패턴을, (b) 850 °C에서는 결정질 형태의 점 패턴을 보임.

Fig. 1. Reflection high energy electron diffraction patterns of AlN films grown on Si(111) substrate after 3 hours at (a) 800 °C and (b) 850 °C, showing blurred ring pattern and diffused spot pattern, respectively.

이는 AlN 박막 성장 초기에 비정질 또는 미세한 결정립으로 구성되어있는 다결정 층이 형성되고 이어서 결정질 층이 성장하는 과정에서, 성장온도가 낮을수록 비정질 층이 그대로 존재하거나 오래 잔류하는 것으로 생각된다. 본 실험조건에서는 이러한 온도가 800~850 °C 사이에 있는 것을 알 수 있다. 그러나 850 °C 이상에서는 성장초기에 나타난 이 링 패턴은 약 2~3분 이후에는 결정질의 점 패턴으로 변화되어 관찰되었는데 이것은 성장초기에 결정화에

이르기 전까지 2차원적인 성장을 하고 초기에 성장된 AlN 박막이 시간이 지나면서 안정한 원자 자리 (atomic site)로 위치를 잡으면서 결정성을 띠게 되는 것으로 판단된다. 이러한 현상은 성장온도가 보다 높을수록 더욱 빨리 일어나는 것으로 알려져 있다. Auner 등¹²⁾은 PAMBE를 이용하여 400~600 °C 부근의 저온에서 성장한 AlN 박막의 분석에서 성장 초기에 비정질 층이 존재함을 RHEED로 확인하고 두께가 증가하면서 결정화하는 현상을 보고하였다. 여기서 비정질 층의 존재 및 두께는 성장온도에 따라 다르며 저온일수록 그 현상이 심화되는 것으로 보고하였다. 본 실험에서는 박막의 결정성 연구를 위한 목적으로 실험온도의 범위를 850 °C 이상으로 정하여 수행하였다.

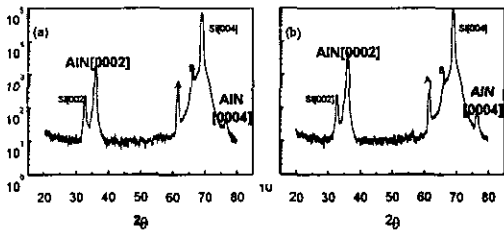


그림 2. Si(100) 위에 성장된 AlN박막의 XRD패턴으로 (a), (b)는 각각 850 및 900 °C에서 성장된 박막의 X-선 회절강도를 로그 스케일로 나타내었다. 각 박막은 모두 c-축 배향으로 성장한 것을 보이고 있고, A와 B는 Bare Si(100)에서 나오는 피크임.

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of AlN films grown on Si(100) substrate at (a), (b) 850 and 900 °C, where X-ray intensity are plotted by log scale in (a) and (b), indicating that the films have grown at c-axis preferential orientation. The bare Si(100) have A and B peak

그림 2는 Si(100)기판 위에 약 5500 Å의 두께로써 성장한 AlN 박막에 대하여 $\theta-2\theta$ XRD 분석을 수행한 결과이다. 850와 900 °C로 성장한 경우에 모두 AlN 육방정계 구조의 기저면인 (0002) 면을 계면에 평행한 적층면으로 하여 성장하고 있으며, 이 두 시편에 대해서 이중결정 X-선 로킹커브(DCXR)를 측정된 결과 수도 이상의 반치폭을 얻을 수 있었고, c-축 우선 배향(preferential orientation) 형태를 취하고 있는 것으로 나타났다. 이것은 육방정계의 최대 조밀 결정면인 (0002) 기저면에서 표면에너지가 가장 낮으므로 Si(001) 면에서 초기에는 비정질층

이 형성된 후에 자연스럽게 (0002)면을 적층면으로 하여 결정성장을 하는 것으로 판단된다. 이 경우 Si(100)과 AlN의 기저면의 형태가 다르고, 격자정합성이 없기 때문에 c-축으로 우선 배향된 주상구조를 갖는 것으로 보인다. 850 °C에 비하여 900 °C에서 Si 기판에 대한 AlN박막의 피크가 상대적으로 높게 나타났는데 이것은 850 °C에 비해 상대적으로 고온에서 쉽게 결정화할 것이라는 앞의 설명과 일치하고 있다. 그리고 피크의 위치는 본 실험의 온도범위에서 변화가 없이 일정하게 나타나, 결과적으로 Si(100) 기판 위에서는 비정질 또는 미세 결정립이 온도에 의해 결정화되는 정도만이 차이가 나는 것으로 보였다.

그러나 그림 3의 Si(111) 기판 위에 성장한 AlN 박막의 XRD 분석결과에서는 온도에 따른 결정성의 변화가 관찰되었다.

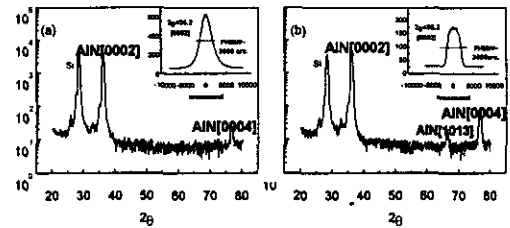


그림 3. Si(111) 위에 성장된 AlN박막의 XRD패턴으로 (a), (b)는 각각 850 및 900 °C에서 성장된 박막의 X-선 회절강도를 로그 스케일로 나타낸것이고, (b)에서는 AlN(1013)의 작은 피크가 관찰되었음.

Fig. 3. X-ray diffraction patterns of AlN films grown on Si(111) substrate at (a), (b) 850 and 900 °C, where X-ray intensity are plotted by log scale in (a) and (b). A small peak of AlN(1013) is observed clearly in (b).

우선 Si(100) 기판의 경우와 비교하여 볼 때 (a), (b) 모두 동일한 두께 5500 Å에서 Si 기판에 대한 AlN 박막의 상대적인 X-선 회절강도가 높게 나타났는데 이것은 Si(111) 면이 육방정계의 AlN(0002) 기저면과 상대적으로 유사하여 결정성이 높게 나타났기 때문인 것으로 보인다. 그리고 900 °C에서 성장된 AlN층에서 기저면인 (0002) 이외에 미소한 크기의 AlN(1013) 면의 X-선 피크가 관찰되는 것을 볼 수 있다(그림 3. (b)). 이 피크의 2θ 값이 그림 2의 B의 2θ 값과 유사한 위치에 있지만 그림 2의 B 피

크는 bare Si(100) 기판피크 이기 때문에 같은 피크가 아니다. 그 강도는 매우 낮지만 이러한 현상이 나타나는 것은 기판의 온도에 따른 변화로써 다음과 같이 설명되어진다. 고온에 이룰수록 그림 1.의 RHEED 패턴에서 보인 바와 같은 초기 비정질 층의 두께가 얇아지고 쉽게 사라짐에 따라 이 비정질층에 의한 내부응력의 완충효과가 낮아지며, 결정성의 저하를 유발하여 미소하지만 새로운 면의 X-선 피크가 발생한 것으로 판단된다. 격자불일치에 의한 응력을 완화시키면서 단결정 구조에 변형이 생긴 현상으로 보인다. 이러한 현상이 Si(100) 기판에서 나타나지 않는 것은 Si 기판과 AlN층의 계면에 대한 결정방위에 상대적으로 정합성이 약하여, (즉 Si(100) 기판은 Cubic 구조를 AlN는 육방정계구조를 갖는다.) 원자의 재배열이 일어나지 않기 때문인 것으로 보인다. 실제로 이 시편에 대해 이중결정 X-선 로킹 커브로서 박막의 결정성을 분석한 결과 그림 3.의 삽입그림에서 보이는 바와 같이 850 °C에서 성장한 AlN에서의 반치폭은 약 3000 arcsec, 900 °C인 경우에는 3400 arcsec 로 고온에서 전체적인 결정성이 저하된 것으로 나타났다.

그림 4.는 Si(100) 및 Si(111) 기판 위에 각각 성장된 AlN 박막의 표면형상을 분석하기 위하여 AFM으로 관찰한 것이다. 앞에서 설명한 바와 같이 (a), (b)의 Si(100) 기판 위의 AlN 박막은 성장온도가 증가함에 따라 rms roughness는 191 Å에서 126 Å으로 감소하였고 표면에 일정한 크기의 요철을 형성하고 있는 모양을 나타내고 있다. 반면에 (c), (d)의 Si(111) 기판 위의 AlN 박막 표면에서는 각각 다른 모양을 보이는데 저온인 850 °C에서는 일부 입자상을 제외하고는 비교적 매끈하고 고른 표면형상으로 나타나지만 900 °C에서는 입자의 크기가 증가하면서 표면의 요철이 증가하는 현상을 볼 수 있으며 성장온도가 증가함에 따라 rms roughness는 38 Å에서 46 Å으로 증가하였다. 이것은 결정화가 진행하면서 표면에 노출된 부분의 크기가 증가하고 내부적으로는 비교적 안정한 상태의 단결정이 생성되며, 극히 소량이지만 XRD 패턴에서 보인 바와 같은 새로운 결정면이 생성되면서 발생하는 응력변형에 의한 것으로 판단된다. 즉, Si(111)의 경우에는 성장온도의 증가에 의해 위에서 설명한것과 같이 결정성이 저하됨을 알 수 있다.

XRD, DCXRD, AFM을 통해 살펴본 바와 같이 850°C에서 Si(111)기판위에 성장된 AlN 박막의 보다 정확한 결정성을 확인하기 위하여 TEM분석을 하였다.

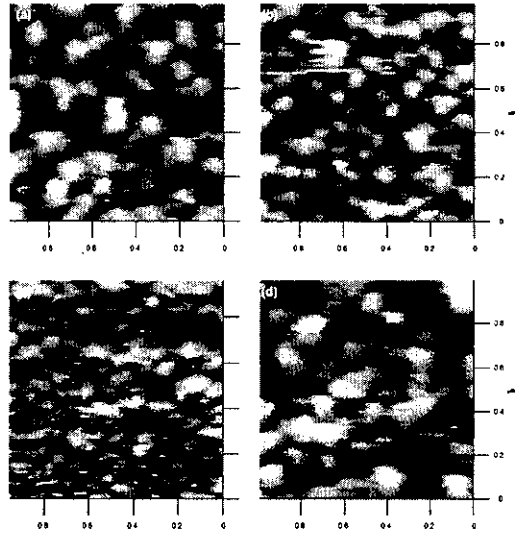


그림 4. Si 기판위에 성장된 AlN 박막의 AFM 사진으로 (a), (b)는 Si(100)위에서 850, 900 °C에서, (c), (d)는 Si(111)위에서 각각 850, 900 °C에서 성장한 것으로 각 rms roughness는 191, 126, 38, 그리고 46Å임.

Fig. 4. Atomic force microscopic surface image of morphology of AlN films grown on (a), (b) Si(100) and (c), (d) Si(111) substrate at (a), (c) 850 °C and (b), (d) 900 °C Each rms roughness is 191, 126, 38, and 46Å.

그림 5(a)는 850 °C에서 Si(111) 기판에 성장한 AlN/Si(111)에 대해 계면에 수직인 AlN[110]0/Si[110] 방향으로 단면 TEM을 관찰한 것이다. 여기에서는 각 층 간의 격자불일치 및 열팽창계수 차이로 인한 기계적인 응력으로 Si 기판에 많은 변형 콘트라스트가 발생한 것을 알 수 있다. 그리고 AlN 박막 중에는 수직방향으로 수많은 결함들이 나타나는데 이들은 전위 및 적층결함 등의 결정결함이며 계면에 수직인 방향으로 형성되어 있다. 다결정질 여부를 관찰하기 위하여 명시야 및 암시야 분석을 행하였지만 결정립계 (grain boundary)에 의한 콘트라스트는 관찰되지 않았고, 그림 5(b)의 평면관찰에서도 결정립계는 관찰되지 않았다. 즉, 격자 불일치에 의한 결정결함은 가지고 있지만 부정합 단결정층으로 헤테로에피택셜하게 성장하였다. 이러한 전위와 적층결함과 같은 결정결함은 높은 밀도로 분포하고 있으면서 기계적인 응력을 완충시키고 있으며 특히 계면에서 응력이 집중되어 Si 기판에 많은 응력

분포 현상이 나타난 것으로 보인다.

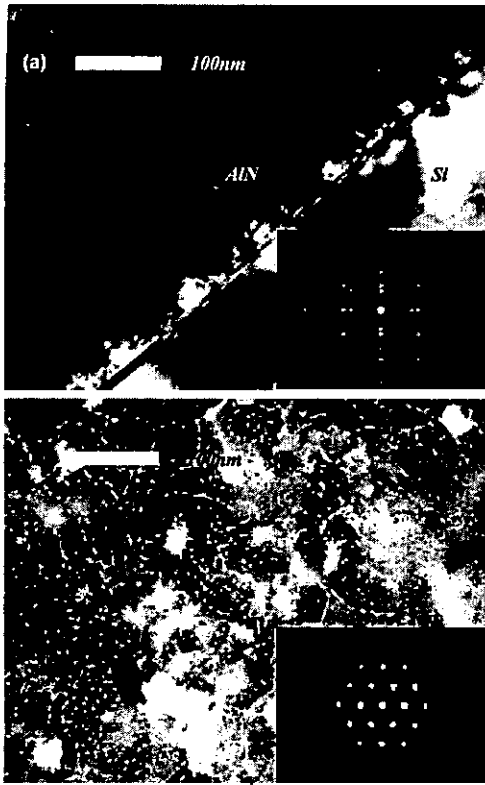


그림 5. Si(111) 기판에서 850 °C의 성장온도에서 성장된 AlN 박막의 TEM 분석결과로써 (a) AlN(11̄00)/Si(110)의 명시야 단면사진 및 회절패턴과 (b) AlN(0001)의 명시야 평면사진 및 해당영역의 회절패턴을 보임.

Fig. 5. Transmission electron micrographs of (a) cross section view of AlN film grown on Si(111) at 850 °C with corresponding selected area diffraction pattern and (b) plan view of the same AlN film.

그림 5(a)에 삽입된 회절패턴은 각각 AlN/Si 계면에서 두 개층의 단면에 대해 동시에 얻어낸 것으로서 AlN 층과 Si 층이 서로 에피택셜 방향성을 가지고 있으며 그 방향성은 각각 AlN(11̄00)/Si(110) 및 AlN(11̄20)/Si(112)에 해당하였다. 그림 5(b)는 동일한 시편에 대하여 AlN 박막에 대한 평면을 관찰한 TEM 사진으로 단면 TEM 사진과 마찬가지로 결정립계가 관찰되지 않았으며 기판과의 격자불일치로 인한 응력을 완화시키기 위해 미세한 크랙이 발생한 것으로 보인다. 그러나 삽입된 회절패턴 그림

5(b)에서 보듯이 결정방향도 모두 일정하게 AlN(0001)의 방향을 가지고 있으며 이것은 결과적으로 AlN 박막의 내부응력을 완충시켜 단결정성을 유지하고 있는 원인이 되고있는 것으로 판단된다.

4. 결론

Si(100)기판 위에 850 °C 이상의 온도에서 AlN를 성장시켰을 때 각각 계면에 대하여 [0002] 방향에 c-축 우선배향 성장을 한 것으로 나타났고, Si(111) 기판의 경우에 850 °C의 성장온도에서 결정결합이 있는 단결정이 성장한 것으로 나타났다. Si(100) 기판의 경우 본 실험의 온도범위에서는 큰 변화를 보이지 않았던 반면에 Si(111)기판에서는 AlN 박막이 단결정 상태로 성장되었으나 상대적으로 고온에서는 결정성의 미세한 변형이 관찰되었다. 그 원인으로서는 안정적인 결정성을 유지하기 위해 내부의 원자 이동에 의한 변형이 고온에서 비교적 용이하게 일어나는 것으로 해석되었다. Si(111) 기판 위의 AlN 박막에서는 부정합성 에피택셜 성장이 확인되었으며 결정립계가 관찰되지 않았고, c-축 방향으로 미세한 크랙이 형성되어 내부응력을 흡수하고 단결정성을 유지하는 것으로 판단되었다.

참고문헌

- [1] S. Strite and H. Morcoc, J. Vac. Sci. Tech. B 10, 1237 (1992)
- [2] H. Okano, N. Tanaka, K. Shibata, and S. Nakano, Jpn. J. Appl. Phys. Part 1 32, 4052 (1993)
- [3] H. Okano, Y. Takahashi, T. Tanaka, K. Shibata, and S. Nakano, Jpn. J. Appl. Phys. Part 1 31, 3446 (1992)
- [4] 김선태, 그리고 문동찬 한국전기전자재료학회 추계학술대회 논문집 (1995) p.71~73
- [5] H.Amano, N.Sawaki, I.Akasaki, and Y.Toyoda, Appl. Phys. Lett. 48, 353 (1986)
- [6] F.A.Ponce, J.S.Maior, Jr, W.E.Plano, and D.F.Welch, Appl. Phys. Lett. 65, 2302 (1994)
- [7] K.S.Stevens, A.Otani, A.F.Schwartzman, and R.Beresford, J. Vac. Sci. Tech. B 12, 1186 (1994)
- [8] M.A.Khan, Q.Chen, C.J.Sun, M.Shur, and B.Gelmont, Appl. Phys. Lett. 67, 1429 (1995)
- [9] J.B.Webb, H.Tang, S.Rolfe, and J.A.Bardwell, Appl. Phys. Lett. 75, 953 (1999)

- [10] 정성훈, 김영호, 송복식, 그리고 문동찬,
한국전기전자재료학회 추계학술대회 논문집
(1996), p.71~74
- [11] 이종호, 이규철, 남용수, 그리고 김정식,
한국전기전자재료학회. 춘계학술대회 논문집
(1994), p.33~36
- [12] G.W. Auner, F. Jin, V.M. Naik, and R. Naik,
J. Appl. Phys. 85, 11, 7879 (1999)