

## 다양한 질소분압에서 펄스레이저법으로 성장된 AlN박막의 특성

정준기<sup>1</sup> · 하태권<sup>#</sup>

### Characterization of AlN Thin Films Grown by Pulsed Laser Deposition with Various Nitrogen Partial Pressure

J. K. Chung, T. K. Ha

(Received January 8, 2019 / Revised January 18, 2019 / Accepted January 21, 2019)

#### Abstract

Aluminum nitride (AlN) is used by the semiconductor industry, and is a compound that is required when manufacturing high thermal conductivity. The AlN films with *c*-axis orientation and thermal conductivity characteristic were deposited by using the Pulsed Laser Deposition (PLD). The AlN thin films were characterized by changing the deposition conditions. In particular, we have researched the AlN thin film deposited under optimal conditions for growth atmosphere. The epitaxial AlN films were grown on sapphire (*c*-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) single crystals by PLD with AlN target. The AlN films were deposited at a fixed temperature of 650 °C, while conditions of nitrogen (N<sub>2</sub>) pressure were varied between 0.1 mTorr and 10 mTorr. The quality of the AlN films was found to depend strongly on the N<sub>2</sub> partial pressure that was exerted during deposition. The X-ray diffraction studies revealed that the integrated intensity of the AlN (002) peak increases as a function the corresponding Full width at half maximum (FWHM) values decreases with lowering of the nitrogen partial pressure. We found that highly *c*-axis orientated AlN films can be deposited at a substrate temperature of 650 °C and a base pressure of 2×10<sup>-7</sup> Torr in the N<sub>2</sub> partial pressure of 0.1 mTorr. Also, it is noted that as the N<sub>2</sub> partial pressure decreased, the thermal conductivity increased.

**Key Words** : AlN, Thin Films, PLD, Epitaxial, Thermal Conductivity

#### 1. 서 론

AlN은 III-V족 화합물 반도체로서 Hexagonal Wurtzite 결정구조를 가지며 열적·화학적 안정성이 우수하고 비교적 큰 압전상수 및 높은 전기기계 결합계수 등의 우수한 특성을 지니고 있으며, 이론적으로 320 W/mK의 열전도도값을 가지고 있다. 그 중 AlN 박막은 고효율 전기 소자 및 LED (Light Emitting Diode), LD (Laser Diode) 소자 등의 광범위한

응용성을 가진 물질로 주목 받고 있다. 이와 같은 우수한 특성에도 불구하고 AlN의 난소결성과 불순물 영향으로 인한 열전도도 저하 문제를 개선할 기술개발이 필요하다. AlN 박막을 응용하기 위해서는 결정면의 *c*-축 배향성이 요구되며 이러한 특성은 AlN 박막의 증착 방법에 의존한다[1~3].

AlN박막의 증착 방법으로는 크게 화학적기상증착(Cheical Vapor Deposition: CVD)법과 물리적기상증착(Physical Vapor Deposition: PVD)법 등이 사용되며, PVD법은 증착 속도가 CVD에 비하여 느리지만 우수한 표면 상태를 가진 박막 제조가 가능하며 타겟 물질의 조성이 비교적 쉽게 박막에 구현된다는 장

1. 강릉원주대학교 비철산업기술연구센터  
# Co-corresponding Author : Center for Industrial Technologies of Non-Ferrous Metals, Gangnung-wonju National University, E-mail: tkha@gwnu.ac.kr, ORCID ID : 0000-0002-7098-8275

점이 있다[4~6]. PVD법에는 RF-Magnetron sputtering [7], 펄스레이저법(Pulsed Laser Deposition: PLD)[8], Molecular Beam Epitaxy(MBE)[9], and reactive ion beam coating(RIBC)[10] 등 다양한 종류의 증착 방법이 사용되고 있다. PVD법 중의 하나인 PLD법은 순수한 단일원소 물질에서부터 복잡한 다성분계 물질에 이르기까지 재현성이 있고, 화학양론이 뛰어나며 무엇보다도 간단한 공정법으로 박막을 증착 할 수 있는 장점이 있다. 그러나 PLD법으로 AlN박막을 제조함에 있어 박막은 기판온도, 공정압력, 기판-타겟 간의 거리 등의 증착 조건에 크게 영향을 받으며, LED와 같은 전력 소자 등에 사용되는 방열 기판에서의 AlN 박막의 열전도도 특성연구는 미흡하다.

본 연구에서는 c-축 결정면으로 배향된 사파이어 기판에 PLD법으로 AlN타겟을 이용하여 박막성장에서 성장온도는 고정하면서 N<sub>2</sub> 분압 수에 따른 AlN 박막 특성을 분석하였으며, AlN 박막의 c-축 결정배향성 및 미세구조, 밴드갭, 열전도도 등의 특성에 대해 고찰하였다.

## 2. 실험 방법

본 실험에서는 PLD법을 이용하여 c-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 단결정 기판에 AlN 박막을 제조하였다. AlN 박막을 증착에 이용된 타겟은 고순도 AlN 분말(Tokuyama AlN; H grade, 산소함유량 0.8 wt%)을 가압소결법으로 소결하여 2인치급으로 제작하였다.

초기 진공도는  $2 \times 10^{-7}$  Torr까지 형성하였으며, 레이저 원으로는 248 nm 파장을 갖는 KrF excimer 레이저를 사용하였으며 펄스당 200 mJ 이상의 레이저 에너지와 20 Hz의 반복 주기로 타겟에 조사하였다.

박막성장시 증착 온도는 650°C로 고정하였고, N<sub>2</sub> 분압은 0.1Torr에서 10mTorr까지 제어하면서 박막 두께의 균일성을 위해 타겟과 기판을 회전시키면서 증착하였다. 이와 같은 박막제조 조건은 Table 1에 나타내었다.

제작된 AlN 박막의 결정성 분석을 위해 High resolution X-ray diffraction(HR-XRD, Bruker AXS, D8 discover)을 이용하였고, Atomic Force Microscope(AFM, SEIKO, SPA-400)를 이용하여 표면 거칠기 및 미세구조를 관찰하였다. 또한 Field Emission-Scanning Electron Microscopy (FE-SEM, HITACHI, S-4700), Field Emission-Transmission Microscope (FE-TEM, JEOL,

JEM-2100F)을 이용하여 박막의 표면 형태 및 결정 방향을 관찰하였으며, 광학적 특성을 관찰하기 위하여 UV-vis Spectrophotometer(Shimadzu, UV-2550)을 사용하였다. 그리고 AlN 박막의 열전도도는 Laser Flash Analysis(LFA, NETZSCH, LFA457 MicroflashTM)를 이용하여 분석하였다.

**Table 1 The deposition conditions of AlN thin films fabricated by PLD**

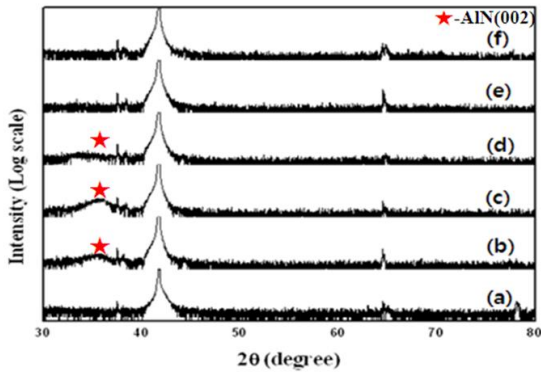
Deposition parameter	Conditions
Target Materials	AlN (dia.=2 inch)
Substrates	c-Sapphire (10x10 mm)
T-S Distance	45 mm
Substrate Temp.	550~750°C
Base Pressure	2.00E-07 Torr
Working Pressure (N <sub>2</sub> )	0.1mTorr, 1mTorr, 5mTorr, 10mTorr
Deposition Time	30 min
Laser Density	>200 mJ

## 3. 결과 및 토의

### 3.1 결정성 분석

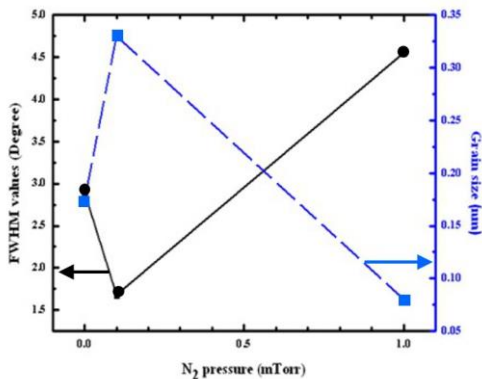
Fig. 1은 N<sub>2</sub> 분압에 따른 AlN 박막의 배향성을 알아보기 위해서 기판온도 650°C에서 증착된 AlN 박막의 XRD 측정 결과를 나타낸다. AlN 박막의 (002) 피크는  $2\theta=36.3^\circ$ 에서 관찰되며,  $2\theta=37.7^\circ$ 와  $2\theta=41.7^\circ$ 의 피크는 사파이어 기판에 의한 것이다. 박막의 증착 시 비교적 낮은 N<sub>2</sub> 분압에서 AlN박막의 (002) 결정면의 우선 배향성이 증가하는 것으로 나타났으며, 특히 0.1 mTorr에서 (002) 결정면의 우선 배향성이 큰 것으로 분석되었다.

N<sub>2</sub> 분압이 낮은 조건의 경우 N<sub>2</sub> 가스가 이온화된 Al 원자들과 결합하지 못하거나 플룸현상의 정도가 미미하여 AlN 박막의 형성이 잘 되지 않는다고 알려져 있다. 하지만 이 실험의 경우 Base pressure를 제외한 N<sub>2</sub> 가스 분압에 따른 실험에서는 N<sub>2</sub> 분압이 낮을수록 AlN 박막의 (002) 결정면의 우선 배향성이 증가하였다. 이는 N<sub>2</sub> 분압이 클수록 질소 가스의 이온화율이 낮아짐으로 인해 박막의 증착율이 저하되어 AlN (002) 결정면의 우선 배향성도 저하되는 것으로 판단된다.



**Fig. 1** X-ray diffraction analysis of AlN thin film deposited on c-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> substrate at different N<sub>2</sub> atmosphere; (a) c-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> substrate (b) base pressure, (c) 0.1 mTorr, (d) 1 mTorr, (e) 5 mTorr, and (f) 10 mTorr

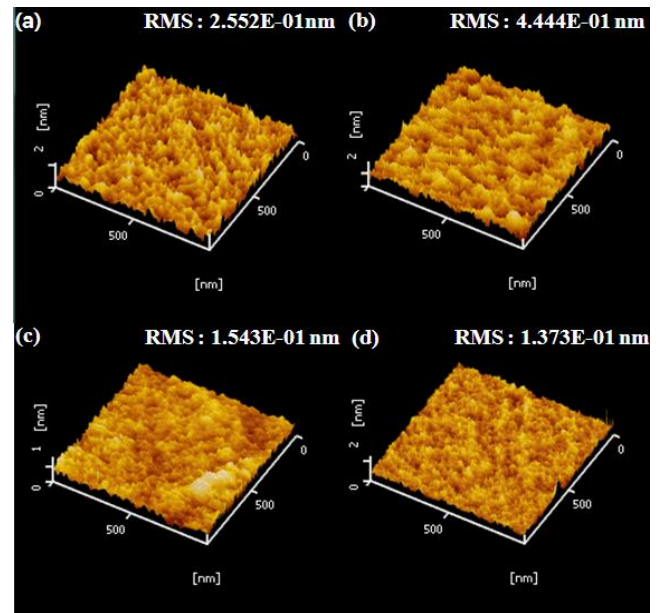
Fig. 2는 Fig. 1에서의 AlN (002) 결정면의 피크를 이용하여 서로 다른 N<sub>2</sub> 분압에서 성장된 AlN 박막의 (002) 결정면 c축 배향성이 나타나는 피크의 Full Width at Half Maximum (FWHM) 값과 입자크기를 그래프로 나타낸 것이다. Fig. 1에서 보이는 것과 같이 5 mTorr이상의 N<sub>2</sub> 분압에서는 피크가 관찰되지 않기 때문에 FWHM값과 입자크기를 알 수 없었다. 0.1 mTorr의 N<sub>2</sub> 분압에서 증착된 AlN 박막의 FWHM 값이 가장 우수한 값을 나타냈으며, N<sub>2</sub> 분압이 0.1 mTorr일 때 FWHM 값이 현저하게 줄어드는 것을 확인할 수 있었다. FWHM 값의 크기가 작을수록 (002) 결정면의 우선 배향성 및 압전 특성이 우수한 박막이므로 비교적 낮은 N<sub>2</sub> 분압인 0.1 mTorr에서 증착하는 것이 적절한 제조 조건이라고 여길 수 있다.



**Fig. 2** FWHM values and grain size of AlN thin film deposited on c-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> substrate with Base Pressure, 0.1 mTorr and 1 mTorr N<sub>2</sub> atmosphere

### 3.2 미세구조 관찰

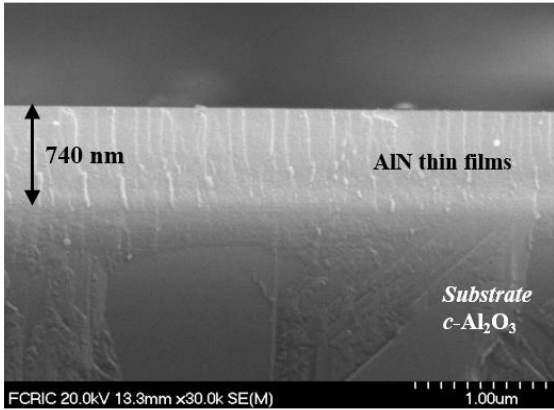
Fig. 3은 증착 온도가 650°C인 조건에서 N<sub>2</sub> 분압에 따른 AlN 박막의 표면형상 및 표면거칠기 변화를 AFM을 이용하여 분석한 것이다. AlN 박막의 표면 거칠기는 0.1 mTorr, 1 mTorr, 5 mTorr, 10 mTorr 일 때 각각 2.552E-01 nm, 4.444E-01 nm, 1.543E-01 nm, 1.373E-01 nm로 확인되었다. AlN 박막의 표면 거칠기는 1 mTorr 일 때 거칠기가 향상되는 것을 확인할 수 있었으며, 1 mTorr를 제외한 AlN 박막은 질소 가스 분압이 증가함에 따라 박막의 결정립들이 좀 더 고르게 분포하여 평탄한 형상을 관찰하였다.



**Fig. 3** The three dimensional AFM images and surface roughness of AlN thin films deposited at N<sub>2</sub> atmosphere of ; (a) 0.1 mTorr, (b) 1 mTorr, (c) 5 mTorr, and (d) 10 mTorr

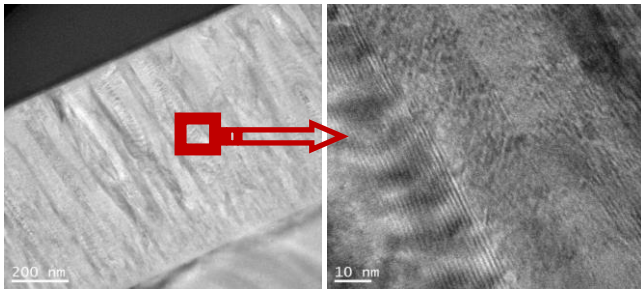
이와 같이 AlN 박막 증착 공정에서 N<sub>2</sub> 분압의 변수가 박막의 성장에 영향을 미치는 것을 확인할 수 있었으며, 또한 N<sub>2</sub> 분압 0.1 mTorr 에서 박막의 c 축 배향성이 가장 우수하게 나타나는 것을 결정면 분석을 통해 확인하였다. Fig. 4 는 증착온도 650°C 에서 사파이어 기판에 N<sub>2</sub> 분압 0.1 mTorr 에서 증착된 AlN 박막의 파단면을 SEM 으로 관찰한 것이다. 파단면 형상을 통해 증착된 박막은 전형적인 c 축 배향된 AlN 박막의 성장 형태로 성장한 것을 확인할 수

있고, AlN 박막의 두께는 약 740 nm 정도였으며, 0.2 A/shot 성장률로 박막이 증착됨을 확인할 수 있었다.



**Fig. 4** The SEM cross-sectional images of AlN thin films deposited at N<sub>2</sub> atmosphere of 0.1 mTorr

Fig. 5는 Fig. 4에서 보여준 AlN 박막시편의 고분해능 투과전자현미경 형상을 보여준다. Fig. 5의 좌측의 명시야상 이미지로부터 고분해능 이미지를 우측에 나타내었다. 고분해능 이미지 통해 사파이어 위에 증착된 AlN 박막은 기판에 수직으로 배향된 것으로 확인할 수 있었다.

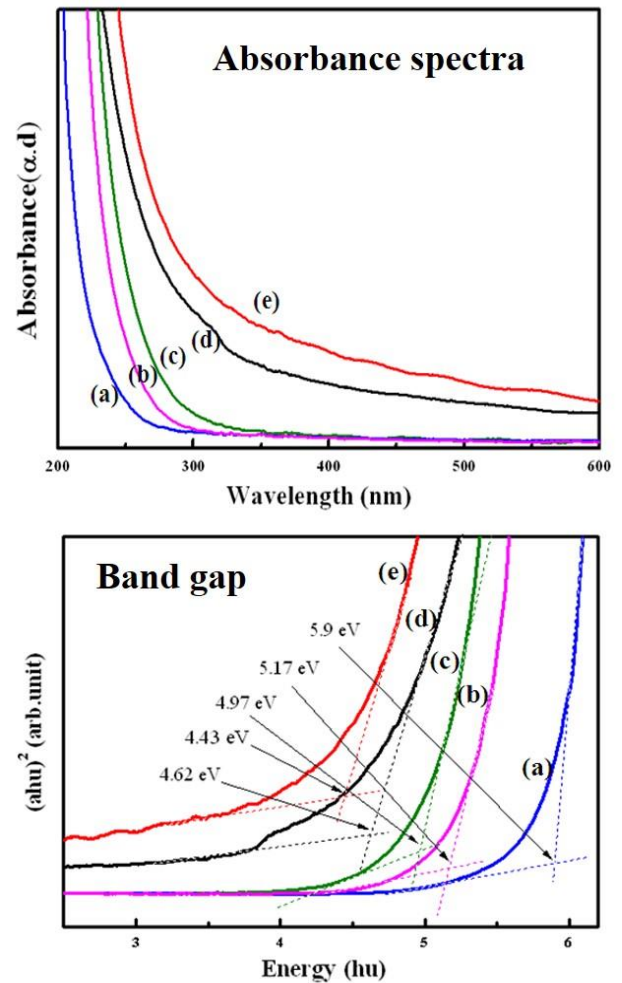


**Fig. 5** HR-TEM cross-sectional images of AlN thin films deposited at N<sub>2</sub> atmosphere of 0.1 mTorr

### 3.3 광학적 특성 분석

Fig. 6은 N<sub>2</sub> 분압 변화에 따른 광흡수 스펙트럼을 측정한 것이며, 측정된 AlN 박막의 흡수스펙트럼의 흡수단(Absorption edge)은 200nm에서 300nm 사이의 파장대였으며, 0.1 mTorr일 때 파장대가 가장 짧은 것을 알 수 있다. 광흡수 스펙트럼의 분석을 통해 AlN 박막에 관한 정량적인 정보를 얻을 수 있으며, 광흡수 스펙트럼으로부터 얻어진 광흡수 계수를 이용하여 박막의 광학적 에너지 밴드갭의 값을 구하였다.

밴드갭 값은 Fig. 6 하단에 나타냈으며, N<sub>2</sub> 분압이 0.1 mTorr 일 때 밴드갭 값이 5.9eV으로 가장 크게 나타났다. XRD 데이터와 비교해 보았을 때 AlN 박막의 (002) 결정면에 대한 우수한 배향성이 나타난 0.1mTorr에서의 N<sub>2</sub> 분압에서 밴드갭 값이 가장 크게 나타났다. 이러한 결과는 박막 내에 존재하는 주요 결함들은 박막과 기판간의 미스매치에 의한 것으로 결함들은 물질내의 퀄리티를 저하시키는 요인으로 작용한다. 특히 이러한 결함들은 밴드갭 내에서 결함 준위를 형성하여 발광소자의 양자효율을 저하시키는 비발광 요소로서 작용한다고 알려져 있다.



**Fig. 6** Absorbance spectra and Band gap with energy of AlN thin films grown on various N<sub>2</sub> atmosphere; (a) 0.1 mTorr, (b) Base pressure, (c) 1 mTorr, (d) 10 mTorr, and (e) 5 mTorr

### 3.4 열전도도

Fig. 7은 N<sub>2</sub> 분압에 따른 AlN 박막의 열전도도 값을 나타낸 것이다. 박막의 열전도도는 박막증착시 사용된 N<sub>2</sub> 분압이 0.1 mTorr 일 때 39.826 W/mK로 가장 우수한 값을 보였다. 또한 분압이 1mTorr, 5 mTorr, 10mTorr로 증가함에 따라 열전도도 값은 39.413 W/mK, 37.682 W/mK, 32.014 W/mK로 감소하였다. Epitaxial AlN박막이 non-epitaxial 박막에 비해 열전도도도가 향상됨을 확인하였다. 이는 앞서 분석한 N<sub>2</sub> 분압 감소에 따른 AlN 박막의 c축 결정면에 대한 배향성의 증가와 관련이 있는 것으로 고찰할 수 있다. N<sub>2</sub> 분압 증가에 따른 AlN 박막의 열전도도의 값의 감소량은 기판방향에 우선배향성이 포논산란을 억제하여 열물성에 긍정적인 영향을 미치는 것으로 사료된다.

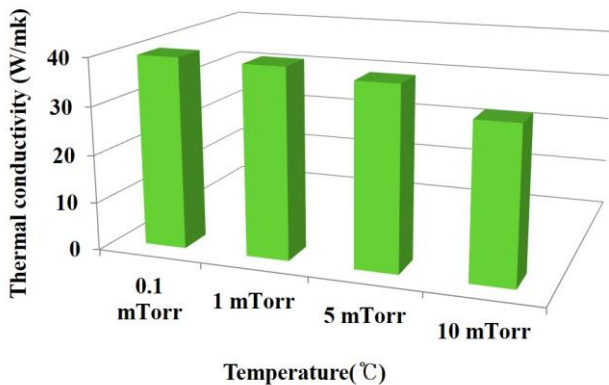


Fig. 7 Thermal conductivity of AlN thin films deposited with various N<sub>2</sub> pressure

### 4. 결론

열전도성이 우수한 AlN소재를 PLD법으로 증착 온도 650°C, 0.1~10mTorr 범위의 다양한 N<sub>2</sub> 분압하에서 박막으로 제조하여 결정배향성, 미세구조, 광학적 및 열전도도 특성을 분석한 결과는 다음과 같다.

- (1) N<sub>2</sub> 분압이 증가함에 따라 AlN 박막의 결정배향성은 감소하는 경향을 보여주었으며, 0.1mTorr의 N<sub>2</sub> 분압에서 c축 배향성이 우수한 AlN박막을 제조할 수 있었다.
- (2) N<sub>2</sub> 분압이 0.1 mTorr 에서의 AlN 박막의 입자 크기가 가장 큰 것으로 분석되었으며, 두께는 740nm까지 증착하였고 0.2 Å/shot 성장률을 나타

내었다.

- (3) N<sub>2</sub> 분압이 증가함에 따라 상대적으로 AlN 박막의 열전도도 값은 감소하였는데, 이는 박막의 결정배향성이 좋고 입자크기가 큰 것이 포논 산란 효과를 적은 한 것으로 판단된다.

후막이나 벌크 형태에 의해 제조되는 AlN 기판은 파워모듈의 열방출 기판으로 사용이 점차 늘어나는 추세이지만 마이크로 크기 소자의 열방출 기판에 대한 연구는 보다 많은 연구가 필요한 부분으로 이와 같은 비철박막 소재도 방열기판에 응용될 수 있을 것이다.

### 후 기

본 연구는 과학기술정보통신부와 한국산업기술진흥협회의 산학연협력 클러스터 지원사업으로 수행된 연구결과임.

### REFERENCES

- [1] A. Fathimulla, Amir A. Lakhani, 1983, Reactively rf magnetron sputtered AlN films as a gate dielectric, J. Appl. Phys. Vol. 54, No. 8, pp. 4586~4589.
- [2] D. Y. Wang, Y. Nagahata, M. Masuda and Y. Hayashi, 1996, Effect of nonstoichiometry upon optical properties of radio frequency sputtered Al-N thin films formed at various sputtering pressures, J. Vac. Sci. Technol. A, Vol. 14, No. 6, pp. 3092~3099.
- [3] A. Mahmood, N. Rakov, M. Xiao, 2003, Influence of deposition conditions on optical properties of aluminum nitride (AlN) thin films prepared by DC-reactive magnetron sputtering, Materials Letters, Vol. 57, No. 13~14, pp. 1925~1933.
- [4] H. Itoh, M. Kato, K. Sugiyama, 1987, Plasma-enhanced chemical vapour deposition of AlN coatings on graphite substrates, Thin Solid Films, Vol. 146, No. 3, pp. 255~264.
- [5] R. D. Vispute, J. Narayan, H. Wu, K. Jagannadham, 1995, Epitaxial growth of AlN thin films on silicon (111) substrates by pulsed laser deposition, J. Appl. Phys., Vol. 77, No. 9, pp. 4724~472.
- [6] J.C. Sanchez-Lopez, L. Contreras, A. Fernandez, A.R. Gonzalez-Elipe, J.M. Martin, B. Vacher, 1998, AlN thin

- films prepared by ion beam induced chemical vapour deposition, *Thin Solid Films*, Vol. 317, No. 1-2, pp. 100~104.
- [7] Y. Huttela, H. Gomez, A. Cebollada, G. Armelles, M.I. Alonso, 2002, Epitaxial growth of AlN on sapphire (0 0 1) by sputtering: a structural, morphological and optical study, *J. Cryst. Growth*, Vol. 242, No. 1~2, pp.116~123.
- [8] R. D. Vispute, H. Wu, J. Narayan, 1995, High quality epitaxial aluminum nitride layers on sapphire by pulsed laser deposition, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 67, No. 11, pp.1549~1551.
- [9] M. Gross, G. Henn, H. Schroder, 1997, Growth of GaN and AlN thin films by laser induced molecular beam epitaxy, *Mater. Sci. Eng. B*, Vol. 50, No. 1~3, pp. 16~19.
- [10] J. J. Hantzpergue, Y. Pauleau, J. C. Remy, D. Roptin, M. Callier, 1981, Electrical properties of sputtered AlN films and interface analyses by auger electron spectroscopy, *Thin Solid Films*, Vol. 75, No. 2, pp. 167~176.