

<연구논문>

질소이온 주입에 의한 Al의 재결정화 및 AlN의 형성에 관한 연구

조성진 · 최점수[†]

경성대학교 물리학과, [†]부산수산대학교 물리학과
(1991년 11월 13일 접수)

Recrystallization of Al Thin Film and Formation of AlN by Nitrogen Ion Implantation

S.J. Cho and J.S. Choi[†]

Dept. of Physics, Kyung Sung Univ. Pusan
[†]*Dept of Physics, National Fisheries Univ. of Pusan*
(Received November 11, 1991)

요 약 - 진공증착된 Al 다결정 박막에 질소이온을 25 keV-50 keV, 1×10^{14} - 2×10^{17} ions/cm²로 주입하여 박막의 결정구조와 nitride의 형성을 TEM으로 측정하였다. N₂⁺ 이온을 에너지 25 keV, dose 1×10^{14} ions/cm²로 주입하면 fcc 구조의 Al 결정이 관찰되며, 40 keV 이상의 에너지로 2×10^{17} ions/cm² 이상 주입하면 AlN이 형성됨을 확인하였다.

Abstract - N₂⁺ ions were bombarded onto films at room temperature to a dose of 2×10^{17} ions/cm² (with energy 25-50 keV). The formation of nitride and ion induced crystallization were investigated by TEM. When the N₂⁺ ions are implanted with 1×10^{14} ions/cm² (25 keV) on the vacuum deposited Al thin film, the crystallization of the Al film (fcc structure) occurred. At higher doses and energies (2×10^{17} ions/cm², 40 keV) the formation of AlN was observed.

1. 서 론

AlN은 화학적으로 대단히 안정하며 큰 에너지 gap을 가지며 열전도도가 우수하고 매우 높은 열안정성이 있어서 새로운 반도체 재료로서 그리고 고온 운환재로서의 이용이 기대되므로 ion implantation, ion nitriding, chemical vapour deposition, reactive sputtering 등의 여러 가지 방법으로 활발히 연구되고 있다[1-4]. 특히 가속기를 이용한 이온주입 방법은 매우 급속한 속도로 진행되는 냉각특성과 함께 표면 근처에 고농도의 한계 이상의 용융농도(solute concentration)를 갖는 합금을 형성할 수 있는 독특한

특징을 가지므로 금속, 절연체 및 고분자 물질의 전기, 화학적 성질 등의 특성을 변화시켜 기존의 물성과는 전혀 다른 물성을 갖는 신소재 개발에 이용되고 있다.

질소 이온주입에 의한 상온에서의 AlN 형성에 관한 연구가 많이 발표되고 있으나 nitride 형성에 필요한 최소 dose에 대하여는 연구자 나 실험 조건에 따라 상반된 실험결과가 보고되고 있다[5-8]. 대부분의 경우 에너지가 500 eV-400 keV이며 dose가 10^{16} - 2×10^{18} ions/cm²로 이온 주입하면 hcp 구조의 AlN이 석출됨을 확인하고 있다. 그러나 Bykov[9], Chatterjee [10] 등은 25 keV-100 keV, 6×10^{17} - 10^{18} ions/cm²로 실험하였으나 AlN이 형성됨을 발견하지 못하였다.

1991년 Iwaki[11], Lucas[12] 등에 의해 10^{17} ions/cm²의 dose에서도 AlN의 형성이 일어나며, 조건에 따라서는 AlN이 결정화되기도 함이 발표되었다. 이들은 주로 bulk나 foil 형태의 비교적 두꺼운 막에 이온 주입하여 AES, TEM, XRD, SIMS 등으로 측정하였으나, 본 연구에서는 NaCl 단결정에 증착된 약 200 nm의 Al thin film에 $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 의 beam current를 유지하면서 in situ로 이온 주입하여 TEM으로 석출물의 종류와 주입 이온의 dose에 따른 현상을 조사하였다. 또한 별도의 열처리 과정을 거치지 않고 이온 주입에 의해 결정 성장이 일어남이 1987년 Liu와 Mayer[13]에 의해 발견되었다. 이들은 Ni 박막에 Ar을 10^{13} 에서 10^{14} ions/cm²의 영역에서 주입하여 Ni의 grain이 성장됨을 보았으며 결정화됨을 확인하였다. 본 연구에서는 낮은 dose에서는 chemical effect가 매우 적고 결정성장에는 주로 energy deposition이 기여하므로 질소이온을 1×10^{14} ions/cm² 주입하여 결정화 과정이 일어날 가능성을 조사 하였다.

2. 실험방법

본 연구에서는 자체 제작한 Cockroft-Walton형 100 keV 이온 주입장치를 사용하여 질소 이온주입에 의한 Al의 결정화 및 nitride 형성을 조사하였다. 이온원은 RF 형태이며 이온선 접속을 위하여 정전 렌즈인 Einzel lens를 장치하였다.

RF 이온원의 방전관은 직경 25 mm, 길이 220 mm인 석영관이며, anode는 냉각핀 역할을 겸할 수 있도록 aluminium을 가공하여 설치하였다.

5×10^{-6} Torr에서 RF 방전관에 질소를 도입하여 82 MHz의 고주파 전압을 인가하면 방전관 내에 있는 기체는 글로우 방전에 의해 이온화 된다. Einzel lens에 의해 집속된 이온 beam은 가속관에서 최대 100 keV로 가속되어 sample holder의 표적물질에 주입된다.

Sample holder에는 ZnS 형광판, sample, 그리고 retarding grid가 설치되어 있는 Faraday cup이 부착되어 있다. Retarding grid는 ion beam과 target과의 충돌시 발생하는 2차 전자(secondary electron)의 발생을 억제하여 정확한 주입이온의 갯수를 측정하기 위해 사용하였다.

고에너지의 질소 이온이 주입된 Al 박막의 물성변화를 투과전자현미경(TEM)을 이용하여 분석하기 위해서 5×10^{-7} torr에서 순도 5N인 Al을 Tungsten filament heater로 가열하여 NaCl 단결정(7 mm×7 mm×2 mm)에 증착하였다. Aluminium은 공기 중에서 표면에 Al₂O₃ 등의 산화층을 쉽게 형성하므로 산화층에 의한 영향을 배제하기 위하여 가속기의 target chamber에 증착장치를 설치하여 증착된 막이 산화되지 않도록 하였다.

증착된 시료의 두께는 Tolanski 방법으로 측정하였다.

Al의 재결정화와 AlN의 형성을 조사하기 위하여 1×10^{14} - 1×10^{17} ions/cm², 20 keV-50 keV의 에너지로 주입하였다. 주입되는 이온의 dose는 sample에 장치된 Faraday cup으로 이온선 전류를 측정하여 구하였다.

재결정화 및 AlN의 형성은 전자현미경으로 조사하여야 하므로 시료가 증착된 NaCl을 에틸알콜로 용해시켜서 Al의 박막만을 분리하여 전자현미경 측정용 Cu-mesh에 부착하여 측정한다. JEOL JEM100S 투과전자현미경을 사용하였으며 beam current는 100 keV로 고정하였다.

3. 결과 및 고찰

이온선 수송계인 Einzel lens 및 가속관의 전압배치와 이온 beam 집속특성을 조사한 결과, 질소이온의 경우 추출전압이 6.5 kV이며 Einzel lens 중간전극의 전압이 4.2 kV이고 가속관의 첫째전극과 두번째전극 및 최종전극의 전압 분배가 4 : 3 : 0일 때 최적집속 특성을 나타내어 집속된 이온 beam의 직경이 2 mm로 검출되었다.

본 실험에서는 표적함에 장치된 증착장치를 이용하여 Al 박막을 진공증착 방법으로 제작하였으며 알루미늄의 산화를 방지하기 위하여 진공을 유지한 상태에서 ion beam의 방향으로 90° 회전하여 질소 이온을 주입하였다. 이온이 알루미늄 박막에 주입되는 갯수는 sample holder에 장치된 Faraday cup에 digital electrometer를 연결하여 측정한 전류로부터 계산하였다. 이 때 Faraday cup의 retarding grid에 D.C. 100 Volt의 억제전압을 인가하여 2차 전자 방출을



그림 1. $1 \times 10^{14} \text{ N}_2^+/\text{cm}^2$ 주입된 Al 박막의 TED pattern.

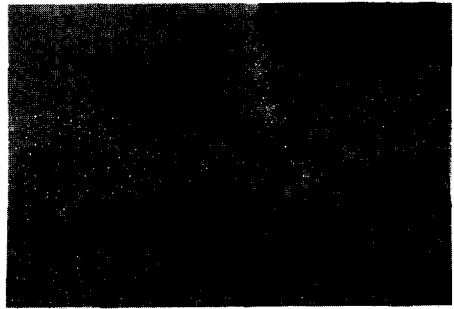


그림 3. Bright field image ($1 \times 10^{17} \text{ N}_2^+$ implanted).

표 1. Al, AlN의 d-spacing 및 index

Phase	Lattice parameter	d	I/I ₀	hkl
Al fcc	a=0.404	2.338	100	111
		2.204	47	200
		1.431	22	220
		1.221	24	311
AlN hcp	a=0.312 b=0.499 c/a=1.6	2.700	100	100
		2.490	60	002
		2.372	70	101
		1.829	20	102
		1.557	30	103

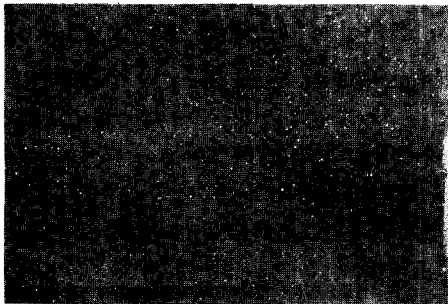


그림 2. Bright field image (as deposited Al film).

억제하여 정확한 이온전류를 측정하였다.

그림 1은 $1 \times 10^{14} \text{ ions/cm}^2$ 의 N_2^+ 이온을 주입한 결과로서 다결정 상태인 Al 박막의 fcc 구조로 재결정화되었음을 볼 수 있다. 이온의 에너지는 20에서 50 keV로 주입하였으나 에너지에 무관하게 spot pattern을 관측할 수 있었다. 표 1에 정리한 Al의 d spacing 및 Miller index와 비교한 결과 다결정 Al 박막이 fcc 구조로 재결정되었음을 그림 1을 분석하여 확인

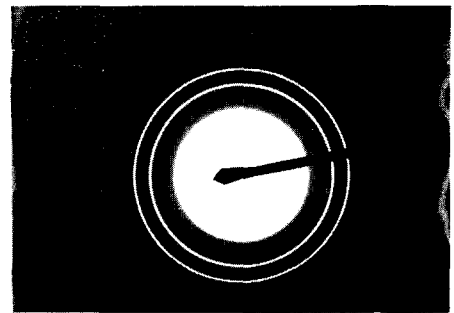


그림 4. Selected area diffraction pattern (as deposited).

하였다.

이온 충격에 의한 aluminium의 결정성장의 원인을 조사하기 위하여 TRIM-90 program으로 이온의 mean range, average straggling과 이온 충격시 시료에 주는 에너지인 ionization energy deposition, recoil atom energy deposition을 계산하였다. Mean range는 140 nm이고 straggling은 10 nm, energy deposition은 5 : 1 정도로 ionization이 지배적이다. Low dose로 이온을 주입할 경우 AlN이 전혀 생성되지 않으므로 이온과 박막내의 원자사이의 chemical reaction은 고려하지 않고 단지 energy deposition에 의한 효과가 결정화에 영향을 줄 수 있다.

그림 2와 그림 3은 질소 이온이 $1 \times 10^{17} \text{ ions/cm}^2$ 주입된 Al 박막의 이온 주입 전후의 변화를 10만배 확대한 TEM image이다. 주입 이온 농도 및 에너지를 변화하면서 같은 측정을 반복한 결과, 이온 dose의 증가에 따라 AlN 석출물의 크기가 증가하며, 석출량도 증가됨을 보았으며 결정화과정과는 달리 에너지가 40 keV 이상일 경우에만 AlN이 형성됨을 발견하였다. 그림 4는 이온을 주입하지 않은 증착된 알루미늄 박

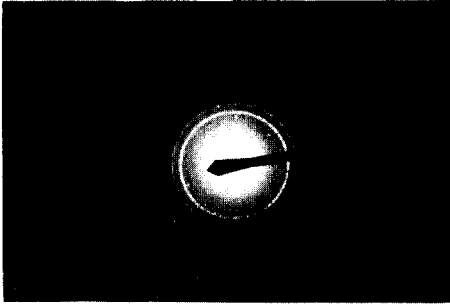


그림 5. Selected area diffraction pattern (1×10^{17} N₂⁺ implanted).

막의 전자회절 결과이고, 그림 5는 1×10^{17} ions/cm² 주입하였을 때의 결과이다. 이온이 1×10^{17} ions/cm² 이상 주입되면 그림 4의 순수 Al 회절무늬 외에 그림 5와 같이 AlN의 회절무늬가 부가되어 나타나므로 이온주입에 의한 AlN의 생성을 확인할 수 있다.

이온주입에 의한 nitride의 형성기구는 thermal diffusion model, radiation enhanced segregation model 등이 있으나, AlN의 경우 thermal diffusion에 의해 주로 지배됨이 밝혀졌다. Lucas[12]는 SIMS depth profile 결과 측정된 nitrogen surface peak를 해석하기 위해 radiation enhanced diffusion model을 적용하였으나, 설명할 수 없었고 thermal diffusion으로 해석하였다. 즉 이온 주입의 초기단계에는 주입된 이온에 의한 free nitrogen의 분포가 Gauss 형태이나 계속되는 이온주입에 의한 박막의 온도상승으로 인하여 표면과 내부의 양 방향으로 확산된다. 그러나 확산속도는 표면으로의 확산이 더 크므로 더 많은 free nitrogen이 표면쪽으로 이동하여 AlN이 석출된다.

4. 결 론

질소 이온이 주입된 aluminium 박막은 이온 dose에

따라 결정화 되거나 AlN이 형성된다. 질소 이온을 1×10^{14} ions/cm² 주입하였을 경우에는 20에서 50 keV 영역에서는 에너지에 무관하게 알루미늄의 결정이 형성됨을 알았고, 1×10^{17} ions/cm² 이상, 에너지 40 keV 이상으로 주입하였을 경우에는 AlN가 형성됨을 발견하였다.

참고문헌

1. Y. Fujii, S. Yosida, S. Mackawa and T. Sakudo, *Appl. Phys. Lett.*, **31**, 815 (1977).
2. P. B. Perry and R. F. Rutz, *Appl. Phys. Lett.*, **33**, 319 (1978).
3. B. Rauschenbach, K. Breuer and G. Leonhardt, *Nucl. Instr. and Meth.* **B47**, 396 (1990).
4. S. Ohira and M. Iwaki, *Mater. Sci. Eng.* **90**, 143 (1987).
5. J. A. Taylor and J. W. Rabalais, *J. Chem. Phys.* **75**, 1753 (1981).
6. M. Gautier, J.P. Durand and C. Le Gressus *J. Appl. Phys.* **61**, 575 (1987).
7. Y. Kido, M. Kakeno, K. Yamada, T. Hioki, J. Kawamoto and M. Tada *J. Phys.* **D15**, 2067 (1982).
8. R. C. McCune W.T. Donlon, H.K. Plummer, Jr., L. Toth and F.W. Kunz, *Thin Solid Films*, **168**, 263 (1989).
9. V. N. Bykov, V. A. Troyan, G. G. Zdorovtseva and V. S. Khaimovich, *Phys. Status Solidi*, **A32**, 53 (1975).
10. P. Chatterjee and A. K. Batabyal, *Thin Solid Films*, **169**, 79 (1989).
11. K. Kobayashi and M. Iwaki, *Nucl. Instr. and Meth.*, **B59/60**, 467 (1991).
12. S. Lucas, G. Terwagne and F. Bodart, *Nucl. Instr. and Meth.*, **B50**, 401 (1990).
13. J. C. Liu and J. W. Mayer, *Nucl. Instr. and Meth.*, **B19/20**, 538 (1987).