

스퍼터링 방법에 의한 AlN/Si(111)의 성장 방향과 표면 거칠기의 성장 시간에 대한 연구

이민수 · 이현휘 · 서선희 · 노도영

광주과학기술원 신소재공학과 및 전자재료연구센터
(1998년 7월 3일 접수)

Evolution of Growth Orientation and Surface Roughness During Sputter Growth of AlN/Si(111)

M. S. Yi, H. H. Lee, S. H. Seo and D. Y. Noh

Department of Materials Science and Engineering Kwang-ju Institute of Science and Technology,
Kwang-ju 506-712, Korea
(Received July 3, 1998)

요 약 - In-situ X-선 산란 방법을 이용하여 R.F. 스퍼터링 방법에 의하여 성장시킨 AlN/Si(111) 박막의 우선 성장 방위와 표면 거칠기의 성장 시간에 따른 변화를 연구하였다. 대부분의 성장 조건하에서 초기의 AlN 박막은 <001> 우선 성장 방위를 가지고 성장하였다. 하지만 박막의 두께가 증가함에 따라 우선 성장 방위가 많이 바뀌었는데 이 현상은 높은 기판 온도와 높은 R.F. power에서 더욱 뚜렷이 나타났다. 이러한 현상은 <001> 성장 방위를 선호하는 표면 에너지와 우선 성장 방위의 무질서도를 증가하게 하는 응력(strain) 에너지에 관련된 것으로 해석된다. 이 실험에서는 X-선 반사율을 측정하여 성장 도중의 표면 현상 또한 연구하였다.

Abstract - The growth orientation and the surface roughness of AlN/Si(111) films grown by radio frequency (RF) reactive magnetron sputtering were investigated using in-situ x-ray scattering technique and atomic force microscopy (AFM). AlN films were initially grown with the <001> preferred growth orientation under most growth conditions. As the film gets thicker, however, the growth orientation changes significantly, especially at high substrate temperature and high RF powers. We attribute the observed behavior to the competition between the surface energy that prefers the <001> growth orientation and the strain energy that randomizes the growth orientation. In addition, we investigated the evolution of the surface morphology during the growth using the x-ray reflectivity measurement.

1. 서 론

3-5족 박막 물질로 대표되는 AlN는 고온에서 우수한 물리적 성질과 넓은 직접 천이 에너지 간격(6.2 eV), 빠른 표면 탄성파의 속도 등의 특성 때문에 각광을 받고 있는 물질이다. 우수한 물리적, 기계적 성질을 가지는 AlN 박막이 광학 소자, 고온 소자 등에 이용되기 위해서는 양질의 박막을 성장시켜야 한다. 현재 사파이어 기판에 증착된 AlN 박막은 좋은 표면 거칠기와 우수한 결정학적 구조를 가지고 있다. 이러한 우수한 성질에도 불구하고 기판이 가지는 여러 가지 문제점으로 인하여 실제

로 응용되지 못하고 있다. 이러한 단점을 극복하기 위해서 여러 연구팀에서 실리콘 기판위에 AlN 박막을[1-5] 성장을 하여 왔다. 실리콘 기판의 결정 구조와 AlN 박막의 결정 구조의 차이, 큰 격자 상수의 차이 등으로 인하여 AlN 박막은 우선 배향성이 없고, 표면의 거칠기가 나빠져 결정학적 성질이 나쁘게 성장된다고 알려져 있다.

현재까지의 대부분의 연구는 박막을 성장시킨 후 ex-situ 연구를[6-8] 수행하여 성장 조건과 박막의 성질을 연구하는 방식으로 진행되었다. 이러한 방법은 성장 도중에 일어나는 여러 현상을 관찰할 수 없고, 따라서 박막 성장에 관한 기본 메커니즘에 제한된 정보만 제공

하여 왔다. 본 실험에서는 in-situ X-선 산란을 이용하여 radio frequency(R.F.) 스퍼터링 방법을 이용한 AlN/Si (111) 박막의 성장 도중에 표면 거칠기와 우선 성장 방위[9]를 연구, 기관의 온도와 성장 파워에 따른 변화를 관찰하여, 표면 거칠기, 및 우선 방위의 변화 과정을 규명하였다.

2. 실험 방법

본 실험에서는 AlN 박막을 Si(111) 기관 위에 성장시키기 위하여 R.F. reactive magnetron sputtering 방법을 이용하였다. 기관은 초음파(ultra sonic) 세척기를 이용 trichloroethylene, 아세톤, 알코올, 탈이온수로 각각 15분씩 세척하였으며, Si 기관 위에 존재하는 산화물 층을 제거하기 위해 hydrofluoric acid(50%)를 탈이온수에 2%로 희석하여 1분간 식각하였다. 시편을 챔버에 장착한 후 turbo molecular pump(TMP)을 이용하여 10^{-6} Torr로 초기진공을 유지하여 박막 성장시 오염을 최소화하였다. 타겟으로는 Al(99.999%) 2인치를 사용하였으며, N_2 (99.999%)가스를 이용하여 AlN 박막을 성장하였다. 기관과 Al 타겟과의 거리는 4 cm로 유지하였다. 기관의 성장 온도에 따라, 기관의 성장온도는 상온이 아닌 경우, 성장전에 장시간 동안 예열하여 균일한 성장 온도를 유지하였다. 타겟 표면에 오염 물질을 제거하기 위하여 약 10분간 pre-sputtering을 하였다. 이때 X-선 반사율 측

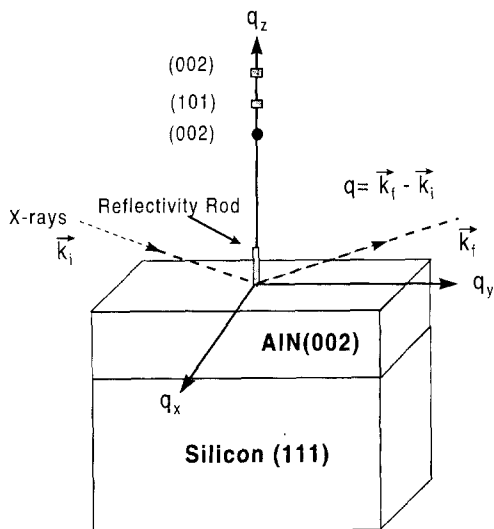


Fig. 1. A schematic diagram of the reciprocal space.

정을 통하여 기관 위에 SiO_2 등의 이물질이 존재하지 않는 것을 확인하였다.

시편을 성장시키는 도중에 powder diffraction pattern을 측정하여 AlN 박막이 성장하면서 변화하는 격자 상수를 관찰하고, 우선 배향성 성장을 확인하였다. AlN (002)면의 위치에서 시편의 방향을 바꾸어(rocking curve), 우선 배향성의 확인 및 우선 배향성 변화를 관찰하였으며, 결정학적 성질을 측정하였다. 성장이 끝난 시편의 우선 배향성의 변화를 정확히 알기 위하여 포항 방사광 가속기의 5C2 X-선 산란 빔라인(광주과학기술원 전용 빔라인)을 이용하여 측정하였다. In-situ X-선 반사율(reflectivity)[10-11]을 측정하여 박막의 두께를 측정함과 동시에 박막의 거칠기를 실시간에 관찰하였다. 본 실험에서 이용한 X-선 산란 실험 조건과 역격자 공간과의 관계는 Fig. 1에 나타나 있다.

3. 결과 및 논의

Fig. 2는 400°C의 기관 온도에서 60 W, 100 W, 그리고 200 W의 R.F. power에서 성장 중인 시편의 powder diffraction pattern과 rocking curve를 실시간으로 측정한

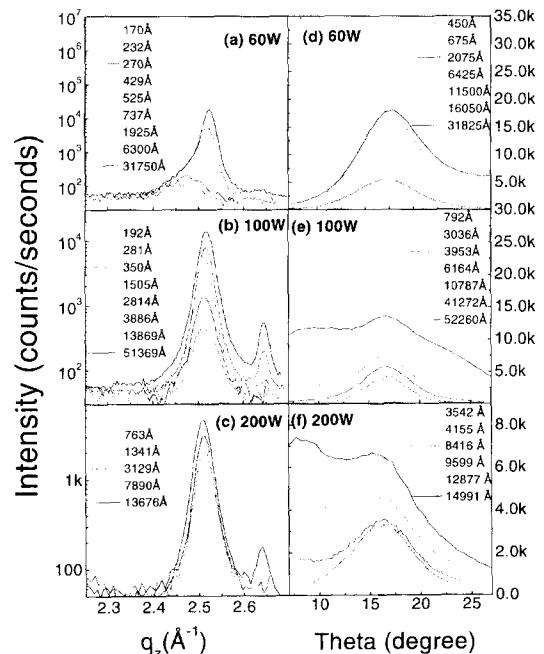


Fig. 2. X-ray powder diffraction patterns and theta rocking curves at AlN (002) under difference R.F. powers.

결과이다. 모든 조건에서 초기에는 (002) Bragg peak만이 관찰되었고, rocking curve의 반치폭은 약 3~5°였다. 이는 사파이어 기판에서 성장시킨 것보다는 결정성이 좋지 않지만, 격자 부정합이 큰 Si(111)기판에서도 초기의 성장에서는 AlN(002)가 우선 배향성을 가지고 성장함을 보여 준다.

시편의 두께가 약 8000 Å 정도의 두께에 이르면서 powder diffraction pattern에서 (002) Bragg peak 외에 (101) Bragg peak이 나타나기 시작했다. (101) Bragg peak의 증가는 <001> 방향의 우선 배향성이 약해지고, 다른 방향의 결정이 성장하기 시작함을 암시한다. (101) peak의 회절 강도는 60W보다 100W 및 200W에서 더 크게 관측되어, R.F. power가 증가함에 따라 <001> 우선 성장 방향을 쉽게 잃어 버림을 알 수 있다. Fig. 2에서 함께 보여준 theta rocking curve 역시 성장 도중에 일어나는 우선 방위의 변화를 잘 나타내고 있다. 각각의 R.F. power에서 (101) Bragg peak가 커짐과 동시에 theta rocking curve가 비대칭적으로 넓어져, 두꺼운 박막에서는 <001> 방향이 성장 방향과 다르게 나타난다. 이러한 rocking curve의 변화 역시 R.F. power가 커짐에 따라 더욱 크게 나타났다. 성장 조건에 따라 우선 성장 방향이 바뀌는 것은 보고된 바 있지만[12], AlN에 있어서 박막의 두께가 두꺼워짐에 따라 그 성장 방향이 바뀌는 결과는 본 연구가 처음이다. 이는 지금까지의 대부분의 실험이 시편을 성장시킨 후, 조건에 따라 그 변화가 어떻게 되어 온 것인가를 보여 주는 ex-situ 연구이었기 때문이라고 추정된다.

R.F. power에 따른 우선 방위의 변화를 좀 더 정량적으로 알기 위해, (002) Bragg peak의 X-선 회절의 강도와 (101) Bragg peak X-선 회절의 강도의 비를 Fig. 3에

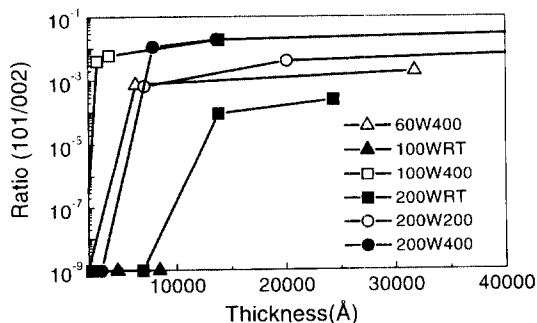


Fig. 3. Intensity ratio between (002) plane and (101) plane with difference growth condition.

나타내었다. 같은 두께에서 (101) Bragg peak의 회절 강도는 성장 power가 증가할 수록 커짐을 알 수 있다. 이 그림에는 또한 실온에서 100 W 및 200 W에서 성장한 시편의 실험결과들도 함께 나타내었는데, 실온, 100 W에서는 (101) peak가 거의 관찰되지 않아, <001> 우선 방위는 박막의 두께가 매우 두꺼워져도 유지됨을 나타내고 있다. 실온, 200 W에서는 (101) Bragg peak가 나타나지만, 그 양이 적고 두께가 1 μm 이상에서 일어남을 보여준다. 따라서 본 실험에서 관찰된 우선 방위의 변화는 높은 기판 온도와 높은 R.F. power의 조건에서 일어난다고 결론을 내릴 수 있다.

60 W의 낮은 파워에서는 성장 속도가 느려서 초기의 성장 과정을 관찰할 수 있었으며, Fig. 2에서 보여준 바와 같이 (002) Bragg peak의 위치가 시간에 따라 점차로 증가함을 알 수 있다. 이는 AlN(002)의 면간의 거리가 두께가 증가함에 따라 점차로 감소하여 두께가 1000 Å 이상으로 커짐에 따라 bulk의 격자 상수인 4.97 Å로 수렴함을 알 수 있다, 이러한 격자 상수의 변화는 현재 본 실험실에서 진행되고 있는 AlN/Sapphire(001)에서 더욱 잘 나타나고 있으며, 박막이 두꺼워짐에 따라 박막의 strain이 완화되는 것으로 해석된다. 박막의 조성이 두께의 변화에 따라 변화할 가능성도 배제할 수는 없지만, 격자 상수의 변화가 두께가 매우 커질 때까지 일어나는 것으로 보아 응력 해석이 보다 타당하다고 생각한다. 100 W의 성장 조건에서도 이러한 경향은 보이고 있으나, 두께의 증가가 매우 빨라 초기에 관찰이 어려웠으며, 200 W의 R.F. power에서는 초기부터 bulk 값과 비슷한 격자 상수를 지닌 것으로 보여진다. 따라서 R.F. power가 커짐에 따라 초기 성장 중의 박막에 strain이 급격히 완화된다고 결론을 내릴 수 있다.

Fig. 4(a)에서는 100 W R.F. power, 400°C 기판 온도에서 성장시킨 시편을, 성장이 끝난 후 측정된 (002) Bragg peak의 방향성에 관한 방사광 X-선 산란 결과이다. 이 자료는 포항 방사광 가속기의 광중과기원 전용 빔라인, 5C2에서 얻은 것이다. 그림에서는 (002) Bragg peak의 회절 강도의 분포를 통한 AlN(002)면의 방향 분포를 측정된 것으로 χ (beam과 수직인 방향의 회절각)와 ϕ (시편의 Normal 축에 대한 회절각)평면에서 기술되었다. 표면의 수직인 박막 성장 방향이 χ 가 90°일 때이므로, (002) 결정면이 성장 방향에 대하여 약 13°의 각을 이루면서 성장되어 있음을 보여준다. 또한 특정한 ϕ 값(그림에서는 100°)을 중심으로 방향이 분포되어 있지만,

기관인 Si(111)의 결정 방향과는 관계가 없음이 밝혀졌다. (Si(111)의 표면은 3-fold 대칭성을 가지고 있으나 (002)면의 분포는 대칭성이 없음). 따라서 초기에 박막 성장과 일치하던 AlN(002)면의 방향이, 후기에는 성장 방향에 대하여 일정한 각을 가지고 주어진 방향으로 기울어져 있음을 알 수 있다.

Fig. 4(b)는 성장이 끝난 후 표면 형상을 atomic force microscope(AFM)를 이용하여 관찰한 것이다. 표면은 그림의 화살표 방향으로 골이 패여 있음을 보여주는데, 이것은 성장 도중 박막의 strain을 완화시키는데 기여했을 것으로 보여준다. 골의 방향이 일정한 것과 (001)결정면이 일정한 방향으로 기울어진 것은 박막 성장 도중 시편의 고정 등, 외부 스트레스에 의한 것으로 추정되지만 자세한 메커니즘을 밝히기 위해서는 추후 지속적인 연구가 필요하다.

본 실험에서 관찰된, AlN 박막의 두께가 증가함에 따른 우선 성장 방향의 변화는 표면 에너지와 strain 에너지와의 competition으로 해석할 수 있다. 박막의 두께가 작을 때에는 표면 에너지가 적은 (002)면을 성장면으로 하는 반면, 박막의 두께가 커짐에 따라 두께에 비례해서

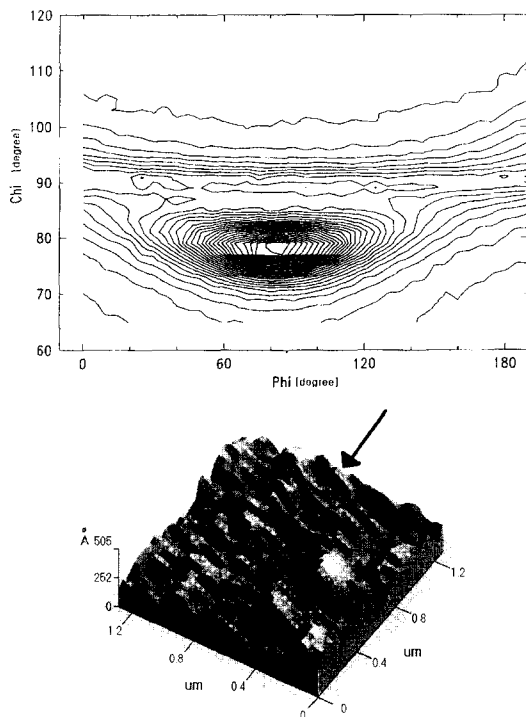


Fig. 4. X-ray Chi and Phi mapping scan and AFM image, showing the off axis growth orientation.

커지는 strain 에너지를 줄이는 방향으로 성장이 이루어지는 것으로 생각할 수 있다. 본 실험에서 보인 기관의 온도와 R.F. power에 따른 경향은 이를 뒷받침한다고 할 수 있다. 기관의 온도나 R.F. power가 늘어남에 기관에 증착되어지는 입자의 운동 에너지는 증가하고 이에 따라 박막은 더 많은 intrinsic stress를 받는다[13]. 따라서 같은 두께에서 축적되는 strain energy는 높은 R.F. power에서 더 크게 되고, 이를 relax하기 위해 우선 방향을 바꾸는 것으로 이해할 수 있다. 또한 60 W의 R.F. power에서 박막의 두께에 따라 strain이 relax되는 것과 표면의 undulation을 보여주는 AFM 사진도 우선 방향의 변화가 strain relaxation과 관계가 있다는 근거를 제시하는 것이라고 할 수 있다. 하지만, 본 실험 결과가 이러한 설명을 충분히 뒷받침하는 것이라고는 할 수 없으

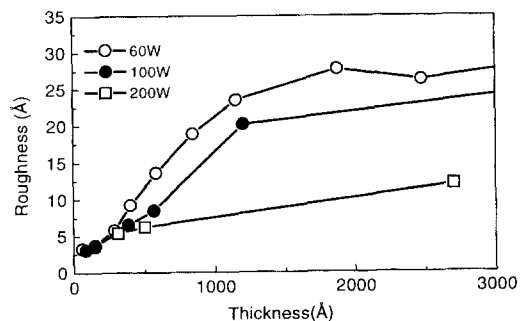
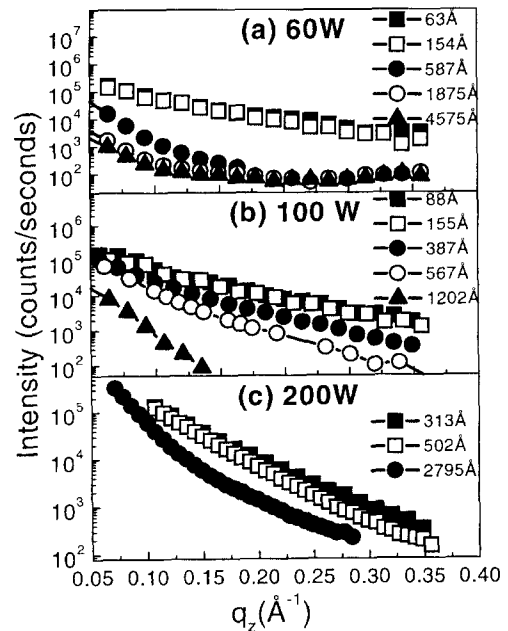


Fig. 5. X-ray reflectivity curves and surface roughness.

며, 다른 여러 가지 가능성 있는 설명을 배제하기 위해서는 좀 더 많은 실험 결과가 필요하다.

마지막으로 초기(약 2500 Å 이하) 성장 단계에 표면 거칠기의 변화에 대한 in-situ X-선 반사율 (reflectivity)에 대한 결과를 소개한다. Fig. 5(a), (b), (c)는 400°C의 기판 온도에서 60 W, 100 W, 200 W의 R.F. power에서 성장할 때 X-선 specular reflectivity를 나타낸다. 본 실험에서 관찰된 X-선 반사율은 표면에서 반사된 X-선과 계면에서 반사된 X-선의 간섭 현상으로 이해할 수 있고, 표면 및 계면의 거칠기가 증가함에 따라 반사율이 급격히 감소한다. 이를 정량적으로 기술한 것은 여러 논문에 발표된 바 있다[10-11]. 본 실험 결과를 이에 따라 분석한 AIN 박막 표면의 거칠기는 Fig. 5(d)에 나타나 있다. (자세한 분석 과정은 생략함), Fig. 5(d)에서 보여진 것처럼 초기의 표면 거칠기는 박막의 두께가 증가함에 따라 증가하고, 성장 파워가 낮아짐에 따라 초기의 같은 두께에서 급격히 커짐을 알 수 있다. 이러한 현상은 낮은 R.F. power에서는 표면에 도달하는 증착 원자의 에너지가 낮기 때문에, 표면에서의 유동성(mobility)이 적기 때문이라고 해석할 수 있다. 즉 적은 이동 거리는 표면에서 안정한 위치로 입자가 이동할 수 있는 확률을 적게 만들어 표면에 거칠기를 나쁘게 만드는 것이다. 이러한 증착 원자의 제한된 유동성에 의한 표면 거칠기의 증가는 최근 연구되는 kinetic roughness의 일종으로 생각할 수 있다[14].

4. 결 론

본 실험에서는 in-situ X-선 산란을 이용하여 R.F 스퍼터링 방법을 이용한 AIN/Si(111) 박막의 성장 도중에 일어나는 우선 성장 방향의 거동 변화와 두께 증가에 따른 초기 상태의 표면 거칠기를 규명하였다. 대부분의 성장 조건하에서 성장 초기에는 <001> 우선 방향을 가지고 박막이 성장하였으나, 성장이 진행됨에 따라 우선 방향의 변화가 일어났고, 매우 두꺼운 박막에서는 (002) 결정면이 박막 성장 방향에 대하여 약 10° 기울게 뒹이 관측되었다. 이러한 성장 방향의 변화는 높은 기판 온도와(400°C) 높은 R.F. power(200 W)에서 더욱 뚜렷이 나타났다. 60 W에서 성장된 AIN 박막의 격자 상수의 변화 등, 기타 실험 결과는 두께가 증가함에 따라 박막의

strain이 이완됨을 보여주었다. 따라서 본 실험에서 관찰된 현상은 <001> 우선 방향을 선호하는 표면 에너지와 두께에 따라 증가하는 strain energy의 competition에 의한 결과로 해석된다. 성장 초기의 표면 거칠기는 기판 온도와 R.F. power가 증가함에 따라 증가하였는데 이것은 증착 원자의 큰 유동성(mobility)에 의한 것으로 해석되어, 박막 성장 과정에서 R.F. power에 따라 증착 원자의 운동 에너지가 많이 바뀌고, 이것이 성장 방향을 결정하는 중요한 역할을 함을 밝혀 냈다.

감사의 글

본 연구는 97년 교육부 반도체분야 학술연구조성비(ISRC 97-E-3039)에 의해 수행 되었습니다. 본 논문의 내용 중 일부 실험자료는 포항 방사광 가속기에서 수행 되었습니다.

참고문헌

1. F. Malengreau and M. Vermeersch, *J. Mater. Res.* **12**, 175.
2. I. Ivanov, L. Hultman and J.-E. Sundgren, *J. Appl. Phys.* **78**, 5721.
3. S. T. Kim, *J. of Korea Physical Society* **30**, 147.
4. H.-C. Lee and J.-Y. Lee, *Thin solid Films* **251**, 136 (1994).
5. W. J. Meng and G. L. Doll, *J. Appl. Phys.* **79**, 1788 (1996).
6. M. Penza, M. F. Dericcardis, and L. Mirengi, *Thin Solid Films* **259**, (1995).
7. Sunil Kumar, T. L. Tansley, *Jpn. J. Appl. Phys.* **34**, 4154 (1995).
8. C.-C. Cheng and Y.-C. Chen, *J. Vac. Sci Technol A* **14**, 2238.
9. J. H. Je and D. Y. Noh, *J. Appl. Phys.* **81**, 6126 (1997).
10. S. K. Sinha, E. B. Sirota, S. Garoff and H. B. Stanley, *Phys. Rev.* **B 38**, 2297 (1988).
11. C. Thompson, C. Palasantzas, Y. P. Feng, S. K. Sinha and J. Krim, *Phys. Rev.* **B 49**, 4902 (1994).
12. Ohunchi, *J. Vac. Sci Technol. A* **5** 630 (1987).
13. H. C. Lee, *Thin solid films* **261**, 148 (1995).
14. A. Barabasi, *Fractal Concepts in Surface Growth* (Cambridge University Press, 1995).