Journal of the Korean Vacuum Society
Vol. 2, No. 1, March 1993, pp. 92-98

〈연구논문〉

질소 ECR 플라즈마에 노출된 Al 박막의 분광타원해석

허근무 · 이순일 · 김상열 · 오수기

아주대학교 물리학과

(1993년 1월 21일 접수)

Analysis of Al Film Exposed to Nitrogen ECR Plasma by Spectroscopic Ellipsometry

Keun-moo Hur, Soonil Lee, Sang Youl Kim and Soo-ghee Oh

Department of Physics, Ajou University, Suwon, 441-749

(Received January 21, 1993)

요 약—Si 기판 위에 증착된 Al 박막을 질소 ECR 플라즈마에 노출시켜 시료를 제작하고 분광타원해석법으로 분석한 결과 Al박막에 질화층이 형성되었음을 확인하였다. 사용한 질소 ECR 플라즈마의 전자온도와 전자밀도는 챔버내의 위치에 따라 각각 10~20 eV, 0.9~1.2×10^{11}/cm^3의 값을 보였다. 질소 ECR 플라즈마에 노출된 기판은 급격한 온도상승을 보였으며 노출시킨 뒤 5~6분이 지나면 500℃ 근처에서 포화상태를 이루었다. 분광타원해석상수인 Δ와 Ψ를 분석한 결과 증착된 Al의 두께는 시료에 따라 140~160 Å이었고 표면에 형성된 AlN 층의 두께는 질소 ECR 플라즈마에 노출된 시간이 길수록 그리고 시료의 위치가 공명지점에 가까울수록 증가하였다. AlN층의 두께가 노출시간의 제곱근에 비례하는 것으로부터 AlN층은 Al의 표면에 흡착된 질소가 Al속으로 확산하여 이루어진 것으로 설명하였다.

Abstract—Al film deposited by thermal evaporation on a Si substrate is exposed to a nitrogen ECR plasma. We use the nitogen ECR plasma which has electron temperatures and electron densities of 10~20 eV and 0.9~1.2×10^{11}/cm^3, respectively. When exposed to the nitrogen plasma, the sample temperature rises rapidly and reaches saturation value of about 500℃ after 5~6 min. of exposure time. Spectroscopic Ellisometry (SE) reveals AlN film formation. The analysis of the SE constants Δ and Ψ shows that the thickness of the deposited Al film varies between 140~160 Å. AlN thickness increases when exposed longer to the nitrogen ECR plasma at fixed sample position or when positioned closer to the cyclotron resonance region at fixed exposure time. AlN thickness increase is linear to the square root of the exposure time, which suggests that the AlN formation is due to the diffusion of adsorbed nitrogen into the deposited Al film.

1. 서 론

질화처리는 널리 쓰이는 금속표면처리기술 중의 하나이다. 철강 재료나 티타늄의 표면을 질화법에 의하여 경화처리하면 표면의 경도 및 내마모성을 향상시킬 수 있다는 것이 잘 알려져 있으며, 특히 제품(bulk phase product)의 기계적 성질을 변화시키지 않고 질화 피막을 형성시킬 수 있는 이온 질화법이 많이 활용되고 있다[1, 2]. Al이나 Al합금들은 철강에 비하여 밀도가 작고 가공성도 뛰어나지만 낮은 경도와

내마모성의 부족으로 인하여 그 사용이 제한되고 있는데 이러한 단점을 보완하기 위한 표면 경화처리방법으로서 AlN이 관심을 끌고 있다[3]

AlN은 특성상 구조재료 외에 다른 이용 가능성도 보여주고 있다. AlN은 에너지 갭(energy gap)이 크고 열적, 화학적 안정성이 뛰어나며[4] 높은 열전도도[5]와 뛰어난 전기 절연성[6]을 갖고 있어서 미세 전자회로(micro-electronics)의 절연 기판이나 방열재료(heat sink) 등으로 사용될 수 있고, 광회로(optical circuit), 고주파용 소자, 적외선 레이저 투과 재료로서의 활용도 기대되고 있다[4, 7]. 또한 AlN은 음파의 전파속도가 큰 압전 물질로서 표면파 음향소자(surface wave acoustic device)의 제작에 적합하다[4,8].

본 연구에서는 Si 기판 위에 증착한 Al 박막을 질소 전자 싸이클로트론공명(Electron Cyclotron Resonance ; ECR) 플라즈마에 노출시켜 질화 Al막을 형성시켜 보았다. ECR 플라즈마는 낮은 압력에서 고밀도의 플라즈마를 형성시킬 수 있으며 마이크로파를 이용하여 플라즈마를 발생시키기 때문에 전극에 의한 오염이 없고, Al 시료에 인가(bias) 전압을 걸어주지 않아도 플라즈마가 유지되는 것이 특징이다[9].

이온 질화법의 기본적 반응기구(mechanism)는 아직 확립된 이론이 없으나, 대략 다음의 두 가지 가설이 널리 받아들여지고 있다. 그 중 하나는 질소 이온이 시료 표면에 이온 충돌(ion bombardment)한 결과 스퍼터링된 금속이 질소 플라즈마 내에서 질소와 반응하여 금속질화물을 형성한 후 표면에 재증착되는 과정을 통한 질화층의 형성이고, 다른 하나는 시료 표면에 질소가 흡착된 후 금속과 반응하여 질화층이 형성되는 과정으로서 시료의 스퍼터링은 중요한 역할을 하지 않는다[10]. 본 연구에서는 위의 두 가설 중 두번째 가설의 타당성을 알아보고자 인가전압을 전혀 가하지 않고 접지시킨 Al을 질소 플라즈마에 단순 노출시켜 보았다. ECR 플라즈마의 경우 플라즈마 퍼텐셜 에너지가 약 25 V 이하이기 때문에[11, 12] 질소 플라즈마내의 질소 이온에 의한 스퍼터링 효과는 크지 않고, 따라서 이 경우 질화층의 형성은 Al 시료 표면에 흡착된 질소에 의하여 주도된다고 생각된다. 이때 질소 플라즈마 내에서는 질소 분자의 여기(excitation), 해리(dissociation) 및 이온화가 활발히 일어나 비교적 반응성이 낮은 질소 분자들이 화학적 반응성이 강한 상태로 바뀌어 흡착과 질화반응이 용이하게 일어난다고 생각된다[9, 13].

2. 시료제작

열증착장치로 Si(111) 기판 위에 Al 박막을 형성시키고 증착된 Al 박막을 질소 ECR 플라즈마에 노출시키는 2단계 과정으로 시료를 제작하였다.

질소 ECR 플라즈마 장치는 본 실험실에서 자체 설계 제작한 것으로 그림 1에 개략도를 나타내었다. 반응실 내에 설치된 증착장치는 주울 열을 이용하였다.

캐비티(microwave cavity)와 반응실(reactive chamber)을 5×10^{-6} Torr 까지 펌핑하고 150 Å 정도 두께의 Al 박막을 열증착시켜 만들었다. 증착된 시료를 5×10^{-6} Torr로 유지된 진공속에서 질소 ECR 플라즈마에 노출시키기 위한 위치로 이동시켰다. 유량조절기(Mass Flow Controller ; MFC)를 사용하여 질소가스의 유량으로 캐비티와 반응실의 진공도를 4×10^{-4} Torr로 조절한 다음, 전자석과 마이크로파 발생기를 가동시켜 질소 ECR 플라즈마를 발생시켰다. 마이크로파의 출력은 3축 조절기(3 stub tuner)를 거쳐 200W로 조절하였다. 그림 1의 코일 1과 코일 2에 40A와 76A의 전류를 각각 흘려 주었을 때, ECR 지점은 반응실과 캐비티의 경계 지점에서 캐비티 속으로 5 cm 지점에서 형성되었다. 이 ECR 지점을 z=0 cm 지점으로 하고, 이 공명지점에서 반응실 쪽으로의 거리를 z값으로 하여 시료의 위치를 나타내었다.

랑뮈르 단탄침법으로 질소 ECR 플라즈마의 특성을

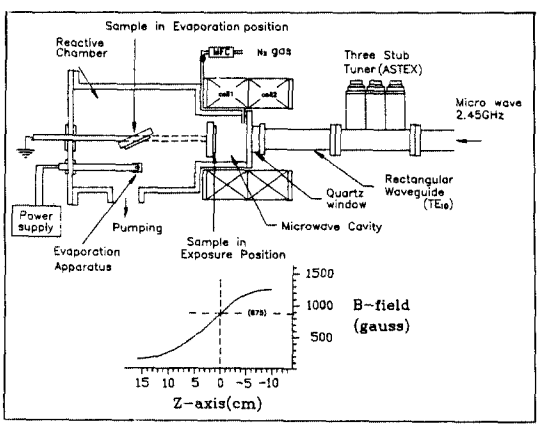
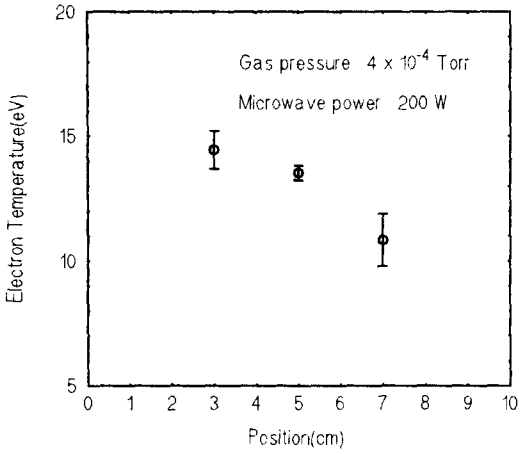


그림 1. Schematics of the sample preparation set-up.



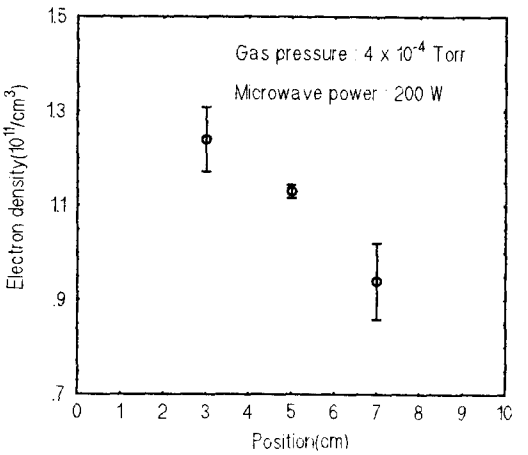


그림 2. Characteristics of the plasma.
(a) electron density
(b) electron temperature

조사한 결과, 플라즈마의 상태는 위치에 따라 변하는 것으로 나타났다. z=3, 5, 7 cm 지점에서 전자온도와 전자밀도를 그림 2에 나타내었다.

기판 뒷면에 열전대를 부착하여 질소 ECR 플라즈마에 노출시킨 Si기판의 온도를 측정하였다. 그림 3에 나타낸 바와 같이 기판의 온도는 플라즈마 발생 시점으로부터 100℃/분의 비율로 급히 증가하다가 5~6분 후에는 포화 상태를 이루었다. 포화 온도는 ECR 플라즈마내에 시료가 놓인 위치에 따라 달랐으며 ECR 공명 지점으로부터 멀리 놓일수록 낮게 측정되었다.

플라즈마에 노출된 Al박막의 표면이 시료의 위치에

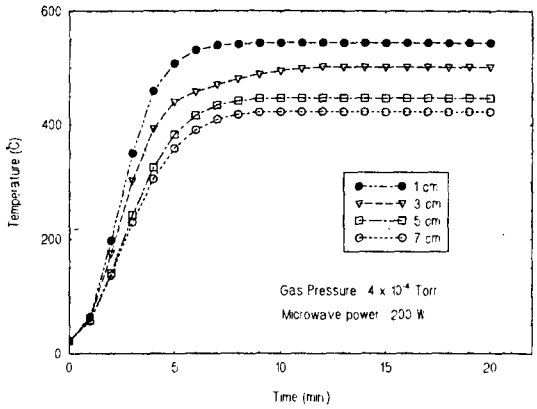


그림 3. Substrate temperature.

표 1. 시료의 제작 조건

시료번호	시료위치	노출시간
#1	z=3 cm	5 min.
#2	z=3 cm	10 min.
#3	z=3 cm	15 min.
#4	z=3 cm	20 min.
#5	z=5 cm	20 min.
#6	z=7 cm	20 min.

따라 보여주는 변화의 차이를 알아보기 위하여 z=3, 5, 7 cm에서 각각 시료를 제작하였다. 또한 노출시간에 따른 표면변화의 차이를 알아 보기 위하여 z=3 cm에서 5, 10, 15, 20분 동안 노출시킨 시료를 각각 제작하였다. 표 1에 각 시료의 제작 조건을 정리하였다.

3. 분석 및 고찰

제작된 시료는 비파괴적이며 1 Å이하의 두께 측정 정밀도를 가지고 있으며 다중박막 구조의 분석이 가능한 분광타원해석법(Spectroscopic Ellipsometry ; SE)을 사용하여 분석하였다[14-16].

먼저, 예상되는 박막구조의 변화에 따르는 타원해석 스펙트럼의 변화를 전산 모의계산하였다[17, 18]. 3상계 모델(3 phase model)[14]을 이용하여 Si 기판 위에 Al과 AlN의 두께가 각각 100, 150, 200 Å일 때의 파장 대 타원해석상수 Δ와 Ψ의 스펙트럼을 그림 4와

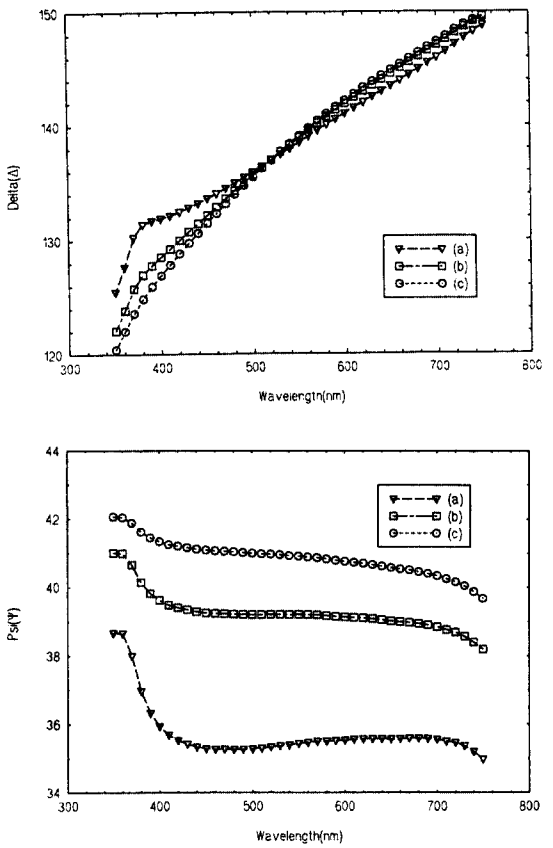


그림 4. Simulated spectra of Δ and Ψ for different Al thicknesses.
(a) Al(100 Å)/SiO_2(10 Å)/c-Si
(b) Al(150 Å)/SiO_2(10 Å)/c-Si
(c) Al(200 Å)/SiO_2(10 Å)/c-Si

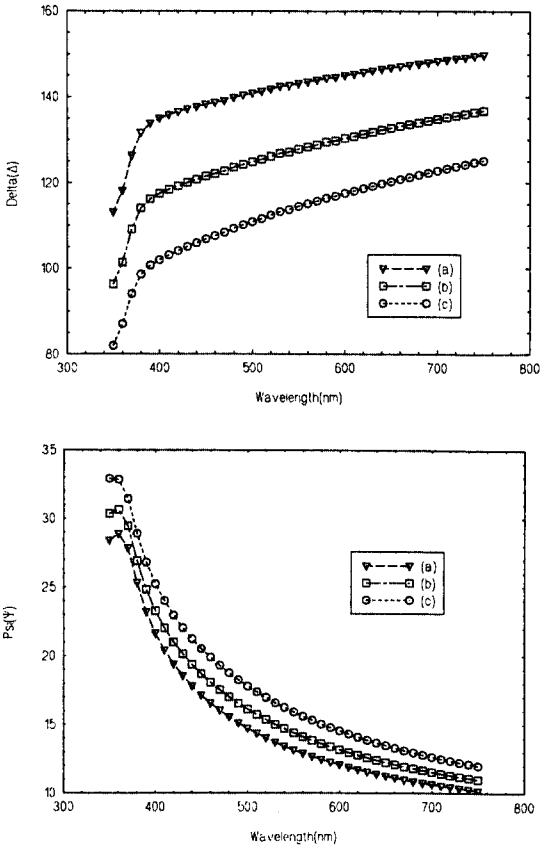


그림 5. Simulated spectra of Δ and Ψ for different AlN thicknesses.
(a) AlN(100 Å)/SiO_2(10 Å)/c-Si
(b) AlN(150 Å)/SiO_2(10 Å)/c-Si
(c) AlN(200 Å)/SiO_2(10 Å)/c-Si

그림 5에 각각 나타내었다. 계산에 사용된 기준 데이터 (reference data)는 Aspnes[19]의 것을 사용하였으며 AlN의 분산관계식은 아래와 같은 Sellmeier의 표현을 사용하였다.

$$n^2 = 2.7344 + \frac{2.02308\ \lambda^2}{\lambda^2 - 189.6^2} \qquad (\lambda\text{는 nm단위})$$

그림 4에서 Al의 두께가 증가할수록 대략 파장 510 nm를 경계로 하여 Δ값이 510 nm 이하에서는 작은 폭으로 내려오고 510 nm 이상에서는 오히려 올라감을 볼 수 있다. 또한 Ψ 그래프에 있어서는 Al의 두께가 증가할수록 전체적으로 위쪽으로 이동하고 330~410 nm 사이에서는 Al 두께가 증가함에 따라 변화 폭이 점점 작아짐을 볼 수 있다. 반면에 그림 5에서, AlN의 두께가 증가할수록 Δ 그래프가 전체적으로 아래로 평행이동하고 390 nm 이하에서는 급한 경사가 짐을 볼 수 있다. Ψ 그래프에 있어서는 Al의 경우와 마찬가지로 AlN 두께가 증가함에 따라 위쪽으로 평행이동 하지만 전체적인 꼴은 Al의 경우와 많은 차이가 있다.

한편 위의 경우와는 달리 Si위에 Al과 AlN이 같이 있으며 이들의 전체 두께가 150 Å이고 Al의 두께가 50 Å씩 변화할 때의 Δ와 Ψ의 그래프를 계산하여 그림 6에 나타내었다. Δ그래프에서는, 순수한 Al만 150 Å 있을 경우에는(그림 6(a)) 파장의 변화에 대한 Δ값의 변화폭이 거의 일정함을 알 수 있지만, AlN의 두께가

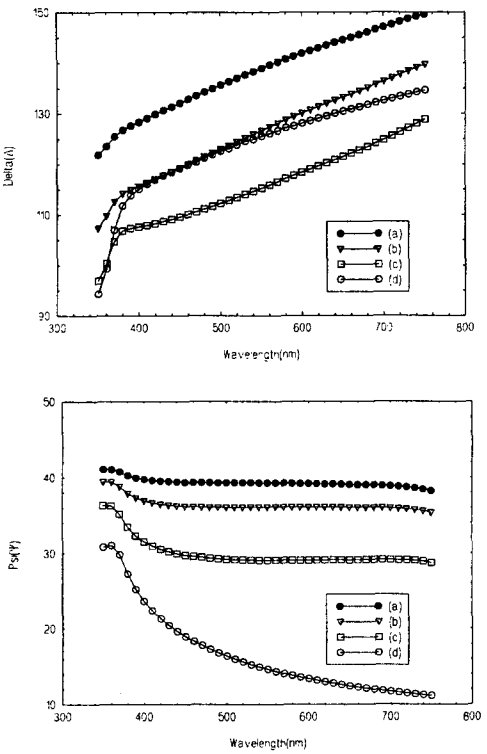


그림 6. Simulated spectra of Δ and Ψ for different thickness combinations of Al and AlN.
(a) Al(150 Å)/SiO_2(10 Å)/c-Si
(b) AlN(50 Å)/Al(100 Å)/SiO_2(10 Å)/c-Si
(c) AlN(100 Å)/Al(50 Å)/SiO_2(10 Å)/c-Si
(d) AlN(150 Å)/SiO_2(10 Å)/c-Si

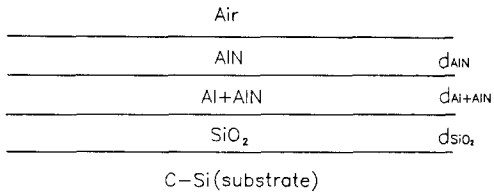


그림 7. Model structure for SE analysis.

늘어감에 따라(동시에 Al의 두께는 감소) 390 nm 파장 대역 이하에서는 Δ값의 변화폭이 갑자기 커짐을 알 수 있고 점차적으로 그림 5의 AlN에 대한 Δ 그래프 꼴로 닮아감을 알 수 있다. 그리고 AlN만 150 Å 있을 경우가 AlN이 100 Å이고 Al이 50 Å 남아 있을 경우보다 오히려 Δ값에 있어서는 더 높은 값을 취하고 있음을 알 수 있다.(그림 6(c),(d)) Ψ의 그래프에서는 Al만 있을 경우로부터 AlN 두께가 두꺼워 질수록 a→b→c→d의 순서로 곡선의 기울기가 수평에서 아래방향으로 경사짐을 알 수 있고 전체적으로 아래로 평행이동함을 알 수 있다.

그림 4~6에서 c-Si위에 SiO_2(10 Å)층을 첨가하고 전체 막 두께를 150 Å으로 한 것은 시료의 제작조건과 대략적으로 맞추어 비교하기 위해서이다.

이러한 전산 모의계산 결과들을 참고로 하여 본 실험에서 제작된 시료들의 박막 구성성분과 두께 분포를 그림 7과 같은 구조를 가지는 박막모델에 따라

표 2. SE로 분석한 각 시료들에 대한 질화층 분포

Sample No.	Condition	박막의 총두께	AlN의 두께 (d_{AlN})	Al+AlN의 두께 (d_{Al+AlN})	AlN의 유효두께	[14]Unbiased estimator
#1	ECR - 3 cm time : 5 min.	140 Å	51 Å	89 Å (AlN : 65%)	108.9 Å	0.0430
#2	ECR - 3 cm time : 10 min.	147 Å	67 Å	80 Å (AlN : 68%)	121.4 Å	0.0459
#3	ECR - 3 cm time : 15 min.	160 Å	99 Å	61 Å (AlN : 60%)	135.6 Å	0.0433
#4	ECR - 3 cm time : 20 min.	154 Å	108 Å	46 Å (AlN : 53%)	132.4 Å	0.0477
#5	ECR - 5 cm time : 20 min.	150 Å	81 Å	69 Å (AlN : 50%)	115.5 Å	0.0513
#6	ECR - 7 cm time : 20 min.	138 Å	56 Å	82 Å (AlN : 65%)	109.3 Å	0.0425

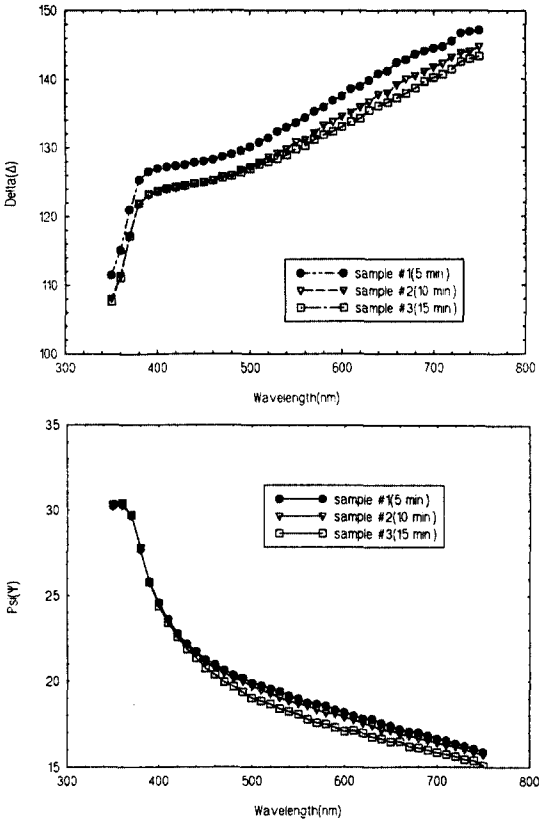


그림 8. Measured spectra of Δ and Ψ for the samples #1, #2, #3.
(variations in exposure time at fixed position)

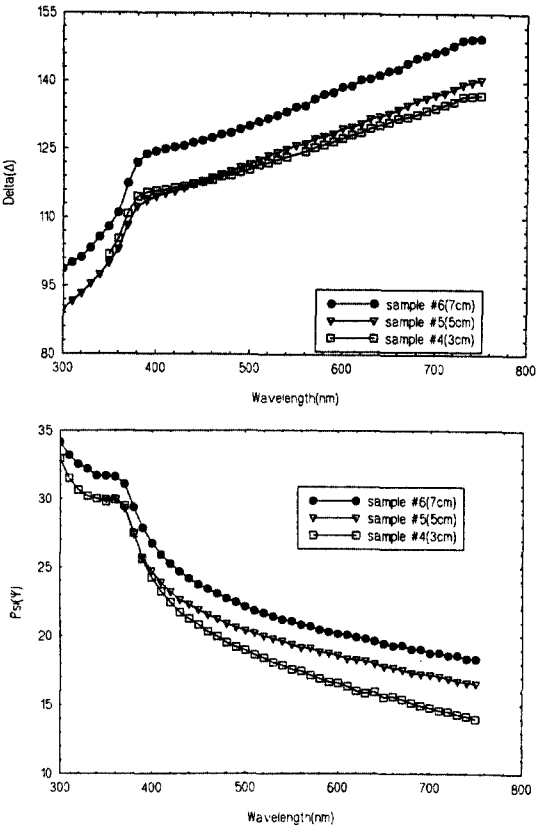


그림 9. Measured spectra of Δ and Ψ for the samples #4, #5, #6.
(variations in position for fixed exposure time)

결정하였다. 각각의 시료에 대해 모델링 과정[14]을 통해 정해진 모델 상수들을 표 2에 나타내었다.

SE로 측정한 시료 #1, #2, #3의 타원해석상수 스펙트럼은 그림 8에, 시료 #4, #5, #6의 스펙트럼은 그림 9에 각각 나타내었다.

증착된 알루미늄의 전체 두께는 138~160 Å이었고, 질소 플라즈마 노출 후 형성된 순수한 AlN은 51~108 Å의 두께로 분포하였으며, 순수한 AlN층 아래에는 Al과 AlN의 혼합층이 존재하였는데 그 층의 두께는 46~89 Å이었다. Al과 AlN의 혼합층은 아래로 내려갈수록 Al의 농도가 많은 불균일한 층으로 예상되지만, 이 혼합층 전체를 하나의 균일한 층으로 근사하여 처리하였다. Al+AlN 혼합층의 두께와 혼합층 내의 AlN 함량(AlN %)을 표 2에 나타내었다.

AlN의 유효두께는 (순수한 AlN 두께)+(Al과 AlN의 혼합층 두께)×(혼합층 내의 AlN의 함량)으로 계산하였는데 동일한 시료위치에서 ECR 플라즈마에의 노출시간이 길어짐에 따라 (시료 #1, #2, #3, #4) 109 Å부터 136 Å까지 증가함을 볼 수 있었다. 또한 노출시간이 동일할 때 ECR 지점과 시료의 거리가 가까워질수록 (시료 #4, #5, #6) 109 Å부터 132 Å까지 증가함을 볼 수 있었다.

마찬가지로 순수한 AlN의 두께도 노출시간이 길수록, 그리고 ECR 지점과의 거리가 가까울수록 증가되는 것을 알 수 있었다. 그림 10과 같이 노출시간의 제곱근 대 순수한 AlN층의 두께에 대한 그래프에서 선형적인 변화는 알루미늄 내의 질화층 성장이 알루미늄 내부로의 질소 확산(diffusion)에 의한 것으로 이해할 수 있는 근거를 준다.

노출시간을 20분으로 같게하고 ECR 지점과의 거

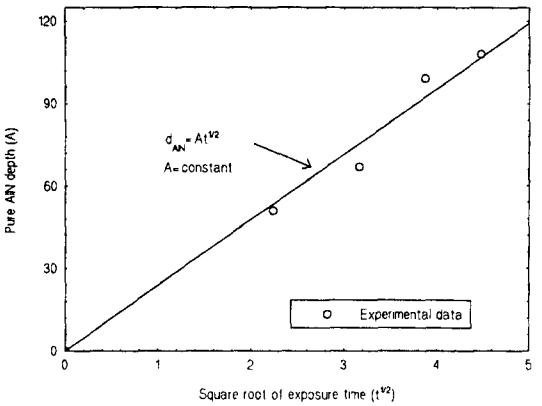


그림 10. Plot of the pure AlN thickness (d_{AlN}) vs. square root of the exposure time.

리를 변화시킨 시료 #4, #5, #6에 대한 SE의 Δ와 Ψ 스펙트럼(그림 9)에서 알 수 있듯이 ECR 지점과 가까워질수록 순수한 질화층의 두께가 점점 증가하는데, 이와 같이 ECR 지점과의 거리가 가까워질수록 질화층의 두께가 증가하는 것은 기판의 온도 상승과 이에 따른 알루미늄 내의 질소 확산도(diffusivity) 증가 때문이라 생각된다.

4. 결 론

열증착한 Al 박막을 질소 ECR 플라즈마에 노출시켜 형성한 질화층을 분광타원해석법으로 분석하였다. 질소 ECR 플라즈마에 노출된 기판은 급격한 온도상승을 보였으며 5~6분 후 500℃ 근처에서 포화상태에 도달하였다. 증착된 Al의 두께는 140~160 Å이었고 형성된 AlN층의 두께는 질소 ECR 플라즈마에 노출된 시간이 길수록 그리고 시료의 위치가 공명지점에 가까이 갈수록 증가하였다. AlN층은 Al의 표면에 흡착된 질소가 Al속으로 확산하여 이루어진 것으로 설명할 수 있었다.

감사의 글

이 연구는 아주대학교 기초과학 연구소를 통한 교육부의 학술조성연구비(BSRI-92-224) 지원에 의해 이루어졌음을 밝히고 아울러 감사드립니다.

참고문헌

1. W. Kovacs and W. Russel, *Proc. of an Int'l Conf. on Ion Nitriding,* Ed. by T. Spalvins (ASM Int'l, 1987), p9.
2. E. Metin and O. T. Inal, *Ibid.,* p.61.
3. T. Arai, H. Fujita and H. Tachikawa, *Ibid.,* p.37.
4. T. L. Chu and R. W. Kelm Jr., *J. Electrochem. Soc.* **122**, 995 (1975).
5. K. Ho., A. V. Annapragada, K. F. Jensen, S. A. Hanson, W. L. Gladfelter and J. F. Evans, *Proc. of the 11th Int'l Conf on Chemical Vapor Deposition,* Ed. by K. E. Spear and G. W. Cullen, (The Electrochem Soc., 1990), p.388.
6. F. Jansen and J. Mort, *Plasma deposited thin films,* (CRC Press, 1986), p.155.
7. L. M. Sheppard, *Ceramic Bulletin* **69**, 1801 (1990).
8. H. Okano, Y. Takahashi, T. Tanaka, K. Shibata and S. Nakano, *Jap. J. Appl. Phys.* **31**, 3446 (1992).
9. J. Asmussen, *J. Vac. Sci. Technol.* **A7**, 883 (1989).
10. T. Spalvins, *Proc. of an Int'l Con. on Ion Nitriding,* Ed. by T. Spalvins (ASM Int'l, 1987), p.1.
11 허근무, 이학석사논문, 아주대학교 (1993).
12. O. A. Popov and H. Waldron, *J. Vac. Sci. Technol.* **A7**, 914 (1989).
13. J. L. Marchand, H. Michel, D. Ablitzer, M. Gantois, A Ricard and J Szekely, *Plasma-Surface Interactions and Processing of Materials,* Ed. by O. Auciello, A. Gras-Marti, J. A. Valles-Abarca and D. L. Flamm (Kluwer Academic Publishers, 1990), p.155.
14. 김상열, 한국 광학회지, 제1권 제1호, 73 (1990).
15. 김상열, 한국 광학회지, 제3권 제2호, 92 (1992).
16. D. E. Aspnes, SPIE **946**, 84 (1988).
17. Sang Youl Kim, *Optical Engineering* **32**, 88 (1993).
18. 김상열, 나연수, 원영희, 김현남, 새물리, 제32권 제3호, 319 (1992).
19. D. E. Aspnes, S. M. Kelso, R. A. Logan and R. Bhat, *J. Appl. Phys.* **60**, 754 (1986).