

계면 활성제 첨가한 암모니아수의 소수성 실리콘 웨이퍼와의 반응 및 세정 효과

박진우 · 박진구 · 김기섭* · 송형수*

한양대학교 금속재료공학과

*동우 화인 케(주)

The Effect of Surfactants in NH_4OH on Silicon Surfaces and Particle Removal

Jin-Woo Park, Jin-Goo Park, Ki-Sub Kim* and Hyung-Soo Song*

Dept. of Metallurgy and Materials Eng. Hanyang University, Ansan, 425-791

*Dongwoo Fine Chem Co. Ltd, Iksan, 570-140

(1999년 3월 4일 받음, 1999년 7월 9일 최종수정본 받음)

초 록 본 연구에서는 NH_4OH 에 계면 활성제를 첨가한 세정액의 특성 및 세정 효과를 H_2O_2 가 첨가된 NH_4OH 세정액과 비교 연구하였다. NH_4OH 에 계면 활성제를 첨가한 경우 용액의 pH 및 산화 환원전위 (Eh)는 NH_4OH 의 값과 거의 유사하고 H_2O_2 를 첨가한 경우에 pH는 감소하고 Eh는 증가하는 경향을 보였다. 표면 장력은 계면 활성제를 첨가한 경우 약 72 dynes/cm에서 약 38 dynes/cm로 감소하였으나 H_2O_2 를 첨가한 경우에는 NH_4OH 용액과 비교 거의 변화가 없었다. 실리콘 웨이퍼의 식각 속도를 측정할 결과 H_2O_2 나 계면 활성제를 첨가하지 않은 초순수와 1 : 5 ($\text{NH}_4\text{OH} : \text{H}_2\text{O}_2$)의 부피비의 NH_4OH 용액이 첨가한 용액에 비해 최소 50배 이상의 높은 식각 속도를 보였다. 파티클 제거 실험에서 H_2O_2 가 첨가된 NH_4OH 세정액은 실험에 사용한 실리콘 표면위의 직경 0.67 μm 의 PSL파티클을 세정액의 온도와 무관하게 잘 제거하였으나 계면 활성제를 첨가한 NH_4OH 경우에 상온에서는 파티클을 제거할 수 없었으나 온도를 50 $^\circ\text{C}$ 와 80 $^\circ\text{C}$ 로 증가시킨 경우 H_2O_2 가 첨가된 NH_4OH 와 유사한 세정 효과를 나타내었다.

Abstract The purpose of this research was to investigate the characteristics and the cleaning efficiency of NH_4OH solutions added with H_2O_2 and surfactants. NH_4OH solutions added with surfactants did not show much changes in pH and redox potential (Eh) as a function of NH_4OH concentration compared with NH_4OH solution. However H_2O_2 added NH_4OH solutions showed the decrease of pH and the increase of Eh as the concentration of NH_4OH increased. The decrease of surface tension from 72 dynes/cm to 38 dynes/cm was observed in solutions added with surfactant but not in H_2O_2 . The etch rates of silicon in NH_4OH solutions ($\text{NH}_4\text{OH} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 5$) showed at least 50 times higher than those in H_2O_2 and surfactant added NH_4OH solutions. SC1 ($\text{NH}_4\text{OH} : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1 : 5$) solution removed the PSL particles (0.67 μm in diameter) on Si wafers effectively at all temperatures investigated. NH_4OH solution added with a surfactant could not remove particles at room temperature, however it was possible to remove particles at higher temperatures, 50 $^\circ\text{C}$ and 80 $^\circ\text{C}$.

1. 서 론

반도체 소자의 고집적화가 진행될수록 미세 오염이 수율에 직접적으로 미치는 영향 때문에 세정 공정의 중요성은 더욱 더 부각되고 있다.¹⁾ 반도체 제작 공정에서 웨이퍼 세정 공정은 크게 습식과 건식의 두 가지로 나뉠 수 있고 이중 습식 세정은 1970년대 RCA Lab의 Kern등에 의해 제안된 RCA 세정법이 현재까지도 제조 공정에 적용되고 있다.²⁾ RCA 세정법은 과산화수소를 근간으로 산성과 염기성 세정액으로 나눌 수 있다. 이 중 염기성 세정액은 NH_4OH 와 H_2O_2 그리고 초순수의 혼합물이며 이 염기성 세정액을 SC1 (Standard Solution 1)이라 하며 원래는 유기 오염물 제거를 위하여 고안되었으나 파티클 제거에 아주 탁월한 효과를 보여주고 있다. 산성 세정액은 HCl, H_2O_2 그리고 초순수의 혼합물이고 SC2라하며 금속 오염물 제거를 위해 제

안되었다.

SC1의 파티클 제거 원리는 NH_4OH 에 의한 표면의 식각으로 인한 파티클의 부유 (lift-off)와 산화제 역할을 하는 H_2O_2 에 의한 세정하고자 하는 표면과 파티클의 passivation에 의한 파티클과 웨이퍼 표면간의 전기적인 반발력에 기인한다고 알려져 있다.³⁾ 하지만 RCA 세정법의 문제점은 소자의 고집적화에 의한 패턴의 미세화에 따른 세정액의 고순도화, 웨이퍼의 크기가 커짐에 따른 세정액의 사용량이 증가하게 됨으로 세정공정 비용의 증가를 들 수 있다. 또한 H_2O_2 가 포함된 세정액을 폐수처리하기 위해서는 추가적인 탈과산화수소 공정의 필요로 인한 폐수 처리비용의 증가 및 환경오염이 갈수록 심각한 문제로 대두되고 있다. 이에 따라 현재 이러한 H_2O_2 의 문제점을 해결하면서 탁월한 세정효과를 얻을 수 있는 계면 활성제⁴⁾나 오존⁵⁾ 등을 H_2O_2 대신 사용하는 대체 공정을 개발하고자 하는 연구

가 활발히 진행 중에 있다.

반도체 공정에서 계면 활성제는 이미 여러 공정에서 적용되고 있는데 세정공정에서 계면활성제를 첨가함으로써 세정액 즉 choline이나 TMAH 같은 alkaline 용액에 의한 실리콘 표면의 표면 미세 거칠기를 줄일 수도 있고⁶⁾ photo-resist 현상 공정에서 반도체 미세 패턴 형성을 위해 wettability 향상을 목적으로 현상액에 첨가되어 photo-resist 노출면이 균일하게 하는 역할을 하기도 한다.⁷⁾ 또한 BHF에 의한 실리콘 웨이퍼의 미세 거칠기 방지⁸⁾를 위해서 BHF에 계면 활성제를 첨가하기도 하며 최근 각광 받고 있는 CMP (Chemical Mechanical Polishing)에 사용되는 슬러리에 계면 활성제를 첨가함으로써 polymer CMP시에 polishing rate 향상을 가져오기도 한다.⁹⁾ 그리고 SiO₂ CMP에서 dishing을 방지하기 위해 계면 활성제가 첨가되기도 한다.¹⁰⁾ 일반적으로 극성 계면 활성제 보다는 비극성의 계면 활성제가 반도체 공정에 더 널리 이용되고 있는데, 이는 수세 (DI water rinsing) 후에 표면에 극성의 계면 활성제보다 적은 이온성 물질을 남기 때문이다.¹¹⁾ 본 논문에서는 비극성의 반도체용 계면 활성제 (NCW601A)가 첨가된 NH₄OH 용액의 pH, Eh, 표면 장력의 측정과 실리콘 웨이퍼의 식각 속도를 과산화수소가 첨가된 NH₄OH와 비교 분석하였고, 과산화수소와 계면 활성제가 첨가된 NH₄OH 용액의 파티클 세정 효과를 연구하였다.

2. 재료 및 방법

본 연구에 사용된 웨이퍼는 8" P(100) 실리콘 웨이퍼 (resistivity : 3~11 Ω · cm)를 13mm×19mm로 반도체용 다이아몬드 saw를 이용 절단하여 사용하였다. 실험에 사용된 모든 화학액은 반도체 제조용으로 NH₄OH (28 wt % NH₃), 98 wt % H₂SO₄, 49 wt % HF, 32 wt % H₂O₂ 등이 사용되었다. 실험에 사용된 물은 Millipore사의 Milli-Q Plus system에 의해 제조된 18.2MΩ · cm의 비저항을 가지는 초순수를 사용하였다. 실험에 사용된 계면 활성제는 반도체용으로 널리 사용되고 있는 Wako Chemical의 중성 계면 활성제인 NCW601A (polyoxy-alkylene alkylphenyl ether, 30wt%)를 사용하였다.

본 연구에서는 NH₄OH와 SC1 (NH₄OH : H₂O₂ : H₂O 혼합액) 용액 그리고 계면 활성제를 첨가한 NH₄OH의 특성 변화를 pH, Redox Potential (Eh) 및 표면 장력 등으로 관찰하였다. 각각의 화학액의 pH 및 Redox Potential은 ORION의 520A pH Meter를 사용하여 측정하였고 표면 장력은 CAHN의 DCA-315 동점촉각 측정기를 사용하여 측정하였다.

첨가할 계면 활성제의 양을 결정하고자 이들 계면 활성제들을 초순수 내에서 농도 변화 시키면서 표면 장력을 측정하여 micelle이 생성되는 임계농도 즉 CMC (Critical Micelle Concentration) 값을 측정하였다.

실리콘의 세정액내의 식각 속도 측정 실험을 위해서 웨이퍼를 Piranha (H₂SO₄ : H₂O₂=4 : 1) 용액으로 세정하고 초순수로 rinse 후 0.5% HF로 5분간 세정하여 준비하였

다. 세정된 시편을 세정액내에서 식각 시킨 후 용액에 용해되어 있는 실리콘의 양을 ICP-MS (HP, HP-4500)로 분석하여 식각 속도를 계산하였고¹¹⁾ 실리콘 웨이퍼의 표면 조도를 보기 위하여 AFM (PSI, Auto Probe Cp)를 사용 분석하였다. SC1과 계면 활성제가 첨가된 용액의 세정 능력을 비교하기 위하여 Duke Scientific의 0.67μm의 PSL (Polystyrene latex) 파티클을 에어졸 분사 방식으로 오염 시킨 후 파티클 제거 실험을 행하였다. 파티클 제거 여부는 광학 현미경 (Olympus BH₂-UMA)을 사용하여 dark field로 관찰하였다.

3. 실험결과 및 고찰

연구에 사용된 계면 활성제를 초순수 내에서 농도 변화 시키면서 그림 1에서 나타난 것과 같이 표면 장력을 측정하였다. 계면 활성제가 일정한 표면 장력 값을 가지기 시작하는 최소 농도값인 CMC는 200 ppm으로 측정되었다. 계면 활성제의 표면흡착은 CMC 농도까지는 증가하다가 그 이후는 미량 감소한다고 알려져 있다.¹²⁾ 따라서 본 실험에서는 NH₄OH 용액 내에 CMC 농도의 계면 활성제를 첨가 실험을 수행하였다.

NH₄OH와 다른 첨가제 즉, H₂O₂나 계면 활성제 등을 첨가하였을 때의 NH₄OH의 특성 변화를 pH와 Eh, 표면 장력 등의 변화로 관찰하였다. 그림 2는 NH₄OH의 농도를 변화함에 따라 1 : 5의 H₂O₂ : H₂O 용액과 초순수내에서의 pH와 Eh의 변화를 보여주고 있다. NH₄OH의 농도 변화는 초순수에 대한 부피비로 0.001, 0.01, 0.1 그리고 1 : 5의 농도 변화를 각각 나타내고 있으며 NH₄OH 용액의 pH는 1 : 5의 부피비에서 12.2로 0.001 : 5로 감소함에 따라 10.5까지 감소하였다. H₂O₂가 첨가된 경우 1 : 1 : 5의 SC1 용액의 경우 pH가 10.6까지 감소하였다. pH와 반대로 Eh는 NH₄OH의 농도가 증가함에 따라 감소하였다. 하지만 계면 활성제의 첨가는 NH₄OH 용액의 pH에 거의 영향을 주지 않았다. pH의 측정에서 관찰된 바와 같이 계면 활성제의 첨가에 따른 Eh의 변화는 미미했으나 산화제인 산성의 H₂O₂ 첨가시에는 Eh는 50~100mV 정도 증가하였다. 그림 3에서 나타난 바와 같이 표면 장력은 NH₄OH 용액이나 NH₄OH

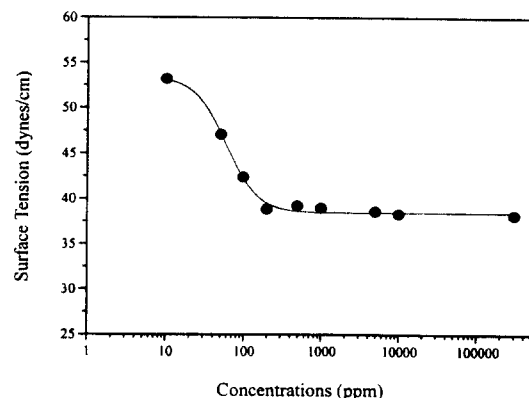


Fig. 1. The measurements of the critical micelle concentration (CMC) in surfactant added solutions

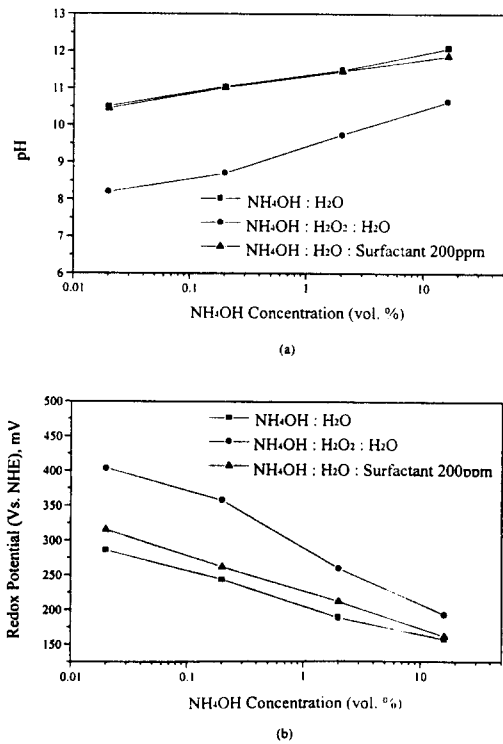


Fig. 2. The change of (a) pH, and (b) redox potentials of NH_4OH solutions as a function of its concentration

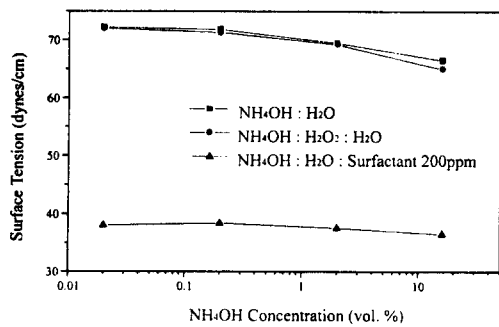


Fig. 3. The change of surface tensions of NH_4OH solutions as a function of its concentration

에 H_2O_2 를 첨가한 두 경우에 변화를 보이지 않고 1 : 5의 비에서 66 dynes/cm의 값을 보였다. 그러나 계면 활성제가 첨가된 경우는 계면 활성제의 표면 장력인 38 dynes/cm 부근의 값을 나타내었으며 이를 통해 200 ppm 정도의 계면 활성제가 첨가됨으로써 세정액의 실리콘 웨이퍼에 대한 접촉성을 향상시킬 수 있었다.

세정액들과 HF 처리한 소수성의 bare 실리콘 웨이퍼와의 반응을 알아보고자 식각 속도를 측정하였다. 식각 속도는 실리콘을 이들 세정액에 30분간 식각 시킨 후 시약에 남아 있는 Si의 함량을 ICP-MS로 측정 계산 하였다. 그림 4(a)는 NH_4OH 의 농도 변화에 따른 식각 속도의 변화를 보여주고 있다. H_2O_2 나 계면 활성제를 첨가하지 않은 1 : 5 비율의 NH_4OH 용액은 이들을 첨가한 용액에 비해 최소 50배 이상의 높은 식각 속도를 측정할 수 있었다. H_2O_2 와 계면 활성제를 첨가한 경우를 비교할 때 계면활성제를 첨가

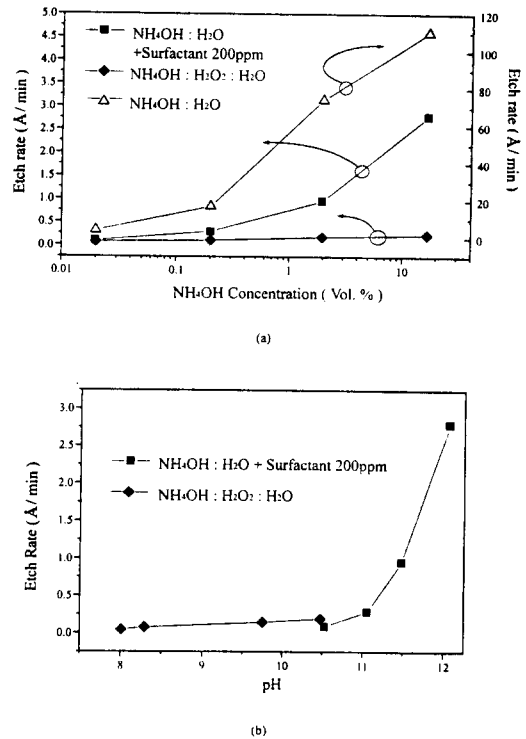


Fig. 4. Etch rates of silicon in NH_4OH solutions as a function of (a) NH_4OH concentrations and (b) pH

한 경우가 H_2O_2 를 첨가한 경우보다 NH_4OH 의 농도가 높아짐에 따라 계면이 최고 2배까지 더 큰 식각 속도를 측정하였다. H_2O_2 첨가에 따른 식각 속도가 계면 활성제 첨가에 의한 것보다 훨씬 더 작게 나타난 것은 계면 활성제가 표면에 흡착하는 정도가 H_2O_2 의 산화작용에 의한 passivation에 비해 불완전하기 때문인 것으로 여기어진다.¹³⁾

그림 4(a)의 결과에서 H_2O_2 와 계면 활성제를 첨가한 NH_4OH 용액을 pH의 함수로 식각 속도를 다시 도시하면 그림 4(b)와 같다. H_2O_2 를 첨가한 암모니아수의 pH는 1 : 1 : 5 ($\text{NH}_4\text{OH} : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O}$)의 경우 10.5인 반면 0.001 : 5의 NH_4OH 용액의 pH는 거의 동일한 10.6으로 측정되었다. 이로 미루어 볼 때 계면 활성제를 첨가한 고농도의 NH_4OH 용액에서의 H_2O_2 가 첨가된 동일한 NH_4OH 농도의 용액과 비교하여 상대적으로 높은 식각 속도는 높은 pH에 기인한다고 여겨진다.¹⁴⁾ 파티클 제거의 주요 기구가 표면의 식각과 passivation임을 고려할 때 SC1에서 현재 세정 공정에 사용되는 NH_4OH 의 양은 만약 H_2O_2 를 계면 활성제로 대체한다면 0.01 : 5의 부피 비율로 그 농도를 감소하여도 파티클 제거를 위한 충분한 식각 속도를 기대할 수 있다.

그림 5는 동일한 NH_4OH 용액의 농도에서 계면 활성제의 양을 200 ppm부터 1000 ppm까지 변화시켜 이들 세정액에서 10분 동안 실리콘을 식각 후 측정, 계산된 식각 속도를 보여 주고 있다. 계면 활성제의 양에 대한 0.001 : 5로부터 1 : 5비율의 각각의 $\text{NH}_4\text{OH} : \text{H}_2\text{O}$ 농도에서 식각 속도의 변화는 관찰 되지 않았다. 이는 CMC 이상의 계면 활성제 첨가는 실리콘의 식각 속도에 큰 영향을 미치지 않

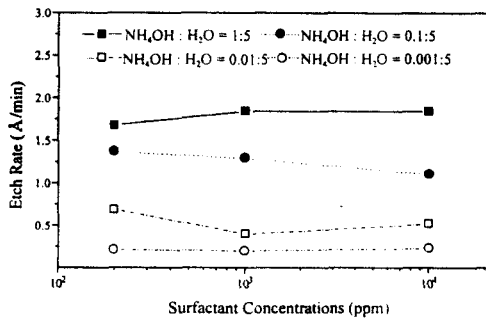


Fig. 5. The etch rates of silicon in various NH_4OH solutions as a function of surfactant concentrations

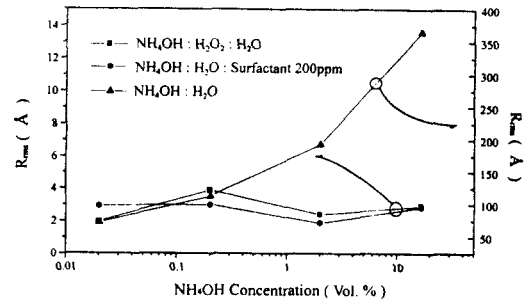


Fig. 6. Root mean square microroughness of silicon surfaces when etched in NH_4OH solutions as a function of their concentrations

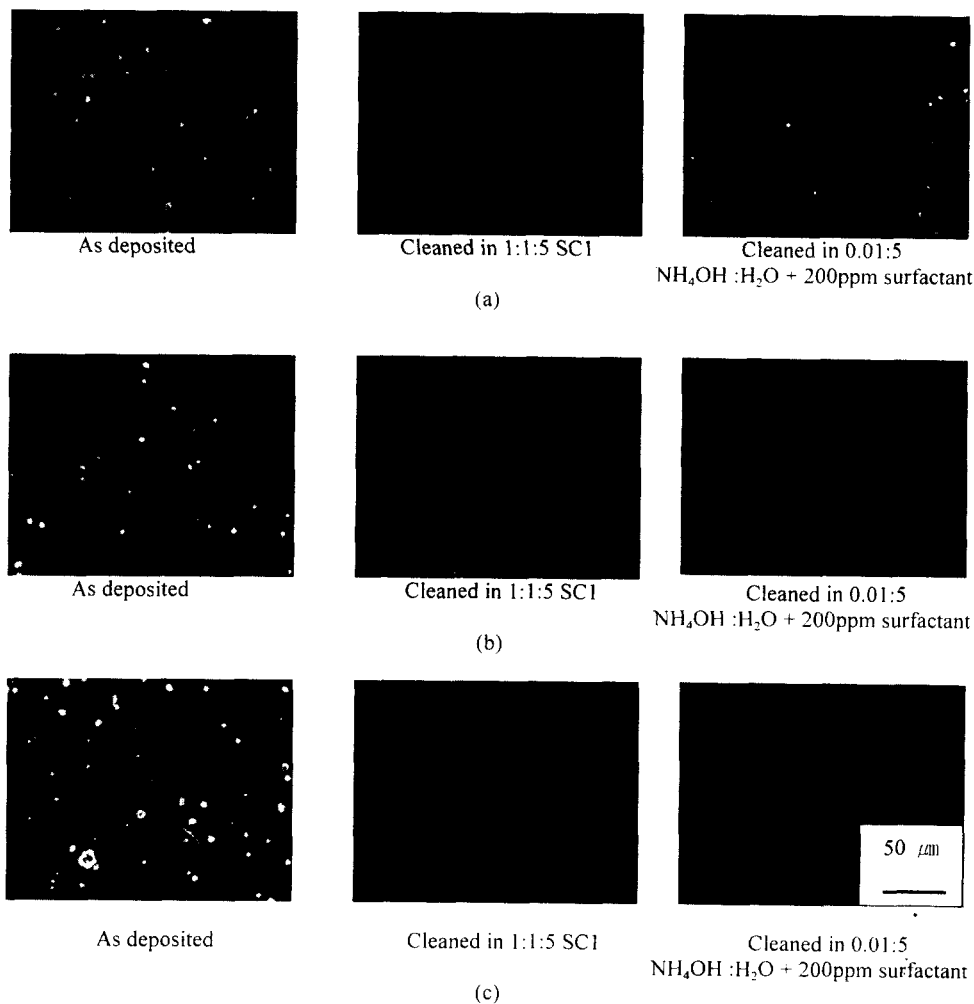


Fig. 7. The dark field optical micrographs of Si wafers before and after cleaning in SC1 and surfactant added NH_4OH solutions at room temperature, (b) 50°C and (c) 80°C

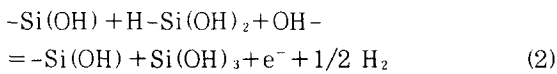
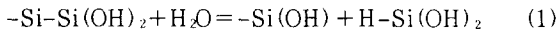
음을 보여준다.

NH_4OH 용액에 H_2O_2 와 계면 활성제를 첨가했을 때 실리콘 표면과의 반응을 AFM을 이용하여 미세 거칠기를 측정하였다. 그림 6에서 나타낸 바와 같이 상온에서 H_2O_2 나 계면 활성제를 첨가하지 않았을 때 NH_4OH 용액은 빠른 속도로 실리콘 표면을 식각시켜 초순수와 1:5 부피비의 용액에서 $\sim 370 \text{ \AA}$ 의 R_{rms} 값을 측정할 수 있었다. 그러나 H_2O_2 나

계면 활성제를 첨가 시에는 표면의 조도가 4 \AA 미만으로 떨어져 smooth한 표면을 관찰 하였다. 0.1:1:5 부피비의 SC1의 경우 측정된 R_{rms} 값은 2.89 \AA 이고 계면 활성제가 첨가된 0.1:5 부피비의 NH_4OH 용액은 2.28 \AA 의 값을 얻을 수 있었다. 계면 활성제 첨가에 의한 표면의 미세 거칠기 제어는 다음과 같이 설명될 수 있다. 실리콘의 염기성 용액 내에서의 식각 반응은 아래의 반응식으로 설명될 수 있다.¹³⁾

Table 1. The summary of particale removal efficiencies in SC1 and surfactant added NH₄OH solutions

Cleaning Solution	Room Temperature	50°C	80°C
SC1(1:1:5)	Removal	Removal	Removal
0.01:5+200 ppm	No Removal		
0.01:5+500 ppm			
0.01:5+1000 ppm			



(1) 식에서 실리콘 웨이퍼 표면의 Si-Si(OH)₂는 우선 H₂O 과 반응, Si-Si결합이 Si(OH), HSi(OH)₂ group으로 분리, 생성된 후, (2) 식에서와 같이 SiH결합은 염기성 용액에서 공급된 OH⁻와 연속적으로 반응하여 Si(OH)₃로 변환된다. 이때 계면 활성제를 첨가하면 계면활성제가 Si-H site로 우선적 흡착하게 되는데, 이에 의한 OH⁻의 SiH와의 반응 site의 감소로 인해 식각 속도의 감소를 초래하고 더 나아가 식각에 의한 실리콘 웨이퍼 표면의 거칠기를 크게 낮출 수 있다. 즉 이는 NH₄OH 용액 내에서 과산화수소에 의한 산화막의 형성에 의해 OH⁻에 의한 실리콘 웨이퍼의 식각 속도가 감소하는 것과 같이 계면 활성제의 첨가도 표면의 흡착에 의해 미세 거칠기를 조절할 수 있음을 보여 주고 있다.

계면 활성제가 첨가된 NH₄OH용액의 파티클 제거 능력을 측정하기 위해 유사한 pH값을 가지는 1:1:5 비의 SC1과 0.01:5의 NH₄OH용액에 계면 활성제를 첨가한 두 세정액을 준비하였다. 파티클 제거 실험은 세정액의 온도가 파티클 제거에 미치는 영향을 알아보기 위하여 상온과 50°C 그리고 80°C에서 각각 수행되었다. 모든 실험한 온도에서 SC1 세정액은 파티클을 잘 제거함을 관찰할 수 있었으나 계면 활성제가 첨가된 NH₄OH용액의 경우, 상온에서는 파티클이 거의 제거가 되지 않았다. 계면 활성제의 양을 1000 ppm까지 증가시켜 제거효과를 관찰하였으나 NH₄OH내의 계면 활성제의 농도는 파티클 제거에 무관하였다. 그러나 세정액의 온도를 50°C, 80°C로 높인 경우에는 SC1 경우와 같이 파티클을 잘 제거함을 관찰하였다. 그림 7과 표 1은 dark field광학 현미경 사진과 파티클 제거 실험의 결과를 보여주고 있다. 현재 알려진 웨이퍼 표면 위의 입자성 오염물의 제거 기구를 보면 화학적인 식각이나 물리적 효과에 의한 입자의 표면으로부터의 일정거리 만큼의 부유와 용액내의 이온의 흡착에 의한 표면과 입자와의 전기적 반발력으로 인한 제거와, 재 오염의 방지이다. 즉 세정 첫 번째 단계에 표면과 입자가 일정거리 만큼 떨어져 세정액이 들어갈 수 있는 공간이 확보되어야 한다. 계면활성제를 첨가한 세정액의 경우 상온에서의 암모니아에 의한 식각이 미

비해 이런 효과에 대한 기대를 하기가 어렵다고 생각된다. 하지만 온도가 올라갈수록 실리콘 웨이퍼의 식각 속도는 증가하고, 또한 온도가 높을수록 계면활성제의 표면으로의 흡착 또한 약간 증가하므로 표면과 입자, 혹은 입자와 입자 사이에 작용하는 반발력은 더욱 커질 것이고 이런 작용에 의해 입자성 오염물 제거가 향상 되는 것으로 여기어 진다.

4. 결 론

NH₄OH용액에 계면 활성제를 CMC값인 200 ppm 첨가한 경우에는 pH 및 Eh변화에 영향을 미치지 않으나 표면 장력을 38 dynes/cm까지 감소시키고 H₂O₂를 첨가한 경우 pH는 감소하였고 Eh는 이와 반대로 증가하였으나 계면 활성제와는 다르게 표면 장력은 변화가 없었다.

H₂O₂나 계면 활성제를 첨가하지 않은 NH₄OH용액의 식각 속도는 이들을 첨가한 용액에 비해 최소 50배 이상 높은 식각 속도를 측정하였다. H₂O₂와 계면 활성제를 첨가한 경우를 비교하면 계면 활성제를 첨가한 경우에 NH₄OH의 농도가 높아짐에 따라 최고 2배까지 더 큰 식각 속도를 측정하였다. 이는 동일한 NH₄OH 조성에서 계면 활성제를 첨가한 용액의 높은 pH에 기인한것으로 사료된다. NH₄OH용액에 계면 활성제를 첨가함으로써 계면 활성제의 흡착에 의해 실리콘의 식각 속도와 표면의 미세 거칠기는 감소하였고 CMC값 이상의 계면 활성제 첨가는 실리콘의 식각 속도에 큰 영향을 미치지 않았다. 파티클 제거능력 실험을 위해 유사한 pH값을 가지는 1:1:5 부피비의 SC1과 0.01:5의 NH₄OH용액에 계면 활성제를 첨가한 두 세정액의 온도를 50°C, 80°C로 높인 경우에 첨가된 계면 활성제의 양에 상관없이 0.67µm 크기의 파티클을 잘 제거함을 알 수 있었다. 그리고 상온에서는 SC1의 경우만 파티클을 잘 제거하였고 계면 활성제가 첨가된 경우에는 제거가 되지 않았다.

감사의 글

본 연구는 1998년도 동우 화인 켐(주)의 연구비 지원으로 수행되었습니다. 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. W. Kern, J. Electrochem. Soc., **137**, 1887 (1990).
2. W. Kern and D. Puotinen, RCA Rev., **31**, 187 (1970).
3. C.Y. Chang and S.M. Sze, ULSI Technology, The McGraw-Hill, New York, ch. 2, 1996.
4. J. Jeon, S. Raghavan and R.P. Sperline, J. Electrochem. Soc., **142**, 621 (1995).
5. T. Ohmi, T. Isagawa, M. Kogure and T. Imaoka, J. Electrochem. Soc., **140**, 804 (1993).
6. J. Jeon, S. Raghavan and J. P. Carrejo, J. Electrochem. Soc., **143**, 277 (1996).
7. H. Shimada, M. Onodera, S. Shimomura, K. Hirose and T. Ohmi, J. Electrochem. Soc., **139**, 1721 (1992).

8. M. Miyamoto, N. Kita, S. Ishida and T. Tatsuno, J. Electrochem. Soc., **141**, 2899 (1994).
9. J.M. Neiryck, G.R. Yang, S.P. Murarka and R.J. Gutmann, Thin Solid Films, **290**, 447 (1996).
10. H. Nojo, M. Kodera and R. Nakata, Proceedings of the International Electron Devices Meeting, IEEE, San Francisco, 349 (1996).
11. 박진구, 한국표면공학회지, **28** (1), 55 (1995).
12. W.G. Cutler, R.C. Davis, Detergency-Theory and Test Method, Part 1, Marcel Dekker, INC., **69**, (1972).
13. J. Jeon and S. Raghavan, Mat. Res. Soc. Proc., **386**, 63 (1995).
14. P. Jakob and Y. J. Chabal, J. Chem. Phys., **95**, 2879 (1991).

분자선증착법으로 성장된 AlGa_{1-x}N 에피층의 표면 형상 분석

김제원 · 최인훈 · 박영균* · 김용태*

고려대학교 재료공학과

*한국과학기술연구원, 반도체연구실

Surface Morphology Study of Al_xGa_{1-x}N grown by Plasma Induced Molecular Beam Epitaxy

Je Won Kim, In-Hoon Choi, Young K. Park* and Yong Tae Kim*

Department of Materials Science, Korea Univ., Seoul 136-701

*Korea Institute of Science and Technology, Semiconductor Materials Laboratory, P.O. BOX 131, Cheongryang, Seoul 130-650

(1999년 5월 19일 받음, 1999년 7월 14일 최종수정본 받음)

초 록 분자선증착법으로 (0001) 사파이어 기판 위에 Al_xGa_{1-x}N 에피층을 AlN 물비를 변화시키면서 성장시켰다. AlN 물비는 0.16 에서 0.76 까지 변화시켰으며 X선 회절 실험과 Rutherford backscattering spectroscopy 방법을 이용하여 AlN 물비를 결정하였다. Al_xGa_{1-x}N 에피층의 깊이 방향의 조성 변화를 관찰하였으며 스퍼터 시간에 대해 각 원소가 일정한 원자 농도를 가짐을 알 수 있었다. AlN 물비의 증가에 따른 표면 특성의 변화를 관찰하기 위하여 atomic force microscopy 측정을 수행하였다. 표면에서의 입자 모양이 AlN 물비가 변화함에 따라 원형에서 침상형태로 변화함을 알 수 있었다. 표면 입자에 대한 root mean square 값과 average roughness 값을 구하였으며 AlN 물비를 바꿈에 따라 나타나는 변화를 관찰하였다.

Abstract Structural properties of Al_xGa_{1-x}N epilayers grown on (0001) sapphire substrate by plasma induced molecular beam epitaxy are investigated in the range of AlN molar fraction from 0.16 to 0.76. The AlN molar fraction estimated by X-ray diffraction agrees well with that of Rutherford backscattering spectroscopy, showing a good linear relationship. The uniform Auger electron microscopy depth profile and linear dependence of average atomic concentration of all the constituents of AlGa_xN epilayers on AlN molar fraction imply that the epitaxial growth of Al_xGa_{1-x}N layers with variation of AlN molar fraction is well controlled without the compositional fluctuation in depth of the epilayer. It is observed by atomic force microscopy that the surface grain shape of Al_xGa_{1-x}N epilayer changes from roundish to coalesced one with increasing AlN molar fraction.

1. 서 론

III-nitride에 기초한 light-emitting diode (LED)나 laser diode (LD)의 개발은 InGa_xN와 AlGa_xN의 특성 연구에 큰 기여를 해오고 있다.¹⁾ 이중 AlGa_xN 화합물은 직접 천이형 물질로서 띠틈폭이 3.43 eV에서 6.2 eV 사이에서 변화한다. 따라서 AlGa_xN 화합물의 광과장은 가시광선 영역에서 자외선 영역까지 포함하고 있으며 이러한 광특성에 의해 AlGa_xN 화합물은 가시광선 및 자외선 영역의 소자 제작에 매우 유용하게 응용되고 있다. 또한 높은 이동도와 높은 양자 효율 등의 특성에 의해 고효율 고온 전자 소자^{2~4)} 및 높은 전자 이동도를 가지는 트랜지스터나 자외선 광검출기에 폭넓게 응용되고 있다.^{5~9)} AlN와 GaN 사이에 존재하는 작은 격자 부정합은 소자의 성능 향상을 위한 이중 접합 개발에 AlGa_xN 화합물이 매우 유용하게 이용될 수 있음을 보여주고 있다. 이러한 특성을 가지는 AlGa_xN 화합물의 띠틈폭을 조절하기 위해서는 AlN 물비에 따른 Al_xGa_{1-x}N의 구조적 특성 분석이 필수라 할 수 있다. 지금까지는 여러 가지 기판 위에 Al_xGa_{1-x}N 에피층의 성장 메커니즘의 확립에 연구가 집중되어졌다고 할 수 있으나 AlN 물비에

따른 hexagonal Al_xGa_{1-x}N의 구조적 특성 분석에는 연구가 다양하게 이루어지지 않고 있다.^{10~12)}

본 연구에서는 (0001) 사파이어 기판 위에 분자선증착법 (molecular beam epitaxy)을 이용하여 AlN 물비를 변화시키면서 Al_xGa_{1-x}N 에피층을 성장시켰다. AlN 물비를 0.16에서 0.76까지 변화시키면서 각 AlN 물비에 따른 시편의 표면 특성과 원소 농도의 깊이 방향의 변화를 관찰하였다. 우선 AlN 물비는 Rutherford backscattering spectroscopy (RBS)와 X선 회절 실험 (X-ray diffraction spectroscopy, XRD)을 이용하여 결정하였다. AlGa_xN 화합물 각 원소의 깊이 방향의 변화를 관찰하였으며 각각의 원소가 전체적인 스퍼터 시간 (sputter time)에 대해 검출되는 양을 원자 농도의 단위로 표시하여 변화량을 관찰하였다. AlN 물비에 따라 변화하는 Al_xGa_{1-x}N 에피층의 표면 형상과 특성을 조사하였으며 표면 입자 (grain)들의 모양이 AlN 물비가 바뀔 때 따라 변화하는 양상을 atomic force microscopy (AFM) 이미지를 통하여 나타내었다. 또한 입자의 높낮이를 비교하기 위하여 root mean square (RMS)와 average roughness 값이 측정되었으며 AlN 물비의 변화에 따른 값의 변화도 관찰하였다.