

CVD 법으로 합성된 알루미나 박막 및 분말의 열처리에 따른 특성

최두진 · 정형진

한국과학기술원 무기재료연구소

(1989년 1월 23일 접수)

Properties of the Chemically Vapor Deposited Alumina Thin Film and Powder on Heat Treatment

Doo Jin Choi and Hyung Jin Jung

Inorganic Materials Research Lab, KAIST

(Received January 23, 1989)

요 약

대기압 CVD Al_2O_3 에 관한 연구는 Al-tri-isopropoxide/ N_2 반응계를 이용하여 $400^\circ C$ 에서 행해졌다. 운반기체의 유량속도가 2 SLPM 이상일 때, 불균일반응이 관찰되었으나, 2 SLPM 이하에서는 분말 및 다공성박막의 형성이 관찰되었다. 불균일반응에 의해 형성된 박막은 치밀박막이었다. 치밀박막은 수화알루미나 형태로 추측되며, 열처리 ($600\sim 1,200^\circ C$)에 따라, 탈수 및 치밀화되어 가는 것으로 관찰되었다.

분말을 열처리 ($600\sim 1,200^\circ C$)한 경우, 상변화와 OH 변화를 관찰할 수 있었다

ABSTRACT

A study on the APCVD(atmospheric pressure chemical vapor deposition) Al_2O_3 was done by using the aluminum-tri-isopropoxide/ N_2 reaction system at $400^\circ C$. When the flow rate of the carrier gas (N_2) was over 2 SLPM, heterogeneous reaction was observed. However, when the flow rate of the carrier gas was below 2 SLPM, a porously deposited film or powder formation was observed. The film formed by a heterogeneous reaction was optically dense. The dense film is thought to be a kind of a hydrated alumina. After a thermal treatment of the film in the range of temperature from $600^\circ C$ to $1,200^\circ C$, properties of the film seems to be changed due to dehydration and densification process.

In the case of the powder on heat treatment ($600\sim 1,200^\circ C$), both a phase transformation and the change of OH peak was observed.

1. 서 론

Al_2O_3 는 내산성, 내식성 및 절연성이 뛰어나고, 기계적

강도 및 경도가 높아, 반도체의 박막, microsensor의 감응막 및 기계재료의 코팅등에 응용된다.

CVD Al_2O_3 의 증착을 위해서는, 1) aluminum-tri

-isopropoxide, tri-isobutyl-aluminum, tri-methyl-aluminum 등의 금속유기물을 100-200°C 사이에서 증발시켜, 운반기체인 N₂ 및 O₂를 혼합하여, 300-650°C 정도의 온도에서 기판에 증착시키는 경우와 2) AlCl₃-CO₂-H₂/N₂를 800°C 정도의 온도에서 증착시키는 경우를 들 수 있다.¹⁻⁵⁾

CVD 반응은 일반적으로, 1) 기체상태에서 화학반응이 일어나, 분말 또는 다공질층을 형성하는 homogeneous reaction 과 2) stagnant layer 를 통한 물질전달후 표면화학반응 및 증착에 의한 heterogeneous reaction 으로 구분되며, 이 경우 증착층은 비교적 치밀한 조직을 갖는 것으로 알려져 있다.

본 실험은 aluminum-tri-isopropoxide/N₂ 반응계를 이용하여, 박막 및 분말의 증착을 시도하였고, 증착된 박막 및 분말의 열처리에 따른 특성변화를 고찰하였다.

2. 실험방법

본 실험에 이용된 실험장치는 Fig.1 과 같았다. 즉, (100)로 배향된 Si-wafer 를 1"×1"로 절삭하여, 반도체 공업에 응용되는 세척법⁶⁾에 따라 세척하여 증착기판으로 사용했으며, 알루미늄의 증착시로는 alpha products 사의 고순도(+98%) aluminum-tri-isopropoxide(Al(OC₃H₇-

)₃분말을 사용하였고, 운반 및 희석용 기체는 고순도(99.999%) N₂를 사용하였다.

운반기체의 유량속도는 0.5~3.0 SLPM 범위로 mass flow controller(Tylan, Model RO 28)로 조절되었고, 증착시로는 항온조(oil bath)에서 135°C 정도로 가열하여, 용융된 상태에서 사용되어졌으며, 항온조의 온도는 1°C 이내로 제어되었다. 또한, 반응기체의 응축을 막기위해 heating tape(140-160°C)를 사용하였으며, 3-zone tube furnace 를 400°C 정도로 가열하여, 봉합연결된 규산유리 반응관(I.D. 4.6 cm, 길이 80 cm)에서 반응 및 증착시키고, 반응전후 규산유리 boat 에 수직으로 장착된 기판을 집어넣거나 뺄때는 N₂를 3 SLPM 정도로 흘려보내어, 반응관 내로 데기의 유입을 가급적 피했으며, boat 의 입출은 2분 이내로 행해졌다.

증착후 박막 및 분말의 열처리는 600-1,200°C 범위에서 30-60분 정도로 N₂분위기 하에서 행해졌다. 이때, 규산유리관의 연화 및 굴절을 막기위해, 동심원의 mullite tube(I.D. 6 cm, 길이 60 cm)를 지지관으로 사용하였다.

박막의 증착 및 열처리후 광학현미경 관찰에 의해 박막의 균열이 발생되지 않은 시편만을 대상으로 두께 및 굴절지수를 ellipsometer 로 측정하였고, 정확한 두께 및 굴절지수의 계산은 IBM-XT를 이용하여 계산할 수 있었으며, 박막의 조직 및 간섭색은 SEM 및 반사식 광학현미경

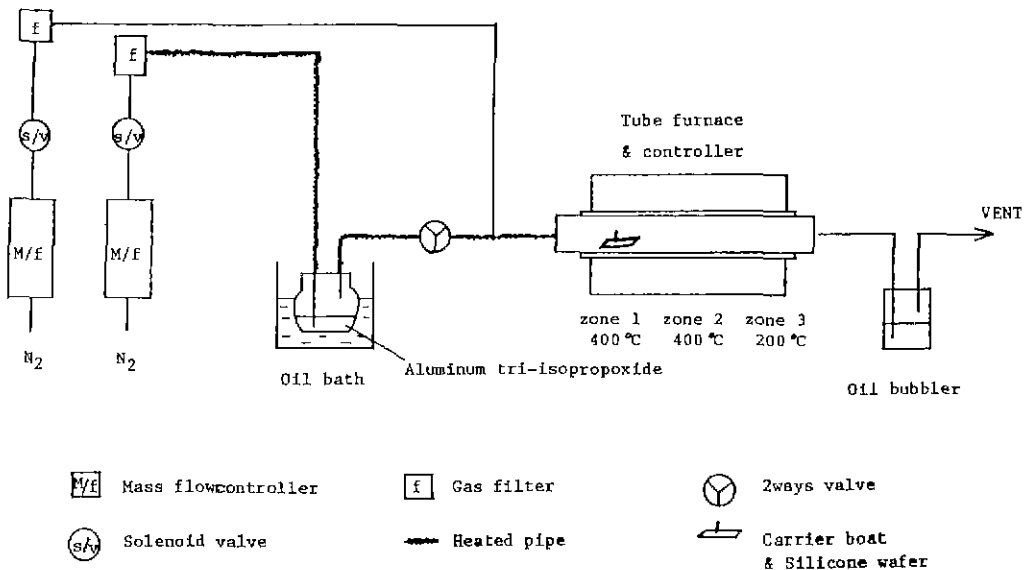


Fig.1. Schematic diagram for APCVD Al₂O₃ system.

(Nikon, Model AFX-II)을 이용하여 관찰해 보았다. 또한, 박막의 부식속도는 부식진후에 ellipsometer 로 두께를 측정 및 계산함으로써 측정할 수 있었고, 부식용액은 BHF(28 ml HF, 170 ml H₂O(D.I.), 226 gr. NH₄F)를 사용하였다.

증착 및 열처리된 분말은, 온도에 따른 변화를 관찰하기 위해 XRD, FTIR 로 조사되었으며, BET(Micro-Metric Co, Model Flowsorb II 2300)에 의해 비표면적 측정도 행해졌다.

3. 결과 및 고찰

전술한 바와같이, 본 실험에서의 운반기체의 유량속도는 0.5-3.0 SLPM 이었으며, 화학증착과정은 유량속도에 따라, 1) 2 SLPM 미만일 때는, 반응관 전지역에서 분말 또는 다공성으로 아주 부드러운 하얀 분체의 증착막이 형성되는 homogeneous reaction 이 일어났고, 2) 2 SLPM 이상일 때는, furnace 의 zone 1(Fig.1)에서 간섭색을 띄는 치밀박막이 형성되는 heterogeneous reaction 이 일어났고, heterogeneous reaction zone 은 2cm 정도로 아주 짧았으며, 그밖의 전지역에서는 homogeneous reaction

이 일어났다.

SEM 으로 관찰한 homogeneous reaction product 와 heterogeneous reaction product 는 Fig.2 의 같다. Fig.2 a 는 homogeneous reaction zone 에서 검출되는 미세한 분체들이 증착된 다공질층을 보여주고 있고, Fig 2 b 는 heterogeneous reaction zone 에서 생성된 치밀박막구조로, 약간의 defects 를 제외하고는 치밀한 구조를 이루고 있음을 보여주고 있다.

Aboaf²⁾에 의하면, Aluminum-tri-isopropoxide 는 N₂ 분위기 하에서, 270°C 정도에서 열분해되며, 대기압 하에서, alumina 의 증착과정은 운반기체의 유속에 강력히 영향을 받는다고 보고하였다. 즉, 본 실험의 유량속도에 따른 증착과정의 변화는 다음과 같이 실명될 수 있다. Aluminum-tri-isopropoxide 는 270°C 정도에서 열분해되기 때문에, 유량속도가 빠르지 않으면, 반응관온도가 400°C 정도되는 지점 이전에서, 기체내반응이 발생되어, 치밀한 조직으로 이끄는 heterogeneous reaction 을 기대하기 힘들기 때문이다. 그러면 먼저 분말의 열처리 결과를 고찰하고, 박막의 증착 및 열처리 결과를 논의하기로 하겠다.

3-1. 분 말

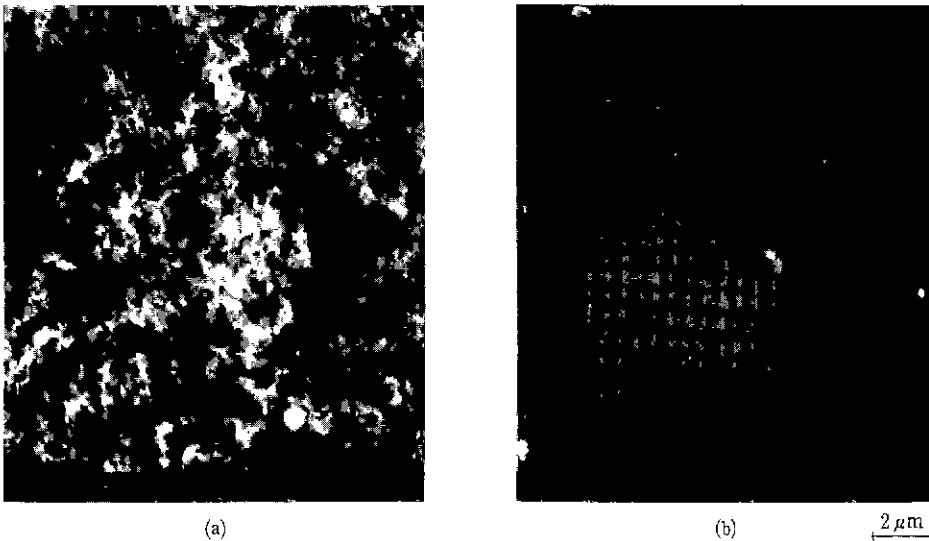


Fig.2. Scanning Electron Micrograph

- a. A deposited layer in the homogeneous reaction zone shows a porous powdery layer. Size of powders was a less than 1 μm.
- b. A deposited layer in the heterogeneous reaction zone shows a dense film except a few defects.

Table 1. XRD Results for the CVD Al₂O₃ Powder on Heat Treatment in N₂ Atmosphere.

T. (°C)	time (min.)	XRD
400	-	amorphous
600	30	"
700	"	"
800	"	γ-Al ₂ O ₃
900	"	"
1000	"	δ-Al ₂ O ₃
1100	"	"
1200	60	α-Al ₂ O ₃

Homogeneous reaction에 의해 합성된 분말은 submicron size의 미세한 것으로, BET 측정결과 21.31m²/gr 이었다. 분말의 형상을 등축구형분체로 가정하여, BET 결과로부터, 분체의 직경을 계산해 보면, 약 0.4 μm 으로, Fig. 2a에 보여주는 SEM 결과와 비교적 일치하는 듯하다.

분말을 600-1,200°C 까지 100°C 간격으로 30 분 또는, 60 분간 N₂분위기 하에서 등온으로, 각각 열처리한 후 XRD로 분석한 결과, 700°C 까지는 분말이 비정질상으로 존재했다가, 800°C 이상에서 γ-Al₂O₃로 전이되었다가, 다시 1,000°C 에서 δ-Al₂O₃, 1,200°C 에서는 제일 안정한 최종형태의 α-Al₂O₃로 상전이됨을 보여주었다 (Table 1). 이러한 결과는 Aboaf²⁾, Wong et. al.³⁾, Duffy & kern⁴⁾에 의해 열처리된 CVD Al₂O₃ 박막의 상변화 연구 결과와 잘 일치하고 있다.

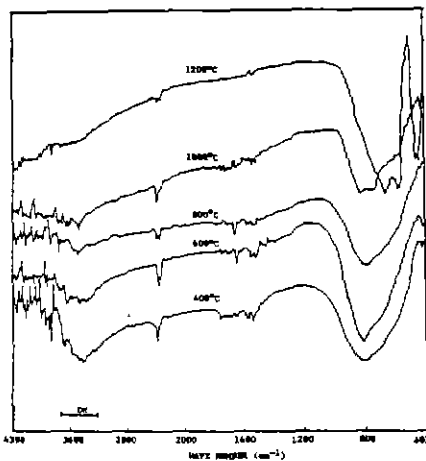


Fig.3 FTIR analysis for the CVD Al₂O₃ powder on heat treatment in N₂ atmosphere.

분말을 600-1,200°C 까지 200°C 간격으로 30 분씩 N₂분위기에서 열처리한후, FTIR로 분석한 결과는 Fig.3과 같았다 400°C 에서 증착된 분말의 경우에 다량의 OH가 검출되었으며, 열처리온도가 증가되어감에 따라 OH-Peak의 감소를 볼 수 있으며, 800°C 이상에서는 400°C의 경우에 비해 아주 작아짐을 알 수 있다. 고로, 증착된 분말은 다량의 수분을 포함하고 있는 수화 Al₂O₃ 형태이다.

3.-2. 박막의 열처리

Heterogeneous reaction에 의해 증착된 치밀박막을 600°C 부터 200°C 간격으로, 각각 30 분씩 등온으로 유지하여 열처리한 후, 실험방법에서 언급한 바와같이 광학현미경으로 관찰하여 박막의 균열이 없는 시편만을 대상으로 측정된 굴절지수 및 두께의 변화는 Fig.4와 같다(단, 400°C의 경우는 증착직후에 측정된 결과이다). 우선, 굴절지수 및 두께는 600°C로 열처리하였을 때, 400°C의 경우보다 감소됨을 알 수 있었으며, 이는 Table 2¹⁾와 관련지어 생각해 볼 때, 400°C에서 증착된 박막의 굴절지수(1.575)는 수화알루미나의 굴절지수와 일치하고 있는 점으로 미루어 보아, 400°C 증착층에는 상당량의 수화물이 존재하는 것으로 추정되며, 600°C로 열처리함에 따라, 수화알루미나의 구성성분중, H₂O가 탈수되는데에 기인된 변화로 생각된다. 즉 열처리 초기온도에 해당하는 600°C(30 분)의 경우에 해당하는 두께 및 굴절지수의 감소요인은 Table 2와 함께 다음과 같이 설명될 수 있다. 박막의 두께감소는 광학현미경으로 관찰된 바와같이 열처리후 박막의 균열이 없는 시편만을 대상으로 조사되었고, 균열이

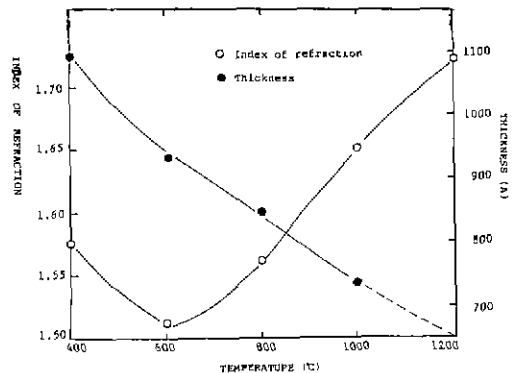


Fig.4. Ellipsometric measurements for both thickness and refractive index of the thermally treated film under N₂ atmosphere.

Table 2. Refractive Index and Density of Aluminas

compound	index of refraction	density
α -Al ₂ O ₃	1.765	3.97
γ -Al ₂ O ₃	1.7	3.5-3.9
Al ₂ O ₃ · H ₂ O	1.624	3.014
Al ₂ O ₃ · 3 H ₂ O	1.58	2.5
H ₂ O	1.333	1.0
vac or air	1.0	-

없는한 박막이 기판에 증착직후와 동일하게 균열없이 부착되어 있기 때문에, 판상방향(X·Y 방향)으로는 수축이 자유롭지 못하고, 열처리 후 탈수에 기인된 심한 신장응력을 겪을 것으로 예상되며, 두께방향(Z 축방향)으로만이 자유롭게 수축되어 두께감소에 영향을 주리라 본다. 그러면, 이제 600°C 열처리후의 굴절지수감소를 생각해 보기로 하자. Table 2와 같이, 수화알루미나를 구성하고 있는 H₂O의 굴절지수는 1.33인데 반하여, 진공 또는 공기는 1.0으로 H₂O에 비해 낮다. 즉 두께의 감소는 밀도의 증가를 초래하여 약간의 굴절지수의 상승요인으로 작용하리라 예상되나, 판상방향에서는 H₂O가 빠진 자리가 빈공간으로 대체되었다고 가정할 경우, 판상방향에서는 오히려 굴절지수의 감소를 초래하여, 판상방향의 감소요인이, 두께방향의 증가요인보다 크기 때문에 굴절지수감소를 초래하는 것으로 생각된다.

그밖에 600°C 이상으로 열처리하였을 때, 굴절지수는 점진적으로 증가하여, 최종온도 1,200°C에 다다랐을 때, 1.72라는 높은 값을 보여준 진술된 미세공간들이 온도 증가에 따라 원자배열운동이 증진됨에 따라, 두께는 더욱 축소되고, 굴절지수는 막의 치밀화에 따라, 증가되는쪽으로 진행되는 데 있다고 본다. 원자배열운동의 또다른 원동력은 600°C에서의 심한 탈수에 따른 신장응력과 온도증가에 따라 열역학적으로 그 온도에 알맞는 구조, 즉 상변화에 있다. 그러므로, Fig.4에 나타난 굴절지수변화는 Table 2와 같이 저온형인 수화상태에서 출발하여 고온형인 α -Al₂O₃로 되어감에 따른 변화로 생각된다.

박막을 500°C에서 등온으로 유지하고, 열처리시간에 따른 굴절지수 및 두께변화를 관찰한 결과는 Fig.5와 같다. 이 결과는 열처리온도에 따른 변화(Fig.4)와 유사하게 설명될 수 있다. 즉 초기의 급격한 두께 및 굴절지수의 감소는 급격한 탈수 및 판상방향의 미세공간형성에 기인한 것이고, 비교적 저온인 500°C에서 열처리시간이 2시간

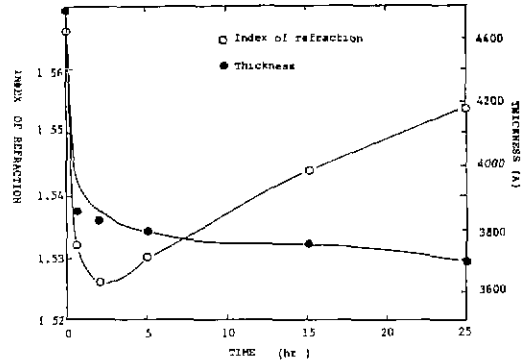


Fig. 5. Ellipsometric measurements for both thickness and refractive index of the thermally treated film under N₂ atmosphere at 500°C.

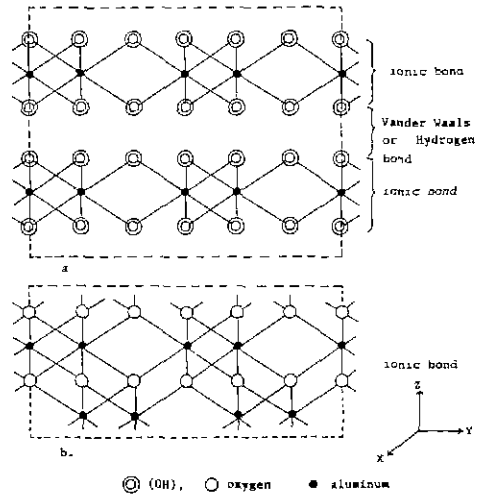


Fig. 6. Crystal structure of aluminas ;
a. Layer structure of Gibbsite, 4(Al₂O₃ · 3 H₂O).
b. Structure of alpha-alumina, 4 Al₂O₃.

이상으로 경과됨에 따라 점진적인 치밀화가 일어나, 두께의 감소와 굴절지수의 점진적 증가를 수반하는 것으로 생각된다.

참고로, 수화알루미나 형태의 Gibbsite와 무수알루미나 형태의 α -알루미나의 2차원적 구조를 비교해보면, Fig.6과 같다. 즉, Gibbsite에서 α -알루미나로 상전이되기 위해서는, 심한 탈수 및 치밀화과정을 거쳐야하며, Z축방향으로만 수축이 일어난다고 가정했을 때, 밀도차(Table 2 참조)에 의한 수축은 59% 정도에 이른다.

열처리에 따른 박막의 부식속도를 BHF 용액을 부식제로 사용하여, 측정된 결과는 Table 3 과 같았고, 열처리 온도 증가에 따라 부식속도가 현저히 감소하는 경향을 볼 수 있었다. 이 결과는, 전술한 바와같이 박막이 탈수 및 치밀화 되어감에 따라, 박막의 결합구조가 수화상태의 약한 결합구조에서 강한 이온결합구조로 치환됨에 따른 결과로 생각된다.

3-3. 박막의 박리현상

박막의 균열 및 박리현상은 증착층과 기판의 수축 및 팽창계수의 차이에 의해, 증착층에 응력이 한계치 이상일 때 발생하는 현상이다. Shimbo⁹⁾는 Si 기판 위에 코팅된 유리

박막의 자발적인 균열에 요구되는 응력은 박막두께의 1/3에 반비례 한다고 보고하였다. 즉 박막이 두꺼워질수록 균열의 가능성은 커진다고 해석하고 있다. 본 실험에서도, 이러한 현상이 열처리과정 및 증착후에 관찰되었다.

열처리된 박막이 2,000-4,000 Å 이상으로 두꺼울 때, 균열 및 박리되어 짐을 관찰할 수 있었다. 이러한 현상은 박막이 열처리에 따라 탈수 및 치밀화되어 가는 과정중에서, 심한 신장응력을 갖게되고, 이러한 응력을 균열 및 박리를 통해 방출하는 현상으로 해석된다

광학현미경으로 관찰된 박리현상은 Fig.7 과 같다. 우선, 1,400 Å 정도로 두꺼운 박막은, Fig.7 a 와 같이, 600°C (30 분)에서 열처리한 후에도 박리현상을 관찰할 수 없었으나, 3,000 Å 정도로 두꺼웠던 시편(Fig.7 b)은 박리됨을 관찰할 수 있었다. 최종으로, 두께가 4,000 Å 정도로 두꺼웠던 시편을 1,100°C 에서 30 분간 열처리하였을 때, 박막은 심하게 박리되어 박리된 국면 사이에, 회색의 Si 기판이 노출됨을 관찰할 수 있었으며(Fig.7 c), 기판의 노출은 누적된 신장응력의 방출에 따른 팽상방향의 수축 현상으로 해석된다.

Table 3. BHF Etching Rates for the Thermally Treated Films.

Temp (time, min)	BHF Etching rate* (nm/min)
400°C	15000
600°C (30)	2400
800°C (30)	600
1000°C (30)	2

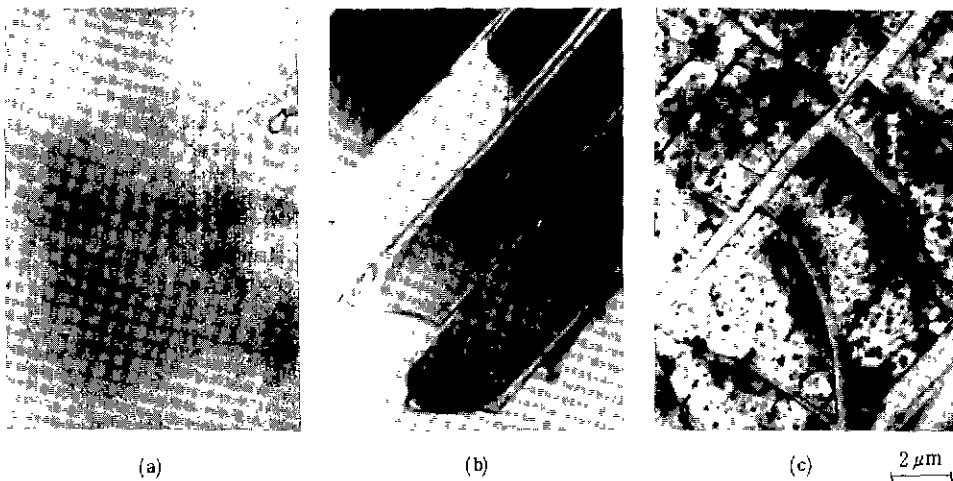


Fig.7. A crazed Al₂O₃ layers due to the thermal treatment under N₂ atmospher

- a. A 1,400 Å thin film does not show a crazing even after the thermal treatment for 30 min at 600°C.
- b. A crazed layer(≈ 3,000 Å) is shown after the thfermal treatment for 30 min. at 600°C
- c. A fully crazed and detached layer(≈ 4,000 Å) is shown after the thermal treatment for 30 min at 1,100°C. A gray colored-bare Si substrate is exposed in between the crazed layer due to a big thermal shrinkage by dehydration and densification.

참고로, 400°C 에서 증착되는 과정에서 나막의 두께가 1 μm 이상일 때는 막이 박리되어, 1 μm 이상으로의 증착은 불가능하였음을 밝혀둔다.

4. 결 론

Heterogeneous reaction zone 은 유량속도가 2 SLPM 이상일 때 얻을 수 있었다. 치밀나막의 열처리후, 특성을 조사한 결과 증착층은 수화알루미늄의 형태로 생각되며, 열처리에 따른 탈수 및 치밀화 과정이 골절지수, 두께변화, 부식속도, 박리현상에 영향을 준다고 생각된다.

그밖에, *Homogeneous reaction* 에 의해 합성된 분말의 열처리에 따른 XRD 분석결과는 온도가 800°C 이상으로 증가되어 감에 따라, 비정질로 부터 결정질로의 상전이를 보여주었다. 또한, 열처리에 따른 FTIR 결과로부터, OH 기의 함량변화를 관찰할 수 있었다.

REFERENCES

1. John L.Vossen and Werner kern, THIN FILM PROCESSES, 258-334, Academic Press, (1978).
2. J.A.Aboaf, "Deposition and Properties of Aluminum Oxide Obtained by Pyrolytic Decomposition of an Aluminum Alkoxide", *J. Electrochem. Soc.*, **114** (9) 948-952 (1967).
3. A.S.Wong, G.M.Michal, I.E.Locci, P.W.Cheung, "Effects of Annealing on the Structure and Electrical Conductivity of CVD Alumina Films", *J. Mater. Res.* **3**(5) 1002-1009 (1988).
4. M.T.Duffy and Werner Kern, "Chemical Vapor Deposition of Aluminum Oxide Films from Organo-Aluminum Compounds", *RCA Review* 754-770 (1970).
5. R.S.Ehle, B.J.Baliga, and Katz, "Low Temperature Oxide Deposition Using Trimethylaluminum", *J. of Elect. Mater.*, **12** (3) 587-601 (1983).
6. R M.Burger and R.P.Donovan, *Fundamentals of Silicon intergrated Device Technology V.1*, 328-331. Prentice-Hall Inc. (1976).
7. Robert C. Weast and Melvin J.Astle, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, V.16, B-74, CRC Press (1980-81).
8. F.H.Norton, *Elements of Ceramics*, 14, Addison-Wesley Pub. Co. (1957).
9. Masaru Shimbo, "Thickness Dependence of Fracture Stress in Glass Films Coated on Silicon", *J. Am. Cer. Soc.*, **71**(10) C-424-426 (1988).