

LP-MOCVD로 제조한 알루미늄 박막의 증착 특성

김종국, 박병욱, 조상희

경북대학교 무기재료공학과, 대구, 702-701

Deposition properties of Al_2O_3 thin films by LP-MOCVD

Jong-Kuk Kim, Byung-Ok Park and Sang-Hee Cho

Department of Inorganic Materials Engineering, Kyungpook Nat'l University, Taegu 702-701, Korea

요 약 저압 화학증착법을 이용하여 Si-wafer(100)위에 알루미늄 박막을 증착하였다. 출발 물질로는 Aluminum-isopropoxide($Al(iso-OC_3H_7)_3$, AIP)를 사용하였으며, 전달 가스로는 고순도 N_2 를 사용하였다. 증착율은 일정한 source양에서 기판의 온도가 증가할수록 증가하다가 일정해졌으며, 증착율이 일정해진 온도에서는 source양이 증가할수록 직선적으로 증착율이 증가하는 것을 알 수 있었다. ESCA 분석 결과 탄소 이외의 불순물은 볼 수 없었다. FT-IR 분석 결과 H-O(H_2O) IR 흡수 밴드는 증착 온도가 증가할수록 감소하다가 열처리한 시편에서는 완전히 사라졌다.

Abstract Al_2O_3 thin films were deposited on Si-wafer (100) using organo-aluminum compounds at low pressure by chemical vapor deposition (CVD) method. The vapor of the organo-metallic precursor was carried by pure N_2 gas. The deposition rate increased and then saturated as T_{sub} increased with increasing the AIP flow rate. The main contamination didn't found in deposited films except carbon. The H-O (H_2O) IR absorption band decreased in intensity as the deposition temperature increased, and completely disappeared through annealing.

1. 서 론

산업의 발전과 더불어 재료의 새로운 가공

방법인 '박막화'에 대한 기술적, 경제적 중요성이 증대되고 있다. 일반적으로 박막은 금속, 세라믹스, 고분자 박막으로 나눌 수 있으

며, 이 중에서 세라믹스 박막은 그 우수한 기능적 특성 때문에 전자 산업과 기계 산업을 비롯한 산업 전반의 첨단 소재로 널리 활용되고 있다.

전자 재료에서의 알루미늄 박막은 고전계에서 알칼리 이온의 저지 능력이 좋아 반도체 소자의 절연막으로 사용되어지고, C-V 특성의 hysteresis 재현성이 좋고 또한 장기간 소멸되지 않아 비휘발 memory로 사용되어지고, 유전율($\epsilon_r=9.34$)이 높아 콘덴스용의 유전체로도 사용되어진다[1].

알루미늄 박막의 제조 방법으로는 PVD와 CVD 등이 있는데, PVD는 증착 속도가 낮고, 높은 에너지의 원자들이나 분자들에 의하여 기판이 손상되거나 박막 내의 결함이 생기며, 증착된 박막의 화학 양론성의 변화를 조절하기가 어렵고 박막의 표면이 거칠다는 단점이 있다[2]. 이러한 단점을 보완한 것이 화학증착법으로 비교적 저온에서 균일한 증착막을 형성하는 유기계 원료의 열분해를 이용한 CVD법이 많이 연구되어지고 있다.

유기계 원료를 이용한 열 CVD에 대해 보고된 동향은, 유기계 원료로 Aluminumisopropoxide[Al(iso-OC₃H₇)₃] (AIP)를 이용한 경우가 많다. 岡田등[3]은 AIP의 열분해를 이용하여 기판온도 450°C에서 67 Å/min의 막 생성속도를 얻었다. 또 Pauer등[4]은 감압하에서 AIP의 전달 가스로 Ar과 H₂를 비교하였다. 이 결과로 H₂를 전달 가스로 사용하였을 경우 박막중에 잔류 탄소가 적었다고 보고하였다. Sladek등[5]은 AIP에 H₂O를 첨가한 CVD(가수분해반응)에 의해 기판온도가 85°C라는 저온에서 성막을 시켰다는 보고도 있다. 알록기 이외에 Ajayi등[6]은 여러종의 금속 아세틸 아세톤 화합물의 열분해를 이용, 증착하여 투과율이 86%인 알루미늄 막을 형성하였다. 열 CVD법 이외에

Katto등[7]은 RF plasma CVD법으로 기판온도 480°C에서 200 Å/min의 막 생성속도를 얻었다. 또한 Minakata등[8]은 레이저 CVD를 이용하여 굴절률이 1.54~1.62의 알루미늄 막을 얻었다고 보고되어 있다. 국내에서는 아직 연구가 미흡한 상태로 알루미늄을 이용한 복합 분리막의 제조에 관한 연구는 발표된 바 있다[9].

본 연구에서는 감압하에서 유기계 원료인 Aluminumisopropoxide(AIP) 출발 물질로 하여 알루미늄 박막을 Si-wafer(100) 위에 증착하였다. 증착 변수로 기판온도, source인 AIP와 전달 가스인 N₂와의 혼합비를 변화시킬 때 나타나는 증착 속도 및 증착층의 형성 모양등이 변화를 통하여 최적의 증착 조건 및 실험 결과를 통해 화학 증착 기구를 규명하고자 한다.

2. 실험 방법

본 실험에 사용된 기판은 6 inch의 P type Si-wafer(100)를 10 mm×10 mm의 정방형 조각으로 절단하여 사용하였다. 절단된 기판은 TCE(trichloroethylene), 에탄올 순으로 초음파로 세척, silicon wafer 위의 native oxide를 제거하였다. 이렇게 세척된 시편을 dry N₂로 기판표면에 남아 있는 세척액을 제거한 후 susceptor에 장착하였다. 화학 증착 장치는 hot wall 방식의 수평로를 이용하였다. 전달 가스 및 희석 가스로는 고순도의 N₂ gas를 사용하였으며, mass flow controller (MFC)를 이용하여 가스의 유속을 조절하였다. 적정의 source 증기압을 얻기 위해 사용되어진 evaporator는 oil-bath 내부에 위치시켜 일정 온도를 유지하였다. Bubble된 출발 물질이 응축되는 것을 방지하기 위해 연

결되는 관주위를 heating tape로 감아 source 가열온도보다 10°C 높게 하였다. 전체적인 연결부위는 1/4" stainless pipe를 이용하였으며, 기관상에 형성되는 경계층의 두께를 균일화하기 위해 stainless로 제작된 susceptor를 약 10° 정도 경사지게 하여 실험하였다.

증착 조건으로 우선 세척 단계를 거친 Si-wafer를 반응관 내에 장입한 후 by-pass line을 통해 10분 정도 N₂ gas로 세척후 rotary pump로 전체계의 압력을 10 torr로 낮추었으며, 동시에 기관을 원하는 온도로 가열하였다. 본 실험에 사용된 AIP는 상온에서 고체 상태로 존재하므로 용융해서 사용하였다. 한번 용융후에는 공기중에는 일주일, N₂ 분위기에서는 10일 정도 상온에서도 액체 상태를 유지한다. 액체 상태의 AIP를 oil-

bath내에서 적정 온도로 가열하여 증기를 생성시킨후 전달 가스인 N₂를 이용하여 반응관 안으로 주입되도록 하였다. 이 때 원료 가스는 evaporator 내부에 시료가 평형 온도에 도달하게 한 후 전달 가스를 흘려보냈다. 화학 증착이 끝난 후 10분 정도 N₂를 계속 공급하여 증착층에 남아 있는 미 반응물 및 반응 부산물을 완전히 제거하였다. 증착이 완료된 시료는 로내에서 100°C 이하로 서냉하여 시편을 꺼낸 후 분석을 행하였다. 본 실험에서의 전체적인 증착 조건은 Table 1에 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 고온 영역에서 AIP양에 따른 증착 속도를 나타낸 것이다. 이때의 증착 조건으로는 전체유량을 1000 sccm, 기관 온도로는 400°C로 하여 원료 물질인 AIP의 양을 50

Table 1
Deposition condition of Al₂O₃ thin film preparation

	Deposition condition
MO source material	Al(OC ₃ H ₇) ₃
Furnace	Hot wall type horizontal
Substrate	Si-wafer(100)
Hot bath temperature	120°C
Heating tape temperature	130°C
Carrier gas	N ₂
Diluent gas	N ₂
Total flow rate	1000 sccm
Substrate temperature	250~500°C
Source flow rate	50~200 sccm
Pressure	10 torr

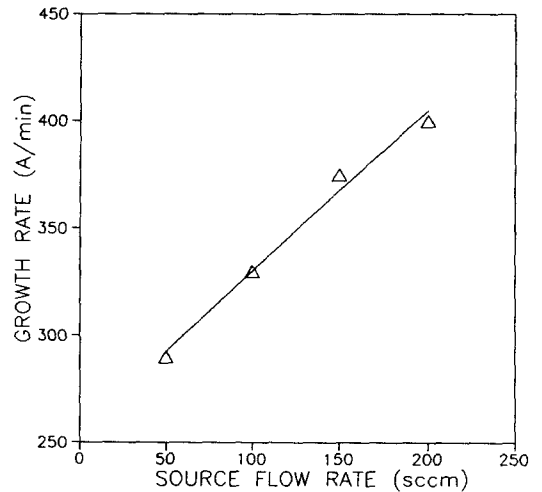


Fig. 1. ATI flow-rate dependence of the deposition rate in the mass-transfer limited region.

~200 sccm으로 바꾸며 실험하였다. 증착율은 AIP의 양에 따라 거의 직선적으로 변하는 것을 볼 수 있으며, 이를 통해 이 영역은 전달되는 물질의 양에 의해 증착율이 지배되는 물질 전달 지배 기구에 의해 증착이 이루어짐을 알 수 있다.

Fig. 2는 저온 영역에서 AIP양에는 무관하게 온도에 따라 증착 속도가 급격히 변화하는 것을 ln값으로 환산하여 나타낸 것이다. 증착 표면에서의 증착이 화학 반응에 의해 지배될 때는 표면에서의 반응이 열적 활성화 과정이며, 반응 속도 r 은 아래와 같은 Arrhenius식으로 표현된다.

$$r = A \cdot \exp(-\Delta E_a/RT)$$

여기서 r : chemical reaction rate

A : proportional constant

ΔE_a : activation energy of reaction.

증착 속도와 $1/T$ 의 기울기로부터 구한 활성화 에너지(activation energy) 값은 11.8

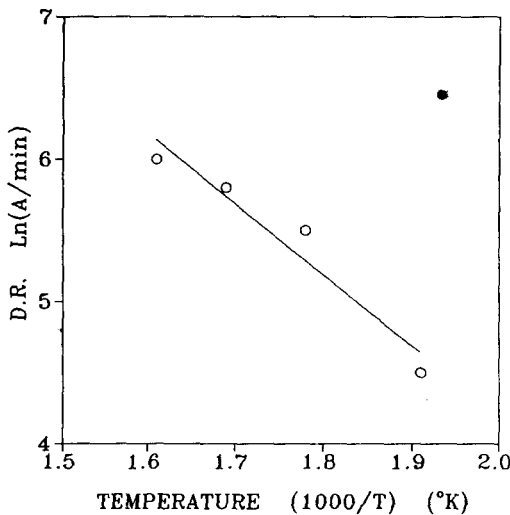
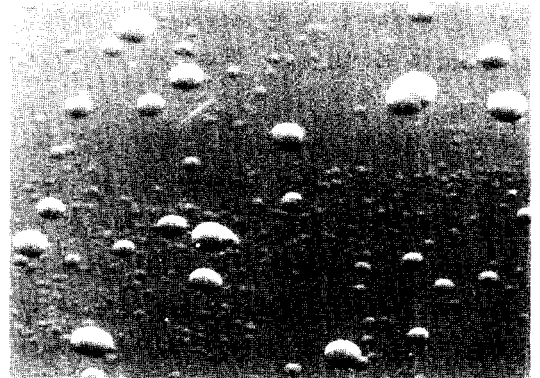
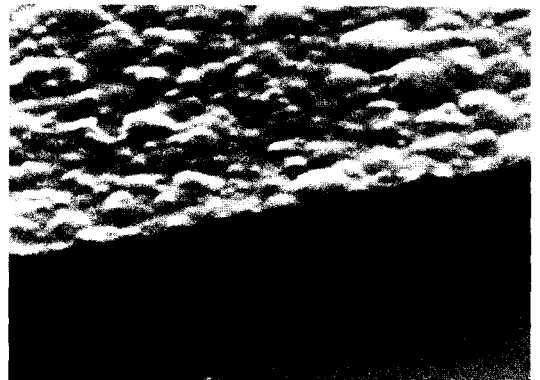


Fig. 2. Arrhenius plot of the deposition rate.

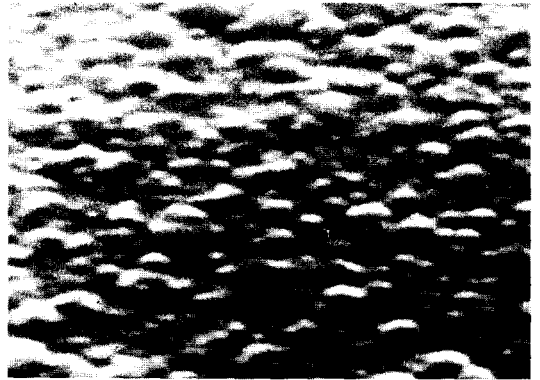
Kcal/mole이었다. 일반적으로 화학 증착의 경우 증착 반응이 증착 표면에서의 화학 반응에 의해 지배될 때의 활성화 에너지 값은



(a)



(b)



(c)

Fig. 3. Microstructures of the film surface and fractured surface at 300°C for (a) 3 min and (b), (c) 30 min.

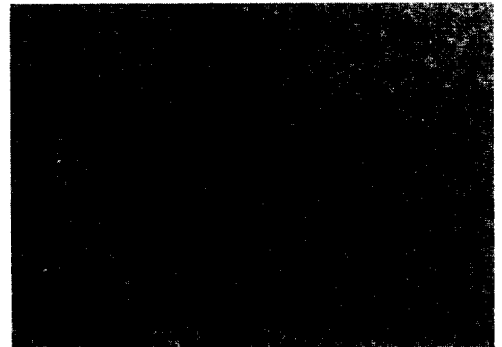
10 ~ 50 Kcal/mole 정도의 값을 갖는다고 보고되고 있으며, J. Saraie등[10]의 실험 결과와도 비슷한 값을 나타내었다. 이것으로부터 낮은 온도에서의 지배 기구는 열적 활성화에 의한 표면 반응 지배 기구임을 알 수 있다.

Fig. 3은 표면 반응 지배 기구에서의 증착층의 성장 모양을 SEM으로 관찰한 것이다. (a)는 total flow rate 1000 sccm, AIP flow rate 100 sccm, 기판 온도 300°C에서 3 min 동안 증착한 시편이고, (b), (c)는 (a)와 같은 증착 조건에서 30 min 동안 증착한 시편의 표면 및 단면을 보여 주고 있다. (a)에서 볼 수 있는 초기에 생긴 둥근 islands가 서로 합쳐져 가면서 (b), (c)와 같은 치밀하고 평활한 박막을 성장시키고 있음을 알 수 있다.

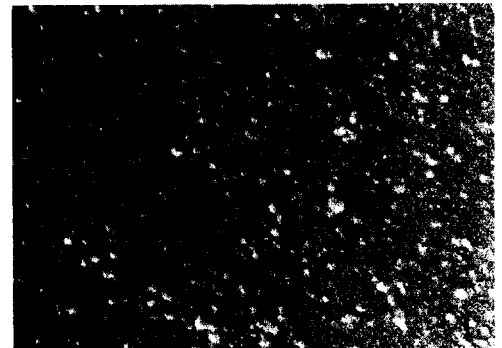
Fig. 4는 물질 전달 지배 기구에서의 AIP flow rate에 따른 표면의 변화를 알아보기 위해 기판 온도 400°C에서 AIP flow rate 50, 100, 200 sccm에서 증착한 시편의 표면을 나타낸 SEM 사진이다. AIP의 양이 증가할수록 표면의 거칠기가 증가함을 볼 수 있으며, 상은 particle의 모양을 하고 있고 이때 particle의 크기는 약 70~80 nm 정도였으며, 균일 반응이 일어남을 알 수 있다. 일반적으로 이러한 균일 반응은 비교적 고온에서 일어나며 표면 반응보다는 부피 반응이 일어나기 쉽다. 따라서 증착은 기판뿐만 아니라 장치의 열이 가해진 모든 부분에서 일어나며 낮은 기판 온도 및 가스의 유속을 빠르게 하거나 온도 구배를 낮춤으로써 기판에 나쁜 영향을 주는 균일 반응을 줄일 수 있다.

Fig. 5는 증착된 시편을 3 mm × 3 mm로 잘라 STM을 이용하여 표면 거칠기를 3차원으로 나타낸 것이다. (a)는 250°C, (b)는 400°C에서 각각 20분간 증착한 시편이다. (a)의 경우는 증착층 전면에 걸쳐 평활함을 보이고 있으며, (b)의 경우는 (a)에 비해 표

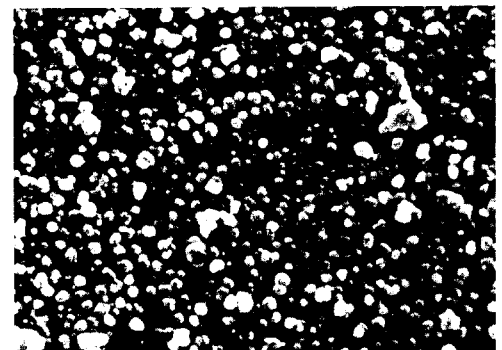
면 거칠기가 큼을 알 수 있다. 이를 통해 표면 반응 지배 영역에서는 초기 핵 생성 상태에서 가지는 아주 작은 표면 거칠기가 그대



(a)



(b)



(c)

Fig. 4. Scanning electron micrographs of the surface morphology of deposition films for varying AIP flow-rate (a) 50, (b), 100 and (c) 200 (sccm/min).

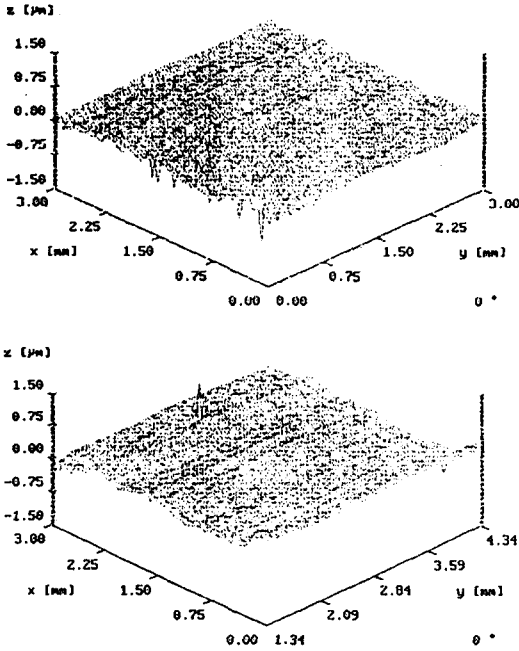


Fig. 5. STM of the surface for (a) surface-reaction region and (b) mass-transfer region.

로 유지되어 상대적으로 평활한 박막이 성장되었고, 물질 전달 지배 영역에서는 초기 핵생성이 시간의 경과에 따라 거칠어 짐을 알 수 있다.

Fig. 6은 300°C에서 10분간 증착한 알루미늄이나 박막의 단면에 대한 Al, Si, O, C의 농도 변화를 EPMA에 의해 선분석한 결과이다. 경계층 부위의 전단부에서는 Al, O 및 불순물로 존재하는 C의 peak가 나타나고 있으며, 후반부에는 Si peak가 관찰됨을 볼 수 있다. Si peak가 높이 올라가는 부위를 경계층으로 볼 때 증착층의 두께는 약 3500 Å이었으며 이를 통해 Si 기판위에 알루미늄 박막이 형성되었음을 확인할 수 있었다.

Fig. 7은 총유량이 1000 sccm, 400°C에서 20분간 증착한 시편에 대한 ESCA spec-

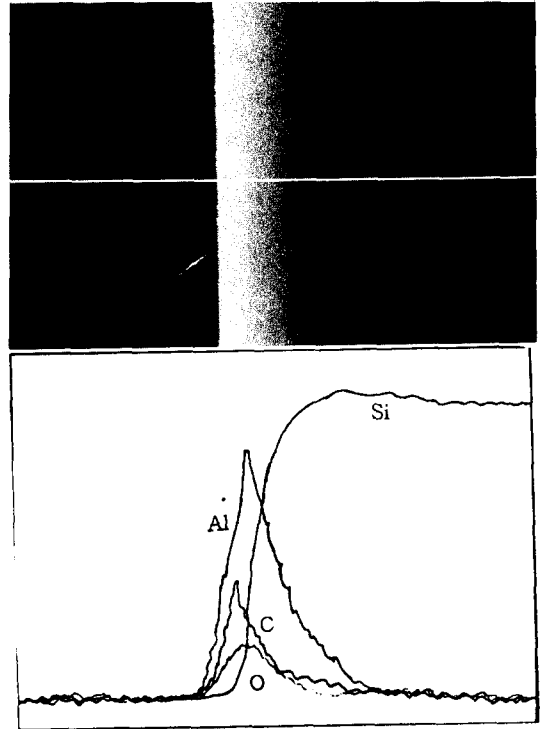


Fig. 6. Change in intensity from the section of the deposition films by the electron probe microanalyser.

trum의 결과이다. 즉 binding electron energy, E에 대한 electron number single intensity, N(E)를 보여주는 그림이다. Binding energy 75 및 120 eV 부근에서 관찰되는 peak는 Al 2p_{3/2} 및 Al 2s_{1/2}의 peak이고 540 eV 부근에서는 O 1s peak가 보이고 있으며 280 eV 부근에서는 불순물인 C peak가 보이고 있다.

Fig. 8은 증착층 내부를 조사해 보기위해 chamber내에서 argon ion으로 증착층을 1 min에 34.5 Å씩 sputter시켜 그 부분의 성분을 분석하여 3분마다 얻은 결과이다. 그림에서 1st cycle은 표면의 성분을 조사한 것이고, 2nd cycle부터 34.5 Å씩 sputter된

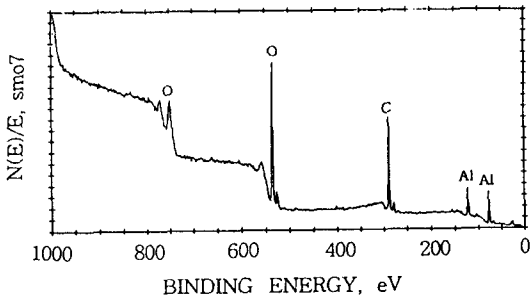


Fig. 7. ESCA survey spectrum from the surface of Al_2O_3 films.

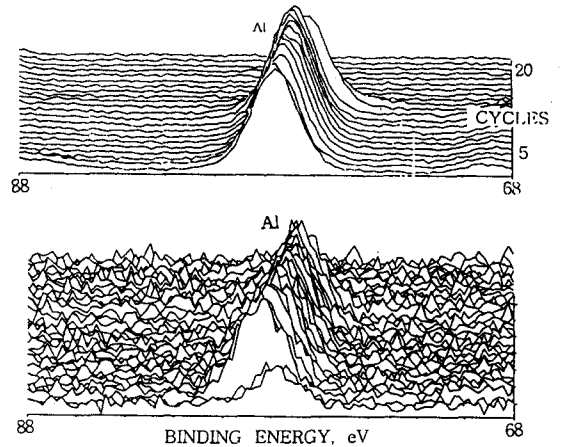


Fig. 9. ESCA high-resolution spectrum of the Al region at (a) 250 and (b) 400°C.

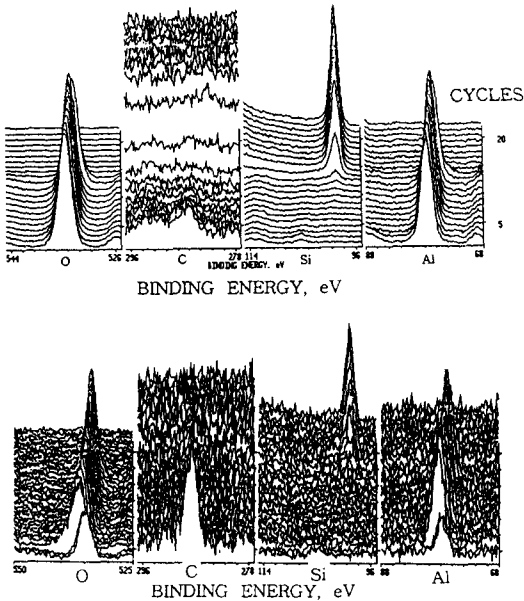


Fig. 8. ESCA montage of Al_2O_3 film at (a) 250°C and (b) 400°C.

부위를 조사한 것이다. Al 및 O의 경우는 17 cycle까지 매우 균일하게 분포하고 있음을 알 수 있으며, 17 cycle 이후부터는 기판으로 사용된 Si peak가 나타나고 있다.

Fig. 9는 Al의 결합상태를 자세히 알아보기 위해 narrow scanning한 것이다. Al 2p_{3/2}의 peak가 순수 Al 2p_{3/2}의 binding energy값인

73 eV 보다는 높은 쪽으로 이동된 76.8 eV 부근에서 peak를 나타내고 있으며 이것은 Al_2O_3 의 binding energy값과 잘 일치하는 것으로 증착된 시편이 알루미늄 박막임을 확인할 수 있었다.

Table 2는 Rajopadhye등[11]의 실험에서 구한 Al 2s_{1/2} 와 Al 2p_{3/2}에 대한 binding energy값 및 순수 Al과 Al_2O_3 의 binding energy값을 나타내었다.

Fig. 10은 Si 기판위에 증착된 알루미늄 박막의 ESCA depth profile data이다. 이 depth profile은 ESCA 분석시 cycle마다 elements의 atomic constration에 의거하여 나타낸 것이다. 기판의 표면에 이르기까지 Al 과 O가 일정한 조성을 하고 있음을 볼 수 있으며, 기판에서는 Al 및 O는 급격히 감소하면서 Si가 나타남을 볼 수 있다. 그리고 ESCA의 detection limit 범위내에서는 조금씩 존재하는 탄소(< 5%) 이외의 불순물은 볼 수 없다.

Fig. 11은 증착된 박막을 FT-IR 분석 결과를 나타낸 것이다. IR spectroscopy는

Table 2

Binding energies of Al 2s_{1/2} and Al 2p_{3/2}

Energy level	Binding energy (eV)		
	pure Al	Al ₂ O ₃	CVD
Al 2s _{1/2}	118	121.0	119.7
Al 2p _{3/2}	73	76.4	75.6

ESCA에서 검출되지 않는 hetero elements 를 나타내 주고, 분자속의 기능 그룹(functional group)을 확인할 수 있다. CVD로 증착된 박막을 FR-IR로 분석하려면, 기관이 IR에 비교적 intrinsic한 기관을 사용해야 한다. 따라서 본 실험에서는 intrinsic에 가까운 Si 기관을 사용하여 각각의 온도에서 분석을 행하였다. Wave number 400~1000 cm⁻¹과 3000~3700 cm⁻¹에서 두개의 흡수 band는 Al-O와 H-O(H₂O) 결합이다. H-O(H₂O) IR 흡수 band는 온도가 증가함에 따라 band 가 감소하다가 400°C에서는 거의 사라짐을 볼 수 있으며, 이 시편을 1000°C에서 열처리 한 시편에서는 H-O(H₂O) IR band는 완전히 사라지는 것을 볼 수 있다. 또한 Al-O의 IR 흡수 band는 broad함을 볼 수 있는데,

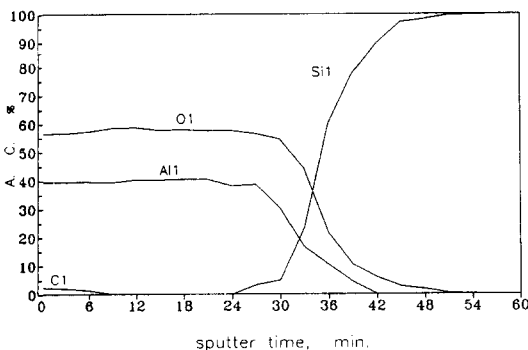


Fig. 10. ESCA depth profile data of Al₂O₃ layers deposited.

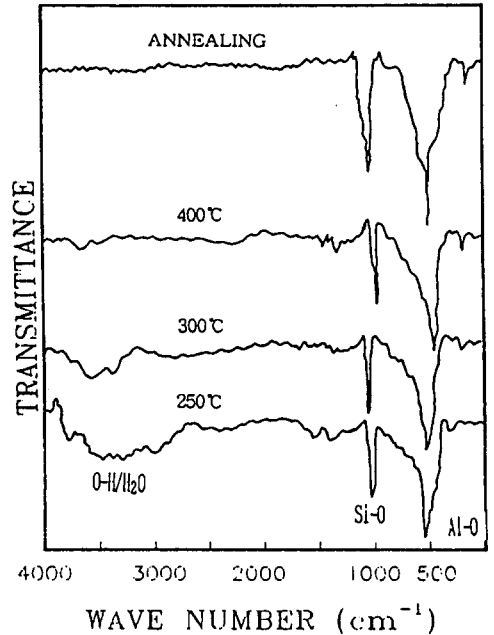


Fig. 11. FT-IR adsorption spectra of Al₂O₃ films deposited at different deposition temperatures.

이것은 일반적으로 IR spectra의 경우 glass 혹은 amorphous 재료의 경우는 crystalline 재료에 비해서 broad한 band를 형성하기 때문이다. Wave number 1000~1100 cm⁻¹에서의 band는 Si-O로 Al₂O₃/Si 계면에서의 SiO₂의 형성에 따른 것으로 열처리한 시편의 경우 열처리에 따른 Si 계면과 O의 결합으로 IR band가 증가한 것을 볼 수 있다.

4. 결 론

저압하에서 금속 유기 용매인 Aluminum-isopropoxide를 이용하여 Si-wafer(100) 위에 알루미나 박막을 증착하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

- 1) 증착 속도는 기관의 온도가 낮을 경우

일정 AIP양에서 기판의 온도가 증가할수록 증가하였으며, 이 때 구한 활성화 에너지 값은 11.8 Kcal/mole이었다. 그리고 고온에서는 온도에는 무관하고 전달되는 물질인 AIP 양에 따라 증가하는 것을 볼 수 있었다.

2) 저온부의 표면 반응 지배 영역에서는 초기에 생성된 작은 islands들이 서로 합쳐지면서 치밀하고 평활한 박막을 형성하였으며, 고온부의 물질 전달 지배 영역에서는 초기의 작은 islands 그대로 성장하여 비교적 거친면을 형성하였다.

3) 증착층에는 ESCA detection limit 범위내에서는 조금씩 존재하는 탄소(< 5%) 이외의 불순물은 볼 수 없었다.

4) IR 분석 결과 증착층은 수화 알루미늄의 형태로 이루어져 있으며, 온도가 증가할수록 수화의 양은 줄어들음을 볼 수 있었다. 또한, 열처리한 시편에서는 완전한 알루미늄으로 되었다.

감사의 글

본 연구는 1995년도 한국과학재단 핵심전문연구지원(과제번호: 951-0803-040-2)으로 수행한 연구 결과의 일부분으로 이에 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

- [1] P. Balk and F. Stephany, J. Electrochem. Soc. 118 (1971) 1634.
- [2] M. Kojima, M. Okuyama, T. Nakagawa and Y. Hamakawa, Jpn. J. Appl. Phys. Suppl. 22-2 (1983) 14.
- [3] 岡田 勝, 井戸敏之, 森山 昭, 電氣化學 53 (1985) 802.
- [4] G. Pauer, J. Ref, et.al., Hard Metals. (1986) 165.
- [5] K.J. Sladek, J. Electrochem. Soc. 118 (1971) 654.
- [6] O.B. Ajayi, et.al., Thin Solid Films, 138 (1986) 91.
- [7] H. Katto, et.al., Vacuum, 36 (1986) 139.
- [8] M. Minakata, et.al., J. Electron, Mater. 15 (1986) 159.
- [9] 현상훈, 강범석, 한국요업학회 춘계발표초록집 87 (1993).
- [10] J. Saraie, K. Jongho and Y. Yodogawa, J. Electrochem. Soc. 890 (1985) 132.
- [11] N.A. Rajopadhye, S.B. Dake and S.V. Bhoraskar, Thin Solid Films 142 (1986) 127.