

MOCVD법으로 제조한 Al_2O_3 박막의 열처리에 의한 특성 평가

이상화, 김종국, 박병욱

경북대학교 무기재료공학과, 대구, 702-701

Characterization of the heat treatment of Al_2O_3 thin films by MOCVD

Sang-Hwa Lee, Jong-Kuk Kim and Byung-Ok Park

Department of Inorganic Materials Engineering, Kyungpook Nat'l University,

Taegu 702-701, Korea

요 약 출발물질로 aluminum iso-propoxide ($Al(OC_3H_7)_3$, AIP)를 사용하여 화학증착법으로 Si-wafer(100)위에 알루미늄 박막을 증착하였다. 증착된 박막의 조성을 알아보기 위해 ESCA를 이용하였으며, SEM을 이용하여 박막의 형상 및 두께를 평가하였다. 그리고 굴절을 및 C-V 특성은 각각 ellipsometry와 HP4192A를 사용하였다. ESCA와 SEM의 분석결과에서 상압보다는 저압에서 막이 균일하고 조성이 잘 맞는 것을 알 수 있었으며 열처리를 통해 굴절율의 변화를 볼 수 있었다. 그리고 NMOS소자에서의 C-V특성을 개선하기 위해 Al_2O_3 와 Si사이에 SiO_2 층을 형성하는 것이 좋음을 알 수 있었다.

Abstract By using aluminum iso-propoxide($Al(OC_3H_7)_3$, AIP), Al_2O_3 thin films were deposited on (100) single crystal silicon wafer by MOCVD method. The compositions of deposited films were analysed by electron spectroscopy for chemical analyse(ESCA). The morphology and thickness of the deposited films were characterized by scanning electron microscopy. The refractive index and C-V properties were studied by using ellipsometry and HP4192A, respectively. From the results of ESCA and SEM analysis at low pressure, more uniform and stable stoichiometric film can be obtained compared with that of atmospheric pressure. For optical film usage, required refractive index can be obtained by heat treatment of deposited film. To improve C-V characteristics in NMOS device, it is required

to control OH^- which is mobile charge in oxide, to form SiO_2 layer between Al_2O_3 and Si by heat treatment.

1. 서론

현대의 눈부신 과학기술의 발달과 더불어 우수한 성질의 세라믹스 박막제조 기술에 대한 관심이 날로 증가하고 있다. 최근 Si-wafer상에 적층 성장된 insulator는 SOI(Si-on-Insulator)구조와 3차원 IC(Integrated Circuit)의 넓은 범위의 목적 달성에 매우 중요하며, 많은 연구가 진행되고 있다[1-5]. 박막 형성 방법에는 화학 증착법[6], sputtering법[7], sol-gel법이 많이 쓰이고 있으나 sputtering법은 박막의 형성속도가 낮고 target과 박막 조성의 차이로 인해 기판 표면부에 결함이 발생하고, sol-gel법은 기판에 유기물의 도포-건조-소성 후 고온에서 annealing시 결정화에 의한 체적 변화로 박막의 밀착성에 문제점이 있다. 이에 비해 화학 증착법은 고융점 재료를 비교적 저온에서 제조할 수 있으며, 다른 방법에 비해 조성 조절이 용이하고, 반응 변수를 조절함으로써 증착층의 조성, 결정구조 및 미세 조직을 다양하게 변화시킬수 있는 장점을 가지고 있다.

연구되고 있는 여러 종류의 박막중 비교적 저온에서 얻어지는 Al_2O_3 박막[8-10]은 ISFET(Ion Sensitive Field Effect Transister)의 감응막으로서 뿐만아니라 반도체 집적 회로의 passivation이나 memory용으로도 위치가 매우 중요해져 가고 있다. 일반적으로 microelectronics 및 microsensors분야에서 많이 쓰이고 있는 SiO_2 박막에 비하여 Al_2O_3 박막이 선호되고 있는 이유[11]는 SiO_2 박막이 갖는 높은 불순물의 확산 속도, SiO_2 박막 제조시

Si의 높은 산화온도(약 900-1200℃), Si의 산화 온도가 낮을수록 작은 강도값, 비교적 낮은 유전 상수, 높은 광감응도, positive flatband voltage값을 얻을 수 없는 등의 문제점을 보완할 수 있기 때문이다.

본 실험에서는 광학용 박막으로서, NMOS 소자로서의 응용을 위해, 출발 물질로써 유기계 원료인 AIP(Aluminum Iso-Propoxide)를 사용하여 저압하에서 MOCVD방법으로 산화되지 않은 Si-wafer(100)위에 Al_2O_3 박막을 증착하였다. ESCA, SEM(Scanning Electron Microscope)등을 통하여 증착상의 성질을 조사하였고, HP4192A, Ellipsometry (Gaertner Scientific Corporation 2116B)등을 사용하여 전기적 특성 및 광학적 특성등을 비교, 고찰하였다.

2. 실험방법

본 실험에 사용된 기판은 (100)으로 배향된 6-inch p-type Si-wafer(100)를 10 mm × 10 mm의 정방형 크기로 절단하여 사용하였다. 그리고 오염을 가급적 피하기 위해 절단된 기판을 반도체 공업에 응용되는 세척법에 준하여 TCE(TriChloroEthylene), 에탄올 순으로 초음파 세척하여 Si-wafer위의 negative oxide를 제거하고 de-ionized water rinsing 후 dry N_2 로 기판 표면의 세척액을 제거한 후 준비하였다. 전체 계에서 저압 유지를 위하여 1/4" stainless pipe를 사용하여 외부계와 격리되게 하였으며, 반응실 가열 방식은 대량생산에 적합한 hot wall방식의

수평형 로를 이용하였다. 항온조는 Si-oil을 사용하여 온도를 일정하게 유지하였고 회석 가스 및 carrier gas의 제어는 MFC(Mass Flow Controller ; MKS instrument, INC Serial 1159B)를 사용하여 행하였다.

증착된 막의 전기적 특성 측정용 시편 제작을 위한 공정도를 Fig. 1에 나타내었으며, Fig. 2는 photolithography와 etching 작업시의 순서에 따른 sample의 side view를 나타낸 것이다. (a)는 Al₂O₃ 박막 증착 후 표면에 Al전극을 sputter로 증착한 것이며 (b)는 (a)의 시편에 positive-PR(photoresist. ; Hoechst 1512)은 spinner를 이용 2500rpm 속도로 40sec 동안에 입힌 시편이다. (c)는 (b)의 시편에 soft baking(3-5 min. at 90 °C)과 hard baking(7 min. at 144°C), develop(15sec)한 후 mask를 사용하여 UV광을 조사(45sec)한 다음 PR strip(5min.)과

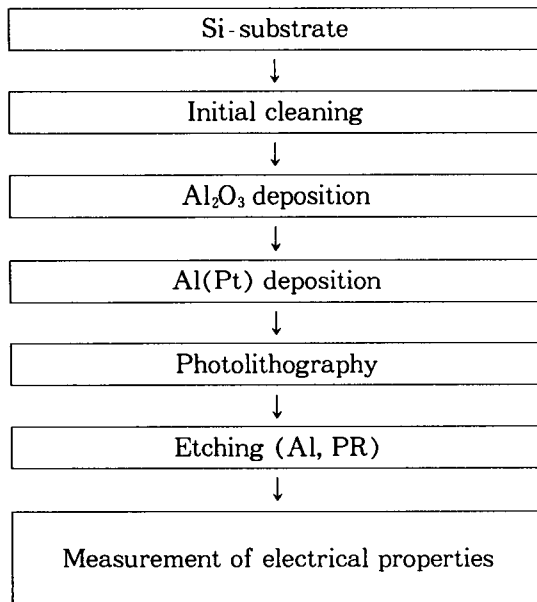


Fig. 1. Schematics of preparing NMOS structure sample for the measurement of C-V property.

Al etchant (85H₃PO₄ : 5HNO₃ : 5CH₃COOH : 5H₂O)로 patterning 시킨 시편이다. (d)는 (c)의 시편을 PR stripper로 완전히 제거 후 Si-wafer 뒷면의 자연 산화막 제거를 위해 HF dipping(1 min.)을 시킨 후 sputter 방법으로 Al 전극을 입힌 시편이며 (e)는 (d) 시편의 평면도이다. (e)에서의 guard ring은 절연막의 표면을 통하여 흐르는 표면 누설 전류를 최대한 억제하는 역할을 한다.

증착층의 형상 및 조직관찰은 SEM을 사

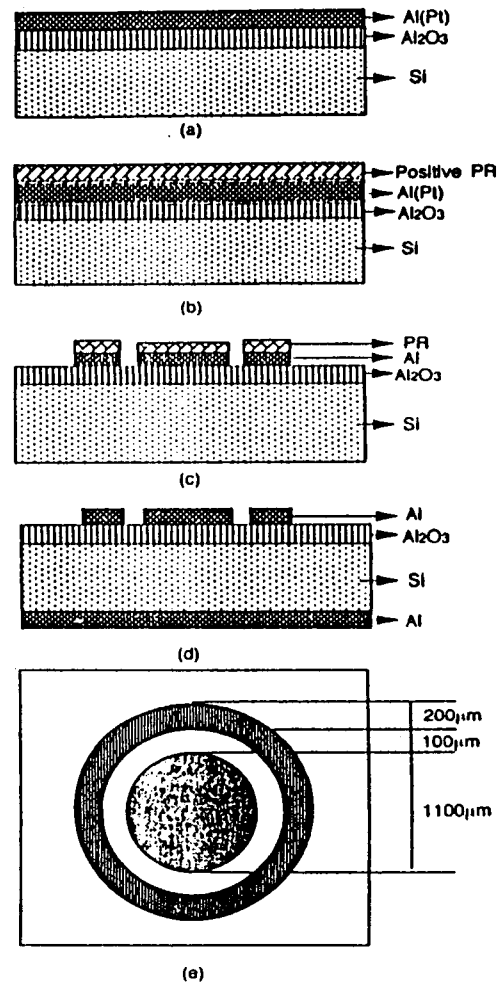


Fig. 2. Side view and top view of the MOS (Al-Al₂O₃-Si) structure.

용하고, 증착 두께와 굴절율을 ellipsometry를 사용하여 행하였다. 증착층의 성분 분석은 ESCA를 사용하였으며, 증착된 박막과 열처리 박막의 상확인을 위해 XRD분석을 통하여 확인하였다. 그리고 전기적 특성 평가를 위해서는 HP4192를 사용하여 C-V특성을 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 3과 Fig. 4는 각각 상압과 저압(2 torr : 266.6444 Pa)에서 증착된 Al₂O₃ 박막의 내부를 조사하기 위해서 1 cycle당 120Å씩 sputter를 하여 분석한 ESCA montage 및 depth profile한 결과이다. ESCA montage의 경우 양쪽 모두 표면에 불순물로 탄소 미량 존재하고 있으며, Al과 O의 bind-

ing energy가 각각 74eV, 531eV 정도로서 Al₂O₃로 결합된 Al과 O임을 알 수 있다.

증착된 박막 내부의 화학 양론비를 알기 위해 ESCA depth profile하여 성분비 분석을 행한 결과는 박막 전체에 걸쳐 대체적으로 Al과 O의 농도비가 2:3에 접근하는 Al₂O₃박막을 얻을 수 있음을 보여 준다. Fig. 4의 저압에서 증착된 박막이 상압과 비교해 볼 때 화학양론적으로 더욱 안정한 Al₂O₃ 박막이 증착되었음을 볼 수 있다.

Fig. 5는 본 실험에 의해 증착된 Al₂O₃ 박막의 미세구조를 관찰하기 위해 본 실험에서 증착한 박막의 단면을 찍은 SEM 사진들이다. (a)는 400°C에서 상압으로 10분간 증착한 막의 단면 사진으로 표면이 균일하지 못하고 평활오차가 매우 큼을 관찰할 수 있다. 반면 (b)와 (c)의 경우는 300°C와 400°C에서 저압으로 각 10분간 증착한 박막으로

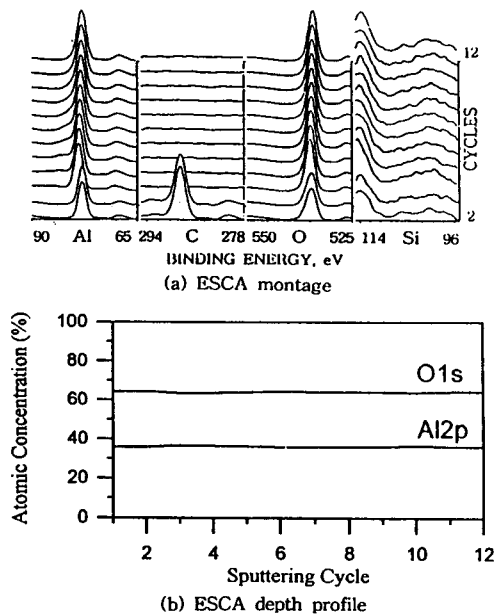


Fig. 3. ESCA analysis of the Al₂O₃ film deposited at atmospheric pressure
(a) ESCA montage (b) ESCA depth profile

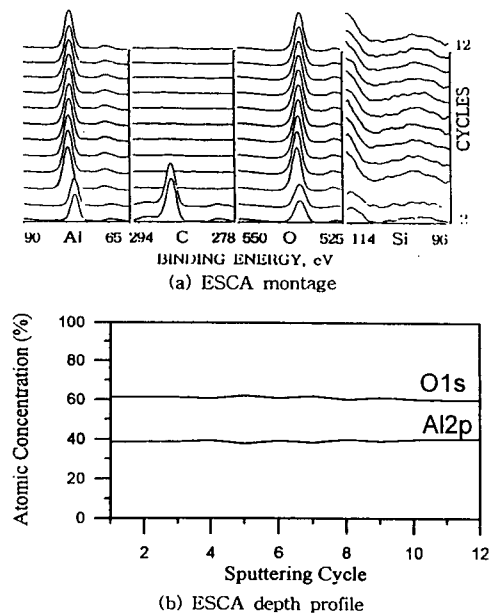


Fig. 4. ESCA analysis of the Al₂O₃ film deposited at 400°C for 1 hr. at 2 torr
(a) ESCA montage (b) ESCA depth profile

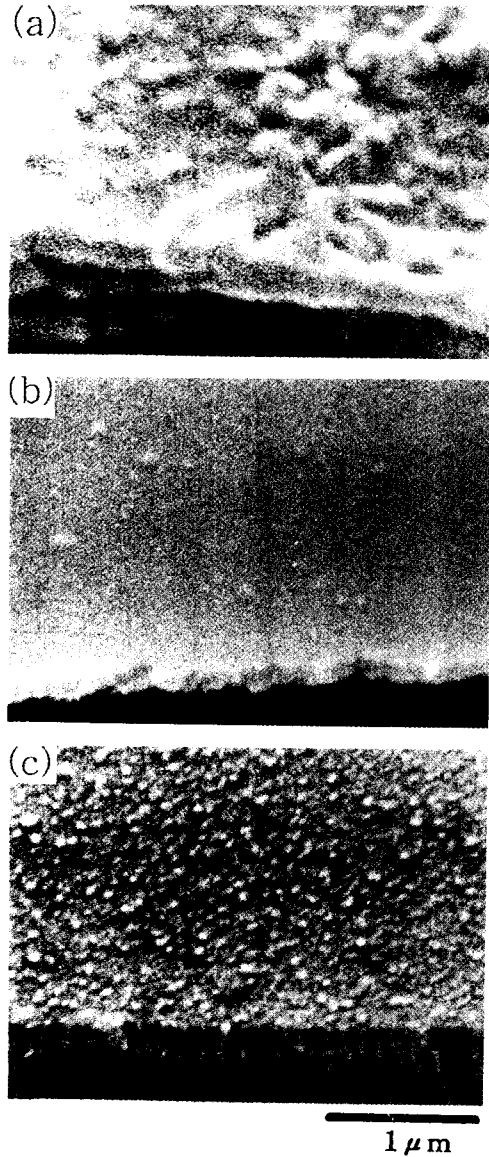


Fig. 5. Scanning electron micrograph of the surface and fractured morphology of the Al₂O₃ film deposited at (a) atmosphere, (b) 2 torr, 300°C/10 min. and (c) 2 torr, 400°C/10 min.

300°C에서의 경우는 증착막 형성 초기에 핵생성이 일어나 island로 자라면서 서로 합쳐져 평활한 막을 형성하는 것으로 보아

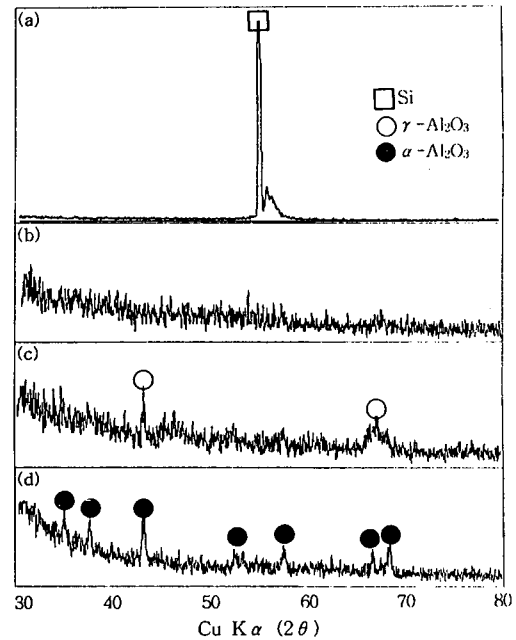


Fig. 6. XRD patterns of deposited films with variation of heat treatment temperature (a) as deposited, (b) 500°C/30 min., (c) 1000°C/30 min. and (d) 1300°C/30 min.

source량 보다는 표면 확산에 의해 성장하는 표면 반응 지배 영역으로 보이고, (c)의 경우는 초기에 형성된 막들이 독자적으로 주상성장한 것을 보아 유입되는 source량에 의해 성장을 하는 물질전달 지배영역으로 보인다. 그리고 (b)와 (c)의 경우 모두 상압에서 보다는 막이 전체적으로 균일하며 평활 오차는 적음을 볼 수 있다.

Fig. 6은 300°C에서 10분간 증착시킨 Al₂O₃박막을 500°C, 1000°C, 1300°C의 온도에서 30분간 열처리 후 얻은 XRD분석 결과이다. (a)는 열처리하지 않은 막의 XRD결과로 나타난 peak은 Si-wafer(100)의 peak이며 증착막에 대한 peak은 보이지 않는다. 이는 본 실험에서 증착된 막이 저온에서의 증착으로 저온상인 수화 알루미늄인 amor-

phous상으로 형성된 것으로 보인다. (b)는 500°C에서 30분간 열처리한 시편 XRD pattern으로써 나타난 peak은 Si-wafer의 peak이며 (a)와 비교하여 역시 증착막의 peak이 보이지 않는 것으로 보아 증착막은 여전히 저온상인 수화 알루미늄의 amorphous상을 알 수 있다. (c)에서는 1000°C에서 30분간 열처리한 시편의 XRD pattern이다. 24.01°와 33.65°에서 peak이 나타남을 볼 수 있다. 이 peak들은 γ -Al₂O₃의 peak으로서 이것은 열처리 전의 수화 알루미늄인 amorphous상이 열처리에 따라 탈수가 일어나서 치밀화가 이루어져 결정상인 γ -Al₂O₃로 바뀌어짐을 알 수 있다. (d)는 1300°C에서 30분간 열처리한 시편의 XRD pattern으로 나타난 peak는 α -Al₂O₃의 결정 peak이며 이는 더 높은 온도인 1300°C에서 열처리에 따라 치밀화가 더욱 이루어지며 상이 γ -Al₂O₃, δ -Al₂O₃ 결정상을 거쳐 고온상이 α -Al₂O₃상으로 전이되었음을 알 수 있다.

Fig. 7은 400°C에서 10분간 증착한 Al₂O₃ 박막을 600°C, 1000°C, 1300°C 온도로 각각 30분간 등온으로 유지하여 열처리한 막의 굴절률과 두께 변화를 ellipsometry로 측정한

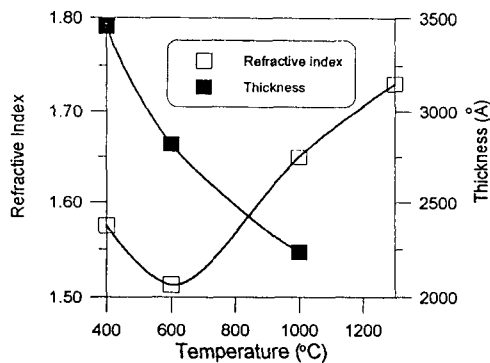


Fig. 7. Changes of refractive index and film thickness with variation of temperature of heat treatment.

결과이다.

400°C에서 증착된 박막은 수화 알루미늄으로 1.575정도의 굴절률을 가지고 있으며, 이때의 증착막은 상당량의 수화물이 존재하는 것으로 추정된다. 이를 600°C 열처리에 따라 수화 알루미늄의 H₂O가 탈수되면서 증착막의 수축작용이 두께방향으로 일어남에 따라 두께의 감소가 계속 일어나며 Table 1에서의 밀도 증가가 이루어지리라 예상된다. 600°C 열처리 후 굴절률 감소는 수화 알루미늄의 H₂O의 탈수에 의해 그 자리가 빠져나감으로 인하여 그 굴절률의 감소를 초래하는 것으로 생각된다. 600°C 이상에서의 굴절률의 증가는 XRD 분석 결과에서 알 수 있듯이 증착막이 저온상인 수화 알루미늄에서 열처리에 따라 고온상인 γ -Al₂O₃ 및 α -Al₂O₃의 전이에 따른 것으로 생각된다.

Fig. 8은 400°C에서 10분간 source량 100 sccm의 조건으로 증착시킨 Al₂O₃막의 Al-Al₂O₃-Si(p-type) 구조에 대한 C-V 측정 결과이다. 여기서 C_{max}값은 72pF로서 이때의 산화막의 유전 상수는 3.63이다.

Fig. 9는 Fig. 8에 측정된 시편과 같은 조건의 Al-Al₂O₃-Si(p-type) 구조의 500°C, 1000°C에서 각각 30분씩 열처리 한 후 C-V 측정 결과이다. 500°C 열처리시 오른쪽으로 이동되었다가 더 높은 온도에서의 열처리에 따라 "as-deposited" 쪽으로, 즉 bias voltage

Table 1

Refractive index and density of alumina

Compound	Refractive index	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 · 3H ₂ O	1.58	2.5
H ₂ O	1.333	1.0

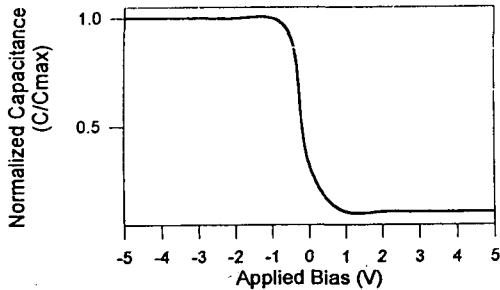


Fig. 8. C-V property of NMOS structure at 1 MHz.

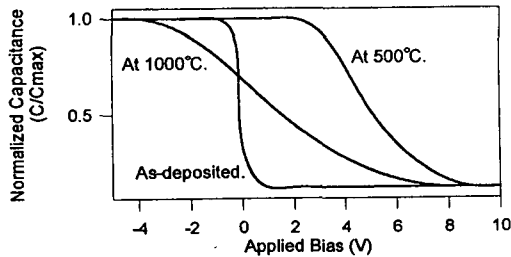


Fig. 9. C-V properties of NMOS structure at 1 MHz with variation of heat treatment temperature.

가 0 volt 쪽으로 이동된다. 여기에서 두 가지를 알 수 있는데 열처리에 따라 OH⁻ 감소되면서 Al₂O₃막내의 유동 전하의 감소에 의해 V_{FB}가 0에 접근해 간다고 설명할 수 있다. 그러나 800°C 이상에서 열처리 시에는 duffy et. al 등 [12]이 보고한 바와 같이 증착된 박막내에 포함되어 있는 OH⁻가 산화제로 작용하여 수십 Å의 SiO₂층이 Al₂O₃/Si계면에 생성된다. 이에 따라 계면 특성은 SiO₂/Si 계면 특성으로 변화되기 때문에 V_{FB}는 0 volt 부근으로 환원된다. 이상의 고찰 결과에 따라 V_{FB}의 0 volt 부근에 위치하도록 하기 위해서는 열처리에 의한 OH⁻기의 감소와 Al₂O₃/Si계면에 SiO₂층을 형성시켜 목표를 이룰 수 있을 것으로 생각된다.

4. 결 론

MOCVD법에 의하여 Al₂O₃ 박막을 증착하여 저압에서의 효과 및 NMOS소자로서의 사용을 위한 특성 개선에 중점을 두고 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

SEM 및 ESCA 분석을 통해, 상압에 비해 저압에서 전반적으로 균일하고, 화학양론적으로 안정한 Al₂O₃ 박막을 얻을 수 있었으며, 증착된 박막은 수화 알루미늄의 굴절율인 1.575 정도를 나타내었다. 열처리 온도의 증가에 따라 굴절율이 향상되었으며, 열처리에 의해 굴절율을 제어할 수 있음을 알 수 있었다. 그리고 Al-Al₂O₃-Si 구조 박막의 C-V곡선에서 V_{FB}를 0 volt에 위치하게 하기 위해서는 열처리에 의한 OH⁻기의 감소와 Al₂O₃-SiO₂ 이중층 구조를 이룸으로써 목표를 달성할 수 있다.

감사의 글

본 연구는 1996년도 한국과학재단 핵심전문 연구지원(과제번호 : 951-0803-040-2)으로 수행한 연구 결과의 일부분으로 이에 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

- [1] L.J. Schowalter, R.W. Fathaure, R.P. Goehner, L.G. Tunner and R.W. Deblois, J. Appl. Phys. 58 (1985) 302.
- [2] V.O. Karisson, F.J. Himpsel, J.F. Morar, D. Rieger and J.A. Yarmoff, J. Vac. Sci. Technol. B4 (1986)

- 1117.
- [3] M.A. Olmstead, R.I.G. Vhrbeg, R.D. Bringans and Z. Bacharach, J. Vac. Sci. Technol. B4 (1986) 1123.
- [4] J.M. Philips and W.M. Augustyniak, Appl. Phys. Lett. 48 (1986) 463.
- [5] Y. Kado and Y. Arita, J. Appl. Phys. 61 (1987) 2398.
- [6] N.R. Rajopadhue, S.B. Dake and S. V. Bhoraskar, Thin Solid Films 142 (1986) 127.
- [7] S.G. Byeon and Y. Tzeng, J. electrochem. Soc. 135(10) (1988) 2452.
- [8] J.K. Kim, B.O. Park and S.H. Cho, J. K. Asso. Crystal Growth 6 (1996) 309.
- [9] K. Sawads, M. Ishida and T. Nakamura, Appl. Phys. Lett. 52 (1988) 1673.
- [10] T.W. Kim, S.S. Yom, W.N. Kang, T. S. Yoon, P.H. Hur and C.Y. Kim, Korea Appl. Phys. 5 (1992) 169.
- [11] M.T. Duffy and A.G. Rexesz, J. Electrochem. Soc. 117(3) (1970) 372.
- [12] M.T. Duffy, J.E. Carnes and D. Richman, metallurgical transactions 2 (3) (1971) 667.