

PECVD방법으로 증착된 알루미늄 산화박막의 조성 및 구조 분석
 THE COMPOSITIONAL AND STRUCTURAL ANALYSIS OF ALUMINUM OXIDE FILMS DEPOSITED
 BY PECVD

김용천, 이원중, 천성순
 한국 과학기술원, 전자재료공학과

< 요약문 >

Trimethylaluminum 및 N_2O , He를 반응기체로 사용하여, 플라즈마 화학증착방법으로 알루미늄 산화박막을 실리콘 모재위에 증착하였다. 증착온도가 증착층의 조성과 구조에 미치는 영향이 연구되었으며 증착층의 구조가 박막의 에칭특성에 미치는 영향에 관하여서도 연구되었다. 알루미늄 산화박막의 결합에너지와 화학적 조성은 XPS와 AES를 이용하여 분석하였다. 박막의 화학적 조성비(O/Al)는 증착온도가 증가함에 따라 1.8에서 1.6 까지 변하였다. 2% 내외의 탄소와 다량의 수소가 불순물로 존재하였으며 그 양들은 증착온도에 따라 변하고 있고 박막에 함유된 수소는 박막내에서 알루미늄을 치환하며 존재하는 것으로 나타났다. 증착층의 단면 TEM 관찰 결과 증착층의 구조는 200°C 정도의 증착온도에서 비정질상에서 $\gamma-Al_2O_3$ 의 스피넬(spinel)구조로 전이함을 알 수 있었다.

1. 서 론

알루미늄산화 박막은 알칼리 이온이나 불순물에 대한 저항이 크고 radiation 저항이 크며 화학적으로 안정한 물성을 지니고 있다. 이러한 물성 특성을 이용할 경우, 알루미늄 산화박막은 알칼리 이온 확산 방지막과 radiation 보호막 으로 사용될 잠재력을 지니고 있다고 또한 절연박막으로의 응용도 가능하다.

본 연구에서는 PECVD방법으로 저온에서 알루미늄 산화박막을 증착하고 증착된 박막의 조성과 구조를 살펴 보았다. 플라즈마는 RF전원을 이용하여 발생하였고 이온 충돌에 의한 damage를 줄이기 위하여 낮은 RF power density에서 실험하였다.

증착온도가 박막조성과 구조에 미치는 영향을 관찰하였으며, 결합에너지와 박막조성 분석을 위하여 XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy), AES (Auger Electron Spectroscopy)가 사용되었다. 분자간의 functional groups을 확인하기 위하여 FTIR를 이용하였으며 증착층의 단면 관찰은 투과전자현미경 (TEM)을 이용하여 관찰하였다.

2. 실험 방법

알루미늄 산화박막은 PECVD 장치를 이용하여 증착하였으며 반응기체로는 TMA(trimethylaluminum) MO Source gas, N_2O , He를 이용하였다. 플라즈마는 전극에 13.56MHz의 RF 전원을 연결하여 발생시켰으며 아랫전극은 접지하였다. 모재로는 (100) 방향의 p-type 의 Si 웨이퍼를 사용하였다.

XPS를 이용하여 박막의 성분과 결합형태를 알아보았으며, 증착온도에 따른 Al과 O의 atomic concentration를 측정하기 위하여 Al_{KLL} (1378eV) 에 대한 O_{KLL} (503eV)의 peak to peak height ratio를 AES spectra 부터 구하여 비교하였다.

또한 증착층내에 포함된 O-H 와 Al-O 확인하기 위하여 400 - 4000 cm^{-1} 범위에서 FTIR를 이용하였다. 증착된 박막의 계면구조와 미세구조를 분석하기 위하여 증착박막의 단면을 TEM (Transmission Electron Microscopy)을 이용해 분석하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 박막의 조성

결합에너지를 통해 증착된 박막의 결합형태와 조성을 알아보기 위하여 XPS를 이용하여 분석하였다. Wide scanning spectrum 으로부터 증착된 알루미늄 산화 박막은 소량의 탄소를 불순물로 함유하고 있고 Al과 O으로 구성되어 있음을 알 수 있었다. 결합 에너지를 이용한 결합형태 연구결과를 살펴볼 때, 증착층은 AlOOH와 같은 hydrous aluminum oxide 보다는 Al₂O₃결합에 가까운 결합에너지를 가지고 있었으며 배위원소의 변화로 인한 뚜렷한 chemical shift를 관찰할 수 없었다. 원자조성 분석 결과, 알루미늄의 조성은 증착온도가 증가함에 따라 함께 증가하는 반면 산소의 농도는 감소함을 알 수 있었다. 산소와 알루미늄의 화학적 조성비 (O/Al)는 증착온도가 120°C 일 때의 1.7로부터 300°C 일 때의 1.6으로 변하여 감을 알 수 있는 데, 300°C 에서의 1.6값은 수소로 안정화된 γ -Al₂O₃ (HAl₅O₈, O/Al=1.6)의 값과 유사함을 알 수 있었다. 탄소의 조성은 증착온도가 증가함에 따라 1% 이하로 감소함을 알 수 있다. 이는 증착온도가 증가할 수록 증착시 모재표면에서의 반응이 활발해져서 탄소가 CO₂형태로 제거되 때문이다. 이같은 탄소의 근원은 플라즈마내에서 불완전하게 분해된 AlCH₃로 부터 유래하는 것으로 여겨진다.

증착온도가 Al과 O의 stoichiometry에 미치는 영향을 조사하기 위하여 AES Spectra로 부터 Al_{KLL}(1378eV)과 O_{KLL}(503 eV) 의 peak to peak height ratio를 측정하였다. 증착온도가 높을 수록 증착층 내의 Al이 증가하여 O/Al의 atomic percentage가 1.6에 접근 하고 있음을 알 수 있었다. 이와 같은 실험결과로부터 증착온도는 증착층의 화학적 조성에 영향을 미치고 있음을 알 수 있었다.

알루미늄 산화박막을 FTIR을 이용해 측정한 결과, 120°C와 200°C 에서 증착된 박막의 경우 460-900 cm⁻¹ 및 1500-1700 cm⁻¹, 2600-3800cm⁻¹ 3지역에서 광범위하게 흡수가 일어나고 있음을 알 수 있었다.

3.2 알루미늄 산화박막의 미세구조

120°C에서 증착된 알루미늄 산화 박막의 경우, 증착층에서의 diffused ring pattern으로부터 증착층의 구조는 비정질상으로 이루어져 있음을 알 수 있다. 250°C에서 증착된 알루미늄 산화박막의 경우, 단면의 bright field image로 부터 증착층이 수 내지 수십 Å 크기의 모래알 과 같이 매우 작은 입자의 모임으로 이루어져 있으며 실리콘과의 계면에 AlSiO_x로 여겨지는 계면상을 확인할 수 있었다. 증착층에서의 diffraction pattern으로부터 증착층은 다결정상으로 이루어져 있음을 알 수 있다. 회절 pattern으로부터 증착층의 구조는 γ -alumina형태임을 알 수 있었다.

4. 결론

플라즈마 화학증착에 있어서 증착온도는 구조 뿐만이 아니라 화학적 조성에도 영향을 미치고 있음을 알 수 있었다. 플라즈마 화학증착된 박막에는 불순물로 소량의 탄소와 비교적 다량의 수소를 포함하고 있었다. 탄소는 TMA의 불완전한 분해로 부터 기인하는 데, 알루미늄 산화박막의 성장시 표면반응을 통해 CO₂형태로 제거되고 있음을 확인할 수 있었다. 다량의 수소가 Al 이온을 치환하면서 포함되어 있음을 알 수 있는 데, 결과적으로 증착온도에 따라 Al에 대한 O의 조성비는 1.6에서 1.8 까지 변화하고 있음을 알 수 있었다. 알루미늄 산화박막의 구조는 200°C 이하인 경우 비정질상을 가지며 250°C에서 증착된 박막은 미세한 입자로 이루어진 spinel결정구조의 γ -Aluminum Oxide로 존재함을 단면 TEM고관찰을 통해 알 수 있었다.