

MOCVD법을 이용한 AlN 기판재료의 제조

경제훈, 조성훈*, 한성환*, 백동규, 최승철

아주대학교 재료공학과

*한국과학기술연구원 청정기술연구센터

AlN Thin Film Growth using Noble Single Precursor by MOCVD

Je-Hong Kyoung, Dong-Kyu Baik, Seung Chul Choi,

Seong-Hoon Cho* and Sung-Hwan Han*

Department of Materials Engineering, Ajou University

*Cleantech Center, Korea Institute of Science and Technology

1. 서론

질화 알루미늄(Aluminum Nitride)은 넓은 band gap(6.2 eV), 고융점(2400 °C), 높은 열전도성과 전기 절연성, 화학적 안정성 등 물리적, 화학적으로 우수한 물성을 가지고 있어, 이를 활용하고자 하는 노력이 여러 분야에서 진행되고 있다[1-2]. 특히, 질화 알루미늄의 높은 열도전성을 이용하여 최근 반도체 소자의 고집적, 초 소형화에 따른 회로 열방산의 문제를 해결할 차세대 반도체 기판으로서 크게 주목받고 있으며[3], 넓은 bandgap과 전기적 절연성 등은 광학용 소자나 전자 소자의 절연막으로서 활용되기에 매우 적합하다[4]. 또한 AlN의 압전성을 이용한 표면탄성과 소자로의 응용은 이동통신 분야의 급격한 발달로 크게 주목받고 있는데[5], 이러한 AlN의 물성은 AlN 제조시 함유될 수 있는 불순물이나 AlN의 결정학적 특성 등에 의해 크게 변화될 수 있다. 특히 AlN 제조에 있어서 탄소, 산소, 금속 불순물 등의 오염은 AlN의 열전도도 및 전기적 절연성을 저하시키는 주요한 요인으로서 보고되고 있고[6], AlN의 표면탄성과 속도의 경우 AlN의 결정학적 방향성이 c-축 일 때 가장 빠르기 때문에[7], 우수한 c-축 배향성을 가진 AlN을 제조하기 위한 노력이 진행되고 있다.

최근에는 분자설계를 통하여 전구체 자체내에 Al과 N이 intramolecular 결합되어있는 single-source precursor를 개발하고, 이를 전구체로 사용한 MOCVD 방법으로 AlN 박막을 증착하여, AlN 박막 증착 온도를 낮추고, Al과 N의 조성비를 제어하는 연구가 진행되고 있다. 그러나 기존의 methyl-based Al source를 사용한 단일 전구체는 AlN 박막증착시 탄소의 오염이 심각하여, AlN 물성을 크게 저하시키는 문제점을 가지고 있다[8-14].

본 연구에서는 AlN 박막증착시 사용하는 전구체 자체에서 탄소의 결합을 줄이기 위해 기존의 methyl-based Al source 대신 $AlCl_3$ 을 Al source로서 사용하고, 활성화 수소(active hydrogen)가 CH_3 radical을 효과적으로 제거함으로써 증착 과정 중에 잔류탄소가 거의 없는 $BuNH_2$ 을 nitrogen의 source로서 사용하여 새로운 유기금속 화합물 단일전구체, $AlCl_3:Bu^1NH_2$ 를 합성하였다. 이를 이용하여 상압, H_2 를 carrier gas로 사용하여 MOCVD법을 통해 AlN 박막을 증착하였다. 증착한 박막을 RBS, AES, XPS 분석을 통해 박막 구성원소 및 원소 조성비를 확인하고, 증착된 박막에 있어서 탄소 및 산소 등 불순물의 함량을 확인하고, 박막구성 원소의 화학적 결합상태를 연구하였으며, XRD, SEM을 통해 증착된 박막의 결정학적 특성과 미세 표면 상태를 고찰하였다. 또한 $AlCl_3:Bu^1NH_2$ 를 사용하여 AlN 박

막 증착시, 증착온도에 따른 박막구성 원소 및 원소 조성비의 변화를 연구하고, 각 증착온도에 따른 박막의 결정학적 특성 및 표면 morphology 변화를 관찰하였다.

2. 실험방법

2.1. 유기금속 화합물 단일 전구체(single source precursor) 합성

모든 실험은 standard schlenk technique과 glove box를 사용하여 Ar 분위기에서 수행하였다. 125ml schlenk 플라스크에 dropping funnel을 설치하고 flame dry한 후 알콘으로 치환된 반응용기에 AlCl_3 (3 g, 22.5 mmol)을 투입한 후, 용매로서 benzene(30 ml)을 주입하여 AlCl_3 을 용해시킨다. 이 용액에 tert-Butylamine(6 eq. 14 ml)을 0 °C에서 천천히 적가한 후, 상온에서 2시간동안 교반하여 반응시킨다. 반응 후 진공을 걸어 용매를 완전히 제거하여 흰색 고체를 얻었다. 이 흰색 고체를 90 °C에서 승화법으로 정제하여 백색 결정성 고체를 얻었다.

2.2. 질화알루미늄(AIN) 박막 증착

본 연구에서는 일반적인 MOCVD 방법을 이용하여 질화알루미늄 박막을 증착하였다. 먼저 열원으로서는 할로겐 램프를 사용하였고, quartz reactor와 graphite로 제조하여 SiC코팅을 한 susceptor와 boat를 사용하였다. 박막 증착의 모든 과정은 상압 상태에서 진행하였고, H_2 (99.999%, 2 l/min) carrier gas와 Ar(99.999%, 500 ml/min) purge gas를 사용하였다. 박막 증착 기판으로 사용한 단결정 sapphire(0001)는 $10 \times 10 \times 0.5 \text{ mm}^3$ 크기로 잘라서 사용하였다. 증착 전에 기판을 메탄올에 담그어 20분간 초음파 세척하고 3차 증류수로 washing한 후, 100 °C의 $3\text{H}_2\text{SO}_4 : 1\text{H}_2\text{O}_2 : 1\text{H}_2\text{O}$ 용액에 10분간 담그어 두어 표면의 오염물이 완전히 제거되면, 진공을 걸어 기판표면의 수분을 완전히 제거하였다. 전구체와 기판의 온도는 전구체와 기판이 각각 장입된 boat와 susceptor에 접촉되어진 열전쌍을 통해 제어하였다. 기판의 온도, 즉 박막증착 온도는 600-900 °C로 다양하게 변화시키며 실험하였지만, 전구체의 승화 온도(100 °C) 및 다른 모든 증착 조건들은 변화를 주지 않았다.

3. 결과 및 토론

3.1. RBS를 통한 박막구성 성분 및 구성원소의 절대정량적 조성비 분석

증착된 박막의 구성원소 및 각 구성원소의 절대정량적 조성비를 RBS (Rutherford Backscattering Spectroscopy)를 통해 분석하였다. 그림 1의 RBS spectrum 분석을 통해 박막의 구성원소가 Al, N, O, C 인 것을 확인 할 수 있다. 또한 각 구성원소의 절대 정량적 조성을 분석함으로써, Al보다 N이 약간 많은 N-rich상태임을 알 수 있었다. 잔류 산소와 탄소의 함량은 각각 1.5 atomic%, 2 atomic%로서, 기존에 보고된 자료들과 비교해 볼 때, 비교적 잔류 산소와 탄소의 오염이 적은 순도 높은 AIN 박막이 증착되었다.

3.2. AES depth profile을 통한 두께 방향에 대한 박막 구성원소 및 원소 조성비 분석

RBS 분석을 통해 증착된 AIN 박막에는 약 2 atomic%의 잔류탄소, 1.5 atomic%의 잔류 산소가 불순물로서 존재하고 있다는 것을 확인하였다. AIN 박막에 있어서 비록 매우 소량이지만 잔류산소나 탄소가 불순물로 존재할 경우, AIN의 열전도도와 전기적 절연성 등 AIN의 물성을 크게 저하시킬 수 있기 때문에, 박막의 구성성분 분석에 있어서 잔류 산소와 탄소 불순물에 대한 고찰은 매우 중요하다. 따라서 AES (Auger Electron Spectroscopy) depth profile을 통해 증착된 박막의 표면으로부터 깊이 방향에 대한 막 구성원소의 상대적 조성비를 분석하여, 박막 표면으로부터 막 두께 방향에 따른 잔류 산소와 탄소 불순물의 량

을 결정하고 Al과 N의 상대적 조성비를 고찰하였다.

그림 2에 나타낸 바와 같이 증착된 AlN 박막의 표면에서는 상당히 많은 량의 잔류 산소와 탄소 불순물이 검출되었다. 하지만 AES depth profile 결과 막 표면으로부터 막 내부로 들어갈수록 잔류 산소와 탄소 불순물의 함량이 급격히 감소하여, 약 5 분간의 sputtering 후에는 잔류 산소 함량이 1 at.% 미만이고, 특히 잔류 탄소는 AES resolution 범위 내에서 거의 검출되지 않았다. 또한 Al과 N의 조성비를 분석해 볼 때, 막 표면에서는 Al과 N의 함량이 매우 적고 특히, N의 경우 거의 존재하고 있지 않음을 알 수 있다. 하지만 AES depth profile을 통해 막의 표면으로부터 막의 내부로 들어갈수록 Al과 N의 함량이 증가하고, 약 5 분간 sputtering한 후에는 Al과 N의 조성비가 거의 일정하게 유지되고 있음을 알 수 있다. 이와 같은 AES data를 통해 증착된 AlN 박막의 표면이 post-growth oxidation에 의해 약간 산화되었고 대기중에 존재하는 탄소의 흡착으로 막 표면에 상당량의 탄소가 잔류되어 있지만, 박막의 내부는 잔류 산소와 탄소 불순물이 거의 존재하지 않고, Al과 N만으로 균질하게 구성되어 있음을 확인할 수 있다. 결국 AES analysis를 통해 나타낸 바와 같이 박막 내부에서의 잔류 탄소의 함량은 거의 0.1 at.% 이하로서 기존의 $\text{Me}_3\text{Al}-\text{Bu}^t\text{NH}_2$ mixture를 이용한 AlN 박막 증착시 나타나는 잔류 탄소의 함량 (3-9 at.%)나, tri-tert-butylaluminum (Bu^t_3Al)을 Al source로 사용하여 $\text{Bu}^t_3\text{Al}-\text{Bu}^t\text{NH}_2$ precursor를 사용했을 경우에 나타나는 잔류탄소의 함량 (5-7 at.%)보다도 매우 적은 량이다.

이와 같은 결과를 얻을 수 있었던 것은 single-source precursor를 이용한 AlN 박막 증착시 잔류탄소오염의 주요한 원인중에 하나인 methyl-based Al source 대신 AlCl_3 를 Al source로 사용함으로써, 전구체 자체내에서 탄소의 결합을 배제시켰고, 또한 활성화 수소 (active hydrogen)가 CH_3 radical을 효과적으로 제거함으로써 증착 과정 중에 잔류탄소를 거의 남기지 않는 Bu^tNH_2 을 nitrogen의 source로서 사용하여, 박막 증착 과정 중에서 발생할 수 있는 탄소의 오염을 제거할 수 있었기 때문이다.

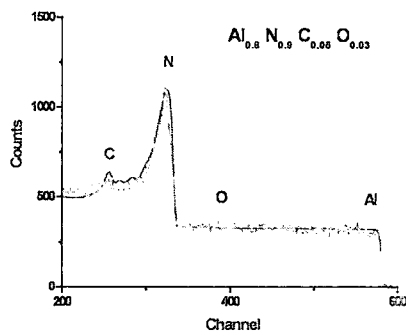


Fig. 1. RBS spectrum of the AlN thin film

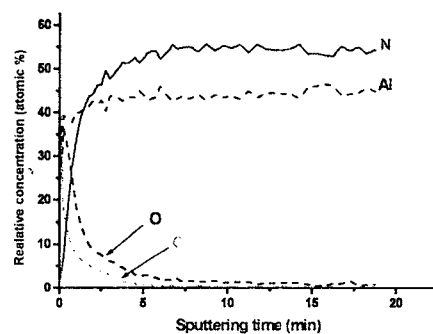


Fig. 2. AES depth profile from the AlN film on sapphire R-plane

3.3. XRD pattern을 통한 AlN 박막의 결정학적 특성 분석

증착된 AlN 박막의 결정학적 특성을 확인하기 위해 XRD 분석을 해 보았다. 그림 3에

나타낸 바와 같이 증착된 AlN 박막의 XRD pattern은 $2\theta=36^\circ$ 와 $2\theta=42^\circ$ 에서만 peak이 나타났다. $2\theta=42^\circ$ 에서 나타난 peak은 기판으로 사용한 sapphire(0006) peak이고, $2\theta=36^\circ$ 의 peak은 AlN(0002) peak으로서, XRD 분석결과 증착된 AlN 박막은 (0002) 방향성을 가지고 있으며, c-축으로 일방향 성장되었음을 알 수 있었다.

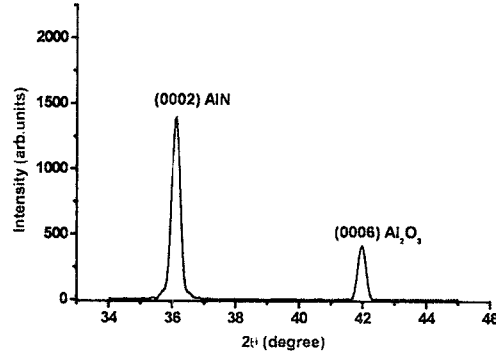


Fig. 3. XRD pattern of the AlN film on sapphire (0006) substrate

3.4. SEM 분석을 통한 AlN 박막의 미세조직 관찰

증착된 박막의 미세조직을 관찰하기 위해서 SEM (Scanning Electron Microscopy) 분석을 하였다. 그림 4에서 보는 바와 같이 증착된 AlN 박막의 표면은 비교적 smooth하다는 것을 알 수 있다. 특히, 박막의 파단면을 관찰해 본 보면, 박막 증착 초기에는 기판표면에서 미세한 grain이 형성된 후에, 증착이 진행될수록 grain growth가 이루어지면서 입자가 조대해지고, 결국 c-축으로 epitaxial 성장하였음을 알 수 있다. 이러한 AlN 박막의 결정학적 특성은 앞서 XRD 분석을 통한 결과와 일치하는 것이다.

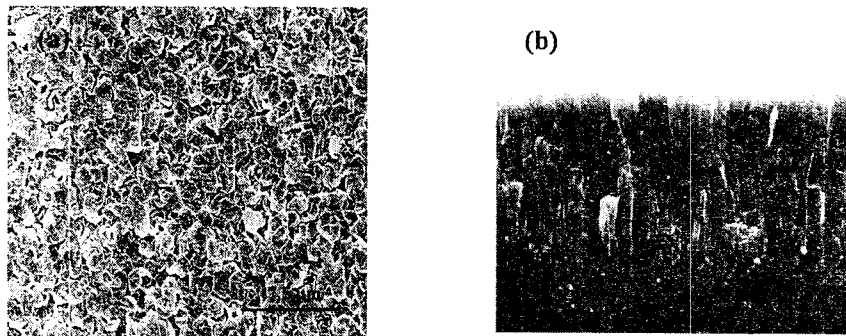


Fig. 4. SEM photos of the AlN film deposited on sapphire substrate
(a) surface (b) cross section

4. 결 론

AlCl_3 와 Bu^tNH_2 의 유기합성을 통해 새로운 AlN 단일 전구체 $\text{AlCl}_3\cdot\text{Bu}^t\text{NH}_2$ 를 합성하였다. 이를 이용하여 H_2 를 carrier gas로 사용하고, 증착온도 $950\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 상압 MOCVD법으로 AlN 박막을 증착하였다. 증착된 AlN 박막은 c-축 우선 방향성을 가진 단결정이었고, 잔류 탄소의 함량이 0.1 at.% 이하, 잔류산소 1 at.%이하로서, 불순물 오염이 매우 적은 순수한 AlN 박막이었다. 이를 통해 $\text{AlCl}_3\cdot\text{Bu}^t\text{NH}_2$ 단일 전구체가 기존에 보고된 전구체에 비해 탄소오염이 적은 것으로 나타나, 차세대 IC 기판으로써 AlN 박막증착에 매우 유효하다고 생각된다.

References

- 1) ASTM card 25-1133 (American Society for Testing and Material, Philadelphia, PA, 1975).
- 2) S. Strite and H. Morkoc, J. Vac. Sci. Technol, B10, 1237 (1992).
- 3) H. U. Baier and W. Monch, J. Vac. Sci. Technol, B10, 1735 (1992).
- 4) R. R. Tummala and E. J. Rymaszewski, Microelectronics Packaging Handbook, Van Nostrand-Reinhold, New York (1989).
- 5) R. P. O'Toole, S. G. Burns, G. J. Bastiaans and M. D. Porter, Anal. Chem, 64, 289 (1992).
- 6) R. Riedel, G. Petzow and U. Klingbiel, J. Mater. Sci. Lett, 9, 222 (1990).
- 7) G. A. Slack, r. A. Tonzili, R. O. Pohl and J. W. Vandersande, J. Phys. Chem. Solids, 48, 641 (1987).
- 8) Y. Takahashi, K. Yamashita, S. Motojima and K. Singiyama, Surf. Sci, 86, 238 (1979).
- 9) L. V. Interrante, W. Lee, M. McConnell, N. Lewis and E. Hall, J. Electrochem. Soc, 136, 472 (1989).
- 10) K. L. Ho, K. F. Jensen, J. W. Hwang, W. L. Gladfelter and J. F. Evans, J. Crystal Growth, 107, 376 (1991).
- 11) D. C. Bradley, D. M. Frigo and E. A. D. White, Eur. Pat. Appl, Ep 0 331 448 (1989).
- 12) A. C. Jones, J. Auld, S. A. Rushworth, E. W. Williams, P. W. Haycock, C. C. Tang and G. W. Critchlow, Adv. Mater, 6, 229 (1994).
- 13) A. C. Jones, J. Auld, S. A. Rushworth, D. J. Houlton and G. W. Critchlow, J. Mater. Chem, 4, 1591 (1994).
- 14) A. C. Jones, S. A. Rushworth, D. J. Houlton, J. S. Roberts, V. Roberts, C. R. Whitehouse and G. W. Critchlow, Chem. Vap. Deposition, 2, 5 (1996).