

MOCVD 법으로 제조된 알루미나 박막의 특성

최 두 진 · 임 공 진* · 정 형 진 · 송 한 상* · 김 창 은*

한국과학기술연구원 무기재료연구실

*연세대학교 요업공학과

(1990년 1월 29일 접수)

Characteristics of Alumina Film Prepared by MOCVD

Doo Jin Choi, Gong Jin Lim*, Hyung Jin Jung, Han Sang Song* and Chang Eun Kim*

Inorganic Materials Research Lab., KIST

*Dept. of Ceramic Eng., Yonsei Univ.

(Received January 29, 1990)

요 약

Al_2O_3 박막은 Al-tri-isopropoxide/ N_2 계를 $350^\circ C$ 와 증착압력 30 및 1.86torr에서 열분해 하여 화학 증착되었다. FTIR 측정 결과, 증착된 박막은 수화 알루미나였으며, 질소 분위기에서 $800^\circ C$ 이상으로 1시간 열처리하거나 $500^\circ C$ 에서 4시간 이상 열처리함에 따라 무수 알루미나로 전이하였다. 이러한 전이는 Si- Al_2O_3 구조의 CV-hysteresis에 영향을 주었다. 또한, Si- Al_2O_3/SiO_2 박막을 이용한 EIS(Electrolyte-Insulator-Semiconductor)구조의 pH 감응성 측정결과, pH3-7 범위에서 50mV/pH 이었다.

ABSTRACT

Al_2O_3 film was chemically deposited by pyrolytic decomposition of the Al-tri-isopropoxide/ N_2 system at $350^\circ C$, 30 and 1.86torr. FTIR analysis showed a deposited film was a hydrated alumina and transformed to an anhydrous one after heat treatment(1hr, $>800^\circ C$ or 4hr, $>500^\circ C$) in N_2 atmosphere. This transformation influenced on the CV-hysteresis of Si- Al_2O_3 structure. Also, a pH sensitivity of EIS(Electrolyte-Insulator-Semiconductor)structure using Si- Al_2O_3/SiO_2 film was 50mV/pH in the range of pH 3 to 7.

1. 서 론

CVD(Chemical Vapor Deposition)는 microelectronics, microsenser, 기계공구, 임상의학용 자재, 초전도체 등의 합성 또는 증착에 응용되며 기판과 같은 피증착물에 활성 화학적인 방법으로 증착되어 피증착물이 갖고 있지 않거나 보완되어야 할 특성 및 기능을 부여하는

방법이다.

최근 개발된 CVD 기법들은 매우 다양하며, 크게 열 CVD(Thermal CVD), MOCVD(Metal Organic CVD), PECVD(Plasma Enhanced CVD), LCVD(Laser CVD), FBCVD(Fludised Bed CVD), CVI(Chemical Vapor Infiltration) 등으로 구분된다.^{1,2)}

Al_2O_3 박막은 ISFET(Ion Sensitive Field Effect

Table 1. Comparison of Al_2O_3 and SiO_2

Mat.	Bond strength (Kcal/mole)	Density (g/cm ³)	Volume per g atom (cm ³)	Dielectric constant
SiO_2	104	2.20	13.7	3.8
Al_2O_3	138	3.5-4.0	8.5-9.7	7.5

Transistor)와 같은 microsensor의 감응막으로서 뿐만이 아니라 반도체 집적 회로의 passivation이나 memory 용으로도 위치가 매우 중요해져 가고 있다.

Microelectronics 및 microsensor 분야에서 일반적으로 많이 쓰고 있는 SiO_2 박막에 비하여 Al_2O_3 박막이 선호되고 있는 이유는 Table 1³⁾과 같은 기존 물성의 차이 뿐만이 아니라 SiO_2 박막이 갖는

1. 높은 불순물의 확산속도
2. SiO_2 박막 제조시 Si의 높은 산화온도(약 900-1200°C)
3. Si의 산화 온도가 낮을수록 작은 강도값
4. 비교적 낮은 유전상수
5. 높은 광감응도
6. Positive flatband voltage 값을 얻을 수 없는 등의 문제점을 보완할 수 있기 때문이다.

Al_2O_3 박막을 증착하는 방법에는 Al_2O_3 의 thermal evaporation⁴⁾, Al의 evaporation과 oxidation⁵⁾, Al-Alkoxide의 열분해⁶⁻⁸⁾, $AlCl_3-CO_2-H_2/N_2$ 반응계에 의한 증착⁹⁾ 등을 들 수 있다.

$AlCl_3$ 반응계에 의해 증착되는 Al_2O_3 박막은 화학적 내구성 및 강도면에서는 우수한 장점이 있으나, 반응 및 증착온도가 비교적 고온(약 800°C)이기 때문에 전극(Al, Ag...)처리 후 공정으로의 부적합성과 공정의 유독성 등의 문제점이 있다. 이에 대한 보완적 방법으로 무독성 저온

증착법(350-420°C)인 Al-Alkoxide 반응계의 활용 연구가 최근 활발해 지고 있다.

본 연구에서는 Al-tri-isopropoxide 계를 이용하여 MOCVD 방법으로 Al_2O_3 박막을 산화 또는 산화되지 않은 Si wafer 위에 증착하여 Al_2O_3/SiO_2 이중 박막 및 Al_2O_3 박막을 제조한 후 N_2 분위기에서 열처리하여 FTIR, CV (Capacitance-Voltage), BTCV(Bias Temperature CV)를 측정, 박막의 성질 등을 비교, 고찰하였다. 또한 Al_2O_3/SiO_2 박막의 pH 용액에 대한 감응성도 조사하였다.

2. 실험방법

2.1. 기판

본 실험에 사용된 기판은 (100)으로 배향된, 비저항(resistivity)이 $1.72-2.58\Omega \cdot cm$ 인 정경 4"의 p-type 실리콘 웨이퍼를 $1" \times 1"$ 크기로 diamond tip 절삭편을 사용하여 절삭된 것이다. 단 FTIR 측정을 위해서는 비저항이 $10\Omega \cdot cm$ 이상인 실리콘 웨이퍼를 사용하였다. 또한 가급적 오염을 피하기 위해 반도체 공업에 응용되는 세척법에 준하여 세척하였다¹⁰⁾.

2.2. SiO_2 film의 제조

Si의 산화에 사용된 실험 장치는 Fig.1과 같으며, three zone tube furnace는 산화 영역에서의 온도를 1°C 이내로 제어하였다. 산화는 봉합 연결된 규산유리 반응관(내경 4.6cm, 길이 80cm)내에서 행해졌으며, 규산유리관의 연화 및 굴절을 막기 위하여 몰라이트관(내경 6cm, 길이 60cm)을 지지관으로 사용하였다.

산화 온도는 1050°C이었으며, 산화제는 고순도(99.999%) 산소를 사용하였고, 산화제의 유량 속도는

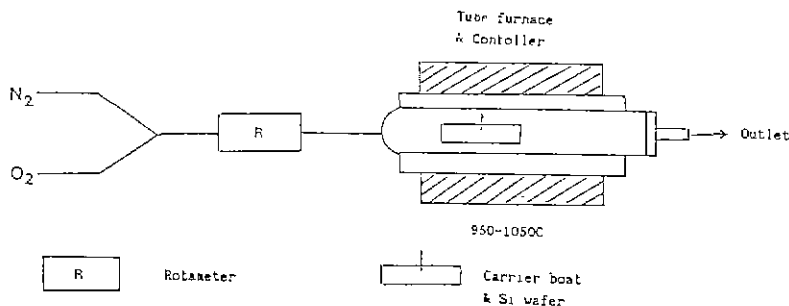


Fig.1. Schematic diagram for oxidation system.

rotameter(Metheson, model 602)를 이용하여 200-500 SCCM(Standard Cubic Centimeter per Minute) 정도로 조절되었다.

이렇게 20분간 신화된 산화 박막의 두께는 약 750-850 Å이었으며, 산화후 Si-SiO₂ 계면의 surface state charge density 를 감소시키기 위하여 1050°C, 질소분위기(99.999% N₂, 500SCCM)에서 30분 동안 유지 시킨 후 서냉하여 이중 박막(Al₂O₃/SiO₂) 구조에 응용되었다

2.3. MOCVD 방법에 의한 Al₂O₃ 박막의 제조

MOCVD 실험은 Fig 2의 실험 장치를 이용하여 350°C에서 30 및 1.8Torr의 두가지 압력하에서 행해졌다. 실험에 이용된 증착 시료는 Al-tri-isopropoxide (Al(OC₃H₇)₃) (>98% Merck Co.)를 사용하였으며, 운반 및 회석용 기체는 N₂를 사용하였다. 운반 기체의 유량 속도는 30torr의 경우 50SCCM 이었고, 이를 350SCCM의 N₂로 다시 회석하여 반응관에 입력 되었다. 1.86torr의 경우는 운반 기체의 유량 속도가 20SCCM, 회석 기체 속도는 60SCCM 이었다.

기체의 유량 속도는 mass flow controller(Tylan, Model RO28)로 조절하였고 시료는 항온조(oil bath)에서 85°C로 유지하여 용융 상태하에서 사용하였다. 또한, 항온조의 온도는 1°C 이내로 제어되었고, 반응 기체의 응축을 막기 위하여 입력관에 heating tape를 사용하였다. 시편의 입출시에는 N₂-purging 상태에서 입출하여 대기의 유입을 가급적 피했으며, boat의 입출은 2분 이내에 행해졌다. 또한 진공 펌프 및 진공도 측정은 Mechanical pump(우

성진공 Co., 500SLPM)와 진공계(MSK Co. Model (Baratron 122A)를 이용하였다.

2.4. 박막의 특성측정

박막의 두께는 광학상수(Ψ , Δ)를 ellipsometer (Gaertner, model L117)로 측정된 다음 computer를 이용 계산하여 얻었다. 박막의 열처리 에 따른 성분의 변화는 FTIR을 사용하여 intrinsic 에 가까운 Si wafer의 FTIR 과 비교하여 관찰하였다.

박막의 전기적 특성은 CV-plotter(HP, model 4280 A)를 사용 1MHz의 주파수에서 측정하여 i) 열처리에 따른 변화는 열처리시 Al 전극의 산화 문제 때문에 mercury probe(직경 40mil(0.04inch))로, ii) CV 및 BTCV(200°C, +10V, 10min)는 Al전극(직경 40mil(0.04 inch))을 DC-evaporation시켜서, 0.1V/sec의 속도로 $\pm 10V$ 이내에서 측정하였다^{11,12)}. Al전극의 DC-evaporation은 99.999%의 고순도 Al-wire를 나선형 텀스텐 속에 넣어 순간 고온 증발법에 의해 증착하였다.

2.5. EIS(Electrolyte-Insulator-Semiconductor)구조의 pH 감응성 측정

Al₂O₃ 박막의 pH 용액에 대한 감응성(sensitivity)은 reference electrode-electrolyte(pH-solution)-insulator(Al₂O₃/SiO₂)-semiconductor(Si)의 EIS 구조를 LF impedance analyzer(HP, model 4192)를 사용 1KHz의 주파수에서, 전해질의 pH를 3에서 7로 변화시키면서 CV 특성을 측정된 후 flatband voltage(V_{FB})를 사용하여 구하였다¹³⁾.

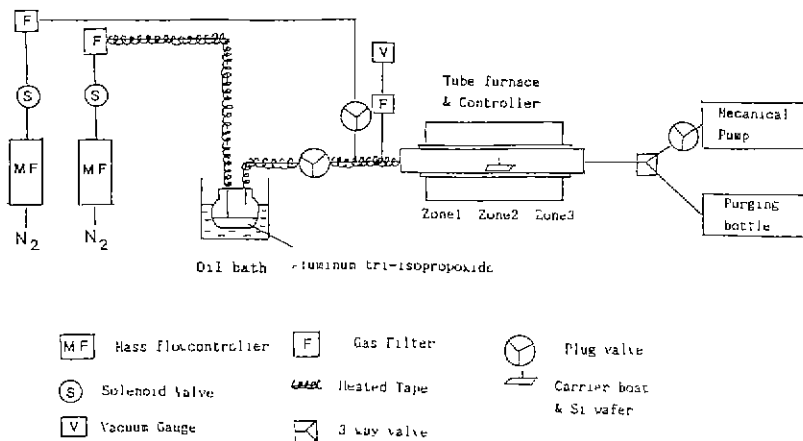


Fig 2. Schematic diagram for MOCVD Al₂O₃ system

3. 결과 및 고찰

3.1. MOCVD 방법에 의해 제조한 Al₂O₃ 박막의 물성

MOCVD 를 이용한 Al₂O₃ 박막의 증착은 30torr 및 1.86 torr 의 두가지의 압력하에서 행하였다 30torr 및 1.86 torr 에서 증착된 Al₂O₃ 박막의 평활도는 Table 2와 같다. 박막의 평균 평활 오차는 기압 강하에 따라 각각 4.6%에서 1.5%로 감소함을 알 수 있었다. 이는 Kern 과 Ban¹⁰에 의해 보고된 바와 같이 기압 상하에 따라 stagnant layer 를 통한 물질 전달 속도가 증가되어 표면 반응이 지배되어가기 때문에 풀이된다.

1.86torr 에서 증착된 박막의 열처리에 따른 변화를 알아보기 위해 1000°C 이내의 온도 범위에서 밀처리하여 FTIR 로 조사된 박막의 물성은 Fig.3, 4, 5와 같다.

먼저 MOCVD 로 증착된 박막을 FTIR 로 분석하려면, 기판이 IR 에 비교적 transparent 해야 하기 때문에 약 10 Ω·cm 이상인 비교적 intrinsic 한 wafer 를 사용해야 한다. 본 실험에서 intrinsic 에 가까운 Si-wafer 를 기판으로 사용하여 350°C에서 증착된 박막을 분석한 결과는 Fig. 3과 같다. 여기서 (a)는 Si-wafer 위에 Al₂O₃ 박막이 증착된 시편에 대한 FTIR 분석 결과이고, (b)는 Si-wafer 만을 FTIR 로 분석한 결과이며, (c)는 (a)와 (b)의 차이인 순수한 Al₂O₃ 박막만의 curve 에 해당한다.

Fig. 3으로 부터 얻은 두가지 결과로는

1) Si-wafer 의 투과율은 wavenumber 1200-4000 cm⁻¹ 사이에서 20-24% 범위에 있었으며 Al₂O₃가 2000 Å 정도로 증착된 (a) 시편은 20-28% 범위에 존재

하였다. 대략적인 wavenumber 700-4000cm⁻¹ 사이에서 증착된 시편의 투과율이 Si-wafer 만의 투과율보다 큰 이유는 반사 특성이 변화됨에 따른 결과로 생각되어진다. 즉 시편 (a)와 (b)의 두께의 차이는 무시할 수 있을 정도로 작으므로 흡수율의 차이는 거의 없다고 생각할 수 있으며, Al₂O₃가 증착됨에 따른 Si 표면 및 계면 반사율의 감소 때문에 (c)에서 보여주듯 박막의 투과율이 100%(비교처) 이상으로 증가되어진 것으로 보인다.

2) Wavenumber 3200-3700cm⁻¹ 사이에서 나타나는 OH⁻ peak 로 보아 증착된 Al₂O₃ 박막의 수화 일부미나었음을 알 수가 있었다. 그 밖에 2300-2400cm⁻¹ 사이의 peak 는 CO₂ peak (non-symmetric vibration)에 해당한다.

Fig.4는 1.86torr 하에서 증착된 Al₂O₃ film 을 600°C부터 1000°C까지 200°C 간격으로 30분씩 밀처리한 후 FTIR

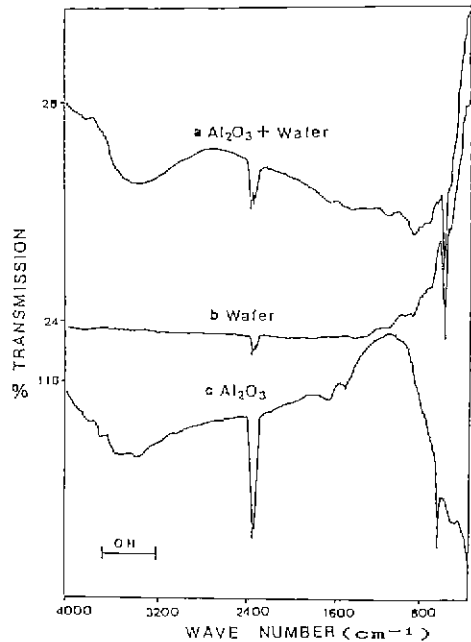


Fig.3 FTIR spectra of the MOCVD Al₂O₃ film. (a) FTIR result for the "as-deposited" wafer with N₂ background. (b) FTIR result for the "bare" wafer with N₂ background. (c) FTIR result for the "as-deposited" film. This represents for the difference between a and b.

Table 2 Comparison of Flatness of Al₂O₃ Film Prepared by MOCVD at Two Different Pressures.

Measured Area	Thickness (Å)	
	30torr	1.86torr
1	1250	1039
2	1320	990
3	1400	1028
4	1230	1025
Average	1300	1021
Deviation	4.6%	1.5%

* Nomenclature of specimen

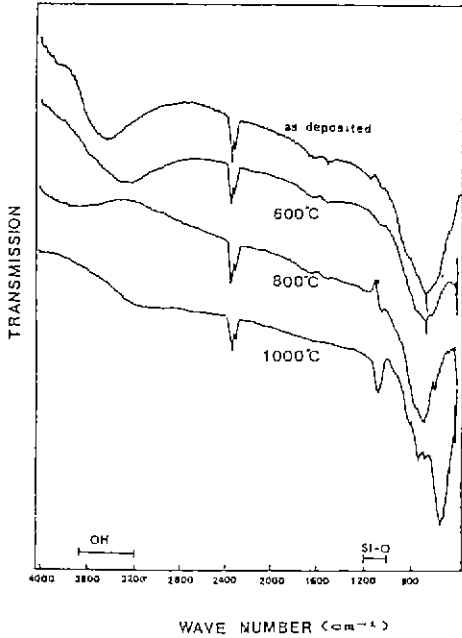


Fig.4. FTIR spectra change for the MOCVD Al₂O₃ film with heat treatment temperature(600, 800, 1000°C). Heat treatment was done for 30 minutes in the N₂ atmosphere.

로 분석한 결과이다. 800°C 이상에서는 wavenumber 3200–3700cm⁻¹ 부근의 OH⁻ peak 가 거의 사라지는 것으로 보아 800°C 이상에서 1시간 이상 열처리하면 무수 알루미늄 전이함을 알 수 있었으며 800°C 이상에서 wavenumber 1000–1100cm⁻¹ 부근에서 Si-O peak 의 강도 증가를 관찰할 수 있었다. 본 FTIR 시편은 양면 모두 Al₂O₃로 증착된 시편이었으므로 Si-O peak 는 Al₂O₃/Si 계면에서의 SiO₂ 성장에서 기인된 것으로 생각된다.

또한 500°C에서 등온으로 열처리한 결과(Fig.5), 4시간 정도면 박막내에 존재하던 OH⁻ 성분은 대부분 사라짐을 알 수 있었다. 그러므로 gibbsite(수화 알루미늄의 일종)의 탈수온도(425°C) 이상에서 본 박막을 열처리하면 OH⁻ 성분이 수 시간 내에 거의 모두 사라진다는 결과를 얻을 수 있었다.

3.2. CV/BTCV 측정 및 고찰

일반적으로 박막의 유전특성 및 문턱전압(V_{Th}: Threshold Voltage), 평활전압(V_{FB}: Flatband Voltage), mobile charge density 등은 MIS(Metal-Insulator

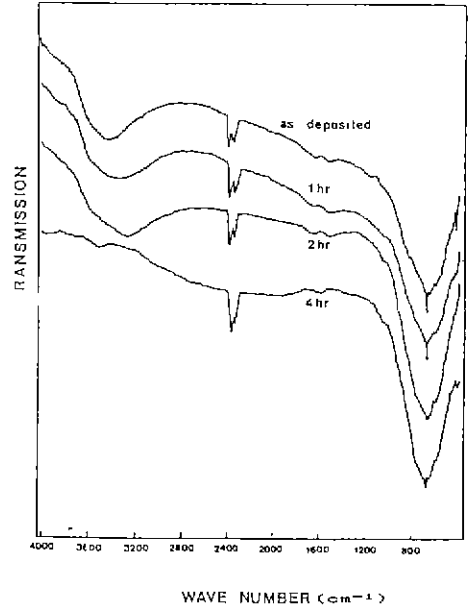


Fig.5. FTIR spectra change for the MOCVD Al₂O₃ film with heat treatment time. Heat treatment was done at 500°C in the N₂ atmosphere.

r-Semiconductor) 구조의 CV 및 BTCV 의 측정 결과로부터 얻어진다^{11,12,15}.

MOCVD 반응을 통해 증착된 박막의 Al-Al₂O₃-Si (p-type) 구조에 대한 CV 및 BTCV 결과는 Fig.6과 같이 상당히 큰 hysteresis 를 보여준다 -5V(시발점) - +5 - -5V(중착점)의 경로에서 -5V - +5를 경로 1), +5V - -5V를 경로 2)라 하면 경로 2)가 경로 1)보다 1.5V 정도 음전압쪽으로 이동되는 hysteresis 현상을

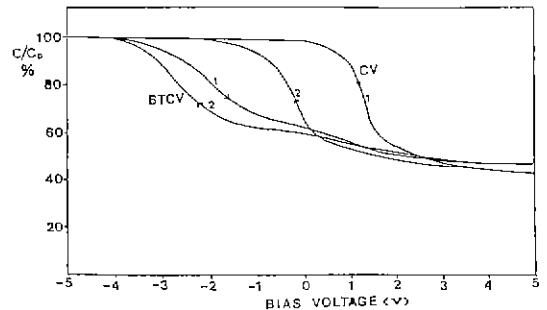


Fig.6. CV and BTCV results for MIS(Al-Al₂O₃-Si) structure.

볼 수 있는데 이는 다음과 같이 해석할 수 있다. 즉, 본 박막은 p-type Si 위에 증착되어 있고, FTIR 결과에서 밝혀진 바와 같이 박막 내에는 많은 OH⁻가 포함되어 있어 경로 1)의 시발점(-5V)에서 부터 V_{FB}까지에 이르는 지점들이 음전압(-)경로에 해당하므로, OH⁻들은 본 경로에서 IS(Insulator-Semiconductor)계면 부근 insulator 쪽으로 이동하거나 배향될 것이다 이러한 현상은 결과적으로 IS 계면 부근 insulator 쪽에 OH⁻를 MI(Metal-Insulator)계면 부근 insulator 쪽보다 많이 분포 시키게 되어 IS 계면 부근 semiconductor는 보다 "accumulation"된 조건에 놓이게 되어 V_{FB}는 보다 양전압 쪽으로 이동되며, V_{FB}이후 및 되돌아가는 경로 2)의 초기까지는 gate 전압이 양전압인 양전압 경로에 해당되어 위의 현상과는 반대되는 조건(gate 쪽으로의 OH⁻의 이동 및 배향)이 형성되어 V_{FB}는 음전압 쪽으로 이동되리라 본다.

한편, 시편을 +10V 및 200°C에서 10분간 유지시킨 후 급냉하여 측정된 BTCV 결과를 보면 (Fig. 6), hysteresis는 다소 줄어들음을 알 수 있다. 이러한 결과는 양전압 및 200°C 하에서 일부의 OH⁻가 탈수되어 위에 기술된 OH⁻효과가 다소 저하되는 데 원인이 있다고 생각된다. 또한 BTCV 곡선이 CV 곡선보다 음전압쪽에 존재하는 이유는 양전압하에서 열처리 되었기 때문에 OH⁻가 MI 계면쪽으로 축적되는 현상에 따른 결과이며, 일반적으로 음전압 BTCV는 양전압쪽으로 이동되는 반대현상이 나타난다^{7,16)}. 본 실험결과를 컴퓨터를 이용하여 계산한 mobile charge density 값은 $1.65 \times 10^{12} \text{cm}^{-2}$ 이었고, 본 Mobile

charge는 대부분 OH⁻인 것으로 생각되며, CV, BTCV 실험의 V_{FB}는 각각 0.35, -2.58V 이었다.

Al₂O₃ 박막을 500°C, N₂분위기에서 열처리한 다음 측정된 CV 결과는 Fig 7과 같다. Fig 7에서 V_{FB}는 열처리 시간이 0시간, 6시간, 10시간으로 증가함에 따라 크게 오른쪽으로 이동하는 경향을 보이고 있으며, 이때의 V_{FB}는 각각 -0.15V, 4.20V, 5.20V였으며 10시간 정도 열처리한 후 hysteresis가 완전히 사라짐을 알 수 있었다.

또한 Al₂O₃ 박막을 600-1000°C, N₂ 분위기에서 온도를 증가시켜 가면서 30분씩 열처리한 후 측정된 CV 결과는 Fig 8과 같으며, V_{FB}는 600°C 열처리 후 오른쪽으로 이동 되었다가 더 높은 온도에서의 열처리에 따라 "as-deposited"쪽으로 (즉, Bias Voltage가 0 Volt 쪽으로) 이동되었는데, 본 현상은 Fig 4에 보이준 FTIR 결과와 비교하여 Al₂O₃/Si 계면에 SiO₂가 성장되어 계면 특성이 변화되는데 그 원인을 찾을 수 있다¹⁷⁾. 또한 Al₂O₃/Si 계면에서 Si의 산화에 의해 SiO₂가 형성될 수 있는 이유는 증착된 박막에 포함되어 있는 OH⁻가 고온(>800°C)에서 산화제로 작용할 수 있기 때문이다. Duffy et.al¹⁷⁾에 의하면 50Å 이상 두꺼운 SiO₂ 층이 Al₂O₃층 밑에 형성되면 계면 특성이 SiO₂/Si 계면 특성으로 변화 되기 때문에 V_{FB}는 0 Volt 부근으로 환원되며 hysteresis는 사라진다고 보고하고 있다. 그러므로 SiO₂ 효과를 알아보기 위해 Si를 1050°C에서 산화하여, 750Å 두께의 SiO₂ 박막을 형성시키고, 1050°C 질소 분위기에서 30분간 서냉하여 hysteresis가 전혀 없도록 한다음, 그 위에 Al₂O₃ 박막을 증착하여 CV 측정을 한 결과는 Fig.9와 같다. 여기서 hysteresis는 SiO₂층의 형성만으로 사라지지 않으나, V_{FB}

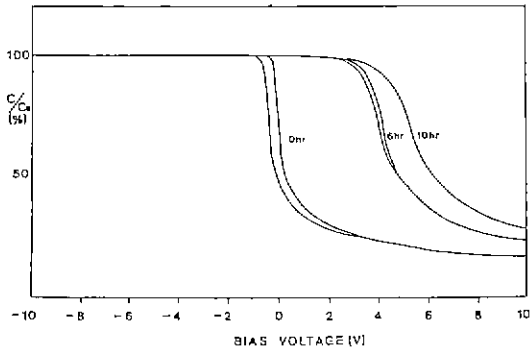


Fig. 7. Heat treatment at 500°C for MIS(Al-Al₂O₃-Si) structure changed the results of CV measurement. Hysteresis on CV curve was totally diminished after 10hr heat treatment.

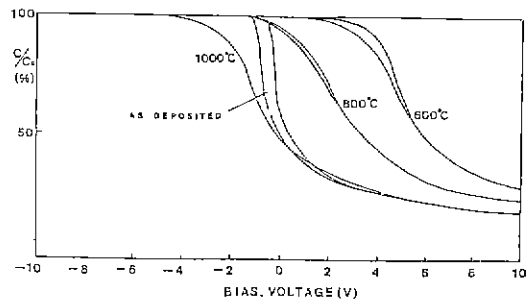


Fig. 8. A successive heat treatment under dry N₂ from 600°C to 1000°C for MIS(Al-Al₂O₃-Si) structure changed the results of CV measurement.

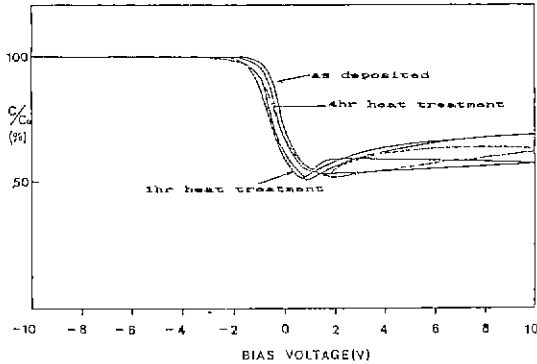


Fig. 9. Heat treatment at 500°C for MIS(Al-Al₂O₃/SiO₂-Si) structure changed the results of CV measurement. Hysteresis on CV curve was diminished after 4hr heat treatment under dry N₂

가 0 Volt 부근에 존재하게 한다는 확신을 가질 수 있었다. 또한 본 이중 박막(Al₂O₃-SiO₂)의 경우 시편을 500°C에서 4시간 열처리 및 서냉한 후에야 hysteresis는 완전 소멸됨을 알 수 있었다.

이러한 현상을 Fig. 5의 FTIR 결과와 비교하여 설명해 보면 Al₂O₃ 박막내에 존재하는 OH⁻들이 hysteresis를 유

Table 3. A Calculated Results for the CV Curve in Fig. 7.

Properties	Sample number		
	1	2	3
Annealing Time (hr)	0	6	10
Thickness (Å)	780	650	640
Maximum Capacitance (pF) (Insulator)	279.20	260.40	224.40
Minimum Depletion Layer Capacitance(pF) (Semiconductor)	44.67	58.59	60.59
Surface State Charge Density (×10 ¹⁹ cm ⁻²)	15.38	99.56	103.07
Flatband Capacitance (pF)	162.75	177.21	163.98
Flatband Voltage (V)	-0.05	4.20	5.20
Threshold Voltage (V)	0.90	5.29	6.40
Work Function Difference (V) (Metal-Semiconductor)	-0.77	-0.77	-0.77
Dielectric Constant (Insulator)	3.034	2.358	2.001

Table 4. A Calculated Results for the CV Curve in Fig. 9.

Properties	Sample number	
	1	2
Annealing Time (hr)	0	4
Thickness (Å) (Al ₂ O ₃ /SiO ₂)	1000/750	845/750
Maximum Capacitance (pF) (Insulator)	141.70	143.10
Minimum Depletion Layer Capacitance (pF) (Semiconductor)	76.52	74.41
Surface State Charge Density (×10 ¹⁹ cm ⁻²)	1.81	0.17
Flatband Capacitance (pF)	126.96	127.11
Flatband Voltage (V)	-0.60	-0.75
Threshold Voltage (V)	1.71	1.44
Work Function Difference (V) (Metal-Semiconductor)	-0.77	-0.77
Dielectric Constant (Insulator)	3.457	3.180

발시키는 원인이 되며 열처리에 따른 OH⁻기의 감소는 hysteresis의 감소의 원인이 됨을 알 수 있다. 그러므로 Al₂O₃ 박막의 V_{FB}가 0 Volt 부근에 위치 하도록 하고, hysteresis가 없도록 하려면 SiO₂층의 형성만으로는 부족하며, 열처리 및 OH⁻의 제거가 동반되어야 하리라 본다. 종전의 Fig 8의 경우 1000°C 열처리 후 위의 조건을 만족시키는 이유는 1000°C에서 SiO₂ 성장 및 Al₂O₃에서의 OH⁻제거의 동시 효과 때문으로 해석된다. 참고로 computer로 계산된¹¹⁾ Fig 7, 9의 CV data는 Table 3, 4와 같다.

3.3. pH 감응성

박막의 pH 용액에 대한 전기적 감응성은 일반적으로 세라믹 박막의 전해질의 pH가 변화되면 surface potential이 변화하는데 그 원인이 있다^{13,18,19)}.

pH 3-7의 범위에서 앞에서 제조한 "as deposited" Al₂O₃/SiO₂ 이중 박막의 EIS(Buffered pH-Al₂O₃/SiO₂-Si) 구조를 이용한 pH 용액에 대한 감응성 측정결과를 Fig.10과 같다. 여기서 V_{FB}가 pH 증가에 따라 zero bias 쪽으로 이동되는 원인은 본 EIS 구조에서 semiconductor가 p-type Si이었고, Lewis acid-base 형의 계면반응²⁰⁾에 따라 pH 용액내에서 Al₂O₃ 박막의 표면 전하가 낮은 pH 영역에서는 positive potential에서 높은 pH 일때

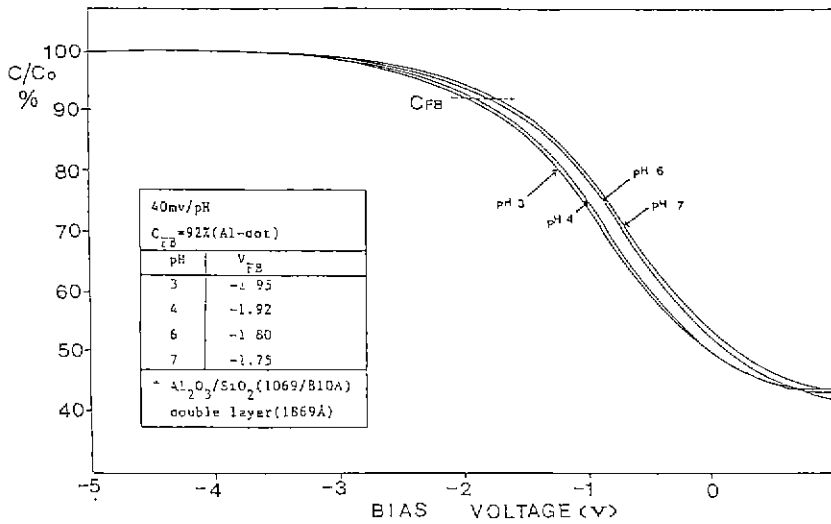


Fig. 10. EIS(Buffered pH solution-Al₂O₃/SiO₂-Si) results with 1kHz. Change of flatband voltage in the range of pH 3 to pH 7 was 50mV/pH.

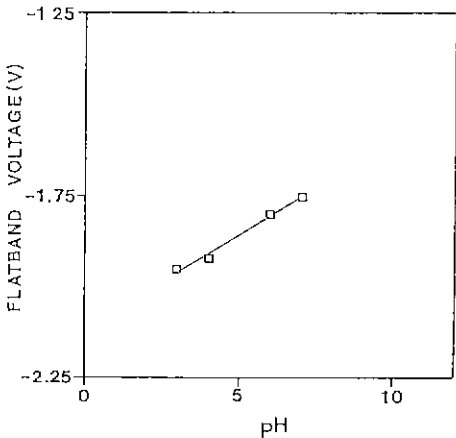


Fig. 11. Change of flatband voltage with pH in EIS (Buffered pH solution-Al₂O₃/SiO₂-Si) structure.

negative potential로 바뀌는 데 있다.

Fig.10에서 사용된 Al₂O₃/SiO₂ 이중 박막의 C_{FB}/C₀는 92%이었고, 이때의 pH 변화에 따른 V_{FB} 변화를 나타낸 것이 Fig.11이며, 이때의 pH 감응성은 50mV/pH로 나타났다 본 결과는 상온(20°C)에서 이론적인 Nernst 방정식²⁰⁾,

$$\Psi_0 = 2.303(kT/e)(pH_0 - pH) \dots\dots\dots (1)$$

으로부터 얻을 수 있는 이론치 58mV/pH에 준하는 결과였으며, 여기서 Ψ_0 , k, T, e, pH₀는 surface potential, Boltzmann constant, 온도(°K), charge of electron, $\Psi_0=0$ 일 때의 pH를 각각 나타낸다. 즉 $\Psi_0=0$ 일 때의 조건은 본 실험의 V_{FB}조건에 해당된다

4. 결 론

1) 압력이 30torr에서 1.86torr로 낮아짐에 따라 박막의 평활도가 4.6%에서 1.5%로 증진되었다.

2) FTIR 분석 결과 Al₂O₃ 박막은 수화 알루미늄에서 열처리에 따라 무수알루미늄으로 전이되며, 이러한 탈수 변화 과정은 CV 특성에 있어 OH⁻와 관련 hysteresis 변화 결과의 원인이 되었다.

3) FTIR 및 CV 분석 결과 Al₂O₃박막의 V_{FB}를 0 Volt 주위에 위치하게 하고 hysteresis를 없애는 조건을 갖기 위해서는 SiO₂ film의 성장과 Al₂O₃ 박막에서의 OH⁻의 제거의 두 가지 요건이 모두 필요하다.

4) pH 3-7범위에서 열처리하지 않은 Al₂O₃/SiO₂ 이중 박막에 대한 pH 감응도는 50mV/pH 이었으며, 비교적 저선 감응성을 보여주었다.

REFERENCES

1. Deepak G Bhat, A Review of Chemical Vapor Deposition—Techniques, Materials and Applications, pp.1–22. Surface Modification Technologies, Ed. by T.S., Sudarshan and D.C. Bhat, the Metallurgical Soc , Inc., 1988.
2. D.P Stinton, T M Besmann, R.A. Lowden, “Advanced Ceramics by Chemical Vapor Deposition Techniques,” *Am. Cer. Soc. Bull.*, **67** (2) 350–355 (1988).
3. M.T. Duffy and A.G. Revesz, “Interface Properties of Si-(SiO₂)Al₂O₃ Structures,” *J. Electrochem. Soc.*, **117** (3) 372–377 (1970)
4. J.M Woulbroun, Thesis, M.I.T., 1963.
5. R.G. Frieser, “Phase Changes in Thin Reactively Sputtered Alumina Films,” *J. Electrochem. Soc.*, **113** (4) 357–360 (1966).
6. J. Fournier, W. Desisto, R. Brusasco, M. Sosnowski, R. Kershaw, J Baglio, K. Dwight and A. Wold, “Preparation and Characterization of Thin Films of Alumina by Metal–Organic Chemical Vapor Deposition,” *Mat Res. Bull.*, **23** (1) 31–36 (1988).
7. M.T. Duffy and Werner Kern, “Chemical Vapor Deposition of Aluminum Oxide Films from Organo–Aluminum Compounds,” *RCA Review*, pp. 754–770, December (1970).
- 8 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).
9. H.E. Nigh, Paper 476 Presented at the Montreal Meeting of the Society, Oct. 6–11, 1968.
10. R.M. Burger and R P. Donovan, pp.328–331 in Fundamentals of Silicon Integrated Device Technology V.1, “Solid State Physical Electronics Series. Ed. by N Holonyak, Jr,” Prentice–Hall Inc. London, 1976.
11. Anal. of Semicon. Capacit. Char., Hewlett Packard Manual, Application Note 322 (1984).
12. D.G. Ong, Modern MOS Tech. ; Proc., Dev., and Design., pp.62–64., McGraw–Hill, (1986).
13. J.F. Schenck, “Application of Electrokinetic and Colloid Science Concepts to The Formulation of ISFET Device Physics,” pp 53–58 in Theory, Design, and Biomedical Appl. of Solid State Chem. Sensors, Ed by P.W. Cheng, D.G. Fleming, M.R. Neuman, W.H. Ko, (CRC Press, 1977)
14. W K. Kern and V.S. Van, “Chemical Vapor Deposition of Inorganic Thin Film,” pp.257–331 in Thin Film Processes, Ed. by J L. Vossen and W.K. Kern, Academic Press Co, (1978)
15. 최두진, “세라믹 박막에 관한 연구,” 요업재료의 과학과 기술, **3**(1) 68–77 (1988).
16. Jiri Janta and Robert J Huber, “Chemically Sensitive Field Effect Transistor,” pp 107–174 in Ion Selective Electrode in Analytical Chemistry, V.2, Ed. by Freiser Henry, Plenum Press, 1980.
17. M.T. Duffy, J.E Carnes, and D. Richman, “Dielectric and Interface Properties of Pyrolytic Aluminum Oxide Films on Silicon Substrate,” *Metallurgical Transactions*, **2** (3) 667–672 (1971).
18. J. Janta and R J. Huber, Sol. St. Chem Sensors, p.66., Academic Press, (1985).
19. 장현명, “클로이드/계면 과학과 파인 세라믹스 성형,” 요업재료의 과학과 기술, **3** (3), 298–308 (1988).
20. G.Y. Onoda, Jr. and J.A. Casey, pp.228–255 in Ultrastructure Processing of Advanced Structural and Electronic Materials, Ed. by L.L Hench, Noyes Publications, 1984.