

새로운 단일 전구체를 이용한 AlN 박막의 제조

안창규 · 최승철[†] · 한성환*

아주대학교 재료공학과

*한국과학기술연구원 청정기술센터

(2001년 5월 31일 접수; 2001년 6월 18일 승인)

Preparation of AlN Thin Film with New Type of Single Precursor

Chang Kyu Ahn, Seung Chul Choi[†] and Sung Hwan Han*

Department of Materials Science and Engineering, Ajou University, Suwon 442-749, Korea

*Cleantech Center, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 136-791, Korea

(Received May 31, 2001; Accepted June 18, 2001)

초 록

새로운 AlN 박막 제조용 단일 전구체로 $AlCl_3 : ^1BuNH_2$ 을 합성하였다. c 축으로 배향된 AlN 박막을 800°C에서 사파이어 (0006) 단결정 위에 MOCVD 공정으로 증착시켰다. 본 전구체를 사용함으로써 박막내의 잔류탄소 및 산소의 오염을 크게 낮출 수 있었으며 Al:N의 비율이 1:1인 화학양론비의 AlN 박막을 제조할 수 있었다. 단일 전구체의 결정 구조는 단결정 X선 구조 분석과 원소분석을 통하여 규명하였으며 박막분석은 SEM, XRD, SEM, AFM과 RBS 등으로 행하였다.

ABSTRACT

A new type of single source precursor, $AlCl_3 : ^1BuNH_2$ adduct was synthesized for AlN thin film preparation. The c-axis oriented AlN film was successfully grown on sapphire (0006) by MOCVD at 800°C. The carbon and oxygen contamination was minimized and the Al/N ratio of 1:1, stoichiometry composition, was obtained in the film. The structure of the precursor was identified by X-ray single crystal analysis and the elemental analysis. The AlN thin film was characterized by XRD, SEM, AFM and RBS.

Key words : MOCVD, AlN, Single precursor, c-axis oriented

1. 서 론

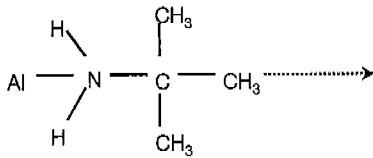
질화 알루미늄(AlN)은 넓은 밴드갭(6.2 eV)과 높은 용점(2200°C) 그리고 높은 열전도도(0.048-0.072 cal/cm.s °C)를 지닌 물질이다.¹⁾ AlN의 우수한 전기 절연성과 비교적 낮은 비유전율, Si와 비슷한 열팽창계수 그리고 매우 높은 열전도성은 고밀도 직접회로 기판재료로 응용하기에 매우 적합하다.²⁻⁴⁾

AlN 박막의 제조는 스퍼터링 등의 물리 증착 방법⁵⁻⁷⁾과 MOCVD 등의 화학 증착법⁸⁻¹⁰⁾으로 많은 연구가 진행되어 왔다. 그 중에서 MOCVD로 대표되는 화학 증착법의 장점은 박막의 빠른 성장 속도, 대량생산과 연속공정이 가능하고 다른 반도체 공정과 연계성이 뛰어나다는 점이다. CVD 공정에서는 원료 공급원으로서 어떤 종류의 전구체를 사용하느냐에 따라 박막의 제조 방법과 질 등이 결정된다. 그러므로 고 순도이며 낮은 온도에서 높은 증기압을 가진 우수

한 성능의 전구체를 개발하는 연구가 활발히 진행되고 있다. AlN 박막의 CVD 전구체로 $[Al(NR_2)_3]_2$, $[HAL(NR_2)_2]_2$ (R=Methyl, Ethyl),¹¹⁾ $(Me_2AlNH_2)_3$,¹²⁾ $(Et_2AlNH_2)_3$,¹³⁾ $(Me_2AlN^tPr)_2$,¹⁴⁾ $[^1Bu_3Al(NH_2^1Bu)]$,¹⁵⁾ $[Me_2AlNHR]_2$ (R=t-Butyl, i-Propyl)^{16,17)} 그리고 Me_3AlNH_3 ¹⁸⁾ 등이 주로 사용되어 왔다. 그러나 이 전구체들은 낮은 증기압 (<<1 Torr at room temperature)과 암모니아의 열적 안정성으로 인해 고 진공의 시스템이 요구되며 1000°C 이상의 높은 증착 온도를 필요로 한다. 그 결과 생성된 AlN 박막에서 화학양론비가 1:1이 아닌 N이 부족한 비화학양론 화합물이 자주 관찰된다. 또한 전구체로부터의 잔류탄소와 산소오염이 문제가 되어 박막의 질이 저하되고 이를 이용하여 전자 부품으로 응용하는 경우 여러 문제를 일으킬 수 있다.

본 연구에서는 보다 양질의 공급원을 제조하기 위해서 분자 레벨에서 검토한 새로운 단일 전구체를 합성하였다. 탄소오염의 주된 원인 중의 하나는 전구체안에서 Al-R (R=Methyl, Ethyl,...) 형태로 존재하는 탄소를 함유한 알킬기와 알루미늄간의 결합이다. 탄소오염을 줄일 수 있는 한

[†]Corresponding author : scchoi@madang.ajou.ac.kr



가지 방법으로 Al-R 결합이 포함되어있는 전구체를 출발원료 후보로부터 배제시키는 것이다. 본 연구에서는 알루미늄의 소스로 AlCl_3 을 선택하였다. 이는 무극성구조로 높은 증기압을 나타내며 탄소를 함유하고 있지 않다. AlCl_3 는 전형적인 루이스 산으로 N의 원료로서 적당한 알킬 작용기를 선택한다면 AlCl_3 는 아민 화합물과 산-염기의 1:1 첨가 생성물(adduct)을 이룰 것이다. 이 방법으로 Al과 N이 1:1 비율을 가진 화합물로 단일 전구체 제조를 시도하였다. 일반적으로 N의 원료로서는 암모니아를 주로 사용하지만 그 높은 열적 안정성을 낮추기 위해 N-H 결합중의 하나를 알킬 작용기로 대체시킬 수 있다. 이 알킬 작용기는 증기압이 높고 잔류탄소를 남기지않는 조건을 충족 시켜야 한다. 가장 이상적인 작용기의 하나로 t-butyl을 들 수 있다. 이는 분해과정에서 (식1)에서와 같이 i-butylene를 형성하며 이는 열역학적으로 안정한 화합물이다(식 1).

또한 t-butyl기는 CH_3 기들이 입체적으로 둘러싸여 NH_2 기를 감싸는 모습을 하고 있다. 그래서 입체적이며 부피있는 t-butyl기들과 Cl 기들은 무극성 구조와 원형의 모양을 갖게 한다. 이것이 전구체의 증기압을 높이는 원인 중의 하나가 될 수 있다.

본 연구에서 새로이 합성한 전구체를 CHN 분석(Fisons Instrument Co., EA1108)과 X-ray Single Crystal Spectroscopy(MAC Science, MXC3)의 ORTEP(the Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot Program) 통해 평가하였다. 상압 상태에서 수평형의 CVD 반응관으로 증착하여 그 결과를 XRD(DMAX-2500), RBS(NEC, 65DH-002), SEM(HITACHI, S-4200), AFM(NEWPORT SPM, PSI M5)을 통하여 관찰하였다.

2. 실험절차

2.1. 단일 전구체 합성

모든 실험은 대기와 차단시킨 $\text{Ar}(99.999\%)$ 분위기하의 Schlenk Standard Technique으로 행해졌으며 용매는 정제된 벤젠을 사용했다. 단일 전구체 합성은 다음과 같은 방법으로 하였다. $\text{AlCl}_3(3 \text{ g}, 22.5 \text{ mmol})$ 를 500 ml Schlenk 플라스크에 벤젠(20 ml)과 함께 혼합한 후 $^t\text{BuNH}_2(12 \text{ ml}, 236.0 \text{ mmol})$ 을 천천히 주입하여 0°C 로 유지하면서 2시간 교반하였다. 그 후, 진공펌프로 용매인 벤젠을 1시간 동안 상온에서 제거한 후 화합물을 얻었다. 이를 glove box로 옮긴

후, cooling finger를 부착 시켜 상온에서 천천히 온도를 올려 95°C 에서 승화시키므로 Al:N의 비가 1:1인 백색의 $\text{AlCl}_3 : ^t\text{BuNH}_2$ 첨가생성물을 얻었다.

2.2. AlN 박막의 성장

질화 알루미늄 박막제조를 위해 직접 설계 제작한 수평형의 MOCVD 장치를 사용했다. 반응기 내부에는 탄화규소를 코팅한 흑연 boat와 susceptor가 있다. 흑연 boat에는 전구체를 담고, 약 15° 경사를 가진 susceptor는 할로겐 램프(Philips 650 W, 230 V)에 의해 가열되어 그 위에 놓여진 기판이 간접 가열된다. 기판은 $10 \times 10 \text{ mm}^2$ 의 사파이어(0006) (Shinko Co.)를 사용했다. 박막 증착이 진행되는 반응기내의 전체 압력은 상압으로 유지하였으며, 반응과정을 시작하기 전 모든 과정은 Schlenk Technique을 통해 산소나 수분의 오염을 최소화하였다. 전구체의 전달 가스로서 $\text{H}_2(99.999\%)$ 를 사용 하였으며, 가스 유량은 유량제어기(MFC, MKS 5284)를 통해 1400 sccm으로 고정하였다. 가스의 수분 제거를 위해 각 연결로 사이에 제오라이트 트랩을 설치하였다. Susceptor의 후면에 열전대를 접촉시켜 전구체의 승화온도와 기판온도를 조절하여 800°C 에서 2시간동안 증착하였다. 전구체를 담은 boat와 susceptor의 거리는 6 cm로 고정하였으며 박막 증착 전후의 가스배기와 박막 증착 중 발생하는 미 반응물, 반응 배기가스에 포함된 유해물질과 유해 가스제거를 위해 수은이 채워진 제거장치를 설치하였다. 증착하기 전 사파이어기판은 표면 오염물의 제거를 위해 10분 동안 메탄올에서 세정작업을 한 후, Piranha 용액($3\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O} : \text{H}_2\text{O}_2$)에 10분 동안 처리한 후 증류수로 세척하였다. 모든 과정에서 초음파 세척을 함께 진행하였다.

3. 결과 및 토론

3.1. 단일 전구체의 분석

제조한 단일 전구체내에 함유된 CHN 조성의 분석은 탄소인 경우 0.2% 내에서 그리고 수소와 질소에 대해서는 0.1% 내에서 정확성을 갖는 유기화학조성분석으로 50 mg의 샘플크기로 측정하여 그 결과를 Table 1에 나타내었다. 본 연구에서 새로이 설계된 전구체를 용량 비로 계산한 이론치와 분석 결과치는 $\pm 0.3\%$ 오차 범위에서 일치 하는 결과를 얻었다.

Single Crystal X-ray Spectroscopy의 ORTEP(the Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot Program) 이미지를 통한 결과가 본 연구에서 분자 설계했던 전구체와 일치하는 Cl_3

Table 1. CHN Analysis of Single Precursor Composition (wt%)

	C	H	N
Calculated Value	23.27	5.37	6.79
Experimental Value	23.56	5.52	6.41

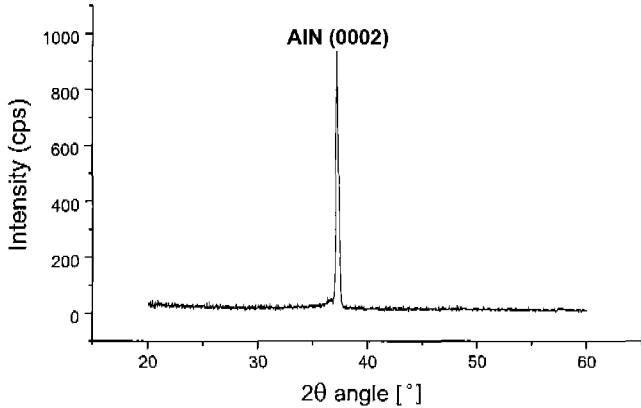


Fig. 1. X-ray diffraction pattern of AlN film on sapphire substrate.

AlN₄H₁₁의 분자구조를 가진 단일 전구체로 확인되었다. 결정구조는 단사정으로 격자상수는 a=22.523 Å, b=8.161 Å, c=11.210 Å이다.¹⁹⁾

3.2. AlN 박막의 분석

3.2.1. X-ray Diffraction pattern

800°C에서 증착된 AlN 박막의 결정성을 XRD로 분석 하였다. Fig. 1에서 나타낸 것과 같이 2θ=36°에서 c 축 방향으로 성장된 peak를 관찰할 수 있었다. 반치폭(FWHM)은 0.235로 결정립이 치밀한 것을 보여주는데 이것은 epitaxial 성장을 의미한다. 면간 거리는 2.419 Å로 이론치인 2.489 Å보다 약 0.07 Å 압축되어 있었다.

3.2.2. Rutherford Backscattering Spectroscopy (RBS)

증착된 박막의 구성원소 및 각 구성원소의 절대 정량적 조성비를 RBS를 통해 분석하였다. 2 MeV로 가속된 He²⁺ beam을 사용하여 20 μC, 20 nA 조건에서 분석한 결과는 Fig. 2와 같이 박막은 Al, N, O, Cl 원소로 구성 되어있다. 분석 결과 Al과 N의 비율이 1:1이며 잔류탄소는 검출이

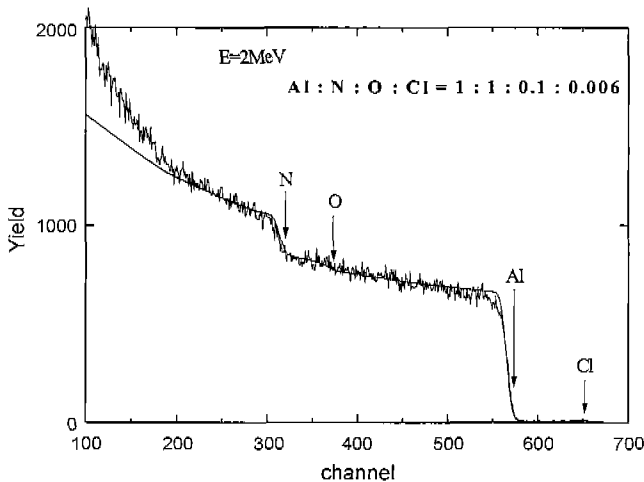


Fig. 2. RBS spectrum of AlN thin film.

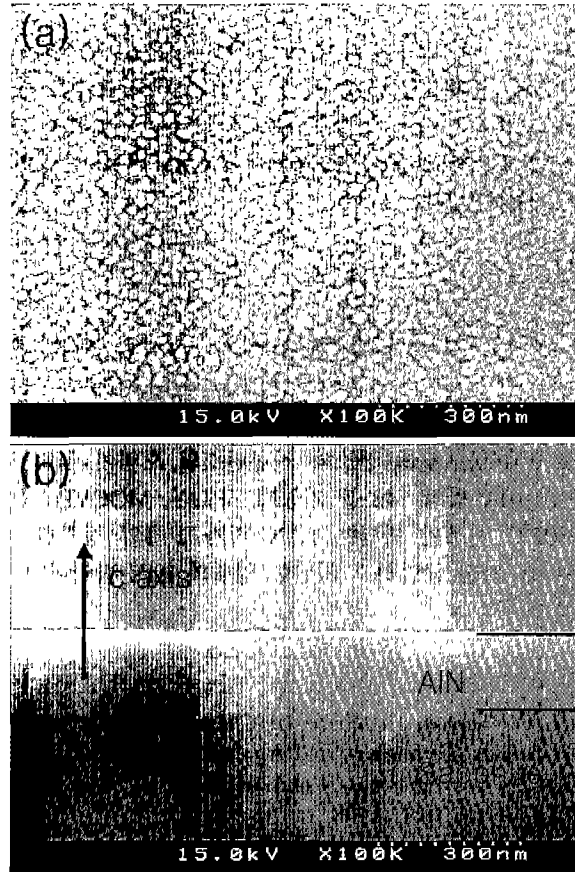


Fig. 3. SEM photographs of AlN thin film on sapphire substrate.

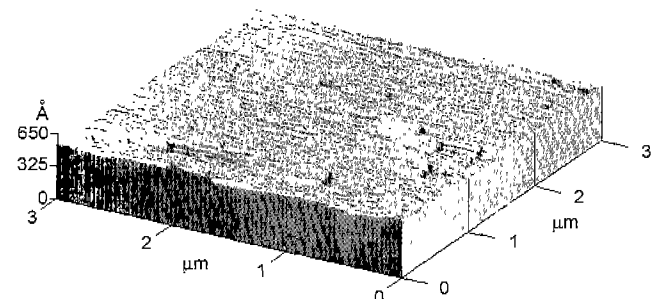


Fig. 4. AFM photograph of the surface of AlN thin film.

되지 않았으며, 산소는 0.1 atomic% 함유되어 있어 그 오염도는 기존의 보고된 자료들과 비교해볼 때 오염도가 아주 낮은 레벨의 고 순도 AlN 박막이 증착 되었음이 확인 되었다.

3.2.3. Scanning Electron Microscopy (SEM)

800°C에서 증착한 AlN 박막의 표면과 파단 면의 SEM 관찰결과를 Fig. 3에 나타내었다. 표면은 AlN 박막이 치밀하고 균일하게 형성되었으며 단면은 c 축 (0002) 방향으로 성장되었음을 나타내고 있다.

3.2.4. Atomic Force Microscopy (AFM)

AFM을 통하여 증착된 AlN 박막의 표면의 형상과 거칠기 정도를 관찰하였다. 그 결과 표면의 거칠기(RMS roughness)는 50 Å 이하로서 매우 평탄한 박막을 얻었으며 그 두께는 α step-P₁(Tencor Longscan Profiler)으로 측정된 결과 0.65 μm 이었다.

4. 결 론

본 연구에서는 분자레벨에서 설계한 새로운 전구체를 합성하여 AlN 박막을 제조하였다. 그 결과 새로이 제조된 $\text{AlCl}_3:\text{BuNH}_2$ 의 1:1의 전구체는 AlN 박막 제조에서 기존의 전구체와는 달리 산소와 잔류탄소의 오염이 극히 적은 우수한 AlN 박막 제조를 가능케 하였다. MOCVD 방법으로 800°C 제조된 박막은 Al:N 비가 1:1의 정확한 화학양론비를 가진 균일하고 치밀한 양질의 AlN 박막이었다.

REFERENCES

1. H. O. Pierson, *Handbook of Chemical Vapor Deposition Principles, Technology and Applications*, 2nd ed, pp. 241-246, Noyes Publications and William Andrew Publishing, LLC, New York, 1998.
2. L. M. Levinson, "Electronic Ceramics: Properties, Devices and Applications," pp.30-37, Marcel Dekker, INC, New York, 1988.
3. S. Strite and H. Morkoc, "GaN, AlN and InN: A Review," *J. Vac. Sci. Technol. B.*, **B10**(4), 1237-1265 (1992).
4. H. U. Tummala and E. J. Rymaszewski, "Microelectronics Packaging Handbook," Ed. by Van Nostrand-Reinhold, New York, 1989.
5. H. Okano, N. Tanaka, Y. Takahashi, T. Tanaka, T. Shibata, K. Shibata and S. Nakamo, "Preparation of Aluminum Nitride Thin Films by Reactive Sputtering and their Application GHz-band Surface Acoustic Wave Devices," *Appl. Phys. Lett.*, **64**, 166-168 (1994).
6. 김주형, 이진국, 안진호, "비대칭성 펄스 직류 반응성 스퍼터링으로 증착된 AlN 박막의 성장 거동," *한국세라믹학회지*, **38**(1), 61-67 (2001).
7. 이재빈, 주한용, 이용희, 김형준, "단일 이온빔 스퍼터링법을 이용한 AlN 박막의 증착," *요업학회지*, **34**(2), 209-215 (1997).
8. M. J. Hampden-Smith and T. T. Kodas, "Chemical Vapor Deposition of Metals: Part2. Overview of Selective CVD of Metals," *Chem. Vap. Deposition*, **1**(2), 39-80 (1995).
9. M. Morita, N. Uesugi, S. Isogal, K. Tsubouchi and N. Mikoshiba, "Epitaxial Growth of Aluminum Nitride on Sapphire Using Metalorganic Chemical Vapor Deposition," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **20**(1), 17-23 (1981).
10. 서문규, "열 필라멘트법에 의한 다이아몬드 CVD 반응의 기상 조성 분석," **35**(11), *요업학회지*, 1233-1239 (1998).
11. S. Yoshida, S. Misawa, Y. Fujii, S. Takada, H. Hayakawa, S. Gonda and A. Itoh, "Reactive Molecular Beam Epitaxy of Aluminum Nitride," *J. Vac. Technol.*, **16**(4), 990-993 (1979).
12. L. V. Interrante, W. Lee, M. McConnell, N. Lewis and E. Hall, "Preparation and Properties of Aluminum Nitride Films using an Organometallic Precursor," *J. Electrochem. Soc.*, **136**(2), 472-478 (1989).
13. K. L. Ho, K. F. Jensen, J. W. Hwang, W. L. Gladfelter and J. F. Evans, "MOVPE of AlN and GaN by Using Novel Precursors," *J. Crystal. Growth.*, **107**, 376-380 (1991).
14. A. C. Jones and P. O'Brien, *CVD of Compound Semiconductors: Precursor Synthesis, Development and Applications*, pp. 296-298, VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-69451 weinheim, Weinheim, 1997.
15. A. C. Jones, J. Auld, S. A. rushworth and G. W. Critchlow, "Growth of Aluminum Films by Low Pressure Vapor Deposition using Tertiarybutylaluminum," *J. Crystal. Growth.*, **135**, 285-289 (1994).
16. A. C. Jones, J. Auld, S. A. Rushworth, E. W. Williams, P. W. Haycock, C. C. Tang and G. W. Critchlow, "The Deposition of Aluminum Nitride Thin Films by Metal-organic CVD-an Alternative Precursor System," *Adv. Mater.*, **6**(3), 229-231 (1994).
17. J. J. Eisch, "Comprehensive Organometallic Chemistry," pp. 230-235, Vol. 1, Ch. 6 Ed. by G. wilkson, F. G. A. Stone and E. W. Abel, Pergamon, Oxford, 1982.
18. A. C. Jones, S. A. Rushworth, D. J. Houlton, J. S. Roberts, V. Roberts, C. R. Whitehouse and G. W. Critchlow, "Deposition of Aluminum Nitride Thin Films by MOCVD from the Trimethylaluminum-ammonia Adduct," *Chem. Vap. Deposition*, **2**(1), 5-8 (1996).
19. J. H. Kyoung, C. K. Ahn, S. C. Choi, Y. K. Dong, H. S. Yun, H. S. Ahn, S. H. Cho and S. H. Han, "MOCVD of Aluminum Nitride Thin Film with a New Type of Single-source Precursor : $\text{AlCl}_3:\text{BuNH}_2$," submitted to *J. Mater. Chem.*, (2001).