

광CVD에 의한 InP기판 위에 질화인막의 성장

홍영태,\*이재학,\*정윤하,\*배영호,\*\*김광일,\*\*정욱진\*\*

\*포항공과대학 전자전기공학과\*\*산업과학기술연구소 전자전기연구분야

PHOSPHORUS NITRIDE FILMS ON InP SURFACE BY PHOTO-CVD

Hong, Young-Tae, Lee, Jae-Hak, Jeong, Yoon-Ha, Bae, Young-Ho, Kim, Kwang-Ill, Jeong, Wook-Jin  
Dept. of Electrical Eng. POSTECH, Electronics & Electrical Engineering Department of RIST

<Abstract>

Phosphorus nitride films on InP surface were grown by a Photo-CVD (chemical vapor deposition) technique over 100-250 °C range of substrate temperature, which is based on direct photolysis of  $PCl_3/H_2$  and  $NH_3$  gas mixtures by 185nm ultraviolet light from a low pressure mercury lamp.

The film growth rate and the refractive index(n) were shown about 700-800 Å/hr and 1.7-1.8, respectively. Composition ratio and interface properties were analyzed by AES(Auger Electron Spectroscopy) and XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) technique.

I. 서론

최근 InP MIS (metal-insulator-semiconductor) 구조에서 계면의 전기적 특성을 향상시키기 위한 gate 절연막으로는 열 CVD(chemical vapor deposition)로 성장시킨 PN<sup>1)</sup>, 플라즈마 CVD로 성장시킨  $SiO_2$ ,  $Si_3N_4$ <sup>2-4)</sup> 등이 보고되어 있으며, 또한 광CVD로 성장시킨  $Si_3N_4$ ,  $PH_3$ 와  $NH_3$ 를 원료가스로 한 PN 등도 보고되어 있다.<sup>5-6)</sup>

이 중에서 광 CVD법은 광을 에너지원으로 사용하므로 저온 공정이 가능하고 고온 열 CVD에 나타나는 열에 의한 열화(thermal degradation)나 플라즈마 CVD에서 나타나는 표면 손상을 최소화 줄일 수 있으므로 비교적 양질의 절연막을 형성시킬 수 있는 기술로 각광을 받고 있다.<sup>7-8)</sup>

절연막으로 질화인(PN)막은 InP와 같이 V족 원소 P를 함유하고 있으므로 절연막 성장 중에 P의 부분 휘발을 방지

할 수 있으며, 저품질의 자연산화막 등의 형성도 억제할 수 있는 특징이 있는 것으로 알려져 있다.<sup>1)</sup>

따라서 본 연구에서는 아직까지 보고된 바가 없는  $PCl_3/H_2$ 와  $NH_3$  혼합가스를 저압 수은램프로 광화학 반응을 일으키게 하여 질화인(PN)막을 Si, InP 기판에 성장시켰고, 그 막의 특성분석을 동시에 행하였다.

II. 실험방법

그림 1.은 본 실험에 사용된 삼염화인( $PCl_3$ )과 암모니아( $NH_3$ ) 가스의 광흡수스펙트럼을 나타낸다.<sup>9)</sup> 그림 1.에 표시한 화살표 부분은 저압 수은램프의 2차 피크치인 185 nm 파장인데 이 결과로부터  $PCl_3$ 와  $NH_3$ 의 광분해(photolysis)를 이용한 질화인(PN)막의 성장 가능성을 발견할 수 있다.

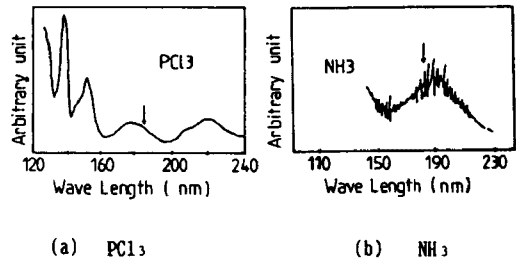


그림 1.  $PCl_3$ 와  $NH_3$ 의 광흡수 스펙트럼

Fig. 1. Optical absorption spectra of  $PCl_3$  &  $NH_3$

그림 2.는 본 실험에 사용한 Photo - CVD 장치이다. 광원으로는 저압수은램프를 사용하였으며 자외선투과창은 185nm 파장을 투과시킬 수 있는 'SUPRASIL WINDOW'를 사용했다. 그리고 적외선 Lamp를 이용하여 SiC susceptor를 가열시켰으며 열전대를 장치하여 기판온도를 제어했다.

원료물질로는 암모니아 가스 ( $NH_3$ )와 수소에 'bubbling' 시킨 삼염화인 ( $PCl_3$ )을 사용했으며 삼염화인( $PCl_3$ )의 Bubbler 장치는 중기압 조절을 위해 Ethylene Glycol로 채워진 항온조에 담구어 두었고 중기압은 20 Torr로 유지시켰다. 또한 자외선부과장에 반응물질이 증착되는 것을 막기 위해 부과장 바로 아래로는 수소를 흘렸다.

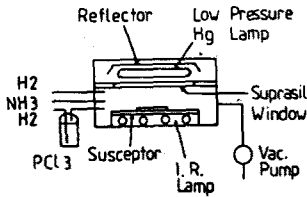


그림 2. 질화인(PN)막 성장을 위한 Photo-CVD 장치도  
Fig. 2. Photo - CVD System for phosphorus-nitride film growth

본 실험에서는 결정 면방위가 (100)인 2-inch Sn-doped n형 InP 기판과 결정 면방위가 (100)인 4-inch B-doped p형 Si 기판을 사용하였다.

절연막을 성장하기 전 InP 기판은 다음과 같은 순서로 준비하였다. 먼저 기판을 결정방향에 따라 1cm x 1cm 크기로 절단하고, TCE로 5분간 끓인 후 Acetone, Methanol 순서로 유기 세척을 하고 순수 세척을 한 뒤 산화막을 없애기 위해 NRL 용액 [ 12 (1HCl:1HF:4H<sub>2</sub>O) : 1 (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) ]에 30초 간 담구고 다시 순수세척을 하고 순수에 10%로 희석시킨 인산 (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) 용액에 30초 간 담구고 난 후 최종적으로 순수 세척을 하고 N<sub>2</sub>로 건조시켰다.

Cleaning 공정이 끝난 즉시 InP 기판을 반응기 내에 넣고 먼저 N<sub>2</sub>로 'purging'시키고 기판온도를 올리고 원료가스를 유입시킨 후 압력을 2 Torr로 조절하고 저압수운동을 거쳐 절연막을 성장시켰다.

$PCl_3/H_2$  를 30 sccm(standard cubic centimeter per min.),  $NH_3$ 를 50 sccm 을 흘렸고, 기판 온도를 100, 150, 200, 250 °C로 변화시키면서 질화인막을 성장시켜 온도에 따른 절연막의 상태를 분석하였다.

4-inch Si 기판은 InP 와 같은 방법으로 유기 세척을 한 후 BOE(Buffered Oxide Etchant) 에 30초 간 담구 후 순수 세척을 하고 N<sub>2</sub>로 건조시켰다. 그 즉시 Si 기판을 반응관 내에 넣고 절연막을 성장시켰으며, 이 때  $PCl_3/H_2$  는 30 sccm,

$NH_3$  는 30 sccm을 흘렸고 기판 온도는 150 °C 였다.

III. 결과 및 고찰

III-1. 질화인(PN)막의 평가

그림 3. 은 4-inch Si 기판 위에 1시간 동안 PN막을 성장시킨 경우 막의 두께와 굴절율 (n)을 위치에 따라 나타내었다. 막의 두께와 굴절율은 Ellipsometer(Niic)로 측정하였다. 막의 두께는 700-800 Å 이었으며, 굴절율은 약 1.7-1.8 이었다. 이 결과로부터 대면적에 막을 성장시켜도 매우 균일한 두께의 막이 성장됨을 알 수 있으며, 성장속도 및 굴절율로부터 양호한 특성의 질화인막이 성장됨을 알 수 있었다.

그림4.는 InP 기판온도에 따른 막의 성장속도와 굴절율 (n)을 나타내었다. 막의 성장속도는 기판온도 150 °C 에서 700-800 Å /hr 이었으며, 기판온도가 높아짐에 따라 감소하는 경향을 나타내었다.

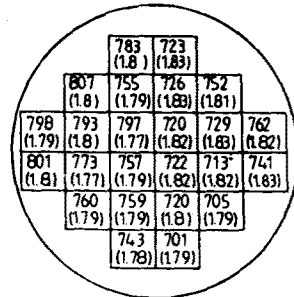
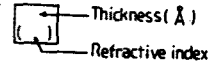


그림 3. Si 기판 위에 길러진 PN 막의 두께와 굴절율 분포도

Fig.3. Thickness & refractive index distribution of PN film grown on 4-inch Si wafer

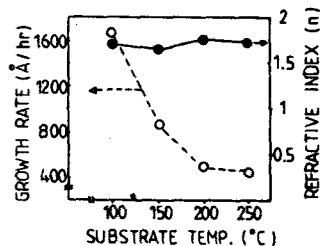


그림 4. 온도에 따른 막의 성장속도와 굴절율

Fig. 4. Growth rate and refractive index vs. substrate temperature

III-2. PN/InP 의 AES(Auger Electron Spectroscopy), XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy)에 의한 조성비 및 계면특성분석

그림 5.에는  $PCl_3/H_2$  를 30sccm,  $NH_3$  를 70sccm, InP기판 온도를 150 °C로 한 경우의 두께가 450 Å인 PN 막과 InP와의 계면부근에 대한 AES 심층분석을 하고 그 강도를 정규화하여 원자비(atomic concentration)로 나타낸 결과이다. 심층 분석을 위한 sputter는 이온에너지가 3.5 KeV, 방출전류밀도가 5  $\mu A/cm^2$  인 Ar+ 이온을 사용했다.

그림 5.에서 막 속은 대부분 P와 N으로 구성되어 있고 약간의 산소가 있는데 이는 InP 표면에 남아 있던 산소성분이 PN 막 성장 도중에 포함된 것으로 추측된다. 계면의 급준성을 AES분석으로 추정해 보면 약 80Å 정도로서 대체로 완만한 계면특성을 나타낼 것으로 추측된다.

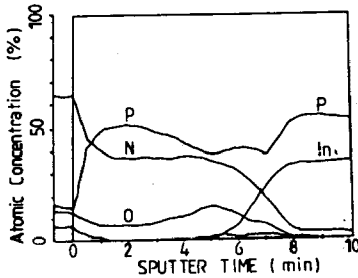


그림 5. InP 위의 PN막의 AES에 의한 심층분석

Fig. 5. Auger in-depth profiles of PN film on InP surface

그림 6.은 앞에서 서술한 AES 분석을 한 sample 같은 조건에서 성장시킨 PN막의 표면을 XPS로 분석한 결과이다. XPS 분석에 사용된 X-ray는 Mg K $\alpha$  line에서 나오는 1253 eV의 에너지를 갖는 soft X-ray이다. 그림 6.으로부터 PN막 표면에는 N, P, Cl, O, C 등이 존재함을 알 수 있다. 그림 6.에서 532.5eV의 O peak는 산소가  $P_2O_5$ 의 형태로 결합하고 있음을 나타내며, 134.5 eV의 P peak는 인(P)이  $P_2O_5$ 의 형태로 결합하고 있음을 나타낸다.<sup>12)</sup> PN막 표면에서 Cl 성분은  $PCl_3$ 를 반응원으로 사용했기 때문에 나타난 것으로 추측된다. 이들 결과로부터 질화인(PN)막이 형성되었음을 알 수 있다.

그림 7.은 앞에서 서술한 AES분석 sample과 동일한 조건에서 성장된 PN/InP를 심층깊이에 따라 sputtering해 가면

서  $P_{2p}$ 에 대한 XPS스펙트럼을 나타낸 것이다.Sputtering time이 1분인 경우에는 PN막 속을 나타내며  $P_{2p}$ 의 peak가 133.2eV,132.7eV에서 나타나며 이는 P가  $P_2O_5$ ,  $P_3N_5$  형태로 결합하고 있음을 보여준다.<sup>13)</sup> Sputtering time이 3분인 경우는 PN과 InP의 계면을 나타내며  $P_{2p}$ 의 peak가 132.7eV와 129.7 eV에서 나타나며 이는 P가 각각  $P_3N_5$ ,InP의 형태로 결합하고 있음을 보여준다.<sup>10-12)</sup>

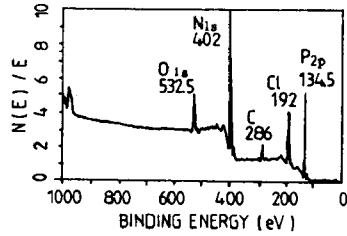


그림 6. PN/InP의 표면에서의 XPS 스펙트럼

Fig. 6. XPS spectra of PN/InP surface

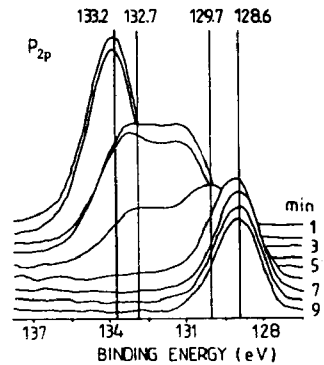


그림 7. PN/InP 에서 sputtering time에 따른 인( $P_{2p}$ )의 XPS 스펙트럼

Fig. 7.  $P_{2p}$  XPS spectra in-depth for PN/InP

그림 8.은 앞에서 서술한 AES 분석 sample과 동일한 조건에서 길러진 PN/InP를 심층깊이에 따라 sputtering해 가면서  $N_{1s}$ 에 대한 XPS 스펙트럼을 나타낸 것이다.Sputtering time이 1분인 경우에는 PN막 속을 나타내며  $N_{1s}$ 의 peak가 399.1eV, 397.7 eV 에서 나타나며 이는 N이 각각  $P_3N_5$ ,  $P_2N_3$ 의 형태로 결합하고 있음을 나타낸다.<sup>10)</sup> Sputtering time이 3분인 경우에도  $N_{1s}$ 의 peak가 1분인 경우와 거의 같다. 그러나 sputtering time이 3분인 경우는  $N_{1s}$ 의 397.7 eV에 나타난 peak가 399.1 eV에 나타난 peak보다 더 크게 나타나며, 이는 sputtering time이 1분인 경우와는 상반된다. 이로부터 계면으로 갈수록 PN은  $P_3N_5$ 에서

$P_2N_3$  로 shift 함을 볼 수 있다.

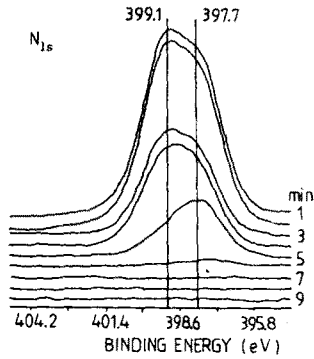


그림 8. PN/InP 에서 sputtering time에 따른 질소( $N_{1s}$ )의 XPS 스펙트럼

Fig. 8.  $N_{1s}$  XPS spectra in-depth for PN/InP

그림 9. 은 앞에서 서술한 AES 분석 sample과 동일한 조건에서 성장된 PN/InP를 심층깊이에 따라 sputtering해 가면서  $In_{3d_{3/2}}$ ,  $In_{3d_{5/2}}$  에 대한 XPS 스펙트럼을 나타낸 것이다. Sputtering time이 1 분인 경우에는 In에 해당되는 peak는 발견되지 않았으며, 계면에서는  $In_{3d_{5/2}}$ 은 444.8eV, 444.5 eV에서 peak 값을 가지며, 이로부터 In이  $In_2O_3$ , InP 형태로 결합하고 있음을 볼 수 있었다.<sup>11-12)</sup>

이들 결과로부터 PN막과 InP 계면에서는  $InPO_4$ ,  $In_2O_3$  등이 존재하는 것을 알 수 있었고 그림 5.의 AES결과와도 잘 일치함을 알 수 있었다. 또한 계면에서의 PN은  $P_2N_3$  이었고 막 속으로 갈수록  $P_3N_5$ 의 조성을 가짐을 알 수 있었다.

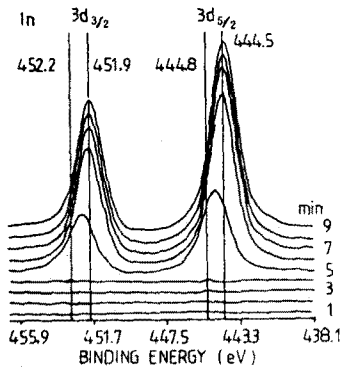


그림 9. PN/InP 에서 sputtering time에 따른 인듐( $In_{3d_{3/2}}$ ,  $In_{3d_{5/2}}$ )의 XPS 스펙트럼

Fig. 9.  $In_{3d_{3/2}}$ ,  $In_{3d_{5/2}}$  XPS spectra in-depth for PN/InP

#### IV. 결 론

광CVD를 이용하여  $PCl_3/H_2$  와  $NH_3$ 로 부터 질화인(PN)막을 성장시켰다. 막의 균일성은 양호했으며, 기판온도 150 °C에서 성장속도는 700-800 Å/hr 이었고 굴절율은 1.7-1.8의 범위를 나타내었다. PN막의 조성비 및 PN막과 InP기판과의 계면특성을 AES, XPS로 분석한 결과 성장 초기의 계면부근의 성장막은  $P_3N_5$ ,  $P_2N_3$ ,  $InPO_4$ ,  $In_2O_3$ ,  $P_2O_5$ 의 조성을 나타내었고, 그 후 성장된 막은 대부분  $P_3N_5$ ,  $P_2N_3$ 의 조성을 가짐을 알 수 있었다.

#### 참 고 문 헌

- [1] Y.H.Jeong et al., " Effects on InP surface trap states of in-situ etching and phosphorus-nitride deposition", J.Appl.Phys.62(6), p2370(1987)
- [2] L.G.Meiners, " Electrical properties of  $SiO_2$  and  $Si_3N_4$  dielectric layers on InP", J.Vac.Sci.Technol. 19(3), p373 (1981)
- [3] J.F.Wager et al., " Plasma enhanced chemical vapor deposited  $SiO_2/InP$  interface", J.Appl.Phys.Vol.53, p5789(1982)
- [4] J.Woodward, "The deposition of insulators onto InP using plasma enhanced CVD", Thin Solid films, 85 (1981) p61
- [5] S.Takahashi et al., "Preparation of a thin silicon nitride layer by photo-CVD and its application to InP MISFET's", J.J.Appl.Phys. 26, L1606(1987)
- [6] Y.Hirota et al., "Photochemical vapor deposition of phosphorus nitride using an ArF excimer laser", Electron.Lett. vol.21, p77(1985)
- [7] M.Berti et al., " Physico-chemical properties of photo-CVD silicon nitride thin films", Thin Solid Films,165, p279(1988)
- [8] Y.Numasaawa et al., "Photo-chemical vapor deposition of silicon nitride film by direct photolysis", J.J. Appl.Phys. 22, L792(1983)
- [9] M.B.Robin, "Higher excited states of polyatomic molecular I.II", (1985) (Academic Press)
- [10] Y.H.Jeong et al., "Study on compound semiconductor process development by photo-CVD technique, 1988/12, RIST Progress Report
- [11] Fathipour et al., " Characterization of the laser enhanced chemical vapor deposition  $SiO_2/InP$  Interface, Ph.D.Dissertation, Colorado State University
- [12] Eden Prairie, " Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy, Perkin-Elmer Corp.", Physical Electronics Division, Minnesota(1979)
- [13] Y.Hirota et al. " Chemical vapor deposition and characterization of phosphorus-nitride ( $P_3N_5$ ) gate insulators for InP metal-insulator-semiconductor devices", J.Appl.Phys. vol.53 No.7 (1982) p5040