

Rhombohedral - Boron Phosphide 의 저온 증착과 물성분석

홍근기, 윤여철*, 복은경**, 김철주

서울시립대학교, 기술신용보증기금*, 혜전대학**

The Deposition of Rhombohedral - Boron Phosphide at Low Temperature and its Analysis of Physical Properties

Kuen-Kee Hong, Yo-Chul Yun*, Eun-Kyung Bok**, Chul-Ju Kim

University of Seoul 130-743 Seoul, Korea

Abstract

Boron Phosphide films were deposited on the glass substrate at the low temperature, 550°C, 480°C, by the reaction of B₂H₆ with PH₃ using CVD. The reactant gas rates were 50 cc/min and 20 cc/min for B₂H₆, 50 cc/min and 40 cc/min for PH₃ and 1.5 l/min for N₂ carrier gas. The films were annealed for 1hour, 3hours in N₂ ambient at 550°C and 400°C.

The deposition rate was 1000Å/min and the refractive index of film was 2.6. From results of XRD measurement the films have the preferred orientation of (1 0 1). For as deposited the film, the data of VIS spectrophotometer show 75.49%, 76.71% for 1hr-annealed and 86.4 % for 3hrs-annealed. From AFM datas the surface condition of obtained films are was shown 73Å, 88.9Å and 220Å for as-deposited, for 1hr-annealed and for 3hr annealed, respectively.

Key Words : Rhombohedral, Boron Phosphide, low temperature, annealing effect

1. 서 론

BP(boron phosphide)에 대한 연구는 1960년대 초반부터 R. J. Archer 등에 의해 연구가 시작되어 1970년대에는 T. L. Chu, K. Shohno, T. Nishinaga 등을 거쳐 1980~1990년대에 C.J.Kim, Y.Kumashiro, A. Goossens 등에 의해 연구되었다. [1]-[4]

BP(boron phosphide)는 고효율 열전 에너지 변환율(high-efficient thermoelectric conversion rate)을 갖는 고온 열전 소자(high temperature thermoelectric device)에 매우 적합하다. 또한 화학적으로 매우 안정하고 물리적으로도 매우 강하다.

BP는 두 가지 종류로 크게 나누어진다. 하나는 보론(boron)과 인(phosphorous)의 조성비(stoichiometry)가 1 : 1이며, 징크-블렌드 구조(zinc-blende

structure)를 갖는 BP(boron mono-phosphide)이고, 다른 하나는 보론과 인의 조성비가 13 : 2이며, 롬보헤드럴 구조(rhombohedral structure)를 갖는 B₁₃P₂(boron sub-phosphide)이다. BP는 금지대역(energy band gap)이 2.0 eV이고, B₁₃P₂는 3.3 eV 인 반도체 재료이다. 또한 BP는 우수한 내구성 재료로서 매우 단단하며 높은 녹는점을 갖는다. BP의 microhardness는 4700kg/mm²이며 B₁₃P₂의 경우는 5900kg/mm²이다. BP의 녹는점은 1167°C이며 B₁₃P₂의 경우는 2120±30°C이다. 특히, B₁₃P₂의 녹는점은 SiC나 BN의 녹는점보다는 낮지만 GaAs나 Si의 녹는점보다는 훨씬 높다. [1],[3]

현재 연구되고 있는 B₁₃P₂의 증착 방법으로는 CVD(chemical vapor deposition)법, MBD (molecular beam deposition)법, sputtering법, LCVD (liquid chemical vapor deposition)법, MBE(multi beam epitaxy)법 등이 있으나, 현재까지의 B₁₃P₂

성장 및 증착 공정에서는 몇 가지 문제점들이 있다.

첫째로 CVD(chemical vapor deposition)법이다. CVD 방법은 성장 및 증착 방법 중에 가장 널리 이용되는 방법이다. 이 경우에 반응 가스(reactant gas)로써는 BBr_3 (boron bromide)- PBr_3 (phosphorous bromide), B_2H_6 (diborane)- PH_3 (phosphine), BCl_3 (boron chloride)- PCl_3 (phosphorous chloride)가 사용되고 있으며 증착은 $900^\circ C$ 이상의 고온공정에서만 연구되어졌다.

둘째로 분자선 증착법(molecular beam deposition, MBD)으로써 일반적으로 반응 가스는 B_2H_6 (diborane)- PH_3 (phosphine)을 사용하고 있으며, 증착은 약 5×10^{-9} Torr의 진공에서 이루어지며 온도는 $400^\circ C \sim 800^\circ C$ 범위이며, 공정이 복잡하고 비용이 많이 든다.

셋째로 스퍼터링법(sputtering)법이다. 이 공정의 경우에는 타겟(target)으로 보론(Boron)을 사용하고 플라즈마 소스(plasma source)로 PH_3 (phosphine)을 사용하는 방법으로 아직까지 최적 증착 조건이 결정되지는 않았으며, 이 공정 역시 공정비용이 높다는 단점을 가지고 있다.

그 밖의 방법들도 사용되고는 있으나 비용이나 공정 단계 등의 효율성 면에서 많은 문제점들을 가지고 있다.

이러한 문제점을 해결하기 위하여 본 연구에서는 APCVD를 이용한 BP의 저온 증착 방법에 관하여 연구하였다.

APCVD 저온 공정을 통하여 BP를 증착함으로써, 별도의 진공장치를 사용하지 않고도 우수한 막의 증착이 가능하고 공정을 단순화가 가능하며 비용절감을 할 수 있다.

2. 실험

표1에 $B_{13}P_2$ 의 증착 조건을 보였다. 본 실험에서는 두 가지 조건을 택하여 실험1과 실험2로 분류하였다. 실험1은 $B_{13}P_2$ 박막의 증착은 APCVD에 의하여 수행되었으며, 반응가스로써는 H_2 에 희석된 1% B_2H_6 와 5% PH_3 가 사용되었다. 캐리어가스는 N_2 를 이용하였으며, 기판은 $1.5cm \times 1.5cm$ 크기의 PD200 유리기판이 사용되었다. 기판세척은 유기물 세척제를 사용하여 유기물을 제거하고 D·I water (deionized water)로 초음파 세척기에서 5분간 세척한 후 RCA 표준세척 공정을 거쳤다. 반응가스량은 B_2H_6 와 PH_3 가 각각 50cc/min 이었고 캐리어

가스량은 1.5 l/min이었으며 증착 온도는 $550^\circ C$ 이었다. 열처리는 N_2 분위기 각각 $550^\circ C$ 에서 1시간, 3시간 수행하여 열처리효과를 관찰하였다.

증착온도를 $480^\circ C$ 까지 내린 후 반응 가스 B_2H_6 와 PH_3 를 반응관 내로 주입하며 증착한다. 시편을 꺼내지 않고 바로 1시간동안 열처리하였다. 캐리어 가스량과 증착온도는 수많은 반복적인 실험을 통하여 최적조건을 도출하였다. 최적조건인 캐리어 가스량은 3l/min이었으며 증착온도는 $480^\circ C$ 였다. 이후 증착된 막의 결정화 및 안정화를 하기 위해서 N_2 분위기 $400^\circ C$ 에서 1시간동안 열처리(annealing)하였다.

표 1. $B_{13}P_2$ 의 증착 조건

	실험 1	실험 2
Substrate	PD200 glass	
Deposition temperature	$550^\circ C$	$480^\circ C$
Reaction gas flow rate	1% B_2H_6 = 50cc/min. 5% PH_3 = 50cc/min.	1% B_2H_6 = 20cc/min. 5% PH_3 = 40cc/min.
Carrier gas flow rate	1.5l/min.	3l/min.
Annealing temperature	$550^\circ C$	$400^\circ C$
Annealing time	3hr.	1hr

AFM(Atomic Force Microscopy)을 이용하여 $B_{13}P_2$ 박막의 표면거칠기를 관찰하였고 가시광선 분광계기(VIS-spectrophotometer)로 가시광선 투과도를 측정하였다.

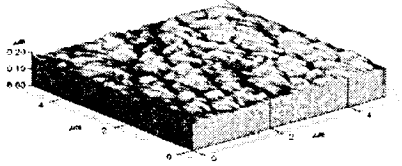
3. 실험결과 및 검토

최적 조건에서의 증착율은 1000Å/min이었으며, 이때 증착된 막의 굴절률은 2.6이었다.

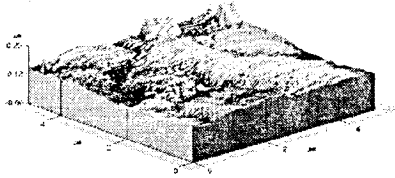
그림1은 실험1과 실험2에 대한 막들의 3차원 표면형상(3-D image)을 보였다. 그림1(a), (b), (c)는 실험1, (d)는 실험2의 표면 거칠기를 보였다. 표면 상태는 열처리를 하지 않았을 때의 RMS값이 73Å으로 가장 좋았다. 표2에서 실험1에 의해 증착된 막들의 열처리조건에 따른 표면 거칠기(RMS) 변화를 나타내고 있다.

표 2. 열처리 조건에 따른 표면거칠기 변화

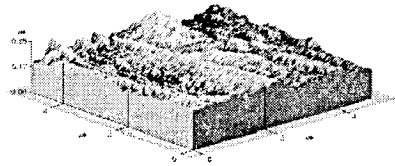
열처리조건	0시간 (As-deposited)	1시간	3시간
표면 거칠기(RMS)	73 Å	88.9 Å	220 Å



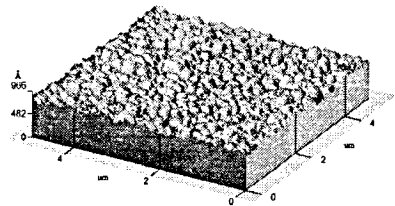
(a)



(b)



(c)



(d)

그림 1. 실험1에 따른 AFM 3차원 표면변화

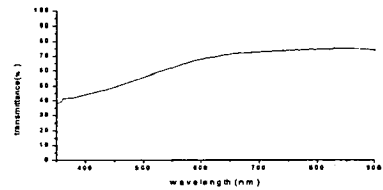
(a)열처리하지 않은 박막 (b)1시간 열처리
(c)3시간 열처리 (d)실험2로 증착 한 막의 1시간 열처리

표3과 그림2는 VIS 분광계를 이용해서 측정한 가시광선 투과도를 나타내고 있다. 표3에서 알 수 있듯이 열처리하지 않은 박막의 최대 투과도는 75.49%이었고 1시간, 3시간 열처리한 박막의 최고 투과도는 각각 76.71%, 86.46%로 확인되었다. 이로부터 열처리 조건에 따른 가시광선 투과도의 개선을 확인할 수 있었다.

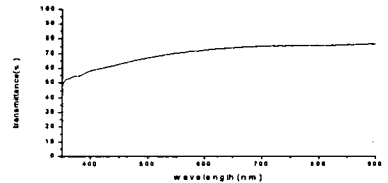
그림3은 증착된 막들의 XRD 결과를 나타내고 있다. 그림에서 2θ 28° 의 피크(peak)를 확인할 수 있다. 이것은 (1 0 1)방향으로 배향된 $B_{13}P_2$ 를 의미한다. 또한, 그림2에서 열처리에 따라 (1 0 1) 방향의 피크 값이 작아지는 것을 확인할 수 있다.

표 3. 열처리조건에 따른 최고 투과도 변화

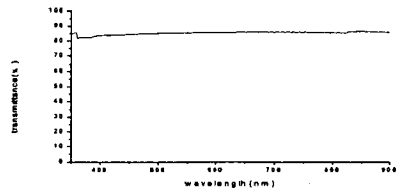
열처리조건	0시간 (As-deposited)	1시간	3시간
최대투과도(%)	75.49	76.71	86.46



(a)



(b)



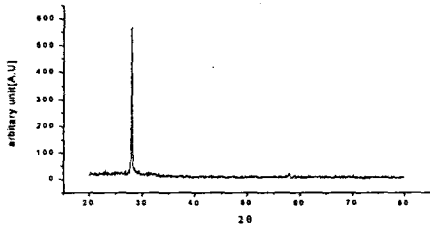
(c)

그림 2. 열처리조건에 따른 최고 투과도 변화
(a)열처리 하지 않은 박막 (b)1시간 열처리
(c)3시간 열처리

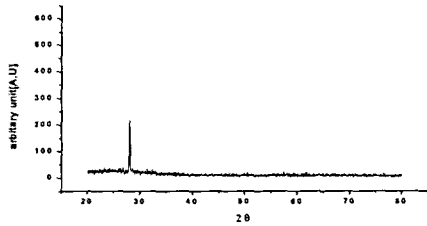
을 확인하였다.

참고 문헌

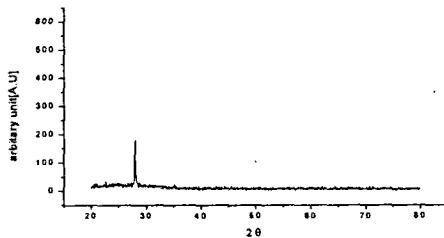
- [1] LevI. Berger, Semiconductor Materials, CRC Press, pp.116-121, 1997.
- [2] Chul-Ju Kim and K. shono, "Deviation from Stoichiometry of Boron Monophosphide" J.Electrochemical Social, Vol. 131, no.1, pp.120-122, 1984
- [3] A.Goossen and J. Schoonman "Electrochemical Investigations of Silicon/Boron-phosphide HeteroJunction Photoelectrodes," Electrochemica Acta, vol. 40, No.10, pp.1339-1344, 1995.
- [4] Y.Kumashiro, T.Yokoyama, T.Sakamoto and T.Fujita, "Preparation and Electrical properties of Boron and Boron Phosphide Films Obtained by Gas Source Molecular Beam Deposition," J. of solid state chemistry M 133, pp.269-272, 1997.



(a)



(b)



(c)

그림 3. 열처리조건에 따른 XRD 데이터
(a)열처리 하지 않은 박막 (b)1시간 열처리
(c)3시간 열처리

4. 결론

본 연구에서는 $B_{13}P_2$ 를 APCVD법을 이용하여 저온($550^{\circ}C$)에서 증착하였다. 증착된 박막의 증착율은 $1000 \text{ \AA}/\text{min}$ 이었고 굴절률은 2.6이었다. XRD 측정을 통해 증착된 박막은 (1 0 1)방향으로 우선 배향 되었음을 확인하였고, 열처리에 따라 (1 0 1) 방향에 해당하는 피크가 작아짐을 확인하였다. 박막의 표면 거칠기는 열처리하지 않았을 경우 73 \AA 이었고, 1시간 열처리했을 경우 88.9 \AA , 3시간 열처리했을 경우 220 \AA 으로 열처리에 따라 그 값이 커짐을 확인할 수 있었다. 박막의 가시광선 투과도의 최대값은 열처리하지 않았을 경우 75.49%, 1시간 열처리했을 경우 76.71%, 3시간 열처리했을 경우 86.46%로 열처리 시간에 따라 특성이 개선되었음