

CVD를 이용해 증착한 III-V 화합물 보론 포스파이드의 물성분석에 관한 연구

홍근기, 김철주

서울시립대학교 전자전기컴퓨터공학부

A Study on the Physical Characteristics of III-V Compound Boron Phosphide using CVD

Kuen-Kee Hong, Chul-Ju Kim

Uni. of Seoul

Abstract

Boron Phosphide films were deposited on (111) Si substrate at 650 °C, by the reaction of B₂H₆ with PH₃ using CVD. N₂ was employed as carrier gas. The optimal gas rates were 20 ml/min for B₂H₆, 60 ml/min for PH₃ ml/min and 1 l/min for N₂. The films were annealed for 1 hour in N₂ ambient at 550 °C and measured.

The measurement of AFM shows that the average surface roughness is each 10.108 Å and 29.626 Å. So, we could know every commonplace thing. The measurement of XRD shows that the films have the preferred orientation of (1 0 1). From SEM images, we could see that Boron Phosphide is showed of a structure, which is grain size, which is grain boundary size.

Also, the measurement of AES is shown the films have B₁₃P₂ Stoichiometry. From WDX See that ingredient is detected each Boron and Phosphorus. So, we could see that deposited BP thin film.

In this study, we obtained the BP thin film by deposited in atmosphere pressure, and known to applicate as microwave absorbtion material of BP thin film.

Key words : CVD, BP, B₂H₆, PH₃, WDX

1. 서 론

본 연구에서 연구한 BP(Boron Phosphide)에 대한 연구는 1890년대 초반부터 M. Besson 등에 의해서 B(Boron)과 P(Phosphorous)의 합성에 대한 연구가 시작되었고, 1960년대에 들어 R. C. Vickery, R. J. Archer, V.I. Matkovich, Armington 등에 의해 BP의 증착방법 및 물성의 특성에 대한 연구가 계속적으로 이루어져 왔다[1-5].

화합물인 BP는 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 단단하므로 보호 물질(Protective Material)로써 유용하게 사용 될 수 있으며, 박막의 경우에 투명하므로 태양열 전지(Solar Cell)의 윈도우 막(Window Layer)으로 사용하려는 연구가 진행되고 있다. 그리고 BP가 실리콘(Silicon) 위에 증착되어 이종접합(Heterojunction)을 형성했을 때 높은 에너지를 갖는 광자에 대한 흡수율이 좋은 특성을 이용해서 박막 태양전지의 활성층(Active

Layer)으로 사용하는 연구도 진행중이며, 미국의 NASA와 같은 연구그룹에서는 보론 포스파이드를 항공우주산업의 재료로써 연구하고 있다[3].

보론 포스파이드는 두 가지 종류로 크게 나누어진다. 하나는 B과 P의 조성비(Stoichiometry)가 1 : 1이며, 징크-블렌드 구조(Zinc-Blende Structure)를 갖는 보론 모노-포스파이드(Boron Mono-Phosphide, BP)이고, 다른 하나는 B과 P의 조성비가 13 : 2이며, 롬보헤드럴 구조(Rhombohedral Structure)를 갖는 보론 서브-포스파이드(Boron Sub-Phosphide, B₁₃P₂)이다. 보론 모노-포스파이드(BP)는 금지대역(Energy Band Gap)이 2.0 eV이고, 보론 서브-포스파이드(B₁₃P₂)는 3.3 eV인 반도체 재료이다[32-34].

보론 포스파이드는 내구성 재료로서 매우 단단한 재료이다. 보론 모노-포스파이드(BP)는 Micro Vickers Hardness number가 4700 kg/mm²이며 보론 서브-포스파이드(B₁₃P₂)는 5900 kg/mm²이다. 이 값들은 티타늄 나이트라이드(TiN)의 경도(Hardness)와 비교하여 같거나 큰 값들이다.

또한, 보론 포스파이드는 매우 높은 녹는점(Melting Point)을 갖는 재료로써 보론 모노-포스파이드의 녹는점은 1167°C이고 보론 서브-포스파이드의 녹

는점은 $2120 \pm 30^\circ\text{C}$ 이다. 특히, 보론 서브-포스파이드의 녹는점은 실리콘 카바이드(SiC)나 보론 나이트라이드(BN)의 녹는점보다는 낮지만, 갈륨 아세나이드(GaAs)나 실리콘(Si)의 녹는점보다는 훨씬 높다[19, 34].

현재 연구되고 있는 보론 포스파이드의 증착 방법으로는 화학기상증착법(Cheical Vapor Deposition, CVD), 분자 선 증착법(Molecular Beam Deposition, MBD), 스퍼터링법(Sputtering)등이 있다. 세가지 경우를 간단히 살펴보면 다음과 같다.

첫째로 화학기상증착법이다. 이 경우에 반응 가스로 $\text{BBr}_3\text{-PBr}_3$, $\text{B}_2\text{H}_6\text{-PH}_3$, $\text{BCl}_3\text{-PCl}_3$ 가 사용되고 있으며 증착은 900°C 이상의 고온에서 이루어진다[19, 34].

두 번째로 분자선증착법 (Molecular Beam Deposition)법으로써 일반적으로 반응 가스는 $\text{B}_2\text{H}_6\text{-PH}_3$ 을 사용하고 있으며, 증착은 약 5×10^{-9} Torr(초기 진공도는 5×10^{-9} Torr)의 진공에서 이루어지며 온도는 $400^\circ\text{C} \sim 800^\circ\text{C}$ 범위이다.

세 번째로 스퍼터링법(Sputtering)의 경우 타겟(Target)으로 B를 사용하고 플라즈마 소스(Plasma Source)로 PH_3 (Phosphine)을 사용하는 방법으로써 아직까지는 최적 증착 조건이 결정되지는 않았다.

따라서, BP는 화학적으로 안정적인 화합물 반도체로서, 반도체의 제조공정에서 빠질 수 없는 물질들의 화합물이다. 이러한, 물질들을 저온에서 박막으로 증착하고, 그 물질의 특성을 측정하므로 인하여, 다양한 반도체 제조공정에 직접적으로 적용 할 수 있다. 본 연구에서는 별도의 진공장치가 없이 좋은 박막의 증착이 가능하고 공정의 단순화 및 비용절감을 이룰 수 있는 화학기상증착법(APCVD)을 통하여 증착한 BP의 다양한 물질적 특성을 연구하고 연구의 필요성을 제안하였다.

2. 실험

본 연구는 BP박막의 증착은 APCVD를 이용하였으며, 반응가스(Reactive Gas)로 H_2 에 희석된(Diluted) 1% B_2H_6 (Diborane)와 5% PH_3 (Phosphine)을 사용하였다. 반송 가스(Carrier Gas)는 N_2 를 이용하였다. 기판은 (1 1 1)배향성을 갖은 Si 웨이퍼를 1.5×1.5 크기로 사용하였다.

기판 세척은 트리클로로에틸렌(C_2HCl_3)으로 기판 표면의 유기물을 제거 한 후, 정류수(D. I. Water), 아세톤(CH_3COCH_3), 메탄올(CH_3OH), 마지막으로 정류수(D. I. Water)로 각각 5분씩 초음파 세척기(Ultrasonic Cleaner)로 세척하였다. 그리고 시편 표면의 수분을 제거하고 진공 오븐에서 수분을 증발시켰다. 그림 1은 세척공정의 모식도 이다.

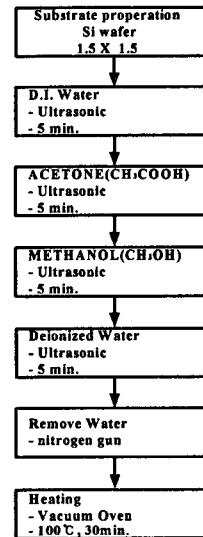


그림 1. 세척공정.

본 연구에서 사용된 CVD의 반응로는 석영관이 수평으로 되어 있고 혼합된 반응 가스가 흑연 서셉터(Graphite Susceptor) 위에 놓여 있는 가열된 웨이퍼위를 지나가도록 된 구조이다. RF power를 가하여 흑연열판의 격자 진동에 의해 발열하도록 열원으로 이용하였다.

Si 기판을 SiC 코팅된 흑연 서셉터 위에 올려놓고 반응관 내로 반응 가스를 흘린다. RF power를 공급하여 흑연 서셉터의 온도를 단계적으로 높여 각각의 증착온도인 450°C 와 650°C 까지 높인 후 반응 가스 B_2H_6 와 PH_3 를 반응관 내로 흘려 증착한다. 증착된 시편을 그대로 두고 바로 열처리를 1시간동안 행하였다. 반응가스량과 반송가스량 반복적인 실험을 통하여 최적조건을 도출하였다. 최적조건의 반응가스량은 B_2H_6 과 PH_3 이 각각 20cc/min. 과 60cc/min. 이었으며, 반송가스량이 1l/min. 이었다. 증착된 막의 결정화 및 안정화를 하기 위해서 N_2 분위기(Ambient) 각각 400°C 와 550°C 에서 1시간동안 열처리(Annealing)를 행하였다. 그림 3-3은 연구에서 진행된 실험의 순서도 이다.

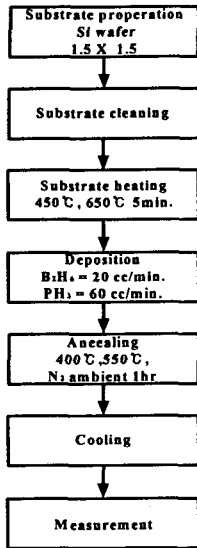
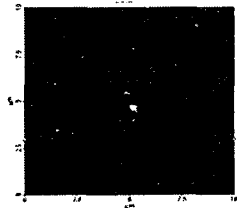


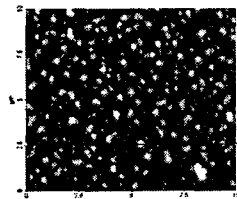
그림 2. 공정 순서도.

3. 결과 및 고찰

AFM을 이용하여 표면 거칠기를 측정한 결과, BP 박막이 상당히 평탄함을 확인할 수 있었고, 증착 되어진 BP 박막의 RMS(root mean square) 표면 거칠기는 각각 10.108 Å과 29.626 Å 이었다. 그림 3은 AFM을 측정한 이미지이다.



(a) 450°C



(b) 650°C

그림 3. AFM 측정 결과 (a) 450°C, (b) 650°C.

XRD를 측정한 결과, 증착된 박막의 회절각 범위를 20~80°로 했을 때 2θ=29 부근, 35-37부근, 그리고 46 부근에서 피크가 나타나는 것을 보았을 때 이 회절피크는 B₁₃P₂의 (1 0 1)방위에 대한 것임을 알 수 있었다. 그림 4는 XRD 측정결과 이다.

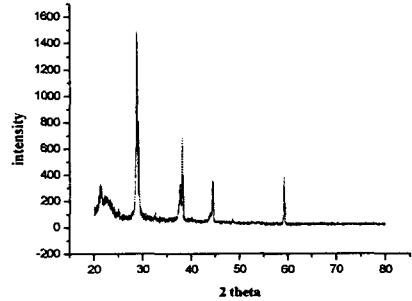
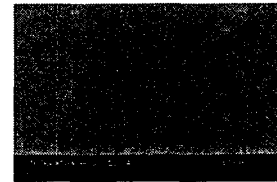


그림 4. XRD 측정 결과

SEM을 통하여 영상화된 이미지에서, 결정립의 보였다. 그림 5는 SEM을 통한 이미지이다.

또한, AES의 측정 결과에서도 증착 된 박막의 B과 P 비가 13 : 2임을 보여주었다. 그림 6은 AES 측정 결과이다.

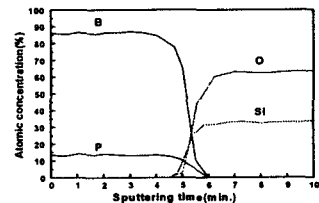


(a) 450°C

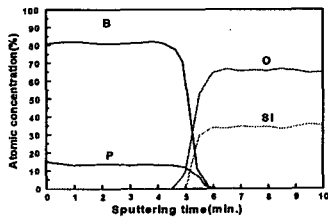


(b)650°C

그림 5. SEM 측정결과 (a) 450°C, (b) 650°C.



(a) 450°C



(b) 650℃

그림 6. AES 측정결과.

4. 결론

본 연구에서는 $B_{13}P_2$ 를 APCVD법을 이용하여 450℃와 650℃에서 증착하였다. 증착된 박막의 표면 거칠기는 450℃에서 증착한 BP 박막의 RMS(root mean square)는 10.108Å로 보여 졌으며, 650℃에서 증착한 BP의 RMS는 29.626Å 이었다. BP 박막의 표면이 상당히 평탄하다는 것을 알 수 있었다.

XRD를 측정 결과, 증착된 박막의 회절각 범위를 20~80°로 했을 때 $2\theta=29$ 부근, 35~37부근, 그리고 46 부근에서 피크가 나타나는 것을 보았을 때 이 회절피크는 $B_{13}P_2$ 의 (1 0 1)방위에 대한 것임을 알 수 있다.

SEM을 이용하여 결저의 영상 이미지를 관찰하였을 때, 그레인과 그레인 바운더리를 쉽게 찾아 볼 수 있었으며, 안정화된 결정립의 모습을 관찰 할 수 있었다.

SEM을 통하여 BP 박막의 표면을 관찰한 결과, 650℃에서 증착한 BP 박막에서 결정립이 생성되어 있는 모습을 관찰할 수 있었다. 결정립과 결정립의 경계면을 쉽게 볼수 있으며, 결정립의 사이즈는 3500Å정도로 되는 것으로 알 수 있었다.

또한, AES를 측정 결과, 각각의 온도에서 증착된 BP 박막을 스퍼터링 시간에 따라 검출되는 원소의 농도를 알 수 있었다. B와 P의 스퍼터링 시간에 따른 원자의 농도비를 살펴보면 B의 양이 85% 정도이고, P의 양이 13% 정도로 나타나는 것을 볼 수 있으며, 그 비가 대략 13 : 2 정도 농도의 비율로 증착된 것을 알 수 있었다.

본 연구에서 상온상압에서 증착된 BP 박막의 결정 성장 특성을 연구하였으며, 각 온도에 따른 특성의 차이를 분석하였다.

참고 문헌

[1] M. Besson, "Boron Phosphide(BP) Synthesized", *Comp. Rend.*, 113, 78, 1891.
 [2] R. C. Vickery, "Synthesis of Boron Phosphide and Nitride" *Nature*, 184, Suppl. No. 5, 268, 25 July 1959, *Vacuum*, Jun 1960.
 [3] R. J. Archer. R. Y. Koyama, E. E. Loebner

and R.C. Lucas, "Optical Absorption, Electroluminescence and the Band Gap of BP", *Acta Cryst.*, Vol. 14, pp. 93, 1961.

[4] V. I. Matkovich, "Unit Cell, Space Group and Composition of a Lower Boron Phosphide", *Acta Cryst.*, 14, pp. 93, 1961.
 [5] Armington, "Vapor Transport of Boron, Boron Phosphide and Boron Arsenide", *Journal of Crystal Growth*, Volume 1, Issue 1, pp. 47-48, January 1967.
 [6] H. W. Leite Alves and K. Kunc, "Lattice Dynamics of Boron Phosphide", *J. Phys.: Condens. Matter*, 4, No.31, pp.6603-6612, 3 August 1992.
 [7] E. Schrotten, A. Goossens, and J. Schoonman, "Synthesis of Nanometer-Scale Boron Phosphide Whiskers by Vapor-Liquid-Solid Chemical Vapor Deposition", *J. Appl. Phys.*, 79, pp. 4465, 1996.
 [8] E. M. Kelder, P. J. van der Put, and J. Schoonman, "Thermochemical Data of Boron Subphosphide", *Thermochem. Acta*, 306, pp. 105, 1997.
 [9] Y. Kumashiro, K. Sato, S. Chiba, S. Yamada, D. Tanaka, K. Hyodo, T. Yokoyama, and K. Hirata, "Preparation of Boron and Boron Phosphide Films by Photo- and Thermal Chemical Vapor Deposition Processes", *J. Solid State Chem.*, 154, PP.39, 2000.
 [10] K. K. Hong, Y. C. Yun, E. K. Bock and C. J. Kim, "The Deposition of Rhombohedral - Boron Phosphide at Low Temperature and its Analysis of Physical Properties", the KIEEME Annual Autumn Conference Vol.15, pp27-30, 2002
 [11] K.K. Hong, Y.C. Yun, C.J. Kim, "CVD Growth of Compound Semiconductor $B_{13}P_2$ on Glass Substrates", Institute of Industrial Technology University of Seoul, Vol.11, pp.87-92, Dec. 2003.
 [12] K. K. Hong, Y. C. Yun and C. J. Kim, "Low Temperature Deposition of Rhombohedral - Boron Phosphide on Glass Substrates", The Japan Society of Applied Physics and Related Societies, the 51st Spring Meeting, pp. 334-334, Mar. 2004.