

CVD법을 이용한 보론 포스파이드의 저온 증착과 특성에 관한 연구

A Study on the Deposition of Boron Phosphide at the Low Temperature using CVD Method and its Characteristics

윤여철*, 김순영*, 박윤권*, 강재경**, 김철주*
(Yun Yo-Chul*, Kim Soon-Young*, Park Yun-Kwun*, Kang Jae-Kyung**, Kim Chul-Ju*)

Abstract

Boron Phosphide films were deposited on the glass substrate at the low temperature, 550°C, by the reaction of B₂H₆ with PH₃ using CVD. N₂ was employed as carrier gas. The optimal gas rates were 50 ml/min for B₂H₆, 50 ml/min for PH₃, ml/min and 1.5 l/min for N₂. To investigate the annealing effect, the films were annealed for 1hour, 3hours in N₂ ambient at 550°C and tested.

The deposition rate was 1000Å/min and the refractive index of film was 2.6. The measurement of X-RD shows that the films have the preferred orientation of (1 0 1) and the intensity of the peak for (1 0 1) orientation decreases according to the annealing time. The data of VIS spectrophotometer proved that the films are transparent in the visible range and the maximal transmittance increases according to the annealing time; 75.49% for as-deposited, 76.71% for 1hr-annealed and 86.4 % for 3hrs-annealed. The measurement of AFM shows that the average surface roughness increases according to the annealing time; 73Å for as-deposited, 88.9Å for 1hr-annealed and 220Å for 3hrs-annealed. Also, The data of the secondary electron emission rate(γ) shows that the secondary electron emission rate increases according to the annealing time: 0.317 for as-deposited, 0.357 for 1hr-annealed and 0.537 for 3hrs-annealed. And, The measurement of FT-IR that the characteristic of transmittance in the infrared range was stabilized through annealing.

Key Words(중요용어) : Boron Phosphide, the low temperature, CVD, annealing effect, the preferred orientation, transparent, roughness, secondary electron emission rate.

1. 서론

보론 포스파이드(boron phosphide)에 대한 연구는 1960년대 초반부터 R. J. Archer 등에 의해 연구가 시작되어 1970년대에는 T. L. Chu, K. Shohno, T. Nishinaga등을 거쳐 1980~1990년대에 C.J.Kim, Y.K

*서울시립대학교 전자전기공학부

(서울특별시 동대문구 전농동 서울시립대학교,
Fax:02-2213-8317, E-mail:yochul46@hotmail.com

**LG 정보통신 디지털네트워크연구소

-umashiro, A. Goossens 등에 의해 연구되었다.

보론 포스파이드는 크게 두 가지 종류로 나누어진다. 하나는 zinc-blende 구조의 BP이고 다른 하나는 rhombohedral 구조의 B₁₃P₂이다. BP는 금지대역 (band gap)이 2.0 eV이고 B₁₃P₂는 금지대역이 3.3 eV인 반도체재료이다. 또한 보론 포스파이드는 우수한 내구성 재료로서 매우 단단하고 높은 녹는점을 갖는다. BP의 microhardness는 4700 kg/mm²이며 B₁₃P₂의 경우는 5900 kg/mm²이다. BP의 녹는점은 1167°C이며 B₁₃P₂의 경우는 2120±30°C이다. 특히, B₁₃P₂의 녹는점은 SiC나 BN의 녹는점보다는 낮지만

GaAs나 Si의 녹는점보다는 훨씬 높다[1],[3],[6].

근래에 와서 보론 포스파이드의 고온에서의 화학적, 물리적 안정성(stability)을 고려한 고온 열전 소자(high-temperature thermoelectric device)에 대한 연구가 진행되고 있다. 또한, 경도(hardness)가 매우 높고 투명한(transparent) 특성을 이용해서 태양열 전지(solar cell)의 윈도우 막(window layer)으로 사용하려는 연구가 진행되고 있다. 그리고 보론 포스파이드가 실리콘 위에 증착되어 이종접합(heterojunction)을 형성했을 때 높은 에너지를 갖는 광자에 대한 흡수율이 좋은 특성을 이용해서 박막 태양전지의 활성층(active layer)으로 사용하려는 연구도 활발히 이루어지고 있다[3].

현재 연구되고 있는 보론 포스파이드의 증착 방법으로는 CVD(chemical vapor deposition)법, MBD(molecular beam deposition)법, sputtering법 등이 있으나, 현재까지의 보론 포스파이드 성장 및 증착 공정에서는 몇 가지 문제점들이 있다[2-5].

첫째로 성장 및 증착 방법 중에 가장 널리 이용되는 CVD법에서는 지금까지 고온공정만이 연구되어왔다.

두 번째로 MBD와 sputtering법은 비용이 비싸고, 공정이 복잡하다는 문제점을 갖고 있다.

따라서 본 연구에서는 위의 문제점을 해결하기 위하여 보론 포스파이드의 저온 APCVD(atmospheric pressure chemical vapor deposition) 증착방법을 연구하였다. APCVD 저온 공정을 통하여 보론 포스파이드를 증착함으로써, 별도의 진공장치를 사용하지 않고도 막질이 우수한 막의 증착이 가능하다. 따라서 소자 응용에 있어 매우 중요한 요건 중에 하나인 공정 단순화 및 비용절감을 이룰 수 있다. 또한, 보론 포스파이드의 저온 공정은 반도체공정과 호환성을 이룰 수 있는 장점을 가지고 있다.

2. 실험 방법

본 연구에서 $B_{13}P_2$ 박막의 증착은 APCVD에 의하여 행해졌으며, 반응가스로서는 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 soda-lime glass가 사용되었다. 기판세척은 TCE로 유기물을 제거하고 D·I water(deionized water)로 초음파 세척기에서 5분간 세척한 후 RCA 표준세척 공정을 거쳤다. 반응가스 량과 캐리어 가스 량 및 증착 온도는 많은 반복적인 실험을 통하여 최적조건을 도출하였다. 그때의 반응가스 량은 B_2H_6 와 PH_3 가

각각 50ml/min 이었고 캐리어 가스 량은 1.5 l/min 이었으며 증착 온도는 550°C 이었다. 기판은 녹는점이 낮은 soda-lime glass를 사용하였기 때문에 균열 등의 문제를 최소화하기 위하여 300°C에서 5분, 450°C에서 5분 그리고 550°C에서 5분씩 단계적으로 온도를 올렸다. 증착된 시료를 식힐 때에도 450°C에서 5분 300°C에서 5분 그리고 상온에서 10분씩 단계적으로 하였다. 열처리는 질소분위기 550°C에서 각각 1시간, 3시간 행하여 열처리효과를 관찰하였다. 그림 1은 본 연구에서 행해진 기판 준비에서부터 증착, 열처리까지의 모든 공정에 대한 실험 순서도(flow chart)이다. 증착된 박막의 표면 거칠기를 측정하기 위하여 AFM (atomic force microscopy)이 사용되었고, 결정성을 평가하기 위하여 XRD(x-ray diffraction)를 이용하였다. 또한, Ellipsometer를 이용하여 굴절률을 측정하였으며, α -step을 이용하여 증착율을 알아보았다. 그리고 VIS 분광계기(spectrophotometer)와 FT-IR를 이용하여 가시광선과 적외선에 대한 투과특성을 관찰하였으며, γ -FIB를 이용하여 2차 전자 방출 계수(secondary electron emission rate)를 조사하였다.

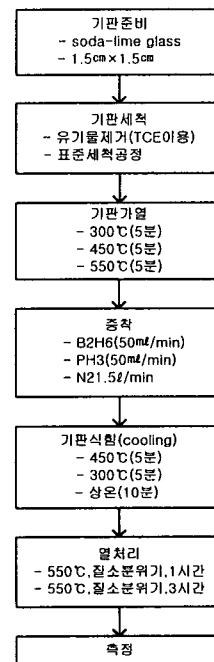
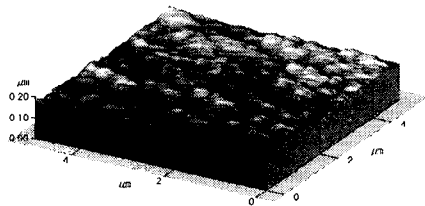


그림1 실험순서도
Fig.1 Flow chart of experiment

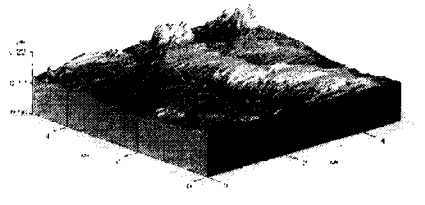
3. 실험 결과

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

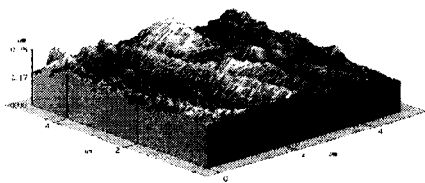
표1과 그림2는 증착된 막과 열처리(annealing)된 막들의 AFM결과를 보여주고 있다. 그림2는 막들의 3차원 표면형상(3-D image)을 보여주고 있고 표1은 막들의 열처리조건에 따른 평균 표면 거칠기 변화를 나타내고 있다. 표1에서 알 수 있듯이 열처리하지 않은 박막의 평균 표면 거칠기는 73Å이었고 1시간 열처리한 박막의 평균 표면 거칠기와 3시간 열처리한 박막의 평균 표면 거칠기는 각각 88.9Å, 220Å으로 열처리에 따라 박막의 표면 거칠기는 나빠짐을 알 수 있다. 이는 인(P)의 높은 증기압으로 열처리과정에서 인이 박막의 표면으로부터 빠져나가거나 유리 속으로 확산하여 발생한 것으로 설명할 수 있다.



(a) 열처리하지 않은 박막



(b) 1시간 열처리한 박막



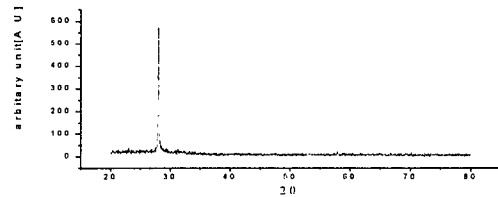
(c) 3시간 열처리한 박막

그림2. 박막의 AFM 3D 표면 형상.
Fig.2. AFM surface 3D image of films.

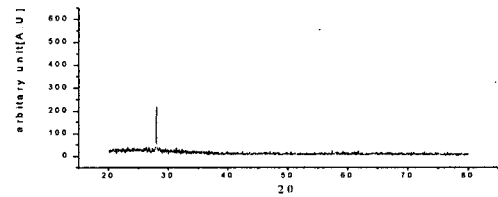
표 1. 박막의 조건에 따른 평균 표면 거칠기 변화.
Table 1. Change of the average surface roughness depending on the annealing condition.

열처리조건	0시간 (As-deposited)	1시간	3시간
평균거칠기(Å)	73Å	88.9Å	220Å

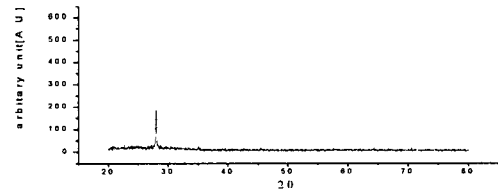
그림3은 증착된 막들의 XRD 결과를 나타내고 있다. 그림에서 보이는 것과 같이 열처리하지 않은 박막의 경우 예리한 피크가 2θ 28° 에서 나타남을 알 수 있다. 이 각도에서의 피크는 $B_{11}P_2$ (1 0 1)방향을 의미한다. 따라서, 증착된 박막은 (1 0 1)방향으로 우선 배향되었음을 알 수 있다. 또한, 그림2에서 보듯이 열처리에 따라 (1 0 1)방향의 피크 값이 작아짐을 알 수 있다. 이 또한 인(P)의 높은 증기압으로 인해 열처리과정에서 박막의 인이 박막의 표면으로부터 빠져나가서 박막의 결정성을 악화시킨 것으로 설명될 수 있다.



(a) 열처리하지 않은 박막



(b) 1시간 열처리한 박막



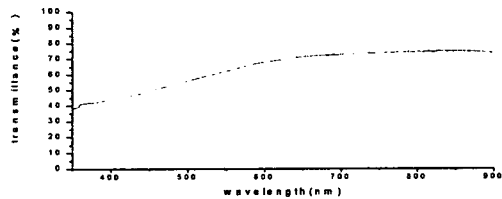
(c) 3시간 열처리한 박막

그림3. 열처리 조건에 따른 박막의 XRD 결과.
Fig.3. XRD data of films depending on the annealing condition.

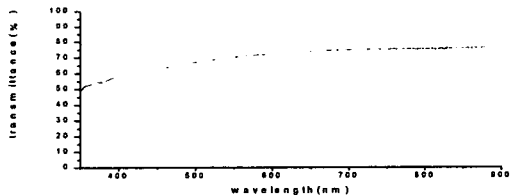
표2와 그림4는 VIS 분광계를 이용해서 측정된 가시광선 대역의 투과도를 나타내고 있다. 표2에서 알 수 있듯이 열처리하지 않은 박막의 최대 투과도는 75.49%이었고 1시간, 3시간 열처리한 박막의 최고 투과도는 각각 76.71%, 86.46%로써 열처리함에 따라 가시광선대역 투과도는 좋아짐을 알 수 있었다. 이것은 일반적으로 어두운 색을 띄는 것으로 알려져 있는 인(P)이 빠져나감으로써 가시광선의 흡수를 감소시켰음으로 설명될 수 있다.

표 2. 박막의 조건에 따른 최대투과도의 변화.
Table 2. Change of the maximum transmittance of films depending on the annealing condition.

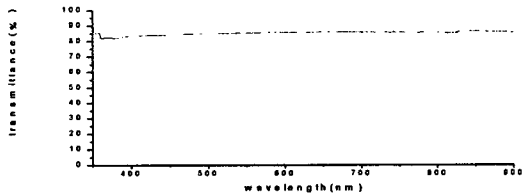
열처리조건	0시간 (As-deposited)	1시간	3시간
최대투과도(%)	75.49	76.71	86.46



(a) 열처리하지 않은 박막



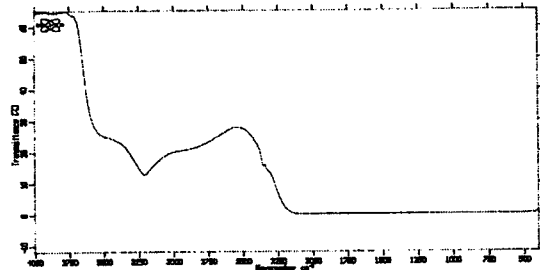
(b) 1시간 열처리한 박막



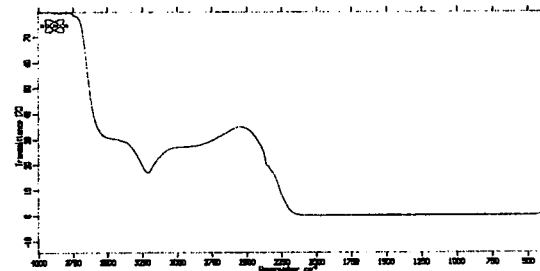
(c) 3시간 열처리한 박막

그림4. 열처리 조건에 따른 박막의 VIS분광계기 결과.
Fig.4. VIS spectrophotometer data of films depending on the annealing condition.

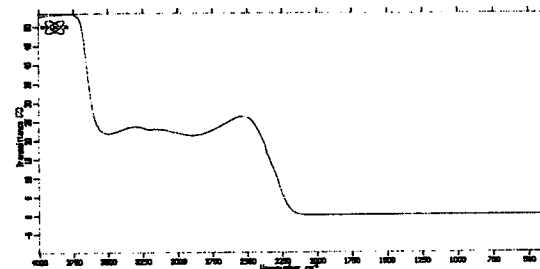
그림5는 FT-IR을 이용해서 측정된 증착된 막들의 적외선 투과특성을 보여주고 있다. 그림에서 알 수 있듯이 열처리를 통해서 증착된 박막의 적외선 투과특성이 안정화되었음을 알 수 있다.



(a) 열처리하지 않은 박막



(b) 1시간 열처리한 박막



(c) 3시간 열처리한 박막

그림5. FT-IR에 의한 적외선 투과 특성.
Fig.5. Characteristic of IR transmittance by FT-IR.

그림 6과 표 3은 은 γ -FIB를 이용하여 측정된 2차 전자 방출 계수(secondary electron emission rate, γ)를 보여주고 있다. 그림6과 표3에서 알 수 있듯이 열처리를 함으로써 2차 전자 방출 계수가 커짐을 알 수 있다. 1시간 열처리한 박막의 γ 값은 열처리하지 않은 박막의 γ 값과 근사하지만 3시간 열

처리한 박막의 γ 값은 열처리하지 않은 박막의 γ 값에 비해 약 70% 정도 커졌음을 확인하였다.

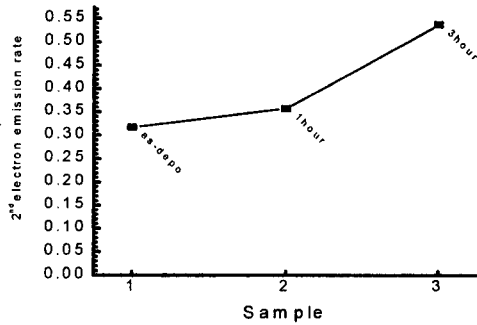


그림6. γ -FIB를 이용하여 측정된 2차 전자 방출 계수.

Fig.6. secondary electron emission rate(γ) by γ -FIB.

표 3. 박막의 조건에 따른 2차 전자 방출 계수(γ) 변화.

Table 2. Change of the secondary electron emission rate of films depending on the annealing condition.

열처리조건	0시간 (As-deposited)	1시간	3시간
2차 전자 방출 계수(γ)	0.317	0.357	0.537

4. 결론

본 연구에서는 $B_{13}P_2$ 를 APCVD법을 이용하여 저온(550°C)에서 증착하였다. 증착된 박막의 증착율은 $1000\text{\AA}/\text{min}$ 이었고 굴절률은 2.6이었다. XRD측정을 통해 증착된 박막은 (1 0 1)방향으로 우선 배향되었음을 확인하였고, 열처리에 따라 (1 0 1)방향에 해당하는 피크값이 작아짐을 확인하였다. 박막의 표면거칠기는 열처리하지 않았을 경우에 73\AA 이었고, 1시간 열처리했을 경우에는 88.9\AA , 3시간 열처리했을 경우에는 220\AA 으로 열처리에 따라 그 값이 커짐을 알 수 있었다. 박막의 가시광선 대역 투과도는 열처리하지 않았을 경우에 최대 75.49%였으며, 1시간 열처리했을 경우, 최대 76.71%, 3시간 열처리했을 경우, 최대 86.46%로써 열처리로써 그 정도가 좋아짐을 확인하였다. 또한, 열처리를 통해서 박막의 적외선 투과특성이 안정화됨을 확인하였다. 그리고, 2차 전자 방출 계수를 측정된 결과, 열처리하지 않은 박막이 경우에는 0.317이었고, 1시간 열처리한 박막은 0.357, 3시간 열처리한 박막은 0.537로써, 열처리로써 박막의 2차 전자 방출 계수가 커지는 것을 확인하였다.

References

- [1]. LevI. Berger, Semiconductor Materials, CRC Press, pp.116-121, 1997.
- [2] Chul-Ju Kim, "Studies on Multilayer Epitaxial Growth of BP-Si on Si Substrate and its Application to Devices," The Thesis for a Ph.D, p. 10-24, 1983.
- [3] A.Goossen and J. Schoonman, "Electrochemical Investigations of Silicon/Boron-phosphide Heterojunction Photoelectrodes," Electrochimica 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.
- [5] Y.Kumashiro, T.Yokoyama and Y.Ando, "Thermoelectric Properties of Boron and Boron phosphide CVD wafers," 17th International Conference on Thermoelectrics, pp591-594, 1998.
- [6] Otfried Madelung, Semiconductors-Basic Data, Springer, pp.11-238, 1992.