

H₂O₂ 용액에 의한 GaP 산화막의 특성

The characteristics of GaP oxide films by H₂O₂ solution

송필근*,정희준*, 문동찬*, 김선태**

(Pil-Geun Song*,Hei-Jun Chung*, Dong-Chan Moon*, Sun-Tae Kim**)

Abstract

III-V족 화합물 반도체인 p-GaP의 자연산화막을 30% H₂O₂용액 내에서 화학적인 이온반응을 통한 전기분해의 원리를 이용한 양극산화방법으로 형성하여 그 성장률과 광학적성질을 조사하였다. GaP자연 산화막의 형성은 산소의 확산과정으로 이루어지며, 양극산화막의 두께는 산화시간과 인가전압에 대하여 선형적으로 비례하여 증가하였다.

자연산화막의 표면은 전자현미경으로 산화막의 두께는 파장이 6328 Å인 Ellipsometer를 사용하여 측정하였다. 광학적 성질은 적외선 영역에서의 광흡수 특성은 푸리에 적외선 분광기로 측정하였으며 XRD로 전압 과 시간에 따른 산화막에 조성과 결정면을 알아 보았다. 산화막의 형성방법과 형성조건에 따른 GaP 자연산화막의 절연막으로 이용하여 산화막에 조성에 따른 MOS 다이오드로서의 이용 가능성을 조사하였다.

1. 서 론

III-V족 화합물 반도체를 기판으로 사용하여 금속-반도체(MS),금속-산화물-반도체(MOS)구조를 가진 소자를 제작 초고속 스위칭소자,태양전지,광통신 시

스템에 필요한 수광소자 MISFET등 고주파영역에서 동작하는 전자소자등에 널리 이용되고 있다. 특히 GaP는 결정구조가 Zinblende이고 간접천이형 금지대폭이 상온에서 2.26eV,격자상수도 5.446 Å,전자와 정공의 이동도가 각각 200cm²/V·sec,120cm²/V·sec이고 가시광 영역의 적색,황색 및 녹색에 해당하는 파장을 발광하는 LED(Light Emitting Diode)용 재료로서 널리 사용되고 있으며,GaAsP,InGaP 및 InGaAsP등의 3원 또는 4원계 혼정반도체를 준비하는 데도 이용되고 있다.[1] GaP는 용점이 1465℃이

* : 광운대학교 전자재료공학과
(서울시 노원구 월계동 447-1, Fax : 02-917-7745 E-mail : compl@explore.kwangwoon.ac.kr)

** : 대전산업대학교 재료공학과

고 용점에서 증기압이 39기압 정도로 매우 높아 양질의 단결정 성장의 많은 제약이 따르고 있다. 한편 GaP를 이용한 전자소자 제작과정에 있어 표면보호(surface passivation)와 마스크 역할을 하는 자연산화막(native oxide layer)의 형성에 관한 연구가 1960년대에서부터 지속적으로 이루어지고 있다. 특히 산화막을 제작하는 과정에서 III-V족 화합물 반도체 기판위에 형성된 SiO₂ 산화막보다 더 우수한 성질을 나타내는 자연산화막을 형성하기 위하여 여러 가지 산화방법이 제시되고 산화막의 화학적 조성 및 전기적 특성을 해석하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다. 1973년 Schwartz는 GaP를 30% H₂O₂ 수용액에서 끓여서 산화시키는 Gavanic 산화법과 전기분해 원리를 이용한 양극산화법을 새로이 제시하였고 그때 GaP에 성장된 자연산화막의 특성을 조사하였다.[2][3] 1976년 IKOMA등은 GaP MOS 다이오드의 C-V 특성 및 계면전하밀도를 조사 발표 하였으며 [4] 1981년 Wilsmen은 GaP를 열 및 양극산화방법으로 산화시킨후 산화막의 화학적 조성과 형성이 각각 GaPO₄, Ga₂O₃와 P₂O₅ 가 혼합된 형태라고 발표 하였다. [5]1986년 Tzeng은 H₂O₂ 수용액에서 GaP의 산화법과 산화막의 화학적 조성을 조사 발표 하였다.[6] 양극산화법은 전기분해 원리를 이용한 산화방법으로 GaP를 양극에 놓고 금속으로 Au나 Pt을 음극에 놓아 인가전압에 의해 양극에 산소 음극에 수소가 발생하는 원리를 이용한 것이다.

Schwartz는 GaP를 30% H₂O₂ 수용액에서 양극산화법을 수행하여 생성되는 산화막은 열산화법에 의한 산화막의 조성과 다르며, 일반적으로 실온에서 수행되는 양극산화법에 의한 산화막은 고온에서 수행되는 열산화법에 의한 산화막보다 표면이 보다 더 균일하며 보다 안정된 산화물을 얻을수 있다고 보고 하였다.[7]

본 실험은 p-GaP을 양극산화법으로 자연산화막을 형성하여 두께를 각각 조사하고 XRD로 산화막의 조

성을 분석하고 산화막의 형성 모델을 제시 하였다. 이러한 실험을 통하여 GaP를 이용한 전자소자 제작에 필요한 기초적 자료를 얻고자 하였다.

Anodic Oxidation 반응식은 $2GaP + 4H_2O_2 \rightarrow Ga_2O_3 + P_2O_5 + 4H_2$ 로 나타낼 수 있다.

표-1 양극산화 반응 매커니즘

at the anode	at the cathode
$16H^+ + 2GaP \rightarrow 2Ga^{+3} + 2P^{+5}$	$8H^+ + 8e^- \rightarrow 4H_2$
$2Ga^{+3} + 3OH^- \rightarrow Ga_2O_3 + 3H^+$	$4H_2O_2 + 8e^- \rightarrow 8OH^-$
$2P^{+5} + 5OH^- \rightarrow P_2O_5 + 5H^+$	

2. 실험

2.1. GaP anodic oxidation

양극산화법은 양극(anode)에 산소가 발생하는 전기분해원리를 이용한 산화방법으로 p-GaP기판위에 양극자연 산화막을 성장시키기 위한 장치도이다. 비이커는 500ml 용량으로 사용하였고 그속에 30% H₂O₂(J.T.Baker Electronic Grade)를 약 250ml 부어 넣고 p-GaP에 전극을 연결하여 양극이 되도록 설치하였고 금속 Au에 전극을 연결하여 음극이 되도록 설치한 다음 전압을 인가 하였다. 또한 산화과정 중에 생길수 있는 기포를 제거하기 위하여 teflon stirrer를 비이커 안에 설치하였다.

전압은 5~30V로 변화시키면서 시간은 30~120분으로 변화시키면서 산화하였다.

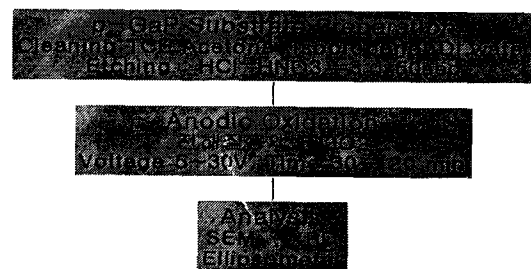


그림1. 양극산화 순서도

산화막에 형성된 산화막의 두께는 Ellipsometer(Gaertner-L-116A)로 측정하였고 산화막의 성분과 화학적 조성은 XRD로 측정 분석 하였다.

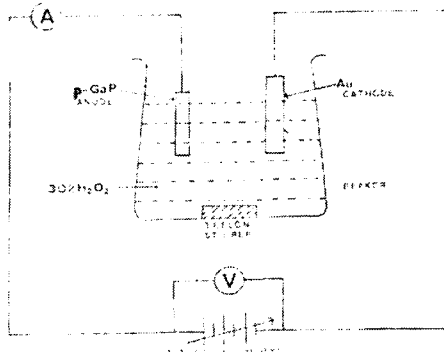


그림2. 양극산화 장치 개략도

3. 결과 및 고찰

그림 3은 GaP anodic oxidation된 SEM표면사진이다.

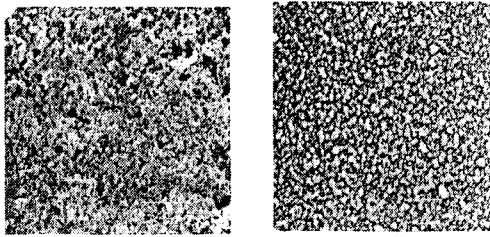


그림3. (a)10V,60분 (b)30V,60분

양극산화시 전압에 따른 표면상태는 대체로 균일하게 나타났으며 전압이 높을수록 더 균일함을 알수 있었다.

그림4는 양극 산화막의 두께를 박막두께 측정기 Ellipsometer를 이용하여 측정한 결과이다. 산화시간에 대한 산화막 두께를 표시한 그림이다.

산화막의 두께는 산화시간에 선형적으로 비례하여 증가하였고 전압에 따른 산화막의 두께도 선형적으로 증가 하였다.

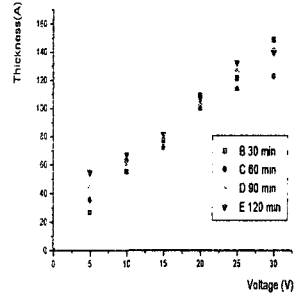


그림4 (a).전압에 따른 산화막의 두께 변화

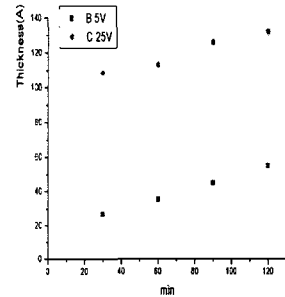


그림4 (b).. 시간에 따른 산화막에 두께 변화

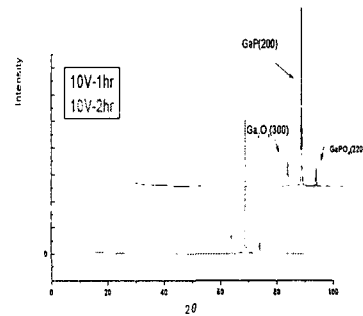


그림5.XRD를 통한 조성 10V-1hr,10V-2hr

그림5는 XRD를 통한 양극 산화막의 조성분석을 나타낸 그림이다.

10V에서 시간에 변화에 따라 $Ga_2O_3(300), GaPO_4(220)$ 의 조성을 나타 내었다.

4. 결 론

본 연구는 p형 기판을 30% H_2O_2 수용액에서 양극 산화법으로 자연산화막을 형성하여 형성 조건에 따라 산화막의 두께와 산화막의 화학적 조성을 측정, 분석 하였다. 산화막의 두께는 인가전압에 비례하여 증가 하였으며 산화막의 성장률은 산화시간에 대해 약 5(A/V)이었다.

산화막의 화학적 조성은 Ga_2O_3 와 P_2O_5 가 혼합된 형태로 이루어져 있으며 산화시간이 증가함에 따라 P가 증발 하거나 산화막과 반도체 사이의 계면에 축적 되었다. 양극 산화막법에 의한 형성된 GaP 산화막을 통해서 GaP MOS 소자 구현을 위한 기초적 자료를 얻을 수 있었다.

참고문헌

- [1] C.J.Nuese,H.KRESSEL etal: IEEE spectrum, May p.28,1972.
- [2] B.Schwartz etal J.Electrochem. Soc., Vol.120, No.4, 1973.
- [3] B.Schwartz etal J.Electrochem.Soc.,Vol.120, No.5,1973.
- [4] T.IKOMA and H.YOKOMIZO.IEEE.Trans. Elect.Dev,p.521,1976.
- [5] C.W.Wilmsen J.Vac.Sci.Technol, Vol.19, No.3, 1981
- [6] G.P.Schwartz etal J.Electrochem.Soc.,Vol.127, No.11,p.2488,1980
- [7] F.Ermanis J.Electrochem.Soc.,Vol.21,No.12,1974