

Si(100) 기판위에 에피택시된 BP(100)의 성장조건 및 결정성

(Some Crystalline Properties and Growth Condition of
BP(100) Epitaxially Grown on Si(100) Substrates)

金 鐵 柱*, 高 年 奎**, 安 哲***

(Chul Ju Kim, Youn Kyu Koh and Chul Ahn)

要 約

Si(100) 기판 위에 B₂H₆와 PH₃의 열반응에 의하여 BP(Boron Monophosphide)의 에피택시 성장이 가능함을 보였다. B₂H₆의 유량을 일정하게 유지하고 PH₃의 유량을 변화시키면서 온도에 따른 BP의 성장조건 및 결정성을 평가하였다. 950°C에서는 유량에 관계없이 n형BP가 성장되며 PH₃의 유량이 300~500cc/min일때 c(2×2) surface structure가 관찰되었다. 1080°C에서는 유량에 따라서 p형BP 및 비정질과 n형BP가 성장되며 PH₃의 유량이 400~500cc/min일때만 surface structure가 관찰되었다. n형, p형BP공히 최적조건에서 두께가 300Å 이하일때 Si와 BP의 lattice mismatch 완화에 기여하는 결정결함이 관찰되었다.

Abstract

Boron monophosphide (100) was epitaxially grown on Si(100) substrate by thermal reaction of B₂H₆ and PH₃ in hydrogen ambient. In an LPCVD system, the growth condition was studied as a function of gas mixture composition and temperature. For the growth temperature of 950°C in the constant flow rate (partial pressure) of B₂H₆, n-BP with c(2x2) surface structure was obtained in the PH₃ partial pressure of 300-500 cc/min. On the other hand, for the growth temperature of 1080°C, p-BP with surface structure was observed for the PH₃ partial pressure of 400-500 cc/min.

I. 序 論

BP(Boron Monophosphide)는 Si위에 B₂H₆-PH₃-H₂계로부터 Si(a=5.43Å)와 BP(a=4.53Å) 사이의 격

차정수에 큰 차가 있음에도 불구하고, 에피택셜 성장된다.¹⁾ Takenaka등²⁾은 성장초기에 Si쪽으로 확산층을 형성시키면서 BP가 성장됨을 보였다. 이 보고에 의하면 1%B₂H₆의 유량을 20cc/min로 고정하고 PH₃의 유량을 변화시킴으로써 950°C일때 n형 BP가 성장함과 동시에 Si쪽에 n형 확산층이 형성된다. 한편 1050°C에서는 p형BP가 성장되며 Si쪽에는 PH₃의 유량이 200~400cc/min일때 p형, 500~1,000cc/min일때 n형의 확산층이 각각 형성된다. 이들 확산층과 BP의 전도형 및 Si의 전도형을 이용하여 여러가지 소자를 형성시켜 시 위와 같은 현상을 입증하였다. BP의 전도형을 결정하는 것은 양전불순물인 Si의 autodope에 의한 것으로 해석되었다.

*正會員, 서울市立大學 電子工學科
(Dept. of Elec. Eng., Seoul City Univ.)

**正會員, 延世大學校 物理學科
(Dept. of Physics, Yonsei Univ.)

***正會員, 西江大學校 電子工學科
(Dept. of Elec. Eng., Seokang Univ.)

接受日字: 1986年 8月 19日

(* 본 연구는 1985년도 문교부학술지원(서울대 반도체 공동연구소)으로 이루어진 것임.)

본 연구에서는 LPCVD 방법으로 실험장치를 개선하여 가스 배관내에 B(boron)나 P(phosphorus)가 잔류하지 않도록 하여 불순물의 도핑을 막음과 동시에 캐리어 가스와 반응가스를 일정하게 혼합시킨 후에 열반응이 일어나도록 하였다. 따라서 BP의 성장시에 Si쪽으로 확산층이 형성되는 현상을 방지하였으며 온도에 따른 n형 및 p형 BP의 성장조건을 확립하였다.

II. 실험방법

본 실험에 사용된 장치의 개략도를 그림 1에 보였다.

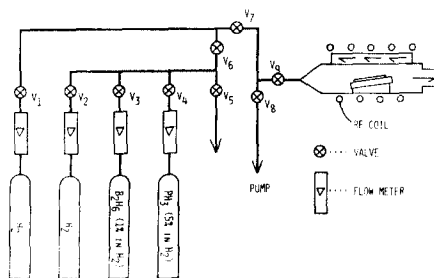


그림 1. 열반응에 의한 BP의 결정 성장에 사용된 장치의 개략도

Fig. 1. Experimental apparatus for the epitaxial growth of BP by thermal reaction.

가스배관은 세척할 때에 부탄차이 용이하며 세척함에 편리하도록 10mm용관을 사용하였다. 실험전에는 진공 펌프를 사용하여 가스배관내를 10⁻³torr 정도로 진공상태를 유지하게 한후 가스배관내의 청결도와 가스누설의 여부를 가이슬러관과 유도코일 장치를 이용하여 검사한 후 실험에 들어간다. 실험후에도 마찬가지로 잔류가스를 치환시킨 후에 가스배관내를 진공상태로 유지하고 캐리어가스로 압력을 가해 놓는다. 다음 실험시에 가스 압력계의 변화로 누설검사를 하여 가스검지기 대응으로 실험시중 점검을 하였다.

시료의 가열은 독자적인 r. f.generator (400KHz, 3Kw)를 사용하였으며 석영관내에 SiC로 코팅된 graphite를 놓고 그 위에 Si를 놓아 반응가스를 흐르게 한다. BP 성장에 사용된 반응가스는 1%B₂H₆와 5%PH₃이며 캐리어가스는 H₂를 사용하였다. 본 실험에 사용된 Si기판은 (100)면으로 보통 IC제작용 웨이퍼이다.

BP를 성장시키기 전에 Si기판을 1,200°C 수소분위기에서 5분간 열처리를 하였다. Stop valve V₁과 V₇, V₈를 open하여 Si기판이 놓인 반응관에 캐리어가스 500cc/min를 흘리면서 사전 열처리를 하였다. 이는 Si기판의 표면에 존재하는 오염제거 및 열에 의한 에칭

효과를 위함이다. 열처리후 성장온도로 set하고 V₅와 V₆를 동시에 open하고 H₂ 가스를 2000cc/min로 흐르게 한다. 다음은 V₅과 V₁를 open하여 각각의 반응가스 유량을 흘려서 H₂ 가스와 혼합시킨다. 이때 V₆은 close된 상태이며 V₅쪽에는 간단한 가스정화 시설이 부착되어 있다. 이와같은 준비가 끝난후 V₅를 close함과 동시에 V₆을 open하여 실험하였다. 실험종료시에는 V₆을 close함과 동시에 V₅를 open하여 반응가스를 차단시키고 r. f.generator의 전원을 off 한후 5분간 H₂분위기에서 시료의 온도를 식히고서 반응관 외부로 꺼낸다. 이렇게 함으로써 사전 열처리시에 B나 P의 개입을 막음과 동시에 반응가스의 유량과 성장시간의 정확성을 유지 할 수 있다.

반응관은 석영제로 크기는 25×40×400mm로서 윗면에 물을 흘려서 수냉하도록 되어있다. 성장온도는 n-BP와 p-BP가 성장되는 최저온도인 950°C와 1080°C에서 실험하고 온도측정은 optical pyrometer를 사용하였다. BP층의 막두께는 spherical drilling¹ 방법으로 측정하였다. BP의전도형을 알기 위하여 n형BP성장시에는 p형 Si을, p형 BP성장시에는 n형Si을 기판으로 사용하여 공간전하층에 의한 절연분리가 되도록 하고서 열전효과를 이용한 자작품인 p-n판별기로 판단하였다. 또한 Si층의 확산층 형성여부는 spherical drilling 방법과 stain 에칭으로 조사하였다.

가스의 유량은 B₂H₆를 20cc/min로 H₂를 2500cc/min로 고정하고 PH₃의 유량을 50cc/min~1000cc/min로 변화시켜서 실험하였다. 에피텍셀 성장된 BP의 표면 관찰은 전자현미경(JEOL-50B)를 사용하였으며 RH-EED 패턴사진으로 평가하였다. 성장시킨 후 시료를 반응관에서 대기중으로 꺼낸 후 전자현미경에 넣어서 관찰하였다.

III. 실험결과 및 고찰

표 I에 1%B₂H₆의 유량을 20cc/min로 고정하고 5% PH₃의 유량을 변화시켰을 때 950°C와 1080°C에서의 BP의 성장조건과 표면상태를 보였다.

화합물 반도체는 화학양론(stoichiometry)의 편차가 반도체로서의 성질을 결정하므로 이를 조절하여 p형과 n형의 시료를 얻는 것이 중요하다. 표I에서 보면 950°C라는 비교적 낮은 온도에서 surface structure가 관찰되는 n형 BP가 얻어지며, 이 영역은 이미 발표된 바 있다.¹¹

한편 1080°C에서는 PH₃의 유량이 400~500cc/min인 극히 한정된 범위에서 surface structure가 관찰되는 p형BP가 에피텍셀 성장되었다. n형BP가 성장되는 범

표 1. PH₃의 유량과 온도의 변화에 따른 BP의 성장Table 1. Growth of BP by the various temperature and PH₃ partial pressure.1% B₂H₆ : 20cc/min, H₂ carrier : 2500cc/min

flow rate of 5% PH ₃ (cc/min)	50	100	150	200	300	400	500	600	800	1000
B ₂ H ₆ : PH ₃	1 : 12.5	1 : 25	1 : 37.5	1 : 50	1 : 75	1 : 100	1 : 125	1 : 150	1 : 200	1 : 250
1080°C	A	A	A	S P	P S	SS P	SS P	S N	R N	R N
950°C	S N	S N	S N	SS N	SS N	SS N	SS N	S N	S N	X

P : p-BP, N : n-BP, A : amorphous, SS : surface structure, S : streak line pattern, R : rough pattern, X : non-epitaxy.

위가 200~500cc/min로 넓은 것에 비하여 극히 좁은 한정된 범위인 것을 알 수 있다.

Takenaka 등은 성장된 BP가 doping source를 사용하지 않고 n형과 p형의 전도형이 되는 것은 양전불순물(amphoteric impurity)로 알려져 있는 Si($\approx 10^{19}\text{cm}^{-3}$)의 autodope에 의한 것으로 보고 하였다.²¹ 그러나 본 실험에서는 B와 P의 도입을 막음으로써 확산층이 형성되지 않았으며, 표 1에서 보인 것과 같이 n형과 p형 BP를 얻고 있다. 또한 p형이 되는 영역은 1080°C이며 가장 최적조건 일 때에 현재까지 관찰되지 않았던 surface structure가 관찰되었다. 이와같은 결과와 P의 증기압이 높은 점으로 보아 BP의 전도형은 화학양론의 편차²¹에 의하여 결정됨을 알 수 있다.

n형BP는 과잉(excess)의 P가 B원자의 위치에 들어가 double donor로 되어 전도전자를 생성한다.⁵ 는 것을 실험적으로 확인할 수 있다. 한편 p형BP는 과잉의 B가 P원자의 위치에 들어가, double acceptor로 되어 가전자대에 정공을 생성한다.

과잉의 P또는 B원자농도는 10^{19}cm^{-3} 정도이다.⁵¹ BP의 원자밀도 $4.3 \times 10^{23}\text{cm}^{-3}$ 에 비하면 1/1000에 지나지 않는다. 반응가스인 B₂H₆와 PH₃의 비를 바꾸어 P 혹은 B원자를 증감시키면 현재로서는 불가능 하다.

그림 2에 PH₃의 유량을 변화시켜서 BP를 성장시킨 후 각영역에서의 BP 표면을 전자현미경으로 관찰한 패턴사진을 보였다. 입사전자빔의 방향은 [011]이다.

그림 2(a)에 1080°C에서 PH₃의 유량이 400~500cc/min일 때 BP-c(2×2) surface structure¹⁶이 패턴이 관찰되는 p형BP의 표면에 대한 대표적인 RHEED 패턴사진을 보였다.

BP의 200, 400, 111정규 spots는 streak line으로 나타나 있고 정규spots의 1/2지점에 intensity가 강한 streak line의 surface structure가 관찰되고 있다. 정규spots외의 extra spots는 나타나 있지 않다. 막의

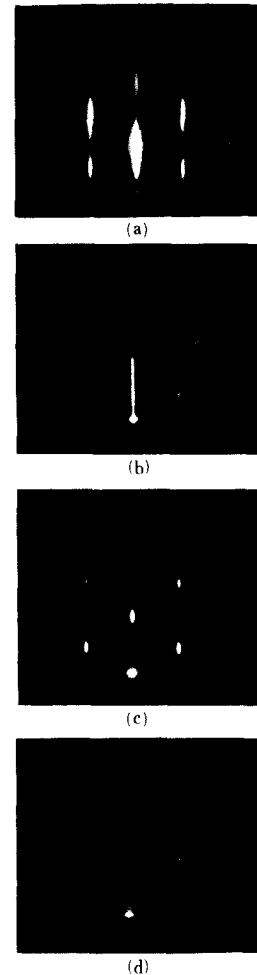


그림 2. BP의 RHEED 패턴사진, (a) surface structure를 동반한 p형 BP, (b) 정규 spots가 streak line으로 나타난 BP (c) rough pattern, (d) 비정질패턴

Fig. 2. RHEED pattern of BP, (a) p-BP with surface structure, (b) BP with streak line spots, (c) rough pattern (d) Amorphous.

두께는 300 Å 이며 이들 surface structure는 막의 두께가 1 μm 일 때까지 관찰되었으며 공기중에 방치하였을 때 약 1 개월 정도 사라지지 않음을 확인하였다. 이는 MBE 방법에서 관찰되는 surface structure와 다른 점이라 할 수 있다.

그림 2(b)에 BP의 정규 spots가 streak line 으로 나타나는 영역에서의 대표적인 RHEED 패턴 사진을 보였다. Surface structure는 관찰되지 않았으나 extra spots는 300 Å 이상에서는 발견되지 않았다.

그림 2(c)에 rough pattern의 대표적인 RHEED 사진을 보였다. Extra spots는 관찰되지 않으나 정규 spots가 투과성을 띠우고 있는 것을 보아 표면상태가 전자빔의 파장보다 큰凹凸이 있음을 알 수 있다.

그림 2(d)에 Amorphous로 관찰되는 영역의 대표적인 RHEED 패턴 사진을 보였다. 1080°C 에서 PH₃의 유량이 50~150cc/min 일 때이며 표면이 mirror로 얻어지는 것을 봐서는 유리화 현상이 일어나고 있다고 생각된다.

BP의 막두께가 300 Å 이하 일 때에는 그림 3에 보이는 패턴 사진과 같이 정규 spots 외에 {111} twin spots가 관찰되었다. Si기판의 격자정수가 5.43 Å인것에 대하여 BP는 4.53 Å으로 간단한 계산에 의하면 lattice mismatch가 16.5%이다. 이를 완화하기 위하여 이와 같은 결함이 존재한다.¹¹⁾ Si기판을 에칭제거한 후 BP의 back side에서도 그림 3과 같은 패턴이 관찰되었다.

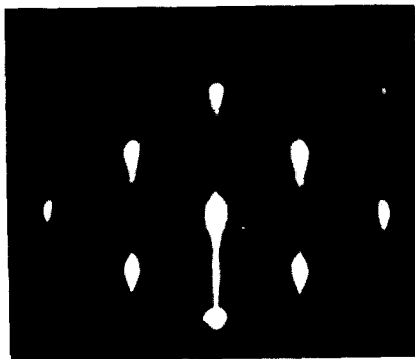


그림 3. {111} twin spots가 관찰된 BP의 RHEED 패턴 사진

Fig. 3. RHEED pattern of BP with {111} twin spots.

IV. 결 론

LPCVD를 이용하여 B₂H₆-PH₃-H₂의 열반응에 의하여 Si기판위에 BP의 에피택시를 가능케 하였다.950

°C에서는 n-BP, 1080°C에서는 p-BP의 최적성장조건을 구하였다. p-BP에서도 c(2 × 2) surface structure가 관찰됨을 RHEED 패턴 사진으로 확인하였다. BP가 300 Å 이하일 경우에는 twin spots가 관찰되었으나 300 Å ~ 1 μm까지는 surface structure가 관찰되며 RHEED 패턴에서는 정규 spots가 streak line으로 나타났다. BP-Si의 다층성장을 위한 기판으로서의 BP의 성장조건은 n형, p형 공히 갖추어 졌다고 할 수 있다.

끝으로 전자현미경 패턴 사진을 촬영함에 많은 노력을 준 일본 Tokai대학 부설 반도체 연구소에 감사사를 드린다.

参 考 文 献

- [1] Y.Hirai and K.Shono, "Crystalline properties of BP epitaxially grown on Si substrates using B₂H₆ - PH₃ - H₂ system" *J. Crystal Growth* vol. 41, pp. 124-132, 1977.
- [2] T.Takenaka, M.Takigawa and K.Shono, "Diffusion layers formed in Si substrates during the epitaxial growth of BP and application to devices" *J. Electrochem. Soc.*, vol. 125, no. 4, pp. 633-637, 1978.
- [3] T.Kinoshita and K.Shono, "Measurement of epitaxial layer thickness by spherical drilling method" *Oyo Buturi*, vol. 37, pp. 788-790, 1970 (in Japanese).
- [4] C.J. Kim and K. Shono, "Deviation of boron monophosphide from stoichiometry" *J.Electrochem. Soc.*, vol. 131, pp. 120-122, 1984.
- [5] K.Shono, T.Takenaka and M.Takigawa, *Electrical Properties of Boron Monophosphide Epitaxially Grown on Si Substrates*, 12 th Intern. Confer. on the Physics of Semi. July 15-19, Stuttgart, Germany, 15D01, 1974.
- [6] C.J. Kim, M.Iida and K.Shono, "Observation of BP (100) with c(2x2) surface structure epitaxially grown on Si (100) substrate by reflection electron diffraction" *Proceeding of the Faculty of Engineering, Tokai Univ.*, vol. 8, no. 2, pp. 31-35 1982. *