

## MOCVD에 의한 BN 박막 제조

이 상열\*, 이 중기, 남 영우\*, 박 달근  
한국과학기술연구원 화공연구부  
\*승실대학교 화학공학과

### Preparation of Boron Nitride Thin Films by MOCVD

Sang-Yeol Lee\*, Joong Kee Lee, Young-Woo Nam\*, Dalkeun Park  
Div. of Chem. Eng., KIST  
\*Dept. of Chem. Eng., Soong-Sil University

#### 서론

III-V족 compound semiconductor의 하나인 BN(boron nitride)는 가벼운 원소로 구성되어 있으면서 3300°C의 높은 용점과 내화학적으로 우수한 특성을 가지고 있을 뿐만 아니라 높은 resistivity와 thermal conductivity, 높은 hardness를 가지면서 기계적 유효성이 좋기 때문에 현재 실용화되고 있는 B dopant source, 고온로의 부품뿐만 아니라 cutting tool의 coating 재료 및 고온에서 사용하는 반도체 등의 박막으로서의 응용가치가 높은 재료이다[1-3].

천연에는 존재하지 않는 BN의 결정학적 구조는 대개 amorphous BN(a-BN), hexagonal BN(h-BN), 그리고 cubic BN(c-BN)으로 구분된다. BN은 여러 결정 형태의 유사성때문에 탄소와 잘 비교되는데 h-BN은  $sp^2$  hybrid orbital 구조를 갖는 graphite와 기계적 열적 성질이 유사하지만 약 6eV의 band gap energy를 갖는 반도체로 전기적 광학적 성질은 흑연과 현저히 다른데 반해, c-BN은  $sp^3$  hybrid orbital 구조를 갖는 diamond와 비슷한 결정구조를 갖고 diamond 다음으로 높은 경도와 열전도도를 가지며 지극히 높은 약 8eV의 band gap energy를 갖는다[4-5].

지금까지 BN thin film을 얻기 위해  $N_2$  ion beam bombardment시켜 boron evaporation하거나 h-BN target을 이용해 r.f. sputtering하는 등의 physical vapor deposition(PVD)의 방법 혹은 r.f. induction과 hot filament를 이용한 plasma enhanced chemical vapor deposition(PECVD) 방법들에 의해 c-BN thin film의 합성의 예가 보고되어왔다[4-5,9]. 그러나 아직 서로 다른 결정들이 혼재되어 있는 상태의 것이 많고 겨우 수십  $\mu m$  크기의 단결정 만이 얻어지는 수준이다. 더구나 아직까지 thermal CVD에 의한 c-BN thin film이나 단결정 수준의 h-BN의 제조가 어려워 이에 대한 연구가 필요하다.

본 연구에서는 대면적 박막 제조방법으로 주목받고 있는 CVD방법중에서 고도의 막 두께 제어가 가능한 metal organic chemical vapor deposition(MOCVD)방법으로 이들 BN thin film의 증착조건 수립 및 박막 특성을 알아보고자 Triethylboron(TEB)와 ammonia를 원료로 하여 실험을 수행하였다.

#### 실험

MOCVD방법에 의한 BN박막 제조를 위해 boron source로 TEB(Morton Co.),

nitrogen source로 ammonia(순도 99.999%)가 각각 사용되었다. TEB는 m.p.  $-92.9^{\circ}\text{C}$ , b.p.  $95^{\circ}\text{C}$ 로서 상온에서 무색 투명한액체이며 자연성(自燃性)이고 밀도는  $0.6961\text{ g/cm}^3$ 이다.  $0^{\circ}\text{C}$ 에서의 TEB의 vapor pressure는 13.7 torr이다[6]. TEB vapor의 생성과 수송을 위해 hydrogen gas(순도 99.999%)가 bubbling gas로 사용되었고, reactant의 희석비 및 전체 유량을 유지시키기 위해 diluent gas로 argon(순도 99.999%)이 이용되었으며 모든 gas의 유량은 MFC(UNIT, UFC1200)를 통해 조절되었고 이들 gas의 수분 및 oxygen제거를 위해 각각의 trap이 gas bomb와 line 사이에 설치되었다. TEB 공급량은 chiller안에서 유지되는 saturator의 온도에 따른 증기압과 saturator내의 압력 및 bubbling gas의 유량에 의해서 이론적인 계산을 하였고 이는 다시 반응중 감소한 saturator내의 TEB의 무게로부터 결정되었다. 모든 line은 반응전후에 Ar으로 purging시키고, MO source에 안정한 공급을 위해 bypass line을 설치하였다.

Substrate로는 silicon wafer( $10 \times 10 \times 0.53\text{mm}^3$ )가 사용되었고 graphite susceptor에 접촉된 K-type thermocouple로 증착온도를 측정하였고, electric furnace의 온도를 제어하였다. 반응관으로 사용된 quartz tube는 직경 20mm 길이 700mm이며 반응기 내벽에의 증착을 최소화하기 위해 air jacket tube로 enveloping 하였다. 진공 및 배기를 위해 mechanical pump를 사용하였고, 반응관 내부 압력은 exhaust valve controller(MKS, 252A)와 throttling valve(MKS, 253A-20-40-1)에 의해 유지 및 조절 되었으며, 미반응물 및 부산물들은 activated alumina trap을 거쳐 버너에서 연소된 후 scrubbing 시킨 후 대기중으로 배출된다. 본 연구를 위해 제작된 실험 장치의 개략도를 그림 1에 나타내었다.

Substrate는  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ 용액에서 10분간 끓여 표면의 유기물을 제거하고  $\text{HF}/\text{H}_2\text{O}$  용액으로 무기물 및 산화막을 제거한 후 질소로 건조시켜 반응기 내에 장입한다. 진공 배기 상태에서 기판 온도를  $300^{\circ}\text{C}$ 로 10분간 baking시킨후 반응온도까지 온도를 올린다. 증착온도에 도달하면 reactant gas를 공급하되 TEB의 경우 bypass line valve조작을 통해 saturator내의 급격한 압력 변화에 따른 과잉공급을 방지하였다.

공급되는  $\text{NH}_3$ 와 TEB의 molar ratio와 증착온도에 따른 박막 특성을 알아보고 양질의 박막을 얻기위한 조건 수립을 위해 우선적으로 표 1에 나타낸 공정조건에 따른 실험을 수행하였다. 여기서 얻어진 film의 특성을 알아보기위해 SEM(HITACHI, S-4200)으로 증착된 박막의 두께와 표면 morphology를 관찰하였고 FTIR(Shimadzu, 8501)을 통해 화학적 결합상태를, ESCA(SSI, 2803-S)로 막의 조성을, 그리고 XRD(Rigaku, D/MAX-III A)로 결정구조를 알아보았으며 van der Pauw 측정방법을 통해 film의 비저항을 얻었다.

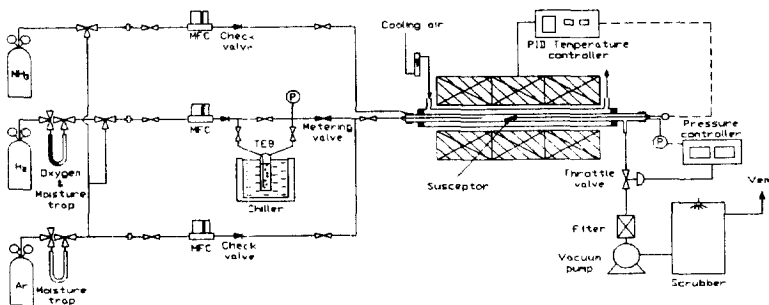


Fig.1 Schematic diagram of MOCVD apparatus

Table 1. Experimental conditions of MOCVD

Deposition temperature	900 ~ 1100 °C
Reactor pressure	740 torr
Flow rate of TEB	0.5 ~ 1.0 ml/min
NH <sub>3</sub>	10 ~ 250 ml/min
Diluent Ar	0 ~ 700 ml/min
H <sub>2</sub>	30 ~ 50 ml/min
Saturator pressure	760 torr
Saturator temperature	-1.25 ~ 20 °C

### 결과 및 고찰

실험을 통해 얻어진 무색 투명한 BN 박막의 IR spectrum을 그림 2에 나타내었다. wavenumber  $790\text{cm}^{-1}$ 에서의 peak는 B-N-B bending mode를 wavenumber  $2300\text{cm}^{-1}$ 에서의 peak는 B-H stretching mode가 존재함을 확인할 수 있다. 증착실험 도중 thermocouple과 reactor tube wall에 생성되는 white powder의 경우 wavenumber  $1400\text{cm}^{-1}$ 에서의 very broad peak는 B-N stretching mode임을 확인할 수 있었다[1-2,4-5,8-15].

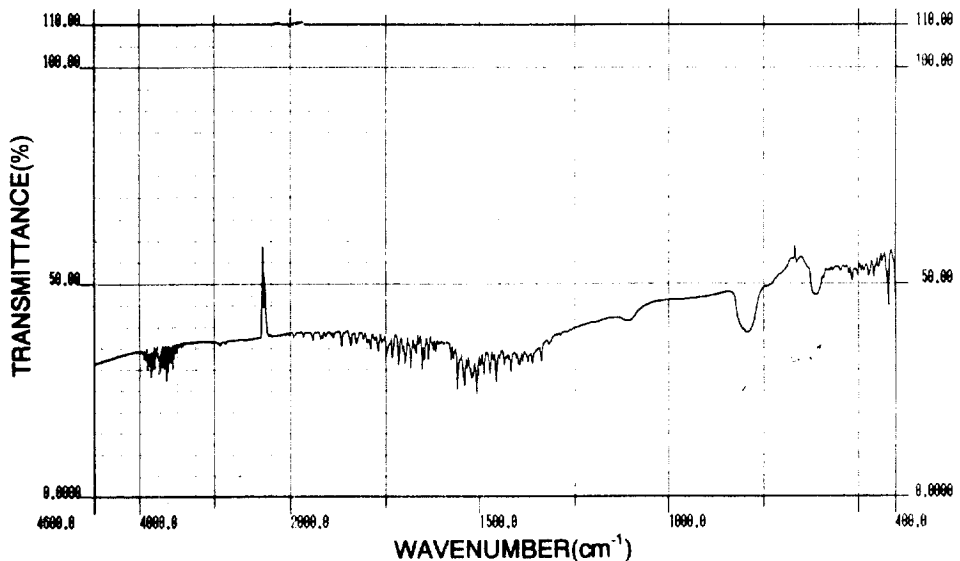


Figure 2. IR spectrum of BN film on silicon deposited at 1000 °C

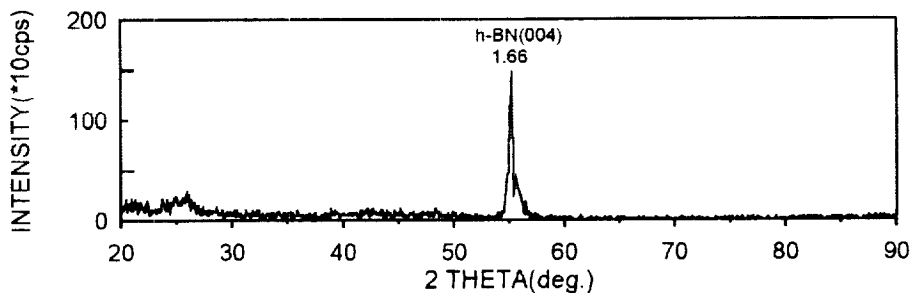


Figure 3. X-ray diffractogram of BN film on silicon deposited at 1000 °C

그림 3의 X-ray diffractogram을 보면  $d=1.66\text{\AA}$ 에서 h-BN (004) plane이 확인되며 그다지 결정성이 좋지 않았다[5]. 같은 전체유량에서 증착 온도와 증착 속도의 관계를 그림 4에 나타내었다. 기판온도  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  이상에서는 증착속도가 증착온도의 증가에 따라 감소하는 것을 볼 수 있는데 이는 homogeneous gas phase nucleation에 따른 결과라고 할 수 있다[8]. 이 관계에서 Arrhenius plot을 통해 얻어진 TEB의 activation energy는  $38.9\text{kcal/mol}$ 로서  $\text{B}_2\text{H}_6\text{-NH}_3$ 계에서의  $35\text{kcal/mol}$ [13],  $\text{BCl}_3\text{-NH}_3$ 계에서의  $35.3\text{kcal/mol}$ [14]보다 크며, 같은 계를 사용한 Nakamura[8]의  $37.4\text{kcal/mol}$ 보다는 조금 높게 나타났다. 현재 본 반응계를 이용한 c-BN과 h-BN의 증착조건 수립 및 제조된 박막특성 분석이 진행중에 있다.

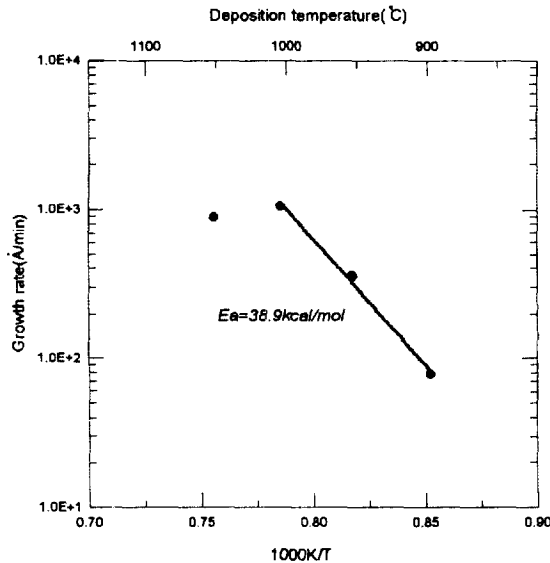


Figure 4. Logarithm of the growth rate as a function of reciprocal deposition temperature

## 참고 문헌

1. Maya, L.: *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**(2), 406(1991).
2. Kouvetakis, J., et al.: *J. Vac. Sci. Technol. A*, **8**(6), 3929(1990).
3. Takahashi, T., et al.: *J. Crystal Growth*, **47**, 245(1979).
4. Albella, J. M., et al.: *Surface and Coatings Technology*, **70**, 163(1995).
5. Rye, Robert R.: *J. Vac. Sci. Technol. A*, **9**(3), 1099(1991).
6. House, J. E.: *Thermochem. Acta*, **71**, 215(1983).
7. Manasevit, H. M., et al.: *J. Electrochem. Soc.*, **136**(10), 3070(1989).
8. Nakamura, K.: *J. Electrochem. Soc.*, **133**(6), 1122(1986).
9. Kester, D. J., et al.: *J. Vac. Sci. Technol. A*, **12**(6), 3075-3076(1994).
10. Lüthje, H., et al.: *Thin Solid Film*, **257**, 40-42(1995).
11. Rand, M., et al.: *J. Electrochem. Soc.*, **115**(4), 424(1968).
12. Murakawa, M., et al.: *J. Mater. Sci. Eng. A*, **140**, 754(1991).
13. Gómez-Aleixandre, C., et al.: *J. Phys. Chem.*, **97**(42), 11044-11046(1993).
14. Patibandla, N., et al.: *J. Electrochem. Soc.*, **139**(12), 3561(1992).
15. Ishihara, R., et al.: *Appl. Phys. Lett.*, **60**(26), 3245(1992).