

III-V 화합물 반도체 InSb의 전기화학적 제조

이정오 · 이종욱 · 이관희[†] · 정원용^{††} · 이종엽^{*}

한국과학기술연구원 재료연구부

*(주)우리정도, 충북 청주시 흥덕구 신봉동 153

(2005년 6월 7일 접수 : 2005년 8월 3일 채택)

Electrochemical Formation of III-V Compound Semiconductor InSb

Jeong Oh Lee, Jong Wook Lee, Kwan Hyi Lee[†], Won Young Jeung^{††}, and Jong Yup Lee^{*}

Materials Science and Technology Division, KIST, Seoul 130-650, Korea

*R&D Division, URi Fine Plating, Chung-buk 361-111, Korea

(Received June 7, 2005 : Accepted August 3, 2005)

초 록

본 연구에서는 구연산 수용액 전해질을 제조하여 전기도금 방식에 의해 III-V족 화합물 반도체 InSb를 전기화학적으로 합성하였다. 본 연구에서 제조된 InSb는 기존문헌에서 보고된 바와 달리 EPMA 분석결과 In과 Sb의 조성비가 52:48로 화학양론을 정확하게 만족시키고 있고, XPS 분석결과 전해질내의 구연산의 농도가 1.2 M, pH가 4일 때 444.1 eV에서 InSb 화합물의 피크를 관찰하였으며 구연산의 농도가 1.2 M보다 낮거나 pH가 4보다 낮을 때는 InSb 화합물과 금속상태의 In이 혼재되어 있는 것을 확인하였다. 또한 XRD를 통하여 InSb(111)의 우선결정방위를 갖는다는 것을 확인하였고, I-V 특성 곡선 측정을 통해 InSb가 고유한 반도체 특성을 보임을 확인하였다.

Abstract : We investigated the electrochemical formation of a stoichiometric III-V compound semiconductor of InSb from an aqueous citric solution. Under an optimized electrochemical condition, not like other research results, the electrodeposited InSb are satisfied exactly with the stoichiometry. Furthermore it retains the inherent characteristics of III-V compound semiconductor, InSb without heat treatment. EPMA, XPS and XRD were employed for confirmation of its composition/stoichiometry, chemical state, and crystallographic orientation, respectively.

Keywords : InSb, III-V Compound Semiconductor, Electrodeposition.

1. 서 론

III-V족 화합물 반도체인 InSb는 상온에서 전자의 이동도 (electron mobility)가 수만 cm/Vs로서 다른 반도체 물질에 비해 월등히 높으며 좁은 밴드 갭 (band gap)과 유효질량이 적은 특성을 지니고 있다. 좁은 밴드 갭 특성을 이용하여 InSb는 적외선 검출과 자기저항 (Magnetoresistance) 센서 등으로 많이 적용되고 있으며, 열전소자 및 홀소자 등으로 다양하게 이용되고 있다.¹⁻⁷⁾ 그리고 이들 분야에서 좋은 성능을 나타내기 위해서는 InSb의 단결정을 요구하지는 않으나 낮은 광학적 흡착과 정확한 화학양론의 화합물이 요구된다.

화합물 반도체 InSb 박막을 제조하는 기존의 방법에는 열 증착법 (Thermal evaporation), 분자선 에피택시법 (MBE: Molecular Beam Epitaxy), 화학기상증착법 (CVD: Chemical Vapor

Deposition) 등이 있다.¹⁻⁷⁾ 이런 방법을 통해 InSb박막을 제조하면 초고진공 분위기에서 수행을 하다보니 고가의 비용은 물론이고, 구현할 수 있는 면적이 제한되며, 열에 의한 상변이가 일어나기 쉽고, 소자 제조 공정에 적용하는데 어려움이 많이 따른다. 전기도금 방식을 통한 화합물 반도체 InSb의 전기화학적 합성은 상온·상압 공정으로서 기존 공정의 문제점을 해결할 수 있으며 저가의 경쟁력 있는 공정을 개발할 수 있는 기반 기술을 제공할 수 있다. 그러나 InSb의 전기화학적 합성은 몇몇 그룹에 의한 시도가 있었을 뿐 정확한 화학양론을 만족하는 InSb의 제조에 대해 아직 보고된 바가 없다. Ortega 등은 Ti 기판을 작업전극으로 사용하여 정전압 전기도금을 실시하여 InSb의 합성을 시도하였으나 화합물 반도체 InSb 뿐만 아니라 In과 Sb가 금속상으로 함께 전착된 상태를 얻었고 InSb의 반도체 특성도 측정하지 못했다.⁸⁾ McChesney 등도 Ortega 등의 결과를 바탕으로 다른 조건을 제어하면서 정전압 도금에 의해 InSb를 제조하였으나 역시 화합물 InSb 뿐만 아니라 금속 In, Sb가 혼재된 형태의 박막이 제조되었고, InSb의 광학적 특성을

[†]Current address : Johns Hopkins University, kwanhyi@jhu.edu

^{††}E-mail: wyjeung@kist.re.kr

일부 측정하여 보고하였다.⁹⁾ 최근에 Fulop 등은 이전에 보고된 결과에 용액 중 In 이온과 Sb 이온의 농도비를 제어하고 최종 형성된 InSb를 열처리하여 제조하였으나 여전히 화학양론을 정확하게 만족시키는 InSb를 합성하지는 못하였다.¹⁰⁾

따라서 본 연구에선 화학양론을 만족하는 III-V 화합물 반도체 InSb를 전기화학적으로 합성하기 위하여 전해질 중의 pH와 구연산의 농도를 제어하였으며¹¹⁾ 이들 전기화학적 변수들의 영향에 따른 화합물의 성분 분석과 결정구조 분석을 통해 전기화학 변수와 화학양론 사이의 상관관계를 살펴보았다. 또한 기존 그룹과는 달리 I-V 특성을 관찰하여 반도체 특성을 고찰하였다.

2. 실험 방법

화합물 반도체 InSb를 제조하기 위하여 3-전극 전기화학 셀을 구성하였다. 작업 전극에는 (100) 실리콘 웨이퍼 위에 Au를 2000 Å 진공증착하여 사용하였으며, 용액 중에 노출된 면적은 1 cm² (1 cm × 1 cm)로 일정하게 조절하였다. 또한 전기도금을 실시하기 전에 아세톤 용액 안에 1시간 동안 초음파 세척을 실시하였다. 보조전극으로는 고순도(99.9%) 흑연판재를 사용하였으며, 기준전극으로는 Ag/AgCl을 사용하였다. 용액의 온도는 30 ± 1°C로 일정하게 유지하였고, pH와 구연산 이온의 농도를 조절함으로써 InSb 박막의 성분비와 화학양론에 미치는 영향을 살펴보았다. InSb 박막을 제조하기 위해 도금액은 0.04 M의 염화안티몬, 0.06 M의 염화인듐과 0.6~1.2 M 구연산을 기본으로 구성하였고 이때 pH는 2-4, 전류밀도는 5 mA/cm² 범위에서 조절하였다. 또한 제조된 InSb 박막은 EPMA (SX-50, CAMECA, 50KeV, 10μA)와 XPS (VG Microtech, England, ESCA 2000, 15 kV)를 통해 화학조성과 화학결합상태를 확인한 후 XRD (Bruker D8 advance, Germany, 25°C) 분석을 실시하였으며, InSb 박막의 반도체로서의 전기적 특성은 자체 제작한 챔버와 홀더에 장착한 후 상온, 아르곤(Ar) 분위기에서 반도체 파라미터 분석기(S/C parameter analyzer E5273A, Agilent, USA, ± 100 mA)를 이용하여 I-V 곡선을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

In과 Sb는 열역학적으로 평형전위 차이가 크고, 속도론적으로 Sb의 도금속도가 In보다 훨씬 빠르기 때문에 화학양론을 만족하는 InSb 화합물을 제조하기 위해서는 평형전위와 도금속도 차이를 줄이기 위한 방법이 모색되어야 한다. 이에 본 연구에서는 구연산을 착화제로 사용하여 In과 Sb의 착화물을 생성시킴으로써 이러한 문제점을 해결하고 InSb 화합물을 제조하고자 하였다. 또한 pH에 민감한 착화제의 특성 상 pH와 착화제의 양을 변화시키면서 InSb 화합물을 제조하여 그 특성을 고찰하였다. 먼저 pH에 따라 어떻게 변하는가를 알아보기 위해 전해질내의 구연산의 농도를 고정시킨 후 pH를 조절해가며 환원 분극곡선을 살펴보았다. Fig. 1은 용액 중의 구연산의 농도를 1.2 M로 고정시킨 후 pH를 변화시킴에 따른 분극곡선 결과이다. Fig. 1에서 알 수 있듯이 pH가 2와 3일 때 측정된 Fig. 1(a)와 1(b)의 결과에서는 본격적인 InSb의 환원반응이 시작되기 전에 -900 mV 근처에서 또 하나의 환원 피크를 관찰할 수 있으며, pH가 낮을수록 그 반응이 많이 일어남을 알 수 있다. 환원 피크의 위치로 보아 금속 상태의 In이 완전히 착화물로 형성되지 못하고 금속상태로 석출되는 반응으로 추정되었다. 이에 비해 Fig. 1(c)

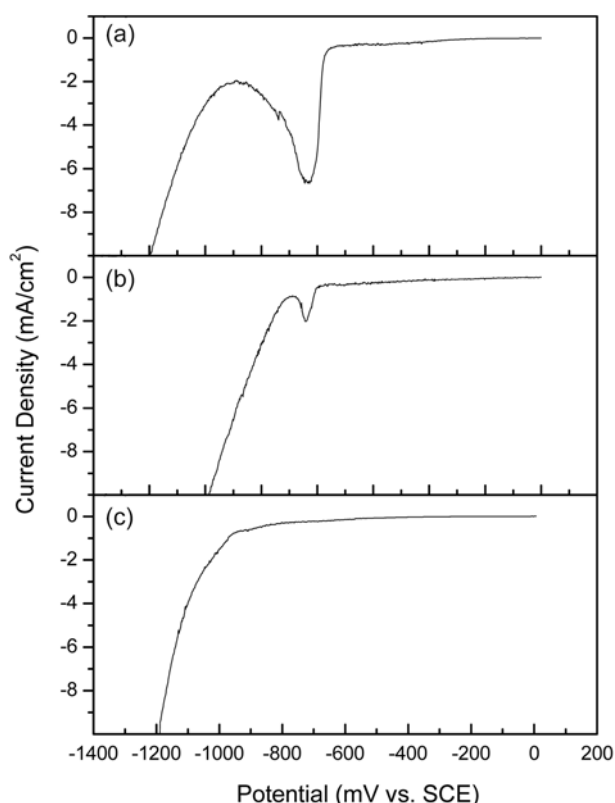


Fig. 1. Polarization curve of InSb as a function of pH(fixed Citric acid 1.2 M) (a)pH 2, (b)pH 3, (c) pH 4.

처럼 pH 4일 때는 초기에 화합물을 형성하지 못한 금속상태의 In의 석출 없이 InSb 화합물의 형성이 원활하게 이루어짐을 관찰하였다. 착화물을 형성하지 못한 금속 상태의 In의 석출이 InSb의 화학양론을 방해하는 요인이라면 착화제 역할을 수행하는 구연산의 양도 영향을 미치리라 예상할 수 있으며, 본 연구에서는 전해질 내의 pH를 4로 고정시킨 후 구연산의 농도를 각각 0.6, 0.9, 1.2 M로 변화시켜며 분극곡선의 변화를 관찰하였고 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 1에서와 마찬가지로 착화제로 사용된 구연산의 농도가 모자랄 때는 Fig. 2(a), (b)와 같이 금속 인듐의 석출이 분극곡선에서 나타나고 있으며, Fig. 2(c)의 1.2 M일 때 InSb 착화합물의 형성이 용이함을 관찰하였다. Fig. 1과 Fig. 2의 분극실험 결과로부터 용액 중의 구연산의 농도가 1.2 M, pH가 4일 때 화학양론을 만족시키는 InSb 화합물의 형성이 가장 원활하게 이루어지고, 용액 중의 구연산의 농도가 1.2 M 이하이거나 pH가 4 이하일 때는 InSb 화합물에 금속상태의 In이 혼재된다는 것을 예상할 수 있으며, 원소의 화학결합 상태를 알 수 있는 XPS 분석을 실시하여 그것을 검증하였다.

Fig. 3은 Fig. 1과 마찬가지로 용액 중의 구연산 농도를 1.2 M로 고정시킨 후 pH의 변화에 따라 분석한 High-resolution XP spectra이다. 443.6과 444.1 eV에서 두개의 피크를 확인할 수 있으며 이는 각각 In 3d_{5/2}와 InSb의 피크이다. pH 2인 용액 중에서 도금된 InSb 박막은 금속상태의 In 3d_{5/2}(443.6 eV)과 화합물 반도체인 InSb(444.1 eV)가 혼재되어 있음을 보여주고 있다. pH가 3인 용액 중에서 도금된 InSb 박막에서는 In 3d_{5/2}이 현저하게 줄어드는 것을 확인하였으나 In 3d_{5/2}과 InSb

가 여전히 혼재되어 있음을 확인할 수 있었고, pH가 4일 때 In 3d_{5/2}이 거의 나타나지 않으며 444.1 eV에서 InSb 피크만을 관찰할 수 있었다. 이러한 결과는 Fig. 1에서 InSb 화합물에 금속 In이 혼재되어 있으며 pH가 적을 수록 혼재되는 양이 많아진다는 결과와 정확하게 일치한다.

Fig. 4는 Fig. 2에서와 같이 용액 중의 pH를 4로 고정시킨 후 구연산의 농도를 각각 0.6, 0.9, 1.2 M로 변화시키면서 분석

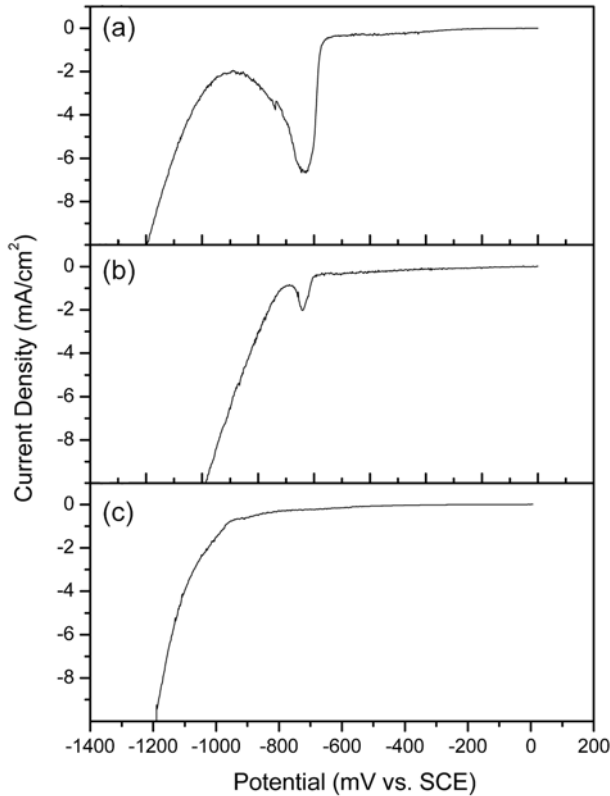


Fig. 2. Polarization curve of InSb as a function of Citric acid Molar concentration(fixed pH 4) (a)Citric acid 0.6 M, (b)Citric acid 0.9 M, (c)Citric acid 1.2 M.

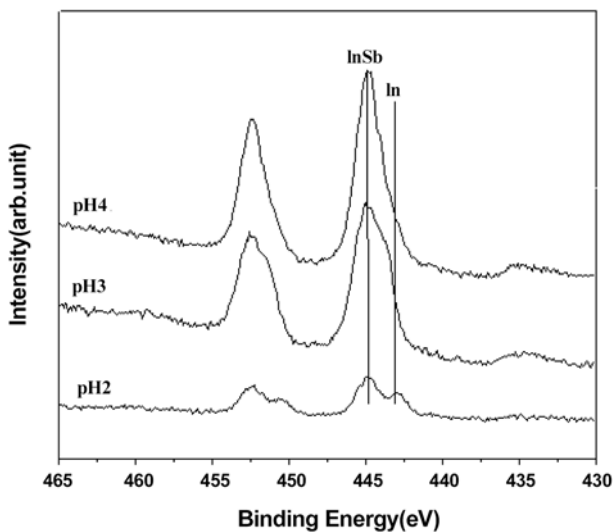


Fig. 3. High-resolution XP spectra of In 3d as a function of pH.

한 High-resolution XP spectra이다. Fig. 3에서와 마찬가지로 443.6과 444.1 eV에서 두개의 피크를 확인할 수 있었으며 이는 각각 In 3d_{5/2}와 InSb의 피크이다. 구연산의 농도가 0.6 M인 용액 중에서 도금된 InSb 박막은 Fig. 4(a)에서 In 3d_{5/2} (443.6 eV)과 InSb(444.1 eV)가 혼재되어 있음을 보여주고 있으며, 구연산의 농도가 0.9 M로 증가되면 Fig. 4(b)와 같이 InSb 박막은 In 3d_{5/2}이 현저하게 줄어들며 여전히 In 3d_{5/2}와 InSb가 혼재되었고, Fig. 4(c)와 같이 구연산의 농도가 1.2 M이 되어야 금속상태의 In 3d_{5/2} 피크가 거의 나타나지 않으며 444.1 eV에서 InSb 피크만을 관찰할 수 있다. 이는 역시 Fig. 2에서 살펴 본 분극곡선의 결과와 일치하고 있으며, 금속 In이 혼재되지 않고 화학양론을 만족하는 InSb 박막을 얻으려면 pH 4에서 구연산의 농도가 1.2 M이어야 함을 의미한다.

InSb 박막의 결정구조를 알아보기 위해 XRD 분석을 하였다. Fig. 5는 구연산의 농도를 1.2 M로 고정된 후 pH가 각각 2, 3, 4일 때 측정된 XRD 분석결과이다. pH가 2, 3일 때는 Fig. 1의

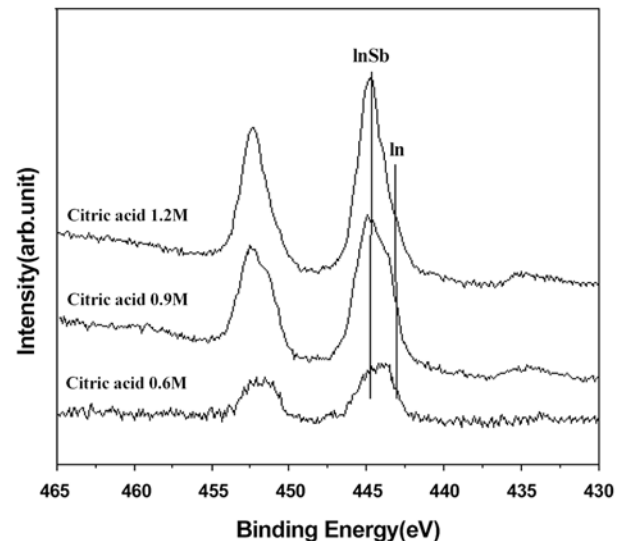


Fig. 4. High-resolution XP spectra of In 3d as a function of Citric acid Molar concentration.

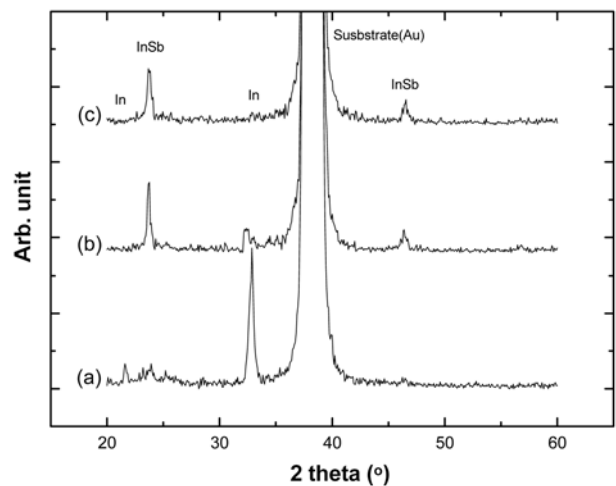


Fig. 5. XRD spectrum of electrodeposited InSb.

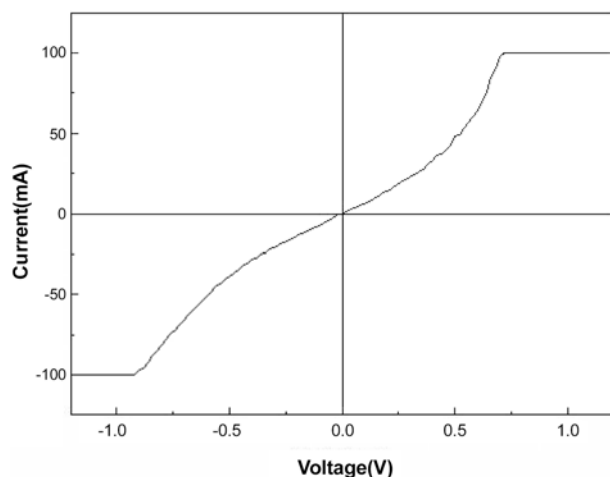


Fig. 6. I-V characteristic curve of the InSb.

분극곡선과 Fig. 3의 XPS 결과와 동일하게 금속상태의 In과 화합물 InSb가 혼재되어 있는 것을 확인하였고, pH 4일 때는 Fig. 5(c)에서처럼 금속 In의 석출 없이 정확하게 화학양론을 만족하는 InSb를 얻을 수 있으며, 이때 InSb 박막은 [111] 방향으로 우선결정방위를 갖는 다결정 박막임을 관찰하였다. 또한 EPMA를 통해서 조성분석을 실시하였을 때 In과 Sb의 조성비가 각각 52 대 48로서 화학양론을 만족하고 있음을 확인하였다.

InSb의 전기화학적 합성을 시도한 기존의 연구에서는 InSb의 I-V 특성을 관찰하지 못했다. 그러나 반도체의 전기적 특성과 그 종류(n형, p형)까지 확인할 수 있는 I-V 특성은 반도체의 가장 중요한 물성 중의 하나이며 확인되어야 한다. Fig. 6에는 InSb의 I-V 곡선을 나타내었다. 자체 제작한 챔버와 홀더를 이용하여 상온에서 “4-probe 반도체 파라미터 분석기”를 이용하여 측정하였다. InSb 박막은 반도체 특성을 지니고 있어 유연한 곡선 형태로 측정되나 InSb가 밴드 갭이 적고, 상온에서 전자이동도가 매우 큰 재료로서 금속에 유사하게 거동하는 반금속(semi-metal) 형태의 반도체이기 때문에 Fig. 6에서와 같이 일 반적인 n형 반도체처럼 역방향으로 전류가 거의 0에 가깝게 포화되는 현상이나 역방향 전류회복 현상이 분명하게 관찰되고 있지는 않는다.

4. 결 론

본 연구에서는 수용액 중의 구연산의 농도와 pH를 조절하여 전기도금 방식에 의해 III-V족 화합물 반도체 InSb를 전기화학적으로 합성하였다. 본 연구에서 제조된 InSb는 기존문헌에서 보고된 바와 달리 화학양론을 정확하게 만족시키고 있으며, 분극곡선과 XPS, XRD를 통해 확인할 수 있었다. 또한 높은 전

자이동도와 좁은 밴드갭을 갖는 InSb의 반금속(semi-metal)적인 특성으로 인해 금속과 기존의 n-형 반도체와의 중간 특성에 해당하는 I-V 특성곡선에서 관찰하였다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부 나노바이오-신기술융합(NT-IT)사업(나노 정보소재 합성기술 개발)의 연구비 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. T. Miyazaki, M. Kunugi, Y. Kitamura, and S. Adachi, “Epitaxial growth of InSb films by r.f. magnetron sputtering”, *Thin Solid Films*, **287**, 51 (1996).
2. M. C. Debnath, T. Zhang, C. Roberts, L. F. Cohen, and R. A. Stradling, “High-mobility InSb films on GaAs (001) substrate grown by the two-step growth process”, *J. Cryst. Growth*, **267**, 17 (2004).
3. T. Nakamura, M. Katagiri, Y. Aratono, I. Kanno, S. Hishiki, O. Sugiura, and Y. Murase, “Cryogenic neutron detector by InSb semiconductor detector with high-density helium-3 gas converter”, *Nucl. Instrum. Meth. A*, **520**, 76 (2004).
4. O. A. Mironov, M. Myronov, S. Durov, O. Drachenko, and J. Leotin, “Microminiature Hall probes based on n-InSb(Sn)/i-GaAs heterostructure for pulsed magnetic field applications”, *Physica B*, **346-347**, 548 (2004).
5. A. Okamoto, H. Geka, I. Shibasaki, and K. Yoshida, “Transport properties of InSb and InAs thin films on GaAs substrates”, *J. Cryst. Growth*, **278**, 604 (2005).
6. T. Zhang, M. Debnath, S. K. Clowes, W. R. Branford, A. Bennett, C. Roberts, L. F. Cohen, and R. A. Stradling, “InSb epilayers on GaAs(100) for spintronic and magneto-resistive sensor applications”, *Physica E*, **20**, 216 (2004).
7. V. Senthilkumar, M. Thamilselvan, K. PremNazeer, S. K. Narayandass, D. Mangalaraj, B. Karunakaran, K. Kim, and J. Yi, “Characterization of p-type In-Sb thin films prepared by vacuum evaporation”, *Vacuum*, in press.
8. J. Ortega and H. Herrero, “Preparation of InX(X=P, As, Sb) Thin Films by Electrochemical Methods”, *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 3388 (1989).
9. J. McChesney, J. Haigh, I. M. Dharmadasa, and D. J. Mowthorpe, “Electrochemical growth of GaSb and InSb for applications in infra-red detector and optical communication systems”, *Opt. Mater.*, **6**, 63 (1996).
10. T. Fulop, C. Bekele, U. Landau, J. Angus, and K. Kash, “Electrodeposition of polycrystalline InSb from aqueous electrolytes”, *Thin Solid Films*, **449**, 1 (2004).
11. 이관희, 정원용, 이종엽, “전기도금에 의한 화학양론을 만족하는 III-V족 화합물 반도체 InSb의 제조방법”, 대한민국 발명특허, 2004-0083711.