

변형된 SSD법에 의한 InP결정 성장

논문
8-3-7

InP Crystal Growth by Modified SSD Method

송복식*, 정성훈*, 문동찬*, 김선태**

(Bok Sik SONG, Sung Hoon CHUNG, Dong Chan MOON, Seon Tai KIM)

ABSTRACT

The InP crystals have been grown by modified synthesis solute diffusion (SSD) method and its properties have been investigated. The crystals have been grown by lowering the crucible quartz for growth in the furnace and crystal growth rate is 1.8mm/day. The lattice constant a_0 of the grown crystals is 5.867 Å. Etch pits density along growth direction of crystal changes from $3.0 \times 10^3 \text{ cm}^{-2}$ of first freeze part to $6.7 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$ of last freeze part and the radial direction of wafer shows nearly uniform distribution. The resistivity and the carrier concentration of the grown crystals are $1.43 \times 10^{-1} \Omega\text{-cm}$, $7.7 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ at room temperature, respectively. In the photoluminescence at 10K, the radiation transitions are observed by the near band edge recombination, a pair recombination due to Si donor - Zn acceptor and its phonon replica in the InP. The activation energy by Zn diffusion in undoped n-InP crystals is 1.22eV.

Key Words(중요어) : InP Crystal (InP결정), Etch Pits Density (에치피트 밀도), Photoluminescence (광루미네선스), Activation Energy(활성화 에너지), Diffusion(확산)

1. 서론

III - V족 화합물 반도체인 InP는 1.2 μm ~ 1.3 μm 의 파장영역에서 동작하는 GaInAsP 이중이종접합 레이저의 기판 재료로 매우 중요한 재료로 각광받고 있다. 이러한 소자를 제작하기 위해서는 고순도의 InP결정을 성장시키는 것이 매우 중요하다. InP는 용점(1067 °C)에서 분해압 (27.5 bar)이 높아 양질의 단결정 성장이 곤란하다. 통상적으로 InP는 LEC법으로 성장시키나 성장시 B_2O_3 와 InP사이에서 발생하는 기포와 열적 마찰에 의하여 쌍정과 같은 결함이 발생한다¹⁾. $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 이하의 불순물 농도를 갖는 고순도의 InP결정 성장은 SSD법에 의하여 용융점보다 낮은 온도에서 성장시키거나 수평브리지만 법에 의하여 P의 증기압을 낮추어 성장하였다. 고순도의 결정은 주로 성

장용 석영관 용기의 Si과 In-P용액 그리고 P와의 반응을 감소시킴으로써 Si의 오염을 줄일 수 있는 것으로 보고되고 있다.²⁾ Marshall 과 Gillessen은³⁾ GaP단결정 성장에 이용된 바 있는 합성용질확산 (synthesis solute diffusion : SSD)법으로 InP의 용융점보다 200~300°C 낮은 온도에서 양질의 InP 단결정을 성장하였다. 또한 Moravec등은⁴⁾ 온도 구배 조절을 위해 열스크린법을 사용하여 SSD법을 개선하여 InP단결정을 성장시켰으며, Kubota와 Sugii는⁵⁾ 성장률 제어가 가능한 합성용질확산 (GRC-SSD)법으로 InP단결정을 10mm/day의 속도로 성장시켰다.

본 논문에서는 기존의 SSD법으로 결정성장시, 성장이 진행됨에 따라 온도의 불균형으로 인하여 발생하는 결점을 보완하기 위하여 결정이 성장되는 액상과 고상의 계면을 일정한 온도로 유지시켜, 열적 스트레스에 의한 결함을 줄이기 위한 방법으로 기존의 SSD법을 변형하여 내경 18mm의 InP 결정을 성장시켰다. 또한, 이에 관련된 특성을 조사하기 위하여 X선 회절, 에치피트밀도 분포, 홀-효과, 광루미네선스 및 InP 결정 내에서 Zn의 확산에 필

* : 광운대학교 전자재료공학과

** : 대전산업대학 재료공학과

접수일자 : 1995년 1월 8일

심사완료 : 1995년 3월 10일

요한 활성화 에너지를 조사하였다.

2. 실험

그림 1은 변형된 SSD법으로 InP결정을 성장시키기 위한 전기로의 온도구배와 그 주변장치 및 전기로 내에 설치된 결정성장용 석영관 내부에서 In과 P의 위치를 함께 보인것이다. 전기로는 2단 구조로서 고온부는 내경 54 mm의 실리콘니트를, 저온부는 1.2 mm의 칸탈산을 발열체로 사용하여 제작하였으며, 고온부와 저온부는 각각 Pt - PtRh(13%) 열전대와 C-A(Chromel-Alumel) 열전대를 비례온도 조절기에 연결하여 특정 온도에서 $\pm 0.5^\circ\text{C}$ 의 편차범위로 조절하였다. 용융된 In이 담긴 내경 18mm인 석영관 도가니의 끝부분 온도와 온도구배는 각각 920°C , $17^\circ\text{C}/\text{cm}$ 로 유지시켰고, 저온부인 P의 온도는 증기압이 약 1기압이 되는 425°C 로 유지하였다. 성장용 석영관에 분리하여 넣고, 결정성장용 전기로에 설치하여 정지상태에서 결정 성장속도와 같은 속도인 $1.8\text{mm}/\text{day}$ 로 결정성장용 석영관을 하강시키면서 100~300시간 동안 결정을 성장하였다.

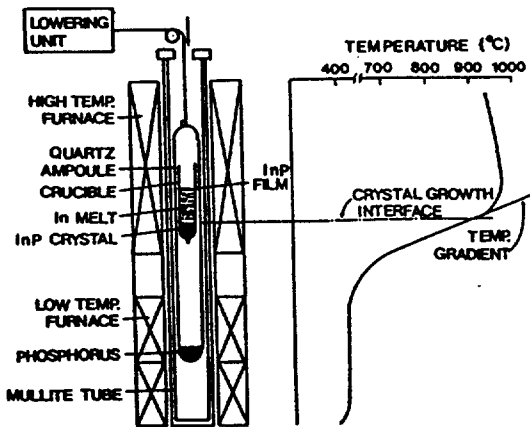


그림 1. 변형된 SSD법에 의한 결정성장용 전기로 및 온도구배.

Fig. 1. Schematic diagram of the equipment for InP crystal growth by modified synthesis solute diffusion(SSD) method and temperature profile in the furnace.

결정 성장에 사용된 내경 27mm인 석영관과 석영도가니는 왕수에 24시간 담근 후 $\text{HF}:\text{H}_2\text{O}=1:10$ 용액으로 10분간 에칭하고, 이온정제수로 세척하고 건조시켰다. 1:1 물 비로 평량된 In과 P를 그림 1

과 같이 분리하여 놓고 10^{-5} Torr의 진공도로 배기한 후 봉입하여 전기로에 설치하였다. 한편, 전기로 내에서 InP결정 성장용 석영관을 하강시키기 위하여 감속비가 200:1인 감속기어 3개를 직렬로 연결하여 제작하였으며, 직류모터에 인가하는 전압을 변화시키면서 하강 속도를 조절하였다.

InP결정의 격자상수를 조사하기 위하여, 성장된 결정의 일부를 떼어내어 고온 분말을 만든 후 X선 회절장치 (Rigaku Geiger - Flex:Cuk α)를 사용하여 X선 회절도를 기록하였다. 격자상수 a_0 의 값을 정확하게 결정하기 위하여 회절각 θ 의 여러값에 대한 a_0 를 구하고, 그 결과를 $\theta=90^\circ$ 에 접근시키는 방법을 사용하였다. 변형된 SSD법으로 성장된 결정의 에치 피트밀도 분포를 조사하기 위하여 벽면에 평탄하게 다이아몬드 절단기로 0.6 mm두께의 웨이퍼를 만들고, 연마천에서 입경이 $0.05 \mu\text{m}$ 인 Al_2O_3 분말을 뿌리며 연마하여 거울면을 만들었다. 연마된 웨이퍼를 삼염화에틸렌, 아세톤, 메탄올, 이온 정제수 순으로 초음파 세척하고 1%Br-메탄올 용액으로 상온에서 60초간 에칭하여 표면 손상을 제거한 후, 20mlHCl : 10mlHNO₃ : 0.25mlBr용액에⁶⁾ 강한 적외선을 조사하여 90초 동안 부식하여 증류수로 세척하였다. 부식된 웨이퍼를 금속 현미경을 사용하여 동경방향 및 결정성장 방향의 에치 피트밀도 분포를 조사하였다.

실온에서 van der Pauw법으로 홀-효과를⁷⁾ 측정하기 위하여 크기가 $3.5 \times 3.5 \times 0.45 \text{mm}^3$ 인 시료의 네모서리에 Au-Ge(12%)을 직경 0.5 mm의 크기로 진공 증착하고, 알곤 분위기에서 200°C 의 온도로 2분간 처리한 후, 직경 0.025 mm의 알루미늄선으로 부착하여 측정하였다.

InP의 광루미네선스를 측정하기 위하여, 두께가 $200 \mu\text{m}$ 인 시료를 온도 변화영역이 10K에서 300K까지인 저온장치(Air Product, CAS-202B)의 cold finger에 부착한 후, 2W의 알곤 이온 레이저로 여기시키기 광루미네선스를 조사하였다.

또한 Zn의 확산 성질을 조사하기 위하여 크기가 $5 \times 5 \times 0.3 \text{mm}^3$ 인 시료를 1.5 mg의 Zn, 1.6mg의 P와 함께 내경이 6mm인 석영관에 넣은 후, 10^{-5} Torr로 진공 배기하고 내부용적이 약 1cm^3 되게 봉입하였다. Zn의 확산 온도는 550°C 부터 700°C 까지 변화시켰고, 확산시간은 4시간으로 고정시켰다. Zn의 확산깊이 측정을 위하여 30° 각도 연마기를 사용하여 $8\text{gK}_3\text{Fe}(\text{CN})_6 + 12\text{gKOH} + 100\text{mlH}_2\text{O}$ 용액에⁸⁾ 넣고 강한 백색광을 1분간 조사하여 착색한 후 금속 현미경을 사용하여 확산 깊이를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰.

변형된 SSD법으로 성장된 InP결정은 도가니의 형태를 그대로 유지하였으며, 성장된 결정의 대부분은 단결정이었다. 결정의 윗부분의 중심은 가장 자리보다 약 1mm 높은 볼록한 형태의 다결정립이 존재하였고, 이러한 윗부분의 수 mm는 결정성장이 종료된 후 냉각과정에 응고된 관계로 나타난 것으로 사료된다. 성장용 석영관을 6~1.8mm/day의 속도로 하강시킴에 따라서 하강속도에 따른 최적의 결정성장 속도를 구하였다. 이때 결정성장용 석영관이 정지상태에서의 성장속도와 비슷한 1.8mm/day의 속도로 하강시킬 때 양질의 결정을 얻을 수 있었다. 표 1은 성장용 석영관의 하강 속도에 따른 성장 결과를 나타내었다.

표 1. 결정성장용 석영관 하강 속도에 따른 결정의 상태.

Table.1. The feature of grown crystals with down speed of ampoules in the furnace.

하강 속도 (mm/day)	결과
6.0	결정성장이 안됨
4.0	Tip부분에서 약간 성장
3.0	약간 성장되나 결정질이 나쁨
2.5	Tip 부분에서 좋은 결정이 얻어짐
1.8	양질의 결정을 얻을 수 있음

변형된 SSD법으로 성장된 InP결정의 X선 회절도를 그림 2에 나타냈으며, 2θ 의 값에서 Zincblende형 밀러지수인 (111), (220), (200), (311), (222), (400)등의 회절 피크가 나타났고, 피크들의 상대강도와 d값들은 JCPDS카드에 주어진 값들과 비교하여 성장된 결정이 양호한 석아연광 구조임을 확인하였다. 이 회절로부터 최소 자승법과 외삽법으로 구한 격자상수 a_0 는 $5.867 \pm 0.003 \text{ \AA}$ 으로서 성장된 결정은 양호한 InP 화합물임을 알 수 있었다.

그림 3은 성장된 결정의 성장축 방향에 대하여 에치피트밀도를 기존의⁹⁾ SSD법과 비교하여 나타내었으며, 그림 4는 동경방향에 대한 에치피트밀도를 나타내었다. 기존의 SSD법을 변형시켰을때, 결정 성장축 방향으로 결정 성장속도와 비슷한 속도로 성장용 석영관을 하강시킴으로서 결정이 성장되는 고상/액상 계면이 항상 같은 온도로 유지되므로 결정성장 초기부분의 에치 피트밀도를 그대

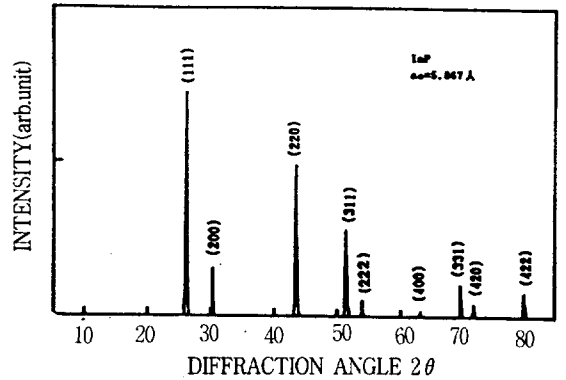


그림 2. InP결정의 X-선 회절 패턴.

Fig. 2. X-ray diffraction pattern of InP crystal.

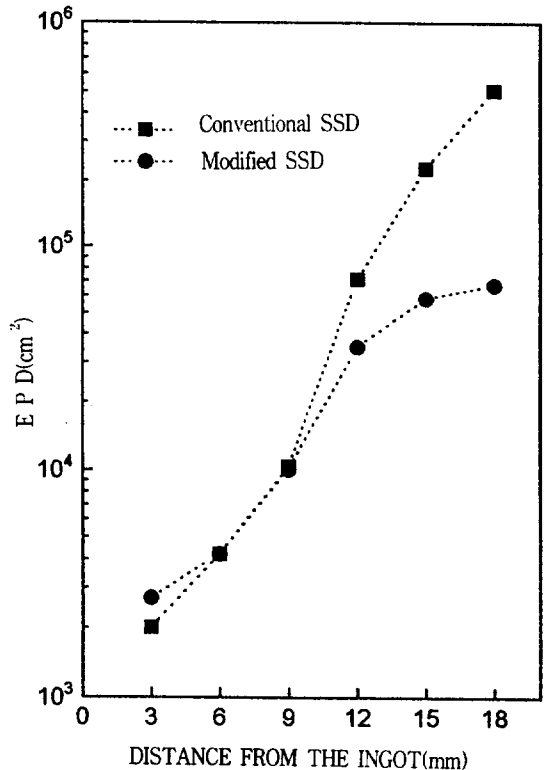


그림 3. 결정성장방향에 따른 에치피트 밀도.

Fig. 3. Etch pits density variation on the crystal growth direction.

로 유지함을 알 수 있다. 그러나 동경방향의 에치 피트밀도 분포는 열적 스트레스에 의하여 큰 변화가 없음을 보여주고 있다. 낮은 캐리어 농도를 가지며 양질의 결정을 얻기 위해서는 동경방향의 열 방사 편차를 작게 하기 위하여 결정성장용 석영관을

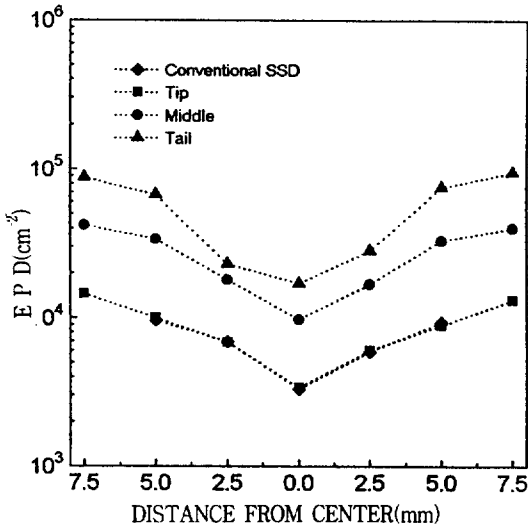
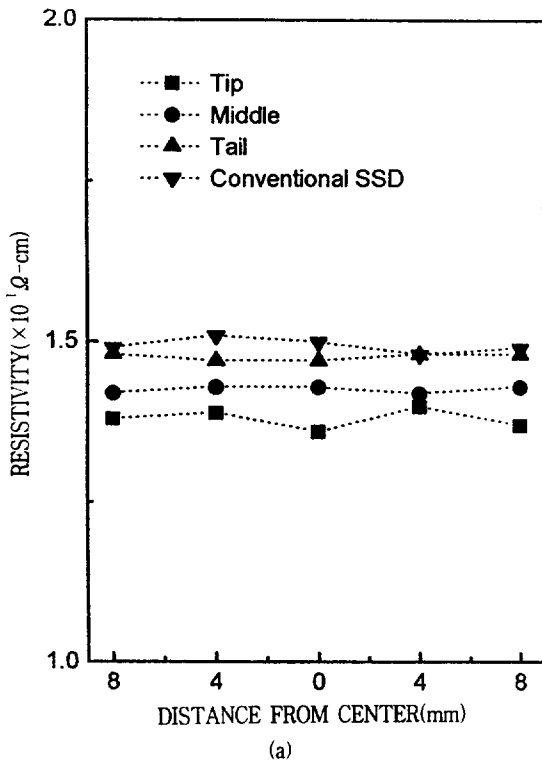


그림 4. 동경방향에 따른 에치피트 밀도.

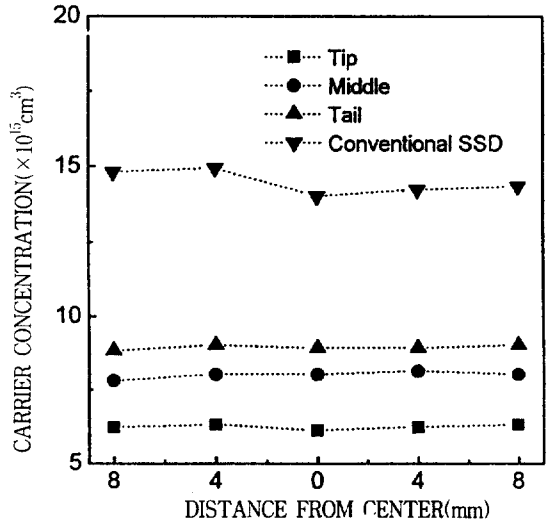
Fig. 4. Etch pits density as a function of radial direction.

일정한 속도로 회전시킴으로써, 동경방향의 에치피트 밀도 편차를 줄일 수 있을 것으로 여겨진다.

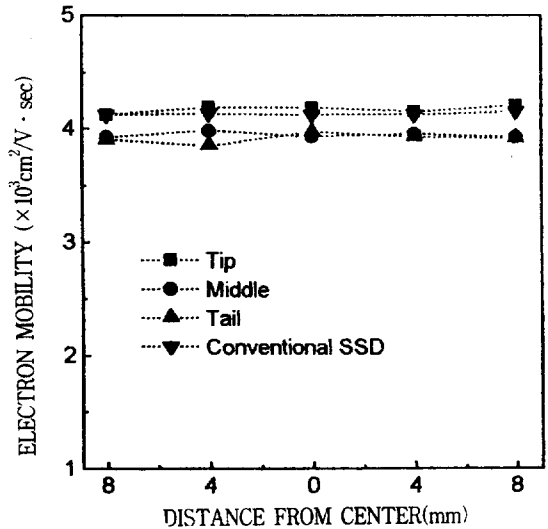
Van der Pauw법으로 실온에서 홀-효과를 측정 한 결과, SSD법을 편영시키어 성장한 InP결정의 전기 전도성은 모두 n형이었다. 상온에서의 비



(a)



(b)



(c)

그림 5. 동경방향에 따른 (a)비저항 (b)캐리어 농도 분포

Fig. 5. Resistivity(a), carrier concentration(b), electron mobility(c) distribution as a function of radial direction

저항, 이동도 및 캐리어 농도는 결정이 성장되기 시작되는 tip부분에서 $1.38 \times 10^{-1} \Omega\text{-cm}$, $4.2 \times 10^3 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$, $6.25 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 로부터 성장이 종료되는 마지막 tail부분에서는 $1.48 \times 10^{-1} \Omega\text{-cm}$, $3.9 \times 10^3 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$, $8.80 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 으로 변화하였다. 그림 5의 (a), (b)와 (c)는 상온에서 측정 한 비저항과 캐리어 농도 분포 및 이동도를 웨이퍼 동

경방향에 대하여 나타냈으며, 전체적으로 전기적 특성은 결정성장 방향에 따라 변화가 거의 없이 균일함을 알 수 있었다. 이러한 결과는 Kubota 와 Sugii가⁵⁾ 보고한 결과와 잘 일치한다.

그림 6은 10K의 온도에서 불순물을 첨가하지 않은 InP에 대하여 측정된 광루미네선스 스펙트럼을 나타냈다. 그림 6의 (a)는 기존의 SSD법으로 성장시킨 InP 결정의 tip부분이고 그림 6의 (b)와 (c)는 변형된 SSD법으로 성장한 결정의 tip부분과 tail 부분에 대한 광루미네선스 스펙트럼을 나타내었다. 그림 6의 (a), (b), (c)모두 1.414, 1.377, 1.340eV에서 나타났으며, 1.414eV에서의 방출은 에너지밴드 갭 부근에서 일어나는 천이(near band gap transition)로서 전도대의 전자 또는 얇은 도너 준위에 구속된 전자와 가전자대에 있는 자유

정공 사이의 재결합이다.¹⁰⁾ 이 피크보다 37.7meV 아래에 위치한 주 피크는 결정성장을 석영관으로부터 오염된 Si이 형성한 얇은 준위에 구속된 전자와 InP내에서 잔여 불순물로서 자주 나타나는 Zn가 형성한 억셉터 준위에 구속된 정공사이의 도너-억셉터 쌍 재결합이다. 주 피크 바로 아래에 위치한 피크는 근원은 알려져 있지 않으나 주피크의 LO포는 복제(replica)로 알려지고 있다. tip부분의 반치전폭이 tail 부분이 약간 적은 것으로 보아 tip부분의 결정질이 tail 부분보다 더 양질임을 알 수 있다.

그림 7은 InP에 대한 Zn 확산계수의 온도의존성을 나타낸 것으로서, Zn 확산계수는 온도가 증가함에 따라 지수함수적으로 증가하였으며 불순물 Zn가 불순물 확산에 필요한 활성화 에너지는 1.22eV로 기존의 SSD법으로 성장시킨 불순물이 첨가되지 않은 InP와 잘 비교된다.

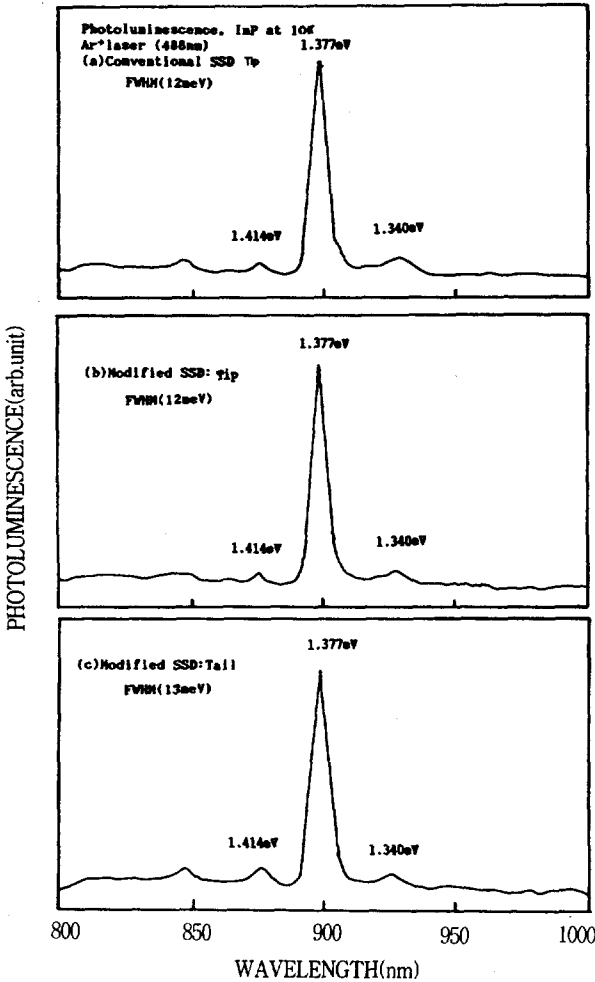


그림 6. InP의 광루미네선스 스펙트럼.(10K)
Fig. 6. Photoluminescence spectra of InP at 10K.

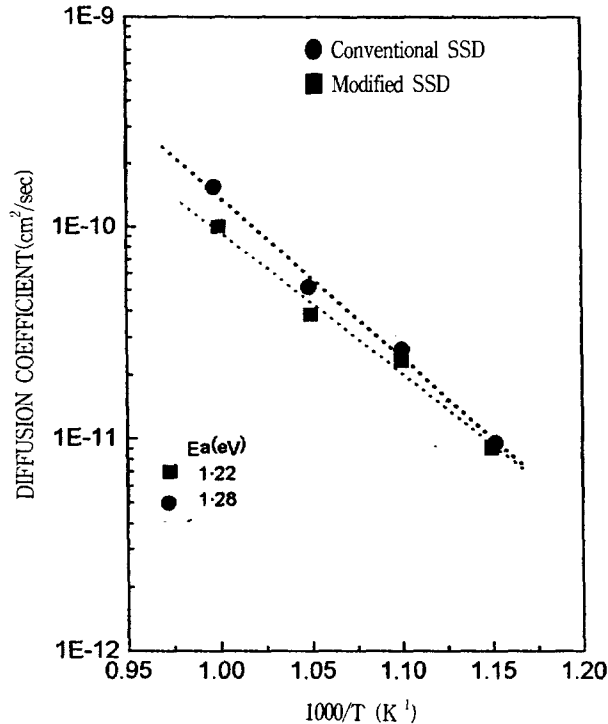


그림 7. InP내에서 Zn 확산계수의 온도의존성.
Fig. 7. Temperature dependence of the diffusion coefficient for Zn in InP.

4. 결 론

InP단결정을 기존의 SSD법을 변형하여 성장하

고, XRD, 에치피트밀도 분포, 전기적 성질 및 광학적 성질을 조사하였다. 지름이 18mm인 결정의 성장속도는 1.8mm/day에서 최적의 결정이 얻었다. 격자상수 a_0 는 5.867Å이었다. 에치피트밀도는 결정성장 축 방향으로 $3.2 \times 10^3 \text{ cm}^{-2}$ 에서 $6.7 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$ 까지 변화였고, 동경방향으로는 거의 균일한 분포를 보였다. 불순물이 첨가되지 않은 InP결정은 실온에서 n형이었고 비저항과 캐리어 농도는 실온에서 $1.43 \times 10^{-1} \Omega\text{-cm}$, $7.7 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 이었다. 10K의 온도에서 측정된 광루미네선스 스펙트럼은 에너지 밴드갭 부근에서 구속된 여기자에 의한 천이와 얇은 준위의 Si 도너와 Zn 억셉터 준위 사이의 복사 재결합 및 이에 대한 포논 복제가 나타났다. 불순물이 첨가되지 않은 n-InP결정 내에서 Zn의 확산결과, 활성화 에너지는 1.22eV 이었다.

※ 본 연구는 1992년도 전북대 반도체 물성연구소 지원에 의해 수행되었음.

참 고 문 헌

1. S.Tohno and A.Katsui, "X-ray Topographic Study of Twinning in InP Crystals Grown by The Liquid Encapsulated Czochralski Technique". J.Cryst.Growth., Vol 74, pp.362-374 (1986).
2. E.Kubota, A.Katsui and Y.Ohmoni, "Growth Temperature and Phosphorus Vapor Dependencies of Si Incorporation into InP Crystals in the Solution Growth Processes"., J.Cryst. Growth., Vol 82.PP737-746(1987)
3. K.Gillessen, A.J.Marshell, "Growth of InP Crystals by Synthesis, Solute Diffusion Method"., J.Cryst.Growth., vol.44, pp.651-652 (1977)
4. F.Moravec, J.Novotny., "Improved SSD Growth of InP Single Crystals"., J.Cryst. Growth, vol.52, p.679-683 (1981)
5. E.Kubota and K.Sugii, "Growth of InP Single Crystals by Growth Rate Controlled Synthesis, Solute Diffusion Technique"., J.Cryst.Growth., vol.68, p.639-643 (1984)
6. K.Akita, T.Kusunoki, S.Komiya and T. Kotani, "Observation of Etch Pits Produced in InP by New Etchants"., J.Cryst.Growth., vol.46, pp.783-787 (1979)
7. L.J.van der Pauw., " A Method of Measuring Specific Resistivity and Hall Effect of Discs of Arbitrary Shape"., Philips Reaserch Report., vol.13, p.1-8 (1959)
8. A.Hooper, B.Tuck and A.J.Baker., "Diffusion of Zinc in Indium Phosphide at 700°C"., Solid-State Electronics., Vol.17, pp. 531-538 (1974)
9. 송 복식, 문 동찬, 김 선태 "Sulfur가 첨가된 InP 결정성장과 특성" 응용물리., Vol.5, pp.579-585 (1992)
10. M.Bugajski and W.Lewandowski., "Concentration-dependent absorption and photoluminescence of n-type InP"., J.Appl. Phys. Vol.57,pp.521-530 (1985)
11. B.M. Basol and V.K.Kapur, Appl. Phys. Lett., 54, 1918 (1989)
12. S.P. Grindle and C.W. Smith, Appl. Phys. Lett., 35, 24 (1979)
13. S.J. Kim and H.B. Im, Thin Solid Film, 214,194 (1992)
14. ASTM diffraction data: "Preparation and Properties of Selenized CuInSe2 Thin Films" Card No.23-209
15. F.J. Pern, A. Mason, J. Dolan, and R. Noufi, "Proc. of the Polycrystalline Thin Film Program Meeting", p145 (1989)