

전자재료의 특성분석

기술해설 2

The Characterization of Electronic Materials

박인식
(In-Shik Park)

Key Words(중요용어) : Hall effect, EPE, ECV, XRD, PL.

전자재료라 총칭하는 재료의 종류는 셀 수 없을 정도로 많다. 대표적인 전자재료로는 반도체 재료를 들 수 있으며 다음으로는 전기광학 소자의 재료로 쓰이는 여러가지 광학용 단결정, 그리고 저항이나 축전지 등의 제조에 사용되는 여러가지 재료들도 이에 포함된다. 이러한 전자재료의 특성을 평가하는 방법도 여러가지 있겠으나 여기에서는 그 범위를 임의로 반도체레이저의 제조에 사용되는 화합물반도체에 국한시켜 각 공정별로 어떠한 평가방법이 사용되는지, 그리고 각각의 특성평가 방법에 대하여 간략하게 알아 보기로 한다.

1. Wafer 검사

반도체레이저의 제작에는 일반적으로 GaAs 또는 InP 등의 화합물반도체 wafer가 기관으로 사용된다. 이러한 기관에서 가장 중요한 특성은 carrier 농도, carrier 이동도 그리고 dislocation 등 결함의 밀도이다. Carrier 농도나 이동도 등은 Hall effect를 이용하여 주로 측정하며 dislocation 밀도는 화학 에칭을 이용하여 측정하게 된다.

1.1. Hall Effect 측정

그림 1에 Hall effect 측정을 위한 개요를 보겠다.¹⁾ Z축 방향으로 자장이 걸려있는 측정 시편의 x축 방향으로 전류 I가 흐르고 있으면 charge carrier에 y축 방향으로 Lorentz 힘이 작용하게 되어 carrier들이 쏠리게 되며 이로 인해 내부 전기장 E_H 가 형성된다. 평형상태에서는 이러한 전기장과 Lorentz 힘이 균형을 이루게 되며 따라서

$$e(v \times B) = eE_H$$

의 관계가 성립하며 그림 1의 경우는

$$\frac{V_H}{b} = EH_y = B_z v_x = B_z R_H j_x$$

와 같이 나타낼 수 있다. 여기에서 j_x 는 전류밀도이며 R_H 는 Hall 계수이다. 한 종류의 carrier만이 존재할 경우라면

$j_x = v_x e$ 와 같이 나타나며 이때 $R_H = 1/ne$, 그리고

$$n = \frac{B_z j_x}{E_{Hy}}$$

참여하는 경우라면

$$R_H = \frac{(p - b^2 n)}{(p + bn)^2}$$

전자와 정공의 이동도 비이다. 그러나 실제의 경우는 van der Pauw²⁾에 의해 제안된 방법에 의하여 Hall effect를 측정하게 된다. Van der Pauw는 conformal transformation 방법을 사용하여 일정 두께 δ 를 갖는 임의의 모양의 시편에 대하여 비저항 ρ 가 다음과 같이 표시됨을 보였다.

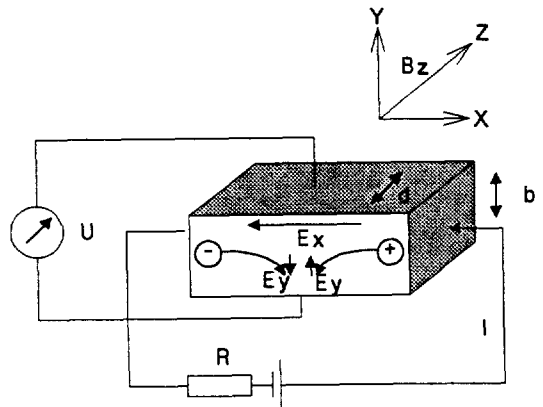


그림 1. Hall effect 측정 원리

Fig. 1. Hall effect measurement principle.

$$\rho = \frac{\pi\delta}{1n^2} \frac{R_{12,34} + R_{23,41}}{2} f$$

여기서 δ 는 시편의 두께, $R_{12,34}$ 는 전압을 접점 3→4로, 전류를 접점 1→2로 흘렸을 때 얻어지는 시편의 저항값, $R_{23,41}$ 은 전압을 접점 4→1로, 전류를 접점 2→3로 흘렸을 때 얻어지는 시편의 저항값이다. f 값은 위의 저항값의 비에 의존하는 인수로 그림 2에 보인 바와 같다. 일반적으로 원형 또는

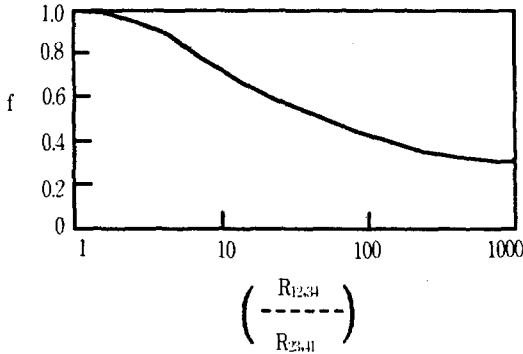


그림 2. f v.s. $R_{12,34}/R_{23,41}$ 의 그래프
Fig. 2. The graph of f v.s. $R_{12,34}/R_{23,41}$

사각형의 시편을 사용할 경우 f 값은 1이다. Hall effect 측정은 자기장 B 를 시편에 수직 방향으로 적용하면 같은 방법으로 측정할 수 있으며 Hall 계수는 R_H 는

$$R_H = \frac{\delta\Delta R_{24,13}}{B}$$

가 되며 이때 $\Delta R_{24,13}$ 는 자기

장에 의한 저항값의 차이이다. 따라서 carrier농도 n 은

$$n = \frac{B}{\delta\Delta R_{24,13}e}$$

가 되고 Hall 이동도는

$$\mu = \frac{1}{en\rho} = \frac{2(1n^2)}{\pi B} \frac{\Delta R_{24,31}}{R_{12,34} + R_{23,41}} \frac{1}{f}$$

와 같이

된다.

그러나 비저항값만을 측정하고자할 때에는 간단히 four-point probe 방법을 사용할 수 있다. 그림 3에 이와 같은 방법을 나타내었다. 바깥 쪽의 2개의 probe는 전류가 흐르며 가운데 2개의 probe는 impedance가 높은 값을 갖는 전압 센서이다. Probe간의 간격이 d 라고 할때 아주 두께가 얇은 시편 ($\delta \ll d$)이라면

$$\rho = \frac{1}{\sigma} = \frac{V}{I} \frac{\pi d}{1n^2}$$

로 되며 여기서 V 는 가운데

Probe에서 측정된 전압, I 는 흘려준 전류값이다. 두꺼운 시편 ($\delta \gg d$)의 경우는

$$\rho = 2\pi d \frac{V}{I}$$

로 나타난다.

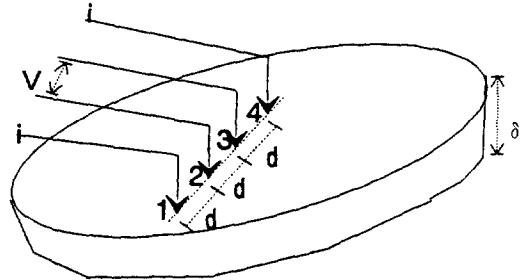


그림 3. Four point probe 측정장치
Fig. 3. Measurement set up for four point probe.

1.2. Dislocation 밀도 측정

반도체레이저의 제작에 사용되는 기판으로서의 wafer는 결함이 아주 적을 것이 요구되며 그 중에서도 가장 중요한 결함은 dislocation이다. Wafer에 dislocation이 존재할 경우 carrier의 nonradiative 재결합이 증가하여 발광효율이 떨어질 뿐 아니라 장시간 사용시 dislocation의 성장 등에 의하여 COD(Catastrophic Optical Damage) 등에 의해 레이저의 수명이 영향을 받게된다. 따라서 반도체 레이저의 제작에 사용되는 wafer의 경우 dislocation 밀도가 cm^2 당 약 500 이하인 것을 사용하게 된다. 이러한 dislocation의 밀도는 EPD(Etch Pit

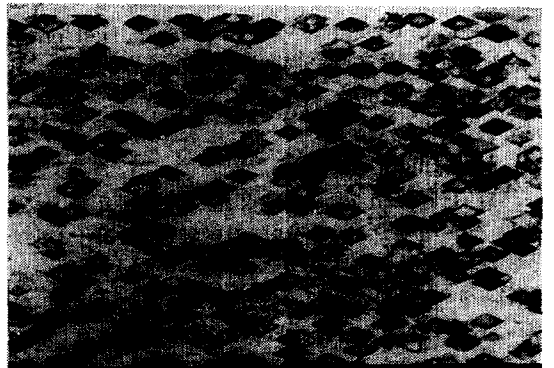


그림 4. KOH로 etching한 GaAs wafer의 (100)면
Fig. 4. (100) Plane of GaAs etched by KOH.

Density)로 표시한다. EPD의 측정은 반도체 wafer의 화학 etching시 dislocation이 있는 곳은 국부 응력에 의하여 일정한 패턴으로 선택적으로 etching이 됨을 이용하는 방법이다. Wafer 제조사 들

이 wafer의 규격으로 제시하는 EPD의 경우 GaAs wafer의 (100)면을 용융시킨 KOH로 선택적 etching하여 생성된 육각형 모양의 etch pit의 밀도를 나타낸 값이다. 그림 4에 이와 같이 etching된 GaAs 표면의 etch pit을 보였다.

2. Epitaxial Wafer의 특성 측정

Wafer의 특성을 파악한 후 본격적인 반도체레이저의 제작은 epi 성장으로 부터 시작된다. Epi 성장은 반도체레이저의 특성을 결정짓는 가장 중요한 공정이며 따라서 성장된 epi wafer의 여러가지 특성을 측정하는 것은 필수 불가결하다. 이 단계에서는 주로 epi 층의 두께 및 각 층의 carrier 농도를 측정하는 ECV, 기판과 epi 층간의 격자 정합도 및 결정의 완전성을 측정하는 XRD, 그리고 레이저의 발진 파장 및 결합 등을 측정하는 PL등의 방법이 사용되며 기타 원하지 않는 불순물의 농도 측정에는 SIMS나 AEM 등의 방법도 사용된다.

2.1. ECV(Electrochemical Capacitance-Voltage profiler)의 원리 및 측정

반도체 디바이스의 작동에 큰 영향을 미치는 전기적 성질을 측정하는 데 있어서 깊이에 따른 전하농도를 구하는 방법은 spreading resistance, differential Hall, C-V 및 ECV(Electrochemical Capacitance-Voltage) 등의 방법이 있다. 이 중에서도 ECV법은 반도체와 전해액 계면이 Shottky diode로 작동하여 C-V 측정이 가능하고 electrochemical etching에 의해 C-V법이 가지고 있는 depth profiling의 한계를 극복할 수 있어 가장 널리 사용되고 있는 방법이다.

반도체가 전해질과 접촉해 있으면 전하교환과 dissolution 과정에 의해 계면에 Shottky junction이 형성된다. 따라서 n-, p-형 반도체에 그림 5와 같이 역전압을 걸어주어 C-V 측정을 하여 전하농도를 구할 수 있다. 반도체의 etching은 그림 6과 같이 정공에 의해 일어난다. p-형 반도체의 경우 정공이 풍부해 반도체/전해질 계면에 forward bias를 걸어주면 etching이 가능해진다. n-형 반도체의 경우 정공을 형성시키기 위하여 반도체/전해질 계면에 빛을 조사함으로써 전자가 가전대에서 전도대로 천이하면서 가전대에 정공이 형성된다. 여기에 reverse bias를 걸어 주어 etching을 할 수 있다.

따라서 C-V 측정원리를 이용하여 반도체의 전하농도를 측정하고 etching원리로 반도체를 etch-

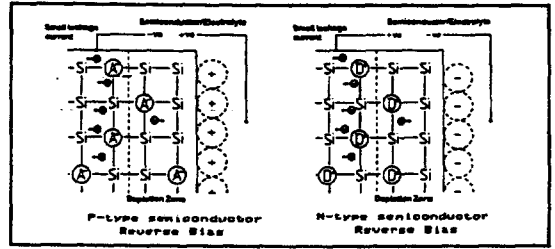


그림 5. N-형 및 P-형 반도체의 depletion region
Fig. 5. Depletion region of N- & P-type Semiconductor.

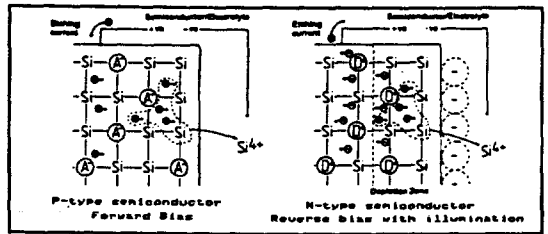


그림 6. N-형 및 P-형 반도체의 etching.
Fig. 6. Etching mechanism of N- & P-type Semiconductor.

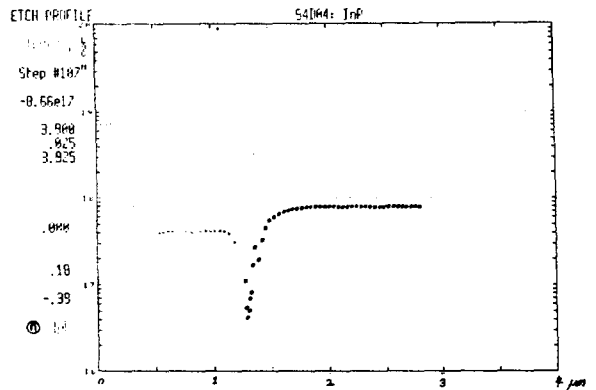


그림 7. ECV법에 의한 p-n 접합 반도체의 depth profile data.

Fig. 7. Depth profile data of p-n junction measured by ECV.

ing하는 것이 가능하므로 이 두가지 원리로 측정과 etching을 교대로 반복하면 반도체 박막의 깊이에 따른 전하농도 분포를 구할 수 있다. 그림 7은 ECV 측정 데이터의 한 예로 깊이에 따른 p-n 접합 반도체의 전하농도 분포를 보여주고 있다.

2.2. XRD(X-Ray Diffraction) 측정

단결정을 이루고 있는 wafer위에 epi층을 성장시키면 wafer와 epi 층간에 격자간 부정합이 생기는 경우가 많다. 이러한 결정성을 확인하는 방법으로 X선 회절 현상이 주로 이용된다. 그림 8과 같이 결정면에 파장 λ 인 단색 X선이 θ 의 각도를 갖고 입사될 경우를 생각해 보자. 입사된 비임은 원자에 의하여 모든 방향으로 산란된다. 그러나 산란된 비임간의 경로차가 파장의 정수배와 같은 경우는 위상이 같아지므로 건설적으로 간섭하여 서로 그 강도를 크게 한다. 이러한 조건을 만족하는 관계를 Bragg의 법칙이라 하며 회절이 일어나기 위한 조건을 나타낸다. 즉,

$n\lambda = 2d \sin\theta$ 의 식을 만족하는 특정 방향으로만 회절 비임이 형성되게 된다. 여기서 n 은 반사 차수라 하며 $\sin\theta$ 가 1을 넘지 않는 범위에 해당하는 모든 정수, λ 는 입사 비임의 파장, d 는 결정면 간 거리, 그리고 θ 는 입사각이다. 실험의 경우 회절 비임은 결정면과 θ 의 각도를 이루지만 투과 비임과의 각은 2θ 가 되며 이것을 회절각이라 하여 실험적으로 측정하게 된다.³⁾ X선의 소스로는 주로 1.54Å의 파장을 갖는 CuK α 선을 사용한다.

그러나 격자정합도나 결정의 완전성 등의 측정 시에는 선폭증가 등에 의하여 정밀 측정이 어려워질 수 있으므로 파장분산 등을 제거하고 해상도를 증가시키기 위해 Double Crystal Diffractometry 방법⁴⁾이 일반적으로 사용된다. 이 방법은 X선 소스를 우선 완전한 단결정면에 의해 회절시켜 가능한 단색에 가까운 비임을 얻은 후 이 비임을 측정하고자 하는 시편에 입사시켜 회절을 시키는 방법이다. 단결정으로는 GaAs 또는 InP등의 (400)면이 많이 사용된다. Double crystal을 이용한 측정 방법을 그림 9에 보였다. 이와같이 측정하여 얻어진 반사강도 대 θ 의 그래프를 rocking curve라 하며 peak의 선폭으로 부터는 결정의 완전성을, 그리고 θ 의 차이로 부터는 격자 부정합도를 계산할 수 있다. InP wafer의 (100)면의 반치폭(FWHM)은 9.8 arcsec 정도이다. 또한 Bragg 각도로 부터 격자 부정합도를 구하는 방법은

$$\frac{\Delta a_e}{a_e} = \frac{a_e - a_s}{a_s} = \frac{\Delta \theta}{\tan \theta_B}$$

여기서 a_e 는 epi층의 격자정수, a_s 는 기판의 격자정수, θ_B 는 a_s 에 해당하는 Bragg각도이며 $\Delta\theta$ 는 Bragg peak간의 각도 차이이다. 이외에도 X선을 이용한 측정 방법에는 결정 방위의 측정을 위한 back-reflection Laue 방법, 그리고 회절된 X선을 이용하여 결정의 이미지를 볼 수 있는 X-ray topography

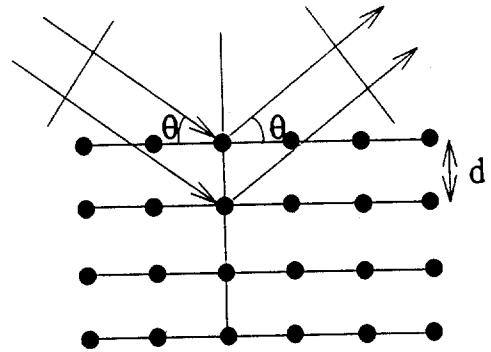


그림 8. 결정면에 의한 X선의 회절
Fig. 8. Diffraction of X-ray by crystal planes.

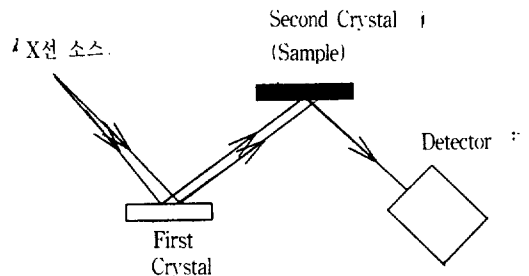


그림 9. Double Crystal을 이용한 X선 측정 장치
Fig. 9. X-ray measurement set by using double crystal.

방법등이 있다.

2.3. PL(Potoluminescence) 측정

Photoluminescence(PL)는 system이 photon을 흡수하여 높은 에너지 준위로 올라간 후 spontaneously decay하여 photon을 내어놓고 낮은 에너지 준위로 전이할 때 일어난다. 에너지를 보존하기 위해서 방출되는 photon은 흡수하는 photon보다 큰 에너지를 가질 수 없는데 Photoluminescence는 III-V 반도체 물질의 기본적인 재결합 과정을 이해하거나 그 반도체 물질을 특징지우는데 가장 널리 쓰이는 방법이다.

그 자세한 과정은 다음과 같다. 반도체가 photon을 흡수하여 전자-정공 쌍이 그들의 평형 이상으로 생성되면 전자는 전도대의 제일 낮은 준위로 가고 정공의 경우에는 가전대의 가장 높은 준위로 가게 된다. 이 과도한 carrier 밀도는 다음과 같은 방법에 의해서 재결합하여 줄게 된다(그림 10). 우선 전도대의 전자와 가전대의 정공이 band-to-band 재결합하는 방법(B-B)이 있다. 또한 재결합은 불순물에 의해서도 일어날 수 있는데 donor나

acceptor는 photon에 의해 여기된 전자와 정공에 대해 큰 capture cross-section을 가지고 있다. 이

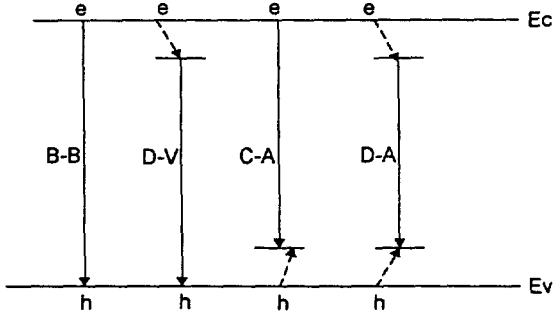


그림 10. 전자-정공의 여러가지 결합 경로
Fig. 10. Recombination paths for electrons-holes.

불순물에 잡힌 전자가 가전대에 있는 자유 정공과 재결합하면 donor-to valence(D-V) 재결합이 일어난다. 그리고 두개의 bound particle이 결합하는 donor-to-acceptor(D-A) 재결합도 있다. 그림 11에는 direct bandgap과 indirect bandgap에서의 재결합을 나타내고 있다. 운동량은 photon 흡수 때와 마찬가지로 재결합될 때도 보존되어야 한다. 직접 전이에서는 photon이 아주 작은 운동량을 가지고 있으므로 $k_e = k_h$ 이다. 반면 간접 전이에서는 운동량을 보존하기 위해 photon을 필요로 하고 $k_e = k_h \pm q$ 이다. 여기서 q는 photon의 wavevector이다. 그러므로 직접 전이보다 간접 전이가 일어나기 힘들다.

PL은 GaAs와 InP를 기본으로 하는 광전자 구조의 특성 관찰에 사용될 수 있다. PL을 측정하기 위해서 필요한 것은 다음과 같다. 전자를 energy bandgap이상으로 여기시키기 위해 반도체의 bandgap보다 큰 energy의 광원이 필요하고, detector, spectrometer를 이용하여 PL peak를 관찰한다. 그림 12는 PL 측정을 위한 실험 장치의 예이다. 여기 광원으로 클립톤 이온레이저를 이용하고 있으며 시료의 에너지 band보다 더 큰 photon에너지를 가지고 있는 광을 사용해야 한다. 여기광에 비해서 현저하게 약한 PL을 저잡음으로 측정하기 위해서는 여기 광원에 양질의 간섭 필터를 부가시켜 여기광에 포함된 자연 방출광을 최소로 감소시키지 않으면 안된다. 이것을 이용하여 발광의 2차원 상을 얻을 수 있다.

반도체레이저는 일정한 전류로 장시간 동안 구동시키면 시간과 함께 광출력이 감소하여 결국 발진을 정지한다. 이것은 결정의 결함과 밀접한 관계

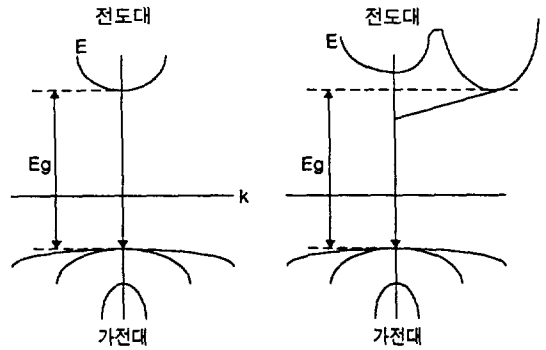


그림 11. direct bandgap과 indirect bandgap에서의 전자-정공 재결합
Fig. 11 Recombination of electron-hole in direct & indirect bandgap structures.

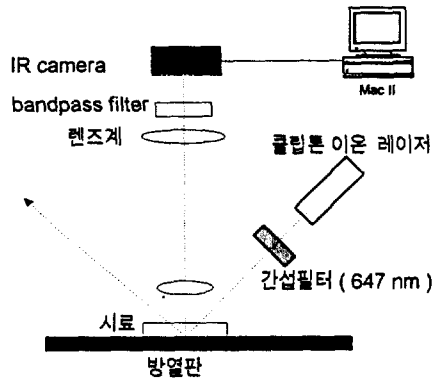


그림 12. PL 측정을 위한 실험장치
Fig. 12. Measurement set up for PL.

가 있다. PL은 결정 결함을 시료를 파괴하지 않고 관찰하는데도 이용된다. 광 pumping은 전기적 pumping에 필요한 공정을 하지 않아도 되기 때문에 레이저의 여러 가지 특성들을 관찰하는데 빠른 결과를 준다. 그림 13은 AlGaAs에 있어 광pumping과 전기 pumping의 관계를 나타내고 있다.

또한 PL을 이용하여 반도체레이저를 만드는데 사용되는 반도체 물질의 bandgap을 알아낼 수 있다. 그림 14에 이 PL측정 data로부터 얻어낸 상온에서 InP와 lattice-matched된 $In_{1-x}Ga_xAs_yP_{1-y}$ 의 direct band gap이 나와 있다.

이상과 같이 반도체레이저의 제조 공정에서 가장 일반적으로 진행되는 단계별의 특성 평가 방법에 대하여 간단히 살펴 보았다. 이외에도 epi층의 성장 후 그 구조나 결함 등을 확인하기 위한 SEM, 반도체재료 내부에 깊은 에너지 준위를 갖는 결함을 파악할 수 있는 DLTS(Deep Level Transient Spectroscopy) 및 내부에 포함된 불순

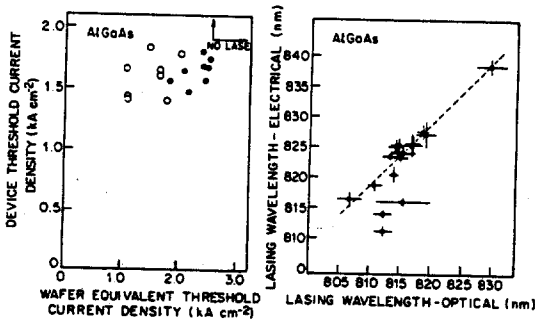


그림 13. AlGaAs에서 전기 pumping와 광 pumping의 관계

Fig. 13. Relation between electric & optical pumping in AlGaAs.

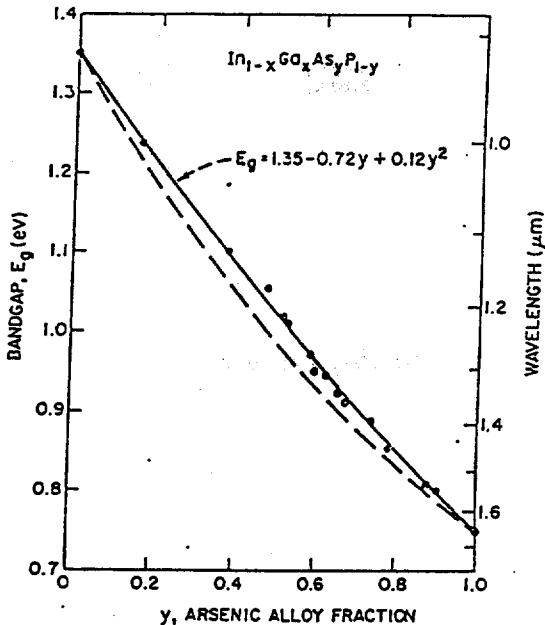


그림 14. PL 측정 data로부터 얻어낸 상온에서 InP와 lattice-matched된 In_{1-x}Ga_xAs_yP_{1-y}의 direct bandgap.(굵은 선은 data point를 fitting한 것이고, 점선은 구성물질로부터 계산된 값).

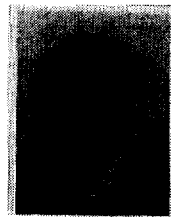
Fig. 14. Direct bandgap energy of In_{1-x}Ga_xAs_yP_{1-y} lattice-matched to InP as measured by room-temperature PL(solid line represents measured points, and dotted line represents the calculated value).

물의 성분이나 양을 찾아낼 수 있는 AES(Auger Electron Spectroscopy), SIMS(Secondary Ion Mass Spectrometry), XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy)등 여러가지의 평가 방법이 있으며 이러한 방법들을 적절히 조화시켜 원하는 최종 device의 성능을 얻도록 노력해야할 것이다.

참고 문헌

1. C. Kittel, "Introduction to Solid State Physics", 5th ed.(1976) John Wiley & Sons, Inc.
2. L.J. van der Pauw, Phillips Res. Reports, 13(1958) 1.
3. B.D. Cullity, "Elements of X-Ray Diffraction", 3rd ed.(1967) Addison-Wesley.
4. V. Swaminathan & A.T. Macrander, "Materials Aspects of GaAs and InP Based Structures", 1st ed.(1991) Prentice-Hall.

저자소개



박인식

1981년 서울대 공대 금속공학과 졸업.
1983년 서울대 공대 대학원 금속공학과 졸업(석사). 1988년 UC Berkeley Ph. D. Materials Science. 현재 LG전선 광 소자연구실 책임연구원.

☐ 1995년도 11월호의 기술해설 제목과 저자는 다음과 같으니 많은 참조 바랍니다.

題 目	著 者	所 屬
최근Sm ₂ Fe ₁₇ N _x 자성재료의 연구 동향	町田 憲一 足立 吟也	日本大阪大學
환경 GaS센서 개발	정일형, 박진호 김진사, 이수길 이준웅	광운대학교