

MOCVD 법으로 성장시킨 InGaAs 내에서 Zinc의 확산특성

양승열 · 시상기* · 김성준* · 박인식** · 유지범

성균관대학교 재료공학과

*서울대학교 전자공학과

**LG전선 연구소 광소자 연구실

Zinc Diffusion in InGaAs grown by MOCVD

Seung-Yeul Yang, Sang-Kee Si*, Sung-Joon Kim*, In-Shik Park** and Ji-Beom Yoo

Department of Materials Engineering, Sungkyunkwan University, Suwon, Korea

*Department of Electronic Engineering, Seoul National University, Seoul, Korea

**Fiber Optics and Comm. Research Lab, LG cable, Anyang, Korea

초 록 InP 기판위에 InP와 격자정합된 undoped-InGaAs에서 zinc의 확산 특성을 Electrochemical Capacitance-Voltage 법(polaron)과 Secondary Ion Mass Spectrometry(SIMS)로 조사하였다. Metallorganic Chemical Vapor Deposition (MOCVD)를 이용하여 undoped-InGaAs 층을 성장시켰으며 확산방법으로는 Zn_3P_2 확산원 박막과 Rapid Thermal Annealing (RTA)를 이용하였다. $450\sim550^\circ C$ 온도범위에서 30~300초 동안 확산을 수행한 결과 zinc의 확산계수는 $D=D_0 \exp(-\Delta E/kT)$ 의 특성을 만족하였으며, D_0 와 ΔE 는 각각 $1.3 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 와 2.3eV였다. 얻어진 확산계수는 다른 확산방법을 이용한 값들에 비해 매우 큰 값인데, 이것은 RTA 처리시 빠른 온도 증가에 의한 확산원 박막, 보호막, 그리고 InGaAs 에피층이 가지는 열팽창계수의 차이로인한 응력의 효과에 의한 것으로 생각되며, 이를 sealed-ampoule 법을 사용한 경우의 확산특성과 비교를 통하여 확인할 수 있었다.

Abstract Zinc diffusion in undoped-InGaAs lattice-matched to InP has been studied by Electrochemical Capacitance-Voltage measurement(polaron) and Secondary Ion Mass Spectrometry(SIMS). Undoped-InGaAs layer was grown by Metallorganic Chemical Vapor Deposition(MOCVD), and Zn_3P_2 thin film was used as Zinc source. The annealing was carried out with Rapid Thermal Annealing(RTA). Diffusion coefficient follows the Arrhenius equation expressed as $D=D_0 \exp(-\Delta E/kT)$, and D_0 and ΔE was found to be $1.3 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ and 2.3eV, respectively, at the range of $450\sim550^\circ C$. Obtained diffusion coefficient of Zinc in InGaAs was very large compared to the already reported values. This fast diffusiton may result from the RTA-induced thermal stress due to the difference in thermal expansion coefficients between encapsulants and InGaAs layer. This effect was confirmed by comparison of diffusion coefficient of RTA method to that of a sealed-ampoule method.

1. 서 론

InP 위에 성장된 InGaAs는 매우 큰 값의 전자이동도와 포화속도(saturation velocity)를 가지며, 고품질 InGaAs/InP 이종접합구조로의 성장이 가능하고, 광통신용 광신호 ($\lambda=1.55\mu\text{m}$)의 흡수가 가능하기 때문에 광통신용 수광소자에 널리 사용되어지고 있는 재료이다. 특히 최근에는 격자정합된 InGaAs/InAl-

As 이종접합구조와 InGaAs/InAlAs super-lattices구조에 대한 응용분야가 증가함에 따라, 이를 물질특성에 대한 연구가 많이 진행되고 있다. 응용분야의 한 예로서 avalanche photodiode 제작시 증폭층으로 InGaAs/InAlAs 초격자 구조를 사용할 경우 그 성능을 향상시킬 수 있다고 보고되고 있다^[1,2].

반도체 소자제작에 있어 정확하고 재현성있는 도핑은 소자의 성능에 결정적인 영향을 미

치는데 InP계 화합물 반도체를 이용한 발광소자와 수광소자 제작시 요구되는 pn 접합을 형성시, 광범위하게 사용되는 방법이 Zn의 확산에 의한 도핑법을 이용한 것이다. InGaAs에서 Zn는 높은 solubility를 가지고, III족 sublattice site로 들어가 shallow acceptor(Zn^-)로 작용하며, 매우 큰 diffusiton coefficient를 가진다는 특징이 있다. InGaAs 내에서 Zn의 확산에 대한 연구는 GaAs나 InP에서 Zn의 확산에 대한 연구에 바탕을 두고 이루어져 왔으나, 확산계수 값이 GaAs의 경우 보다 10~100배 이상 큰 값을 가지며, 확산 profile 역시 다른 특성을 보인다고 알려져 있다³⁾. 지금까지 보고되어 온 GaAs나 InP내 Zn의 확산에 대한 연구결과에 의하면 이들 물질에서 확산 profile은 확산시간, 온도변화에 따라 변화하며 Zn의 확산계수를 결정하는 상태는 (+1)가 양성의 극성을 가지는 침입형(interstitial) Zn (Zn^{+})이며, 확산 profile은 어떤 한점(변곡점)을 중심으로 다른 기울기를 가진다는 공통점을 가진다. 그러나, 표면농도(즉 Zn의 InP 혹은 GaAs에 대한 solubility의 차이), 전기적으로 활성화되는 정도, 그리고, profile 선단의 기울기 등에서는 서로 차이점을 보인다고 보고되고 있다^{4~8)}. 이런 현상은 물질내 Zn가 기본적인 substitutional-interstitial model 외에 상이한 확산기구를 통해 확산해 가기 때문이며, 특히 InP의 경우 Zn가 phosphorus의 vacancy와 결합한 형태가 확산의 특성에 큰 영향을 주기 때문이라고 알려져 있다^{9, 10)}. 그러나, InGaAs 내 확산 특성에 관한 연구는 아직까지 많이 이루어지지 않고 있다. 일반적으로 동일한 물질내 확산의 경우에 있어서도 확산에 사용한 물질의 성장방법과 확산방법 등에 의해서도 확산특성이 크게 달라진다고 보고된다. InGaAs에서 Zn의 확산시 확산원 박막을 사용할 경우 sealed-ampoule 법의 문제점인 시편 크기의 제약을 해결할 수 있어 대량생산에 유리하다는 유용성을 가지나, 이러한 방법을 사용하는 경우 확산물질(Zn)의 빠른 거동을 정확히 제어할 수 있는 확산현상의 기초 연구가 미진한 상태이다.

본 연구에서는 n^+ -InP 기판 위에 저압(76Torr)MOCVD로 성장시킨 격자정합된 undoped-InGaAs 내에서 Zn의 확산 특성을 Zn_3

P_2 확산원 박막과 RTA를 이용한 확산방법으로 확산온도와 시간을 변화시키면서 그 결과를 비교 검토하여, InGaAs에서 Zn의 확산 특성에 관하여 연구하였으며 지금까지 일반적으로 사용되어 온 sealed-ampoule 법과 비교를 통하여 확산방법에 따른 확산 특성을 비교 분석하였다.

2. 실험 방법

n^+ -InP 기판 위에 저압 (76Torr)MOCVD 성장법을 이용하여 buffer 층으로 undoped-InP를 $0.5\mu m$ 성장시킨 후, undoped-InGaAs 단결정 박막을 약 $3\mu m$ 두께로 성장하였다. 성장된 undoped-InGaAs(잔류 불순물 농도는 약 $5 \sim 6 \times 10^{15} cm^{-3}$)에 피층위에 thermal evaporator를 이용하여 Zn확산원으로 사용할 Zn_3P_2 박막을 $0.1\mu m$ 의 두께로 증착시킨 후, 확산 실험 중 확산원 박막의 증발을 방지하기 위하여 Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD)를 이용하여 $300^\circ C$ 에서 90 \AA/min 의 증착속도(50w의 RF power 조건)로 SiN_x 박막을 $0.1\mu m$ 두께로 증착시켰다. 준비된 시료를 RTA를 이용하여 $450 \sim 550^\circ C$ 의 확산 온도에서 $30 \sim 300$ 초 동안 확산을 수행하였다. 확산 방법에 따른 InGaAs에서 Zn의 확산특성의 비교를 위하여 Zn_3P_2 확산원 박막을 이용한 방법 외에 sealed-ampoule annealing 법을 이용하였다. Sealed-ampoule annealing 법에서는 성장된 undoped-InGaAs 단결정 박막과 확산원인 Zn_3P_2 분말과 다결정 InP를 분말 형태로 만들어 ampoule 속에 장입하고 진공 밀폐를 시킨 후 온도 보정된 확산로에 장입하여 지정된 온도와 시간 동안 확산을 시켰다.

확산 후 Zn의 확산거동에 관한 분석은 Electrochemical Capacitance-Voltage(polaron)법을 이용하여 깊이에 따라 반도체 내로 확산된 Zn의 농도를 측정하였다. Zn의 확산깊이의 측정 후에는 식각된 단면의 면적과 깊이에 대한 보정을 위하여 alpha-step을 이용하여 식각 깊이와 면적을 측정하였다. Zn 확산거리와 확산거동을 SIMS를 이용하여 측정하고 확산깊이 등의 결과를 Electrochemical Capacitance-Voltage 법의 결과와 비교하였다.

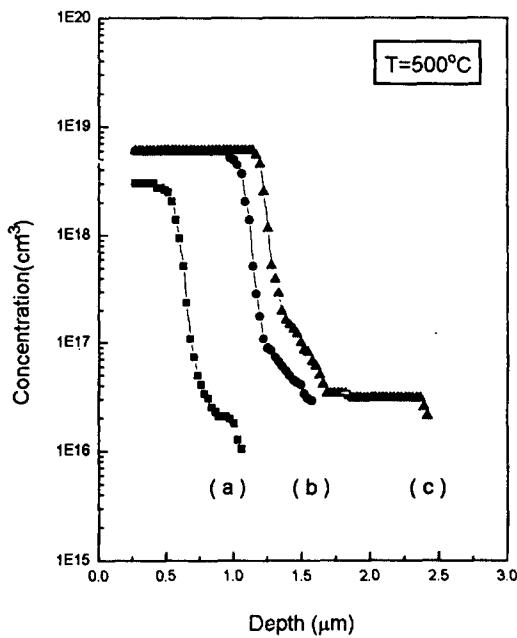


Fig. 1. Variation of Zn-diffusion profile with diffusion time at 500°C; (a) 90sec. (b) 180sec and (c) 300sec.

3. 결과 및 고찰

MOCVD 성장법으로 n^+ -InP 기판 위에 undoped-InGaAs를 3μm 두께로 성장시키고 Zn₃P₂와 SiN_x를 각각 0.1μm 증착시킨 후 500°C에서 90, 180, 300초 동안 확산을 수행하였다. 이 시편을 Electrochemical Capacitance-Voltage 법을 사용하여 깊이에 따른 Zn의 확산특성을 조사하고 결과를 Fig. 1에 나타내었다. x 축은 표면 ($X=0$)으로 부터의 깊이이며, y 축은 각 깊이에서 정공(hole)의 농도를 나타낸다. Electrochemical Capacitance-Voltage 법에서 측정되는 것은 확산된 Zn 원자중에서 전기적으로 활성화된 Zn 즉, 정공의 농도이다. 일반적으로 Zn의 농도가 10^{18} cm^{-3} 이하인 경우 Zn의 활성화율이 100%에 가깝기 때문에 Zn 원소의 농도와 정공의 농도는 같다고 취급할 수 있으며, 실제 소자의 응용시에는 전기적으로 활성화된 Zn의 농도가 더욱 중요하므로 정공의 농도로 Zn의 확산특성을 조사하는 것은 타당하다고 알려져 있다^{8, 11, 12)}. Fig. 1에서 볼 수 있듯이, 확산 profile은 확산시간이 증가함에 따라 확산거리가 증가함을 보였다. 그러나, 확산 profile은 확산시간의 변화에 관계

없이 전체적으로 유사한 모양을 나타내었다. 즉 일정한 깊이까지는 약 $2\sim 5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 의 농도를 갖는 plateau를 나타내다가 급격한 Zn 농도의 감소를 보이고 약 10^{17} cm^{-3} 정도의 농도에서는 다른 곡률을 가지는 profile을 나타내는 전형적인 변곡점을 갖는 이중선단 모양을 나타내었다. 이중선단이 나타나는 특성은 GaAs나 InP내에서 Zn의 확산 profile에서 보고되는 특징과 같으나, 표면에서 Zn농도와 확산 선단의 기울기 등에서는 InP나 GaAs에서와 다른 특징을 나타내었다. InGaAs에서 보여진 바와 같은 변곡점을 중심으로 확산 profile이 다른 곡률을 갖는다는 것은 GaAs나 InP의 경우에 보고된 바와 같이 변곡점을 중심으로 각각의 영역에서 주된 확산기구가 변화하거나, 확산조건이 경계면을 중심으로 크게 달라짐을 의미한다. GaAs 내에서 Zn 확산 profile이 갖는 이중선단을 설명하기 위해 Tuck과 kadhim은 substitutional-interstitial model(이 model의 반응식은 $Zn_i^+ + V_{Ga} \rightleftharpoons Zn_S^- + 2h^+$ 로 표현된다.)을 바탕으로 표면 가까이에서는 Ga vacancy의 빠른 공급으로 vacancy 평형이 유지되고, 내부에서는 비평형 상태가 되므로 중간 영역에서 두 가지 형태의 profile이 교차되어 변곡점이 나타난다고 설명하였다¹³⁾. InP내에서 Zn의 확산특성이 보여주는 이중선단을 설명하기 위하여 Yamada 등은 근본적으로 InP에서는 P vacancy의 형성이 매우 용이하기 때문에(GaAs에서 V_{Ga} 와 V_{As} 의 형성 enthalpy는 동일한데 반해, InP에서는 V_P 의 형성 enthalpy가 V_{In} 보다 훨씬 낮다^{14, 15)}) Zn와 vacancy의 복합결합, 즉 $V_P Zn_{In} V_P$ 와 $Zn_{In} V_P$ 의 형성이 용이하지만 이를 두 결합중 $V_P Zn_{In} V_P$ 의 주된 형성과 이동에 의한 InP내 Zn 확산 특성에 의해 이중선단 profile을 해석하였다¹⁰⁾. InGaAs 내 Zn 확산의 경우 InP에서와는 다르게, V족원소의 vacancy 형성이 용이하지 않으므로 상술한 바와 같이 변곡점을 중심으로 vacancy와 같은 결합의 평형-비평형 상태와 같은 확산조건 차이에서 기인한 이중선단 profile 형태가 나타난 것으로 생각되나, 그 원인에 대해서는 아직 명확하게 규명되고 있지 못한 상황이며 이에 대한 해석, 연구가 앞으로 이루어져야 할 것이다.

450~550°C 범위의 확산온도에서 온도에

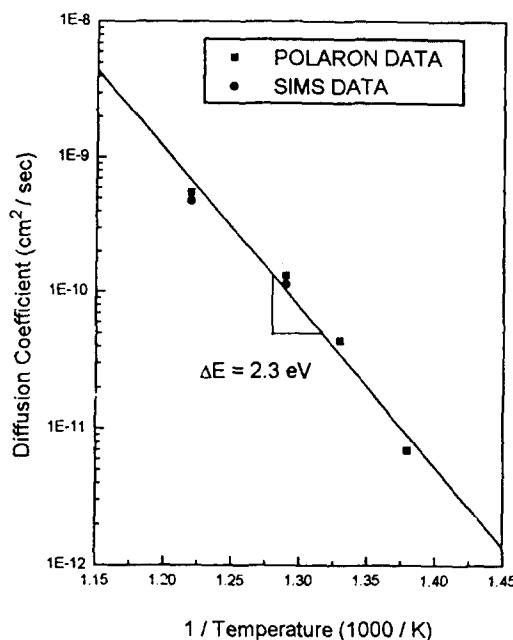


Fig. 2. Temperature dependence of diffusion coefficient of Zn in InGaAs.

따른 Zn의 확산특성에 대하여 조사하였다. 시료는 앞에서 사용했던 것과 동일한 조건으로 준비하였으며, 450, 480, 500, 550°C에서 각각 3분, 3분 90~300초 30~90초 동안 RTA를 이용하여 확산을 시켰다. 확산 profile로 부터 확산 깊이 X_t 를 계산하고 확산계수 D 를 $D = X_t^2/t$ (여기서 t 는 확산시간 X_t 는 확산깊이임)의 관계식으로 구하여 확산온도에 따른 확산계수를 Fig. 2에 나타내었다. InGaAs에서 Zn의 확산계수의 온도의존성은 확산계수의 일반적인 형태인 Arrhenius식의 형태, $D = D_0 \exp(-\Delta E/kT)$ 를 따르고 있으며, D_0 는 $1.3 \times 10^5 \text{ cm}^2/\text{sec}$ 와 ΔE 는 2.3eV라는 값을 나타내었다. 여기서, ΔE 는 확산공정의 activation energy이고 k 는 Boltzman 상수이며 T 는 절대온도이다. InGaAs에서 Zn의 확산특성에 관한 연구보고는 매우 제한적인데 Yamamoto와 Kanbe는 Liquid Phase Epitaxy (LPE)로 성장시킨 InGaAs 에피층과 ZnAs₂를 확산원으로 사용한 sealed-ampoule법을 이용하여 Zn의 확산 특성을 조사하였으며³⁾, 이들의 실험결과 얻어진 $3.23 \pm 0.05 \text{ eV}$ 의 활성화 에너지 (ΔE)를 설명하기 위하여 InGaAs내에서 Zn의 확산기구로서 interstitial-substitutional model과 divacancy

복합결합 model에 따른 확산계수를 계산하고, 확산계수의 ΔE 값을 각각 계산하여 실험결과와 비교하였다. 이들은 Interstitial-substitutional model에 있어 Zn의 확산계수 계산에서 Zn가 (+1)가 혹은 (+2)가의 극성을 가지는 침입형(Zn^{+} 혹은 Zn^{2+})상태로 이동해 갈 경우 두가지 경우에 대해 각각 계산하였다. 이들의 계산결과에 의하면 확산계수의 activation energy는 (+1)가의 Zn침입형에 의한 interstitial-substitutional model의 경우 2.26eV이고, (+2)가의 Zn 침입형에서는 3.29eV이며, divacancy 복합결합 model의 경우는 3.92eV라고 보고된다. 따라서 Yamamoto 등은 LPE로 성장시킨 InGaAs의 ampoule법을 이용한 Zn 확산 기구로는 (+2)가의 침입형 Zn에 의한 interstitial-substitutional model이 적합하다고 결론지었으나, 본 실험의 MOCVD로 성장시킨 InGaAs내에서 얻은 Zn의 ΔE (2.3eV)는 interstitial(Zn^{+})-substitutional(Zn_s^{+}) model의 ΔE (2.26eV)에 근접함을 보였다. MOCVD로 성장시킨 InGaAs내에서 Zn_3P_2 확산원박막을 사용한 확산시 Zn의 확산계수는 (+1)가의 Zn^{+} 형태의 침입형 zinc에 의한 interstitial-substitutional model에 의해 이동된다고 생각되나 이에 대해서는 앞으로 kick-out model과의 비교 등 연구가 필요하다.

본 실험에서 얻은 확산계수는 Yamamoto 등이 보고한 값보다 실험온도 구간에서 10~100배 정도의 큰 값을 나타내었다. 이와같이 큰 확산계수는 확산방법이나 확산시 사용한 InGaAs 층의 특성의 차이에 기인한 것으로 보고되는데, 이를 규명하기 위해 MOCVD로 성장한 동일한 InGaAs 에피층을 가지고 sealed-ampoule 확산법을 이용하여 확산실험을 수행하고 그 결과를 분석하였다.

Fig. 3에서 sealed-ampoule 법을 이용하여 확산을 수행한 결과가 동일한 온도에서 확산원박막을 이용하여 확산을 수행한 결과와 함께 나타나 있다. Ampoule annealing시에는 확산온도, 시간을 각각 500°C, 15분으로 하였으며, ampoule sealing을 한 후 확산로를 확산온도까지 가열하여 확산온도에서 1시간 이상 안정화시킨 다음 ampoule를 장입하였다. Ampoule 장입시에 의해 확산로의 온도가 순간적으로 낮아지고 다시 증가하기 시작하였으므로

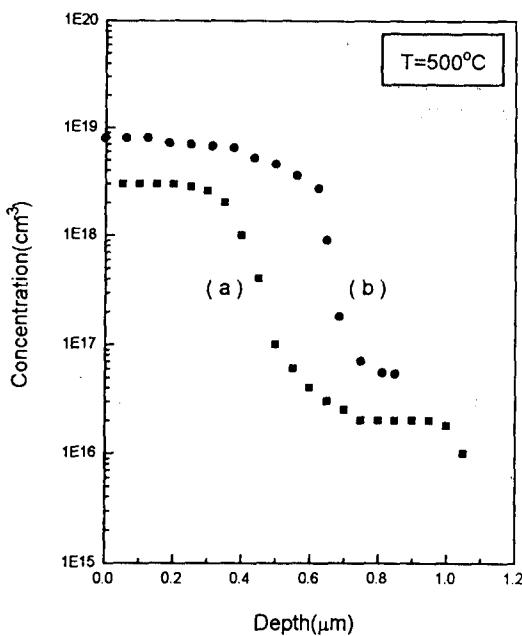


Fig. 3. Comparison of diffusion profile of Zn in different diffusion methods at 500°C; (a) Zn_3P_2 film and RTA method, diffusion time 90 sec. (b) Sealed-ampoule method, diffusion time 900sec.

확산로의 온도가 확산온도보다 약 5°C 작은 온도에 도달한 시간부터 확산시간을 계산하였다. Fig. 3을 통해 알 수 있듯이 Zn_3P_2 확산원 박막을 사용한 경우가 약 10배 정도의 빠른 확산거동을 나타내었다. 이는 확산원 박막으로 사용한 Zn_3P_2 와 확산원 보호 박막의 열팽창계수가 InGaAs의 열팽창계수와 다르기 때문에 InGaAs에 작용하는 응력으로부터 기인한 것으로 생각된다. 즉, 온도 가열시 물질마다 열팽창계수가 다르므로 계면에 응력이 작용하게 되고, 이에 따라 확산거동의 구동력이 놓도구배 외에 응력항이 첨가되어 나타나는 현상으로 생각된다. 이러한 응력에 의한 영향 이외에 GaAs나 InGaAs의 annealing시 arsenic의 증발을 방지하기 위한 arsenic overpressure를 가해주지 않는 경우 SiN_x 혹은 SiO_2 등과 같은 보호막을 주로 사용하는데 이때 Ga, In이 보호막으로 확산해 가며, 이런 out-diffusion은 불순물들이 Ⅲ족 sublattice 위치를 차지하기 쉽게 해준다고 보고되고 있다⁶⁾. 특히, RTA를 사용하여 annealing을 수행할 경우, In이나 Ga의 훨씬 빠른 확산이 가능 한데 이런 현상은 RTA 공정이 가열시 빠른

온도 증가율(28°C/sec)을 가지는 특징에서 기인한다고 알려져 있다. 즉 Zn_3P_2 확산원 박막과 보호막으로 사용하는 SiN_x 의 열팽창계수가 InGaAs 층과 다르므로 온도 증가시 각각의 계면으로 열팽창계수의 차이에 의한 응력이 작용하게 되며 온도 증가율이 크면 이에 따라 응력은 더욱 심하게 나타나며, Zn_3P_2 확산원 박막과 SiN_x 보호막을 사용할 경우 응력으로 인한 In, Ga의 out-diffusion의 발생으로 Zn의 InGaAs 내로 확산이 쉽고, 빠르게 나타날 수 있는 것을 추정된다.

4. 결 론

본 연구에서는 MOCVD로 성장된 InGaAs 내에서 Zn의 확산에 대한 특성을 연구하였다. 본 연구에서는 대량생산에 적용이 가능한 확산원 박막을 이용한 확산법을 이용하였다. 본 실험에서 $D = D_0 \exp(-\Delta E/kT)$ 의 관계식으로부터 얻은 D_0 와 ΔE 는 각각 $1.3 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 와 2.3eV였으며, 이 값으로 부터 Zn가 (+1)가의 침입형 Zn에 의한 interstitial-substitutional model에 의해 이동한다고 생각된다. 확산원 박막을 사용했을 경우에 sealed-ampoule 법을 사용한 경우보다 Zn가 10배 정도 빠른 확산을 한다는 것을 알 수 있었으며, 이런 빠른 확산은 온도증가시 확산원 박막, 보호막, 그리고 InGaAs 층의 열팽창계수 차이에 의해 기인된 응력의 영향인 것으로 생각된다.

감사의 글

본 확산실험을 위한 시편제작과 분석에 많은 도움을 주신 한국전자통신 연구소 광전자 연구실 박찬용 박사님과 김정수씨에게 감사드립니다.

본 연구는 94년도 교육부 신소재분야 연구지원에 의해 이루어졌습니다.

참 고 문 헌

- I. Watanabe, S. Sugou, H. Ishikawa, T. Anan, K. Makita, M. Tsuji, and K. Taguchi, IEEE Photon. Tech. Lett., **5**, 675 (1993)
- S. Hanatani et al., OFC '93 Tech. Dig., ThG 3, 187 (1993)
- Y. Yamamoto and H. Kanbe, Jpn. J. Appl.

- Phys. **19(1)**, 121 (1980)
4. A. Hooper, B. Tuck and A.J. Baker, Solid-State Electronicsl. **17**, 531 (1974)
5. K. Ohtsuka, T. Matsui and H. Ogata, Jpn. J. Appl. Phys. **27**, 2, 253 (1988)
6. K. Kazmierski and B. de Cremoux, Jpn. J. Appl. Phys. **24**, 2, 239 (1985)
7. L.R. Weisberg and J. Blanc, Phys. Rev. **131(4)**, 1548 (1963)
8. G.J. Van Gurp et al., J. Appl. Phys. **61(5)**, 1846 (1987)
9. B. Tuck and A. Hooper, J. Phys. D: Appl. Phys. **8**, 1806 (1975)
10. M. Yamada, P.K. Tien, R.J. Martin, R.E. Nahory, and A.A. Ballman, Appl. Phys. Lett. **43(6)**, 15 (1988)
11. Kou-Wei wang, Sandra M. Parker, Chu-Liang Cheng, and Judith Long, J. Appl. Phys. **63(6)**, 15 (1988)
12. M. Glade, J. Hergeth, D. Grützmacher, K. Masseli, P. Balk, Journal of Crystal Growth **108**, (1991)
13. B. Tuck and M.A.H. Kadhim, J. Mater. Sci. **7**, 581 (1972)
14. J.A. Van Vechten, Handbook on semiconductors vol.3, ed. S.P. Keller, North-Holland Pub. Co., Chap 1 (1980)
15. J.A. Van Vechten, J. Electrochem. Soc. **122(3)**, 419 (1975)
16. M. Katayama, Y. Tokuda, Y. Inoue, A. Usami, T. Wada, J. Appl. Phys. **69(6)**, 3541 (1991)