

n-InP crystal growth for 2 inch wafers and their characterization

Joo Seon Seok^{*,**}, Gyeongchan Lee^{*,**}, Hakjun Lim^{***}, Kyung Joo^{***} and Heongkyu Ju^{*,**,*†}

^{*}Department of Physics, Gachon University, Seongnam 13120, Korea

^{**}Gachon Bionano Research Institute, Gachon University, Seongnam 13120, Korea

^{***}MiCo HighTech Ltd., Icheon 21694, Korea

(Received September 30, 2024)

(Revised November 4, 2024)

(Accepted November 14, 2024)

Abstract Indium phosphide (InP) is a direct bandgap III-V semiconductor with the bandgap energy of approximately 1.36 eV, being used as a substrate semiconductor to fabricate optoelectronic devices at the near-infrared wavelengths such as 1,550 nm (telecommunication wavebands). Such optoelectronic devices include LiDAR for autonomous vehicles, semiconductor lasers, medical semiconductor lasers, photodetectors, infrared seekers for military missiles, military purpose high-power lasers, and various types of sensors. In this study, n-type InP doped with sulfur (S) was grown using the high-pressure Vertical Bridgman (VB) method for fabricating 2 inch wafers. We arranged the five specimens from five different positions on the wafer for characterization of various properties such as crystallographic, electrical, and optical one, via X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), etch pit density (EPD) estimation, Hall effects measurements, photoluminescence excitation (PLE) spectroscopy, and time-resolved photoluminescence (TR-PL). Characterization results indicated that the grown crystals could be approximately estimated as single crystals with Zincblende structure of (100) orientation and exhibited comparable or relatively good properties of electrical properties in comparison with n-InP single crystal wafers commercially available from overseas manufacturers. However, defects and crystalline impurity such as EPD were seen to be considerably higher than those of wafers of overseas manufacturers and needed to be minimized for improving n-InP single crystals. Given such defects, future works need to include the relevant optimization of growing conditions.

Key words InP, n-doping, Single crystal, III-V semiconductor, 2-inch wafer, VB growth method, Characterization

2인치 기판용 n-InP 결정 성장 및 기판소재의 특성 분석

석주선^{*,**}, 이경찬^{*,**}, 임학준^{***}, 주경^{***}, 주형규^{*,**,*†}

^{*}가천대학교 물리학과, 성남, 13120

^{**}가천대학교 가천바이오나노연구원, 성남, 13120

^{***}(주)미코 하이테크, 인천, 21694

(2024년 9월 30일 접수)

(2024년 11월 4일 심사완료)

(2024년 11월 14일 게재확정)

요약 인화 인듐 (Indium phosphide, InP)은 약 1.36 eV의 에너지 밴드갭 (bandgap)을 갖는 III-V족의 직접형 (direct bandgap) 반도체이며, 광통신 대역의 1,550 nm 파장 등 근적외선 파장 대역의 광반도체 제조에 필요한 기판소재로서 매우 중요한 소재이다. 이러한 근적외선 파장영역은 자율주행 자동차용 라이다 (LiDAR), 광통신 반도체 레이저, 의료용 반도체 레이저, 반도체 광검출기, 미사일 탑재 적외선 탐색기, 군사용 고출력 레이저 및 각종 센서 등에 광범위하게 응용되고 있다. 본 연구에서는 황 (Sulfur, S)이 도핑된 n-형 반도체인 InP를 고압 수직 브리지만 방식 (Vertical Bridgman Method, VB법)으로 성장시켰으며, 이를 2인치 기판형태로 절단하여 기판 위의 위치에 따라서 5개의 시료로 준비하여 특성분석을 수행하였다. 성장된 소재의 특성은 결정학적, 전기적, 광학적인 영역으로 나누어 분석을 수행하였다. X선 회절 분석 (X-ray diffraction, XRD), 투과전자현미경 (Transmission Electron Microscopy, TEM) 분석, 전위밀도 (Etch Pit Density, EPD) 측정, 캐리어 농도 및 전기전도도, 전자이동도 분석, 가변 여기 광발광분석 (Photoluminescence Excitation, PLE), 시간분해 형광분석 (Time-resolved Photoluminescence, TR-PL) 등을 활용하여 해당 기판 소재의 특성 분석을 수행하였다. 성장된 n-InP 기판소재는 (100) 방향의 갖는 Zincblende 구조를 갖는 단결정으로 판단된다. 또한 캐리어 농도, 전기전도도, 전기이동도 등 전기적 특성

[†]Corresponding author

E-mail: batu@gachon.ac.kr

은 우수한 편으로 분석되었다. 그러나 해외 기관소재와 비교해 볼 때, 측정된 EPD 값과 HR-XRD의 피크 값의 각도(2 θ) 반치폭이 상대적으로 크며, TR-PL에서 측정된 형광 수명이 상대적으로 짧다. 이는 본 성장 기관소재의 결정의 전위 밀도 등 상당한 양의 결함이 존재함을 의미하여 고품질 기관소재 제조를 위해서 성장 조건 최적화가 추가로 필요할 것으로 판단된다.

1. 서 론

인화인듐(Indium Phosphide, InP)은 약 1.36 eV의 에너지 밴드갭(bandgap)을 갖는 III-V족 화합물 반도체로서, 직접형(direct bandgap) 반도체이다. 특히 근적외선 파장대 영역에서의 빛의 흡수/발광 등 광학적 특성이 뛰어난 반도체로서 1,500 nm 영역의 광통신 파장대를 포함한 근적외선 영역에서의 반도체 레이저, 광증폭기, 광검출기 등 광소자, 광부품 제조를 위한 기관 소재로서 사용되고 있다[1-8]. 이러한 광반도체 소자/부품 분야는 자율주행 미래자동차용 라이더(LiDAR)용 반도체 레이저[1,4,5,8-10], 광통신용 반도체 광스위칭 및 레이저[1,11-15], 의료용 반도체 레이저[1,16,17], 군사용 목적의 고출력 레이저 등[1,5,7,18]의 제작에 기초가 되는 기관 소재일 뿐만 아니라, 차세대 IT기술에 필수적인 각종 광검출기 및 미사일 탑재 적외선 시커(seeker) 등 각종 광 센서 제작에 필요한 기본 기관 소재로서 사용된다 [1,3,6,19].

본 연구에서는 고압 수직 브리지만 방식(Vertical Bridgman Method, VB법)[20-24]으로 황(Sulphur, S)이 도핑된 InP 소재를 성장시켰으며, 2인치 기관으로 절단하여 기관의 특성 분석을 수행하였다. 기관소재의 특성 분석은 결정학적, 전기적, 광학적인 영역으로 나누어서 수행하였다. 기관 소재의 결정학적 분석법으로는 X-선 회절 분석(X-ray diffraction, XRD)과 고분해능 투과전자현미경(High Resolution Transmission Electron Microscope, HR-TEM) 분석, 결정의 전위(dislocation) 등 결함을 검사하는 전위 밀도(Etch pit density, EPD) 분석 등을 수행하였다. 기관소재의 전기적인 특성분석을 위해서, 홀 효과

과(Hall Effects) 실험을 수행하였으며, 기관의 전기전도도(Electrical Conductivity), 전자 이동도(electronic mobility), 도핑으로 생성된 전도전자 농도(electron concentration)를 측정 분석하였다. 또한 광학적인 특성분석을 위해서 가변 여기파장 형광분석(Photoluminescence Excitation, PLE) 및 시간 분해 형광분석(Time-resolved Photoluminescence, TR-PL)을 수행하였다. 또한 결정학적, 전기적, 광학적 특성분석 결과를 바탕으로 결정 성장 기법과 연관하여 종합적인 분석 고찰을 수행하였다.

2. 결정 성장 및 기관 가공

InP 단결정 성장을 위해서 (주)미코하이테크에서 자체 제작한 고압 VB법 성장장치를 이용하여 성장하였다(Fig. 1(A)). 단결정 성장을 위해서, 재료로 다결정 InP (99.9999%, 3~18 mm), 단결정 Seed(Orientation: (100), EPD < 422 cm⁻², Western Minmetals, China), B₂O₃ (powder, -200 mesh, LTS Research Laboratories, USA)를 사용하였으며(Fig. 1(B)는 열처리한 B₂O₃ 잉곳) 도핑물질(Dopant)로서 In₂S₃(99.99%, Kojundo Chemical Laboratory, Japan)가 사용되었다.

열분해 질화붕소(Pyrolytic Boron Nitride, PBN) 소재로 제작된 도가니의 하부에 Seed를 삽입한 후 다결정 InP, In₂S₃를 Seed 위에 삽입하고, 최상부에 B₂O₃ 소재(성장시 용융상태)가 3 cm 두께가 되도록 삽입하였다. 압력은 40 bar로 유지하였고, InP의 녹는점까지 도가니의 온도를 상승시킨 후 3시간 동안 온도와 압력을 유지하여 도

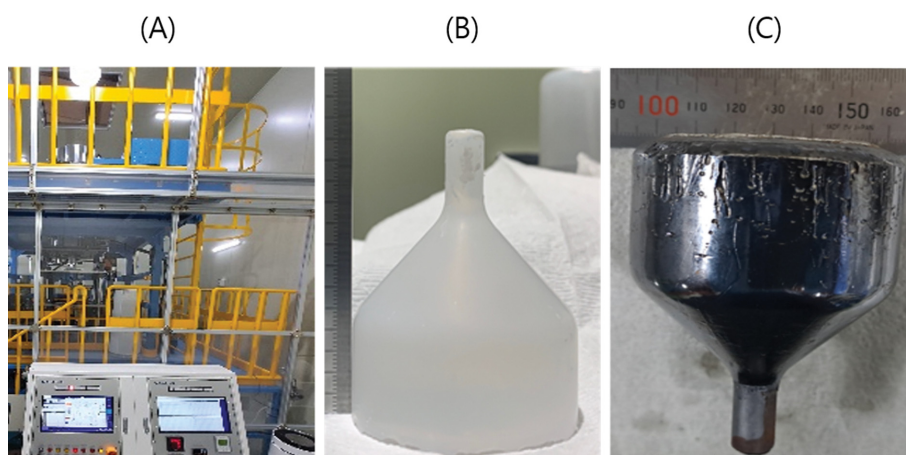


Fig. 1. (A) A photo of the high pressure crystal growth system. (B) A thermally treated B₂O₃ ingot. (C) The n-InP ingot.

핑 물질의 확산을 유도하였다. 이후 5 rpm으로 도가니를 회전시키며 3 mm/hr의 속도로 결정을 성장시켰다. Figure 1(C)와 같이 성장된 직경 약 2인치의 n-InP 잉곳은 2인치 기판 형태(두께 1.62 mm)로 절단하여, 상기에 기술한 결정학적, 전기적, 광학적 특성분석을 위해서 사용되었다. 특히 EPD 측정분석을 위한 2인치 기판 시료는 한쪽 면을 연마(polishing)하여 측정을 수행하였다.

3. 성장 기판소재 특성분석

3.1. 결정학적 특성 분석

3.1.1. XRD 분석

성장한 n-InP 잉곳은 2인치 기판 형태로 절단하여 성장 결정에 대한 결정학적, 전기적, 광학적 특성분석을 수행하였다. 결정학적 분석방법으로 XRD, HR-TEM 기반 분석을 수행하였다. XRD 장치(Rigaku, SmartLab, Japan)의 2θ 스캐닝 범위는 5°~130°로 설정하였고, 스캔 시 각도의 step은 0.01°로 설정하였다. 또한 각도의 스캐닝 속도는 분당 5.00°로 설정하였다. XRD 분석을 위해서 2인치 직경의 기판 표면에서 5개 지점을 선택하여 10 × 10 mm² 크기의 정사각형 모양의 5개의 시료(두께 1.62 mm)로 가공/제작하여 분석을 수행하였다. 5개 지점의 위치는 Fig. 2(A)에서 보는 바와 같이 중앙부와 외곽의 4개 지점이며, 이는 기판 표면에서의 위치별 XRD 분석을 하기 위함이다.

Figure 2(B)는 2인치 기판 표면의 위치별 XRD 결과를 보여주며, Table 1은 측정된 XRD 피크가 발생한 각도(2θ), 격자 층간 간격(interlayer spacing, d), 2θ 반치폭(Full Width at Half Maximum value, FWHM), 해당

Table 1
Summary of XRD results for the n-InP wafer of grown crystals

Position	Peak No.	2θ [degree]	d [Å]	FWHM [degree]	h k l
0	1	30.39362	2.938544	0.0772	2 0 0
	2	63.2548	1.46893	0.234	4 0 0
	3	103.53	0.9807	0.96	6 0 0
1	1	30.3999	2.93795	0.0776	2 0 0
	2	63.2725	1.46856	0.208	4 0 0
	3	103.74	0.97926	0.73	6 0 0
2	1	30.4194	2.93611	0.2466	2 0 0
	2	63.259	1.46884	0.506	4 0 0
	3	103.85	0.9786	0.98	6 0 0
3	1	30.3898	2.93890	0.0757	2 0 0
	2	63.248	1.46908	0.278	4 0 0
	3	103.77	0.9790	1.03	6 0 0
4	1	30.3989	2.93804	0.0849	2 0 0
	2	63.190	1.47029	0.396	4 0 0
	3	103.72	0.9794	1.01	6 0 0

격자평면의 밀리지수를 보여준다.

XRD 값의 피크는 밀리지수 (200), (400), (600)에 해당하는 각도 2θ에서 발생했으며 이는 성장된 기판 평면 방향이 (100) 방향임을 보여준다 반면에 (100), (300), (500) 등에 해당하는 2θ에서는 피크가 나오지 않았는데, 이는 Zincblende 구조를 갖는 결정의 XRD 신호 고유특성이다. 따라서 해당 결정의 Zincblende 격자구조가 잘 형성되었음을 보여준다.

XRD 측정으로부터 산출된 d 값도 약 2.9 Å으로서, 이는 상용화된 해외 타사의 n-InP 기판소재들의(본 연구에서 XRD 측정으로 얻은) d = 2.9 Å와 차이가 없음을 알 수 있다. 또한 Fig. 2(B)와 Table 1에서 보여주는 바와 같이, XRD 신호의 주요 피크(primary peak)는 시료

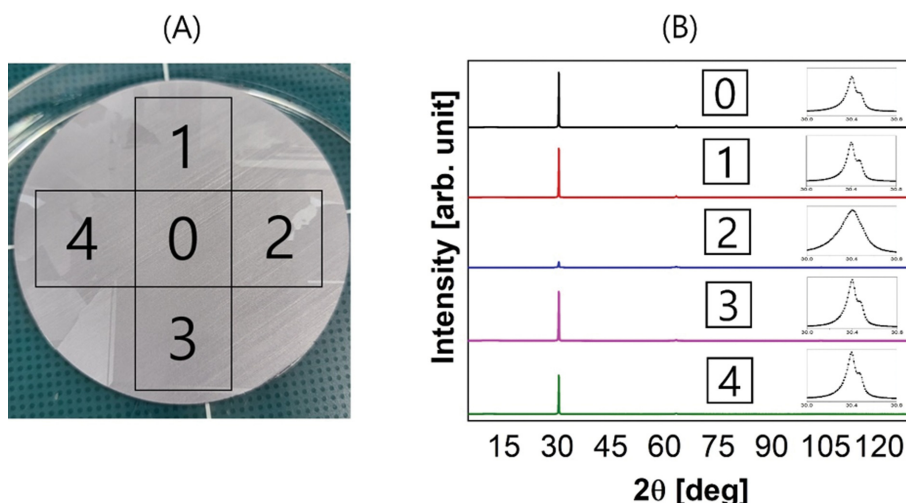


Fig. 2. (A) The 2-inch n-InP wafer of grown crystals from which the five numbers denote the positions of specimens taken. (B) XRD results for the five specimens.

를 채취한 기판의 위치와 관계없이, 약 30.4° 에서 발생하며 반치폭(FWHM)은 기판의 2번 위치($\sim 0.25^\circ$)를 제외하곤 나머지 4개의 위치에서 $0.076^\circ \sim 0.085^\circ$ 의 값을 보인다. 이러한 반치폭 값은 해외의 타사 n-InP 기판 소재들을 시료로 제작하여 XRD 측정을 했을 때 얻었던 반치폭 값($2\theta = 30.4^\circ$ 부근에서 $0.015^\circ \sim 0.020^\circ$)과 비슷한 order-of-magnitude를 보인다. 따라서 본 연구에서 성장시킨 n-InP 결정은 단결정에 매우 가깝다고 결론 지을 수 있다.

3.1.2. TEM 분석

본 연구에서 성장한 기판소재는 집속 이온 빔 시스템(Focused Ion Beam System, FIB, FEI, Nova Nano SEM200, USA)을 활용하여 두께 100 nm 미만의 시료로 제작하였으며 HR-TEM(FEI, Tecnai G2 F30, USA)을 이용하여 시료의 결정학적 특성을 관찰하였다. Figure 3(A)~(B)는 n-InP 결정을 성장시킬 때 사용된 Seed 시료[(A)]와 성장시킨 기판소재의 HR-TEM 이미지[(B)]이다. 관측된 이미지를 ImageJ 프로그램을 활용하여 고속 푸리에 변환(Fast Fourier Transform, FFT)연산을 통해

Fig. 3(C)~(D)[Selected Area Electron Diffraction(SAED) 이미지]를 각각 얻었다. 관측한 HR-TEM 이미지에서 직접 격자상수 d 를 구하였으며, SAED에서도 격자상수 d 를 산출하였다. Figure 3(A)에서와 같이 Seed의 경우 $d = 3.514 \text{ \AA}$ 이며, 성장된 n-InP 결정의 경우는 Fig. 3(B)에서와 같이 $d = 3.508 \text{ \AA}$ 이다. SAED로 산출한 경우, Fig. 3(C)에서와 같이, Seed는 $d = 3.642 \text{ \AA}$ 로 산출되었으며, 성장된 결정의 경우(Fig. 3(D)) $d = 3.593 \text{ \AA}$ 로 산출되었다. 여기서 산출된 $3.5 \sim 3.6 \text{ \AA}$ 의 d 값은 XRD(Table 1)에서 산출된 d 값($\sim 2.9 \text{ \AA}$)보다 $0.6 \sim 0.7 \text{ \AA}$ 가 더 크며 HR-TEM의 라인 분해능(line resolution)의 한계($\sim 1 \text{ \AA}$)에 기인한 것으로 보인다.

3.1.3. 전위밀도(EPD) 분석

EPD 측정에 필요한 시료를 제작하기 위해서, 상기에서 성장시켜 절단한 n-InP 2인치 기판의 한쪽 면을 연마(polishing)하였다. 그리고 연마된 한쪽면을 가지고 있는 기판 시료를 에칭제(Etchant)에 담가 30초간 반응시켰다. 이때 사용한 에칭제는 유리 비이커에 48% 브롬산(HBr, Sigma-Aldrich, USA)과 70% 질산(HNO_3 , Sigma-

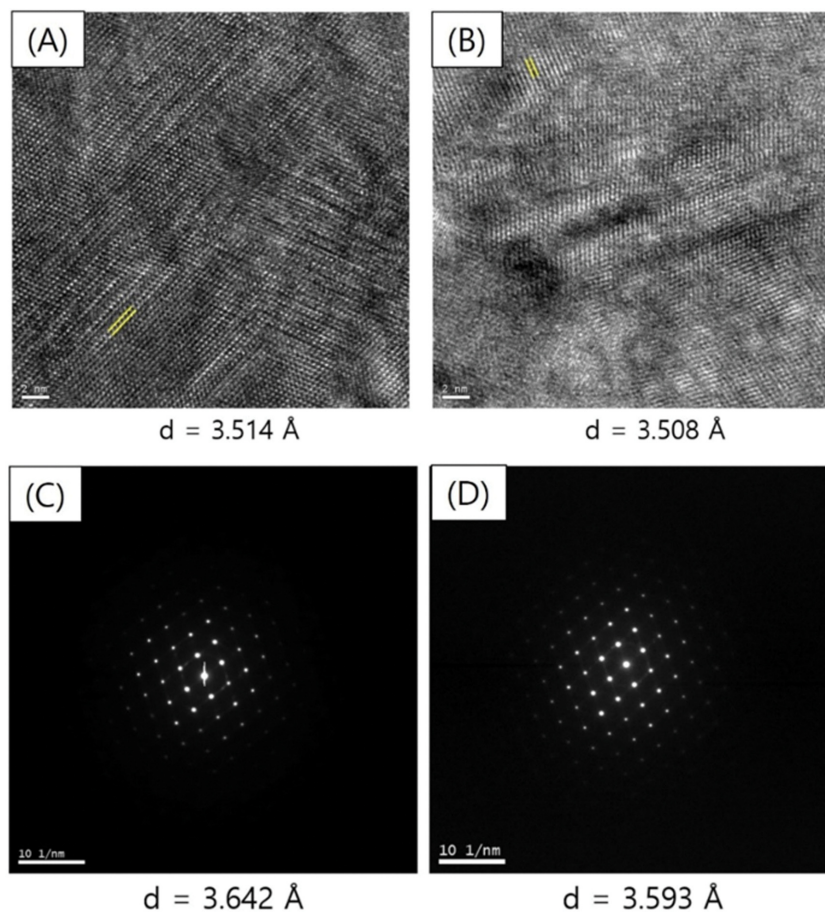


Fig. 3. (A) A HR-TEM image of the seed (B) A HR-TEM image of the grown crystals. (C)~(D) The selected area electron diffraction (SAED) images for (A) and (B), respectively.

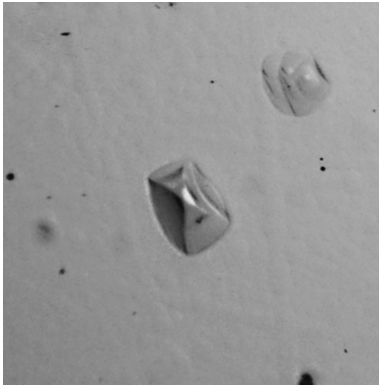


Fig. 4. A microscope image of an inverted pyramidal shape of etch pit (Microscope connected with a CMOS camera offered about 700 times magnification).

Aldrich, USA)을 3:1 부피비로 혼합하여 만들었다[25-30]. 30초 이후에 다량의 물을 부어 반응을 종식시킨 후 에칭이 완료된 기판시료를 메탄올(methanol, Daejung, Korea)과 증류수(태영 바이오캡, Korea)에 차례로 세척했다. 세척 후 건조된 기판은 CMOS 이미지 센서 카메라(OS-CM1600N, Osun hitech, Korea)가 부착된 금속현미경(Metallurgical Microscope, Chongqing Optec Instrument Co., MIT-300, China)을 사용해 관찰되었다. 에칭에 의해 생기는 에치 피트는 (100)면의 InP 단결정의 경우 사방에서 한 점으로 파고드는 역 피라미드의 구조를 가지고 있다. Figure 4는 에칭 후 금속 현미경으로 관측된 기판 표면의 단일 에치 피트의 확대된 모습을 보여준다. 에치 피트는 안쪽으로 파고들어간 역 피라미드 구조를 보여주고 있다[25-27].

기판 표면의 위치별 EPD의 맵을 작성하기 위해서, 2인치 기판을 $5 \times 5 \text{ mm}^2$ 정사각형 면적을 가진 69개 영역으로 나누어서 표면 이미지를 현미경으로 관측/저장했다. ImagJ 프로그램을 이용하여, 저장된 이미지에 나타난 에치 피트의 수를 세어 단위 면적당 에치 피트의 수 즉 전

위밀도를 산출하였다. 촬영된 이미지의 $1 \times 1 \text{ mm}^2$ 영역 안에 존재하는 에치 피트의 수를 세어 단위 면적($1 \times 1 \text{ cm}^2$)당 에치 피트의 수로 환산하였으며 반복 측정/환산하여 평균값을 계상하여 전위밀도를 산출하였다.

Figure 5(A)~(B)는 2인치 직경을 가진 Seed 소재 및 성장시킨 기판의 한쪽 면을 연마하여 얻은 EPD의 기판 표면상 위치별 분포를 보여준다. 위치에 따른 EPD 수치는 그레이 스케일(gray scale)로 매핑하였으며 진한 색일수록 높은 EPD 수치를 보여준다. Seed의 경우 비교적 전위의 위치가 고르게 분포하고 있으나, 성장된 기판의 경우 중심부 및 아래쪽에 전위가 다소 몰려 있는 분포를 보여준다. 또한 69개 영역의 위치에서 구한 EPD의 전체 평균값은, Seed의 경우 $126.09/\text{cm}^2$, 성장된 n-InP 기판의 경우 $10,098.55/\text{cm}^2$ 로 산출되었다. 상용화된 해외 타사 기판의 EPD의 평균값이 $1,400/\text{cm}^2$ 이하(본 연구에서 실제 측정 산출한 EPD 수치 기준)인 점을 감안하면, 본 연구에서 성장시킨 n-InP의 EPD 수치가 10배 이상 높음을 알 수 있다. 전위(dislocation) 등의 결점을 줄여야 하는 등, 결정 품질 차원에서 아직 개선할 점이 있음을 보여준다.

3.2. 전기적 특성 분석

홀 효과 측정 장치(Hall effect measurement system, HMS-3000R, Ecopia, Korea)를 이용하여 성장된 n-InP 기판 소재의 전기적 특성을 측정하였으며, Fig. 6과 같이(도핑에 의해서 생성된) 전도전자의 농도, 전기 전도도, 전자 이동도를 산출하였다. 고정된 자기장 $B = 0.51 \text{ T}$ 조건 하에 2.4, 3.8, 5.2, 6.6 mA의 전류를 인가하여 반복적으로 측정하여 평균값과 표준편차를 구하였다. 성장된 n-InP 기판의 캐리어 농도(전도 전자 농도)는 $\sim 0.8\text{--}1.5 \times 10^{19}/\text{cm}^3$, 전기 전도도는 1,250~1,750 S/cm, 전자 이동도는 약 1,250~2,250 $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 의 평균 값을 갖는 것

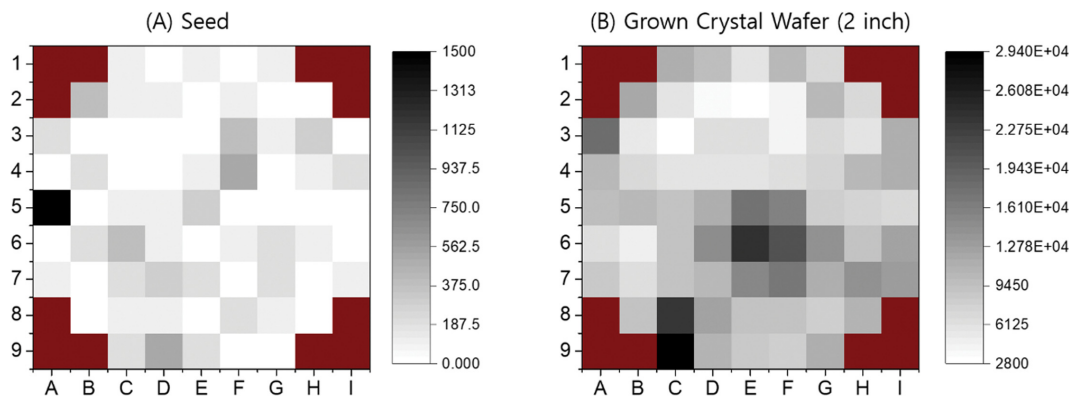


Fig. 5. The EPD map on 2-inch wafers of n-InP crystals (69 sectors) (A) The InP seed used for growing (averaged EPD of $126.09/\text{cm}^2$). (B) The grown n-InP crystals (averaged EPD of $10,098.55/\text{cm}^2$).

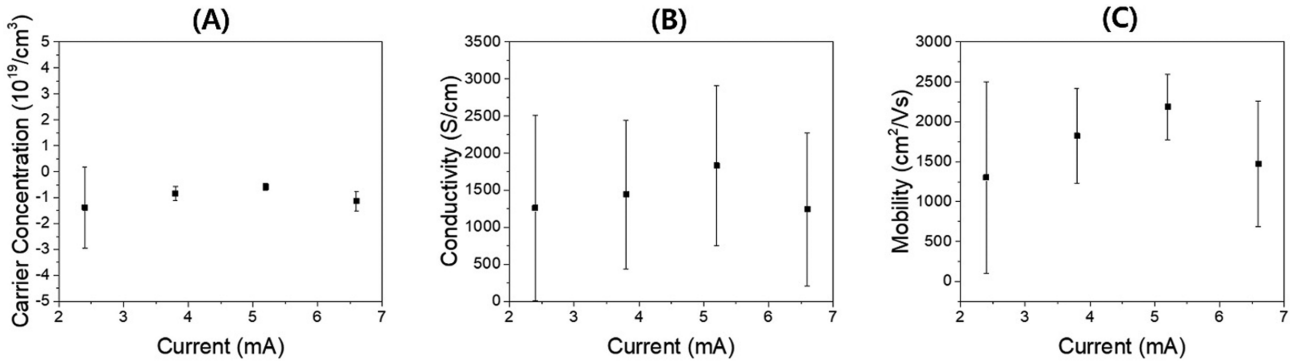


Fig. 6. The electrical properties of the grown n-InP crystals. (A) carrier concentration. (B) electrical conductivity. (C) electronic mobility.

으로 산출되었다.

참고로, 동일한 측정방법으로 상용화된 해외 타사에서 생산한 n-InP 단결정 기판소재들의 전기적 특성을 분석하였으며, 전도전자 농도의 경우 $\sim 3.1\text{--}5.1 \times 10^{18}/\text{cm}^3$, 전기전도도는 1,250-1,800 S/cm, 전자 이동도는 $750\text{--}2,700 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 로 산출되었다. 즉 타사 단결정 기판소재들보다, 본 연구에서 성장한 n-InP 기판소재의 경우, 전도전자농도(도핑농도)가 약 2~5배 더 높았으며, 전기전도도는 유사하게 나왔고, 전자 이동도 역시 비슷한 값을 보이는 것을 알 수 있다.

3.3. 광학적 특성 분석

본 연구에서 성장시킨 n-InP 기판소재의 band-gap 등 전자에너지 구조, 캐리어 lifetime(수명) 등에 대한 특성을 보기 위해, 여기 파장(Excitation Wavelength, EX wavelength)을 400~600 nm로 변화시켜 가면서 형광 스펙트럼을 측정하는 분석법 즉 가변 여기파장 형광분석(PL)을 수행하였다(형광 분광 광도계 형광 수명 측정장치(Nanolog, Horiba, Japan)이 사용). PL 실험을 위해서 상기에서 기술한 XRD 사용 샘플 중 0, 2, 4번의 3개 기판 소재 시료를 이용하였다. Figure 7에서와 같이 세 개의 시료 모두 여기 파장이 520 nm 근처일 때 형

광의 세기가 가장 크게 나타나는 결과를 보였다. 이때 0번 시료의 경우(Fig. 7(A)) 884 nm(1.403 eV), 2번 시료는(Fig. 7(B)) 877 nm(1.414 eV), 4번 시료는(Fig. 7(C)) 881 nm(1.407 eV)에서 형광의 최대값이 기록되었다. 한편, 성장에 사용된 Seed로 만든 시료를 520 nm로 여기 시켰을 때 형광은 929 nm(1.335 eV)에서 피크값이 나왔으며 이는 성장샘플 0번 시료와 비교했을 때 68 meV 작은 값이다. 상용화된 해외 n-InP 기판소재는 908 nm(1.366 eV) - 915 nm(1.355 eV) 범위에서 형광 피크값을 보여주었으며, 본 연구에서 성장시킨 n-InP 기판소재의 경우(0번 시료 기준), 해외 타사의 기판소재보다 37~48 meV 정도 더 큰 것으로 측정되었다. 성장 기판의 경우 해외 타사 기판보다 band-gap이 수십 meV 더 큰 것으로 볼 수 있다.

또한 시분해 형광 분광 광도계(Fluorolog3 with TCSPC, Horiba, Japan)를 이용하여 성장된 n-InP 기판소재의 형광 수명을 측정하였다. 여기 광원(excitation light source)으로는 467 nm 여기 파장을 갖는 펄스 다이오드 레이저를 사용되었다. 형광신호의 수명 측정을 위해서 Fig. 8에서 보는 바와 같이 형광 신호의 peak 근처인 920 nm 파장(Fig. 7 참조)에서 시간의 함수로서의 형광 신호를 측정하였다. Figure 8은 2인치 기판 위치별 시료의 시간 분해 형광 신호와 그에 대응하는 피팅 곡선을 보여준다.

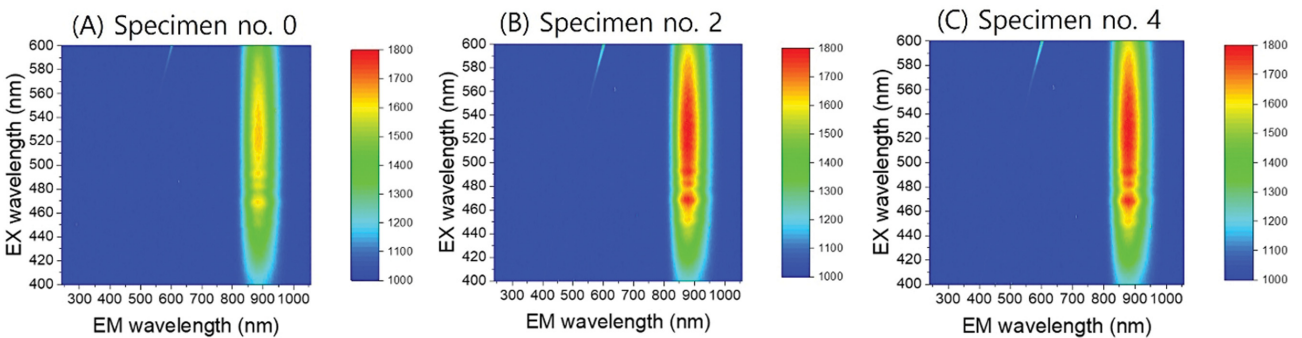


Fig. 7. Photoluminescence Excitation (PLE) for the three different specimens; no. 0 (A), no. 2 (B), no. 4 (C) (see Fig. 2(A)). EX wavelength denotes the excitation wavelength while the EM wavelength the emission wavelength.

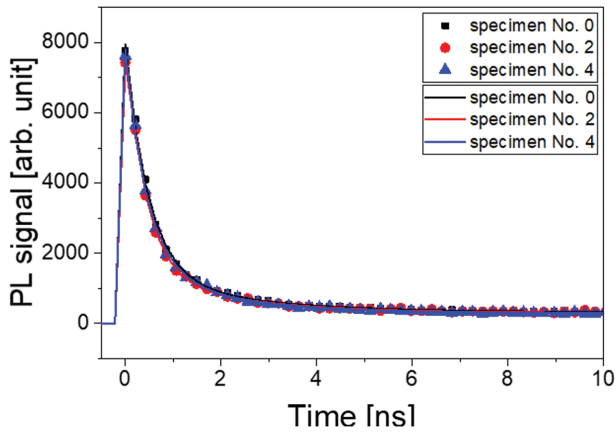


Fig. 8. Time-resolved photoluminescence (TR-PL) results with the fitting curves for the three different specimens (No. 0, 2, 4 specimens from Fig. 2(A)). The average fluorescence lifetime were estimated to be about 0.89 ns (no. 0), 0.59 ns (no. 2), and 0.74 ns (no. 4).

데이터 피팅으로부터 신출한 형광신호의 평균 수명은 0번 시료의 경우 약 0.89 ns, 2번 시료는 0.59 ns, 4번 시료는 0.74 ns이었으며 모두 같은 order-of-magnitude를 보여주었다(참고로 seed 단결정의 형광 수명은 8.3 ns임). 이러한 성장 결정 시료의 형광 수명은 해외 타사의 n-InP 기판소재로 만든 시료들의 형광 수명의 측정결과(4.0~4.1 ns)보다 약 4.5배에서 7배 더 짧은 수치이며, 이는 단결정의 불순도(impurity), 전위(dislocation) 등 결점(defect)이 상대적으로 더 많아서 non-radiative carrier recombination이 더 활발히 일어나고, 그 결과로 photoexcited carrier의 평균 수명이 짧아졌기 때문이다. 이 결과는 해외 타사 기판소재 단결정과 비교했을 때 본 연구에서 성장한 단결정의 품질을 개선할 필요성을 보여준다.

3.4. 종합적인 분석 및 요약

본 연구에서 성장시킨 n-InP 기판소재의 특성 분석을 위하여 시행한 시험은 총 6 종류로 결정의 구조 및 품질 분석을 위해 HR-XRD, TEM, EPD 측정을 시행하였으며 반도체 기판의 전기적 특성의 분석을 위해 홀 효과 측정, 광학적 특성 분석을 위해 PLE와 TR-PL을 측정 분석하고 이를 해외 기판소재의 측정값과 비교 분석하였다. HR-XRD, TEM, EPD의 측정 분석을 통해서 결정 성장 방향, 격자 층간 간격, 결정의 순도, 전위 밀도 등을 파악할 수 있으며 홀 효과 측정을 통하여 캐리어 농도, 전기 전도도, 전자 이동도를 측정하였다. 또한 PLE와 TR-PL 등의 광학적 측정분석기법을 활용하여 기판소재의 형광 발산 파장과 형광 수명을 통해서 성장 결정의 밴드 갭 에너지와 결함에 대하여, 해외기판 소재와의 비교 분석을 수행할 수 있었다.

본 연구에서는 성장시킨 n-InP 기판 표면에서 5개 위치를 선택하여 5개의 시료(1번-5번 시료)를 기반으로 분석을 수행하였다. 해외 기판 소재와 비교하였을 때 본 연구에서 성장시킨 n-InP 기판은 전기적 특성 등은 대등하거나 우월하였으나, 전위 등 결점이 많았다. 특히 2번 시료의 경우 다른 시료와 비교했을 때 전반적으로 결정의 결함의 정도가 상대적으로 큰 것으로 분석되었으며, 이는 성장시킨 도가니 내에서의 온도 구배 및 InP 용액의 계면, 즉 고체-액체 계면과 관계 있을 것으로 판단된다.

4. 결론 및 향후 개선방향

본 연구에서는 고압 수직 브리지만 방식을 활용하여, 황(Sulfur, S)이 도핑된 인화인듐, i.e., 즉 n-InP 결정을 2인치 직경으로 성장시킨 후 다양한 특성분석을 수행하였다. 성장된 결정은 2인치 직경으로 절단하였으며, 기판 표면의 위치별 특성을 분석하기 위해 다시 $10 \times 10 \text{ mm}^2$ 크기의 정사각형 모양을 가진 5개의 시료로 절단/제작하였다. 제작된 시료는 성장된 결정 소재의 결정학적, 전기적, 광학적인 영역으로 나누어 특성분석을 수행하였다. 결정학적 분석으로는 XRD, TEM, EPD를 활용하였으며, 전기적인 특성분석을 위해서 홀 효과 실험을 수행하여 캐리어 농도 및 전기전도도, 전자 이동도를 산출/분석하였다. 또한 PLE, TR-PL 등을 활용하여 시료의 광학적인 분석을 수행하였다. 또한 해외의 타사 기판소재의 특성분석을 수행하여 비교 분석을 하였다.

상기에서 기술한 결정학적 분석을 통해서, 성장된 n-InP 결정 소재는 근사적으로 단결정이라고 판단된다. 다만 XRD 신호의 주요 피크 값의 반치 폭, EPD의 평균 전위밀도, TR-PL의 형광 수명 등을 분석했을 때, 해외 타사의 기판소재보다 단결정의 전위, 불순도 등 결점이 더 개선되어야 함을 알 수 있었다. 특히 EPD 결과분석으로서 알 수 있는 것은 성장 결정의 결점의 불순도가 중앙에 다소 몰려 있으며, 결정의 균질성을 개선해야 할 필요가 있음을 보여준다.

캐리어 농도, 즉 도핑 농도의 경우 해외 타사보다 2~5배 더 높은 수치($\sim 10^{19}/\text{cm}^3$)를 보여주었으며, 전기전도도와 전자이동도는 비슷한 수치를 보였다. 형광 발산 파장의 경우 해외 타사 기판소재에 비해서 다소 짧았으며 이를 통해서 성장된 결정소재의 밴드갭 에너지가 수십 meV 정도 더 크다는 것을 알 수 있다.

단결정 소재의 결함 등을 줄이기 위한 개선방향으로서, 결정 성장 시 발생하는 InP의 고체-액체 계면 형상 특성을 조절할 수 있다. 즉 Fig. 9(A)와 같이 현재는 계면 형상이 도가니 내 계면의 가운데가 오목하고 가장자리가

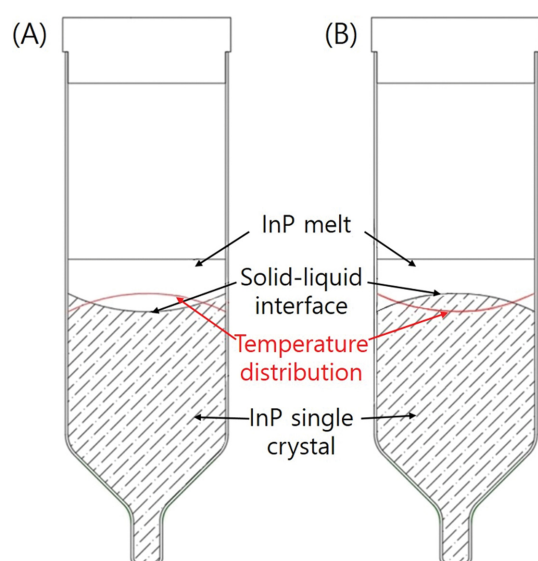


Fig. 9. Schematic diagrams of temperature distribution and shape of a solid-liquid interface of a InP inside a crucible. (A) Conditions in the current setup utilized for growing the InP crystals (B) Conditions aiming to improve crystal quality in a future setup.

올라왔지만, Fig. 9(B)와 같이 가운데가 볼록하고 가장자리가 오목한 것이 더 바람직한 것으로 판단된다(온도 구배의 경우 그 반대 형상). 이를 위하여, 결정 성장 장치의 히터 상하부 두께를 조절하여 발열량을 조절하고 히터 직경을 줄여 도가니와의 간격을 줄임으로서 가스 유동을 감소시키고 도가니 외부온도의 변동성 감소 및 계면 온도 안정화를 도모하는 등 계면 및 온도분포의 변경이 필요한 것으로 보인다. 또한 n-InP 결정 성장 후 결점 발생은 주로 직경 증대부에서 일어나는 것으로 파악된다. 직경 증대 부 외각에 열 반사판을 설치하여 직경 증대부 외각의 온도를 부분적으로 높여줌으로써 Seed에서 성장된 결정의 주도적 성장을 통해 이러한 문제를 해소할 수 있을 것으로 기대할 수 있다.

감사의 글

이 논문은 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(NRF-2021M3H4A3A02086939).

References

- [1] A. Rogalski and K. Chrzanowski, "Infrared devices and techniques", *Opto-Electronics Review* 10 (2002) 111.
 [2] J. Ajayan, D. Nirmal, T. Ravichandran, P. Mohanku-

mar, P. Prajoon, L. Arivazhagan and C.K. Sarkar, "InP high electron mobility transistors for submillimetre wave and terahertz frequency applications: A review", *Int. J. Electron. Commun.* 94 (2018) 199.

- [3] L.C. Comandar, B. Fröhlich, J.F. Dynes, A.W. Sharpe, M. Lucamarini, Z.L. Yuan, R.V. Penty and A.J. Shields, "Gigahertz-gated InGaAs/InP single-photon detector with detection efficiency exceeding 55 % at 1,550 nm", *J. Appl. Phys.* 117 (2015) 083109.
 [4] B.J. Isaac, B.W. Song, S. Pinna, L.A. Coldren and J. Klamkin, "Indium phosphide photonic integrated circuit transceiver for FMCW LiDAR", *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* 25 (2019) 8000107.
 [5] H. Jeon, J.M. Verdiell, M. Ziari and A. Mathur, "High-power low-divergence semiconductor lasers for GaAs-based 980-nm and InP-based 1,550-nm applications", *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* 3 (1997) 1344.
 [6] A. Lacaíta, F. Zappa, S. Cova and P. Lovati, "Single-photon detection beyond 1 μm : performance of commercially available InGaAs/InP detectors", *Appl. Opt.* 35 (1996) 2986.
 [7] H. Lindberg, M. Strassner, J. Bengtsson and A. Larsson, "InP-based optically pumped VCSEL operating CW at 1,550 nm", *IEEE Photonics Technol. Lett.* 16 (2004) 362.
 [8] J. Wojtanowski, M. Zygmunt, M. Kaszczuk, Z. Mierczyk and M. Muzal, "Comparison of 905 nm and 1,550 nm semiconductor laser rangefinders' performance deterioration due to adverse environmental conditions", *Opto-Electronics Review* 22 (2014) 183.
 [9] R. Roriz, J. Cabral and T. Gomes, "Automotive LiDAR Technology: A survey", *IEEE Trans. Intell. Transp. Syst.* 23 (2022) 6282.
 [10] N. Kourkoumelis and M. Tzaphlidou, "Eye safety related to near infrared radiation exposure to biometric devices", *ScientificWorldJournal* 11 (2011) 520.
 [11] D.A. Ackerman, J.E. Johnson, L.J.P. Ketelsen, L.E. Eng, P.A. Kiely and T.G.B. Mason, "Chapter 12 - Telecommunication Lasers", *Optical Fiber Telecommunications IV-A*, 4th ed., I.P. Kaminow and T. Li, Ed., (Academic Press: Burlington, 2002) p. 587.
 [12] S. Zhang, Z. Li, Y. Liu, R. Geldenhuys, H. Ju, M.T. Hill, D. Lenstra, G.D. Khoe and H.J.S. Dorren, "Optical shift register based on an optical flip-flop with a single active element", *Proceedings Symposium IEEE/LEOS Benelux*. 2004. p. 67.
 [13] Z. Li, Y. Liu, S. Zhang, H. Ju, H.d. Waardt, G.D. Khoe and D. Lenstra, "All-optical logic gates based on an SOA and an optical filter", *2005 31st European Conference on Optical Communication, ECOC 2005, Glasgow, 2005*, p. 229 vol. 2.
 [14] Z. Li, X. Yang, E. Tangdiongga, H. Ju, G.D. Khoe, H.J.S. Dorren and D. Lenstra, "Simulation of mode-locking by nonlinear polarization rotation in a semiconductor optical amplifier", *IEEE J. Quantum Electron.* 41 (2005) 808.
 [15] H. Ju, J.M. Vázquez, Z. Li, R. Nötzel, T. de Vries, D. Lenstra, Q. Gong, P.J. van Veldhoven, J.H. Wolter, G.D. Khoe and H.J.S. Dorren, "Polarization-dependent carrier dynamics in a passive InAs/InP quantum dot waveguide", *Opt. Commun.* 259 (2006) 861.

- [16] E. Hulicius and V. Kubeček, "8 - Semiconductor lasers for medical applications", *Lasers for Medical Applications*, H. Jelínková, Ed., (Woodhead Publishing, 2013) p. 222.
- [17] S.-R. Tsai and M.R. Hamblin, "Biological effects and medical applications of infrared radiation", *J. Photochem. Photobiol. B* 170 (2017) 197.
- [18] J.F. Boucher and J. Callahan, "Ultra-high-intensity 1,550-nm single junction pulsed laser diodes", *Proc. SPIE 8039, Laser Technology for Defense and Security VII*, 80390B (25 May 2011).
- [19] D.U. Sakarya and A. Bayram, "Optical design of dual mode seeker for short-wave infrared and four quadrant detectors in missile application", *Proc. SPIE 10912, Physics and Simulation of Optoelectronic Devices XXVII*, 109121K (26 February 2019).
- [20] K. Hoshikawa, H. Nakanishi, H. Kohda and M. Sasaura, "Liquid encapsulated, vertical bridgman growth of large diameter, low dislocation density, semi-insulating GaAs", *J. Cryst. Growth* 94 (1989) 643.
- [21] K.J. Bachmann and E. Buehler, "Phase equilibria and vapor pressures of pure phosphorus and of the indium/phosphorus system and their implications regarding crystal growth of InP", *J. Electrochem. Soc.* 121 (1974) 835.
- [22] G.M. Blom and W.K. Zwicker, "Growth of GaP single crystals by liquid encapsulated czochralski pulling", *Acta Electron.* 16 (1973) 315.
- [23] R. Hirano and A. Noda, "Growth of low EPD InP crystals", *Conference Proceedings. 2001 International Conference on Indium Phosphide and Related Materials. 13th IPRM (Cat. No.01CH37198)*, Nara, Japan, 2001, p. 529-532.
- [24] Y. Seki, J. Matsui and H. Watanabe, "Impurity effect on the growth of dislocation-free InP single crystals", *J. Appl. Phys.* 47 (1976) 3374.
- [25] K. Akita, T. Kusunoki, S. Komiya and T. Kotani, "Observation of etch pits produced in InP by new etchants", *J. Cryst. Growth* 46 (1979) 783.
- [26] Q.F. Huang, Z.G. Liu, R.X. Yang, X.L. Li, Q. Wang, X.W. Tian, J.Y. Yang, S. Li, H.M. Shao, Y.L. Shi, X. Zhang, N. Li, Y. Kang, H.S. Liu, T.N. Sun and N.F. Sun, "The measurement of dislocation on InP wafers", *2013 International Conference on Indium Phosphide and Related Materials (IPRM)*, Kobe, Japan, 2013, p. 1-2.
- [27] D.T.C. Huo, J.D. Wynn, M.F. Yan and D.P. Wilt, "InP etch pit morphologies revealed by novel HCl-based etchants", *J. Electrochem. Soc.* 136 (1989) 1804.
- [28] Japan Manufacturer's Society of Compound Semiconductor, M., "EPD measurements for low dislocation density GaAs and InP substrates", *III-Vs Review* 12 (1999) 32.
- [29] E. Peiner and A. Schlachetzki, "Automatic counting of etch pits in InP", *J. Electron. Mater.* 21 (1992) 887.
- [30] S. Trassaert, B. Boudart, S. Piotrowicz and Y. Crosnier, "Bromine/methanol wet chemical etching of via holes for InP microwave devices", *J. Vac. Sci. Technol. B* 16 (1998) 561.