

Alloy Hydride 법을 이용한 $Ga_xIn_{1-x}As$ 증착 공정의 열역학적 해석

이진욱, 박진호

영남대학교 화학공학 및 공업화학부

Chemical Equilibrium Analysis of $Ga_xIn_{1-x}As$ Deposition Process by Alloy Hydride Method

Jinwook Lee, Chinho Park

School of Chemical Engineering and Technology, Yeungnam University

서론

$Ga_xIn_{1-x}As$ 박막 결정은 그 재료 특성으로 인해 전자 및 전자 광학 소자의 제조에 널리 사용되고 있는 화합물 반도체이다. 한 예로서 InP 기판위에 성장시킨 $Ga_{0.47}In_{0.53}As$ 에피층은 장파장 (1.3 μm) 광통신용 photodiode 구조에서 active layer로 사용된다. 이 화합물 반도체를 증착하는 방법은 여러 가지가 있으며 이중 hydride 기상 증착법 (vapor phase epitaxy: VPE) 은 박막의 결정성 및 순도, 높은 성장 속도, 공정 조절 능력 등에서 뛰어나 상업적으로 널리 사용되고 있는 기술이다 [1]. 그러나 증착 공정에 포함되는 여러 화학반응들에 대한 이해는 아직 충분하지 않은 상태이고 원하는 박막 결정을 증착시키기 위한 공정 조건들은 대부분 실험적으로 결정되어지고 있다.

전형적인 $Ga_xIn_{1-x}As$ 의 hydride 기상 증착 공정에서는 우선 원료 공급지역 (source zone) 에서 HCl 과 H_2 기체 혼합물이 각각 분리되어 있는 액체 상태의 Ga 이나 In 금속과 반응하여 휘발성인 3족 (Ga 또는 In) chloride 들을 형성하고 이들은 혼합지역 (mixing zone) 에서 H_2 에 희석된 AsH_3 기체와 혼합되고 열분해된다. Mixing zone 을 통과한 기체 혼합물들은 증착지역 (deposition zone) 으로 흘러 들어가 열역학적 driving force (온도, 조성) 에 의해 고상의 $Ga_xIn_{1-x}As$ 를 형성한다. 발표된 실험 결과와 [2] 열역학적 계산 결과에 [3,4] 의하면 증착되는 박막의 조성이 원료 공급지역에서 생성되는 Ga 과 In 의 기상 몰비에 매우 민감함을 알 수 있고 이 몰비는 특성 소자의 제조의 경우 0.1 % 이하의 정밀도로 조절되어야 한다. 몰비의 정확한 조절을 위해서는 각각의 source zone 으로 흘러 들어가는 HCl 의 유량을 또한 매우 정밀하게 조절하여야 한다. 따라서 분리된 Ga 과 In 원료대신 pre-mix 된 Ga/In 합금 원료를 사용하지는 idea 가 제안되었으며 [5,6] 이는 증착되는 박막 조성의 재현성을 높이고 공정을 보다 단순화시키자는 의도에서 비롯되었다.

본 연구에서는 Ga/In 합금 원료를 사용한 $Ga_xIn_{1-x}As$ 의 hydride 증착 공정을 열역학적으로 해석함으로써 증착 반응기 내부에 존재하는 주된 기상 종들과 박막의 조성을 결정하는 주요 공정 변수등 증착 공정 전반에 대한 이해를 돕고자 했다. 또한 여러 가지의 solution model 들을 검토하였고 열역학 계산 결과들을 실험 data 와 비교 분석하였다.

열역학 계산

본 연구에서는 D. Meyer [7] 에 의해 개발되고 작성된 열역학 simulation program 을 alloy hydride VPE 공정의 열역학적 해석에 적용될 수 있도록 수정 및 보완하여 사용하였다. 이는 stoichiometric algorithm 을 사용하여 반응을 수반하는 혼합물의 평형조성을 계산하는 program 으로서 본 연구에서는 액체와 고체 용액을 system 내에 포함시키기 위하여 여러가지 solution model 들을 선택할 수 있도록

록 수정하였다. Stoichiometric algorithm 은 평형 상태에서 독립적으로 존재할 수 있는 개개의 화학 반응식들을 먼저 구성하고 이들로부터 산출된 반응 평형상수들과 원소 및 화합물의 수지식들로부터 평형 조성을 계산하는 방법을 사용하므로 구성 분자들의 열역학 data 에 매우 민감하다. 따라서 본 연구에서는 발표된 논문들의 광범위한 문헌조사를 통해 주로 실험적으로 검증된 열역학 data 들을 사용하였으며 이외의 기타 열역학 data 들은 JANAF Table [8] 로부터 인용하였다.

열역학 계산은 두부분 즉, source zone 과 deposition zone 으로 나누어 수행하였다. Source zone 의 chemical system 은 네가지 원소 (Ga, In, Cl 그리고 H) 로 구성되고 deposition zone 은 다섯가지 원소 (Ga, In, As, Cl 그리고 H) 로 구성된다. 또한 source zone 과 deposition zone 은 각각 액상 용액 (Ga/In liquid solution) 과 고상 용액 ($Ga_xIn_{1-x}As$ solid solution) 을 포함하므로 solution model 의 선택이 정확한 열역학 계산을 위해서는 매우 중요하다. 따라서 여러가지 solution model 들을 선정하여 비교 검토하였다. Source zone model 로서는 (1) Ga 과 In 의 random mixing 과 영의 혼합 엔탈피를 가정하는 ideal solution model, (2) Ga 과 In 의 random mixing 을 가정하나 Ga 과 In 사이의 상호 작용의 존재를 인정하는 regular solution model, 그리고 (3) 최근 Anderson 과 Ansara [9] 가 Ga-In phase diagram 과 열화학적 물성 data 를 취적화 하는데 사용한 Redlich-Kister solution model 이 선정되었다. 한편 deposition zone model 로서는 GaAs 와 InAs 의 2원소 화합물들의 혼합을 가정하여 역시 (1) ideal solution model 과 (2) regular solution model 이 선정되었고 이외에 (3) GaAs 와 InAs 의 random mixing 을 가정하지 않고 like pair 들끼리의 short range clustering 을 감안하는 quasichemical solution model [10,11] 과 (4) III-V 족 alloy 의 clustering 경향을 이론적으로 수식화한 short range order parameter (SROP) model [12,13] 이 추가로 선정되었다.

열역학 계산에 사용한 공정 조건들은 실제의 hydride VPE 공정에서 사용하는 조건들로서 본 연구의 경우는 다음과 같다: source zone 온도, 838 °C; source zone Cl/H ratio, 1.48×10^{-2} ; deposition zone 온도, 700 °C; 반응기 압력, 1 atm. 먼저 주어진 공정 조건에서의 source zone 계산이 수행되었고 그 계산 결과들이 deposition zone 계산의 초기 조건으로 사용되었다.

결과 및 토론

1. Source zone

$Ga_xIn_{1-x}As$ 의 증착시 기상 3족 몰비 즉, $Ga/(Ga+In)$ 은 증착되는 박막의 조성 과 밀접한 관계를 갖으므로 매우 중요하다. 3족 몰비는 열역학 계산으로부터 얻어지는 Ga 을 포함하는 기상 종들의 총 몰수와 Ga 과 In 을 포함하는 기상 종들의 총 몰수로부터 쉽게 구할 수 있다. Figure 1 은 source zone 에 투입된 Ga/In 합금 원료의 Ga 분율 ($x_{Ga}(l)$) 에 따른 $Ga/(Ga+In)$ 비의 변화 추세를 보여 준다. 예상되는 바와 같이 기상의 $Ga/(Ga+In)$ 비가 source 합금의 조성에 강하게 의존함을 알 수 있다. Figure 1 은 또한 세가지 액상 solution model 을 사용하여 계산한 결과들을 모두 보여 주고 있다. Ideal solution model 의 경우는 기상의 Ga 양이 액상에 비해 약간 작게 나타나는 반면, regular solution model 과 Redlich-Kister solution model 의 경우는 $x_{Ga}(l)$ 값 0.5 를 기준으로 하여 $x_{Ga}(l)$ 이 0.5 보다 작으면 기상의 Ga 양이 액상보다 크고 $x_{Ga}(l)$ 이 0.5 보다 크면 기상의 Ga 양이 액상보다 작게 나타남을 알 수 있다. 또한 $x_{Ga}(l)$ 값이 0.20 인 부근에서 Redlich-Kister solution model 과 ideal solution model 의 $Ga/(Ga+In)$ 계산치는 약 6% 정도의 오차를 보인다.

Figure 2 는 Ga/In 액체 합금과 평형에 있는 기상의 조성을 보여준다. 기상

종들의 몰분율을 source zone 온도의 함수로 표시하였고 Redlich-Kister solution model 을 사용하였다. 과량으로 사용된 H_2 carrier gas 를 제외하면 indium monochloride (InCl) 와 gallium monochloride (GaCl) 가 주된 기상 종임을 알 수 있고 In_2Cl_2 가 소량 존재 함을 알 수 있다. 또한 HCl 은 liquid alloy 에 의해 거의 완전히 (> 98%) 소모됨을 알 수 있다.

2. Deposition zone

Redlich-Kister solution model 을 사용하여 source zone 계산을 한 결과를 초기 조건으로 하여 deposition zone 의 계산을 수행하였고 그 결과의 일부가 Figure 3 과 4 에 나타나 있다. Figure 3 에서는 4가지 solution model 을 사용하여 계산한 결과가 같은 조건에서 얻어진 실험 data 와 비교되고 있다. 우선 증착되는 $Ga_xIn_{1-x}As$ 의 조성이 Ga/In 합금 원료의 조성에 따라 매우 민감하게 변함을 알 수 있고 Ga/In 원료의 Ga 분율에 비해 매우 Ga rich 인 $Ga_xIn_{1-x}As$ 박막이 형성됨을 알 수 있다. 이는 열역학적으로 InCl 가 GaCl 에 비해 기상에서 보다 안정된 화합물임을 의미한다. 또한 박막 조성의 Ga/In 원료 조성에 대한 의존도는 InP 기판과 격자 일치되는 $Ga_{0.47}In_{0.53}As$ 부근에서 가장 크다. Solution model 의 영향을 살펴보면, ideal solution model 을 제외한 나머지 세가지 non-ideal solution model 들이 모두 일반적으로 실험 data 와 잘 일치함을 알 수 있다. 실험 data 의 비평형 인자들을 고려해 볼 때 매우 좋은 결과이다. SROP solution model 이 ideal solution model 로부터 가장 많이 벗어나는 결과를 나타내고 있으며 quasicheical solution model 과 regular solution model 은 거의 비슷한 결과를 보여주고 있다.

Figure 4 는 $Ga_xIn_{1-x}As$ 고상 용액과 평형에 있는 기상의 조성을 보여 준다. 주요 기상 종들의 몰분율을 deposition zone 온도의 함수로 표시하였고 regular solution model 을 사용하였다. InCl, GaCl 그리고 HCl 이 주요한 chloride 기상 종들임을 알 수 있고 As_4 와 As_2 가 주된 arsenide 종들임을 알 수 있다. HCl 의 몰분율은 증착 온도가 증가할수록 감소하고 있으며 이는 $Ga_xIn_{1-x}As$ 의 증착 수율이 주어진 온도 범위에서 감소함을 의미한다. 또한 주어진 평형 조건에서 AsH_3 은 거의 완전히 열분해 됨을 알 수 있다.

참고문헌

1. Antypas, G. A., in "GaInAsP Alloy Semiconductors", part I, Pearsall, T. P. (Editor), John Wiley & Sons, New York, 1982.
2. Longeway, P. A. and Smith, R. T., *J. Cryst. Growth*, **89**, 519 (1988).
3. Hsieh, J. J., Ph.D. Thesis, Dept. Chemical Engineering, Univ. of Florida, 1988.
4. Quinlan, K. P., *J. Cryst. Growth*, **83**, 319 (1987).
5. Chatterjee, A. K., Faktor, M. M., Lyons, M. H. and Moss, R. H., *J. Cryst. Growth*, **56**, 591 (1982).
6. Quinlan, K. P. and Erstfeld, T. E., *J. Cryst. Growth*, **71**, 246 (1985).
7. Meyer, D., Ph.D. Thesis, Dept. Chemical Engineering, Univ. of Florida, 1984.
8. JANAF Thermochemical Tables, 2nd ed. NSRDS-NBS, **37**, 1975.
9. Anderson, T. J. and Ansara, I., *J. Phase Equil.*, **12**, 64 (1991).
10. Guggenheim, E. A., "Mixtures", Oxford Press, London, England, 1952.
11. Stringfellow, G. B. and Greene, P. E., *J. Phys. Chem. Solids*, **30**, 1779 (1960).
12. Averbach, B. L. "Energetics in Metallurgical Phenomena", vol. II, Mueller, W. M. (Editor), Gordon and Breach, New York, 1965.
13. Marboeuf, A. and Guillaume, J. C., *Revue Phys. Appl.*, **19**, 311 (1984)

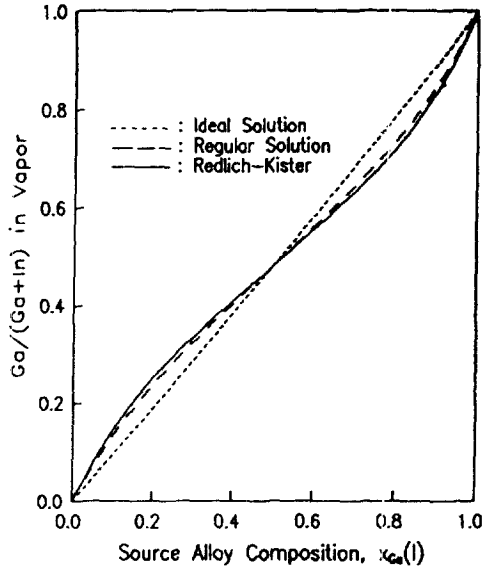


Figure 1: The vapor phase Ga/(Ga+In) molar ratio of the source zone versus the Ga content in the source alloy. $T_s = 838^\circ\text{C}$; $\text{Cl}/\text{H} = 1.48 \times 10^{-2}$; $P_t = 1\text{atm}$.

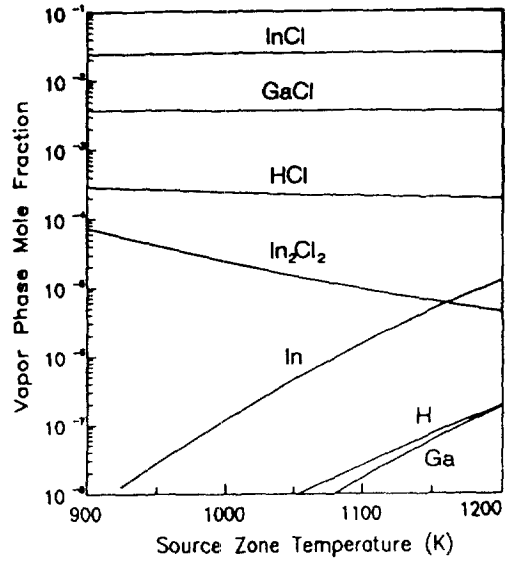


Figure 2: Equilibrium gas phase composition in the source zone versus the source zone temperature: $X_{\text{Ga}(l)} = 0.0869$; $\text{Cl}/\text{H} = 1.48 \times 10^{-2}$; $P_t = 1\text{atm}$; Redlich-Kister solution model.

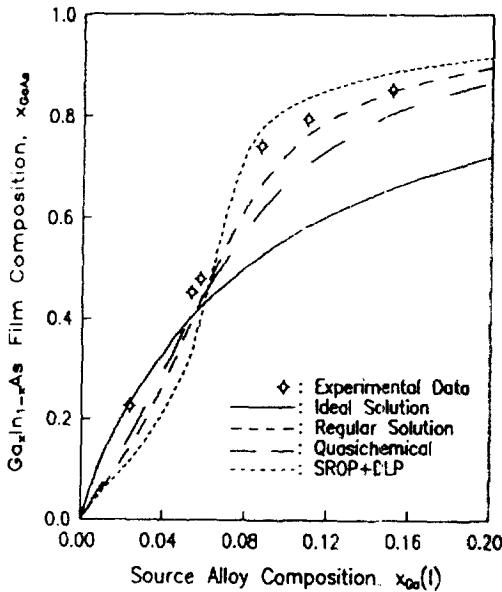


Figure 3: Calculated $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$ composition versus the Ga content in the source alloy: $T_d = 700^\circ\text{C}$; $P = 1\text{atm}$; $X_{\text{HCl}}^0 = 7.2 \times 10^{-3}$; $X_{\text{AsH}_3}^0 = 3.4 \times 10^{-3}$.

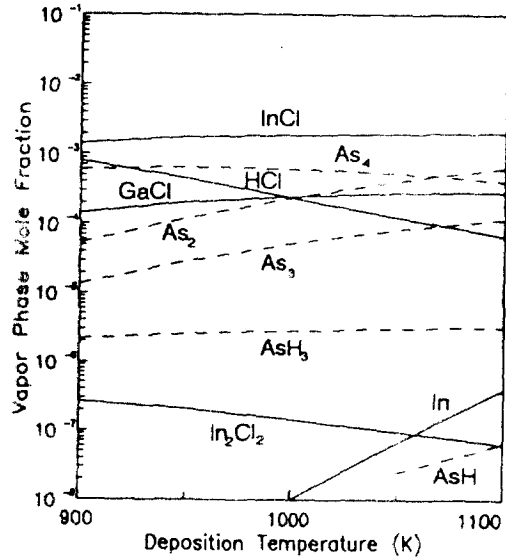


Figure 4: Equilibrium gas phase composition in the deposition zone versus deposition zone temperature: $X_{\text{Ga}(l)} = 0.0869$; $P_t = 1\text{atm}$; $X_{\text{HCl}}^0 = 2.4 \times 10^{-3}$; $X_{\text{AsH}_3}^0 = 3.4 \times 10^{-3}$; strictly regular solution model.