

용액식각후 재결정성장의 기구에 대한 실험적 고찰

함성호^o, 유태경^{*}, 조규석, 권영세
한국과학기술원 전기및전자공학과
^{*} 금성사 중앙연구소

An Experimental Study on the Mechanisms of Meltback and Regrowth

Sung-Ho Hahm, Tae-Kyung Yoo^{*}, Gyu-Seog Cho and Young-Se Kwon
Dept. of Elec.Eng., KAIST
^{*} Central Research Lab., Gold-Star Co.

Abstract

The mechanisms of the meltback etching and regrowth processes are studied experimentally. The method to reduce the anisotropy and eliminate the gallium islands in the processes are developed. It is possible to fabricate the GaAs optical devices by the use of the process.

I. 서 론

액상결정성장 에 있어서 불포화된 III족 금속 용액에 의해 결정성 기판이 용해되어 손상되거나 식각되는 현상을 용액식각 (meltback etching) 이라고 한다. 이는 액상결정성장의 특징적인 현상으로 MOCVD 나 MBE 등의 결정성장에서는 나타나지 않는다. 또한 일반적인 화학식각이나 건식식각과는 달리 불포화에 의한 용액식각은 식각과정이 예측하기 어렵고, 조절할수 없다고 알려져 왔다. 따라서, 결정성장전 결정성 기판의 표면식각 cleaning 이나 InP 계의 경우 열손상(thermal damage) 을 줄이기 위한 경우를 제외하고는 큰 이용의 가능성이 고려되지 않았다. [1,2] 특별히 AlGaAs/GaAs 반도체 레이저 제작에 있어서 AlGaAs 와 GaAs 의 용액식각속도차에 의해 내부줄(inner stripe)을 형성하는 구조가 보고되었다. [3] 한편 마이크로 렌즈, 그리고 이를 광소자와 집적한 소자를 위해 곡면 구조를 얻는 것이 필요하며 용액식각의 과정에서 등방성식각과 곡면의 형성을 확인한 바 있다. [4]

본 실험에서는 GaAs 광소자 제작을 위한 등방성 식각면 형성에 이용하기 위해 용액식각및 재결정성장의 성장기구에 대한 실험을 수행하고 그 결과를 해석하였다.

II. 용액식각

액상 결정성장은 일정한 온도에서 과포화된 상태의 III족 금속용액의 용질인 As를 용액으로부터 석출시켜 기판상에 성장이 일어난다. 반대로 불포화의 경우 기판의 결정을 녹여 용액을 포화된 평형상태로 가게 된다. 후자의 경우를 용액식각이라 한다. 대부분 GaAs의 화학식각은 그 비등방성때문에 렌즈등을 위한 곡면의 형성이 쉽지 않다. 한편 불포화 갈륨에 의한 용액식각의 경우 알루미늄을 첨가하여 갈륨용액내에 유체역학적 변화를 시도하여 식각된 면이 평탄해진다는 실험결과가 있었다. 이는 갈륨내 열전달이 억제되기 때문에 기판의 불규칙한 식각이 완화된것이라고 한다. [5] 이런 용액식각을 이용하면 GaAs기판의 등방성 식각이 가능하기 때문에 원형의 곡면이 이루어 진다. 또한 렌즈제작시 용액식각의 공정변수로 렌즈의 특징 (N.A. 및 초점거리) 을 쉽게 조절할 수 있다.

본 실험에서는 SiO₂ 룰 마스크로 이용해 용액식각한 뒤 GaAs 또는 AlGaAs 의 재결정성장을 통하여 렌즈나 광학소자의 곡면을 얻었다. 갈륨 용액에서의 As포화농도가 온도에 따라 정의되며 이는 GaAs의 경우 실험적으로

$$C_{As} = 2352.8 \exp(-12404/T_{eq}) \text{ ----- (1)}$$

이다. 이때 평형온도와의 차이

$$\Delta = T - T_{eq} \text{ ----- (2)}$$

로 정의하면 이에따라불포화의 정도가 결정되어 온도T에서 용액식각되어 식각용액을 포화시킬 때까지는 계속 식각될 것이다. GaAs 기판의 경우 용액식각의 중요 변수로는 용액식각시간 (t_m), 갈륨용액의 불포화 정도 (ΔT), 식각창의 지름(d), 식각후 정상화시간 (t_m/h) 등이다. K.Pak 등은 실험과 수치해석으로 InP 계에서의 선택적 용액식각단면을 관찰 또는 해석하였다. 그 표면 morphology 에 있어서 용액식각되고 있는 측면 근처에서는 식출된 용질 (solute) 의 밀도가 높아져서 식각깊이가 증가함에 따라 단면의 평탄성이 좋아진다고 보고 하였다. [6]

그림 1은 Ga-Al 용액을 Al/Ga=1.4mg/1g 으로 하였을때 780°C 에서 용액을 식각했을때 용액식각의 시간에 따른 식각깊이의 실험적인 결과이다. 이 실험결과를 보면 불연속의 부분이 있는데 이를 전후로 시간에 따라 1, 1/2의 지수에 비례하는 것을 알수 있다.

III. 실험과정

그림 2와 같이 면적이 서로 다른 마스크를 이용 사진식각방법으로 GaAs 기판위의 SiO₂ 창을 연다. 일반적인 액상결정성장에서와 유사한 기판 세척을 거친뒤 용액식각용 불포화 갈륨용액과 성장용 과포화 GaAs 또는 AlGaAs 용액을 준비한 흑연 보트위에 얹는다. 800°C 에서 2시간 정도의 정상화(homogenization) 과정을 거친뒤 단계적으로 용액식각과 재결정성장을 실시한다. 대체로 용액식각시간은 2~30초 정도이나 이 시간은 매우 엄준한 조정이 요구되며 재결정성장은 충수를 막론하고 총 성장시간이 60분이내여야 과성장이 일어나지 않는다. 재결정 성장시 냉각률 (cooling rate) 은 0.2°C/min 이다. 갈륨용액의 불포화 정도는 알루미늄의 양과 GaAs 다결정에 의하여 조절하였다. 또, 필요에 따라 식각후 정상화과정을 거쳤는데 이는 20~70분 정도이다.

식각 및 성장을 관찰하여 그 기구를 추정하는데 있어서 표면을 관찰하거나 단면을 자른후 stain 식각을 (NH₄OH:H₂O₂=1:20 또는 HF:H₂O₂:H₂O=1:1:10) 한 뒤 관찰하였다. 이러한 단면, 표면관찰에는 광학현미경 ($\times 400$ 배) 과 전자현미경을 사용하였다. 광학현미경은

주로 갈륨포획이나 용액식각단면을 관찰하는데 사용하였고, 전자현미경은 재결정성장된 GaAs, AlGaAs 층을 관찰함으로써 용액식각에 의해 형성된 단면을 확인하였다. 재결정성장층이 단결정인 것을 확인하기 위해 X선분석을 시도하여 알루미늄의 조성이 예측된 바와 같은 결정층인 것을 확인하였다.

VI. 결과 및 검토

이 실험의 목적은 원형의 곡면을 재연성있게 얻고, 용액식각에 의해 재결정성장된 영역의 결정성이 확인되고, 전기적으로는 p-n혹은 n-n형의 반도체 접합이 얻어지는 것이다.

1) 비등방성

흔히 등방성식각으로 알려져왔던 용액식각도 비등방성을 갖고 있는것이 실험결과 밝혀졌다. 그림은 식각후 재성장된 AlGaAs영역을 선택적으로 식각하여 남긴부분이다. 이 전자현미경사진으로부터 [110]와 [110]방향에서 적어도 한방향으로의 비등방성 식각이 있는것을 알수있다. 확산제한공정인 경우에는 용액식각도 그림4에서 보는 것처럼 최중형이 역피라미드인 식각형태를 가진다고 볼수있다. 그러나 대부분 기판으로부터 식각 갈륨용액으로부터 용질(As)의 이동으로 식각의 과정이 점차적인 확산제한공정이 된다. 한편 이러한 공정은 그림3과 그림4의 불룩한 곡면형성으로부터 그림5의 평평한 곡면을 형성하게 되는데 이러한 관계는 식각깊이와 식각시간의 관계로부터 확인된다. 그림1은 이런 식각관계를 대수적으로 표시한것이며 시간에 비례하는 직선으로부터 시간의 1/2승에 비례하는 직선으로의 전이가 존재한다. 이렇게 평탄한 식각면을 방지하기 위해서는 여러층을 거치면서 용액식각을 시행하여 확산제한공정을 피하는 방법이었다. 이런 용액식각후의 재결정성장은 식각된 곡면을 따라 재성장된다.

그러나 이 재성장은 때로 식각에 필요했던 갈륨이 빠져나가기 어려워 다음 성장층까지 이동하는 이른바 carryover현상을 일으킨다. 이때 성장을 시킬수있는 용질이 없으므로 오히려 이때에도 식각이 일어나게된다. 본 실험에서 이상온도강하방법(two phase cooling)을

사용했기 때문에 As용질의 원(source)은 많지만 정확히 원하는 알루미늄조성이나 불순물농도를 조절하는데에는 어려움이 있다. 따라서 carryover를 고려한 조성계산을 하거나, 이를 무시할 만큼 여유있는 공정설계가 필요하다.

2) 재결정성장중의 갈륨포획

그림5,6,7,8은 몇가지 다른 조건에서 식각후 재성장된 표면과 측면의 현미경사진이다. 여기에서 그림5와 그림6의 150 μ m 이하의 창에서는 네 부분에서 갈륨의 포획이 관찰된다. 그림8에서는 가장자리의 갈륨포획이 규칙적이지 못한 것을 발견할수 있는데 오히려 용액식각후의 균일화 과정이 갈륨의 포획을 심화시킨것으로 보여진다. 표1에서는 광소자의 제작에 필요한 용액식각의 조건들을 800°C 에서 나타낸표이다. 앞에서와 같이 carryover에 의해 이동된, 성장에 도움이 되지 못하는 갈륨의 경우 성장력을 가질만큼 균일화 과정을 거치지 않은 상태에서 결정성장을 시도하게 될때 갈륨이 일부 결정성장예해 간하는 현상이 발견되었다. 이런 갈륨의 포획된 영역들은 크게 두 부류인데 하나는 성장된 결정표면의 가장자리에서이고 다음은 성장된 결정의 중심부에 존재하는 것이다. 성장의 중심부에 있는 갈륨의 포획은 [100]의 방향들에서 결정성장이 활발하여 열린창의 측면 아래에서 성장되는 속도가 가장 저변으로부터 길러져오는 속도보다 빠른 경우에 생기는 것으로 보인다. 가장자리의 갈륨은 [100]방향들의 성장이 과다하여 생긴다. 가장자리에 있는 갈륨은 적절한 제거방법으로 없앨수가 있지만 중심부에 포획되어 있는 것은 제거가 불가능하다. 이것을 성장과정중에 제거하기 위해 식각후 균일화 과정을 거침으로써 성장력을 가지게 될때까지 기다린후 온도강하를 시켜 결정을 성장시켜 보았다. 이때 특이한 것은 가장자리의 갈륨들이 정확히 정방향으로 존재하던 것이 불규칙하게 분포하게 되었다.

3) 광학소자에의 응용

광학소자에 응용하기위한 식각후 재성장된 층의 성격은 원형에 가까운 곡면을 광학적 길이보다 적은 요철을 갖고 얻어져야한다. 또한 렌즈역할을 하거나

반사경역할을 할때 재연성이 있게 그 형태를 조절 할수 있어야 한다. 이런 요건을 만족시키는 공정방법으로는 기계적 연마방법[7], masstransport방법 등이다. 이중 전자는 광전직접회로용으로는 부적절하게도 단일소자를 비교적 큰경우에 시행할수 밖에 없고, 후자는 InP계의 경우에 응용되며 고온처리가 필요하다.

수직형 공진기의 길이를 늘이는 것이 필요한데 용액식각된 부분의 재성장이 쉬우므로 공진기의 길이를 평면성장보다 길게할수 있다. 또한 이런 용액식각방법은 액상결정성장과 공정상 호환성(compatibility)을 갖기때문에 유용할것으로 보여진다.

V. 결 론

실험결과로부터 용액식각은 불평형상태의 공정이기 때문에 식각변수들을 정확히 결정하는 것이 필요하다. 또한 갈륨용액이 재결정성장의 결정내에서 포획되는 것이 발견되었는데 그 중 하나는 재결정성장의 중간에 존재하는 것이고 다른 하나는 결정성장의 측면에 존재한다. 이는 각각 식각후 정상화 시간을 증가시킴으로써 또한 불포화 정도를 줄임으로써 포획을 줄일수가 있었다.

따라서 식각변수들의 제어방법에 개선이 필요하지만 갈륨포획이 없고 재연성이 있는 용액식각의 과정을 개발하였고 마이크로 렌즈를 제작하는데 이용할 수 있으며 이를 이용한 광소자의 제작도 가능하다 하겠다.

참 고 문 헌

- [1] G. P. Agrawal et.al., "Long-Wavelength Semiconductor Lasers", NY. Van Nostrand Reinhold Co. pp.142~169, 1986
- [2] 조 호 성등, "LPE 에 있어서 InP 기판의 열손상상태와 Meltback 특성", 제 4회 파동및 레이저 학술발표회, pp.206-209, 1989
- [3] Ketsumi Kishino. et.al., Jpn. J. of Appl. Phys. Vol.22, No.7, pp.L473-L475, 1983
- [4] T. K. Yoo, et.al., Jpn. J. of Appl. Phys., Vol.27, No.12, pp.L2357, 1984

- [5] C. G. Low et al., "Processing of Electronic Materials", Engineering Foundation N.Y. pp.376, 1987
- [6] K. Park et al., J. of Cryst. Grow., Vol.65, pp.602~606, 1983
- [7] W. N. Carr et al., Appl. Phys. Lett., Vol.3, No.10, pp.173, 1963

표1. Circular Isotropic Shape Control for OEIC in the Meltback and Regrowth

	critical	parameter range
t_m	Yes	$1 < t_m < 10\text{sec}$
t_h	quite	$t_h > 2\text{hr}$
t_g	No	$t_g < 80\text{min}$
$t_{m/h}$	quite	$\sim 40\text{min}$
d	Yes	$50\sim 200\mu\text{m}$

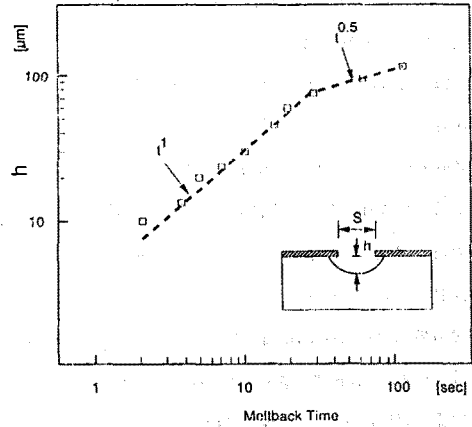


Fig.1 Relation between the meltback depth and time

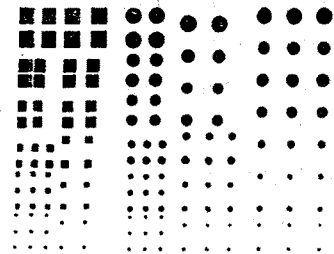
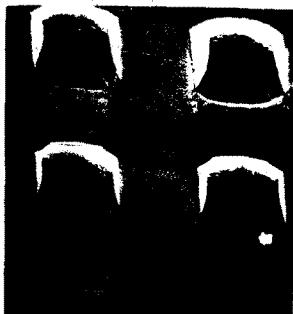


Fig.2 The mask pattern



a. $t_m=3\text{sec}$, $d=65\mu\text{m}$,



b. $d=110\mu\text{m}$



c. $t_m=50\text{sec}$, $d=250\mu\text{m}$

Fig.3 SEM photomicrograph of the regrown region after meltback etching

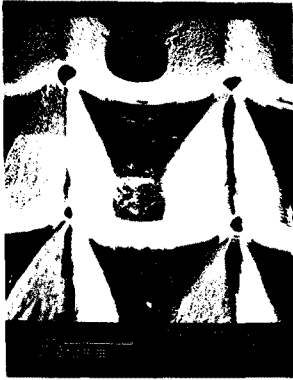


Fig.4 SEM photomicrograph of the region meltback only (with circular mask, $t_m=4\text{min}$)

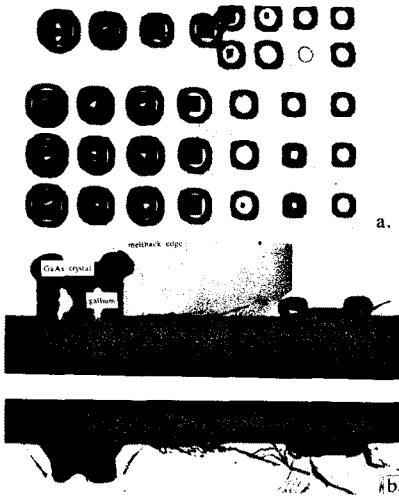


Fig.5 (a) Top view of meltback and regrown regions
(b) (Enlarged) Top and Cross-sectional view
 $t_m=4\text{sec}$, $t_g=65\text{min}$

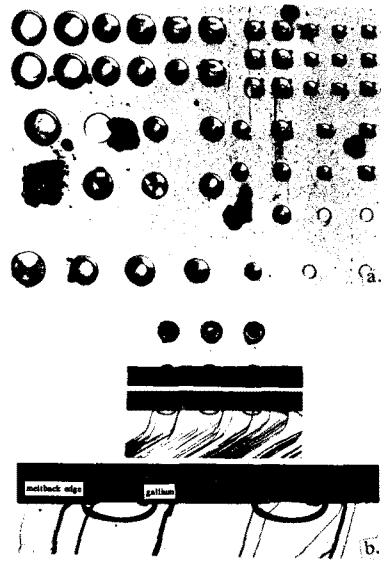


Fig.6 (a) Top view of meltback and regrown regions
(b) (Enlarged) Top and Cross-sectional view
 $t_m=5\text{sec}$, $t_g=80\text{min}$, $t_h=110\text{min}$ (edges)

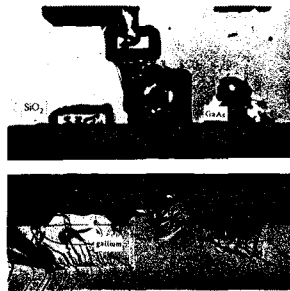


Fig.7 $t_m=5\text{sec}$, $t_g=82\text{min}$, $t_h=150\text{min}$