

分子線 에피택시

金 鳳 烈

延世大學校 工科學科 電子工學科 教授(工博)

I. 머릿말

현재까지 半導體工業에서 에피택셜膜은 주로 氣相成長(VPE) 또는 液相成長(LPE)으로 만들어 왔는데 최근에 와서 分子線 에피택시(molecular beam epitaxy: MBE)가 각광을 받고 있으며 특히 GaAs基板을 사용한 마이크로波 素子나 發光다이오드, 半導體레이저등의 제작에 유용한 방법으로 알려지고 있다.

MBE가 研究되기 시작한지 약15年, 이 裝置가 市販되고부터 약10年이 되어가고 있어 때늦은 감이 없지 않으나 본 학회지에는 아직 소개되지 않았고 때마침 우리 나라에도 유일하게 東國大 物理學科에 이 裝置가 처음으로 導入되었으므로, 과거에 이 장치를 다루어 본 필자의 얇은 경험을 바탕으로 MBE의 特徵과 이 裝置의 概要를 간단히 소개하고자 한다.

II. MBE의 特徵

MBE는 超高眞空내에서 가열된 基板위에 각종 元素를 分子線의 형태로 照射하여 에피택셜膜을 만드는 方法으로, 다른 에피택셜 成長技術에 비하여 膜의 平坦性, 界面의 急峻性, 熱擴散이 적은 低溫成長, 膜厚方向의 不純物 및 組成의 制御性, 그리고 膜의 再現性이 뛰어난 것 등의 特徵을 들 수 있다. 또한 高眞空室에는 여러 가지의 表面分析機器(QMS, RHEED, AES 등)들이 설치되어 膜의 生成중에 그 자리에서 表面分析을 행할 수 있다. 다만 分子線 에피택셜膜의 成長速度는 1時間에 대략 1 μ m 정도로 VPE보다 한자리, LPE보다 두자리 정도가 높다. 이것은 이 方式의 단점이라고 할 수 있으나 制御性的인 입장에서는 오히려 장점이 된다. 즉, 單原子單位(數 10 \AA)의 結晶成長과 不純物の 도우핑制御가 가능하고 다른 기술에서 볼 수 없는 가장 큰 특징이 된다. 그리고 결정성장시에 각종의 마스크手法이 사용되고 또 여러 종류(單元素 또는 化合

物半導體, 金屬, 絶緣體)의 hetero構造를 格子整合을 취한다든가 또는 成分이 서서히 변화하는 graded hetero接合형태로 만들 수 있는 융통성도 가지고 있다.

실제로 MBE가 膜의 성장방향으로 單原子單位로 제어할 수 있는 것은 Esaki 등의 superlattice로 실증되고 있으며 이것은 AlGaAs와 GaAs分子的 單層反復構造로 되어 있는 周期構造를 인공적으로 만든 것이다.

이제까지 MBE방법으로 만들어진 材料들을 나타내면 표1에서와 같다.

표 1. 분자선 에피택시로 만들어진 반도체 및 금속

IV 족	II-VI족	IV-VI족	III-V족	금 속
Ge	CdS	PbGeTe	AlAs	Al
Ge-Si	CdSe	PbS	AlGaAs	Au
Si	CdTe	PbSe	GaSb	Ag
	ZnS	PbSeTe	GaAs	
	ZnSe	PbTe	GaAsSb	
	ZnSeTe	PbSnSe	GaAsP	
	ZnTe	PbSnTe	GaInAs	
		SnTe	GaInAsP	
			GaInP	
			GaP	
			InSb	
			InAs	
			InP	

III. MBE 裝置

1. 裝置의 發達過程

70年代에 들어설 무렵에 Bell研究所의 Arthur와 Cho 등에 의하여 眞空蒸着法을 개선, 고도화한 것으로 開發되었다. 이 初期의 裝置는 1世代라고 할 수 있는 것으로 그림1에서와 같이 超高眞空($\sim 10^{-10}$ Torr.)

chamber 내에 分子線 source, 加熱基板홀더, 分子線 모니터로서의 4重極質量分析計(QMS), 成長한 結晶表面의 成分 分析用으로 Auger 電子分光裝置(AES), 結晶構造 및 表面狀態의 관찰을 위한 RHEED(또는 ME-ED, LEED) 등의 電子線回折裝置가 설치된 batch型 시스템이었다.

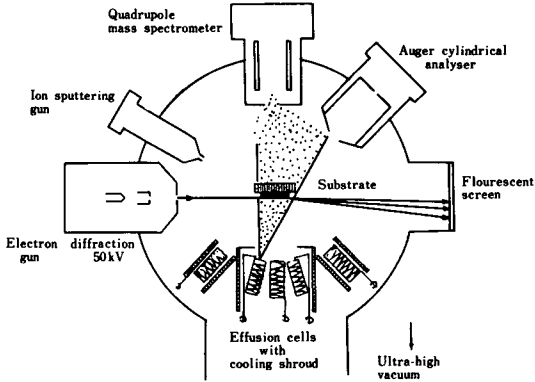


그림 1. Batch형 시스템

이 裝置의 장점은 한번 基板을 설치하고 超高眞空까지 排氣시키면 基板을 목적에 따라 臨場(in situ) 관찰이 쉽게 행하여지는 점이다. 그러나 결점으로는 基板홀더에 설치한 基板의 成長이 끝나면 基板交換을 위하여 일단 眞空을 깨고 大氣壓으로 하지 않으면 안되고 재차 이것을 超高眞空으로 하려면 脫가스를 위한 baking, 排氣등으로 2~3일이 소비되므로 매우 불편하였다. 또한 分子線 source가 大氣에 汚染되어 基板交換 직후의 결정성장된 膜特性이 교환전의 특성과 일치하지 않을 때가 많으며 同一 chamber내에 있는 分析機器도 配置上 分子線 source에 의한 汚染을 면할 수 없는 실정이었다.

따라서 2世代(70年代 中半)라 할 수 있는 MBE 시스템에서는 基板交換에 소요되는 時間의 절약과 結晶成長에서의 特性의 變動을 시정하기 위하여 chamber의 眞空을 유지한 채로 따로 處理室에서 基板交換이 가능한 load-lock 또는 air-lock型 시스템(그림 2)으로 되었다. 이러한 load-lock 방식은 加熱基板홀더와 manipulator (shaft로 연결)를 bellows로 驅動시키는 방식이 많다.

이 방식으로 하면 成長 cycle을 단축할 수 있고 chamber내에 長期間 超高眞空으로 유지되어 성장되는

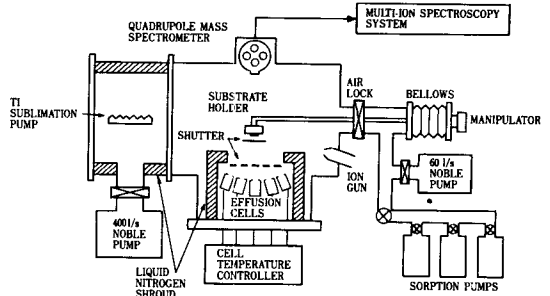


그림 2. Load-lock형 시스템

膜의 特性변동도 개선되었다. 그러나 分析機器들은 여전히 成長室에 설치되므로 1世代의 결점의 하나인 汚染問題는 해결되어 있지 않으며 分析機器에서의 가스放出등으로 成長중의 眞空度에 영향을 미치게 되므로 보다 깨끗한 眞空을 유지하기 위해서도 分析機器를 따로 분리할 것을 생각하게 되었다.

이와같은 이유로 現在(3世代)의 MBE 裝置는 結晶成長을 하기위한 成長室을 주로하고, 成長 전후의 基板表面의 分析을 위한 分析室, 그리고 基板의 cleaning과 交換을 위한 處理室등 세 眞空 chamber로 구성되는 3 chamber 시스템이 主流를 이루고 있다.

각 眞空 chamber는 gate valve를 사이로 하여 접속되고 각각 독립적인 眞空펌프로 排氣되므로 内部機構의 조작도 독립적으로 행하여진다. 각 chamber는 基板移送機構로 연결되고 이것은 기다란 막대형으로 카세트식의 基板홀더가 磁氣附着되어 移送하게 되어 있다.

이 방식의 특징의 하나는 分析室을 別個로한 만큼의 機能이 훨씬 向上된 것이다. 즉, 종래의 Auger 電子分光裝置(AES)에 2次 이온質量分析計(SIMS)가 더해져 複合分析이 가능한 점이다.

2. 裝置의 概要

1) 超高眞空排氣系

高品質 에피택시를 달성하는데 필요한 超高眞空으로 하려면 우수한 排氣시스템을 얻는 것이 매우 중요하다. 2世代까지와 3世代의 일부 MBE 裝置의 超高眞空排氣系는 일반적으로 이온 펌프에 Ti sublimation 펌프가 대부분이었다.

이 系는 비교적 蒸氣壓이 낮은 材料(GaAs 등)의 成長에 적합하고 또 취급된 材料가 초기부터 거의 GaAs 系이었던 것에서 많이 사용되고 있다. 이온 펌프에서 Ti에 포함되어 있는 不純物 炭素와 殘留가스 중의

水素가 반응하여 메탄으로 된다. 그리고 蒸氣壓이 높은 材料인 경우, 成長중에는 蒸發源의 液体窒素 shroud, Ti sublimation 펌프의 주위에 蒸着物, 放出가스가 吸着되어 이온 펌프의 負荷로 되지 않지만 成長후에 液体窒素를 내보낼 때 급격한 壓力 상승이 일어나 이온 펌프가 過負荷로 되어 down 될 때가 있다. 그리고 펌프내의 汚染이 심하게 되어 排氣速度가 갑자기 떨어지는 등의 문제가 있다.

따라서 3세대에서는 크라이오 펌프가 등장하게 되었으며 이 경우 contamination free 이고 排氣速度가 크게 되는 것이 특징이다.

2) 蒸發源

각 元素의 分子線을 만드는 噴出셀로 III-V족, II-VI족용으로는 Knudsen型(密閉型) 또는 圓筒型(開口型)이 사용되고 있다. Knudsen셀과 같은 밀폐용기내에서는 固体와 이의 蒸氣가 熱平衡을 유지하고 있을 때는 固体量에 관계없이 일정한 蒸氣壓을 나타내므로 平衡을 깨지 않을 정도의 작은 구멍으로 蒸氣를 噴射시키면 일정한 噴射流量을 얻기에 적합하다. 그러나 작은 구멍을 포함하여 셀 전체를 균일하게 가열할 수 있는 構造가 복잡하게 되고, 작은 구멍의 溫度가 낮으면 그 주위에 蒸氣가 응축하여 막히게 되는 결점이 있다.

한편 원통형 셀은 구조가 비교적 간단하여 만들기 쉽고, 셀 전체를 균일하게 가열할 수 있는 장점이 있는데 試料量이 변화하면 蒸發면적이 변화하고 이에 따라 噴射流量이 변화되므로 溫度制御方式만으로는 成長速度를 오랜동안 일정하게 유지하기 어렵다. 따라서 成長速度를 모니터링하여 溫度制御에 feedback 할 필요가 있다.

도가나의 材質은 보통 電氣絶緣性, 熱傳導, 耐熱性(보통 1200°C)이 좋으며 活性金屬(Al)과도 반응하지 않는 pyrolytic boron nitride(BN)가 사용되고 있다. 또한 V족용으로는 비교적 低溫(200°C~500°C)으로도 되므로 高純度 石英이 사용될 때도 있다. 그리고 Si 용으로는 電子빔(EB gun)이 일반적으로 사용되고 있다.

3) 基板加熱

基板가열에서 중요한 것은 基板面내에서의 溫度의 균일성이다. III-V족용의 基板인 GaAs, InP 등에서는 열전도가 좋은 Mo flock에 基板裏面과 Mo flock의 열접촉을 좋게 하기 위하여 Ga 또는 In을 이용하여 基板을 붙이고 Mo flock을 가열하는 방법이 취해지고 있다.

基板홀더는 2" 웨이퍼까지 붙일 수 있는 MBE-GEN II (Varian社와 Bell研究所 合作)에서는 ±5%의 膜厚

의 균일성을 얻기 위하여 基板을 연속회전시키고 있다. 또한 3" 웨이퍼의 처리가 가능한 裝置가 PHI社에서 80년에 발표되고 있다.

이와 같이 生産性을 위해서는 基板홀더가 大型化의 경향에 있고 종래의 고정형에서 회전형으로 한단다가 하는 고안이 필요하게 된다.

4) 基板移送

移送方式에는 bellows式, magnetic coupling式 그리고 rack pinion式의 세 종류가 있다.

Fellows式은 bellows의 伸縮을 구동시키는 부분과 bellows의 끝에 있는 manipulator, 基板홀더 shaft, 基板홀더로 이루어진다. 장점은 基板홀더와 shaft가 bellows 측에 고정되어 있으므로 기판을 교환할 때 확실하게 기판을 홀더에 붙일 수 있는 점이다. 결점은 shaft가 길어서 앞끝의 홀더가 떠있게 되어 기계적으로 불안정하고 air-lock室과 bellows가 상대의 成長室과 차단이 안되므로 bellows 표면에서의 가스방출이 초고진공의 부하로 되는 점이다.

Magnetic coupling式은 基板移送홀더, shaft와 이의 구동용 magnet로 이루어진다. 이 式의 장점은 移送홀더에 붙인 基板을 상대의 成長室의 加熱홀더에 set시키고 移送홀더를 철수하면 處理室은 차단되므로 초고진공의 부하로 되지 않으며 경비도 낮아지는 점이다. 결점은 基板의 주고 받음의 까다로운 操作性이 있어 숙련을 요하는 점이다.

Rack pinion式은 眞空室내에 레일과 이동대를 설치하고 회전도입기에 의하여 이동대를 구동시키고 그 위에 놓여진 基板홀더를 이송시킨다. 이 式의 장점은 앞의 것과 비교하여 이송이 확실하고 무거운 홀더도 이동가능하다. 그러나 基板홀더의 주고 받음이 까다롭다.

5) 基板處理

單結晶 基板의 표면을 깨끗하고 결함이 없도록하는 것은 에피택셜成長의 기본이다. 어떠한 cleaning 방법을 쓸 것인가는 基板材料와 포함되어 있는 汚染物質과 함께 작성하려는 素子の 구조에도 의존한다. 가장 많이 사용되는 방법은 大氣중에서 前處理한 基板을 眞空室에 set한 후 Ar 가스($\sim 5 \times 10^{-5}$ Torr)를 이용하여 스퍼터 cleaning을 행하는 것이다. 스퍼터에는 보통 ion gun이 사용되고 스퍼터 후에는 Ar 이온에 의한 損傷을 회복시키기 위하여 熱處理를 필요로 한다. 이 처리외에 또한 방법은 초고진공하에서 경우에 따라 V족 分子線을 照射하면서 단지 基板을 가열하는 것이다.

6) 分子線 모니터

分子線의 모니터로는 4重極 mass filter(QMS), 水

晶膜厚計가 일반적이고 최근에는 原子吸光式도 개발되고 있다. QMS를 사용하는 경우 고려할 것은 基板과 QMS ion source의 위치관계에 의한 蒸發分子流量的 相對比 그리고 檢出感度和 安定性이다.

7) 成長膜分析

成長한 膜의 結晶性, 成長方位 그리고 표면의 morphology를 관찰하기 위한 電子線回折裝置와, 成長層의 組成分析, 成長전의 基板表面의 汚染정도의 관찰을 위한 Anger 電子分光裝置, 그리고 結晶중에 포함되는 微量의 不純物 分析用으로 2次 이온質量分析計가 사용되고 있다.

이들중에서 電子線回折裝置만은 成長중에도 사용하고저 편의상 成長室에 설치되는 경우가 많다.

3. GaAs系 結晶 成長例

蒸着하는 材料에 따른 噴出道가니들이 液体窒素를 環流시키는 壁으로 둘러싸여진 側室내에 넣어져 있다. 각각의 도가니에는 섯터가 있고 壓搾空氣에 의하여 1/10秒 이하로 동작한다.

基板表面은 導電性 또는 半絶緣性的 單結晶 웨이퍼이고 方位는 (100)이다. 우선 基板을 mechano-chemical polishing을 하고, 설치후 cleaning을 위하여 600℃ 이상으로 가열한다. 이어서 蒸着을 위하여 500~600℃로 基板溫度를 내린다. 표준적으로 에칭한 웨이퍼表面의 Anger 電子分析에 의하면 표면의 오염물질은 炭素와 酸素인 것을 알 수 있다. 酸素는 약 500℃의 熱處理만으로 제거되는데 炭素는 없어지지 않는다. 이들 오염물질은 Ar 가스에 의한 이온 스퍼터 에칭으로 제거시킬 수 있다.

GaAs 또는 $Ga_{1-x}Al_xAs$ 의 分子線 에피택시에서 As의 附着係數는 Ga이 表面에 어느 만큼 덮혀 있는가에 의존한다. Ga이 전체면에 덮혀 있으면 부착계수는 약 1이고 Ga이 表面에 없으면 부착계수는 무시할 정도로 작다. 한편 Ga과 Al의 부착계수는 약 1이다. Ga과 Al의 도가니 溫度를 900℃와 1200℃사이로 제어하는 것에 의하여 成長速度는 0.1~10Å/sec로 크게 변화시킬 수 있다. Dopant의 도가니溫度를 제어하면 n형, P형의 不純物濃度도 $10^{16} \sim 10^{19} \text{cm}^{-3}$ 사이에서 크게 변화한다.

Ga, Al 그리고 As의 빔 세기는 QMS의 피이크值의 높이로 감시한다. 전형적으로 GaAs의 성장속도가 1 Å/sec인 경우, As대 Ga의 比가 약 10으로 된다. 이러한 分子線의 빔제어를 최적으로 하면 GaAs와 이에 관련된 化合物半導體는 매우 평활한 성장을 하게 된

다. 즉, 표면의 오염이 없다면 결정성장의 전과정을 통하여 계단상으로 성장이 진행되는 과정이 지배적으로 됨이 알려지고 있다.

MBE 成長전에 RHEED로 表面을 관하면 보통 spot 패턴으로 되는데 이것은 rough한 表面을 투과하는 것으로 생기는 回折에 의하여 거치른 表面을 나타낸다. 이러한 패턴은 成長이 진행됨에 따라 stroke 패턴으로 되고 이것은 表面 수직인 방향의 Bragg조건이 완만하게 된 결과이며 表面이 평활하게 된 것을 나타낸다.

IV. 맺는말

앞으로의 MBE裝置는 研究段階에서 디바이스 제작을 위한 裝置로 機能이 전환되어 가고 있으며 III-V 족용, Si용, II-VI족용 등으로 專用化하는 경향에 있다. 또한 다른 成長방법과의 병용이라든가 복합분석등 연구용 장치로서 더욱 다기능화 할 것이라 생각한다.

MBE에 의한 結晶成長과 디바이스 試作에 대한 研究動向에 대하여는 다음 기회에 해설하고저 한다.

참 고 문 헌

- [1] A.Y. Cho, M.B. Panish and L. Hayashi "Molecular beam epitaxy of GaAs, $Al_xGa_{1-x}As$ and GaP," in *Proc. Symp. GaAs and Related Compounds*, pp. 18, Aachen, 1970, Inst. Phys. London, 1971.
- [2] J.R. Arthur and J.J. Lepore "GaAs, GaP, and $GaAs_xP_{1-x}$ epitaxial films grown by molecular beam deposition," *J. Vac. Sci. Technol.*, vol. 6, pp.545, 1969.
- [3] K. Ploog, *Crystals, MBE of III-V Compound*, Springer-Verlag, 1980.
- [4] B.R. Pamplin: *Molecular Beam Epitaxy*, Pergamon Press, 1980.
- [5] M. Ilegems et al "Optical and electrical properties of mn-doped GaAs grown by molecular beam epitaxy," *J. Appl. Phys.*, vol. 46, pp. 3059, 1975.
- [6] T. Murotani et al "Growth temperature dependence in molecular beam epitaxy of gallium arsenide," *J. of Crystal Growth*, vol. 45, pp. 302, 1978.
- [7] L.C. Witkowski et al "High mobilities in $Al_xGa_{1-x}GaAs$ heterojunctions," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 37, pp. 1033, 1980.
- [8] 日本應用物理學會編: 分子線エピタキシーの基礎と應用, 10, 1980. ***