

MBE에 의한 GaAs 에피층 성장을 위한 사전처리 과정 (Preprocess of GaAs Epitaxial Layer Growth by MBE)

姜 泰 遠*, 李 載 珍*, 洪 致 裕*, 金 振 瓚*, 丁 寬 秀**

(Tae Won Kang, Jae Jin Lee, Chi You Hong, Jin Whang Kim and Kwan Soo Chung)

要 約

MBE法으로 GaAs 에피층을 성장시키기 위한 前過程으로서 As과 Ga source 內에 포함되어 있는 不純物과 GaAs 基板의 汚染狀態를 RHEED, AES 및 RGA등의 方法을 사용하여 調査하였다. As source는 H₂O, CO, CO₂ 및 As O로 汚染되어 있음을 알았고, Ga source는 H₂, H₂O, CO 및 CO₂로 汚染되어 있음을 알았다. 그러나 이들은 prebaking 過程을 거치면 쉽게 제거될 수 있었다. 한편 GaAs 基板도 역시 O와 C에 의해 汚染되어 있었고 GaAs 基板表面의 O는 基板溫度를 480°C 이상으로 올리면 쉽게 제거되었으며 C는 1 keV Ar⁺으로 sputtering하여 제거할 수 있었다. 아울러 chemical etching을 하는 동안 거칠어진 基板表面은 溫度를 상승시킴에 따라 單結晶의 매끈한 表面으로 바뀔을 알았다.

Abstract

The impurities in As and Ga sources and the contamination of the GaAs substrate prior to growing of MBE GaAs epitaxial layer have been investigated using RHEED, AES and RGA methods. The as source was contaminated by H₂O, CO, CO₂ and AsO, and the Ga source was contaminated by H₂, H₂O, CO and CO₂. These contaminants could easily be removed by prebaking the source. On the other hand, GaAs substrate was contaminated principally carbon and oxygen. The oxygen could easily be removed by heating the substrate above 480°C, and the carbon could also be reduced by sputtering the substrate with 1 keV Ar⁺. The chemically etched substrate surface prior to growing the layer was rough, but it was made to be smooth and clean by heating it above 530°C.

I. 序 論

GaAs는 Si에 비해 電位密度가 높다(10²~10⁵cm⁻²). 더우기 GaAs epitaxial layer 表面에는 pit, hillock, terrace와 같은 缺陷이 基板과 epitaxial layer 사이에 존재하고 또 epitaxial layer 内部에는 點缺陷, 積層缺陷, 電位 등이 存在하기 쉽다.^[1] 이러한 基板과 epitaxial layer에 存在

하는 缺陷은 GaAs素子の 性能을 低下시키므로 素子の 性能向上을 위하여는 낮은 缺陷密度를 갖는 成長技術이 확립되어야 한다.

GaAs epitaxial layer 成長方法은 liquid phase epitaxy (LPE)^[2], vapor phase epitaxy (VPE)^[3], metal-organic chemical vapor deposition (MOCVD)^[4] 및 molecular beam epitaxy (MBE)法 등이^[5,6] 있다.

MBE法은 1960年代末 Bell 연구소의 Arthur와 Cho 등이^[7] Günther의 三溫度 蒸着法을^[8] 改良하여 確立시킨 方法으로서 超高眞空下에서 分子線을 使用하여 基板의 結晶軸에 따라 單結晶을 成長시키는 方法이다.

*正會員, 東國大學校 物理學科

(Dept. of Physics, Dongguk Univ.)

**正會員, 慶熙大學校 電子工學科

(Dept. of Elec. Eng., Kyung Hee Univ.)

接受日字: 1985年 11月 6日

MBE는 $10^{-10} \sim 10^{-11}$ Torr의 超高眞空中에서 행하여 지므로 beam狀으로 基板에 도달할 成分元素中 基板에 附着되지 않은 分子는 眞空系에 의하여 除去되고 基板 表面에는 항상 깨끗한 分子 beam만이 도달한다. 따라서 基板에 도달하는 各元素의 分子線은 成長室內의 잔류가스의 분위기 影響이 없어지고 蒸着系의 幾何學的 形狀과 蒸着源에 의하여 一意的으로 결정되므로 結晶의 成長速度, 不純物濃度の 比率, 多元化合物의 組成比를 精確하게 制御할 수 있다.¹⁾ 더욱이 MBE法으로 epitaxial layer를 成長할 때에 成長室의 잔류가스 및 蒸發源 內에 들어 있는 不純物과 基板表面에 있는 不純物 등은 成長하고자 하는 epitaxial layer의 性能에 커다란 影響을 미친다.¹⁾

이에 本 論文에서는 먼저 蒸發源을 degassing할 때 이들로부터 나오는 不純物の 種類를 RHEED, AES 및 RGA法 등을 사용하여 관찰하였다.

II. 實驗裝置 및 實驗

本 實驗에서 사용한 MBE 裝置는 RIBER社의 MBE 500으로 概略圖는 그림 1과 같고 실제 모습은 사진 1에 보인바와 같다. 裝置의 主要部分은 排氣 시스템과 成長 및 分析室 그리고 試料를 loading시킬 수 있는 load lock 시스템 및 제어 시스템 등 4부분으로 나눌 수 있다.

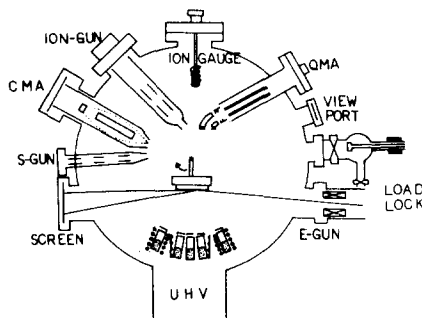
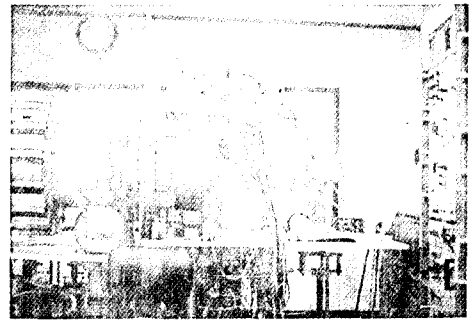


그림 1. MBE 裝置의 概略圖
Fig. 1. Schematic diagram of MBE system.

排氣 시스템은 mechanical dry pump, sorption pump, ion pump 및 Ti sublimation pump로 이루어져 있고, chamber를 열 때는 항상 高純度 질소 가스를 먼저 충전시킨 다음 챔버를 열고 排氣할 때는 우선 mechanical dry 펌프로 10^{-1} Torr 정도 排氣한 후 sorption 펌프로 10^{-4} Torr 정도 排氣한다. 그후 이온 펌



사 진 1. MBE 裝置
Photo 1. MBE system.

프로 10^{-9} Torr까지 排氣가 되면 Ti 승화 펌프를 병행 사용하여 20시간 정도 지난 후 $\sim 10^{-10}$ Torr 정도의 眞空度를 얻게 된다. 여기에 분출 cell 주위와 이온 펌프 주위의 액체 질소 shroud에 액체 질소를 흘려 주면 $\sim 10^{-11}$ Torr의 超高眞空을 얻을 수 있다.

成長 및 分析室에는 分子線의 種類와 強度를 조사하기 위하여 quadrupole mass analyzer(QMA)를 分子線 徑路에 부착하였고 背面에 수직인 방향에 結晶性을 평가하기 위한 reflection high energy electron diffractometer(RHEED)가 있으며 内部에서 結晶의 表面을 分析할 수 있는 Auger electron spectrometer(AES)와 secondary ion mass spectrometer(SIMS)가 있다.

各元素의 分子線을 만드는 분출 셀(cell)은 Langmuir형으로 되어 있어서 셀 전체를 균일하게 加熱할 수 있는 반면 試料量이 변화하면 蒸發面積이 변화하고 이에 따라 分子流量이 변화되므로 溫度制御方式만으로는 成長速度를 오랫동안 일정하게 유지하기 어렵다.¹¹⁾ 따라서 成長速度를 모니터하여 溫度를 歸還制御할 필요가 있다. 本 實驗裝置에는 5개의 랑뮈르 셀이 부착되어 있으며 도가니의 材質은 電氣絶緣性, 熱傳導 및 耐熱性(보통 약 1200°C)이 좋으며 活性金屬(Al) 과도 反應하지 않는 pyrolytic boron nitride(PBN)으로 되어 있다.¹²⁾ 各 蒸發源 앞에는 셔터가 있어서 이 셔터를 열고 닫음에 의하여 원하는 에피택셜 층을 원하는 두께만큼 成長시킬 수 있게 되어 있다(그림 2).

本 研究에서 사용한 Ga 및 As 源은 Cominco Material Co.의 6N grade이었으며 基板은 Sumitomo electric Co.의 Cr이 첨가된 반 절연성 GaAs(100)이었다. 이들 Ga과 As 源은 분출 셀에 적당량을 裝入하였고 GaAs 基板은 그림 3에서 보는 바와 같은 순

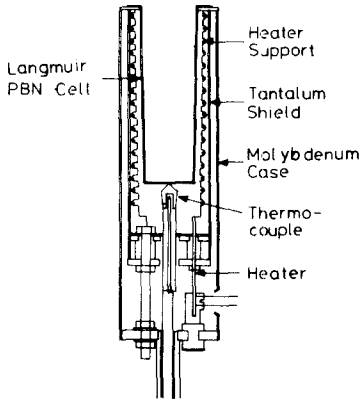


그림 2. PBN cell의 概略圖
Fig. 2. Schematic diagram of PBN cell.

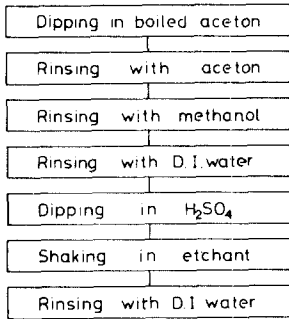


그림 3. GaAs 基板의 화학적 에칭 과정
Fig. 3. Chemical etching process of GaAs substrate.

서에 의해 화학적 에칭을 하고 볼리브덴 기관 홀더에 In을 이용하여 附着시킨 후 超高眞空中의 分析室에 裝入하였다.

III. 實驗結果 및 考察

蒸發源은 空氣中에 노출되어 있었으므로 여러가지 不純物을 함유하고 있을 우려가 있다. 따라서 이들 蒸發源들은 에피택셜 층을 成長하기 전에 prebaking 하여 불순물을 제거할 필요가 있다. 이에 본 實驗에서는 Ga와 As 源을 分子線 發生溫度 부근에서 prebaking을 하였으며 또한 화학적 에칭한 GaAs 기판도 오염물이 남아있으므로 prebaking을 하여 오염물들을 제거하였다. 分子線 發生을 위한 Ga源의 온도는 950°C ~ 1050°C 이다. 이 온도 범위에서 蒸氣壓 曲線으로 ¹³³부터 基板에 도달하는 단위면적당, 단위시간당 분자수는 As의 경우 ~10¹⁵As/cm²·sec 정도이고 Ga의 경우 ~10¹⁴Ga/

cm²·sec 정도이다.¹⁴

1. As源의 열처리

As 源 內에는 H₂O, CO, CO₂ 외에도 특히 空氣와 접촉하여 있는 동안 形成된 AsO가 존재한다. 이중 에피택셜 층 成長에 나쁜 영향을 주는 것이 AsO이며 As과 AsO의 溫度에 따른 RGA 스펙트럼이 그림 4 이다. 그림 4 (a)는 셀 溫度를 150°C로 올렸을 때이고, 그림 4 (b)는 190°C이며 그림 4 (c)는 200°C로 올렸을 때의 RGA 스펙트럼이다. As 源을 200°C 이상 올리고 48時間 이상 유지시키면 AsO는 무시할 수 있을 정도로 작

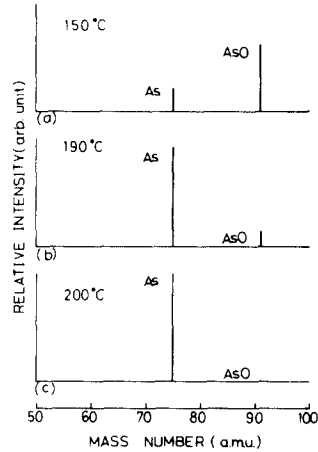


그림 4. As 源을 加熱할 때의 RGA 스펙트럼
Fig. 4. RGA spectra of as source at prebaking.

아지며 As만 存在하게 되는 것을 알 수 있다. As 源을 200°C 이상으로 48時間 정도 prebaking을 한 후 RGA 스펙트럼을 分析하여 보면 As₁, 뿐만 아니라 As₂, As₃, As₄ 및 H₂O, CO, 그리고 CO₂ 등이 함께 存在함을 알 수 있고 이들의 RGA 스펙트럼은 그림 5에서 보는 바와 같다. 그러나 이때 나타나는 As₁, As₂, As₃, As₄ 모두가 As 源을 加熱할 때 As으로부터 나오는 것이 아니다. G. M. Metzger¹⁵⁾와 W. T. Tsang¹⁶⁾ 등에 의하면 As 源으로부터 나오는 分子線은 주로 As₄가 나오고 본 實驗에서 나타나는 As₁, As₂, As₃ 등은 As₄가 QMA의 이온화 챔버에 들어가서 cracking 되는 現象 때문에 알려져 있다. 그림 5 (a)는 200°C, (b)는 225°C로 (c)는 230°C로 (d)는 235°C로 (e)는 240°C로 As源의 溫度를 올렸을 때의 각 RGA 스펙트럼 들이다. 이 그림들에서 볼 수 있는 바와 같이 As₁, As₂, As₃, As₄의 RGA 스펙트럼의 相對的인 크기는 45.45%, 36.36%, 4.55%, 13.66% 임을 알 수 있으며, 溫度增加에 따라

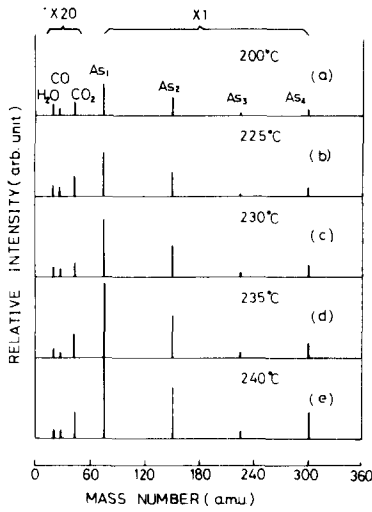


그림 5. As 셀 온도에 따른 RGA 스펙트럼
Fig. 5. RGA spectra depend on As cell temperature.

는 As_1 , As_2 , As_3 , As_4 의 相對的인 세기의 變化를 그린 것이 그림 6 이다. 여기서 볼 수 있는 바와 같이 이들은 모두 溫度增加에 따라 일정한 比率로 增加함을 볼 수 있다. 그러나 불순물인 H_2 , H_2O , CO , CO_2 는 background를 무시할 수 있을 정도로 작으므로 그림에는 나타나지 않았다.

2. Ga 源의 熱處理

Ga 源 內에도 H_2 , H_2O , CO , CO_2 등의 不純物이 存在함을 알 수 있었다(그림 7). 그림 7 (a)는 Ga 源을

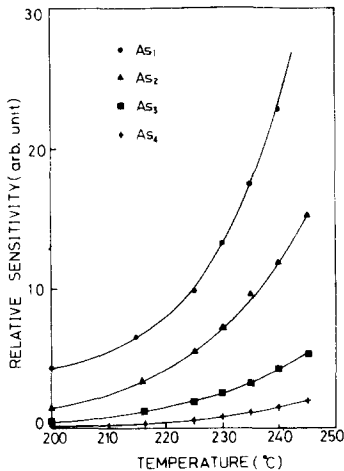


그림 6. As cell 온도에 따른 As 線束의 變化
Fig. 6. As flux depend on As cell temperature.

980°C 로, (b)는 1000°C 로, (c)는 1020°C 로, (d)는 1050°C 로 올렸을 때의 RGA 스펙트럼이며 이들 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 Ga은 Ga^{69} 와 Ga^{71} 의 두 同位元素가 存在하고 RGA 스펙트럼의 相對的인 比는 $Ga^{69} : Ga^{71} = 60\% : 40\%$ 이었다. 한편 溫度上昇에 따라 Ga^{69} 와 Ga^{71} 은 증가하지만 H_2 , H_2O , CO , CO_2 등은 감소하고 있다.

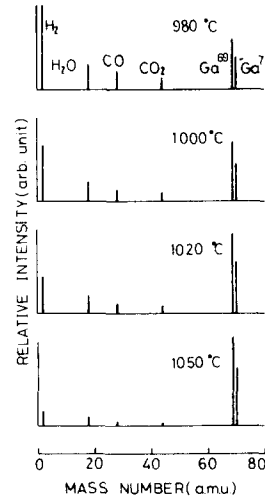


그림 7. Ga 셀 온도에 따른 RGA 스펙트럼
Fig. 7. RGA spectra depend on Ga cell temperature.

Ga 源을 1050°C 로 1時間 동안 유지하였다가 900°C 이하로 낮춘 후 다시 溫度上昇에 따른 RGA 스펙트럼을 조사한 것이 그림 8 이다. 이 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 Ga의 同位元素 Ga^{69} 와 Ga^{71} 은 溫度增加에 따라 증가하지만 불순물인 H_2 , H_2O , CO , CO_2 등은 background 이하로 되어 무시할 수 있게 된다.

3. 基板의 熱處理

分析室이 10^{-10} Torr가 된 후 基板의 汚染狀態를 알아보기 위하여 AES 分析을 한 結果 그림9에서 보는 바와 같이 1070eV에서 LMM 遷移의 Ga 피크와 1228eV에서 LMM 遷移의 As 피크가 나타났으며 이외에 272eV에서 KLL 遷移의 C 피크와 503eV에서 KLL 遷移의 O 피크가 나타나고 있다. Uebbing에 의하면 ^{35}S 와 Cl 피크 등이 함께 관측된다고 報告되어 있으나 本 研究에서는 볼 수 없었다.

汚染物인 O를 제거하기 위하여 基板의 溫度를 As 증기 분위기 하에서 加熱하면 390°C 까지는 Auger 스펙트럼 變化는 전혀 없었으나 400°C에서 O 피크가 약 3% 감소하기 시작하여 [그림 9 (b)] 480°C가 되면 O 피크가 완전히 제거된다. [그림 9 (d)] 그러나 基

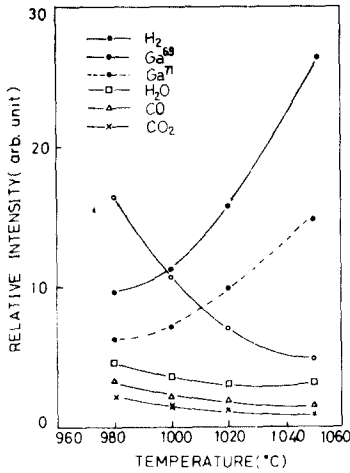


그림 8. Ga 셀 온도에 따른 Ga 선束과 잔류 기스의 변화

Fig. 8. Ga flux and residual gas depend on Ga cell temperature.

板 表面의 C는 熱處理에 의해 제거되지 않고 계속 남아 있음을 알 수 있다. 이것을 다시 1keV의 Ar⁺으로 스퍼터링하고 나면¹⁸⁾ 그림 9(e)에서 보는 바와 같이 C가 제거됨을 알 수 있다.

한편 화학적 에칭한 基板의 表面狀態를 RHEED로 관찰한 結果는 사진 2에서 보는 바와 같다.

基板의 溫度가 200°C 이하에서 halo pattern 이라고 부르는 그림 2(a)와 같은 모양이 나타나며 이것은 基板의 表面狀態가 非晶質 이거나 酸化膜이 형성되어 있음을 나타낸다.^{19,20,21)}

基板의 溫度를 200°C 정도 올렸을 때의 RHEED 패턴은 사진 2(b)와 같은 ring 패턴이 나타나고 이것은 表面의 狀態가 多結晶으로 變化됨을 나타낸다.²¹⁾ 基板이 溫度를 400°C 정도 올렸을 때의 RHEED 패턴은 사진 2(c)와 같은 spotty 패턴이 나타나고 이것은 表面이 單結晶狀態이지만 기질은 狀態임을 나타낸다.²¹⁾ 530°C로 올리면 사진 2(d)와 같은 streak 패턴이라고 부르는 RHEED 패턴이 나타나고 이것은 열처리에 의하여 單結晶으로서 매끈한 面이 되어 있음을 나타낸다.^{17,19)}

IV. 結 論

本 實驗에서는 MBE로 GaAs 에피택셜층을 成長하기 전에 As 源과 Ga 源을 prebaking하여 As 源의 경우 As 외에 H₂O, CO, CO₂ 및 AsO가 不純物로 存在하는 것을 알았고 200°C로 48시간 이상 유지 시키면 AsO

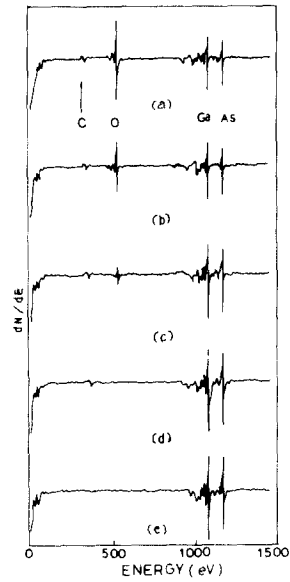
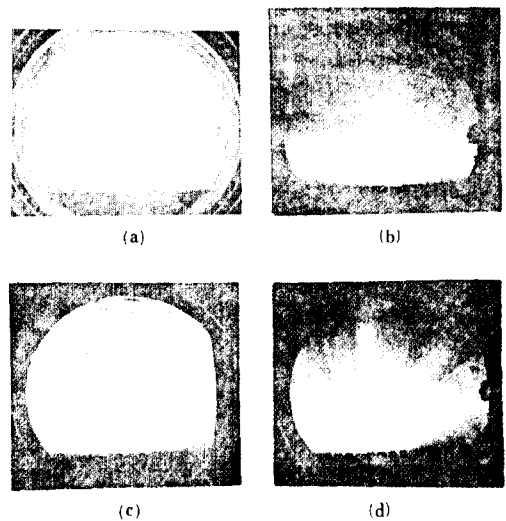


그림 9. 화학적 에칭한 GaAs 基板表面의 Auger 전자 스펙트럼 a) 상온에서 b) 400°C c) 450°C d) 480°C로 8분간 가열한 후이며 e) 1keV, 22mA로 30분간 Ar⁺ 스퍼터링한 후

Fig. 9. The Auger electron spectra of chemically etched GaAs surface at temperature of (a) room, (b) 400°C (c) 450°C and (d) 480°C for 8 min. heating, and (e) after Ar⁺ sputtering for 30min. at 1keV, 22mA.



사 진 2. 基板溫度에 따른 RHEED pattern의 변화 a) 200°C 이하에서 b) 200°C c) 400°C d) 530°C에서

Photo 2. RHEED patterns at substrate temperature of (a) below 200°C, (b) 200°C, (c) 400°C and (d) 530°C.

는 제거되었으며 As分子線 強度는 $As_1 : As_2 : As_3 : As_4$ 는 45.45% : 36.36% : 4.55% : 13.66%의 비율로 발생하였으며 증발원의 온도가 증가함에 따라 같은 비율로 증가하였다. Ga源의 경우 역시 Ga 이외에 H_2 , H_2O , CO, CO_2 등의 불순물이 함께 존재하고 1050°C로 1시간 동안 유지하면 이들 불순물들이 제거되었다. Ga의 분자선은 동위원소 Ga^{69} 와 Ga^{70} 이 약 60% : 40%의 비율로 분출되며 역시 Ga 분자선 강도가 Ga源의 온도에 따라 증가함을 알았다.

또한 화학적 에칭을 한 GaAs기판은 O와 C에 의해 오염되어 있음을 알았고 기판을 480°C 이상으로 올리면 O는 제거되며 C의 경우 1keV, 22mA로 30분간 스퍼터링 시키면 제거되었다. 표면은 화학적 에칭 및 스퍼터링으로 거친상태였으나 기판의 온도를 올려주면 약 530°C에서 單結晶의 매끈한 面으로 변화되는 것을 알았다.

參 考 文 獻

- [1] H. Nelson, *Epitaxial Growth from the Liquid State and Its Application to The Fabrication of Tunnel and Laser Diodes*. RCA Review, 24, 603-615, 1963.
- [2] J.R. Knight, D. Effer, and P.R. Evans, *The Preparation of High Purity Gallium Arsenide by Vapour Phase Epitaxial Growth*, Solid State Electron., 8, 178, 1965
- [3] R.D. Dupuis and P.D. Dapkus, *Room-Temperature Operation of $Ga_{1-x}Al_xAs/GaAs$ Double-Hetero-Structure Lasers Grown*. Appl. Phys. Lett., 31, 466, 1977
- [4] J.R. Arthur, *Interaction of Ga and As_2 Molecular Beams with GaAs Surfaces*, J. Appl. Phys., 39, 4032-4034, 1968.
- [5] W.T. Tsang, 日經エレクトロニクス, 1, 166, 1983
- [6] A.Y. Cho, J.R. Arthur, *Molecular Beam Epitaxy*. Progr. Solid State Chem., 10, 157-191, 1975.
- [7] K.G. Guenther, *Aufdampfschichten aus Halbleitenden III-V-Verbindungen*, Z. Naturforschg., 13a, 1081-1089, 1958.
- [8] L. Ekstrom and L.R. Weisberg, *Sources of Contamination GaAs Crystal Growth*, J. Electrochem. Soc., 109, 321, 1962.
- [9] T. Murotani, T. Shimano, S. Mitsui, *Growth Temperature Dependence in Molecular Beam Epitaxy of Gallium Arsenide*, J. Cryst. Growth, 45, 302-308, 1978.
- [10] 权田俊一, 分子線 Epitaxy 入門, (オーム社, 1976.)
- [11] 权田俊一, 松島裕一, 西月孝, 電總研彙報, 37, 914, 1973.
- [12] 松島裕一, 权田俊一, 眞空, 19, 337, 1976.
- [13] A.Y. Cho, R.W. Dixon, H.C. Casey, Jr., R.L. Hartman, *Continuous Room-temperature Operation of $GaAs-Al_xGa_{1-x}As$ Double-Heterostructure Lasers Prepared by Molecular-Beam Epitaxy*, Appl. Phys. Lett., 28, 501-503, 1976.
- [14] A.Y. Cho, *Growth of III-V Semiconductors by Molecular Beam Epitaxy and Their Properties*. Thin Solid Films, 100, 291-317, 1983.
- [15] G.M. Metzger, H.M. Levy, D.W. Woodard, C.E.C. Wood, L.F. Eastman, *GaAs Integrated Circuits by Selected-Area Molecular Beam Epitaxy*. Appl. Phys. Lett., 37, 628-630, 1980.
- [16] W.T. Tsang, M. Ilegems, *Selective Area Growth of $GaAs/Al_xGa_{1-x}As$ Multilayer Structures with Molecular Beam Epitaxy Using Si Shadow Masks*, Appl. Phys. Lett., 31, 301-304, 1977.
- [17] J.J. Uebbing, *Use of Auger Electron Spectroscopy in Determining the Effect of Carbon and Other Surface Contaminants on GaAs-Cs-O Photocathodes*. J. Appl. Phys., 41, 802, 1970.
- [18] Klaus Ploog, *Molecular Beam Epitaxy of III-V Compounds in Crystals*, (Springer-Verlag, pp. 75, 1980.
- [19] S. Gonda, Y. Matsushima, Y. Makita, S. Mukai, *Characterization and Substrate-Temperature Dependence of Crystalline State of GaAs Grown by Molecular Beam Epitaxy*. Jpn. J. Appl. Phys., 14, 935-942, 1975.
- [20] E. Bauer, *Reflection electron Diffraction in Techniques of Metals Research vol. II part 2*. R.F. Bunshah, 1969.
- [21] R.W. Wook, *Characterization of Epitaxial Thin Films by Reflection High Energy Electron Diffraction, Transmission Electron Microscopy and Auger Electron Spectroscopy*. Thin Solid Films, 90, 99, 1982.
- [22] W.L. Winterbottom and J.P. Hirth, "Diffusional Contribution to the Total Flow a Knudsen Cell". J. Chem. Phys., 37, 784, 1962.