

수직형LPE에 의한 InGaAsP(1.3 μ m)/InP 다층박막 결정성장

홍창희*, 조호성**, 오종환***, 김경식****, 김재창*****

The Thin Multi-Layer Crystal Growth of InGaAsP(1.3 μ m)/InP by Vertical LPE System

*Tchang-Hee Hong · Ho-Sung Cho · Jong-Hwan Oh
Kyung-Sik Kim and Jae-Chang Kim*

목 차	
Abstract	2. 상평형도에 의한 조성비 계산
I. 서론	3. 성장조건
II. InGaAsP/InP 다층박막 결정성장	III. 성장결과
1. 성장장치	IV. 결론
	참고문헌

Abstract

In this paper the results for thin multi-layer InGaAsP(1.3 μ m)/InP crystal growth by vertical liquid epitaxial growing furnace have been presented. The growth rates of InGaAsP layer and InP layer at cooling rate of 0.3 $^{\circ}$ C/min and the growing temperature of 630 $^{\circ}$ C were obtained as 0.11 μ m/min and 0.06 μ m/min, respectively, by the uniform cooling with two phase solution technique.

I. 서 론

광섬유통신이 상용화되기까지는 반도체레이저를 제작할 수 있는 웨이퍼는 모두 LPE에 의하여 행하여 졌으나, 반도체레이저가 광섬유통신용보다

는 훨씬 시장성이 높은 일반 광전자산업용 핵심부품으로 사용될 전망이 밝아지면서 대량생산, 고성능화에 관한 연구들이 진행되었다. 이런 관점에서 볼때 LPE보다 성능이 뛰어난 MO·CVD 및 MBE에 의한 결정성장방법이 1980년 이후부터 갑

* 正會員, 韓國海洋大學

** 韓國海洋大學

*** 韓國海技研修院

**** 釜山大學校

자기 각광을 받게되었으며, 1985년경부터는 M. Q. W. 반도체레이저, M. Q. W. waveguide modulator 등 광기능소자들에 응용가능한 수준까지 되었고⁽¹⁾ ⁽²⁾, 오늘날 선진국에서는 이미 일반화된 기술이 되었으며 시시각각 새로운 형태의 소자제작에 관한 연구들이 활발하게 이루어지고 있다. 그런데 이들 장비들은 워낙 고가이므로 국내에 설치 가동중인 것은 2~3대 정도에 불과하다. 따라서 새로운 기능을 가진 광소자를 개발하고 싶은 의욕과 아이디어가 있다하더라도 국내에서 M. Q. W. 웨이퍼를 구하기란 거의 불가능한 일이다.

LPE로 M. Q. W. 웨이퍼를 성장시켜본 경험들에 대해서는 연구자 상호간에는 가끔 화제거리가 되어 오기는 하였으나, 아직까지 이 방법에 대한 연구보고들은 미진한 실정이며, 아마도 MO·CVD와 MBE 기술발전때문에 LPE에 의한 M. Q. W. 웨이퍼 제작기술은 사장화 되어 버린 것 같다.

LPE에 의한 박막성장의 두께 및 속도에 관하여는 1970년도 중반에 상당한 수준까지 이루어졌다⁽³⁾⁽⁴⁾. 연구결과들에 따르면 성장방법중 과냉각(supercooling)방법은 0.1 μm 이상의 두께를 성장하는데 있어서는 양질의 박막을 얻을 수 있으나 0.1 μm 미만의 두께 성장은 어려운 것으로 알려져 있다. 0.1 μm미만의 두께성장시는 균일냉각(uniform cooling) 방법이 가능한 것으로 알려져 있으나, 두께제어가 어려운 관계상 지금까지는 이 점에 관해서는 거의 연구가 이루어져 오고 있지 않다.

본 연구에서는 서두에서 언급한 바와 같이 LPE 장치로 M. Q. W. 웨이퍼를 얻어 내어야 한다는 사정에 따라 최근 본 연구실에서 자체 설계·제작한 수직형 LPE 장치를 가지고⁽⁵⁾⁽⁶⁾⁽⁷⁾ 이의 가능성 여부를 타진하기 위한 기초연구를 수행하였다. 성장 방법은 균일냉각방법을 이용하였으며, 실험결과 0.1 μm이하의 두께제어가 가능함을 확인할 수 있었다.

본 논문의 II장에서는 실험에 사용된 수직형 LPE 성장장치의 주요특성 및 InGaAsP/InP 다층박막 성장을 위한 조성비의 계산과 성장조건에 대하여 기술하였다. 그리고 III장에는 II장의 성장조건을 사용하여 결정성장을 행하여 얻어진 성장결과에 대하여 조사 검토하였다.

II. InGaAsP/InP 다층박막 결정성장

1. 성장장치

본 실험에서는 직접 설계·제작한 수직형 LPE 장치를 이용하여 성장을 행하였다. 수직형 LPE 장치는 수평형 LPE 장치에 비해 그다지 넓은 온도 균일영역이 필요하지 않으므로, 장치가 간단해져서 제작경비와 유지비가 비교적 적게 소요된다.

제작된 수직형 LPE장치는 III-V 화합물반도체의 성장에 필요한 온도영역(~1000°C)에서 안정된 동작특성을 보이고 있으며, baking과 같은 장시간의 가동에서도 상당히 양호한 특성을 얻을 수가 있었다. 성장시 특히 중요한 온도특성을 살펴보면 670°C에서 온도변화가 ±0.05°C 이내이며, 최대 및 최소냉각속도는 각각 5°C/min, 0.15°C/min 정도이다. 이들 특성에 관한 자세한 내용은 문헌(7)에 보고되어 있다.

2. 상평형도에 의한 조성비 계산

LPE 성장에서는 용융된 재료가 기판에 접촉하는 상태에서 성장이 이루어지게 된다. 이때 성장재료의 각 원소가 용융상태에서 갖는 조성비와 성장된 층의 조성비의 관계는 온도, 기판의 격자정수, 불순물농도 등 여러가지 파라미터에 의해 결정되어진다. 그러므로 원하는 성장층을 얻으려면 결정된 결정성장조건에 맞는 성장재료의 조성비를 구하여야한다. 일반적으로 이러한 조성비의 관계는 상평형도(phase diagram)를 이용하여 결정할 수 있다.

Vegard의 법칙으로부터 $In_{1-x}Ga_xAs_yP_{1-y}$ (이하 $InGaAsP$)의 격자정수 $a(x, y)$ 는 다음과 같이 결정된다.⁽⁸⁾

$$a(x, y) = xy \cdot a(GaAs) + x(1-y) \cdot a(GaP) + (1-x)y \cdot a(InAs) + (1-x)(1-y) \cdot a(InP) \quad (2.1)$$

여기서 $a(GaAs)$, $a(GaP)$, $a(InAs)$, $a(InP)$ 는 GaAs, GaP, InAs, InP 각각의 격자정수를 나타내며,

$$a(GaAs) = 5.6536 \text{ \AA}, \quad a(GaP) = 5.4512 \text{ \AA} \\ a(InAs) = 6.0590 \text{ \AA}, \quad a(InP) = 5.8696 \text{ \AA}$$

으로 알려져 있다.⁽⁹⁾ 이 값을 (2.1)식에 대입하여 정리하면 다음식과 같이 된다.

$$a(x, y) = 0.1894y - 0.4184x + 0.0130xy + 5.8696(\text{Å}) \quad (2.2)$$

식 (2.2)에서 a(x, y)는 InP의 격자정수와 같아야만 격자정합이 이루어지므로 격자정합이 되기위한 조건은 다음식과 같이 주어진다.

$$0.1894y - 0.4184x + 0.0130xy = 0 \quad (2.3)$$

Moon등에 의하면⁽⁶⁾ (x, y)의 조성을 갖는 밴드갭 에너지 E_g(x, y)는 다음식과 같이 주어진다.

$$E_g(x, y) = 1.35 + 0.672x - 1.091y + 0.758x^2 + 0.101y^2 - 0.157xy - 0.312x^2y + 0.109xy^2 \quad (2.4)$$

식 (2.4)의 계산에 사용된 밴드갭에너지 값(eV)은

$$E_g(\text{InP}) = 1.35, E_g(\text{GaP}) = 2.78 \\ E_g(\text{InAs}) = 0.36, E_g(\text{GaAs}) = 1.43$$

을 이용하여 계산하였다.

식 (2.3), (2.4)로부터 InP기판과 격자정합을 이루면서 파장 1.3 μm에 대응하는 InGaAsP의 x와 y값은 x=0.27, y=0.59임을 알 수가 있다.

한편, Illegem과 Panish가 A_xB_{1-x}C_yD_{1-y}형 III-V족 4원 화합물에 있어 상평형의 계산을 행하여 Al-Ga-P-As계의 실험치와 잘 일치함을 보여주었는데⁽¹⁰⁾, 본 연구에서도 동일한 계산방법을 사용하여 InGaAsP 4원 화합물의 결정성장에 필요한 상평형의 계산을 행하였다. 컴퓨터를 이용하여 iteration method로 계산하면 성장온도 T에서 원하는 조성 x와 y를 얻기위해 필요한 용융액의 atomic fraction을 얻을 수 있다. 본 연구에서는 포화온도를 630°C로 하였고, 앞서 구해진 x와 y값을 조건으로 계산을 행하여 각 성분의 In 1g당 무게를 구하여 보면,

$$W_{\text{InP}} = 3\text{mg}, W_{\text{GaAs}} = 13\text{mg}, W_{\text{InAs}} = 59\text{mg}$$

이 얻어진다.

3. 성장조건

본 실험에서는 P⁺-InP와 P-InGaAsP의 두가지 용액을 번갈아 3회 성장하여 여섯개의 성장층을 얻어내었다. 그리고 two-phase solution방법을⁽³⁾ 이용하였으므로 앞절에서 구해진 InP의 양을 포화량보다 많은 In 1g당 10mg을 넣어 성장시켰다. 성장에 사용된 In 1g당 각 재료의 무게가 표 1에 나타나 있다.

표 1. 성장에 사용된 melt량

성장재료	1st layer	2nd layer	
		experiment	calculation
In(gram)	1	1	1
InP(mg)	10	10	3
GaAs(mg)		12.6	13
InAs(mg)		59.3	59
0.2% Zn(mg)	50	10	

표 1에 나타난 재료들을 조성비로 성장을 행하였는데 성장을 위한 온도프로그램의 한 예가 그림 1에 나타나있다.

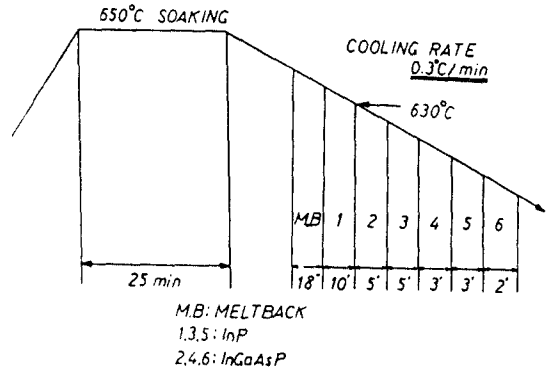


그림 1. InGaAsP/InP 성장을 위한 온도 프로그램의 예

그림 1에 나타난바와 같이 soaking은 650°C에서 25분동안 행하였으며 cooling rate는 0.3°C/min 및 0.4°C/min으로 하였다. 얇은층의 성장을 하기 위해서는 시간에 따른 성장속도가 느려야하므로, 4원층의 포화온도와 성장시작온도를 630°C로 같게

하였다. 이러한 냉각방법을 균일냉각이라하는데 계단냉각(step cooling)이나 과냉각방법에 비해 10분이하의 성장시간에서는 상당히 느린 성장속도를 가지며, 균일냉각만의 경우에는 용액자체가 약간 불포화상태에 있게 될 우려를 배제 시킬 수가 없다.⁽³⁾ 따라서 본 연구에서는 항상 균일 포화상태를 유지시켜주기 위하여 여분의 InP 단결정을 용액 위에 띄워 성장시키는 2상 결정성장방법을 택하였다.

soaking을 하고나서 성장을 시작하기 이전에 In 용액으로 되녹임(melt back)을 행하였는데, 이는 650°C 이상에서는 cover crystal을 하더라도 기판은 심한 열손상을 입기때문에⁽¹¹⁾ 열손상된 표면을 제거하기 위한 것이다. 되녹임후 제1층의 성장에는 기판의 되녹임시 야기되는 표면의 불균일도를 완화시켜 주기 위하여 10분정도 장시간 성장시켰고, 표 1의 2층과 1층을 순차적으로 반복성장시켜 시간에 따른 성장박막의 두께를 조사할 수 있도록 하였다.

III. 성장결과

II장에서 기술한 실험조건으로 성장을 행한 결과 상당히 양호한 다층 박막구조를 얻을 수 있었다. 그림 2는 성장된 웨이퍼의 단면을 etching하여

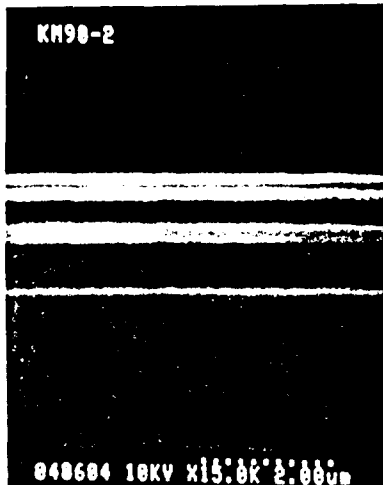


그림 2. 성장된 InGaAsP/InP의 SEM사진

SEM으로 촬영한 사진의 한 예이다. 그림에서 보여주듯이 InP와 InGaAsP층과의 경계면이 평탄하게 형성되었다는 것을 확인할 수가 있다.

그림 3에는 그림 2에 나타난 성장웨이퍼의 상온 광여기 발광특성이 나타나 있다. 여기광으로 사용된 광원은 Nd-YAG(900mW, 10600Å) 레이저이고, 분광기는 분해능이 1Å 미만인 SPEX-1269를 사용하여 측정하였다.

그림 3을 통해 알 수 있듯이 파장의 피크값이 13010 Å으로 계산과 실험을 통한 조성비의 결정이 거의 근접함을 확인할 수가 있다.

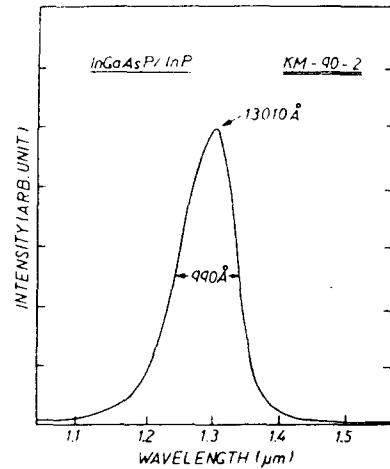


그림 3. 성장된 InGaAsP/InP의 광여기발광특성

성장시간에 따른 InP와 InGaAsP층의 성장두께가 그림 4에 나타나 있다.

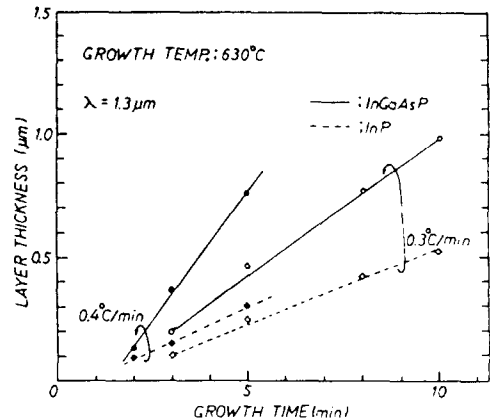


그림 4. 성장시간에 따른 성장두께

그림 4로 부터 냉각속도가 0.4°C/min인 경우의 InGaAsP의 성장속도는 약 0.13 μ m/min, InP는 약 0.06 μ m/min정도이며, 0.3°C/min인 경우 InGaAsP는 약 0.11 μ m/min, InP는 약 0.06 μ m/min 정도로 거의 선형적으로 나타남을 알 수가 있다. 그림을 통해 알 수 있듯이 0.1 μ m 정도의 박막은 손쉽게 얻어낼 수 있었다.

한편, M. Q. W.의 특성을 가지게 하기 위하여서는 성장박막의 두께는 300 Å 미만이 요구된다.⁽¹²⁾ 본 연구에서는 최소성장시간을 1분으로 설정하였을 경우에는 성장이 이루어지지 않았었다. 이유는 첫째, 성장온도에서의 용액이 약간 불포화상태에 있었던 점, 둘째는 설정온도가 성장온도에 약간 미달되어 있었던 점 등으로 추측되어진다. 이 문제점을 해결하기 위하여는 보다 정밀한 정량과 온도측정이 필요할 것으로 생각되나, 0.1 μ m/min라는 성장속도를 감안한다면 1분내의 성장시간으로서도 백 Å 내외의 두께성장도 가능할 것으로 기대된다.

IV. 결 론

본 연구에서는 수직형 LPE장치를 이용하여 균일냉각방법에 의하여 InGaAsP(1.3 μ m)/InP의 다층박막결정 성장실험을 행한 결과 경계면의 균일성이 양호한 InP, InGaAsP층을 각각 0.1 μ m 정도로 얻어낼 수 있었다.

한편, 성장속도는 냉각속도가 0.3°C/min일 경우 InGaAsP 및 InP의 성장속도는 각각 0.11 μ m/min 및 0.06 μ m/min임을 알았다. 따라서 향후 1분 미만의 성장과정에 대한 연구가 이루어진다면 수백 Å 미만의 박막성장도 가능할 것으로 기대된다.

<감사의 글>

본 연구는 1989년도 문교부 학술조성연구비의 연구지원에 의하여 수행되었으며, 연구자료수집 및 결정특성측정에는 한국전자통신연구소 광전소 자연구실 이용택 실장님의 배려와 여러 연구원들

의 협력을 얻었기에 지면을 통하여 감사의 뜻을 표합니다.

<참고문헌>

1. Fourth International Conference on Integrated Optics and Optical Fiber Communication, Tokyo, Japan (7편 발표), (1983).
2. Tenth IEEE International Semiconductor Laser Conference, Kanazawa, Japan(21편 발표), (1986-10).
3. J. J. Hsieh, "Thickness and surface morphology of GaAs LPE layers grown by super cooling, step cooling, equilibrium cooling, and two-phase solution techniques," J. Crystal Growth, Vol. 27, pp. 49-61, (1974).
4. N. Toyota, M. Mihara, and T. Hala, "Liquid-phase epitaxial growth of thin GaAs layers from supercooled solution," J. Appl. Phys., Vol. 47, pp. 4443-4448, (1976).
5. 오종환, 조호성, 홍창희, "단결정 성장을 위한 수직형 LPE장치의 제작," 제4회 파동 및 레이저 학술발표회, (1989).
6. 오종환, 조호성, 홍창희, "The Development of the Vertical Type LPE System for Single Crystal Growth," 제59회 물리학회 정기총회, (1989-10).
7. 오종환, 조호성, 홍창희, "III-V 화합물 반도체 단결정 성장을 위한 LPE 장치의 제작," 응용물리, (1990-5).
8. R. L. Moon, G. A. Antypas and L. W. James, "Bandgap and lattice constant of GaInAsP as a function of alloy composition," J. Electronic Materials, Vol. 3, pp. 635-644, (1974).
9. K. Sakai, S. Akiba and T. Yamamoto, "Growth of lattice-matched InGaAsP/InP double hetero-structured by the two-phase supercooled solution technique," JJAP, 16, 11, (1977).
10. M. Illegem and M. B. Panish, "Phase equilibria

- in III - V quaternary systems - application to Al - Ga - P - As," J. Phys. Chem. Solids., 35, (1974).
11. 조호성, 오종환, 홍창희, "LPE에 있어서 InP기판의 열손상 상태와 Melt Back 특성," 응용물리, Vol. 2, No. 3, pp. 278 - 283, (1989 - 8).
12. M. Asada, A. Kameyama, and Y. Suematsu, "Gain and intervalance band absorption in quantum-well lasers," IEEE. J. Q. E., Vol. QE - 20, No. 7, pp. 745 - 753, (1984 - 5).