

액상에피택시 방법에 의한 InP 기판상의 GaAs 이종접합 박막 성장

김동근 · 이형종* · 차상석** · 임기영** · 장성주*** · 김종빈**** · 이병택

전남대학교 공과대학 금속공학과
*전남대학교 자연과학대학 물리학과
**전북대학교 자연과학대학 물리학과
***동신대학교 물리학과
****조선대학교 전자공학과

Liquid Phase Epitaxial Growth of GaAs Layers on InP Substrates

Dong-Keun Kim, *Hyung-Jong Lee, **Sang-Suk Cha, **Ki-Young Lim, ***Seong-Joo Jang, ****Jong
-Bin Kim and Byung-Teak Lee

Dept. of Metallurgical Engineering, Chonnam National University, Kwangju 500-757

**Dept. of Physics, Chonnam National University, Kwangju 500-757*

***Dept. of Physics, Chonbuk National University, Jeonju 560-756*

****Dept. of Physics, Dongsin University, Naju 520-180*

*****Dept. of Electronics Engineering, Chosun University, Kwangju 500-759*

초 록 LPE 방법을 이용하여 InP 기판 상에 GaAs 이종접합 박막을 최초로 성장하였으며 제반 성장조건들이 박막특성에 미치는 영향을 NDIC 광학현미경, SEM, TEM 및 DCXRD 등을 이용하여 조사하였다. 적정 LPE 성장온도는 720°C (냉각속도 0.5°C/min.)이었으며 성장된 GaAs 박막의 표면형상은 용액 균질화 처리 시 기판을 InP cover 웨이퍼로 보호한 경우가 In/InP 용액으로 보호한 경우에 비해 현저히 개선되었다. 박막 성장 시 Ga 성장용액 내에 0.005wt% 정도의 Se를 첨가함으로써 기판의 열용해(meltback) 현상이 억제되었고 박막의 표면 기질기도 현저히 개선되었다. 미세 격자가 식각된 InP 기판 상에 성장된 GaAs 박막의 DCXRD 측정결과 미세 격자 패턴이 없는 기판 위에 성장된 시료보다 결정성이 더욱 향상되었으며 이는 TEM 관찰결과 GaAs/InP 계면에서 생성된 전위들 중 일부가 상호반응에 의하여 미세격자 영역 내에 국한되기 때문으로 판단되었다.

Abstract Optimum experimental conditions were established for the growth of heteroepitaxial GaAs layers on InP using liquid phase epitaxy (LPE) technique. Results showed that the optimum growth temperature was 720°C at a cooling rate of 0.5°C/min. Surface morphology of the grown layers significantly improved by addition of about 0.005wt% Se to the Ga growth melt, which effectively suppressed melt-back of InP substrates into the melt during the initial stage of growth. It was observed that the quality of GaAs layers also improved substantially when the substrates patterned with grating structure were used, as determined by the (400) double crystal X-ray diffraction. The transmission electron microscopy observation indicated that the misfit dislocations interact with each other at the grating region, resulting in a lower dislocation density in the upper GaAs layer.

1. 서 론

이종 접합성장(heteroepitaxy) 성장기술의 발전에 힘입어 서로 다른 격자상수를 갖는 반도체 재료들의 격자정합 성장에 대한 연구가

활발히 진행되고 있다. InP를 기판으로 한 GaAs/InP 소재는 우수한 GaAs 전자소자와 장거리 광통신용 InP 광소자를 동일회로상에 집적시킴으로서 초고속, 장파장용 광전집적회로의 소재로 이용할 수 있으므로 최근들어 여

러 연구자에 의해 제안된 바 있다¹⁻⁷⁾.

LPE(liquid phase epitaxy) 방법은 장치가 비교적 간단하여 상업적으로 가장 많이 사용할 뿐만 아니라 평형상태에서 성장이 일어나므로 고품질의 박막을 성장시킬 수 있다는 장점이 있어 이종 격자접합구조의 성장에 적용하고자 하는 연구가 일부 연구자를 중심으로 활발히 진행되고 있다⁸⁾. 그러나 통상적인 LPE 방법으로 GaAs/InP와 같은 격자부정합도가 큰 이종접합구조를 성장시킬 경우에 서로 다른 물성차이로 인하여 island 성장 및 기판/성장박막 계면에서 고밀도의 부정합 전위가 생성되어 박막의 특성을 저하시키는 문제점 뿐만 아니라 InP 기판이 GaAs/Ga 성장 용액 속으로 녹아 들어가는 심각한 열용해 현상이 발생하는 것으로 알려져 있으며⁹⁻¹²⁾ 이를 최대한 억제하는 것이 성공적인 LPE 성장에 있어서 매우 중요한 요소이다.

최근에 GaAs/Si 재료에서 부정합 전위의 밀도를 줄이기 위한 노력의 일환으로 톱니모양의 패턴이 식각된 Si 기판 상에 MOCVD(metal-organic chemical vapour deposition) 방법으로 GaAs 박막을 성장하여 GaAs/Si 계면에서 생성된 부정합 전위들중 일부 전위들이 패턴 영역 내에서 서로 반응, 소멸함으로써 박막의 특성을 상당히 개선시킬 수 있었다고 보고되었다¹³⁻¹⁵⁾. 그러나 이들 연구는 MOCVD 방법을 사용함에 따라 성장초기에 비정질 층이 형성되거나 성장층의 planarization이 어려운점 등의 문제점이 관찰되었으며, 따라서 요철이 있는 기판을 사용해도 성장 후 평면이 쉽게 얻어지는 LPE 방법으로 박막을 성장하면 기판의 미세 구조로 인한 상기의 문제점들을 극복할 수 있을 뿐만 아니라 낮은 전위밀도를 갖는 고품위 박막성장이 가능할 것으로 사료된다.

본 연구에서는 LPE 방법으로 InP 기판 상에 GaAs 박막 성장 시 발생하는 가장 큰 문제점인 기판의 열용해 현상을 억제하면서 양질의 GaAs 박막을 성장시킬 수 있는 적정 성장조건을 확립하기 위하여 성장온도, 기판보호방법, 성장용액 내의 Se첨가 및 미세 격자가 식각된 InP 기판사용 등 제반 성장조건들이 GaAs 성장박막의 특성에 미치는 영향을 조사하였으며 이를 활용하여 최초로 InP 기판 상에 LPE GaAs 박막을 성장하였다.

2. 실험 방법

GaAs 박막 성장을 위하여 슬라이딩 보트 방식의 수평형 LPE 장치를 이용하였고, 성장 방법으로는 2상 용액법(two-phase solution)을 사용하였다. LPE 성장은 먼저 수소분위기에서 740°C, 1시간 동안 용액의 균질화 처리를 하고 725°C까지는 2°C/min.로, 그 이후는 0.5°C/min.의 속도로 냉각시키면서 보트의 온도가 720°C에 도달되면 puller를 밀어 30분 동안 박막을 성장하였으며 이때 성장된 GaAs 층의 두께는 약 3.2 μ m이었다. 740°C에서 1시간 동안 용액 균질화처리 시 P가 상대적으로 휘발성이 높아 증발되면서 InP 기판의 손상을 야기하게 되어 성장박막의 제반특성들을 나쁘게 하므로, 이를 최소화하기 위하여 기판을 In/InP 용액으로 채워져 있는 보트의 첫번째 well과 두번째 well 사이인 흑연보트 아래에 기판을 놓아 성장시키는 방법¹⁶⁾ 및 InP cover 웨이퍼로 InP 기판을 보호하는 방법 등을 이용하여 실험하였다. 성장박막의 표면형상에 미치는 성장온도의 영향을 알아보기 위하여 630°C, 680°C, 720°C 및 800°C로 달리하여 실험하였으며 기판의 열용해 현상을 억제시키기 위한 방법의 일환으로서 성장용 Ga 용액내에 Se를 0.001wt%에서 0.1wt%까지 변화시켜 첨가하였다.

InP 기판 상의 미세 격자 제작은 파장이 442nm인 He-Cd 레이저 광원을 사용하여 간섭노광법(holographic lithography)¹⁷⁾ 및 습식 에칭(1HBr : 1HNO₃ : 8H₂O) 방법으로 제작하였다. 간섭 노광방법은 노광 시 공간 필터에서 시편으로 직진한 빛과 반사 거울에서 반사된 빛의 간섭현상에 의하여 시편 위에 회절 무늬를 형성시키는 것으로써 이때 $A = \lambda / 2\sin\theta$ (A : 회절격자 간격, λ : 광원 파장, θ : 노광각)의 관계가 성립하며 본 연구에서는 노광각을 75°로 하여 약 200nm 정도의 격자간격을 얻었다(Fig. 1). 감광막은 Shipley 1350J 양성 감광막에 전용 희석액을 1:3 비율로 섞어 사용하였으며 스펀 속도 4000rpm에서 30초 동안 도포하여 약 110nm의 포토레지스트 두께를 사용하였다.

성장된 박막의 특성은 Normarski 간섭 광학현미경, 주사전자현미경(SEM), 투과전자현

미경(TEM) 및 쌍결정 X-선 회절기(DCXR) 등을 이용하여 측정하였다.

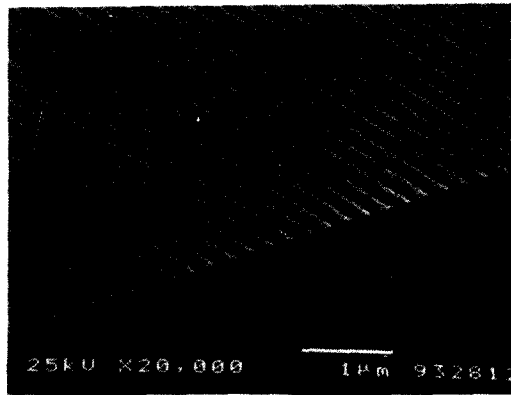


Fig. 1. SEM micrograph of the surface gratings patterned on InP.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 용액 균질화 처리시간 동안 기판을 보호하는 방법을 달리했을 때 성장된 GaAs 박막의 표면형상을 비교한 Nomarski 간섭광

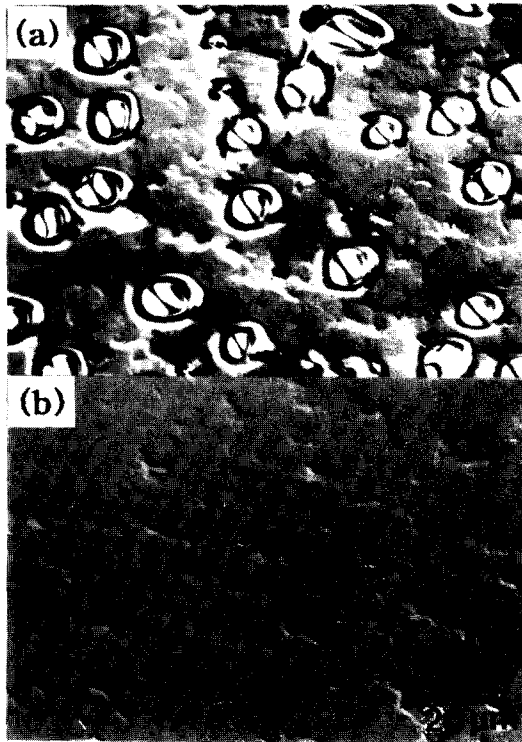


Fig. 2. Nomarski micrographs of the GaAs layers grown on InP substrates, (a) protected with In/InP solution during the preheating stage and (b) protected with InP cover wafer.

학현미경 사진이다. Fig. 2(a)는 보트의 두 well에 In/InP 용액을 장입하고 두 well 사이의 흑연보트 밑에 InP 기판을 놓아 보호하였을 경우¹⁰⁾의 성장 박막의 표면사진으로 표면형상이 매우 거칠며 산발적으로 많은 원형 결함들이 관찰됨을 알 수 있다. Fig. 2(b)는 InP dummy 웨이퍼로 기판을 덮어 보호한 시료의 표면형상으로 국부적으로 불균일한 요철이 관찰되나 Fig. 2(a)에서와 같은 원형 결함들은 관찰되지 않았으며 표면형상도 상당히 개선되었음을 알 수 있다. 이는 InP 웨이퍼로 기판을 보호함으로써 성장 전 용액 균질화 처리 시 InP 기판표면에서 P의 부분압 증가로 인한 기판의 열손상이 감소했기 때문으로 사료된다.

Fig. 3은 성장온도를 (a) 630°C, (b) 680°C, (c) 720°C 및 (d) 800°C로 다르게 하여 성장시킨 GaAs 박막의 Nomarski 간섭광학현미경 사진을 각각 보여주고 있다. 상대적으로 낮은 성장온도인 630°C에서 성장된 GaAs 박막의 경우 표면형상이 상당히 거칠고 수많은 island들로 구성되어 있어 매우 불균일한 양상을 보이고 있으며 680°C에서 성장된 박막의 경우에도 표면형상은 Fig. 3(a)에 비해 상당히 개선되었으나 여전히 많은 hole들의 존재로 인하여 다소 거친 양상을 나타내고 있다. 800°C에서 성장된 시편의 표면형상은 국부적으로 미려하였지만 부분적으로 박막 표면이 Ga방울로 덮여져 있었고 이 Ga방울을 염산과 알콜 등으로 제거한 결과 기판이 열용해 현상으로 인하여 녹아나온 흔적이 관찰되었다. 720°C에서 성장된 Fig. 3(c)의 시편에서는 island 성장에 의한 요철들이 감소하여 가장 미려한 표면형상이 관찰되며 따라서 본 연구에서는 720°C의 성장온도를 사용하였다. 이와 같이 저온 성장 시 성장 박막의 표면에 hole 같은 결함이 발생하는 원인은 기판으로 사용한 InP와 GaAs 박막 사이에 약 4% 정도 격자상수 차이가 있으므로 InP 기판에서 불균일하게 핵생성이 발생하여 이로 인한 island 성장 때문으로 추측되고, 고온 성장 시는 고온에서 성장용액 균질화 처리 동안 InP 기판이 부분적으로 열 손상을 받아 P가 증발되기 때문으로 사료된다. 이는 실험 중 성장용액과 접촉하기 직전에 성장관으로부터 기판을 빼내

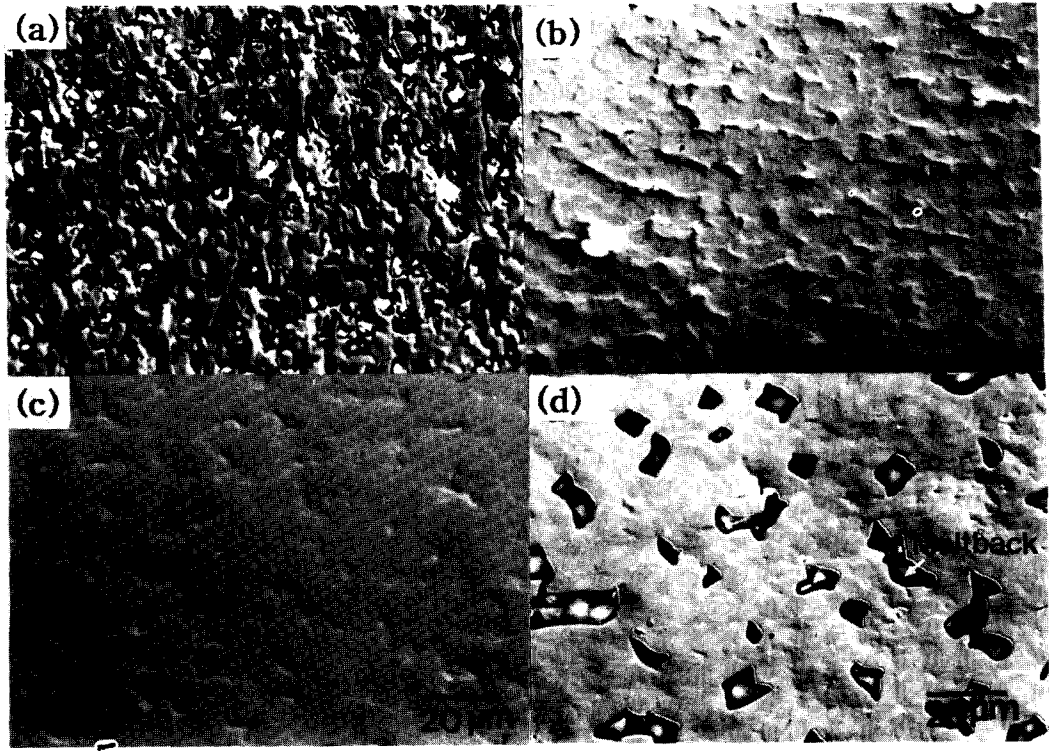


Fig. 3. Nomarski micrographs of the GaAs layers grown on InP substrates at various LPE growth temperatures, (a) 630°C, (b) 680°C, (c) 720°C and (d) 800°C.

어 관찰한 결과 확인할 수 있었다.

Fig. 4는 GaAs 박막 성장 시 Ga 성장용액 내에 Se 첨가량을 각각 달리하여 첨가한 경우의 대표적인 GaAs 박막의 표면형상 변화를 나타낸 사진으로 (a) Se를 첨가하지 않은 경우이고, (b), (c), (d)는 각각 0.001wt%, (c) 0.005wt%, (d) 0.08wt% Se를 첨가한 경우 (e) 및 (f)는 (a)와 (c)의 단면 SEM 사진이다. Se를 첨가하지 않거나 너무 소량(0.001wt%) 첨가한 경우에는 GaAs/InP 계면에서 기관의 심각한 열용해 현상이 발생하였으며 (Fig. 4e) 이로 인하여 박막 표면에 심한 요철이 관찰됨을 알 수 있다(Fig 4a 및 4b). 이러한 기관의 열용해 현상은 LPE에 사용되는 Ga 성장용액이 성장박막인 GaAs에는 포화되어 있으나 InP 기관에 포화되어 있지 않으므로 열역학적으로 당연하다고 볼 수 있다. 열용해 현상은 Se를 0.005wt% 첨가함에 따라 억제되어 미세 hole 등의 결함이 거의 관찰되지 않고 미려한 표면형상(Fig. 4c) 및 GaAs/InP 계면(fig. 4f)을 보여주고 있다. Se 첨가

량이 0.08wt%로 너무 많은 경우에는 다시 표면형상이 거칠게 됨을 알 수 있으며 이는 과다한 Se 첨가로 인하여 박막 내에서 석출물 등 결함이 발생하기 때문으로 사료된다.

Fig. 5는 박막 성장 시 Ga 성장용액 내에 Se를 0.005wt% 첨가한 시편(Fig. 4c)의 단면 TEM 사진으로 고배율에서 관찰하여도 대체로 GaAs/InP 계면이 평활하여 기관의 열용해 현상이 현저히 억제되었음을 알 수 있다. 그러나 국부적으로 다소간의 계면 거칠기가 관찰되어 열용해 현상이 완전히 억제되지는 않았음을 알 수 있으며 이는 표면형상(Fig. 4c)에서 관찰되는 거칠기의 원인이 되는 것으로 사료된다. 이와 같이 성장용액 내에 Se를 첨가함으로써 기관의 열용해 현상이 현저히 억제되는 원인은 아직까지 명확하게 구명되지는 않았다. K. Tomita¹¹⁾ 등은 (111)B GaP 기관 상에 AlGaAs 박막 성장 시 Se은 AlGaAs/GaP 계면에 쉽게 편석되며 Ga과 결합력이 강하기 때문에 Ga₂Se₃와 같은 화합물을 형성하여 기관의 열용해 현상을 억제시킨

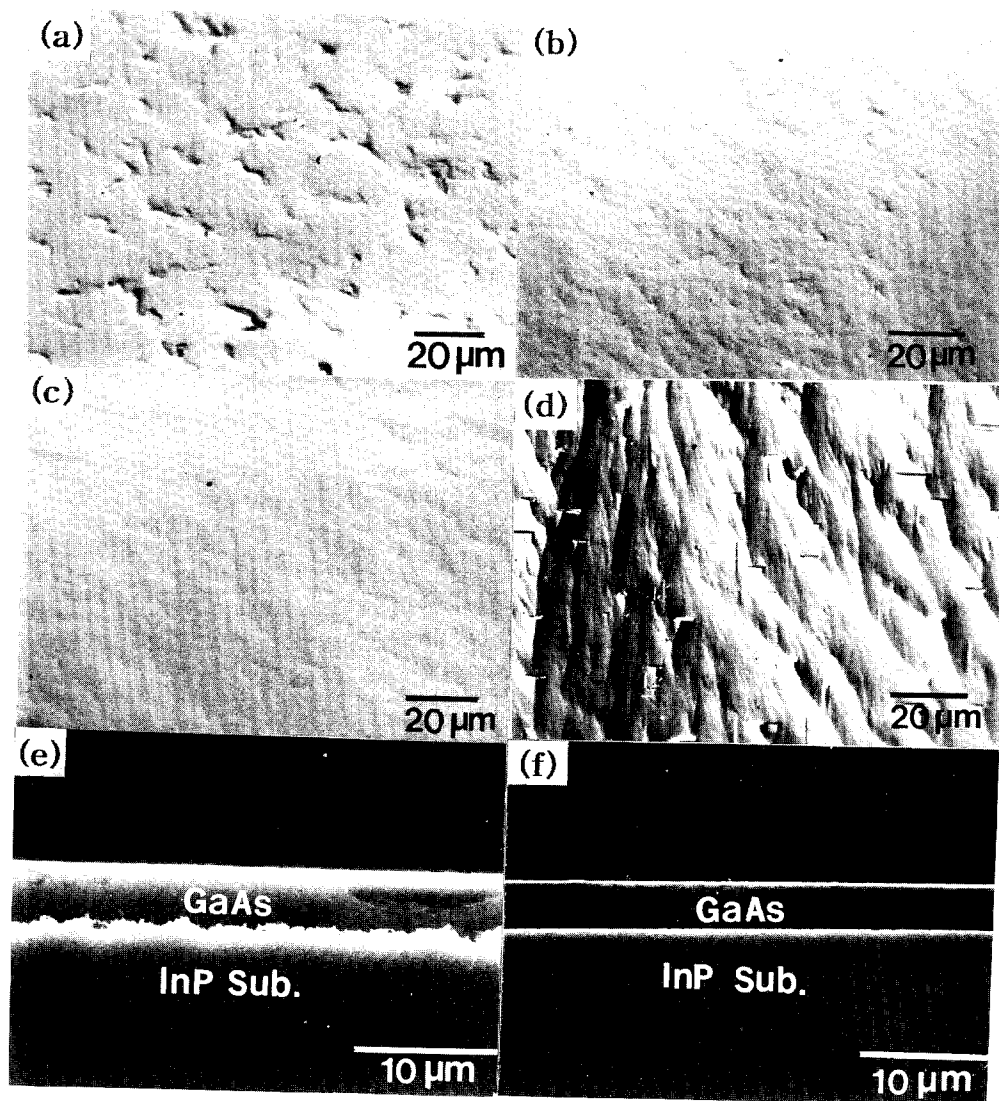


Fig. 4. Nomarski micrographs of the GaAs grown on InP substrates, (a) without Se addition and (b), (c), (d) with Se addition of 0.001wt%, 0.005wt% and 0.08wt%, respectively. (e) and (f) are cross-sectional SEM micrographs of (a) and (c).

다고 제안한 바 있으나 본 연구에서 TEM에 의한 EDX(energy dispersive x-ray spectrometry) 미세 분석 결과 GaAs/InP 계면에서 Se이 관찰되지 않았으며 이에 대해 향후 연구가 필요하다.

Fig. 6은 미세 격자가 식각된 InP 기판 상에 성장된 GaAs:Se 시편의 단면 TEM 사진으로 GaAs/InP 계면에서 형성된 부정합 전위들이 미세 격자 영역 내에서 서로 만나 상호반응, 소멸됨을 (화살표) 알 수 있다. 계면

에서 관찰되는 Moire fringe는 앞에서 논의한 바와 같이 국부적인 기판 열용해 현상에 의한 것이다. 이러한 전위밀도의 감소는 (400) DCXRD rocking curve(Fig. 7)의 반폭치에 반영되어 미세 격자 패턴이 없는 InP 기판을 사용하여 성장한 GaAs:Se 박막의 경우(Fig. 7b) DCXRD 반폭치가 약 670 arcsec인데 비하여 미세 격자 패턴을 식각한 후 성장한 시료(Fig. 7a)에서는 약 580 arcsec로 박막의 결정성이 현저히 개선되었음을 알 수 있다. Fig. 8

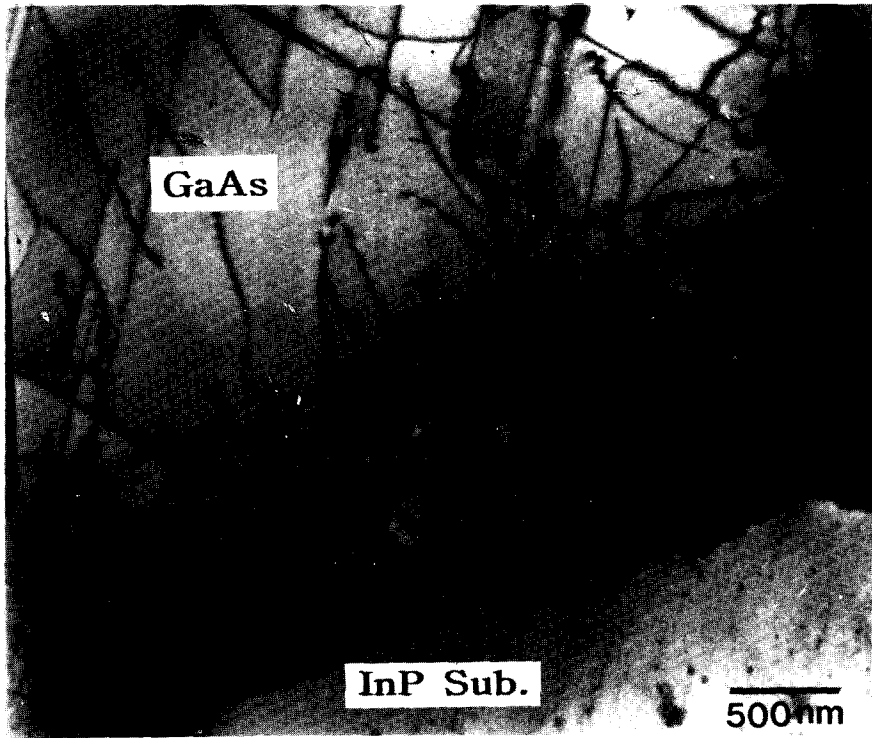


Fig. 5. Cross-sectional TEM micrograph of the GaAs layer grown on InP substrate with Se addition.

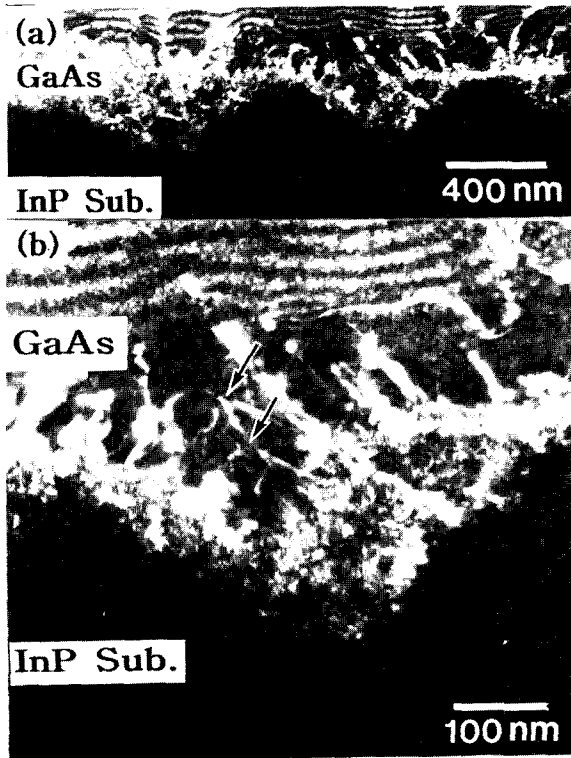


Fig. 6. Cross-sectional dark field TEM micrographs of the GaAs on the InP substrate with surface grating pattern, (a) low magnification and (b) high magnification.

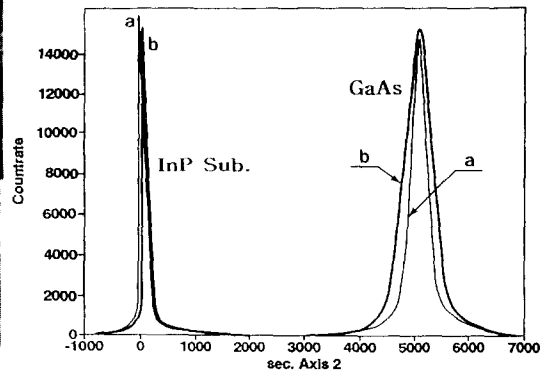


Fig. 7. DCXRD rocking curves of the GaAs : Se grown on InP substrates, (a) with and (b) without grating pattern.

은 미세 격자가 식각된 InP 기판 상에 성장된 GaAs : Se 박막의 표면형상으로 미세 격자 패턴이 없는 경우와 거의 유사하게 미려한 표면양상을 보이고 있으며 LPE 방법에 의해 박막의 평탄화가 잘 일어났음을 알 수 있다.

4. 결 론

LPE 방법을 이용하여 InP 기판 상에 GaAs 박막 성장 시 성장온도, 기판보호방법, Ga 성장



Fig. 8. Nomarski micrograph of the GaAs:Se grown on grating-patterned InP with surface grating pattern.

용액 내 Se첨가 및 미세 격자가 식각된 InP 기관사용 등 제반 성장조건들이 성장특성에 미치는 영향을 조사하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. LPE 방법으로 GaAs/InP 이중접합구조의 적정 성장온도는 720°C(냉각속도 0.5°C/min)이었으며 박막 성장 전 가열과정에 있어서 기관을 InP cover 웨이퍼로 보호한 경우 보다 좋은 표면형상이 얻어졌다.

2. Ga 성장용액 내에 Se를 첨가하여 InP 기관의 열용해 현상을 효과적으로 억제하였으며 Se 첨가량을 0.005wt%로 하였을 경우 가장 좋은 표면형상을 얻을 수 있었다.

3. 미세 격자가 식각된 InP 기관 상에 성장된 GaAs:Se 박막의 DCXRD 반폭치는 580 arcsec 정도로 미세 격자 패턴이 없는 기관 위에 성장된 시료의 반폭치 670 arcsec에 비하여 결정성이 현저히 향상되었는데 이는 TEM 관찰결과 GaAs/InP 계면에서 생성된 전위들 중 일부가 미세 격자 영역 내에서 국한되기 때문임을 알 수 있었다.

5. 후 기

본 연구는 1993년도 산학협동재단 연구비 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. P. Demeester, A. Ackaert, G. Coudenys, I. Moerman, L. Buydens, Pollentier and P. Van Daele, Prog., Crystal Growth and

Charact. 22, 53 (1991)
 2. S.N.G. Chu, W.T. Tsang, T.H. Chiu and A. T. Macrander, J. Appl. Phys. 66, 520 (1989)
 3. Y.J. Chun, Y. Okada and M. Kawabe, Jpn. J. Appl. Phys., 32, L1085 (1993)
 4. C.J. Chang-Hasnain, Y.H. Lo, R. Bhat, N. G. Stoffel and T.P. Lee, Appl. Phys. Lett., 54, 156 (1989)
 5. Y.H. Lo, R.J. Deri, J. Harbison, B.J. Skromme, M. Seto, D.M. Hwang and T.P. Lee, Appl. Phys. Lett., 53, 1242 (1988)
 6. D. Huang, S. Agarwala and H. Morkoc, Appl. Phys. Lett., 54, 51 (1989)
 7. A. Freundlich, J.C. Grenet, G. Neu, G. Landa and R. Carles, Appl. Phys. Lett., 55, 1558 (1989)
 8. W. Thulke, Materials Science and Engineering, B9, 61 (1991).
 9. S. Sakai, R.J. Matyi and H. Shichijo, Appl. Phys. Lett. 51 (23), 1913 (1987)
 10. J.P. Van der Ziel, R.A. Logan and N. Chand, J. Appl. Phys. 64 (6), 3201 (1988).
 11. K. Tomita, F. Kitagawa, H. Kano and M. Hashimoto, J. Cryst. Growth, 115, 299 (1991)
 12. K. Hiramatsu, K. Tomita, N. Sawaki and I. Akasaki, Jpn. J. Appl. Phys., 23, 68 (1984)
 13. N. Karam, V. Haven, K. Ismail, F. Legoues, J. Carter and Henry I. Smith, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 221, 399 (1991)
 14. K. Ismail, F. Legoues, N.H. Karam, J. Carter and Henry I. Smith, Appl. Phys. Lett. 59, 2418 (1991)
 15. Jane G. Zhu, M.M. Al-Jassim, N.K. Karam and K.M. Jones, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 281, 327 (1992)
 16. 정이선, 안주현, 장일호, 이병택, 이형중, 장성주, 새물리, 31, 436 (1991)
 17. H.J. Lee, Appl. Optics, 27, 1199 (1988)