

용액 불안정이 InGaAsP/InP 액상결정성장에 미치는 영향*

오수환 · 안세경 · 홍창희
한국해양대학교 전자통신공학과

(1997년 6월 2일 받음)

본 연구에서는 InGaAsP/InP 액상결정성장에 있어서 성장용액의 불안정성이 성장에 미치는 영향을 조사하여 보았다. 성장용액의 불안정을 완화시킬 수 있는 구조의 흑연보트를 제작하여 성장을 행하여 본 결과 각층의 균일도를 향상시킬 뿐만 아니라 성장층간의 두께 편차를 동시에 줄일수 있었으며, 성장두께와 두께편차를 각각 1/2, 1/3 이상 줄일 수 있었고, 최소 성장두께 80 Å 이하의 결과를 얻었다. 그리고 성장용액의 안정도 측면에서 2상용액법에 사용되는 InP seed에 의한 영향을 조사한 결과, 단결정 InP 2상용액법의 경우가 다결정 InP에 비해 우수한 성장특성을 가짐을 확인할 수 있었다.

I. 서 론

현재와 같이 눈부신 광통신 산업을 일으키게 된 가장 근본적인 요인은 광섬유와 반도체 광소자의 발명이라^[1-3] 해도 과언은 아닐 것이다. 이 중에서 반도체 광소자의 경우 LPE성장방법의 발명과 활발한 연구가 없었다면 현재와 같은 광정보통신사회를 맞이하기는 어려웠을 것이다. 특히 광통신이 상용화되기까지 반도체레이저나 광수신기는 주로 LPE에 의해 이루어져^[4,5] 왔으며, 현재에도 상용화된 광소자의 많은 부분을 LPE 방법을 통해 성장시키고 있는 실정에 있다. 한편, 성장층 두께의 재현성을 쉽게 확보할 수 있고, 수 십 Å 정도의 성장두께를 조절할 수 있는 MOVPE(Metal Organic Vapor Phase Epitaxy)나 MBE(Molecular Beam Epitaxy) 등의 성장방법이 개발됨에^[6,7] 따라 상대적으로 LPE 성장방법은 다소 사용빈도가 떨어지고 있는 실정이다. 그러나 LPE의 경우 성장용액의 평형(equilibrium)상태에서 성장이 일어나므로 다른 성장방법에 비해 성장층의 질이 우수하고, 성장장비가 간단하고 소형이며, 장치비 및 유지보수비가 상대적으로 저렴하다는 측면에서 유리한 것으로 알려져 있다. 이러한 관점에서 본 연구실에서는 1980년대 후반부터 대학단위에서 구비하기 쉬운 수직형 LPE장비를 설계 제작하여 지금까지 지속적인 장치의 개선 및 성장 매카니즘 규명 등을 행하고 있다.^[8-10]

한편, 수직형 LPE장비의 경우, 반응관이 수직으로 세워져 있다. 그러므로 흑연보트의 윗부분인 용액홀더의 회전에 의해 성장이 일어난다. 이와 같이 흑연보트의 구조상 성장용액이 회전을 하게 되므로 성장용액의 rolling에 의해 평형상태가 깨어질 수 있다는 문제점을 가지고 있음을 확인하였다.

따라서 이러한 문제점을 해결할 수 있는 구조의 흑연보트를 설계 제작하였고, 흑연보트에 따른 성장특성을 조사해 봄으로써 성장용액의 불안정성이 성장층에 미치는 영향을 확인하여 보았다. 또한 InGaAsP 성장에서 과포화도를 줄여서 성장층의 정밀한 두께 제어를 위해서 사용되는 InP 2상용액법

에서 다결정과 단결정 InP seed가 성장용액의 안정성측면에서 어떤 영향을 미치는지를 성장 결과를 통해 확인하여 보았다. 본 논문의 2장에는 흑연보트의 구조개선을 통한 MQW층의 성장특성 개선을 중점적으로 다루었으며, 3장에서는 InP seed가 용액의 평형상태에 미치는 영향을 기술하였고 마지막으로 4장에는 결론을 맺었다.

II. 용액불안정이 MQW층 성장에 미치는 영향

LPE를 이용한 MQW-LD를 제작하기 위해 에피를 행하는 과정에서 가장 큰 문제점은 MQW 에피층의 재현성과 두께제어가 일정하지 않다는 점이다. 수직형 LPE장치는 온도제어나 성장비용의 측면에서 수평형 LPE장치에 비해 유리하나, 수평형의 경우 기관이 이동하면서 성장이 이루어지는 반면, 수직형은 그 구조적인 특성상 일반적으로 성장용액의 회전에 의해 기관에 성장이 이루어지는 것이 원인으로 판단된다. 그림 1은 초기 MQW 성장에 사용된 수직형 LPE 장치의 흑연보트의 사진이다.

그림 1의 좌측은 성장용액 holder이고, 우측은 기관 holder로서 성장용액의 회전에 의해 성장이 이루어지는 구조를 가지고 있다. 그림 1의 흑연보트를 사용하여 성장온도 630°C,

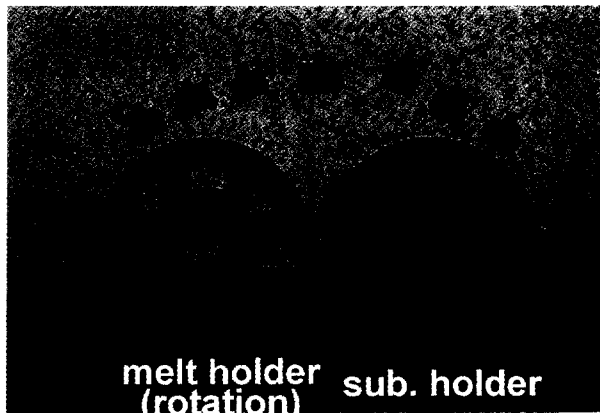


그림 1. 성장용액이 회전하는 구조의 흑연보트

*본 논문은 한국과학재단 "961-0918-090-1" 연구 결과임

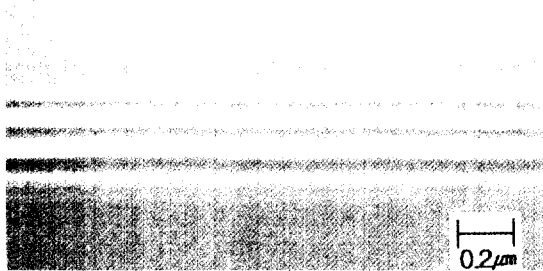


그림 2. 그림 1의 흑연보트로 성장시킨 MQW층 성장특성

냉각속도 0.4°C/min에서 성장하여 얻어진 MQW DH웨이퍼에서 가장 대표적인 성장결과가 그림 2에 나타나 있다.

그림에서 보여주듯이 성장된 층의 균일도에 문제가 있으며, 처음 성장된 층에 비해 최종적으로 성장된 층의 두께가 상대적으로 많이 줄어 들었음을 알 수 있다. 성장결과로부터 추정할 수 있는 사실은 MQW층의 성장을 하기 위해서 성장용액 holder가 회전함에 의해서 InP와 InGaAsP 층이 교대로 성장되며, 이 때 성장용액이 흔들리거나 성장용액이 회전하게 되는 경우까지 생겨서 평형상태가 깨어질 수가 있다. InGaAsP/InP MQW 층 성장에 사용되는 InP 2상 용액법의 경우 InP seed가 성장이 일어나기 직전까지 성장용액층의 열평형 상태를 유지시키는 역할을 한다. 성장용액이 회전하거나 흔들리게 될 경우 열평형상태가 깨어져서 초기 성장률은 증가하고, 큰 분배계수(distribution coefficient, or segregation coefficient)를 가진 V족원소에 의한 확산제한성장(diffusion-limited growth)이 계속됨에 따라 V족 원소가 결핍되어 성장률이 감소하게 되는 것으로 생각된다. 초기 성장률을 억제하고 균일한 MQW층을 얻기 위해서는 성장용액의 안정성을 확보하는 것이 중요하다는 결론을 얻을 수가 있다. 따라서 본 연구에서는 성장용액의 안정성을 확보하기 위한 방법으로 그림 3과 같은 구조의 흑연보트를 설계 제작하였다.

그림 3의 좌측의 흑연보트는 전면의 두 개의 석영편을 이용하여 우측의 성장용액 holder를 고정시키는 한편, 반응관을 고정시키는 역할을 해준다. 또한 중앙 흑연보트는 기판 holder로서 회전축과 연결되며, 좌측과 우측의 흑연보트 중간에 삽입되어 그림 1의 흑연보트와는 달리 기판이 회전하는 구조를 가진다. 수직형 LPE장치에서 그림 1의 경우 흑연보트와 연결된 회전봉에 의해 회전이 일어나므로 회전봉의 휨이나 중심축의 편차에 의해 흑연보트는 불안정한 회전운동을 하기 쉽지만, 그림 3의 경우는 같은 현상이 일어나더라도 3단으로 이루어진 구조에 의해 불안정한 회전운동을 억제할 수가 있다. 그림

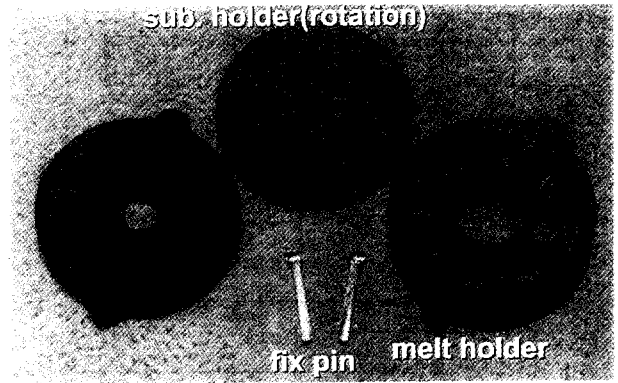


그림 3. 수정된 흑연보트의 사진

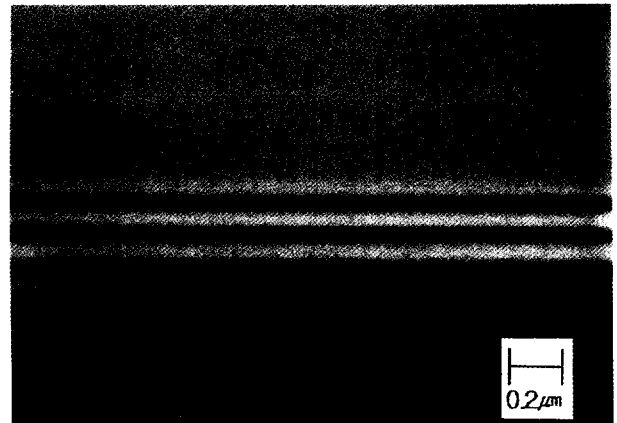


그림 4. 그림 3의 흑연보트로 성장한 결과

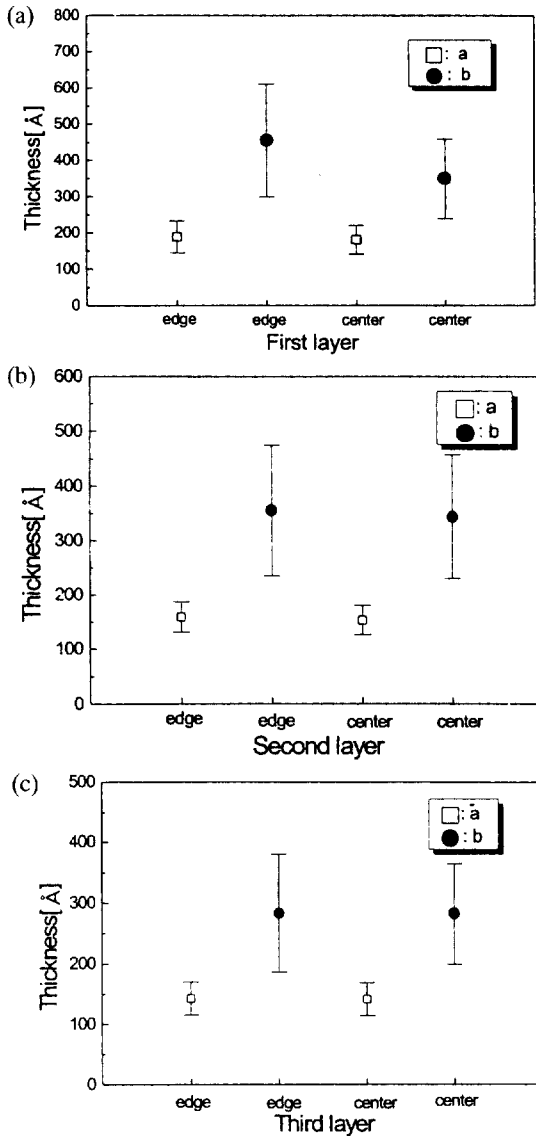
4에는 그림 3에 나타나 있는 흑연보트를 사용하여 그림 2와 같은 조건에서 성장한 결과의 단면사진이 나타나 있다.

그림 4로부터 성장층의 균일도 뿐만 아니라 성장층간의 두께 편차도 줄어들었으며, 성장계면의 확실도 역시 향상되었음을 알 수 있다. 이러한 사실로부터 기판이 회전함에 의해 성장을 행하는 것이 성장용액이 회전하는 것보다 더 안정된 용액 상태를 얻을 수 있다는 사실을 확인할 수 있다.

Cooling rate를 0.4°C/min으로 하고, 성장온도는 630°C에서 QW층인 InGaAsP층을 1초간 3층으로 같은 조건에서 성장을 행하여, 각층의 center와 edge 두 부분으로 나누어 성장된 평균두께와 편차를 조사한 그림이 그림 5의 (a), (b), (c)에 나타내었는데, 그림 1의 흑연보트를 사용한 실험은 200회 이상을 실험한 데이터이며, 그림 3의 흑연보트를 사용한 실험은 80회 이상을 실험한 데이터이다.

그리고 그림 5의 성장두께의 평균값과 표준편차를 정리하여 표 1에 나타내었다.

그림 5에서 그림 1의 흑연보트를 사용한 경우 그림 3의 흑연보트의 경우에 비해 edge부분의 두께가 center 부분보다 크게 되는 edge overgrowth 현상이 심하게 나타난 것을 알 수 있다. 이러한 edge overgrowth 현상은 여러 가지 해석이 있는데 그 중에 대표적인 것으로 ① 기판의 edge쪽과 만나는 성장용액의 경우 2차원적인 확산 ② 흑연보트의 벽면과 접촉한 성장용액은 온도가 다른 부분에 비해 상대적으로 낮음 ③ 냉각



b : 그림 1의 흑연보트사용
 a : 그림 3의 흑연보트사용
 (그림설명은 본문참조)

그림 5. MQW 각층의 평균두께 및 두께 편차 측정

표 1. MQW층의 평균 두께 및 표준편차

성장층	지점	edge		center	
		평균	표준편차	평균	표준편차
First layer		455	155	348	110
Second layer		354	120	343	113
Third layer		284	98	282	82

(a) 그림 1의 흑연보트 사용(단위 Å)

성장층	지점	edge		center	
		평균	표준편차	평균	표준편차
First layer		189	44	180	39
Second layer		159	28	153	27
Third layer		143	27	141	27

(b) 그림 3의 흑연보트 사용(단위 Å)

시 흑연보트의 벽면이 성장용액에 비해 빨리 냉각되므로 성장용액의 대류현상이 심해짐 등이 있다. 그림 5의 경우는 성장용액이 회전하여 성장용액의 과포화 상태가 달라지며, 성장용액이 rolling 함으로서 대류현상과 흡사한 현상을 가지게 되어 edge overgrowth 현상이 두드러지게 나타나는 것으로 생각된다. 그림 1의 흑연보트를 사용한 경우 성장층간의 두께편차가 아주 크며 성장층의 평균두께도 두꺼우며, 나중에 성장된 층일수록 평균두께가 감소함을 알 수 있다. 이러한 현상은 성장용액의 rolling에 의해 평형상태가 깨어져 초기 과포화도가 크게 되어 처음 성장된 층이 나중에 성장된 경우에 비해 두껍게 성장되기 때문으로 추정할 수 있다. 반면 그림 3의 흑연보트를 사용한 경우 각층의 균일도 뿐만 아니라 성장층의 평균두께 역시 상당히 감소하여 그림 1의 흑연보트를 사용한 경우보다 평균두께는 1/2, 두께편차는 1/3이상 줄어 들었음을 확인하였다. 또한 최소성장두께가 80 Å 이하를 얻었는데, 이는 현재까지 LPE의 경우 성장층간의 계면 불확실도가 100 Å 정도로^[11] 알려져있는데, 이러한 한계를 뛰어넘는 결과로서 LPE를 이용하여서도 MQW층을 갖는 우수한 광소자를 제작할 수 있음을 보여주는 결과라 할 수 있다. 이상의 성장 결과로부터 수정된 흑연보트가 우수한 특성을 보임을 확인하였으며, 성장용액이 불안정한 경우 초기 과포화도의 증가에 의해 성장층의 두께 변화가 크게 나타남을 알 수 있었으며, 성장용액 안정성이 성장층의 두께제어 뿐만아니라 재현성 측면에서 중요한 요소임을 알 수 있다.

III. 2상용액법에서 InP seed의 영향

LPE가 발명되고 나서 초기의 문제점은 반도체 레이저와 같이 활성층의 두께가 0.1~0.2 μm 정도로 얇은 경우 과포화도를 정확히 제어할 수 없었던 관계로 정확한 성장조건 없이는 재현성 있는 성장두께를 제어할 수 없었다. 그래서 이러한 문제점을 해결하기 위해서 제안된 것이 2상 용액법(two-phase solution technique)으로서 현재 대부분의 LPE로 제작되는 광소자에서는 2상용액법이 사용되고 있다. InGaAsP 계에 사용되는 2상 용액법의 경우 항상 고체 상태로 존재하는 InP seed가 용액에 떠 있게 되어 과포화도를 줄여주는 역할을 하기 때문에 초기 과포화도와 냉각속도에 따라 초기 성장물이 달라지게 된다. 그러므로 2상 용액법은 성장 직전의 열적경로(thermal history)에 의해 초기 성장물이 좌우되게 된다.^[12] 그러나 MQW 층과 같이 성장시간이 아주 짧은 transient growth 시 InP의 경우는 2상 용액법 자체만으로 성장물을 제어하므로 냉각속도에 주로 의존하게 되고, InGaAsP의 경우는 InP와는 달리 과포화 상태를 제어할 수 있기 때문에, 성장층의 두께는 과포화도와 냉각속도 두가지의 변수에 의해 좌우된다.^[13] 또 한가지 InP 2상용액법에 의한 성장에 있어서 성장용액의 안정성 혹은 평형상태 측면에서 고려할 수 있는 것은 seed에 의한 성장용액의 상태이다. 따라서 본 연구에서는 InP seed를 단결정(single crystal)과 다결정(poly crystal)으로 사용한 경우에 대해 비교 검토하여 보았다. 한편, 수광소자인 photo detector를 LPE로 성장시켜 에피층의 특성을 조사한 경

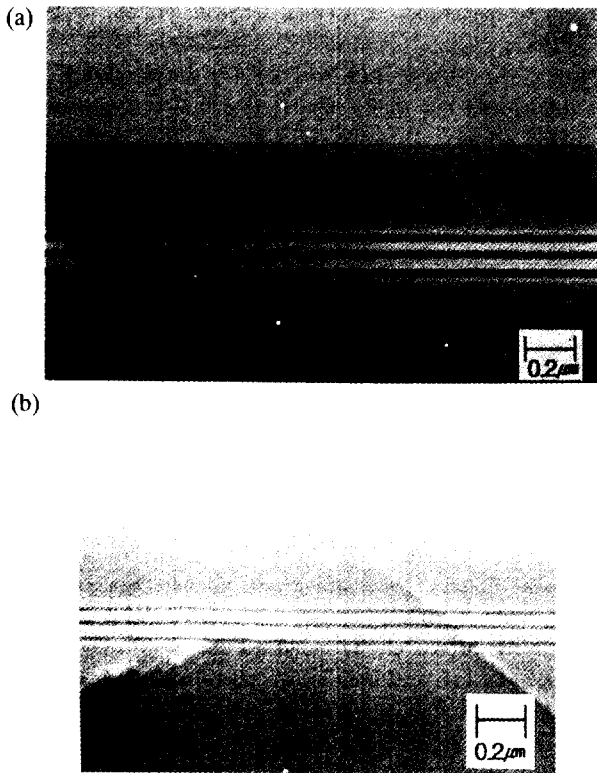


그림 6. InP seed에 따른 성장층의 단면 사진
 (a) 다결정 InP seed를 사용한 경우
 (b) 단결정 InP seed를 사용한 경우

우가 있는데, 이는 background 농도를 낮추기 위해서는 단결정을 사용하는 것이 좋은 것으로 나타났으며, 이러한 결과는 단지 source로서 성장용액에 미치는 영향을 관찰한 것으로서 현재까지 2상 용액법에 사용되는 seed의 종류에 따른 영향을 조사된 바는 없는 실정이다.

2상용액법에서 seed에 따른 영향을 조사하기 위해 단결정과 다결정 InP를 사용하여 성장시킨 결과가 그림 6에 나타나 있다.

그림 6은 그림 3의 흑연보트를 사용하여 성장된 결과의 단면사진으로서, (a)는 다결정 InP를 사용한 경우이며, (b)는 기판과 같은 단결정 InP를 사용한 경우이다. 그림 (a)에서 InGaAsP층이 약 400 Å, InP층이 640 Å으로 나타난 반면, 그림 (b)에서는 InGaAsP층이 170 Å, InP층이 480 Å으로서 다결정 InP seed를 사용한 경우가 단결정 InP seed를 사용한 경우보다 성장된 MQW층의 두께가 2배 정도 두껍게 나타남을 알 수 있다. 그리고 다결정의 경우가 단결정의 경우에 비해 InP와 InGaAsP층과의 경계면의 특성이 좋지 않음을 알 수 있는데, 이러한 현상은 성장용액의 열평형상태를 제대로 유지하지 못하였음을 의미한다. 또한 기판과 같은 단결정을 성장용액에 접촉시키는 것이 성장시 초기 과포화도를 줄여줄 수 있을 뿐만 아니라 기판과의 열평형상태 즉 성장용액의 안정성이 잘 유지될 수 있음을 알 수 있다.

IV. 결 론

본 연구에서는 일반적인 수직형 LPE 장치가 가지고 있는

구조적인 문제점인 성장용액의 회전에 의해 생기는 성장용액의 불안정성을 해결하기 위해, 성장용액은 정지한 상태에서 기판이 움직이는 새로운 구조의 흑연보트를 설계 제작하였다. 수정된 흑연보트로 성장을 행하여 본 결과 각층의 균일도를 향상시킬 뿐만 아니라 성장층간의 두께 편차를 동시에 줄일 수 있었으며, 성장두께와 두께편차를 각각 1/2, 1/3 이상 줄일 수 있음을 확인할 수 있었다. 그리고 최소성장두께 80 Å 이하의 결과를 얻었는데, 이러한 결과는 LPE에서 성장계면간의 불확실도를 고려할 때 매우 좋은 결과로서 MQW층을 갖는 광소자 제작에도 LPE가 사용될 수 있음을 입증하였다.

그리고 2상 용액법에서 사용되는 InP seed를 단결정과 다결정을 사용하여 성장결과를 비교해본 결과 기판과 같은 결정면을 갖는 단결정을 사용하는 것이 성장용액과 기판과의 평형상태를 잘 유지할 수 있어서 성장두께를 1/2정도 줄일 수 있음을 알 수 있었다. 이상의 결과로부터 LPE로 성장할 경우 성장용액의 안정성을 확보하는 것이 성장층 두께의 균일도 뿐만 아니라 두께편차를 줄이는데 매우 중요한 요소임을 확인할 수 있었다.

참고문헌

- [1] K.C. Koo and G.A. Hockham, "Dielectric fiber surface waveguides for optical frequencies," Proc. IEE, **113**(7), pp.1151~1158 (1966).
- [2] A. Werts, "Propagation de la lumière cohérente dans les fibres optiques," L'Onde Electrique, **46**, pp.967~980 (1996).
- [3] I.Hayashi, M.B. Panish, P.W. Fay and A. Sumski, "Junction lasers which operate continuously at room temperature," Appl. Phys. Lett., vol.17, pp.109~111 (1970).
- [4] A. Fujimoto, H.Yasuda, M.Shimura and S. Yamashida, "Very short wavelength (612.4nm) room temperature pulsed operation of InGaAsP lasers," Jpn. J. Appl. Phys., vol.21, pp.L488~L490 (1982).
- [5] M. Kazumura, I. Ohta and I. Teramoto, "Feasibility of the LPE growth of AlGaInP on GaAs substrates," Jpn. J. Appl. Phys, vol.22, pp.645~657 (1983).
- [6] R.D. Dupuis, P.D. Dapkus, N. Holonyat, Jr. and R.M. Kolbas, "Continuous room temperature multiple-quantum well Al_{1-x}Ga_xAs/GaAs injection lasers grown by metalorganic chemical vapor deposition," Appl. Phys. Lett., vol. 35, pp.487~489 (1979).
- [7] W.T. Tsang, "Extremely low threshold (AlGa)As modified multiquantum well heterostructure lasers grown by molecular-beam epitaxy," Appl. Phys. Lett., vol.30, pp. 786~788 (1981).
- [8] 오종환, 조호성, 홍창희, "III-V 화합물 반도체 단결정 성장을 위한 수직형 LPE 장치의 제작," 한국물리학회지 응용물리, 제3권 2호, pp.188~193 (1990).
- [9] 조호성, 홍창희, 오종환, 예병덕, 이중기, "액상결정 성장에 의한 InGaAsP/InP MQW-LD 제작에 관한 연구," 한국광학회지, 제3권 4호, pp.252~257 (1992).
- [10] 조호성, 오종환, 홍창희, "LPE에 있어서 InP 기판의 열손상 상태와 Melt Back 특성," 한국물리학회지 응용물리, 제2권 3호, pp.278~283 (1989).

- [11] L.W. Cook, M.M.Tashima, R.J. Blattner, and G.E. Stillman "Interface grading in InGaAsP liquid phase epitaxial heterostructures," Appl. Phys. Lett., **37**(2), pp.173~175 (1980).
- [12] A. Accard, J.Benoit and R. Vergnaud, "LPE growth of InP thin layer from supercooled solutions by the two-phase technique," J. Crystal Growth, vol.**58**, pp.194~202 (1982).
- [13] 조호성, "수직형 LPE장치에 의한 InGaAsP/InP MQW-LD제작에 관한연구," 한국해양대학교 대학원 논문집, 제 16권 (1994).

The effect of melt instability on the liquid phase epitaxy

Oh Su Hwan, An Se Kyung and Hong Tchang Hee

*Department of Electronics & Communication,
Korea Maritime University, Pusan 606-791, Korea*

(Received : June 2, 1997)

In this study we report the effect of melt instability on the Liquid Phase Epitaxy. We made a new graphite boat of the structure relieving the instability of melt. It did not only improve the uniformity of each layers but also reduced the thickness of growth layers and the deviation of the thickness over 1/2, 1/3 respectively. Moreover, we could get the growth layer of about 80 Å. With the point of melt stability in view we investigated the effect of InP seed used in two phase solution method. It is concluded that the quality of layers grown by the single crystal is superior to that by the poly crystal in two phase solution method.