

GaAs 및 CdZnTe 기판위에 MOVPE 법으로 성장된 HgCdTe 박막의 특성

김진상 · 서상희

한국과학기술연구원 정보재료 · 소자연구센터

Characteristics of MOVPE Grown HgCdTe on GaAs and CdZnTe Substrates

Jin-Sang Kim and Sang-Hee Suh

Electronic materials and devices research center, KIST

요 약

(100), (111), (211)CdZnTe 기판 및 (100)GaAs 기판위에 HgCdTe 박막을 MOVPE 법으로 성장하였다. 기판의 방위에 따라 성장된 박막의 표면형상, 전기적 특성, 결정성 및 조성의 변화를 분석하였다. (111) CdZnTe 기판 위에서는 3차원적인 facet 형태의 성장이 일어났다. (100) CdZnTe 기판 위에 성장된 HgCdTe 박막의 경우 DCX 반치폭은 55arcsec 정도로 125arcsec의 반치폭을 보인 (100) GaAs에 비하여 우수한 결정성을 나타내었다. 그러나 전기적인 특성은 GaAs 기판의 경우, 이동도가 높은 n-형 전도성을 보였으나 CdZnTe 기판을 사용한 경우에는 $10^{16}/\text{cm}^3$ 이상의 운반자 농도를 갖는 p-형 전도성을 나타내었다.

Abstract

HgCdTe films were grown on the (100), (111), (211) CdZnTe, and (100) GaAs substrates by metal organic chemical vapor epitaxy. We have investigated the surface morphology, electrical properties, crystalline qualities, and composition of HgCdTe with substrates orientations. Three dimensional facet growth was occurred on (111) CdZnTe substrate. The crystalline quality of HgCdTe on (100) CdZnTe was superior to that of HgCdTe on (100) GaAs. FWHM values of double crystal x-ray diffraction of HgCdTe on (100) CdZnTe and (100) GaAs were 55 and 125arcsec, respectively. HgCdTe on GaAs substrate showed n-type conductivity with high mobility, however, HgCdTe on CdZnTe showed p-type conductivity with carrier concentration of higher than $10^{16}/\text{cm}^3$.

1. 서 론

Hg_{1-x}Cd_xTe는 조성 x를 변화시킴으로 에너지 밴드갭이 -0.3 eV에서 1.6 eV까지 변화되는 물질로 고성능 적외선 감지소자에 널리 사용되고 있다.¹⁾ 현재 사용되고 있는 적외선 감지소자는 대부분 2차원 배열의 초점면 다 소자 (focal plane array)로 구현되고 있다. 이를 위해서는 각 소자의 전기 광학적 특성이 균일하여야 하므로 대면적 고 균

질도의 HgCdTe 성장이 필요하게 된다. 따라서 기존에 고가의 CdTe 혹은 CdZnTe를 기판으로 사용하는 LPE(Liquid Phase Epitaxy) 법에 의한 성장방법 대신 저렴한 GaAs, Si 등을 기판으로 사용하는 MBE(Molecular Beam Epitaxy), MOVPE (Metal Organic Vapor Phase Epitaxy) 등의 박막성장 방법이 점차적으로 선호되고 있다. MOVPE 및 MBE 법의 경우 이론적으로 최적화된 다층구조의 박막을 한번의 성장으로 제조가 가능하다.

MOVPE HgCdTe 박막을 성장할 때 기판은 주로 CdZnTe 혹은 GaAs를 주로 사용하고 있다. CdZnTe를 기판으로 사용할 경우 기판 크기의 제약으로 인해 대면적으로 성장이 불가능하며 아울러 기판의 가격이 매우 비싸다는 단점이 있다. 한편 GaAs를 기판으로 사용할 경우에 가격 면에서는 저렴하지만 HgCdTe 박막을 성장할 경우 박막의 표면에 수 μm 정도 크기의 매우 많은 hillock이 존재하여 소자의 제작이 매우 어렵다.²⁾ 하지만 이러한 문제는 HgCdTe 박막을 성장하기 전에 GaAs 기판표면을 I 족 원소를 포함하는 수용액에 담금으로 해결되었으며 여기에 대해서는 다른 논문에서 자세하게 기술하였다.^{3,4)}

본 연구에서는 기판 종류 및 방위에 따라 MOVPE 법으로 성장된 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 박막의 표면형상, 결정성 및 전기적 특성의 변화를 살펴보았다. 기판은 GaAs(100), CdZnTe(111)A, CdZnTe(100), CdZnTe(211)B의 네 종류이고 모든 경우에 있어 성장 조건은 동일하게 적용하였다. 본 실험을 통하여 MOVPE 법으로 양질의 HgCdTe를 성장하고자 할 때 사용해야 할 CdZnTe 기판의 방위 및 GaAs 기판 위에 성장된 박막으로 소자의 제작 가능성에 대해서 고찰하였다.

2. 실험 방법

Thomas Swan사에서 제작한 수평 반응관식 MOVPE 장비를 이용하여 Interdiffused Multilayered Process(IMP) 방식으로 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ ($x \approx 0.2-0.3$) 박막을 성장하였다.⁴⁾ IMP 방법은 얇은 CdTe 및 HgTe 층을 교대로 성장하여 성장 중 혹은 성장 후 열처리를 통해 서로 확산이 일어나도록 하여 균일한 조성을 가지는 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 가 형성되도록 하는 방법이다. 조성의 균일성을 향상시키기 위해서 회전식 흑연 susceptor를 사용하였다. 기판으로는 (100) 면에서 $\langle 110 \rangle$ 방향으로 4° 벗어난 GaAs 및 (100), (111), (211) 면의 $\text{Cd}_{0.96}\text{Zn}_{0.04}\text{Te}$ 웨이퍼를 사용하였다. MO-source로는 dimethyl cadmium(DmCd), diisopropyl telluride(DiPTe)을 사용하였으며 Hg 공급원으로는 Hg 자체를 수정보트에 놓고 가열하는 방식을 택하였다. GaAs 기판은 반응관에 장입되기

전 균일한 핵생성을 위하여 KOH 수용액으로 세척하였다. CdZnTe(100), CdZnTe(211)B, CdTe(111)A 기판의 경우는 성장 직전에 BrMeOH로 2분간 식각하여 산화막 제거하였다. 준비된 기판을 질소로 건조한 즉시 반응관에 넣고 385°C 에서 20분간 열세척 후 320°C 로 온도를 내렸다. GaAs를 기판으로 사용한 경우에는 이 온도에서 DiPTe를 반응관에 흘려주어 Te 층을 형성 후 다시 성장온도인 380°C 로 승온하여 $5 \mu\text{m}$ 두께의 CdTe 완충층을 성장한 후 CdTe, HgTe를 번갈아 가며 성장하였다. HgTe 층과 CdTe 층의 두께를 조절함으로써 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 의 조성 x 를 조절하였다. CdZnTe를 기판으로 사용한 경우에는 열세척 및 Te 층 형성, CdTe 완충층의 성장과정을 생략하고 곧바로 CdTe, HgTe를 번갈아 가면서 성장하였다. 성장이 종료된 후, 성장온도(380°C)에서 10분간 조성 균질화를 위한 어닐링을 행하였다.

성장된 박막의 조성은 상온에서 FTIR을 측정하여 나타난 cut-off 파장으로부터 계산하였다.⁵⁾ 박막의 표면형상은 광학현미경으로 관찰하였다. DCX-ray 측정을 위하여 1차 결정으로는 GaAs (400) 면으로부터 회절된 빔을 HgCdTe 박막의 (400)면에 입사하여 측정하였다. 성장된 HgCdTe 웨이퍼는 갖 성장상태에서 존재하는 수은-공격자를 채우기 위해 Hg-포화 분위기, 240°C 에서 12시간 어닐링을 행한 후 77 K에서 Hall 효과를 측정함으로써 전기적 특성을 살펴보았다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 기판의 방위에 따라 성장된 박막의 표면형상

Fig. 1은 네 가지 서로 다른 기판 위에 성장한 HgCdTe 표면을 광학 현미경으로 관찰한 결과를 나타내고 있다. Fig. 1(a)는 GaAs(100) 기판 위에 성장한 HgCdTe 박막의 표면이다. 그림에서 HgCdTe 에 피박막에서 굴곡은 일정한 방향성을 가지고 있었으며 모두 [110] 방향으로 향하고 있었다. 굴곡의 깊이는 AFM 사진으로 분석한 결과 약 100 nm를 보였다. (b)는 CdZnTe(111)A 기판 위에 성장한 HgCdTe의 표면형상을 보여주고 있다. (111)A 방향으로 결정이 성장함에 따라 피라밋 모양의

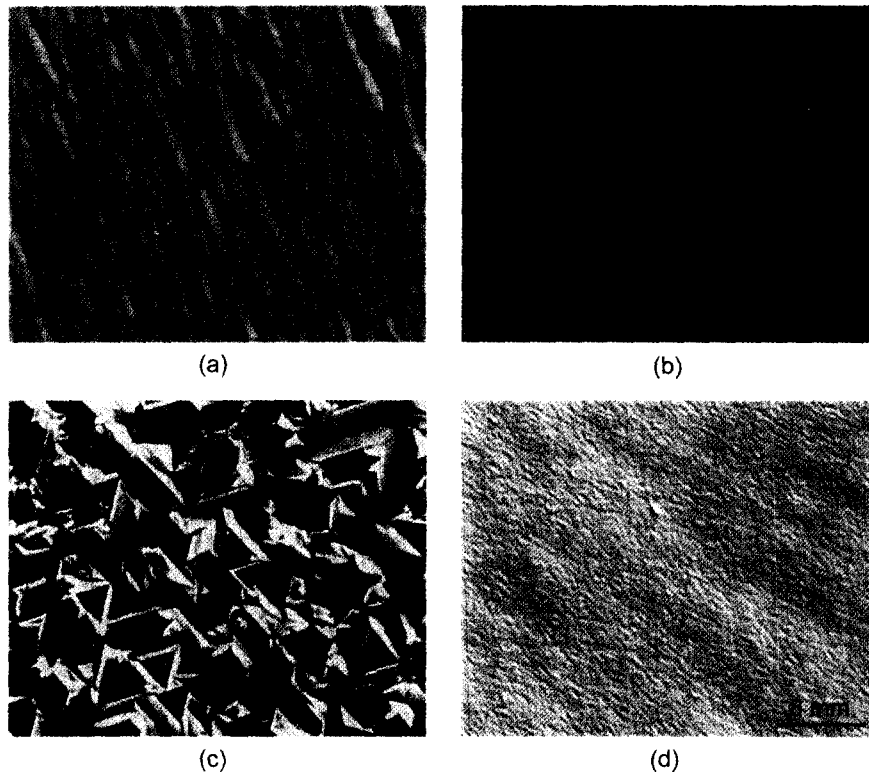


Fig. 1. Surface morphology of MOVPE grown HgCdTe on (a) GaAs(100), (b) CdZnTe(111), (c) CdZnTe(100), and (d) CdZnTe(211) substrates. Marker indicates 10 μm .

hillock 이 매우 많이 존재함을 알 수 있으며 hillock에서 각각의 면들은 (111)면임을 알 수 있다. CdZnTe(111)A 기판에서 성장된 박막의 경우 전혀 이차원적인 성장구조를 보여주지 못하였다. (c)는 CdZnTe(100) 기판 위에 MCT를 성장시킨 경우로서 GaAs(100) 기판을 사용하였을 경우에 비해 매우 평활한 표면을 얻을 수 있었다. (d)는 CdZnTe(211)B 기판 위에 MCT를 성장시킨 경우로서 (100)면에서와 같이 매우 평활한 표면형상을 보여주고 있으며 hillock 또한 존재하지 않았다.

MCT 표면에 형성된 hillock 이 가지는 문제점은 먼저 hillock 이 HgCdTe 표면으로 돌출되어 있기 때문에 소자공정 큰 문제점을 유발한다. 즉 소자의 제작공정에서 hillock 위에 제작된 소자는 정상적인 성능을 기대하기 힘들며¹¹ 2차원 다 소자 array의 균일도에도 문제가 된다. 현재 상용화되고 소자의 각 cell의 크기는 $20\ \mu\text{m} \times 20\ \mu\text{m}$ 정도이므

로 GaAs 기판 위에 성장된 HgCdTe의 경우에도 소자 제작이 가능함을 알 수 있으며 본 실험에서 사용한 CdZnTe(111)A 기판의 경우에는 많은 hillock으로 인해서 소자제작에 적합하지 않음을 알 수 있다.

3-2. 결정성 평가

동일한 방위를 가지는 GaAs(100) 기판과 CdZnTe(100) 기판 위에 성장한 HgCdTe의 결정성을 평가하기 위해 DCX(Double Crystal X-ray) 측정을 하여 비교하였다. 1차 결정으로는 GaAs(400) 면에서 회절되는 X-ray 빔을 사용하였다. GaAs(100)면 위에 성장된 HgCdTe 박막의 경우 기판과 박막의 격자상수차이가 14% 정도임에도 불구하고 기판과 동일한 (100) 면으로 성장되었다. Fig. 2의 (a)와 (b)에 각각 GaAs(100) 및 CdZnTe(100) 면 위에 성장된 HgCdTe 박막의 DCX 측정 결과를 나타내

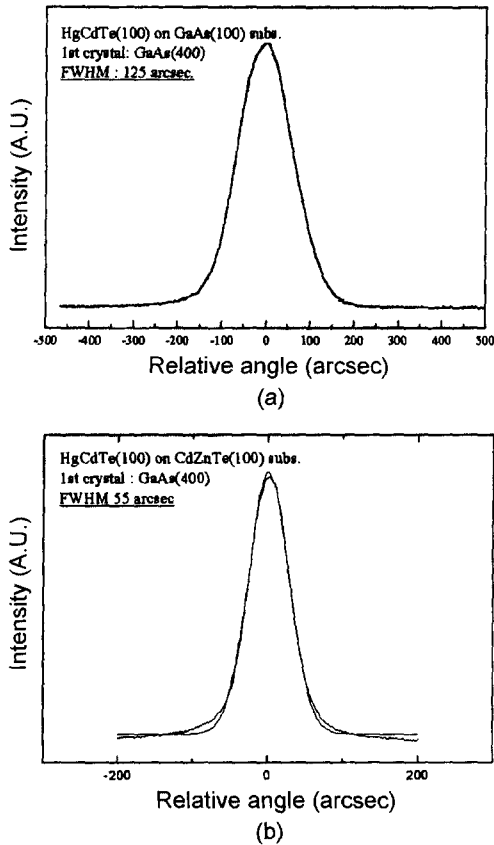


Fig. 2. DCX spectrum of HgCdTe grown on (a) (100)GaAs and (b) (100)CdZnTe substrates.

었다. GaAs(100) 기판위에 성장된 HgCdTe는 반치폭이 약 125 arcsec였으며, CdZnTe(100) 기판 위에 성장된 HgCdTe는 반치폭이 55 arcsec로 GaAs 기판 위에 성장된 HgCdTe에 비하여 아주 우수한 결정성을 나타내었다. 이는 CdZnTe(100) 기판의 경우 MCT와의 격자상수 차이가 거의 나지 않기 때문이라 여겨진다. 반면에 GaAs(100)의 경우는 CdTe 완충층과 14% 정도의 큰 격자 상수 차이⁶⁾를 가지고 있기 때문인 것으로 해석된다.

3-3. 조성 분석 및 기판 종류에 따른 성장 속도의 차이

Finkman⁵⁾ 등에 의해 제안된 온도와 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 의 조성 x에 따른 밴드갭 에너지는 다음과 같은 식으로 표현된다.

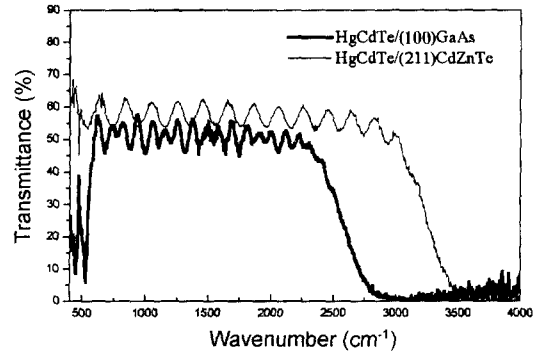


Fig. 3. FTIR spectrum of HgCdTe grown on (100)GaAs and (211)CdZnTe substrates.

$$E_g = -0.3424 + 1.838x + 0.148x^4 + (7.68 \times 10^{-4}T + (6.29 \times 10^{-2}) \times (\frac{1-2.14x}{1+x}))$$

에너지 밴드갭 보다 짧은 파장의 빛은 HgCdTe에 의해 흡수되며 긴 파장의 빛은 투과됨으로 FTIR 측정을 통하여 에너지 밴드갭을 알 수 있으며 이로부터 위의 식을 적용하여 성장된 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 박막의 조성을 계산 할 수 있다.

GaAs(100) 및 CdZnTe (100) 면에서 성장된 HgCdTe 박막의 경우에는 동일한 성장조건에서 동일한 조성을 나타내었다. 그러나 CdZnTe(211) 면에서 성장된 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 박막의 경우에는 그 조성이 (100)면 위에서 성장된 것과 상당한 차이를 보여주었다. Fig. 3은 GaAs(100) 면 및 CdZnTe (211) 면에서 성장된 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ FTIR 측정결과를 보여준다.

위에 기술한 식으로 조성을 계산 한 결과 GaAs (100) 기판 및 CdZnTe(211) 기판 위에 성장된 HgCdTe 박막의 조성은 각각 0.3, 0.38로 동일한 성장조건에서 CdZnTe(211) 면에서 성장된 경우가 (100) 면에서 보다 조성이 높음을 알 수 있었다.

Table 1. CdTe and HgTe growth rate dependence on substrate orientation

Substrate	R_{CdTe} ($\mu\text{m}/\text{sec}$)	R_{HgTe} ($\mu\text{m}/\text{sec}$)	R_{CdTe}/R_{HgTe} ($\mu\text{m}/\text{sec}$)
GaAs(100)	3.20×10^{-3}	2.76×10^{-3}	1.16
CdZnTe(211)B	2.83×10^{-3}	1.48×10^{-3}	1.91

이는 GaAs(100) 기판과 CdZnTe(211)B 기판에서 HgTe 층과 CdTe 층의 성장 속도가 서로 다를 것을 의미하는 것이다. 각각의 경우에 대해 성장된 박막의 두께 측정을 통하여 성장 속도를 계산해 그 결과를 Table 1에 나타내었다. Table 1에서 보면 CdZnTe(211)B 기판 위에 HgCdTe를 성장하는 경우 CdTe 층의 성장 속도가 GaAs(100) 기판에 비하여 1.6배 정도 빠름을 알 수 있다. IMP 성장방식에서 HgCdTe의 조성은 1 cycle에서 HgTe와 CdTe의 두께에 의해서 결정된다. 본 실험 결과에 의하면 HgTe의 성장속도 차이는 기판의 방위에 대해서 크게 바뀌지 않았음을 알 수 있다. 이러한 기판 방위에 따른 성장속도의 차이에 대해서는 좀더 깊은 연구가 필요하리라 여겨진다.

3-4. 전기적 특성

HgCdTe는 갓 성장된 상태에서 p-형의 전도성을 보인다. 이는 성장온도에서 평형 Hg 공격자(vacancy)의 농도가 다른 불순물에 비해서 매우 크기 때문이다. 따라서 전기적인 특성 비교를 위하여 성장이 끝난 HgCdTe 웨이퍼를 Hg 포화 분위기에서 아닐링 하였다. 즉 Hg 포화 분위기에서 아닐링 함으로 성장상태에서의 Hg 공격자 농도를 없애기 위함이다. 아닐링 이후 전기적 특성을 평가하기 위해 77 K에서 Van der Pauw 방법으로 Hall 측정을 하였다. 그 결과를 Table 2에 나타내었다. GaAs(100) 기판 위에 성장된 HgCdTe 박막의 경우 일반적인 n-형 반도체의 특성을 나타내었으며 이동도 또한 매우 큰 값을 보이고 있다. 반면에 CdZnTe(100) 기판과 CdZnTe(211)B 기판 위에 HgCdTe를 성장한 경우는 운반자 농도도 비교적 높고 이동도가 낮은 p-형 전도도 특성을 보여주고 있다.

Table 2. Electrical properties of MOVPE grown HgCdTe

Substrate	Carrier concentration (/cm ³)	Mobility (cm ² /V · sec)	Resistivity (Ω · cm)
GaAs(100)	-5.0×10^{15}	2.1×10^4	5.8×10^{-2}
CdZnTe(100)	5.5×10^{17}	2.0×10^2	5.7×10^{-2}
CdZnTe(211)B	5.7×10^{16}	2.4×10^3	4.6×10^{-2}

이는 두 가지 원인에 의한 것으로 알려져 있다.⁷⁾ 첫째, CdZnTe 기판 내에 존재하는 Te 침전물이 여타 불순물의 sink로서 작용하는 경우이다. 이 경우 Te 침전물의 밀도가 낮을수록 불순물이 에피층에 훨씬 많이 존재하는 것으로 보고되고 있다. 둘째, CdZnTe 기판 제조시의 원료물질의 순도가 낮을 경우에 기판에 존재하는 불순물이 HgCdTe 에피층으로 확산하는 현상에 기인한다. 이러한 결과는 MOVPE 성장법 뿐만 아니라 MBE나 LPE 성장법에서도 나타나는 것으로 보고되고 있으며 이와 같은 불순물은 전기적 특성의 저하를 야기시킨다.^{8,9)} 해결책으로는 CdZnTe 기판 제조시의 원료물질, 특히 Cd 원료물질의 고순도가 요구되며 기판 성장 후에 실시하는 열처리 과정에서 Te 침전물의 밀도를 높여주면 기판에 존재하는 불순물이 에피층보다는 CdZnTe 기판에 머무르도록 제어할 수 있다.

4. 결 론

HgCdTe의 MOVPE 성장에서 기판 선택에 따른 제반 특성 변화를 조사하기 위해 GaAs(100), CdTe(111)A, CdZnTe(100), CdZnTe(211)B의 서로 다른 네 가지 기판 위에 HgCdTe 박막을 성장하여 표면 결합, 결정성, 조성과 성장속도에 관하여 고찰하였다. 표면형상 및 결정성의 측면에서 볼 때 CdZnTe(100) 및 (211) 기판 위에 성장된 HgCdTe가 가장 우수한 특성을 보여주고 있다. 그러나 GaAs(100) 기판 위에 성장된 HgCdTe 또한 소자 제작이 가능한 정도의 결정성 및 표면형상을 보여주고 있다.

HgCdTe 박막을 이용하여 적외선 감지소자를 제작 할 경우에는 결정성 표면형상 뿐만 아니라 전기적 특성 또한 매우 중요한 역할을 차지하고 있다. 궁극적으로는 이동도가 크고 운반자의 농도가 작을수록 광전압형 소자에서 암전류(dark current)를 줄여줄 수 있다. 본 실험의 결과는 MOVPE 법으로 HgCdTe 박막을 성장할 때 GaAs(100) 기판 위에 성장된 경우가 표면형상이나 결정성 면에서는 CdZnTe 기판에 비하여 떨어지지만 전기적 특성은 오히려 우수함을 보여주었다. 일반적으로

III-V족 화합물인 GaAs에서보다 II-VI족 화합물인 CdZnTe가 순도 면에서 떨어지는 것을 고려할 때 에피박막에서의 전기적 특성은 기판의 순도에 크게 의존하는 것으로 여겨진다.

참고문헌

- 1) Mitra, P., Barnes, S. L., Case, F. C., Reine, M. B., Dette, P., Starr, R., Hairston, A., Kuhler, K., Weiler, M. H. and Musicant, B. L., *Journal of Electronic Materials*, **26**, 482 (1997).
- 2) Capper, P., Maxey, C. D., Whiffin, P. A. C. and Easton, B. C., *J. Cryst. Growth*, **96**, 519 (1989).
- 3) Giess, J., Hails, J. E., Young, M. L., Graham, A., Blackmore, G., Houlton, M. R., Newey, J. and Astles, M. G., *J. Electronic Mat.*, **24**, 1149 (1995).
- 4) Sang-Hee Suh, Jong-Hyeong Song and Sung-Wook Moon, *J. Crystal Growth*, **159**, 1132 (1998).
- 5) Finkman, E. and Schacham, S. E., *J. Appl. Phys.*, **56**, 2896 (1984).
- 6) Pain, G. N., Sandford, C. G. and Smith, K. G., *J. Cryst. Growth*, **90**, 389 (1987).
- 7) Korenstein, R., Olson, R. J. Jr. and Lee, D. J., *Electronic Mater.*, **24**, 511 (1995).
- 8) Myers, T. H., Harris, K. A., Yanka, R. W., Mohnkern, L. M., Williams, R. J. and Dudoff, G. K. J., *Vac. Sci. Technol.*, **B10**, 438 (1992).
- 9) Lou, L. F. and Frye, W. H., *J. Appl. Phys.*, **56**, 2253 (1984).