

단일 공정에 의한 고효율 단일모드 반도체 레이저 구조 제작을 위한 고밀도 양자 나노구조 형성

손창식[†] · 백종협* · 김성일** · 박용주** · 김용태** · 최훈상*** · 최인훈***

신라대학교 광전자공학과, *한국광기술원,
한국과학기술연구원, *고려대학교 재료공학과

High-Density Quantum Nanostructure for Single Mode Distributed Feedback Semiconductor Lasers by One-Step Growth

Chang-Sik Son[†], Jong Hyeob Baek*, Seong-Il Kim**, Young Ju Park**,
Yong Tae Kim**, Hoon Sang Choi*** and In-Hoon Choi***

Department of Photonics, Silla University, Busan 617-736

*KOPTI, Gwangju 500-210

**Semiconductor Materials Laboratory, KIST, Seoul 130-650

***Department of Materials Science and Engineering, Korea University, Seoul 136-701

(2003년 6월 3일 받음, 2003년 7월 8일 최종수정본 받음)

Abstract We have developed a new way of the constant growth technique to maintain a grating height of originally-etched V-groove of submicron gratings up to 1.5 μm thickness by a low pressure metalorganic chemical vapor deposition. The constant growth technique is well performed on two kinds of submicron gratings that made by holography and electron (e)-beam lithography. GaAs buffer layer grown on thermally deformed submicron gratings has an important role in recovering the deformed grating profile from sinusoidal to V-shaped by reducing mass transport effects. The thermal deformation effect on submicron gratings made by e-beam lithography is less than that on submicron gratings made by holography. The constant growth technique is an important step to realize complex optoelectronic devices such as one-step grown distributed feedback lasers and two-dimensional photonic crystals.

Key words submicron grating, GaAs, MOCVD, holography, e-beam lithography

1. 서 론

양자선 (quantum wires) 및 양자점 (quantum dots) 반도체 레이저나 반도체 광결정과 같은 신 개념의 광전 소자 제작에 필요한 양자 나노구조 (quantum nanostructure) 를 구현하기 위해서는 초미세구조형성기술 (nanotechnology) 이 요구된다. 반도체 소자 제작을 위한 초미세형성기술을 구현하기 위해서는 나노 크기의 반도체 박막 즉, 에피층 (epilayer) 성장 기술이 필요하다. 최근 반도체 에피층의 성장법으로서 MOCVD (metalorganic chemical vapor deposition)의 개발, 발전에 의해 에피층의 조성 및 도핑의 조절뿐만 아니라 매우 뛰어난 표면 평탄성을 가지는 에피층과 단원자 두께 정도의 초 정밀한 조절이 가능하게 되었다.^{1,2)} 이러한 뛰어난 성장 기술을 이용하여 최근 수년간 양자점 및 양자점과 같은 신 개념의 양자 나노구조를 이용한 광전소자 개발이 활발히 연구되고 있다. 그러나 이들 양자 나노구조는 활성층의 부피가 기

존의 광전소자의 활성층으로 이용되고 있는 양자우물 (quantum well)보다 작아서 광전소자의 효율을 감소시키는 원인이 되고 있다. 이러한 문제들 해결하기 위해서 고밀도의 양자 나노구조의 개발이 요구되어지고 있다. 반도체 재료를 활성층으로 하는 DFB 레이저 (distributed feedback lasers)의 개발은 발진 파장의 단일 모드 (single mode) 발진이라는 장점으로 인해 연구 분야뿐만 아니라 광전소자 개발과 관련된 산업계에서도 가장 각광받고 있는 연구 및 개발 주제가 되고 있다. 그러나 DFB 레이저와 같은 광전소자에서 활성층 형성을 위해서는 적어도 두 단계 이상의 공정이 필요하고 또한 단일 모드 동작을 위해서도 필수 불가결한 다른 공정이 요구된다.³⁻⁶⁾ 특히 일반적인 성장법으로 제작된 소자는 활성층 성장 후 식각 (etching) 및 재성장 (regrowth) 공정이 필요하고 이러한 공정 중에서 발생하는 결함들로 인해 안정된 소자 동작이 어렵고 제작 단가도 높은 단점이 있다.⁷⁻¹⁰⁾

일반적으로 수 마이크로 정도 정도의 주기의 격자 홈 위에서 성장은 격자 높이가 최소한 다층막의 두께 1.0 μm 이상까지도 유지된다. 그러나 지금까지 서브마이크론 격

[†]E-Mail : csson@silla.ac.kr

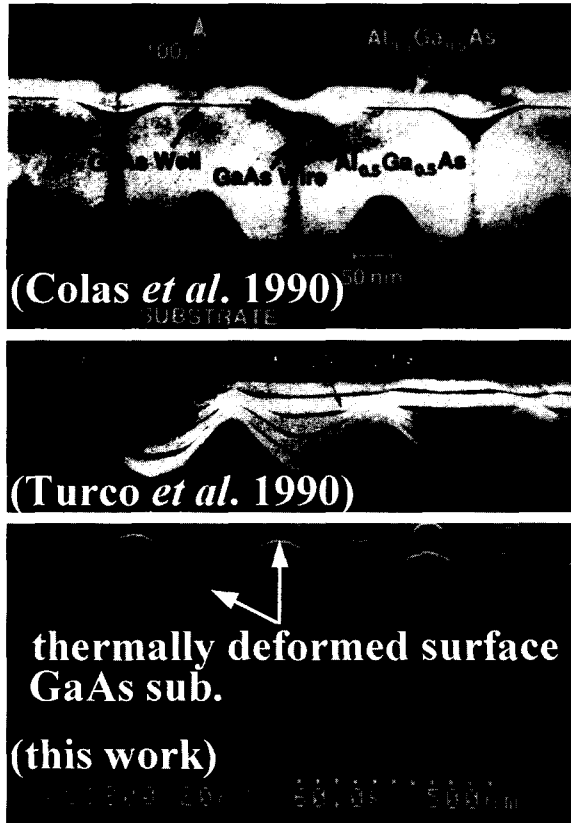


Fig. 1. Thermal deformation of submicron gratings from saw-tooth to sinusoidal shape after thermal annealing.

자 (submicron grating) 위에서 실제적인 소자 제작을 위해 격자 높이를 $1.0\ \mu\text{m}$ 이상까지 유지시키는 성장법에 대한 체계적인 연구는 거의 없었다. 그 원인으로서 MOCVD를 이용하여 에피층을 성장할 경우에 서브마이크로 격자의 열적인 불안정성과 성장 초기 단계에서 에피층의 빠른 평탄화에 기인한 것이다.¹¹⁻¹⁴⁾ 첫 번째 이유로 최근의 많은 연구에서도 고찰되어진 바와 같이 Fig. 1에서처럼 초기 톱날 형태의 격자가 MOCVD 성장 공정에서는 피할 수 없는 에피층 성장 전의 표면 열처리 과정에서 열적으로 변형되어 격자의 높이가 낮아지고 물결 모양으로 열화된다. 이러한 열적 변형은 최종적인 DFB 레이저의 결합 계수 (coupling coefficient)의 열화로 인한 소자 성능의 저하를 가져온다. 두 번째 이유로 Fig. 2에서와 같이 이러한 열화된 격자 위에서 에피층을 성장하는 경우에 수 백 nm 이하에서 빠르게 에피층의 격자 높이가 평탄화되어 버리고 만다. 이는 서브마이크론 격자의 주기가 Ga 원자의 확산 거리와 비슷하여 성장 중 격자 홈으로의 Ga 원자의 빠른 확산에 의해 에피층의 격자 높이가 유지되기 힘들기 때문이다. 이러한 이유로 인해 서브마이크론 격자 위의 나노구조의 연구는 단지 수 백 nm 이하의 단층의 양자 선 (quantum wires)의 성장 및 특성 분석에 국한되어 왔다. 위의 결점들을 방지하기 위해 격자 위에서 열처리에 의한 물질 이송 효과 (mass transport effect)를 억제하고 동시에 전

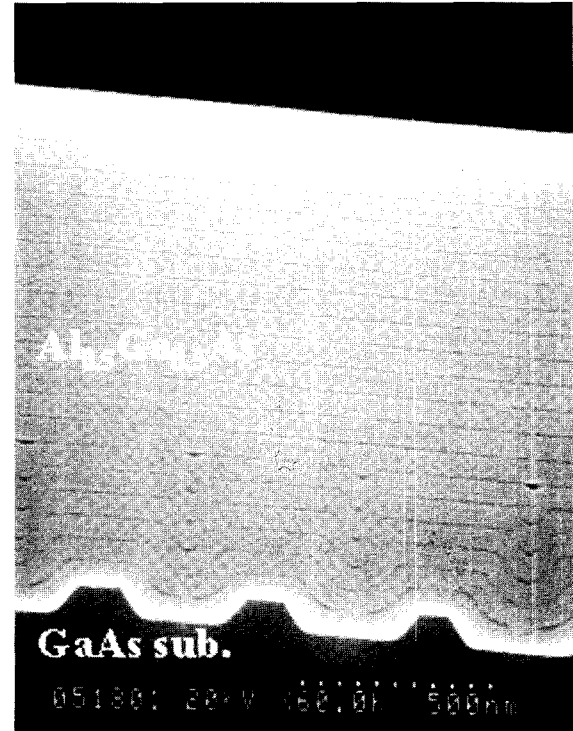


Fig. 2. Easily planarized AlGaAs epilayer on thermally deformed submicron grating.

체 에피층 성장 동안 적어도 $1\ \mu\text{m}$ 이상 격자 높이가 유지되는 최적의 성장 조건을 찾아야 한다.

본 연구에서는 광정보통신 산업의 핵심 광전소자로서 InGaAs/AlGaAs 양자 나노구조를 활성층으로 하는 DFB 레이저와 같은 광전소자 제작을 위해 단 한번만의 성장에 의해 단일 소자의 구조를 성장할 수 있는 일정 성장법 (constant growth technique)을 개발하였다. 일정 성장법을 이용하면 양자 나노구조를 서브마이크론 (submicron)의 주기로 패턴된 기판 위에 성장하면 활성층의 부피를 크게 향상시킨 고밀도의 양자 나노구조를 구현할 수 있다.

2. 실험 방법

서브마이크론 격자는 두 가지 리소그래피 방법을 사용하여 형성시켰다. 첫 번째는 홀로그래피 (holography)와 습식 에칭 (etching) 방법으로 (100) n+GaAs 기판에서 [011] 방향으로 격자를 형성하였다. 두 번째 방법으로는 전자빔 (electron-beam; e-beam) 리소그래피 (lithography)와 건식 에칭 방법으로 (100) n+GaAs 기판에서 [011] 방향으로 격자를 형성하였다. Fig. 3은 두 가지 방법으로 형성한 톱니 형태의 서브마이크론 격자를 보여준다.

서브마이크론 격자로 패턴된 GaAs 기판을 저압 MOCVD 석영 반응관에 장착하기 전에 HCl로서 표면 산화막을 제거하였다. 에피층 성장은 rf-가열 수평 석영 반응관에서 이루어 졌으며 시편의 표면이 밑을 향하도록 장착되었다. 반응관의 압력은 76 torr로 유지되었다. V/III 비는 200으로 고정하였다. 이송 가스는 팔라듐 정제기로 정제

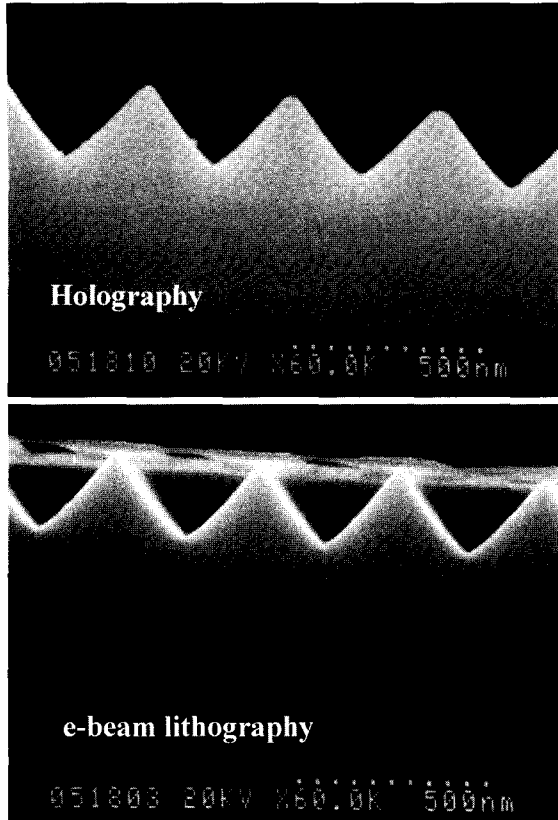


Fig. 3. Saw-tooth shaped submicron grating made by holography and e-beam lithography.

된 수소를 사용하였고 총유량은 4,000 sccm이었다. 에피층 원료로서는 트리에틸갈륨 (triethylgallium; TEG), 트리메틸알루미늄 (trimethylaluminum; TMA) 및 아신 (AsH₃)을 사용하였다. GaAs/AlGaAs 양자선은 다양한 온도와 다양한 AlAs 몰비에서 성장되었다. 성장온도는 610에서 720°C까지로 변화시켰다. 시편의 단면은 고분해능 전자주사현미경 (scanning electron microscope; SEM)을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

GaAs 기판 위의 서브마이크론 격자는 성장 전의 열세정 (thermal cleaning) 과정 동안 열적으로 변형되는 경향이 있다. 이것은 기판 표면 근처에서의 물질 전송 (mass transport) 때문이고, 구동력은 표면 곡률의 변화에 수반된 표면 자유에너지의 변화이다.¹¹⁾ 물질 전송은 격자의 주기가 3족 원소 확산 거리의 범위 내에 있기 때문에 불룩한 표면 부분에서 오목한 표면 부분으로 Ga 원자의 표면 확산에 의해 크게 영향을 받는다.^{7,11)} Colas는 GaAs 양자우물 구조에 대한 투과전자 현미경 (transmission electron microscopy; TEM)에 의한 조사에서 3족 원소의 표면 확산 거리가 서브마이크론 범위 내에 있다는 것을 보고하였다.⁷⁾ Fig. 4는 에피층 성장 전에 행해지는 HCl 에칭과 열세정 후의 격자 윤곽의 변화를 보여준다. 홀로

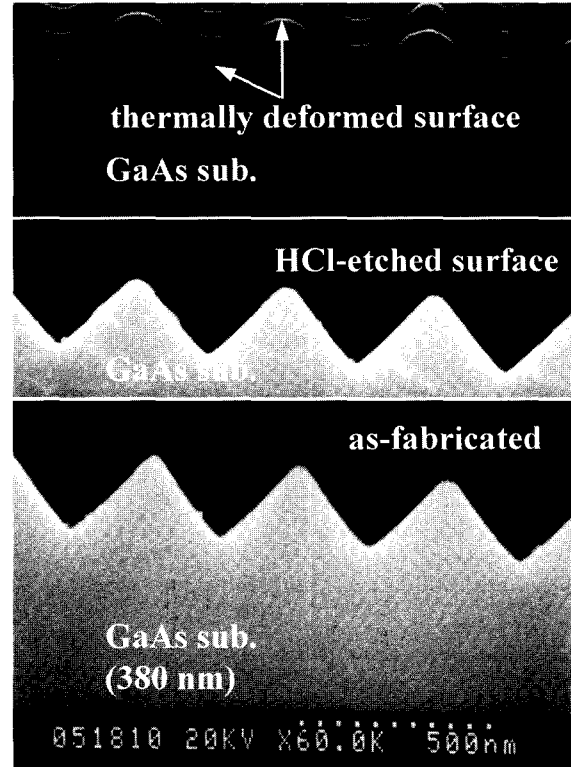


Fig. 4. Variation of grating profile; (a) as-fabricated, (b) after HCl etching for 1 min, and (c) after thermal cleaning at 720°C for 7 min.

그래피와 전자빔리소그래피에 의해 제작된 정확히 톱니 형태를 이루는 격자를 볼 수 있다. Fig. 4(b)에서 볼 수 있듯이 톱니 형태의 격자 윤곽은 기판을 MOCVD 반응관에 넣기 전에 산화막을 제거하기 위한 HCl 에칭 후에도 변화가 없다. 그러나 Fig. 4(c)에서 볼 수 있듯이 톱니 형태의 격자 윤곽은 기판을 MOCVD 반응관 넣은 후 성장 전에 720°C에서 7분 동안 수소 (4,000 sccm)와 AsH₃ 가스 분위기에서 행한 열세정 후에 사인파 형태로 변형되어 무더진다. 열세정 후 격자의 높이는 최초 제작된 서브마이크론 격자에 비해 약 30% 정도 감소하였다. 이렇게 열적으로 변형된 격자 위에 성장된 AlGaAs 에피층은 Fig. 2에서 볼 수 있듯이 610에서 720°C 사이의 성장 온도 영역에서 쉽게 평탄화된다.^{7,13)}

열적으로 변형되어 무더진 서브마이크론 격자 위에서 에피층이 쉽게 평탄화되는 것을 극복하기 위해서는 서브마이크론 격자에서의 물질 전송을 감소시켜야한다. 또는 변형된 격자 윤곽을 다시 원형으로 복구하는 방법이 있을 것이다. 본 연구에서 물질 전송으로 인해 변형된 무더진 서브마이크론 격자는 V 형태의 GaAs 완충층을 열적으로 변형된 서브마이크론 격자 위에 성장함으로써 극복될 수 있고, 이러한 완충층 위에 성장된 AlGaAs는 쉽게 평탄화되지 않고 두께가 1.5 μm 이상 V 형태를 유지한다는 결과를 얻을 수 있었다. 성장온도는 V 형태의 GaAs 완충층을 형성하는데 중요한 역할을 한다. Fig. 5는 서브마이크론 격자 위에서 GaAs 완충층 위에 성장

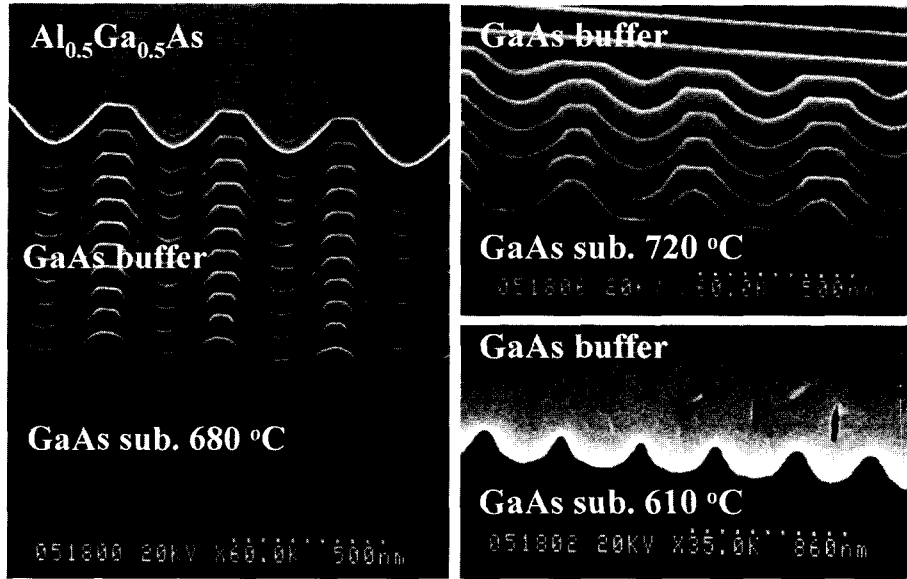


Fig. 5. Cross-sectional SEM image of GaAs/Al_{0.3}Ga_{0.7}As buffer grown on a GaAs substrate with submicron gratings followed by Al_{0.5}Ga_{0.5}As/GaAs at the growth temperature of 610, 680 and 720°C. The thin Al_{0.3}Ga_{0.7}As and GaAs layers are used as marker layers to enable the observation of facet evolution.

온도 610, 680 및 720°C에서 성장한 Al_{0.5}Ga_{0.5}As/GaAs 을 보여준다. 610°C의 낮은 온도 영역에서 GaAs 완충층의 성장 윤곽 (growing profile)은 에피층의 격자 중간에 도랑 형태의 공동을 형성하면서 두께가 0.4 μm 정도에서 평탄화된다. Sogawa는 낮은 온도 영역 (620~650°C)에서 V 형태의 서브마이크론 격자를 이용하여 MOCVD

에 의해 성장하였을 때 (011) 면을 가지는 도랑의 형성을 보고하였다.⁹⁾ 720°C의 고온에서 GaAs 완충층은 Fig. 5에서 보듯이 무더진 격자 형태를 나타내면서 두께가 0.4 μm에서 평탄화된다. 이는 서브마이크론 격자가 Ga 원자의 표면 확산 거리에 비교될 만한 크기일 뿐만 아니라 고온에서 표면 확산이 증가하기 때문이다.⁷⁾ 중간 온도 영역인 680°C에서는 열세정 동안 열적으로 변형되어 무더진 사인과 형태의 격자 윤곽이 GaAs 완충층에 의해 V 형태의 윤곽으로 복구된다. 수직 방향으로 쌓인 GaAs 완충층은 두께가 0.8 μm까지 격자 형태를 유지하면서 사인과 형태에서 V 형태로 성장된다.

열적으로 변형된 무더진 서브마이크론 격자의 윤곽을 복구한 V 형태의 완충층 위에서의 에피층 성장에 관해 고찰해 본다. Fig. 6 및 7에서 보듯이 수직 방향으로 쌓인 V 형태의 Al_{0.5}Ga_{0.5}As/GaAs 및 Al_{0.38}Ga_{0.62}As/GaAs 에피층을 V 형태의 GaAs 완충층 위에 두께가 1.0 μm 이상 격자 형태를 유지하면서 성장이 가능하였다. V 형태의 GaAs 완충층의 형성과 GaAs 완충층 위에서의 Al_xGa_{1-x}As의 일정 성장 현상을 서브마이크론 격자 위의 성장 윤곽의 변화를 고찰함으로써 설명할 수 있다. Fig. 8은 서브마이크론 격자에서 측정 위치의 함수로서 평탄한 GaAs 기판 (g_{planar})과 서브마이크론 격자 (g_{grating})에서의 Al_xGa_{1-x}As (x=0, 0.38 및 0.5)의 상대적인 성장률을 나타낸다. 평탄한 GaAs 기판 위에서 Al_xGa_{1-x}As의 성장은 서브마이크론 격자 위에서 성장한 Al_xGa_{1-x}As와 같은 성장조건에서 이루어졌다. 서브마이크론 격자가 3축 원소의 표면 확산 거리와 비교될만하기 때문에 3축 원소는 (111)A 옆면에서 (100) 윗면뿐만 아니라 격자 바닥으로도 확산될 수 있다.⁷⁾ 그림에서 g_{sidewall}은 (111)A 표면에서 수직 방향으로 측정한 성장률이다. 그림에서 보

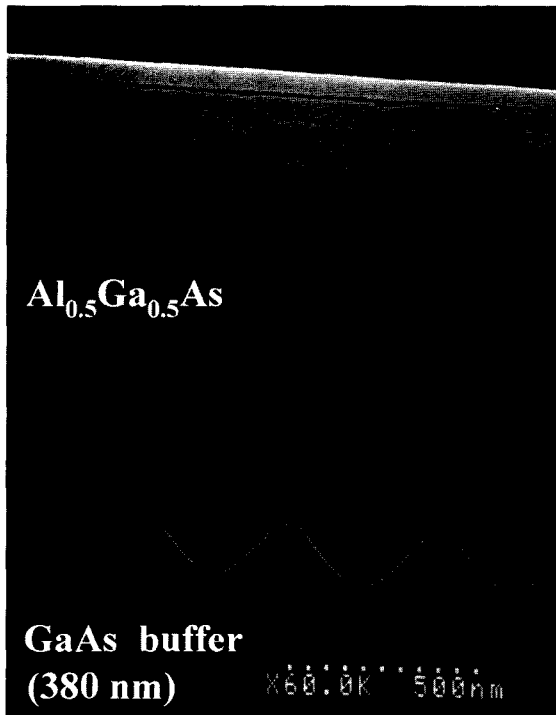


Fig. 6. Cross-sectional SEM image of Al_{0.5}Ga_{0.5}As/GaAs multilayer with 20 periods grown on the vertical-stacked V-groove GaAs buffer at the growth temperature of 680°C. The submicron grating is made by holography.

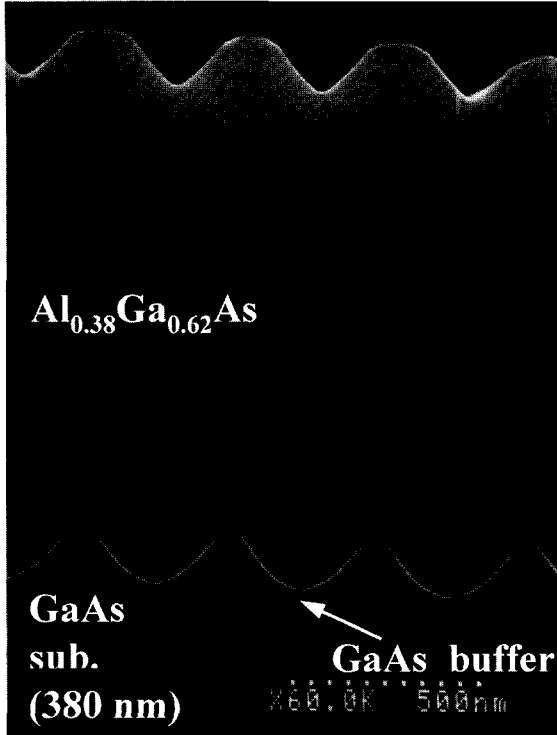


Fig. 7. Cross-sectional SEM image of $\text{Al}_{0.38}\text{Ga}_{0.62}\text{As}/\text{GaAs}$ multilayer with 20 periods grown on the vertical-stacked V-groove GaAs buffer at the growth temperature of 680°C . The submicron grating is made by holography.

듯이 평탄한 기판에서의 성장률에 대한 (111)A 옆면에서의 상대적인 성장률은 격자 바닥과 (100) 윗면에서의 경우보다 작다. 따라서 GaAs 원층층뿐만 아니라 두꺼운 수직 방향의 V 형태의 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ 에피층은 열적으로 변형된 무디진 서브마이크론 격자 위에서 더 두꺼운 두께까지 격자 형태를 유지하면서 성장될 수 있다. 낮은 AlAs 몰비는 더 높은 두께까지 격자 형태를 유지하는데 유리하다. Fig. 6에서 보듯이 $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}/\text{GaAs}$ 다

층 에피층은 두께가 $1.0\ \mu\text{m}$ 까지 격자 형태를 유지한다. 반면에, $\text{Al}_{0.38}\text{Ga}_{0.62}\text{As}/\text{GaAs}$ 다층 에피층은 Fig. 7 및 9에서 보듯이 두께가 $1.5\ \mu\text{m}$ 까지 격자 형태를 유지한다. Al 원자의 표면 확산 거리가 Ga 원자의 경우보다 작기 때문에, (111)A 옆면에서 격자 바닥과 (100) 윗면으로 확산하는 3족 원소의 양은 더 낮은 AlAs 몰비를 가지는 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 에서 더 크다. 따라서 더 낮은 AlAs 몰비를 가지는 $\text{Al}_{0.38}\text{Ga}_{0.62}\text{As}$ 가 격자 윗면을 더 높은 두께까지 유지할 수 있다. Fig. 8에서 보듯이 격자 바닥과 (100) 윗면에서 측정된 $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}$ 의 상대적인 성장률은 평탄한 기판의 경우보다 각각 15 및 9% 더 크다. 반면에 $\text{Al}_{0.38}\text{Ga}_{0.62}\text{As}$ 의 경우는 평탄한 기판의 경우보다 각각 18 및 16% 더 크다. 이는 $\text{Al}_{0.38}\text{Ga}_{0.62}\text{As}$ 의 상대적인 성장률이 $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}$ 의 경우보다 커다는 것을 의미하고, 앞서 설명했듯이 (111)A 옆면에서 격자 바닥과 (100) 윗면으로 확산하는 3족 원소의 양이 더 낮은 AlAs 몰비를 가지는 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 에서 더 커다는 것을 설명할 수 있다.

Fig. 9는 전자빔리소그래피에 의해 형성된 서브마이크론 격자 위에 성장한 에피층의 경우이다. 수직 방향으로 쌓인 V 형태의 $\text{Al}_{0.38}\text{Ga}_{0.62}\text{As}/\text{GaAs}$ 에피층을 V 형태의 GaAs 완충층 위에 두께가 $1.5\ \mu\text{m}$ 이상 격자 형태를 유지하면서 성장이 가능하다. 전자빔리소그래피에 의해 형성된 격자에 비해 열세정 후에도 열적 변형이 작다. 이는 기판에 격자를 형성하기 위해서 $[0\bar{1}1]$ 방향으로 선 패턴을 하는데 전자빔리소그래피의 공정이 홀로그래피 공정보다 정밀한 공정이고, 후속적인 에칭 과정에서 (111)A 옆면이 보다 정밀하게 에칭되므로 홀로그래피 공정에 의한 형성된 (111)A 옆면에서보다 결함이 상대적으로 적게 형성되기 때문이다. 따라서 홀로그래피에 의한 결함의 증가는 상대적으로 표면에너지를 높이고, 열세정 공정에서 보다 큰 열적 변형을 겪게 되어 윗면이 더 무디지게 된다. 따라서 열적 변형에 강한 서브마이크론 격

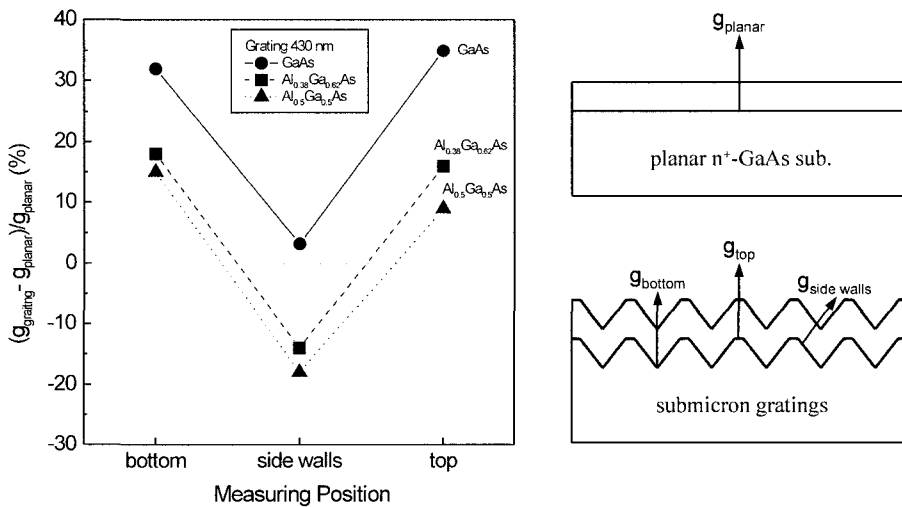


Fig. 8. The relative growth rate of $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ on submicron gratings (g_{grating}) compared with that of planar GaAs substrates (g_{planar}) as a function of measuring position on submicron gratings.

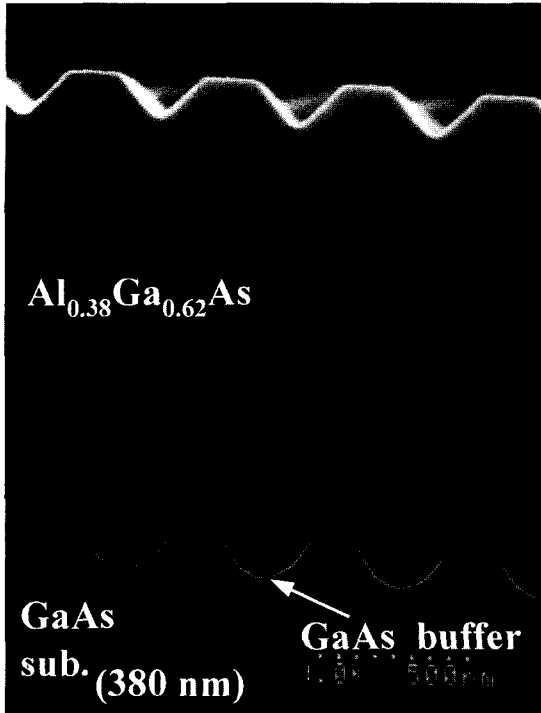


Fig. 9. Cross-sectional SEM image of $\text{Al}_{0.38}\text{Ga}_{0.62}\text{As}/\text{GaAs}$ multilayer with 20 periods grown on the vertical-stacked V-groove GaAs buffer at the growth temperature of 680°C . The submicron grating is made by e-beam lithography.

자를 형성하고 국부적으로 보다 정밀한 소자 제작을 위해서는 전자빔 리소그래피가 유리할 것이다.

4. 결 론

저압 MOCVD를 이용하여 서브마이크론 격자 위에서 수직 방향으로 성장한 V 형태의 $\text{AlGaAs}/\text{GaAs}$ 에피층을 두께가 $1.5\ \mu\text{m}$ 이상까지 격자 형태가 유지될 수 있는 일정 성장법을 개발하였다. 열적으로 변형된 무더진 서브마이크론 격자 위에서 성장한 V 형태의 GaAs 완충층은 물질 전송 효과에 의해 격자 윤곽을 사인파 형태로부터 V 형태로 복원시키는 데 중요한 역할을 한다. 전자빔 리소그래피에 의해 만들어진 격자의 열적 변형 효과는 홀로그래피에 의해 만들어진 격자의 경우보다 작다. 본 연구에서 구현한 일정 성장법으로 제작된 소자는 성장 후 에칭 및 재성장 (regrowth) 공정이 필요하지 않으므로 경제성이 뛰어날 뿐만 아니라 에칭 및 재성장 공

정에서 발생하는 결함을 피할 수 있으므로 소자의 안정된 제작이 가능하다. 일정 성장법으로는 기판에 평행한 방향뿐만 아니라 높이 방향으로도 $1\ \mu\text{m}$ 이상 균일한 양자 나노구조를 성장시킬 수 있는 2차원 고밀도의 양자 나노구조의 제작도 가능하다.

감사의 글

이 논문은 2001년도 한국학술진흥재단의 지원에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다 (KRF-2001-002-E00213).

참 고 문 헌

1. P. Demeester, G. Vermeire, F. Vermaerke, I. Moerman, P. Van Daele, A. Gustafsson, L. Samuelson, V. Berger, and C. Weisbuch, *Low Dimensional Structures Prepared by Epitaxial Growth or Regrowth on Patterned Substrates*, NATO ASI series **298**, 253 (1989).
2. K. Inoguchi, H. Kudo, S. Sugahara, S. Ito, H. Yagi, and H. Takiguchi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **33**, 852 (1994).
3. T. Earles, L. J. Mawst, and D. Botez, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 2072 (1998).
4. C. Constantin, E. Martinet, A. Rudra, K. Leifer, F. Lelarge, G. Biasiol, and E. Kapon, *J. Crystal Growth* **207**, 161 (1999).
5. C.-S. Son, S.-I. Kim, Y. Kim, Y. K. Park, E. K. Kim, S. K. Min, and I.-H. Choi, *J. Appl. Phys.* **82**, 1205 (1997).
6. C.-S. Son, Y. K. Park, S.-I. Kim, Y. Kim, E. K. Kim, S. K. Min, and I.-H. Choi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **37**, 1701 (1998).
7. E. Colas, S. Simhony, E. Kapon, R. Bhat, D. M. Hwang, and P. S. D. Lin, *Appl. Phys. Lett.* **57**, 914 (1990).
8. P. K. York, J. C. Connolly, N. A. Hughes, T. J. Zamerowski, J. H. Abeles, J. B. Kirk, J. T. McGinn, and K. B. Murphy, *J. Crystal Growth* **124**, 709 (1992).
9. T. Sogawa, S. Ando, and H. Kanbe, *Appl. Phys. Lett.* **64**, 472 (1994).
10. T. G. Kim, E. K. Kim, S. K. Min, and J. H. Park, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 955 (1996).
11. H. Nagai, Y. Noguchi, and T. Matsuoka, *J. Crystal Growth* **71**, 225 (1985).
12. M. Schilling and K. Wunstel, *Appl. Phys. Lett.* **49**, 710 (1986).
13. K. Kojima, K. Misunaga, and K. Kyuma, *Appl. Phys. Lett.* **56**, 154 (1990).
14. T. Kouji, Y. Sakata, Y. Sasaki, T. Matsumoto, and K. Komatsu, *J. Crystal Growth* **195**, 503 (1998).