

MOCVD를 이용한 GaAs 박막의 에피성장

Epitaxial Growth of GaAs Thin Films Using MOCVD

소 명 기*
So, Myoung-Gi

Abstract

GaAs thin films were grown epitaxially by MOCVD method on (001) GaAs substrate. And as a surfactant, Bi(bismuth) thin films were deposited on GaAs buffer layer by using TMBi(trimethylbismuth) source. In-situ reflectance difference spectroscopy(RDS) was used to monitor the surface reconstruction of GaAs and Bi thin films. As the results, under the exposure of TBAs(tertiarybutylarsine) and hydrogen atmosphere, the surface reconstruction of GaAs was changed from As-rich $c(4 \times 4)$ to As-rich (2×4) , which was due to the adsorption and desorption of As dimers.

The first bismuth surface related RDS signal was reported. At the deposition temperature of 450°C , Bi-terminated GaAs surface showed the RDS spectrum similar to that of Sb-terminated GaAs surface, possibly a (2×4) surface. And Bi surface layers were rapidly evaporated with increasing the deposition temperature(550°C), finally becoming As-terminated (2×4) surface.

키워드 : 박막, 에피성장, 금속유기화학증착법, GaAs, Bi박막

Keyword : *thin film, epitaxial growth, MOCVD, GaAs, Bi thin film*

1. 서론

III-V 화합물 반도체인 GaAs는 직접 밴드갭 (1.43eV)을 나타내므로 오래 전부터 발광다이오드(LEDs), 마이크로웨이브 소자, 레이저용 소자 등 광전재료로 널리 이용되고 있다. 최근에는 Sb등을

첨가하여 300GHz f_{max} 를 가지는 고속 HBT(heterojunction bipolar transistor)를 개발하고자 하는 많은 연구가 진행 중에 있다[1]. 그러나 이와 같은 초고속 소자가 요구될수록 성장시키는 박막의 표면연구가 보다 더 중요하게 된다. 왜냐하면 이때의 전기, 전자적 성질이 ML(mono layer)단위의 표면변화와 밀접한 관계가 있기 때문이다.

(001) GaAs표면은 언급한바와 같이 기술적, 과학적인 이유로 인해 지난 수십 년간 많은 주목을 받아 왔다. 주로 RHEED(reflection high energy electron diffraction)과 같은 전자빔 기술을 이용하였으나 초진공이 요구되는 단점 때문에, 최근에는

*강원대학교 신소재공학과 교수, 공학박사

Aspnes등[2]에 의해 최초로 시도된 이래 광학적 기술인 RDS(reflectance-difference spectroscopy)를 이용한 GaAs표면 연구가 많이 진행되고 있다. RDS에 의한 표면분석은 반도체재료 최상부 막의 비등성을 이용한 것이다. 즉, 최상부 막의 전자결합은 완전히 채워지지 않기 때문에 "dimer"라 불리는 원자쌍 들을 형성함으로써 표면의 에너지를 낮추게 된다. 이때 dimer들은 표면 전하중성을 유지하면서 비등방 상부막과 같은 방향으로 형성되기 때문에 RDS에 의해 표면분석이 가능하게 된다[3].

현재까지 보고 된 바에 의하면 (001) GaAs표면은 증착조건에 따라 매우 다양한 reconstruction을 나타내지만, 주된 reconstruction은 (4x2), (2x4) 그리고 c(4x4)인 것으로 알려져 있다. RDS 스펙트럼 상 1.9, 2.6 그리고 4.2eV의 에너지에서 peak이 관찰되는데 1.9eV는 Ga dimer 그리고 2.6eV는 As dimer와 연관된 것이다. 또한 2.6eV에서 (2x4)는 정부호의 peak이 c(4x4)는 음부호의 peak이 관찰되는데 이는 As dimer가 서로 90° 회전된 방향을 갖기 때문이다[4]. 그러므로 증착 중 증착조건변화에 따라 흡착되는 As dimer의 양이 달라지고 이에 따라 다양한 reconstruction을 얻을 수 있으며 임의로 표면변화를 조절할 수 있다. 특히 As과 같은 V족 원소 중 Sb와 Bi는 낮은 고용도와 낮은 증기압을 가지고 있기 때문에 유기금속화학증착(MOCVD)에 의해 GaAs를 에피성장시킬 때 규칙도(ordering) 및 표면구조를 조절할 수 있는 계면활성제(surfactant)로 이용되고 있다. Sb가 결합된 GaAsSb는 이미 이중HBT의 베이스막으로 활용되어 이를 이용한 초고속소자가 전 세계적으로 개발 되고 있다. 그러나 Bi첨가효과에 대한 연구는 현재 몇 그룹[5][6]에 의해 진행되고 있으나 주로 합금화과정의 고용도에 국한되어 있고 표면변화에 대한 체계적인 연구는 이루어진 것이 전혀 없다.

그러므로 본 연구에서는 MOCVD법으로 GaAs를 에피성장시킬 때 Bi첨가량 변화(유량 및 첨가시간)에 따른 RDS signal변화를 실시간으로 관찰하여 표면구조변화를 알아보려고 한다.

2. 실험방법

2.1 MOCVD 실험

모든 시료들은 quartz showerhead가 장착된 수직 형태의 MOCVD 반응로(Thomas Swan사)를 이용하였으며, 이때 반응압력은 50torr, 수소가스의 유량은 5 sl/m으로 고정하였다. (001) GaAs 소제위에 GaAs 에피막성장을 위한 온도는 550°C 였으며, Bi 막은 450°C에서 유량 및 첨가시간을 변화시키면서 성장시켰다. 이들을 위한 source로는

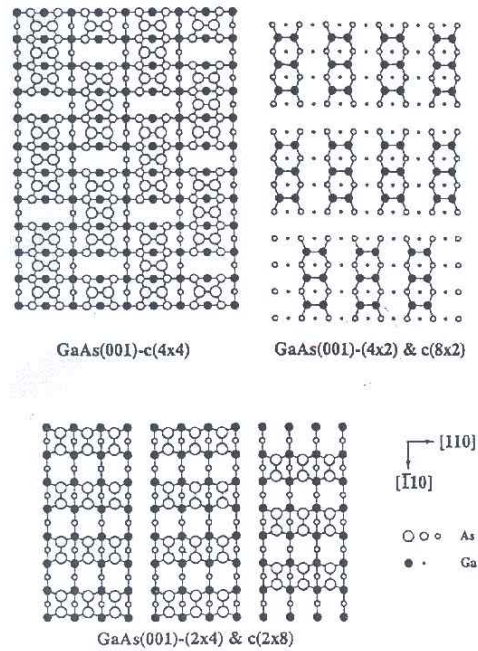


Fig. 1 Presently accepted models of the c(4x4), (2x4), and (4x2) reconstruction of (001) GaAs[2].

triethylgallium (TEGa, 18°C), tertiarybutylarsine (TBAs, 4°C) 그리고 trimethylbismuth (TMBi, 18°C)를 사용하였다. Bi 막을 성장시키기 전 동일한 조건을 위해 TBAs를 유입하면서 450°C에서 550°C로 온도를 증가시켜 550°C에서 GaAs막을 성장하고, 600s 동안 TBAs하에서 annealing한 후 다시 GaAs를 성장시키고 수소분위기에서 온도를 450°C로 감소한 다음, TMBi를 유입하여 Bi막을 성장시켰다.

2.2 RDS 분석

Complex 반사 비등성의 실제부분으로 정의되는 RDS 신호($\Delta r/r$)는 다음과 같이 표현된다.

$$\frac{\Delta r}{r} = \text{Re} \frac{2(r_{\bar{1}10}^- - r_{110})}{r_{\bar{1}10}^- + r_{110}}$$

여기서 $r_{\bar{1}10}^-$ 과 r_{110} 은 각각 $[\bar{1}10]$ 과 $[110]$ 축을 따라 반사된 광의 complex 반사를 나타낸다. 시간에 따른 RDS분석을 위해 30-단계의 연속주기법을 이용하여 multitransient spectroscopy로 실시간 데이터를 분석하였다. 또한 에너지 scan RDS분석은 1.6eV와 4.5eV의 구간에서 0.1eV 씩 증가시키면서 0.25s의 분해속도로 행하였다.

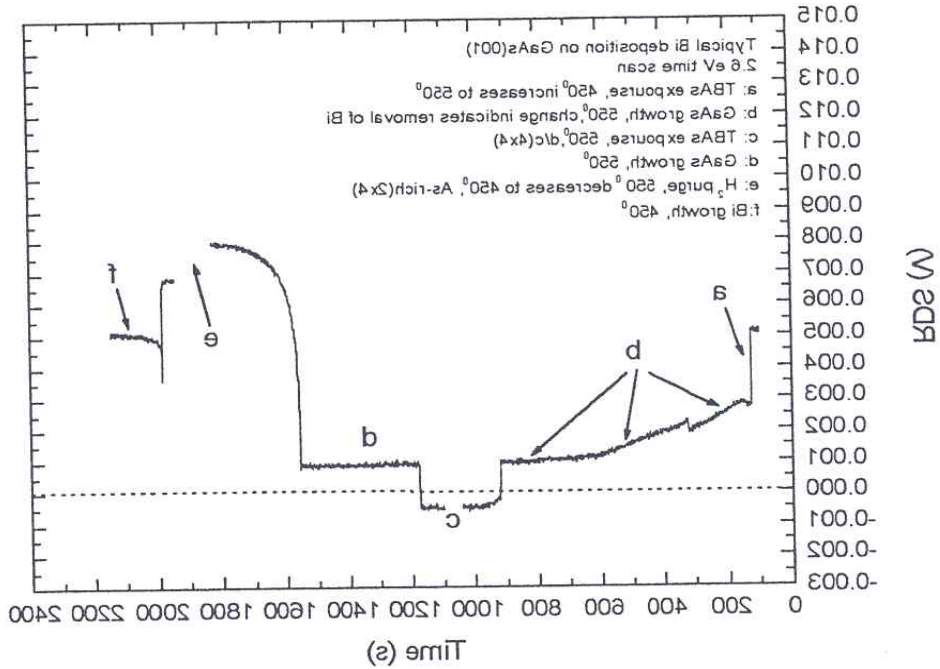


Fig. 2 RDS spectra of the GaAs (001) surface. a: TBAs exposure b: GaAs growth(550°C) c: TBAs exposure(550°C) d: GaAs buffer layer growth(550°C) e: hydrogen purge f: TMBi exposure(450°C)

3. 결과 및 고찰

Fig. 1에 (001) GaAs 표면의 전형적인 c(4x4), (4x2) 그리고 (2x4) reconstruction을 나타내었다. 보고[2]에 의하면 (2x4) reconstruction은 As 덮임층에 따라 α, β, γ 상으로 나뉘어지는데 그 중 β 상이 가장 안정한 상으로 알려져 있다. β 상은 막의 전하 중성을 유지하기 위해 $[\bar{1}10]$ 방향을 따라 매 네 번째 dimer가 없는 As 원자들 이루어진 층으로 이루어진다. 그림에서 보는 바와 같이 표면 As 덮임은 결과적으로 3/4 ML이다. 이러한 β 상이 고온에서는 일부 As dimer들이 탈착하여 1/2 ML로 변화하며 α 상으로 된다. 반면, 저온에서는 잉여의 As 1/4 ML가 화학적으로 흡착하여 $[\bar{1}10]$ 방향에 존재하는 dimer들을 파괴하고 $[\bar{1}10]$ 방향을 따라 antisite dimer들이 새롭게 형성하게 되고, 이로 인해 1ML의 γ 상이 된다. 이보다 더 As 덮임이 증가하게 되면(5/4 혹은 6/4 ML), c(4x4) reconstruction이 나타나는데 최근 연구에 의하면 7/4 ML 일 때 가장 안정한 c(4x4) 표면구조를 갖는다고 보고되고 있다. 즉, $[\bar{1}10]$ 방향을 따라 내

부에 1 ML As이 그리고 외부에 3/4 ML의 As dimer로 결합되어 있는 구조이며, (2x4) reconstruction과 근본적인 차이는 표면 As dimer의 orientation이 서로 90° 차이가 나는 점이다. 이로써 RDS 스펙트럼 상에 2.5–2.8 eV 구간에서 (2x4)는 정부호, 그리고 (4x4)는 음부호의 peak가 관찰되는 것이다.

한편, (4x2) reconstruction은 매우 높은 온도에서 As 원자들을 탈착시키거나 (2x4) 표면에 Ga를 증착함으로써, 표면에 As 원자들이 완전히 제거되었을 때, $[\bar{1}10]$ 방향을 따라 3/4 ML의 Ga dimer에 의해 형성된다.

본 연구에서는 먼저 550°C에서 (001) GaAs 소제 위에 GaAs 막을 증착시켰다. 그리고 그 온도에서 TBAs를 노출시켜 RDS 스펙트럼 상 c(4x4) 표면 형성을 확인하였다. 그 후 수소 분위기 하에서 온도를 감소시켜 RDS 스펙트럼 상 As-rich (2x4) 표면이 형성되었음을 확인한 다음 TMBi를 유입하여 Bi막을 증착하였다. Fig. 2에 이와 같은 실험과정에 대한 실시간 RDS time scan(2.6 eV)을 나타내었고, 자세히 살펴보면 다음과 같다.

a 단계는 TBAs 노출(45cc As, 1s) 하에 증착

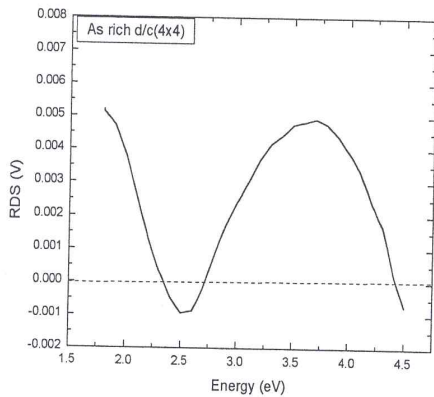


Fig. 3 RDS spectrum of As-rich c(4x4) surface reconstruction(stage c).

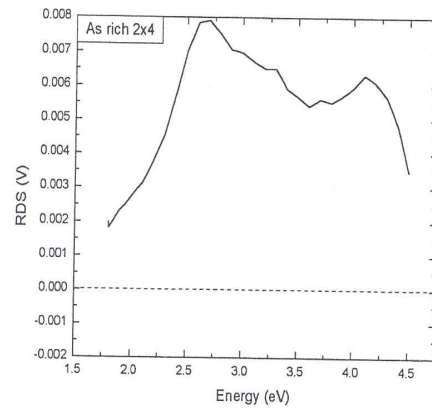


Fig. 4 RDS spectrum of As-rich (2x4) surface reconstruction(stage e).

온도를 450°C에서 550°C로 증가시켰을 때의 RDS 신호를 나타내는데, 짧은 노출시간임에도 불구하고 급격한 RDS 강도의 감소가 관찰된다. b 단계는 550°C에서의 GaAs 막 증착과정(160cc Ga, 45cc As, 600s)이며 RDS 신호가 서서히 안정화단계로 변화됨에 따라 GaAs 박막의 에피성장 이 이루어짐을 알 수 있다. c 단계는 550°C에서 TBAs만 다시 노출(45cc As, 600s)시킨 과정이다. 즉, 이 단계에서는 과잉의 As 원자들이 존재하게 되며, 결과적으로 표면은 As 이 1 ML 이상으로 덮이게 된다. 다시 말해 c(4x4) 표면 reconstruction이 예상되는데, 실시간 RDS 에너지 scan하여 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 이 그림을 보면 2.6eV에서 As dimer들과 관련된 음부호의 peak이 나타나는 전형적인 As-rich c(4x4) 표면 reconstruction이 형성되었음을 알 수 있다. d 단계는 다시 GaAs buffer막(160cc Ga, 45cc As, 600s)을 증착한 과정이며, 증착 후 H₂분위기에서 온도를 450°C로 감소시켜 e 단계에 도달하였다. 이와 같이 H₂분위기 하에서 온도를 감소시키면, Ga 원자들의 탈착보다 As 원자들의 탈착이 빠르게 진행되어 1 ML 이하의 As 원자들이 표면에 남아 있게 된다. 이 단계에서의 실시간 RDS 에너지 scan을 Fig. 4에 나타낸다. c(4x4)와는 달리 2.6eV에서 As dimer들과 관련된 정부호의 peak이 분명한 (2x4) 표면 reconstruction을 보여 주고 있다[2]. 또한 이 온도에서의 As 원자들의 탈착속도와 2.6eV에서의 peak intensity를 고려할때 As이 다소 과잉으로 존재하는 As-rich (2x4) 표면 reconstruction이 형성 되었을 것으로 생각된다. 마지막으로 f 단계는 450°C에서 TMBi(5cc Bi, 1s)만 노출시켜 표면에 Bi 막을 형성시킨 과정이며 이 때의 실시간

RDS 에너지 scan을 Fig. 5에 나타내었다. 현재까지 Bi 표면의 UHV RDS와 이에 대한 이미지가 보고된 바 없기 때문에, 표면 reconstruction은 알 수가 없는 상태이다. 그러나 Fig. 5에 나타난 RDS 신호를 분석해보면, 현재 표면활성제로 널리 이용되고 있는 Sb에 의해 유도된 (2x4) 표면[7]과 매우 유사한 (2x4) 표면임을 알 수 있다. 또한 본 논문에는 제시하지 않았지만, Bi를 1 ML 이하로 증착하였을 때 AFM상 표면이 매우 평탄하였다. 이로써 V족 원소의 하나인 Bi를 Sb와 대치하여

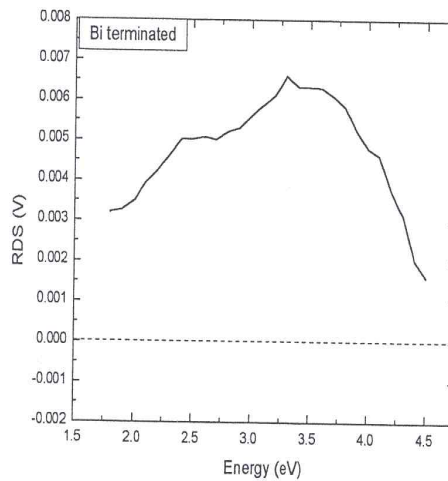


Fig. 5 RDS spectrum of a smooth Bi-induced surface(stage f).

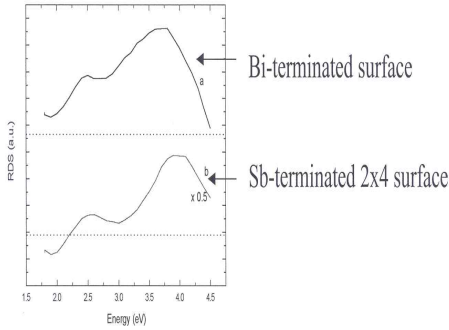


Fig. 6 RDS spectra of Bi-terminated surface(a) and Sb-terminated surface(b).

GaAs 에피박막의 표면구조를 개선할 수 있으며, 더 나아가 이를 이용한 고속소자개발의 가능성을 예측할 수 있고, 이는 앞으로 더욱 연구해야 할 과제라 생각된다.

한편, Fig. 6은 두 원소의 표면구조 차이를 나타낸 그림이다. 이 그림에서 알 수 있듯이 두 원소 모두 RDS상 저 에너지 peak은 매우 유사하지만, 고 에너지에서 Bi에 의해 유도된 표면이 보다 넓은 범위의 peak을 나타낸다. 이와 같은 현상은 소자개발 측면에서 상당히 고무적인 결과이다. 왜냐하면 일반적으로 Sb에 의해 유도된 GaAs나 InP표면에 Sb가 편석되는 단점[8]이 있어 ordering등에 영향을 미쳐 mobility가 감소된다고 보고 되기 때문이다. 반면, Bi는 낮은 고용도와 증기압을 갖기 때문에[5] 편석이 거의 일어나지 않으므로 본 연구결과와 같이 Bi에 유도된 표면이 Sb에 의해 유도된 표면과 유사한 구조를 가진다면, 더욱 개선된 GaAs 합금박막을 얻을 수 있으며 이로 인해 전자적 특성이 향상되리라 생각된다. 그러나 TMBi양을 증가시키면(25cc Bi, 25s) Bi막은 이론상 거의 1 ML정도가 되며, AFM으로 표면을 관찰하였을 때, 많은 점들과 droplet들이 나타났다. 이로써 표면에 존재하는 Bi 박막은 1 ML 부근에서 임계두께를 가진다는 사실을 알 수 있었다.

GaAs buffer막 위에 증착온도를 변화하여 수소분위기 하에서 Bi박막을 증착시켰을 때(5cc Bi, 5s)의 실시간 RDS 에너지 scan을 Fig. 7에 나타내었다. 증착온도 500°C까지는 450°C에서 보이는 peak이 유지되지만, 550°C에서는 2.6eV와 4.2eV에서 정부호의 peak이 관찰되는 As에 의해 유도된 (2x4) 표면으로 변화한다. 즉, 450°C와 500°C에서 증착된 Bi는 표면이 매우 안정하기 때문에 수소의 영향을 받지 않으나, 고온에서는(550°C) GaAs위에 증착된 Bi가 불안정하기 때문에 수소의

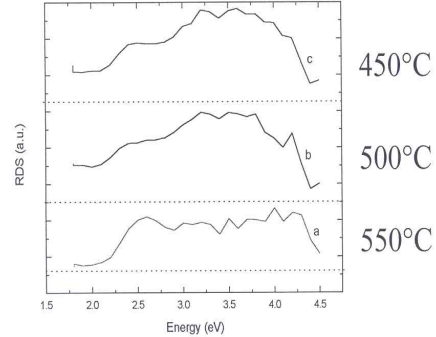


Fig. 7 RDS spectra of Bi-terminated surface. a: 550°C, b: 500°C, c: 450°C

영향으로 모두 증발되어 As-terminated (2x4) 표면 reconstruction을 보인다고 사료된다.

4. 결론

(001) GaAs 소재위에 GaAs 박막을 에피성장 시키고 표면활성제로서 Bi를 증착하면서 실시간 RDS 신호를 관찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) GaAs 에피성장 중 As source인 TBAs의 노출과 분위기(H₂)변화에 의해 GaAs 표면 reconstruction은 As-rich c(4x4)에서 As-rich (2x4)로 변화하는데, 이는 As dimer들의 흡착 및 탈착에 기인된 것이다.
- 2) 낮은 증기압을 갖는 Bi를 표면활성제로 GaAs buffer 막 위에 증착하였을 때, 유도된 표면은 Sb에 의해 유도된 (2x4)표면과 흡사하였다.
- 3) Bi 표면은 고온(550°C)에서 Bi 원자들이 매우 빠르게 탈착되어 As에 의해 유도된 (2x4)표면으로 변화하였다

감사의 글

이 논문은 강원대학교 2002년도 기성회국외과건 연구(장기)비 지원에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고 문헌

- [1] M.W.Dvorak, C.R.Bolognesi, O.J.Pitts, and S.P.Watkins, "300GHz InP/GaAsSb/InP double HBTs with high current capability and BV_{CEO}≥6V", IEEE Electron Device

- Lett., 22, pp361, 2001.
- [2] I. Kamiya, D.E.Aspnes, L.T.Florez, and J.P.Harbison, "Reflectance-difference spectroscopy of (001) GaAs surfaces in ultrahigh vacuum", Phys. Rev. B, 46, pp15894, 1992.
 - [3] R. Ares, S.P.Watkins, P.Yeo, G.A.Horley, P.O'Brien, and A.C.Jones, "Growth mechanisms in atomic layer epitaxy of GaAs", J. Appl. Phys., 83, pp3390, 1998.
 - [4] R. Ares, "Growth mechanisms of atomic layer epitaxy studied in situ studied by reflectance difference spectroscopy", Ph.D. Thesis, Simon Fraser University, 1997.
 - [5] S.W.Jun, R.T.Lee, C.M.Fetzer, J.K.Shurtleff, G.B.Stringfellow, C.J.Choi, and T.Y.Seong, "Bisurfactant control of ordering and the surface structure in GaInP grown by organometallic vapor epitaxy", J. Appl. Phys., 88, pp4429, 2000.
 - [6] K. Oe, "Metalorganic vapor phase epitaxial growth of metastable GaAs_{1-x}Bi_x alloy", J. Cryst. Growth, 237-239, pp1481, 2002.
 - [7] O.J.Pitts, S.P.Watkins, and C.X.Wang, "RDS characterization of GaAsSb and GaSb grown by MOVPE", J. Cryst. Growth, will be published.
 - [8] O.J.Pitts, S.P.Watkins, C.X.Wang, V.Fink, and K.L.Kavanagh, "Antimony segregation in GaAs-based multiple quantum well structure", J. Cryst. Growth, will be published.