

MOCVD를 이용한 대면적 CdTe 단결정 박막성장

Growth of Large Scale CdTe(400) Thin Films by MOCVD

김광천^{1,2}, 정규호¹, 유현우^{1,3}, 임주혁¹, 김현재², 김진상^{1,a}

(Kwang-Chon Kim^{1,2}, Kyooho Jung¹, Hyun Woo You^{1,3}, Ju Hyuk Yim¹, Hyun Jae Kim², and Jin-Sang Kim^{1,a})

Abstract

We have investigated growth of CdTe thin films by using (As, GaAs) buffer layers for application of large scale IR focal plane arrays(IFPAs). Buffer layers were grown by molecular beam epitaxy(MBE), which reduced the lattice mismatch of CdTe/Si and prevented native oxide on Si substrates. CdTe thin films were grown by metal organic chemical deposition system(MOCVD). As a result, polycrystalline CdTe films were grown on Si(100) and arsenic coated-Si(100) substrate. In other case, single crystalline CdTe(400) thin film was grown on GaAs coated - Si(100) substrate. Moreover, we observed hillock structure and mirror like surface on the (400) orientated epitaxial CdTe thin film.

Key Words : MOCVD, CdTe thin film, Buffer layer

1. 서론

Cadmium telluride(CdTe)는 1.54 eV의 에너지 밴드갭을 가지는 직접 천이형 II-IV족 화합물 반도체이다. 따라서 태양전지로 널리 사용 되고 있으며 구성원소가 중금속으로 X-ray, γ -ray 검출기로도 응용 되고 있다. 또한, 고성능 적외선 검출기 소재인 HgCdTe(MCT)와 격자 상수 차이가 불과 0.3%에 지나지 않아 이의 기판 소재로 널리 사용 되고 있다[1-4].

덩어리 형태의 CdTe 단결정은 쌍정 등의 결함으로 인하여 대면적을 얻기가 어렵다는 단점이 있다. 이를 극복하기 위해 Si, GaAs등 이종기판을 이용한 CdTe의 단결정 박막 성장이 매우 활발히 진행되고 있으며 이는 저비용 및 대량 생산에 매우 적절한 방법이라 할 수 있다[5].

Si을 CdTe 성장을 위한 기판으로 사용 할 때 나타나는 문제로는 격자 부정합 및 열팽창 계수의 차이를 들 수 있으며 이로 인해 고품질의 CdTe 박막 성장이 매우 어렵게 된다. 이러한 문제를 해결하기 위한 노력의 일환으로 molecular beam epitaxy(MBE)방법을 이용하는 성장 기술이 보고 되었으며, 이후 많은 연구가 진행되어 HgCdTe/CdTe/Si 구조의 박막이 개발 되었으나 느린 성장 속도, 고비용 등의 많은 문제점들을 포함하고 있다[6].

이에 대한 대안으로 metal organic chemical vapor deposition(MOCVD), hot wall epitaxy (HWE)등 다른 성장 방법들이 대안으로 연구 되고 있으나 아직까지 양질의 CdTe 기판을 성장 시킨 결과는 보고 되고 있지 않다[7,8].

본 논문에서는 Si 기판을 이용하여 양질의 CdTe 단결정 박막을 MOCVD법으로 성장 하고자 하였다. 우선 양질의 CdTe 박막을 성장하기 위한 Si 기판의 자연 산화막 제거 방법 및 공정조건에 대하여 고찰 하였다. 또한 Si 기판과 성장되는 CdTe 박막의 결정학적 방위 관계를 해석하고 최종적으로는 기판과 CdTe 사이에 버퍼레이어를 사용하여 기판의 방위와 동일한 방위를 가지는 CdTe 단결정 박막을 얻는 공정을 개발 하였다.

1. 한국과학기술연구원 재료연구본부 전자재료센터
(서울시 성북구 하월곡동 39-1)

2. 연세대학교 전기전자공학부

3. 서울대학교 재료공학부

a. Corresponding Author : jskim@kist.re.kr

접수일자 : 2010. 1. 4

1차 심사 : 2010. 3. 12

심사완료 : 2010. 3. 23

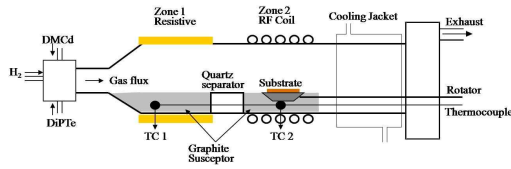


그림 1. 수평반응관(MOCVD)의 모식도.
Fig. 1. Schematic of MOCVD reactor.

2. 실험

본 실험에서는 수평 반응관식 MOCVD 장비를 이용하여 CdTe 박막을 성장 시켰다. 수평 반응관의 모식도는 그림 1에 나타 내었다. 반응관은 석영(quartz)으로 제작 되었으며 흑연 서셉터(susceptor) 위에 기판을 위치 시켜 박막 성장을 하였다. RF 코일을 이용하는 유도 가열 방식을 사용하여 서셉터의 온도를 가열 하였으며 380~500℃로 온도를 제어 하였다. Cd, Te의 유기 금속 화합물은 dimethylcadmium(DmCd)과 diisopropyltellurium(DiPTe)을 사용 하였다. 사용된 유기 금속 화합물인 DmCd과 DiPTe의 증기압은 상온에서 각각 39.57 mmHg와 4.65 mmHg 이며 하나의 항-온조

에 DmCd 및 DiPTe를 동시에 넣고 각각의 유량을 조절하여 II족 및 VI족의 비율을 1:1 근방이 되도록 하였다. 기판은 (100)방향을 가지는 Si기판을 사용 하였으며 MBE 챔버 내에서 800℃로 온도를 올려 thermal cleaning법으로 기존의 실리콘 자연산화막(SiOx)을 제거 후, As 또는 GaAs를 각각 증착시켜 SiOx의 표면 증착을 막고 동시에 버퍼 레이어로 사용 하고자 하였다. CdTe 박막의 표면 관찰은 광학현미경 (Olympus, BH2-UMA)이 사용 되었으며, 결정성 평가 방법으로는 XRD (BRUKER, D8, 60 kW)가 사용 되었다.

3. 결과 및 고찰

그림 2는 Si 기판 위에 성장한 CdTe 박막을 광학현미경으로 관찰한 결과를 나타 내고 있으며 그림 2(a)는 Si(100)기판에 성장된 CdTe 박막의 표면을 보여준다. 그림에서 보이듯이 성장된 박막은 거친 표면 형상을 하고 있어 각각의 결정들이 서로 다른 방위를 가진 다결정 형태로 성장이 진행 되었음을 알 수 있다. 이는 Si기판 표면에 존재하는 자연 산화막의 영향과 Si(100)기판 CdTe간의 19%에 이르는 격자 부정합에 의한 영향으로 보여

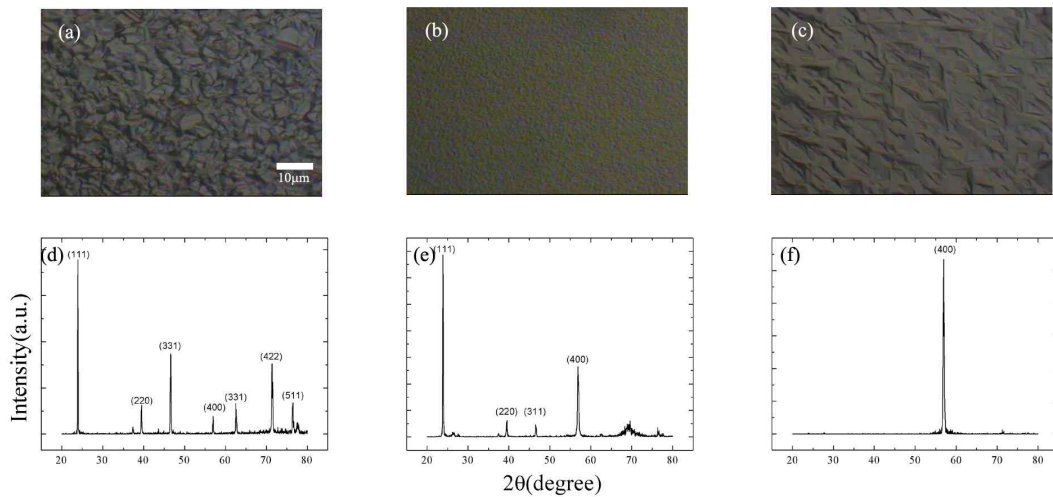


그림 2. 광학현미경으로 관찰된 CdTe 박막의 표면 형상 (a) Si(100)기판 위에 성장된 CdTe 박막, (b) As buffer layer위에 성장된 CdTe 박막, (c) GaAs buffer layer 위에 성장된 CdTe 박막과 그 x-ray 회절 패턴-(d), (e), (f)

Fig. 2. The surface morphology and corresponding x-ray diffraction patterns of CdTe thin films on (a)-(d) Si(100), (b)-(e) As coated Si(100), and (c)-(f) GaAs coated Si(100), respectively

진다. 그림 2(b)는 As를 버퍼 레이어로 사용한 Si(100)기판에 성장된 CdTe 박막 표면 모습이다. 그림에서 보이는 CdTe의 박막은 Si(100)기판에 증착한 것 보다 균일한 성장모습을 보이고 있지만 역시 단결정 성장의 거시적 증거인 거울 면을 관찰할 수 없으며 표면의 형상이 미세한 모래알과 같은 거친 모습으로 이루어져 있다. 그 이유는 As가 CdTe와 Si기판 사이에서 버퍼 레이어 역할을 충분히 하지 못하여 다결정 성장이 이루어진 영향으로 생각된다. 그러나 MBE 챔버내에서 thermal cleaning을 마친 후 증착된 As층이 Si기판 표면의 자연 산화막의 증착을 막아줘 기존 Si(100)기판에 증착된 CdTe박막에 비해 거칠기가 감소하는 모습을 관찰할 수 있다.

마지막으로, 그림 2(C)는 GaAs를 버퍼 레이어로 쓴 Si(100)기판에 증착된 CdTe 박막의 성장 모습을 나타낸다. 그림에서 보여지듯 GaAs 버퍼 레이어 위에 증착된 CdTe 박막의 표면에서는 GaAs기판에 증착했을 때 나타나는 hillock과 거울면을 관찰할 수 있다[9].

Hillock과 거울면이 관찰되는 것은 Si에 비해 자연 산화막과 격자 부정합이 적은 GaAs기판에서 CdTe 박막을 성장시킨 모습과 특징이 비슷하므로 GaAs층이 버퍼 레이어 역할뿐만 아니라 GaAs기판에 증착하는 것과 같은 효과를 보이는 것으로 볼 수 있다. 이는 GaAs가 버퍼 레이어 물질로 적합하다는 것을 보여준다.

그림 2의 (d), (e), (f)는 각각 증착된 박막의 x-ray 회절패턴을 보여준다. 버퍼 레이어를 사용하지 않은 Si(100)기판에 성장된 그림 2(d)의 경우 다양한 방향성을 가지는 박막이 성장된 것을 확인할 수 있다. 그러나 비슷한 다결정 성장이지만, 그림 2(e)의 경우 (111)방향으로 치우친 성장이 이루어져 있는 것을 알 수 있다. 이러한 결과는 As층이 기판의 자연산화물을 막아줘 박막의 질을 높게 할 수는 있지만 단결정 성장을 위한 버퍼 레이어의 역할은 불가능하다는 것을 보여준다. 그 이유는 격자 상수가 각각 Si(5.43 Å), As(4.13 Å), CdTe(6.48 Å)으로 As의 격자상수가 Si보다 작아 중간에서 격자 부정합 해소의 역할 하지 못한 것으로 생각된다.

이와 다르게 GaAs를 버퍼 레이어로 쓴 경우는 그림 2(f)와 같이 (400)방향의 단결정 성장이 이루어져 있음을 X-ray 회절 패턴 분석을 통하여 확인할 수 있다. 버퍼 레이어로 쓰인 GaAs는 zinc blended 구조로 5.65 Å의 격자상수를 가지고 있는

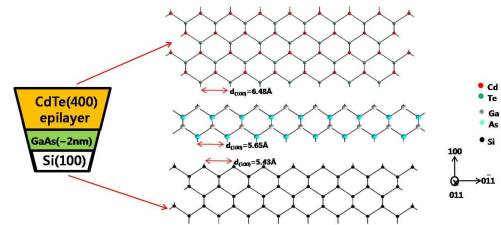


그림 3. CdTe(400)/GaAs/Si(100) 박막의 원자 배열 모식도.

Fig. 3. Atomic arrangement of [011] projection of CdTe(400)/GaAs/Si(100).

데, 이 값은 Si 과 CdTe 사이의 중간에 위치하여 기판과 CdTe간의 완충층 역할을 가능 하도록 한다. 또한 격자상수를 점진적으로 늘려가는 성장구조를 택하였는데 그 결과 기판 방향인 (100)과 같은 (400)방향의 CdTe 박막의 성장이 이루어 졌음을 알 수 있다. 이에 대한 원자 구조적 배열 분석은 그림 3에 나타 내었으며 그림에서 보여 지듯이 비슷한 격자구조를 가지는 물질들이 격자상수는 서로 다르지만 중간층인 버퍼 레이어를 이용해 점진적으로 원자의 배열을 맞춰 나가면서 성장을 한다는 것을 알 수 있다.

4. 결론

본 실험에서는 단결정 CdTe 박막의 성장 특성을 관찰하기 위해 MOCVD를 증착에 이용 하였고 Si(100)기판과 MBE로 As, GaAs 버퍼 레이어를 증착한 기판을 사용 하였다. As을 버퍼 레이어로 사용한 기판에서는 다결정 성장이 이루어졌으며 버퍼 레이어를 GaAs로 사용한 경우에는 GaAs가 가지는 격자상수 및 결정학적 구조로 인해 CdTe와 Si 간의 격자 부정합을 해소하는 결과를 보였다. 이에 따라 CdTe(400)/Si(100) 에피 박막이 성장 되었으며 MOCVD법으로도 단결정 박막을 성장시킬 수 있음을 확인 하였다. 본 연구결과는 Si 기판에 성장된 단결정 CdTe층을 이용하여 대면적 MCT 웨이퍼의 제조 및 MCT물질이 포함된 SOC 소자 제작에 효과적으로 이용 될 수 있음을 보여주는 결과이다.

감사의 글

본 연구는 한국연구재단 우주기술개발사업(2009-

0091802)의 지원으로 수행 되었으며 이에 감사드립니다.

참고 문헌

- [1] Tomas C. Antony, Alan L. Faheubruch, Michael G. Peters, and Richard H. Bube, "Electrical properties of CdTe films and junction", J. Appl. Phys., Vol. 57, p. 400, 1985.
- [2] M. Niraula, K. Yasuda, K. Takagi, H. Kusama, M. Tominaga, Y. Yamamoto, Y. Agata, and K. Suzuki, "Development of nuclear radiation detectors based on epitaxially grown thick CdTe layers on n-GaAs substrates", J. Electron. Mater., Vol. 34, p. 815, 2005.
- [3] S. Neretina, R. A. Sochinskii, M. weber, K. G. Lynn, J. Wojcik, G. N. Pearson, J. S. Preston, and P. Mascher, "Growth of CdTe/Si(100) thin films by pulse laser deposition for photonic applications", J. Vac. Sci. Technol. A, Vol. 24, No. 3, p. 606, 2006.
- [4] S. R. Rao, S. S. Shintri, and I. B. Bhat, "Metalorganic vapor-phase epitaxial growth of (211)B CdTe on (211) Si using Ge interfacial layer", J. Electron. Mater., Vol. 38, p. 1618, 2009.
- [5] David J. Smith, S.-C. Y. Tsen, D. Chandrasekhar, P. A. Crozier, S. Rujirawat, G. Brill, Y. P. Chen, R. Sporcken, and S. Sivananthan, "Growth and characterization of CdTe:Si heterostructures - effect of substrate orientation", Mater. Sci. Eng. B, Vol. 77, p. 93, 1993.
- [6] R. Ashokan, N. K. Dhar, B. Yang, A. Akhiyat, T. S. Lee, S. Rujifawat, S. Yousuf, and S. Sivananthan, "Variable area MWIR diodes on HgCdTe/Si grown by molecular beam epitaxy", J. Electron. Mater., Vol. 29, p. 636, 2000.
- [7] H. Tatsuoka, H. Kuwabara, Y. Nakanishi, and H. Fujiyasu, "CdTe(111) growth on misoriented Si(100) substrates by hot-wall epitaxy", J. Cryst. Growth, Vol. 129, p. 686, 1993.
- [8] K. Shigenaka, K. Matsushita, L. Sugiura, F. Nakata, K. Hirahara, M. Uchikoshi, M. Nagashima, and H. Wada "Orientation dependence of HgCdTe epitaxial layers grown by MOCVD on Si substrates", J. Electron. Mater., Vol. 25, p. 1347, 1996.
- [9] S.-H. Suh, J.-S. Kim, H. J. Kim, and J.-H. Song, "Control of hillock formation during MOVPE growth of HgCdTe by suppressing the pre-reaction of the Cd precursor with Hg", J. Crysta. Growth, Vol. 236, p. 119, 2002.