

TBP를 이용한 InP 에피층의 MOVPE 성장

유충현^{1,a}

¹ 청주대학교 전자공학과

MOVPE Growth of InP Epitaxial Layers From TBP

Choong-Hyun Yoo^{1,a}

¹ Department of Electronic Engineering, Cheongju University, Cheongju 360-764, Korea

(Received July 19, 2011; Revised September 6, 2011; Accepted September 10 2011)

Abstract: TBP (tertiarybutylphosphine), a relatively new material for phosphorus, has been studied with EDMIn (ethylindium) as an indium source for the growth of InP by MOVPE (metalorganic vapor phase epitaxy). Mirror smooth and good crystalline InP layers were obtained at 500–600°C with the TBP/EDMIn molar ratio as low as 2:1. The deposited InP layers are all n-type with the electron concentration in the range of $(5-10) \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, which is a lot higher than those from PH_3 . This high concentration is due presumably to the high concentration of donor impurities in TBP. And it has been found that the formation of adduct occurs between EDMIn and TBP at room temperature when the partial pressure of EDMIn in the reactant mixture is above 1×10^{-2} Torr. The high concentration of impurities in TBP and the adduct formation between EDMIn and TBP are major obstacles in replacing PH_3 and TMIIn for the growth of device quality InP layers.

Keywords: InP, MOVPE, TBP, EDMIn, Adduct formation

1. 서론

InP (indium phosphide)는 그와 격자가 일치하는 $\text{Ga}_{0.47}\text{In}_{0.53}\text{As}$ 와 $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ ($0 < x < 0.47$, $y \approx 2.2x$) 등과 함께 광학 및 마이크로파 소자들을 제작함에 있어 매우 유용하다. 이는 그들의 우수한 광학적 특성과 높은 캐리어 이동도 및 큰 표동 속도 등에 기인한다. MOVPE (metalorganic vapor phase epitaxy) 기술로 InP계 에피층을 성장하기 위해서는 일반적으로 In (indium)과 P (phosphorus)의 소스로 TMIIn (trimethylindium)과 PH_3 (phosphine)이 각각 사용된다 [1-3]. 그러나 PH_3 은 지극히 유독한 가스 [4]이면서 또한 III족 알킬 (alkyl)에 비해 열적으로 매우 안정하기 때문에 우수한 품질의 InP 에피층을 성장하기

위해서는 III족 알킬에 비해 상당히 많은 양의 PH_3 을 공급해야 한다. 따라서 공정상 PH_3 을 다루고 보관하기는 매우 어렵고, 이는 안전의 측면에서 상당한 이슈가 되고 있다.

따라서 근래에 들어 PH_3 을 대체하기 위한 소스들이 개발되어 왔는데, TEP (triethylphosphine) [5], TMP (trimethylphosphine) [5], IBP (isobutylphosphine) [6]과 TBP (tertiarybutylphosphine) [7-10]이 그들이다. 이들은 모두 상온에서 액상이고 PH_3 에 비하여 유독성이 현저히 낮은 유기화합물들이다. 그러나 TMP와 TEP는 III족 알킬과 상온에서 반응하여 adduct를 형성하고 성장온도에서 충분히 분해되지 않는 단점을 보이는 것으로 보고되었고, IBP는 분해되면서 PH_3 을 생성하고 따라서 높은 V/III molar ratio를 필요로 하는 동시에 PH_3 으로 성장하였을 때 보다 불순물의 농

a. Corresponding author; hyun@cju.ac.kr

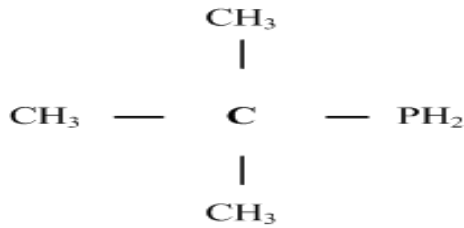


Fig. 1. Formula of a TBP molecule.

도가 더 높았는데, 탄소가 지배적인 불순물인 것으로 보고되었다.

TBP는 이들 중 PH_3 을 대체할 가장 유력한 후보로, 그림 1에서 보이는 바와 같이 PH_3 의 한 수소 원자가 tertiarybutyl radical로 대체된 구조이다. TBP의 열분해로 발생하는 수소는 성장되는 에피층으로의 탄소 유입을 최소화하기 위한 CH_3 의 제거에 매우 중요한 역할을 한다 [7]. TBP의 열분해는 400°C 에서 시작되어 550°C 에서 완료되고 480°C 에서 50%가 분해된다 [11]. 이러한 열분해 온도는 PH_3 의 그것보다 약 20°C 정도 낮은 것으로 이는 TBP 내의 약한 P-C 결합에 기인한다. 이처럼 낮은 열분해 온도는 InP 계 에피층의 MOVPE 성장에 있어 PH_3 를 사용할 때보다 훨씬 낮은 온도에서 훨씬 낮은 V/III molar ratio로 성장할 수 있도록 하는 장점이 있어, TMIn과 사용되어 V/III molar ratio= 3에서도 InP 에피층이 성장될 수 있음이 보고된 바 있다 [8]. 일반적으로 TBP로 성장된 InP 에피층에는 TBP 내의 도너 불순물에 의한 전자농도가 PH_3 로 성장된 에피층에서 보다 더 높은 것으로 보고되었다 [9]. TBP는 또한 PH_3 에 비하여 유독성이 현저히 낮아 공정상 안전의 측면에서 훨씬 유리하다. 따라서 이러한 연구결과들은 P를 포함하는 화합물반도체의 MOVPE 성장에서 TBP가 PH_3 를 대신할 가장 가능성 있는 물질임을 보여준다.

한편 InP계 에피층의 성장을 위한 가장 일반적인 In 소스인 TMIn은 녹는 온도가 88°C 로 상온에서 고상이다. 따라서 성장 중 소모됨에 따라 표면적이 변화하므로 반응에 사용되는 양을 계속적으로 조절하기가 쉽지 않다는 단점이 있다. InP 에피층의 성장을 위해 많이 시도되지 않아 비교적 새로운 In 소스인 EDMIn (ethylindimethylindium)은 5.5°C 에서 녹아 상온에서 액상이며 그 화학적 구조는 그림 2에서 보이는 바와 같다. 액상인 소스는 H_2 에 의해 증기화하는 양이 항상 재생 가능하기에 고상인 소스에 비해 유리하다.

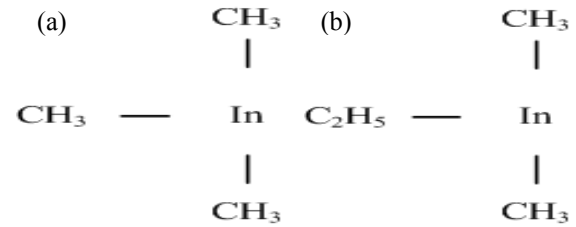


Fig. 2. Formulas of (a) TMIn and (b) EDMIn molecules.

EDMIn의 증기압은 11°C 와 17°C 에서 각각 0.56 및 0.85 Torr로 TMIn의 그것보다 높다. EDMIn과 PH_3 으로 성장된 InP 에피층의 전자농도와 77 K 에서의 전자이동도는 각각 약 $8 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ 과 $108,800 \text{ cm}^2/\text{V-sec}$ 로 보고된 바 있으며 [12], 이는 TMIn과 PH_3 으로 성장된 InP 에피층의 전기적 특성과 비슷했다. 따라서 EDMIn은 TMIn의 대체 물질로 매력적인 물질이다. 본 연구에서는 대기압과 저압 MOVPE 성장 기술을 이용하여 TBP로부터 InP 에피층을 성장하고 분석하면서 In의 소스로 EDMIn을 사용함으로써 PH_3 의 대체 소스로서의 TBP의 가능성과 TBP와 EDMIn 조합의 가능성을 함께 검토하였다. 이들 소스 조합으로부터 GaAs 기판 위에 이중 InP 에피층의 성장을 보고한 바 있으나 [13] 이번 연구에서는 당시에는 드러나지 않았던 두 소스 간의 adduct 형성을 보고한다.

2. 실험 방법

EDMIn과 TBP로부터 InP 에피층을 InP 기판 위에 성장하였다. 이는 palladium-diffused H_2 를 캐리어 가스로 사용하는 대기압 또는 60 Torr의 저압 MOVPE 기술을 이용하여 수행되었다. EDMIn과 TBP는 각각 CVD Morton International사와 American Cyanamid Company社로부터 구입하였고, 각각 11°C 와 10°C 로 유지하였다. 기판으로는 [110] 방향으로 0.5° 벗어난 (100) 면의 sulfur 또는 zinc-doped InP 웨이퍼를 사용하였다. 리액터에 삽입되기 전에 기판을 H_2SO_4 : H_2O_2 : $\text{H}_2\text{O} = 10:1:1$ 용액에 담갔다가 탈이온수 (de-ionized water)와 methanol로 세척하고 2% bromine-methanol 용액으로 에칭한 후 다시 탈이온수와 methanol, 끓는 탈이온수로 완전히 세척한 후 N_2 로 blow-dry하였다. 본

공정을 시작하기 전에 먼저 InP 기판을 H₂/TBP 분위기에서 650°C로 15분 동안 가열함으로써 표면의 산화막을 제거한 후, 기판의 온도를 성장 온도로 낮추어 목적한 에피층을 성장하였다.

3. 결과 및 고찰

성장된 InP 에피층의 표면 상태와 결정성을 XRD (x-ray diffraction)과 SEM (scanning electron microscopy)로 측정한 결과, 500-600°C에서 EDMIn의 유량을 3.76×10^{-6} mole/min로 하여 21-42의 TBP/EDMIn molar ratio 범위에서 0.3-1 μm를 성장하였을 경우 그 표면 상태와 결정성은 그림 3과 4의 대표적 결과에서 보듯 GaAs 기판 위에 성장되었을 경우 [13]와 마찬가지로 매우 우수하였다. 그러나 동일한 TBP/EDMIn molar ratio 범위에서 성장온도가 500°C 이하이었을 경우에는 그림 5에서 보이는 바와 같이 표면 상태가 매우 열악해졌는 바, 이는 TBP를 충분히 열분해할 에너지가 부족하여 결국 성장에 필요한 TBP의 공급량이 부족해지고 따라서 결정성이 매우 열악해진 결과로 판단된다. 500-600°C에서 TBP/EDMIn의 molar ratio를 21 이하로 성장한 경우에도 마찬가지로 결과가 초래되었는 바, 이는 저온 성장의 경우와 동일한 이유로 판단된다.

성장 압력에 관계없이 성장온도 범위에서 인위적으로 도핑하지 않은 채 성장된 InP layer는 모두 n-type으로, 이는 Saxena 등이 보고한 바와 같이 [9] TBP 내의 불순물이 도너 (donor)로 작용하는 것을 확인해준다. TBP/EDMIn molar ratio가 감소함에 따라 InP 에피층 내의 전자 농도는 약간 감소하긴 하였으나 그 차이는 그리 크지 않아서 그림 6의 대표적 결과에 보이는 바와 같이 Polaron model 4200 profiler에 의해 측정된 전자 농도범위는 $(5-10) \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 으로 EDMIn과 PH₃을 이용하여 성장된 InP 에피층의 경우보다 상당히 높았는데 [12], 이는 PH₃에 비해 TBP 내의 높은 불순물 농도와 TBP의 낮은 열적 안정성에 기인하는 것으로 판단된다.

그러나 조금 더 두꺼운 InP 에피층을 얻기 위해서 상기의 성장조건을 유지한 채 EDMIn의 유량을 증가시키거나 성장시간을 증가시켰을 경우에는 목적하였던 두께를 얻을 수 없었을 뿐 아니라 성장된 에피층의 표면 상태 역시 열악해졌고 이는 성장시간이 길어질수록 더욱 악화되었다. 검토 결과, 반응로 직전의

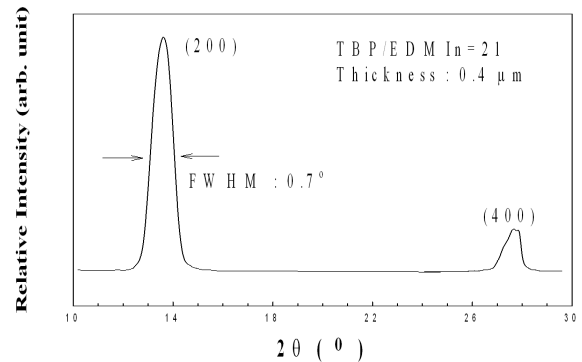


Fig. 3. An XRD pattern of an InP epitaxial layer grown at 550°C with a TBP/EDMIn molar ratio of 21 under atmospheric pressure.

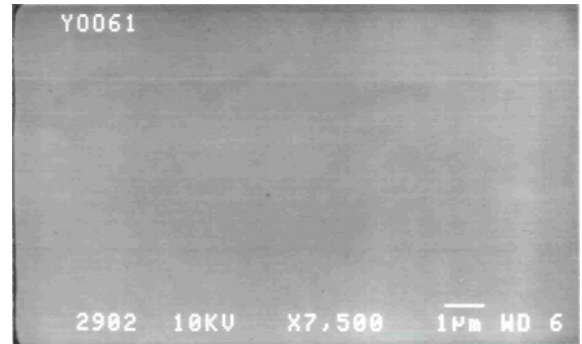


Fig. 4. An SEM photograph of an InP epitaxial layer whose XRD pattern is shown in Fig. 3.

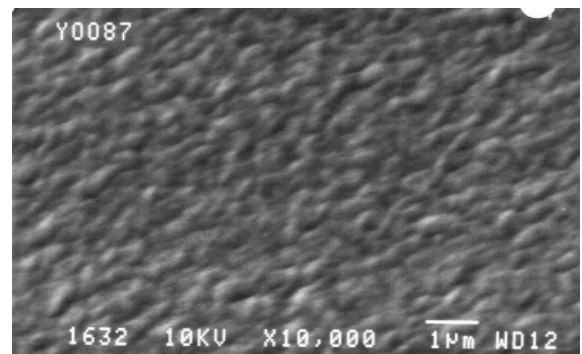


Fig. 5. An SEM photograph of an InP epitaxial layer grown at 480°C with a TBP/EDMIn molar ratio of 40 under atmospheric pressure.

캐리어 가스 및 TBP와 EDMIn이 혼합되는 manifold에서 혼합 가스 내에 EDMIn의 분압이 1×10^{-2} Torr

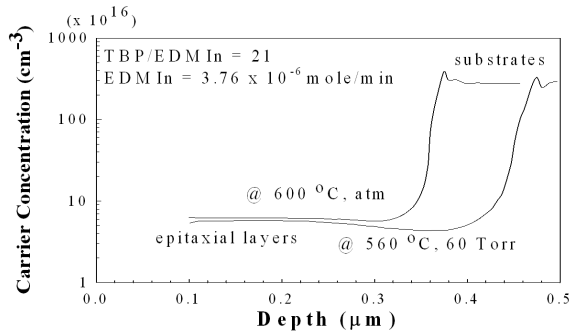


Fig. 6. Carrier concentration profiles of InP epitaxial layers.

이상인 경우 EDMIn과 TBP 사이에 화학적 반응이 발생하여 manifold 벽에 하얀 adduct가 형성되고, 따라서 소스의 공급이 방해되어 에피층의 품질이 저하되는 것으로 밝혀졌다. 이러한 adduct의 형성은 manifold 및 manifold와 반응로 사이를 히팅 테이프로 감은 결과 억제되긴 하지만 완전히 제거할 수는 없어 성장시간이 길어질수록 그리고 EDMIn의 유량이 증가될수록 악화되고, 따라서 우수한 표면 상태와 결정성을 갖는 1 μm 이상 두께의 에피층을 성장하기는 매우 어려웠다.

4. 결론

MOVPE 기술을 이용하여 InP를 성장하는 경우 PH_3 이 아닌 소스를 사용하면 PH_3 의 맹독성을 피할 수 있어 매력적이다. 그 중 TBP는 PH_3 의 매우 유력한 대용 소스이다. 또한 EDMIn은 상온에서 액체로 고체인 TMin 보다 공정의 재생성을 확립해줄 수 있는 소스이다. 본 연구에서는 EDMIn과 TBP의 반응을 이용하여 InP 에피층을 성장함으로써 InP 에피층의 성장에 있어 EDMIn과 TBP의 이용가능성을 연구하였다. 그 결과 TBP의 열분해 온도가 PH_3 보다 매우 낮아 PH_3 을 사용하는 경우보다 낮은 온도인 500°C와 21의 낮은 TBP/EDMIn molar ratio에서도 훌륭한 InP 에피층을 성장할 수 있었으나, 성장된 InP 에피층 내의 전자 농도는 PH_3 로 성장된 경우보다 상당히 높았고 이는 TBP 내의 높은 불순물 농도 때문으로 판단된다. 무엇보다도 상온에서 EDMIn과 TBP는 화학적으로 반응하여 adduct를 형성함을 알 수 있었는데, 이로써 적절한 두께의 InP를 얻기 위해서 EDMIn의 유량을 증가시킨다든지 혹은 성장시간을 길게 하

는 것은 매우 어려웠다. EDMIn과 TBP 간 상온에서의 화학적 반응은 본 연구에서 처음으로 보고되는 것이다. 결론적으로 EDMIn과 TBP는 성장하고자 하는 InP 에피층의 두께가 얇고 캐리어 농도가 높아도 무방할 경우에는 각각 TMin과 PH_3 의 대체 소스로 사용될 수 있지만, 그렇지 않은 경우에는 TBP 내의 높은 불순물 농도와 EDMIn과 TBP 간의 adduct 형성이 TMin과 PH_3 으로 성장되는 InP 에피층의 품질을 얻는 데에는 큰 장애가 됨을 밝혔다.

감사의 글

이 논문은 2010-2012 학년도에 청주대학교 산업과학연구소가 지원한 학술연구조성비(특별연구과제)에 의해 연구되었음.

REFERENCES

- [1] M. Sugo, Y. Takanashi, M. M. Al-jassim, and M. Yamaguchi, *J. Appl. Phys.*, **68**, 540 (1990).
- [2] S. M. Vernon, C. J. Keavey, E. D. Gagnons, N. H. Karam, M. M. Al-Jassim, N. H. Haegel, V. P. Mazzi, and C. R. Wie, *Mat. Res. Soc., Symp. Proc.*, **198**, 163 (1990).
- [3] Y. Komaha, Y. Kadota, and Y. Ohmachi, *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 3853 (1989).
- [4] Irving Sax, *Dangerous Properties of Industrial materials* (Van Nostrand Reinhold, New York, 1988)
- [5] F. G. Kellert, J. S. Whelan, and K. T. Chan, *J. Elect. Mat.*, **18**, 355 (1989).
- [6] C. A. Larsen, C. H. Chen, M. Kitamura, G. B. Stringfellow, D. W. Brown, and A. J. Robertson, *Appl. Phys. Lett.*, **48**, 1531 (1986).
- [7] M. Razeghi, F. Omnes, R. Blondeau, Ph. Maurel, M. Defour, O. Acher, E. Vassilakis, G. Mesquida, J. C. C. Fan, and J. P. Salerno, *J. Appl. Phys.*, **65**, 4066 (1989).
- [8] C. H. Chen, D. S. Cao, and G. B. Stringfellow, *J. Elect. Mat.*, **17**, 67 (1988).
- [9] R. P. Saxena, J. E. Fouquet, V. M. Sardi, and R. L. Moon, *Appl. Phys. Lett.*, **53**, 304 (1989).
- [10] S. P. Denbaars, *J. Korean Phys. Soc.*, **28**, 37 (1995).
- [11] S. H. Li, C. A. Larsen, N. I. Buchan, and G. B. Stringfellow, *J. Elect. Mat.*, **18**, 457 (1989).
- [12] M. K. Lee, D. S. Wu, H. H. Tung, K. Y. Yu, and K. C. Huang, *Appl. Phys. Lett.*, **52**, 880 (1988).
- [13] C. H. Yoo, *J. KIEEME*, **11**, 12 (1998).