

최 종 연 구 보 고 서

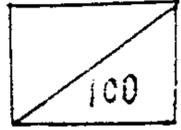
광전소자 기술 개발 중

OEIC용 GaAs 반도체계 광스위치
개발에 관한 연구

주관연구기관 : ETRI

협동연구기관 : 포항공과대학

과 학 기 술 처



최종 연구 보고서

OMVPE 및 LACVD 박막 성장에 관한 연구

(OEIC용 GaAs계 광스위치 개발에 관한 기술 개발중)

주관연구기관 : 한국전자통신 연구소

협동연구기관 : 포항공과대학

과학기술처	一九八九年 十一月 十日
-------	--------------

과학기술처

제 출 문

과학기술처장관 귀하

OEIC용 GaAs 반도체계 광스위치 개발에 관한 기술개발 중 OMVPE 및
LACVD 박막성장에 관한 연구의 최종보고서를 별첨과 같이 제출합니다.

1989. 7. 15.

주관연구기관장 : 한국전자통신연구소장

중과제책임자 : 이 용 탁

협동연구기관장 : 포항공과대학장

연구 책임자 : 권 오 대



제 출 문

과학기술처장관 귀하

OEIC용 GaAs 반도체계 광스위치 개발에 관한 기술개발 중 OMVPE 및 LACVD 박막성장에 관한 연구의 최종보고서로 제출합니다.

1989. 7. 15.

협동연구기관 : 포항공과대학

연구 책임자 : 권 오 대

선임 연구원 : 정 윤 하

구 자 강

김 오 현

연 구 원 : (편성도 참조)

1988. 7. 1 부터 참여

요 약 문

I. 제 목

OMVPE 및 LACVD 반도체 박막 성장에 관한 연구

II. 연구개발의 목적 및 중요성

1986년 전후부터 구미일본의 광전소자 분야의 연구열은 첨단 화합물 반도체의 연구 개발을 필두로 광통신을 위한 광소자 연구, 광신호 처리 기술개발, 광전소자 집적회로 연구로 확대되어, 장기적으로는 초고속의 광정보 시스템 및 광컴퓨터 연구로 향하고 있다.

이러한 첨단 반도체 전자공학 및 레이저 공학 연구가 국내에서는 Si 반도체 산업에 가리어져서 그 연구활동이 미약한 실정이다.

이러한 국내의 연구개발 필요성에 따라, 본 대학에서는 학제적인 광전자 공동연구 그룹을 형성하여, 광전소자에 관한 연구를 착수하였다.

광전소자들 중 광기억 내지는 광변조의 기능을 갖는 광스위치 소자를 개발함과 이에 불가결한 양자효과를 보이는 초박막 반도체 결정성장을 이룩함은 매우 중요한 일이다.

III. 연구개발의 내용 및 범위

이를 위한 연구의 제 1 단계로서 다음과 같은 세부연구를 수행하였다

1) OMVPE 에 의한 결정 성장 연구

- 초박막 성장 가능한 OMVPE 시스템 연구
- GaAs 계 화합물 반도체 QW 구조 에피 결정 성장
- 성장된 AlGaAs/GaAs 반도체 박막의 PL 측정

2) LACVD 성장법 기초연구

- LACVD 장치 설계 및 자체 제작
- TMGa, TMA1, AsCl₃에 관한 광분해 연구
- GaAs 반도체의 LACVD 증착
- 증착된 GaAs 박막의 auger 표면분석

IV. 연구개발 결과 및 활용에 관한 건의 사항

1) OMVPE 에 의한 결정성장 연구

- GaAs/AlGaAs 결정 성장 기술 향상
- 양자효과를 위한 MQW 초박막 형성
- 광쌍안정성, 광발광, 광흡수 등의 광소자 특성 연구

2) LACVD 성장법 기초 연구

- LACVD 장치 개선
- GaAs/AlGaAs 증착 기술 향상
- GaAs/AlGaAs 박막의 질향상, 결정화, 초박막 연구

S U M M A R Y

I. Subject

Studies on the semiconductor thin film growth by OMVPE and LACVD

II. Objectives and importances of the research

The heat of research in the area of optoelectronic devices in the United States, Europe and Japan since around 1980, was begun by the research and development of advanced compound semiconductors, is extended to the areas such as the photonic device research for optical communication, the technology development of optical signal processing and the optoelectronic IC(OEIC) research. And it is further directed to the optical information system and optical computing research.

The research actives in this advanced semiconductor electronics and laser electronics are bound to very low level in Korea, shadowed by the Silicon-oriented semiconductor industry.

For this national necessity of research and development, the POSTECH has launched the photonic device research by forming an inter-disciplinary joint research group for the optoelectronics.

Among the various optoelectronic devices it is very important to develop the optical switch which functions as optical logic device and/or optical modulator and hence to achieve the growth technology of ultrathin semiconductor epitaxial films which exhibit crucial quantum effects associated with such devices.

III. Contents and scope of the research

The following particular studies were carried out as a first phase of the above-mentioned research.

1) OMVPE epitaxy growth research

- Study of the OMVPE system capable of growing ultrathin films
- Epi-growth of quantum-well-structured GaAs based semiconductor
- PL measurements for as-grown GaAs/AlGaAs ultra thin films

2) Basic study of LACVD

- LACVD system designed and homemade
- Photolysis study of TMGa, TMAI, AsCl₃
- LACVD deposition of GaAs semiconductor
- AES surface study of GaAs film deposited

IV. Results and suggestions on utilization

1) OMVPE epitaxy study

- Improvement of the GaAs/AlGaAs epitaxy
- Further growth work of MQW layers for quantum effect study
- Optical property studies such as optical bistability, photoluminescence, and photoabsorption

2) Basic study of LACVD

- System improvement of LACVD
- Technical improvement of GaAs/AlGaAs deposition
- Studies for high-quality, crystalline, ultrathin film deposition of GaAs/AlGaAs semiconductor

목 차

제 1 장 서 론

제 2 장 연구의 내용 및 범위

제 3 장 OMVPE를 이용한 Quantum Well 성장 기술

제 4 장 LACVD 성장 기술

제 5 장 총괄 결론

제 1 장 서 론

구미 일본 등지의 광전자공학(Optoelectronics) 분야의 연구가세 현상은 정보처리 면에서 광자가 전자를 월등하게 능가하는 몇가지 특성들에 기인한다고 보겠다. 약 1000 배의 신호전달 속도, 마이크로웨이브 보다 수십만 배의 주파수 용량, 전자파의 단점인 간섭문제 부재, 무선 전달 가능성, 우산형 다발 송수신, 과열방지 등이다. 이때문에 OEIC(Optoelectronic Integrated Circuit) 를 위한 광소자, 광통신, 광전회로설계, 관련 신소재 및 Optical Computing용 논리회로 등의 연구활동이 급속히 팽창하고 있다. 특히 미일의 30여개의 회사가 각축하고 있는 이때, 한국에서 이 분야의 연구를 확대하고 활성화하는 것은 극히 중요한 의미를 가진다.

국내 현황을 살펴보면, 70년대 후반에 광섬유 통신연구를, 80년대 전반에 광소자 연구를 시작하였으며, 주로 한국과학기술원(KAIST)과 한국전자통신연구소(ETRI)에서 수행되었었다. 국내의 주요 전자산업체는 87/88 년도부터 비르소 구체적인 관심을 보이기 시작하여, 삼미 특수강, 한일 합섬 등의 일부 기업체에서 4 - 5년의 개발 계획을 공표하고 있는 형편이다.

세계적인 추세로 볼 때, 전자산업 시장은 한동안 실리콘 반도체 계열이 압도적일 것이나, 1) 1990년대 초기의 광소자집적회로 개발완성과 2) III-V족 화합물 반도체 결정의 에피성장 기술이 완숙기에 접어들 때는 전자산업 시장에 큰 변혁을 초래할것이다. 즉 광속의 Optical Computing의 출현이 가능하게 되고 고속 광집적회로의 응용으로 크고작은 전자 system 혹은 assembly 가 광전 또는 광에 의한 부품 및 system 으로 대체되는 전환기를 맞을것이다.

본 대학 반도체/레이저 그룹에서 OEIC 연구에 주력하고자 하는 이유는 위에 언급한 현 실정에서도 분명한 바 다음과 같다.

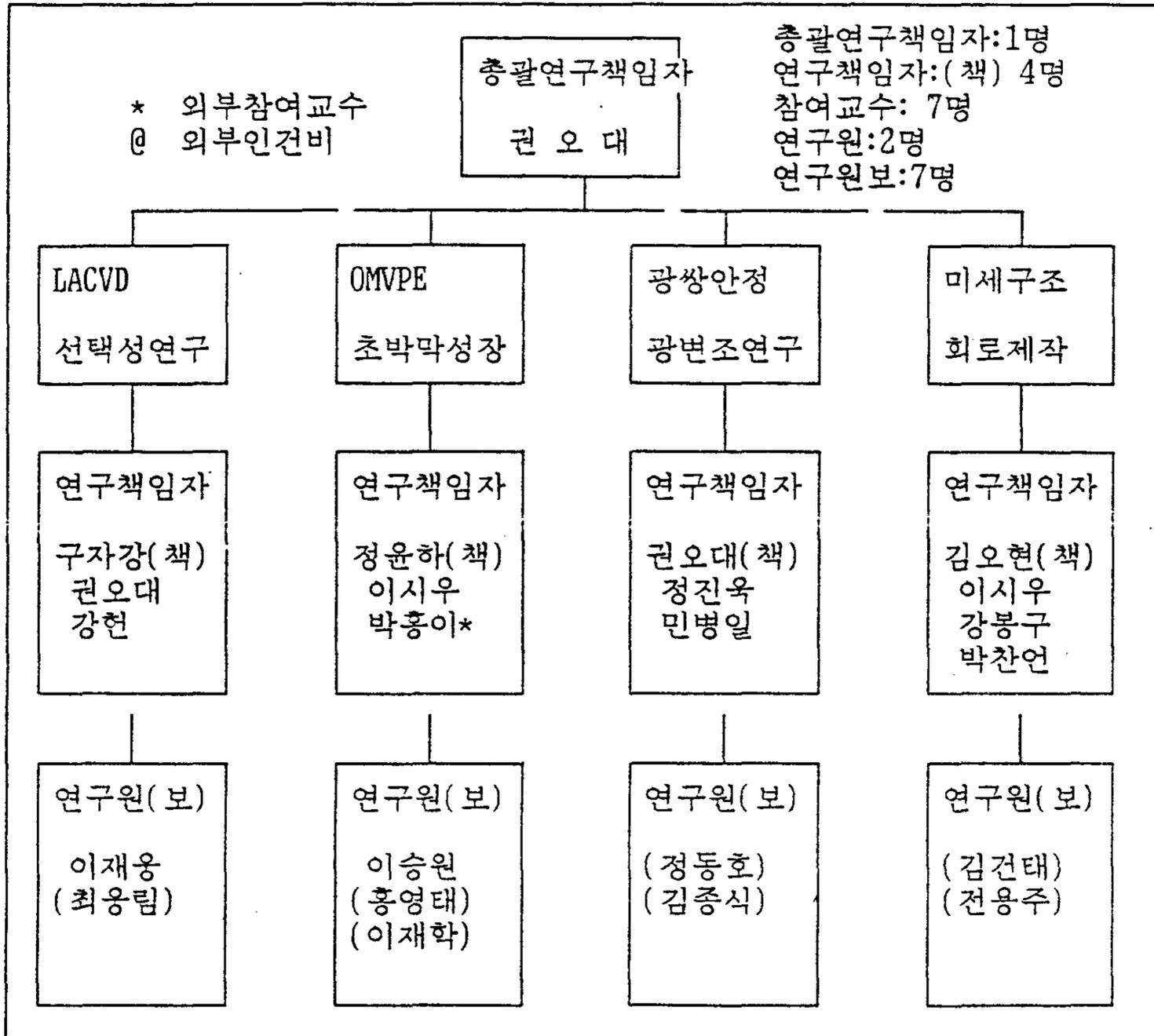
- 1) 한국의 반도체 연구의 약점을 보완하는 것.
- 2) 장래의 광전자 분야 산업에 대비하는 것.
- 3) 비교적 적은 투자로 연구효과를 극대화하는 것(일례로 삼성산하의 실리콘밸리 소연구소에만 4M-DRAM 개발을 위해 4천만 불을 투입했음).
- 4) 해외의 기초연구 추세를 감안한 것.
- 5) 첨단분석 장비를 완비한 본 대학의 강점을 살린 것.
- 6) 외부 연구기관 및 산업체와의 공동연구를 목표로한 것.
- 7) 대학원 과정 연구의 충실에 의한 우수한 전문인력의 배출.

이러한 전반적 상황 속에서 1987. 4. 15.부로 광전자 연구그룹이 전자, 물리, 화학, 화공의 4개 학과를 주축으로 조직되었고, 2년이 지난 현재 약 15억의 예산을 별도로 확보하여, 연구멤버 교수들의 협력으로 Clean Room 준비, 연구장비 제작등의 제반 준비에 노력하였고 석박사 과정 연구도 함께 추진하기에 이르렀다.[3페이지의 편성도 참조]

III-V 화합물 반도체 가운데 GaAs계의 광전집적회로(OEIC)는 각 분야에서 연구가 활발히 진행되어 현재 일부 실용화 단계에 도달한 것도 있다. OEIC를 실현하기 위해서는 초박막 결정성장 기술의 개발, OEIC에 적합한 소자 및 그 제작기술 그리고 구조와 크기가 다른 광소자와 전자소자의 집적화기술 등 폭넓은 기술개발이 필요하다.

연구원 편성도

총계 20명 (학생 9명)



최근 GaAs계 OEIC에서는 고성능화와 고기능화 및 새로운 프로세스의 검토와 소자의 제작이 행하여지고 있으며, 광입출력회로를 목적으로한 초박막 구조의 새로운 광기능소자로서는 DOES (Double Hetero-structure Optoelectronic Switch), SEED (Self Electro-optic Effect Device) 등이 발표되어 장래의 광전자집적회로를 향해 그 특성향상이 연구되고 있다.

DOES 는 Bell Lab의 Taylor 등에 의해 최근 발표된 이중접합소자이다 광입력에 의해 스위칭이 가능하고, 더우기 발광도 가능한 새로운 소자이다. p 채널형과 n 채널형이 발표되어 있다.[그림 1 : DOES 소자의 개략도 참조]

D.A.B. Miller 등에 의해 제안된 SEED 는 광쌍안정소자로서 다중 양자우물 (MQW : Multi-Quantum Well) 에 있어서 전계 인가에 의한 exciton 파-크의 이동현상인 QCSE효과 (Quantum Confined Stark Effect) 를 이용한 것이다.[그림 2 : SEED 소자의 개략도 참조]

최근 Miller 는 2x2 array SEED 소자를 제작하여 안정한 스위칭특성을 보고하고 있다. 그러나 이 소자는 양자우물의 전계효과로 동작하기 때문에 원리적으로는 n sec 이하의 고속동작이 기대되고 있으나, 회로의 시정수가 제한을 받아서 고속성을 잃게 된다. 이 문제에 대하여 MQW 트랜지스터 구조 혹은 양자우물의 장벽의 높이를 낮게하여 고속동작이 가능한 소자구조 등을 제안하고 있다.

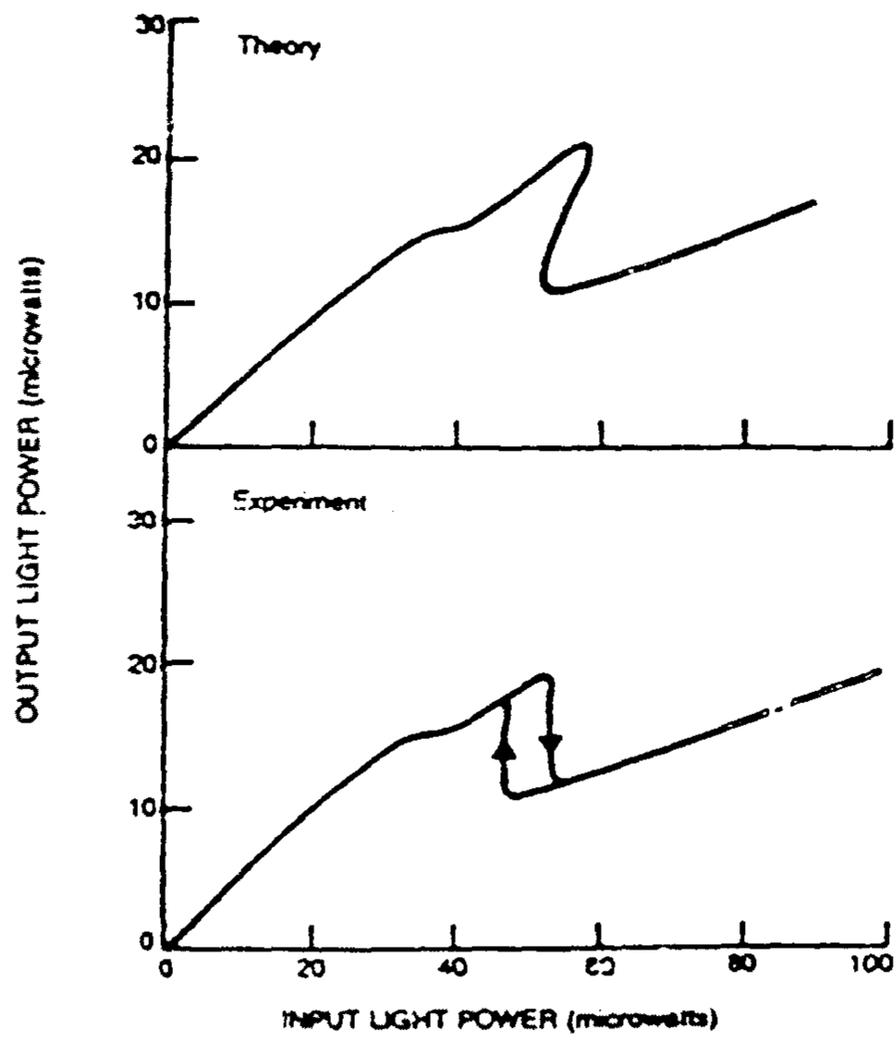
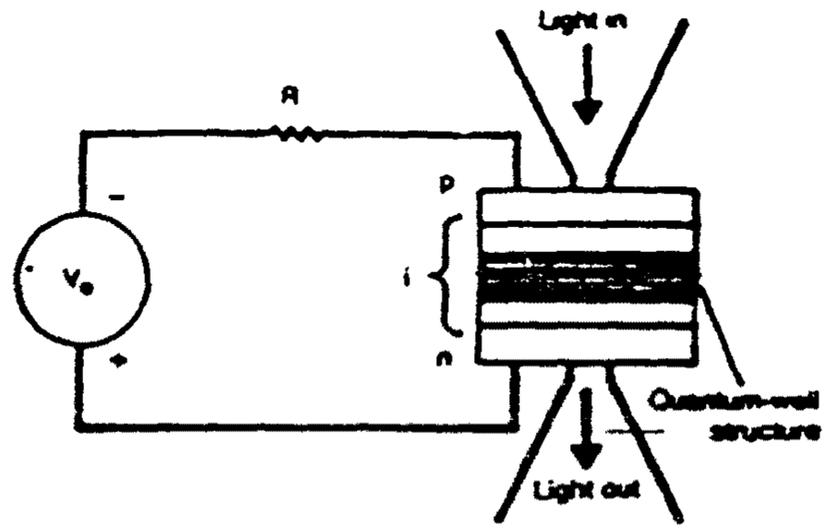


그림 1. SEED 소자 및 특성

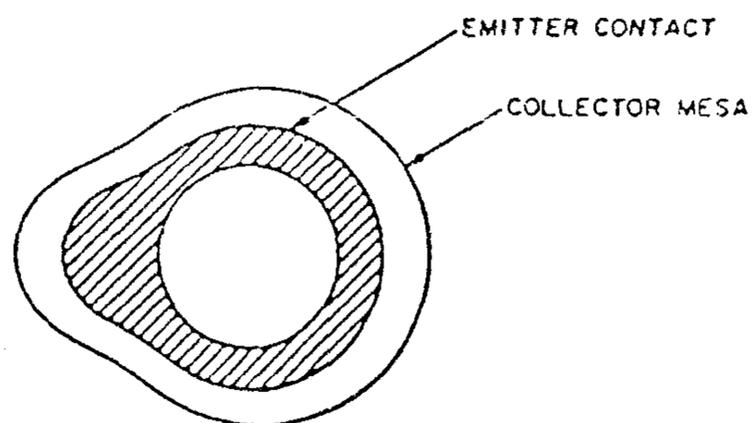
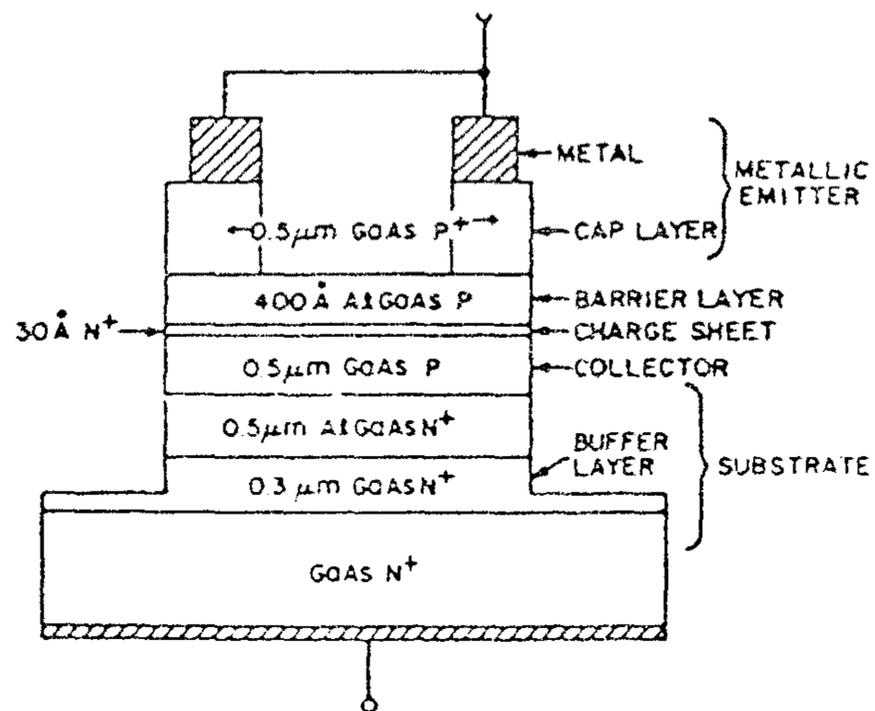


그림 2. DOES 소자 구조

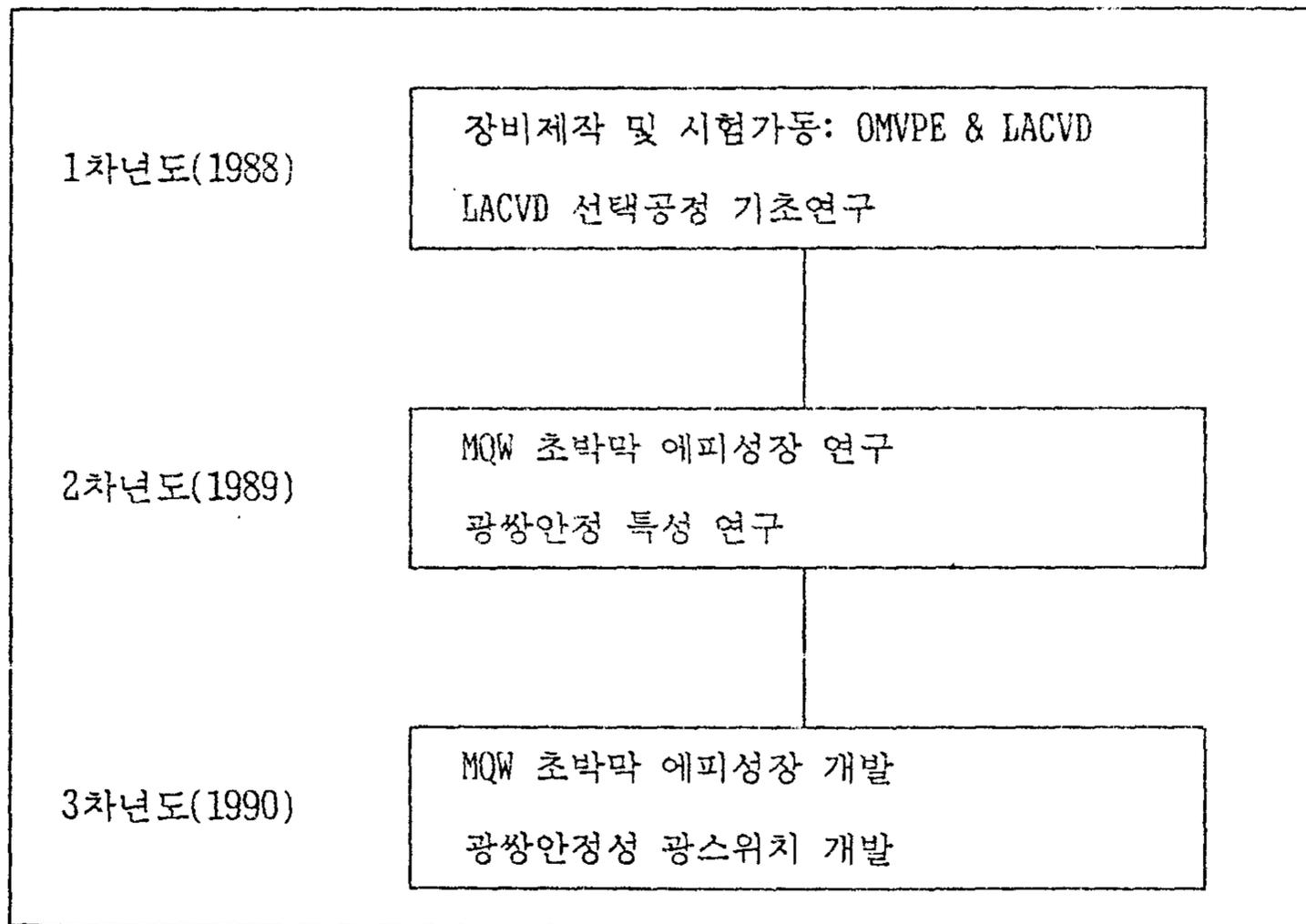
본 연구에서는 이들 소자제작에 필요한 AlGaAs/GaAs계 초박막 MOVPE 결정성장법 연구 및 부가적 연구로서 LACVD 성장법에 의한 박막증착연구를 계속하여 MQW 구조의 epitaxy 기술을 습득하고 그 반응 현상을 연구하며, 이를 토대로하여 광 switch 소자를 개발하고 그 광특성을 연구함을 주축으로 삼고, 제반 공정기술의 확보와 관련소자의 개발을 중장기 목표로 설정하였다.

III-V족 화합물 반도체를 이용한 광원용 레이저 다이오드(LD)소자와 수광용 포토다이오드(PD)소자의 제작 및 FET(Field Effect Transistor), LD/PD의 구조의 다양화, 광변조소자, MQW(Multiple Quantum Well) 구조 연구 및 초격자 소자, 화합물 반도체 재료의 다양화, 광도파 구조, 광신호처리 소자 등의 개발과 광논리회로 및 종합적인 OEIC개발 과제로 확대한다.

제 2 장 연구의 내용, 범위 및 방법

광소자제작을 위한 Hetero-epitaxy 기술로서 MOVPE 연구, LACVD 공정 연구, 구조분석과 성능분석 및 평가 등이 과제의 줄거리이며, 1차년도 목표는 아래의 도표에서 보듯이 장비의 제작과 시험가동 그리고 관련된 기초실험들이었다.

단계별 연구개발 추진체계



대량의 정보를 고속으로 처리하여야 할 미래의 정보화 시대를 대비한 전자분야의 연구개발 과제로서, 광전 집적회로 (OEIC) 에 대한 연구개발이 최근 해외 선진국에서 앞을 다투어 추진되고 있다.

이러한 OEIC 개발을 위한 III-V 족 반도체 초박막 연구가 장기간 축적되면서 최근 새로운 주목을 받기 시작한 분야가 있으니, 이는 바로 Multiple-Quantum-Well (MQW) 즉 고층 (혹은 다층) 양자정이라는 초박막 결정 구조이다. 현재 알려진 MQW 의 특성으로서 지적할 것은 exciton 직경이 280Å 가량인데, 이러한 Exciton 들이 100Å 미만의 low-gap 층 (GaAs) 에 변형되어 갇히게 된다. 고로 e-h 쌍의 결합에너지가 2-3배로 증가하여 상온에서도 안정된 exciton의 공진 흡수변 스펙트럼이 얻어진다.

이 때문에 상온에서 광학적 비선형성이 강하여, 입사광의 intensity-dependent 흡수성과굴절을 변화가 bulk 반도체와는 비교가 안될 정도로 강렬하게 발생된다. 한편, MQW 층에 수직방향의 이온화 전계의 크기는 e-h 쌍이 QW 층에 갇혀 있는 때문에 수십배로 증가하여 흡수 스펙트럼에 QCSE 효과에 의한 적화현상이 나타난다.

이러한 두가지의 기본적 특성, 즉 MQW 의 강력한 비선형성과 QCSE 효과를 이용하여 광학적 스위치를 제작하여 광논리 (optical logic) gate 소자를 개발하고, 광변조소자, 광 level shifter 등의 개발도 가능하게 된다.

한편 MQW 구조들은 대부분 MBE 로 제작되고 있으나 장차의 산업적인 양산 기술을 감안하면 OMVPE (Organometallic Vapor Phase Epitaxy) 로 제작될 필요가 있다. 저렴한 생산원가, 높은 throughput 등이 그 이유가 되겠는데, OMVPE 기술이 아직 미완의 단계이므로 결코 용이한 일은 아니다.

1978년 DuPuis 와 Dapkus 등이 OMVPE 에 의한 QW 성장을 개척하고, 1979년에는 GaAs (120Å) - Al_xGa_{1-x}As (120Å) MQW 구조의 cw 상온 레이저 다이오드를 만듦으로서, OMVPE 가 MBE 에 필적할 수 있는 가능성이 확인되었다.

또한 OMVPE equipment 에 필요한 초기준비는 다음과 같이 행하였다. 우선 III-V족 화합물반도체 결정성장을 위해 AsH₃ line, TMG line, TMA line을 사용하고 n형-doping을 위해 SiH₄ line, p형 doping을 위해 DEZ line을 설치했고, dummy H₂ line 에 설치되어있다. 그리고 다음에 InP 계의 연구를 위해 설계상의 flexibility 를 두어, 추가로 TMI, Phosphine 등을 추가로 설치할 수 있도록 각 line 을 따로 설계해서 설치해 두었다. 특히 high vacuum load-lock chamber 를 채용하여 고진공을 유지하도록 설계했다.

Laser는 종래 반도체 공정의 보조장비로서 Aligning, Circuit Trimming, Mask Repairing, Memory Programming, 계측 등에 사용되어 왔다. 그러나 반도체 공정에 관한 최근의 해외연구서 엿볼 수 있는 동향중의 하나는 Laser 를 이용한 반도체 공정연구이다.

이러한 최근의 동향에 편승하여 미국에서는 조그만 회사들까지 생기는데 예를 들면 XMR회사, LaserPath 회사, Inova Microelectronics회사 등이다. 물론 주요 대학과 연구소에서는 끊임없는 연구개발에 박차를 가하고 있다.

Laser 의 광자에너지를 반응물질을 분해하여 기판위에 박막을 형성하는 LCVD 는 몇가지 장점을 가지고 있다. 즉, 열 CVD 에 비하여 저온에서 박막 형성이 가능하고, 기존박막 또는 반응용기에서 오는 오염물질을 염려할 필요가 없으며, Laser 의 광자에너지 범위가 매우 좁으므로 선택적인 반응이 가능한 것 등이다.

초기에는 GaAs 기판위에 GaAs 박막 제조기술을 연구하기 위하여 보다 새로운 기술정보를 다양한 채널을 통하여 수집, 분석하는 한편 반응용기와 진공장치등 실험장치를 설계 제작하고, 시료를 확보하여 laser의 파장과 에너지에 따라 어떻게 분해되는가를 연구한다.

반응기체 사용시 안전문제를 고려하여서, MOVPE 공정에서 As source 로 사용되는 AsH₃(arsine) 이외의 적절한 As source로 사용될 수 있는 화합물을 찾아 UV 나 Visible laser광에 의한 photolysis를 연구함으로써 GaAs 박막제조 가능성을 연구하기도 한다. 각 시료에 관한 photolysis 실험자료를 바탕으로 시료의 혼합비율, 시료의 압력, 반응용기의 온도 등을 변화시키면서 박막생성을 연구하고, 각 실험조건에 따라 생성되는 GaAs 박막의 성질을 연구한다.

제 3 장 OMVPE를 이용한 Quantum Well 성장기술

제 1 절 개 요

OEIC 제작을 위한 여러 제조 공정중 가장 중요한 기술은 다단계 결정성장이 가능한 epitaxy 기술이다. 이 기술에는 LPE(Liquid Phase Epitaxy)방식, VPE(Vapor Phase Epitaxy)방식, MBE(Molecular Beam Epitaxy)방식 및 MOVPE(Metal-organic Vapor Phase Epitaxy) 방식 등이 있다. 이들 중 MOVPE 방식은 에피층의 특성을 밸브와 유량 제어기 등의 조절로 제어 할 수 있고, 반응기 내의 유속이 크므로 급준한 조성변화 및 불순물 doping 을 할 수 있어 수십 Å 의 초격자 박막구조 및 MQW(Multi-Quantum Well) 제작이 가능하다. 그래서 재현성이 양호하고, 성장속도가 단지 3족 원소의 mole에 비례하므로, 박막두께, doping 농도, 이등도가 2% 이내로 조절 가능하다.

한편 Rockwell사의 Manasevit에 의해 MOVPE를 이용한 GaAs 결정성장을 연구한 이래로 [M1], 원료 정제기술, 반응기 및 manifold설계 기술의 발달로[M2] 초격자 소자 응용에 활발히 이용되고 있다. 반도체 소자의 제조기술에서는 MOVPE의 특징인 성장의 균일성을 살려서 Hall소자의 제조, FET의 제조등에 사용되어 왔으나, 최근에는 LD (Laser Diode), LED(Light Emitting Diode), 태양전지, QW laser, optical switch등 광전자 분야에 광범위하게 응용되고 있다.[M3, M4]

본 연구에서는 MOVPE법에 의한 AlGaAs/GaAs QW구조 및 초박막 에피 성장 연구를 위한 장치, 에피 결정성장 실험 및 QW 특성 분석 순으로 기술한다.

제 2 절 QW 성장용 MOVPE 장치

그림M1은 AlGaAs/GaAs 초박막 결정성장을 위한 MOVPE 장치의 개략도를 나타내었다. 본 실험을 위한 MOVPE 시스템은 원료 물질 공급부, 가스 혼합부, 반응관 및 배기부 등 4부분으로 크게 나눌 수 있다.[M5]

반응 원료 및 가스는 AsH₃/SiH₄ 의 수소화합물의 gas 공급 line 과 TMG(Trimethylgallium : (CH₃)₃Ga), TMA(Trimethylaluminium : (CH₃)₃Al), DEZ(Diethylzinc : (C₂H₅)₂Zn) 등의 유기금속 bubbler 및 항온조로 구성되어 있다. 이때 수송개스는 정제기를 통과한 수소 및 질소를 사용하며, 수소는 Palladium 정제 방식을 사용했다.[M6]

유기금속 화합물은 상온에서 대부분 액체 상태이며, 수소를 이용한 bubbling으로 반응원료를 공급한다. 가스 혼합부는 유기금속 화합물과 수소 화합물의 원료가스를 가장 적합한 비율로 혼합하여, 반응관으로 공급하여 성장될 AlGaAs/GaAs 초박막의 조성을 정확히 조절한다. 특히 계면의 급준성(interface abruptness)을 높이고 memory 효과를 최소화하기 위해 고품질의 manifold 사용이 요구되며, 원료 gas 의 유량변화가 필요한 정밀 공정에서는 bypass manifold 에 의한 gas의 유량 안정화가 주요한 공정 기술이다.

그림M2는 재현성을 향상시키기 위해 computer 제어 system 의 구성도를 나타내었고, 그림M3는 dead space의 감소로 급준한 경계면을 이루기 위해, 유기 금속 화합물과 수소 화합물의 혼합을 제어하는 자동 밸브 system인 manifold system을 나타내었다.

반응부는 반응관과 가열 장치로 분류한다. 열분해된 gas는 기판 표면에서 반응하여 가장 안정된 격자위치에서 성장한다.

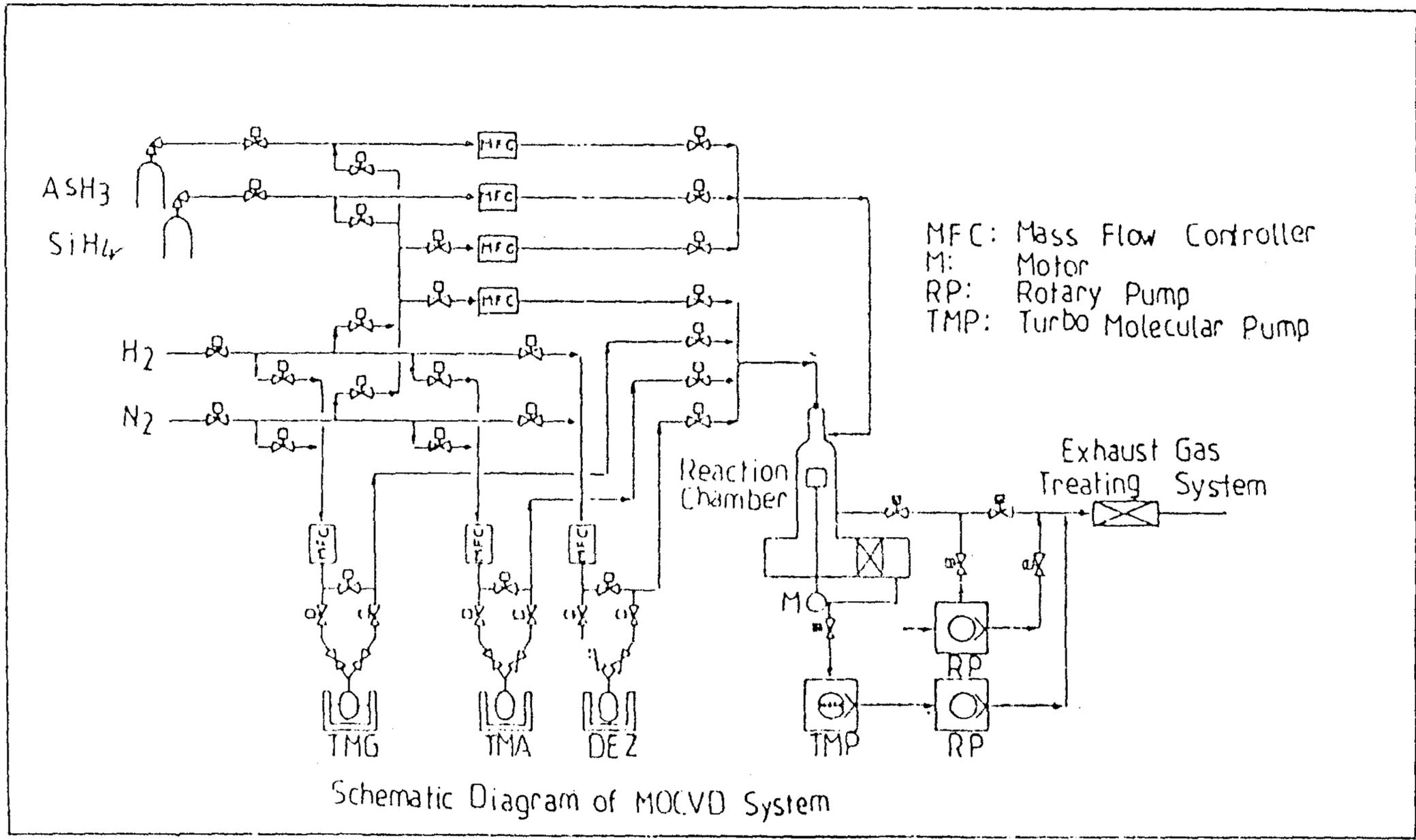


그림 M1. QW성장을 위한 MOVPE 장치 개략도

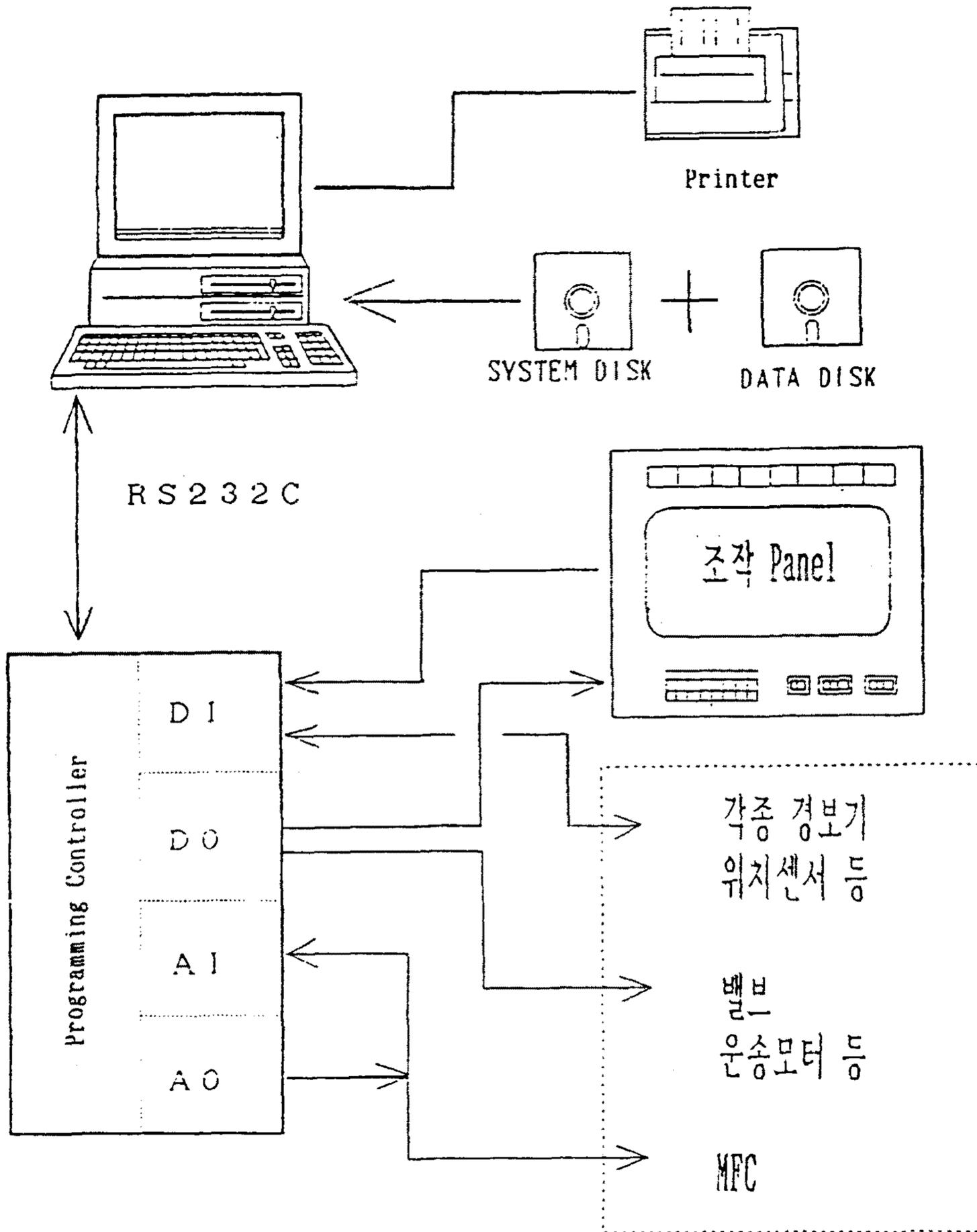


그림 M2. Computer 제어 시스템의 구성도

가열방식은 SiC 로 coating 된 graphite susceptor를 이용한 고주파 유도 가열방식이며, 반응관은 석영유리로 제작되었다.

Vertical reactor 는 기판에 수직으로 원료 gas 가 균일하게 도달하도록 설계되었고,

기판 holder는 회전시켜 성장 중의 균일성을 향상되도록 설계되었다. 그림M4는 reactor 및 주변 장치에 대해 나타내었고, 그림M5는 웨이퍼의 자동 전송을 위한 자동 system을 나타내었다.

배기부는 반응부의 압력을 일정하게 유지하여, 원하지 않는 반응이 일어나지 않도록 유의하여 설계하였고, 유독 gas scrubber 시스템, As등의 제거 목적으로 특수 particle filter 등을 사용하여 독극물에 대한 대책을 충분히 고려하였다.

그림M6은 gas line과 반응관을 진공으로 뽑기위한 rotary pump와 특수 particle filter 등을 나타내었으며, 그림M7는 scrubber 시스템을 나타내었다.

Safety 시스템은 <아래> 열거한 사항에 대해 만족하지 못할때 lamp가 켜지면서 alarm이 울린다. 결정성장 과정 중이라도 감지기에 문제가 발생하면, 즉시 작동이 중단되고, RF generator 가 꺼지며, 유독기체의 유입 밸브가 잠겨지고, 질소 purge된다.

<아 래>

- 1) 전원 이상
- 2) 지진
- 3) 장치공기 이상 (1.2 Kg/cm²)
- 4) RP-2 이상
- 5) 수소 개스 누설 (900 ppm)
- 6) 수소화합물 누설 (11 ppb/AsH₃)
- 7) 반응기 압력이 높음 (790 Torr)
- 8) AsH₃ 압력이 높음 (2.0 Kg/cm²)

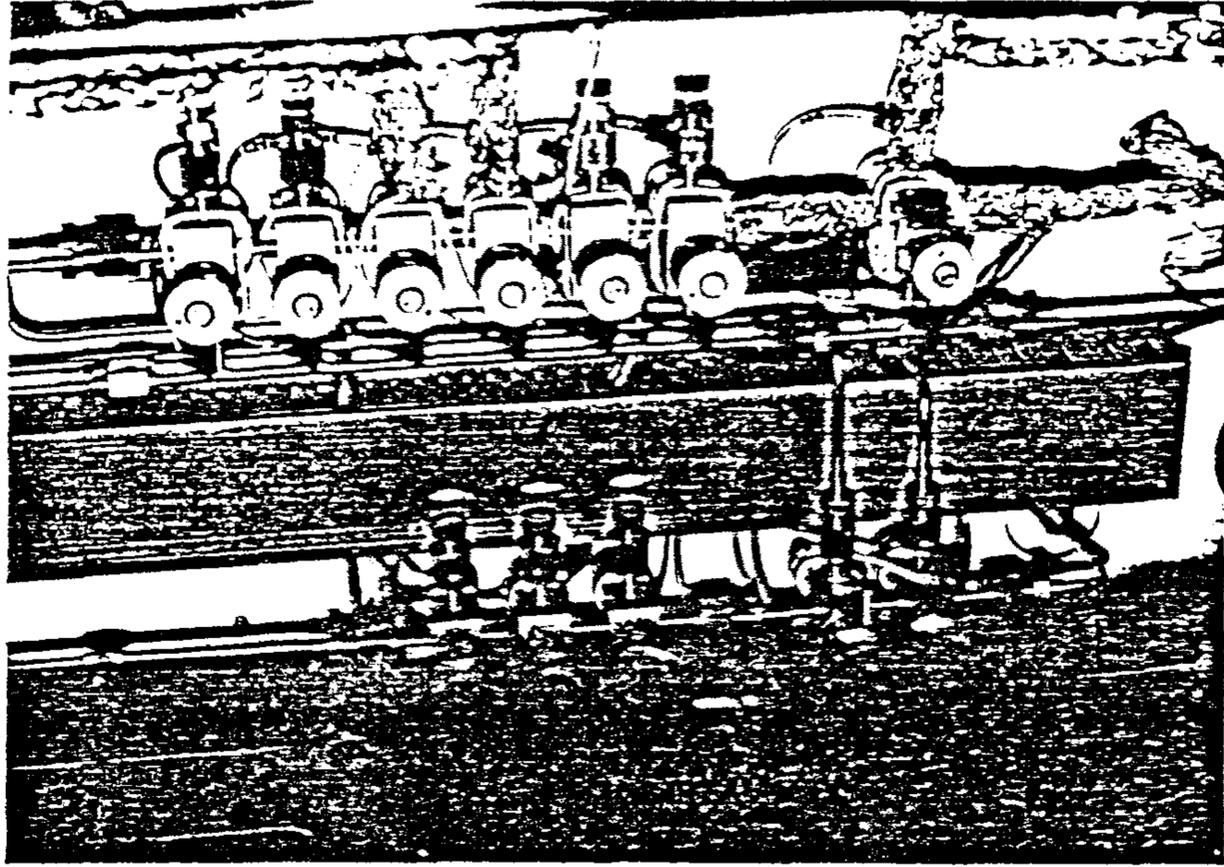


그림 M3. Manifold 시스템 사진

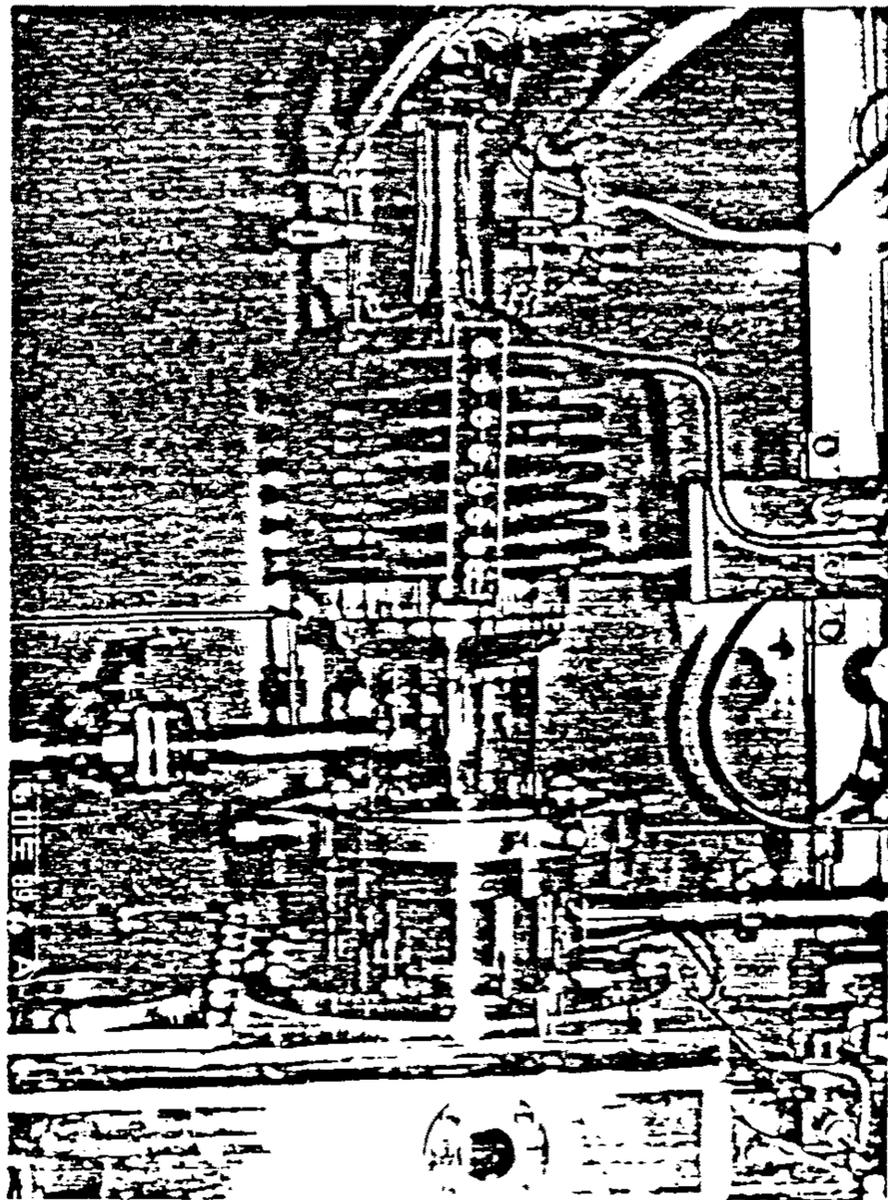


그림 M4. Reactor 및 주변 장치 사진

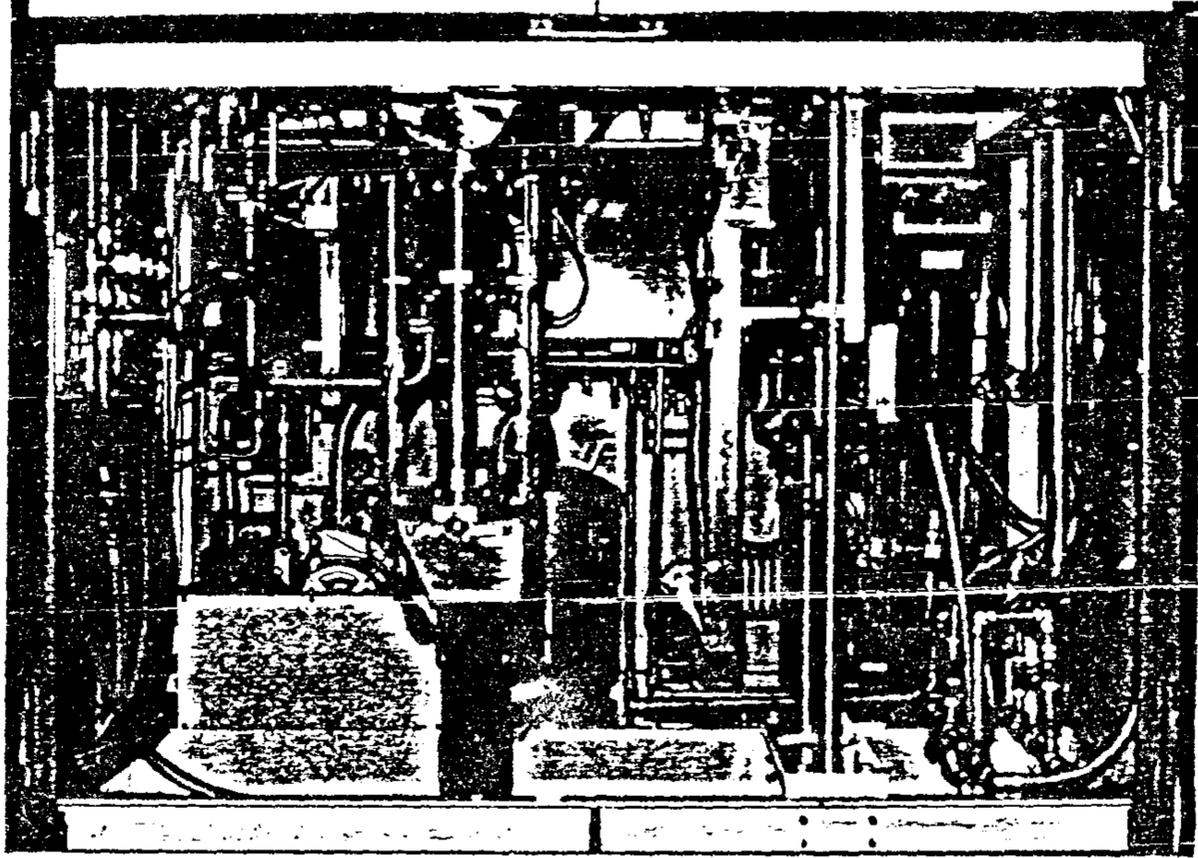


그림 M5. 웨이퍼의 자동 전송을 위한 자동 시스템 사진

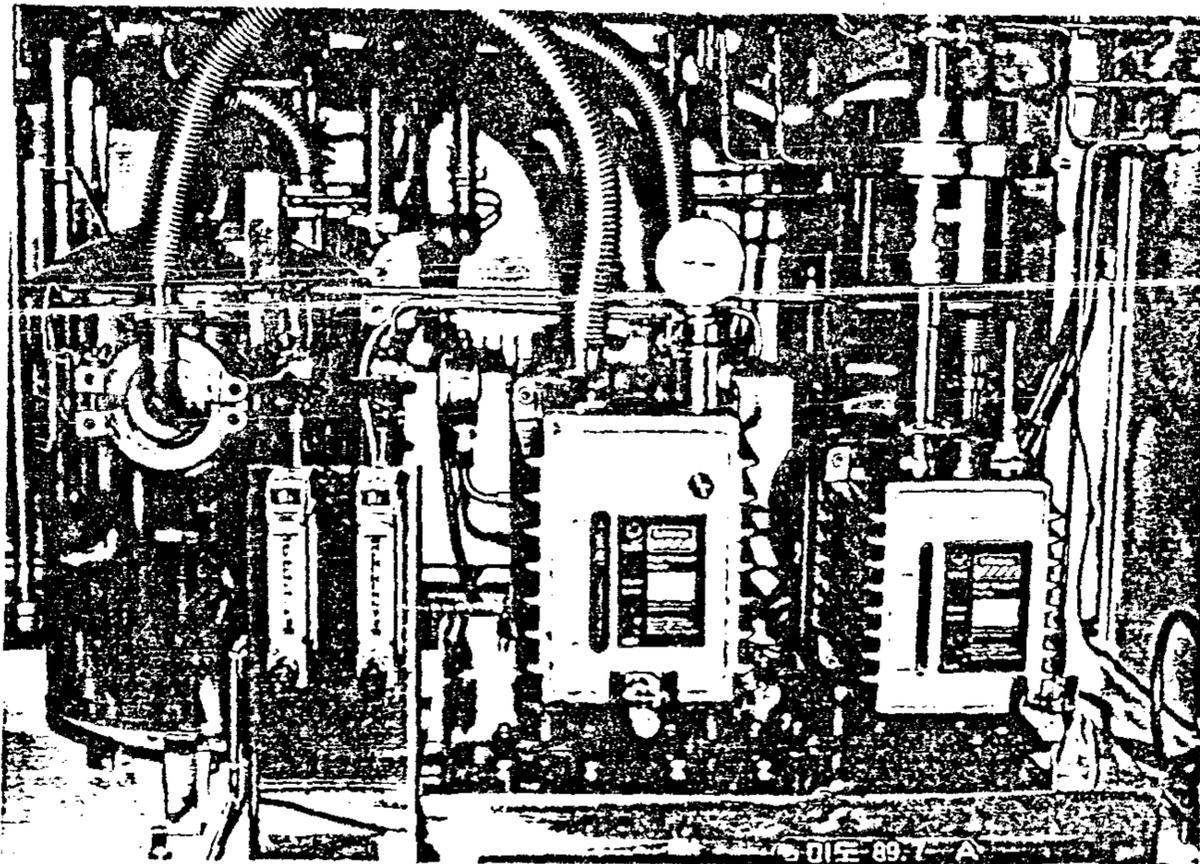


그림 M6. Gas line과 반응관을 진공으로 뽑기 위한 rotary pump와 특수 particle filter 사진

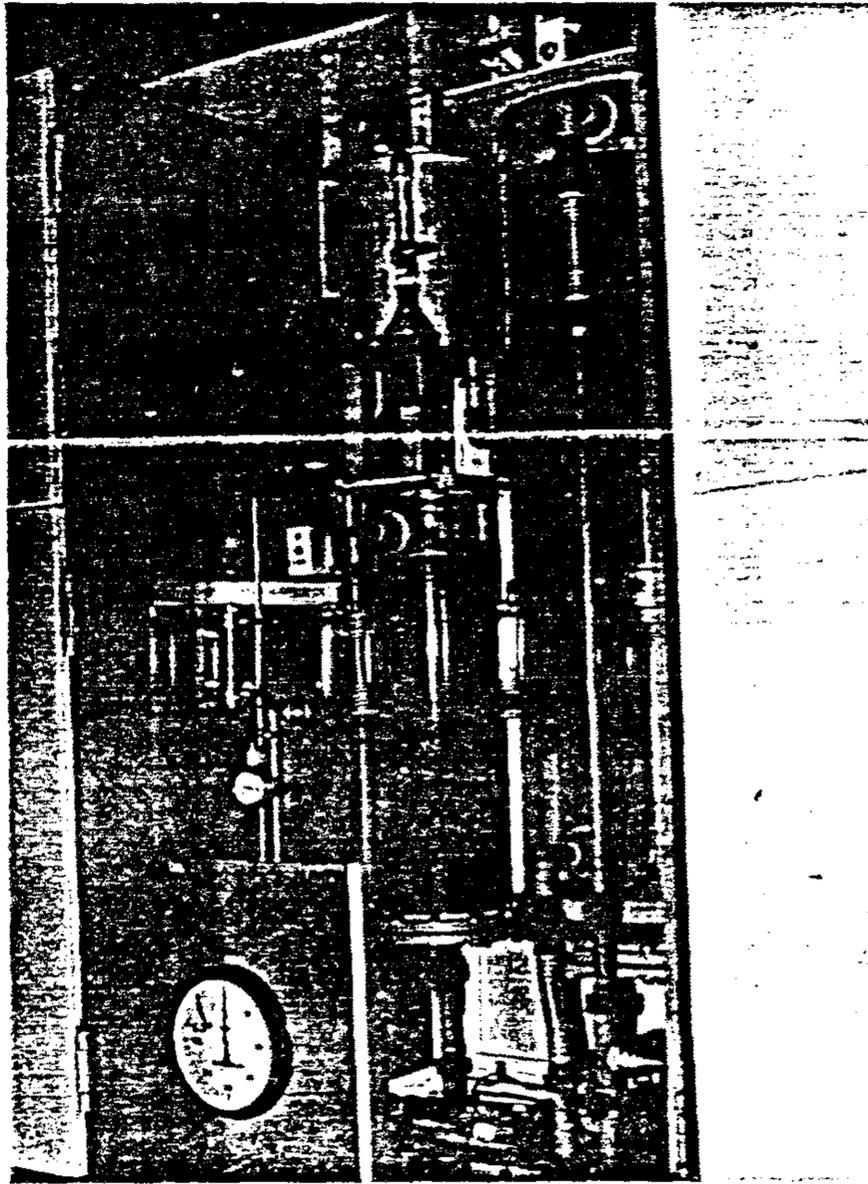


그림 M7. Scrubber 시스템 사진

- 9) SiH₄ 압력이 높음
- 10) Scrubber 압력이 높음 (500 mmHg)
- 11) Susceptor 온도가 높음 (1100 °C)
- 12) Cooling Water 이상 (10 l/min)
- 13) 수소 정제기 이상
- 14) Regenerate 압력 높음 (0.2Kg/cm²)
- 15) PC battery 이상

제 3 절 AlGaAs/GaAs 에피 결정성장 원리

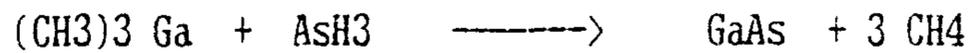
결정 성장에 영향을 주는 요소는 열역학적 힘과 흡착성, 표면에서의 반응, 결정 방향 등의 표면 운동학이 있다.[M7]

성장온도에 대한 성장율을 세 온도 영역으로 나눌수 있다. 600-800 °C 온도 영역에서는 GaAs 성장을 위해 TMG 의 확산에 의해 성장율이 제한된다. 그래서 성장율은 온도에는 낮은 의존성을 가지고, arsine 압력에는 무관하다. 이 영역에서의 반응단계는 자세히 알려지지 않았지만, 흡착성보다 느린 확산은 TMG 흡착에 장벽 및 sticking 계수가 고려되어 해석되고 있다.

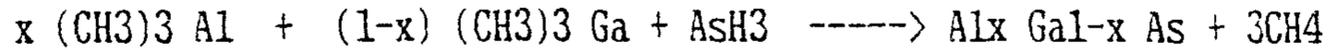
580 °C 이하인 영역에서는 성장율이 TMG와 arsine 에 관계되며, (111)Ga 이 (111)As 면보다 성장율이 커기 때문에 arsine의 흡착이 많다. 이는 arsine이 다중 분해되기 때문이다.

850 °C 이상 고온 영역에서 성장율은 TMG 의 부분압에 비례하고, arsine 압력에는 무관하지만 이는 결정 방향에 따라 다르다. 이는 Ga 원자가 (Ga 혹은 GaCH₃) 탈착되기 때문이다. 중간 온도영역에서 AlGaAs 의 성장율은 GaAs와같이 3족의 유량합에 비례하고, 조성비는 TMA 의 기체농도 대 TMA 와 TMG 의 기체농도합에 비례한다.

한편 열 분해에 의한 GaAs 생성 반응식은



이고, AlGaAs 반응식은 다음과 같다.



제 4 절 AlGaAs/GaAs QW 성장 실험

불순물을 주입하지 않은 진성 결정을 단층 혹은 다층으로 성장한다.

1. AlGaAs/GaAs QW 구조 성장 순서

- 1) 웨이퍼를 초음파 세척기를 이용 TCE, acetone, methanal 순으로 각각 5분간 degreasing 한다. 이때 Pyrex 비이커를 사용한다.
- 2) D.I.Water 로 세척한 후, 웨이퍼를 4 H₂SO₄ : 1 H₂O₂ : 1 H₂O 용액으로 30초 동안 etching 한다. 이때 teflon 비이커를 사용하며, 용액온도는 40 °C 이다.
- 3) 5-6 회 D.I.Water 를 rinse한 후 고순도 질소로 건조시킨다.
- 4) 웨이퍼를 카세트에 적재한다.
- 5) 질소로 purge한후, 5분 동안 고순도 수소로 purge한다.
- 6) 1000 °C 에서 susceptor baking을 30분 동안 한다.
- 7) 반응기를 대기압으로 만든 후 웨이퍼를 susceptor에 적재한다.
- 8) 사용될 MO source 와 수소화합물을 vent line 으로 흘린다.
- 9) Program 를 SYSMAX 으로 전송한다. (RUN) 그림M8은 작성된 program의 한 예를 나타낸다
- 10) Susceptor 온도 전원을 작동시킨다. 온도가 400 °C 도달시 arsine 을 반응기 속으로 흘려 GaAs 기판의 분해를 막는다.

```

STEP No.001
III (Ga ) A1 In1 In2 P.D <VD'MY> III D'MY2 III C'RY
BUB. 46.4 .1 .0001 .0001 .1 . . .
DIL. .156 .001 .0001 .0001 .001 .2 .0001 3.
V P1 P2 (As ) N.D VD'MY VC'RY
F.R. .0001 .0001 .2 .1 .0001 2.38
ITEM TIME M/S HOLD
DATA 1.0 S ON

```

```

STEP No.002
III (Ga ) A1 In1 In2 P.D <VD'MY> III D'MY2 III C'RY
BUB. 46.4 .1 .0001 .0001 .1 . . .
DIL. .156 .001 .0001 .0001 .001 .2 .0001 3.
V P1 P2 <(As )> N.D VD'MY VC'RY
F.R. .0001 .0001 .2 .1 .0001 2.38
ITEM TIME M/S HOLD
DATA 1.0 S ON

```

```

STEP No.003
III <(Ga )> A1 In1 In2 P.D III D'MY1 III D'MY2 III C'RY
BUB. 46.4 .1 .0001 .0001 .1 . . .
DIL. .156 .001 .0001 .0001 .001 .2 .0001 3.
V P1 P2 <(As )> N.D VD'MY VC'RY
F.R. .0001 .0001 .417 .1 .0001 2.38
ITEM TIME M/S HOLD
DATA 60.0 M OFF

```

```

STEP No.004
III (Ga ) A1 In1 In2 P.D <VD'MY> III D'MY2 III C'RY
BUB. 46.4 .1 .0001 .0001 .1 . . .
DIL. .156 .001 .0001 .0001 .001 .2 .0001 3.
V P1 P2 <(As )> N.D VD'MY VC'RY
F.R. .0001 .0001 .2 .1 .0001 2.38
ITEM TIME M/S HOLD
DATA 1.0 S ON

```

```

STEP No.005
III Ga A1 In1 In2 P.D <VD'MY> III D'MY2 III C'RY
BUB. 46.4 .1 .0001 .0001 .1 . . .
DIL. .156 .001 .0001 .0001 .001 .2 .0001 3.
V P1 P2 (As ) N.D VD'MY VC'RY
F.R. .0001 .0001 .2 .1 .0001 2.38
ITEM TIME M/S HOLD
DATA 1.0 S OFF

```

그림 M8. 작성된 program의 한 예

- 11) 성장온도에서 (700 °C 이상) 수소와 arsine 분위기에서 5분 동안 기관 산화물제거 공정을 한다. 컴퓨터 프로그램으로 밸브를 조작하여 결정을 성장한다.
- 12) 성장공정이 끝난 후 susceptor 온도 전원을 off 시키고, MO 원과 수소화합물을 잠근다. arsine 의 흐름은 기관 온도가 400 °C 될때 까지 있어야 한다.
- 13) 반응기를 대기압으로 한 후 카세트에 wafer를 적재한 후 장치에서 꺼낸다.

그림M9 는 MOVPE 장치의 가동 직후의 컴퓨터 화면이며, 그림M10는 온도에 따른 유기금속들의 증기압 곡선이다.

```

<< noname >>
☆☆ MAIN MENU ☆☆
  RUN
  DATA READ
  DATA WRITE
  DATA EDIT
  DATA PRINT
  RECORD OF SOURCE·MFC
  DATA DISK INITIALIZE
  QUIT
  RUN READ WRITE EDIT PRINT RECORD DISK QUIT
  
```

그림 M9. MOVPE 장치의 가동 직후의 computer 화면

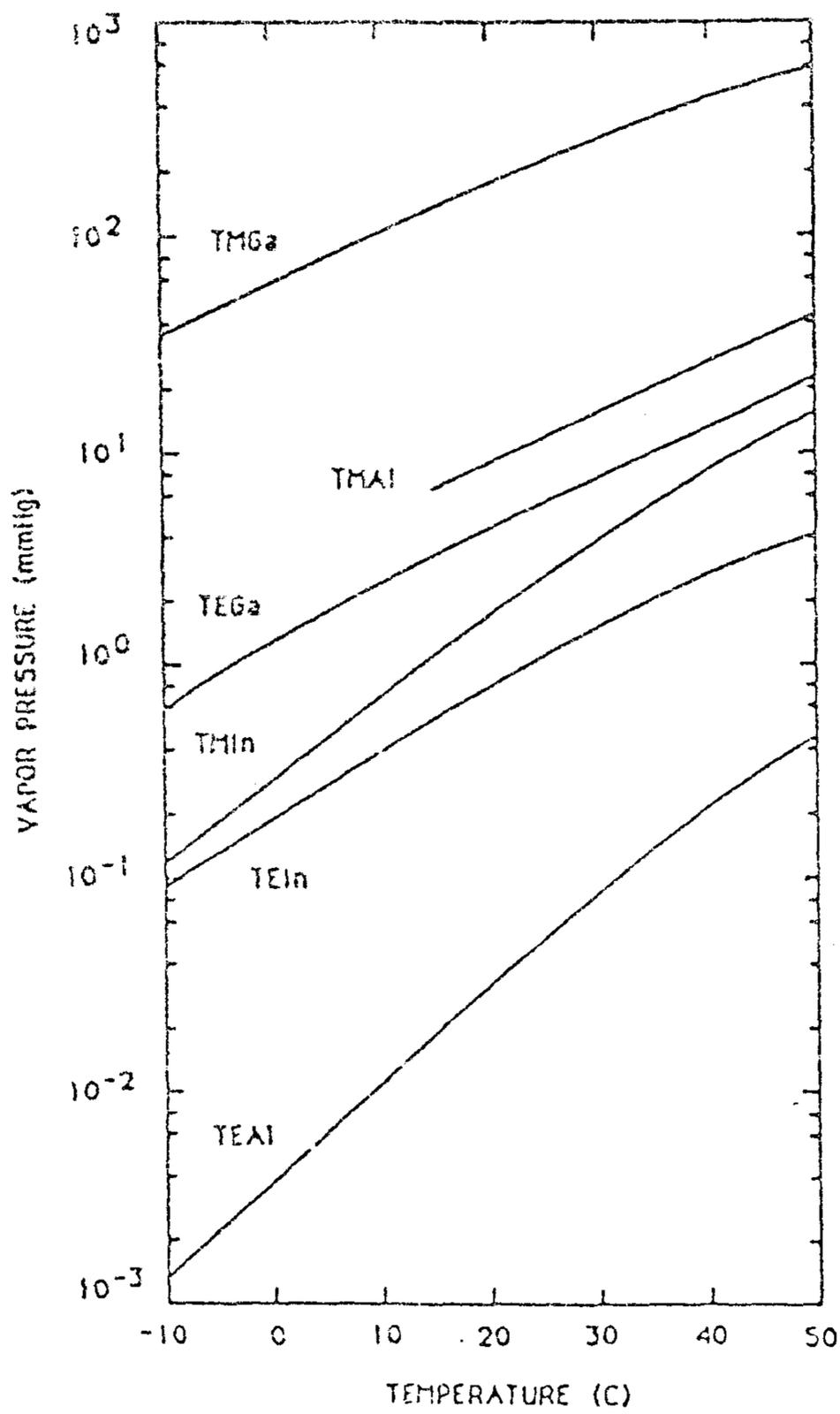


그림 M10. 온도에 따른 유기 금속들의 증기압 곡선

2. AlGaAs/GaAs QW 에피 성장 조건

본 실험에서 기판은 실리콘 도핑된 (100) GaAs를 사용했다. 반응기의 압력은 기생 반응을 없애기 위해 76 Torr로 하였으며, 성장온도는 750 °C이다. 반응기 내의 총 유량은 6 SLM이며, TMG와 TMA 의 bubbler 온도는 -10 °C와 20 °C 이며, 이때 증기압은 39.3 Torr, 8.37 Torr이다. 한편, 유기금속 bubbler에서 수소 유량에 따른 유기금속의 유량은 다음식으로 표현된다.

$$MO \text{ 유량} = (MO \text{ 의 증기압} \times \text{bubbling 수소유량}) / \text{bubbler 의 압력}$$

표 M1은 QW의 성장 조건을 나타낸다.

표M1 MQW 성장조건

변 수	조 건
성 장 온 도	750 °C
성 장 압 력	76 Torr
TMA 온도(부분압)	20 °C(8.37Torr)
TMA 압력	760 Torr
TMG 온도(부분압)	-10 °C(39.3Torr)
TMG 압력	760 Torr
V/III 비	100

제 5 절 성장된 AlGaAs/GaAs 구조의 특성 측정

1. 성장조건에 따른 AlGaAs 및 GaAs 의 표면 morphology

에피 결정 성장에 있어서 표면 morphology 는 소자제작의 중요한 변수가 되며 충분한 고찰을 필요로 하며, 또 에피 결정 성장이 별 문제없이 잘 되었는가 하는 가장 기본적인 요소가 된다.

일반적으로 표면 morphology 는 Normalsky 현미경이나 SEM 으로 관찰하며, 그림M11 은 n-type GaAs 에 V/III비율이 50 으로 성장된 AlGaAs/GaAs 의 Normlasky 현미경 사진으로 여러곳에 oval이 생겨있음을 알 수 있는데 그림M12 처럼 V/III 비율이 14 정도로 작은 경우에는 oval 은 거의 발견되지 않고 그대신 microscopic한 구조가 있음을 관찰하였다.

한편 반절연성 기판위에 V/III 비율을 100 정도로 하여 성장된 GaAs 층의 경우 그림 M13 처럼 금속성의 defect 만 발견되었을 뿐 결정의 구조적인 defect는 발견 되지 않았으며 morphology 에 영향을 주는 요소로 성장조건 중 성장온도, V/III 비율, 기판의 면방향, gas 의 flow rate 등을 들 수 있고, 에피성장 준비조건으로 기판의 cleaning 및 etching 조건 등이 앞으로 고려되어야 할 것이다.

2. GaAs 및 AlGaAs 의 성장속도

MOVPE 에 의한 AlGaAs/GaAs 에피성장 속도는 mass transport limited 영역(600-850 °C) 에서 성장온도 및 V족의 공급량에는 거의 무관하고 III족의 TMG 의 공급량에만 관계한다고 알려져 왔다. [M 8]

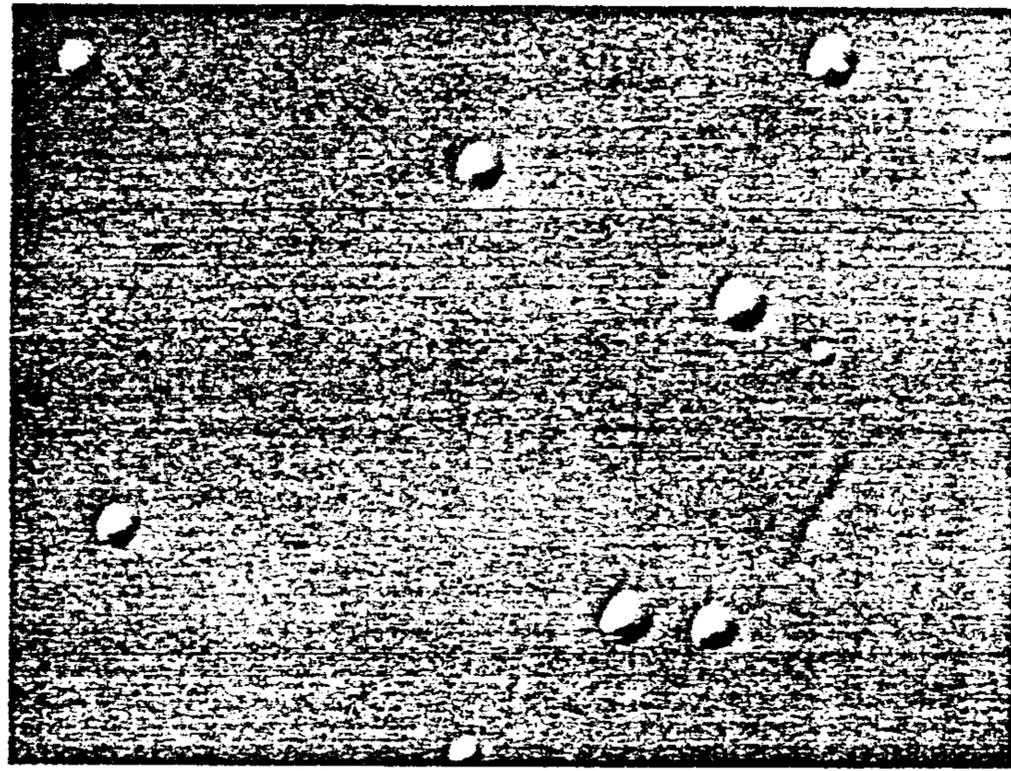


그림 M11. V/III 비율이 50으로 성장한 AlGaAs/GaAs
epi 층의 표면 morphology (x 200)

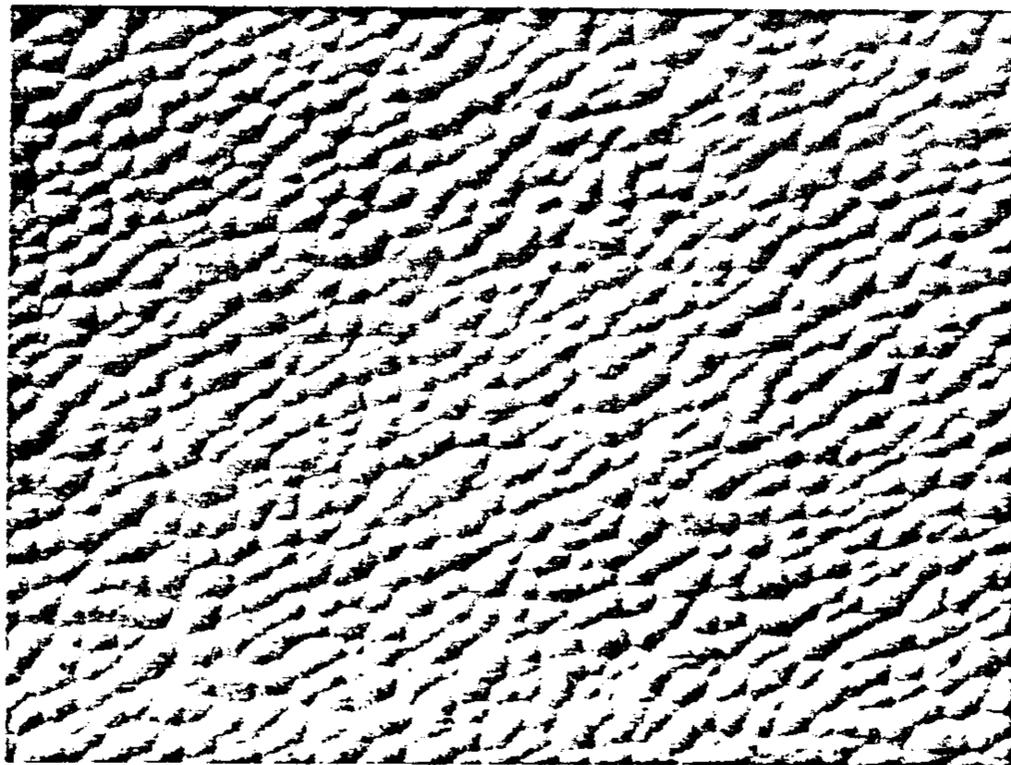


그림 M12. V/III 비율이 14인 성 GaAs epi 층의
표면 morphology (x 1000)

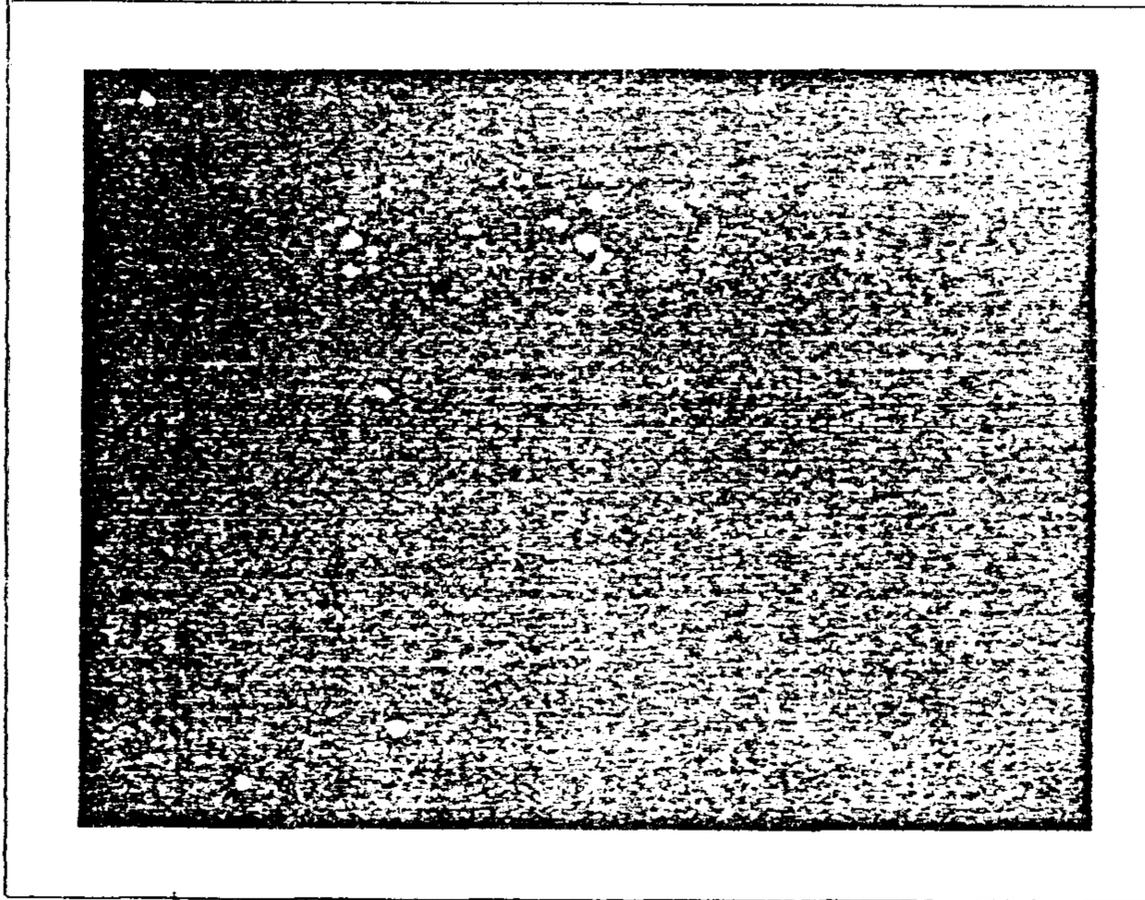


그림 M13. V/III 비율을 100으로 semi-insulating
기판 위에 성장된 GaAs 층의 표면 morphology (x 400)

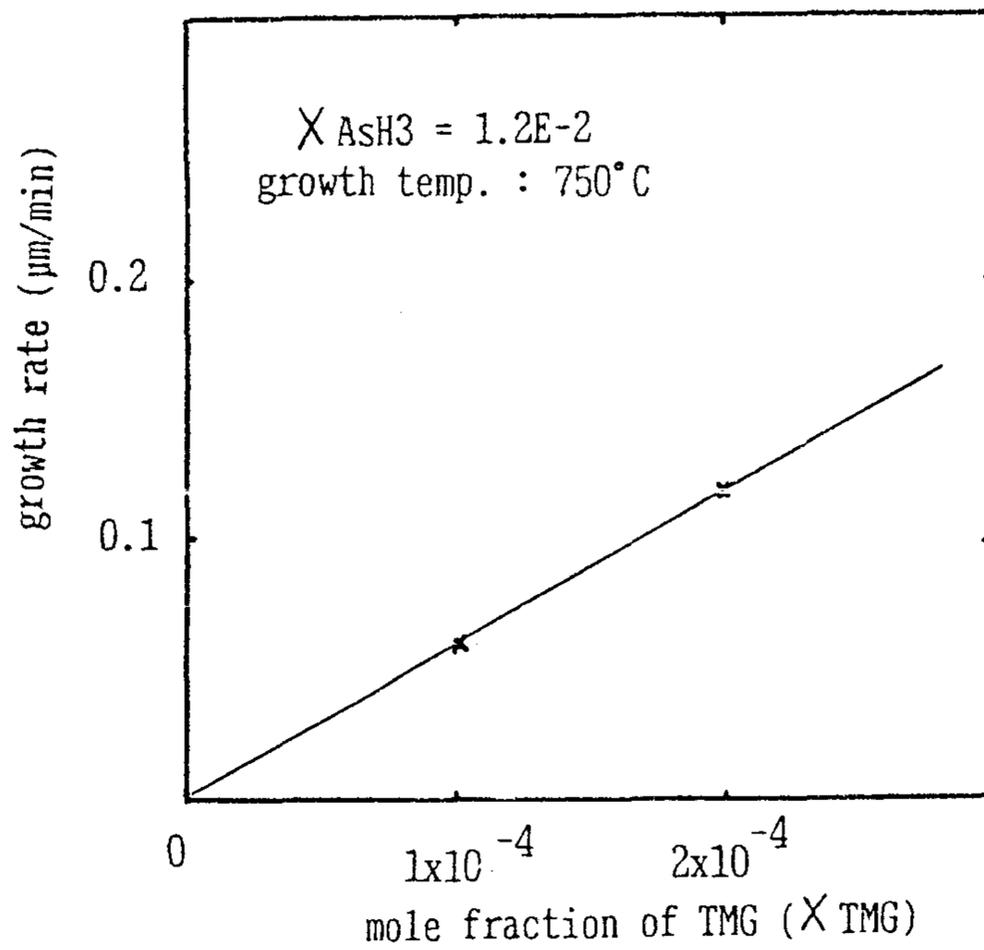


그림 M14. TMG의 몰 분율 변화에 따른 GaAs 층의 성장 속도 변화

그림M14는 TMG 의 양을 변화시킴에 따라 AlGaAs/GaAs 층의 에피성장 속도가 어떻게 변화하는가를 나타낸 것이다. TMG 의 몰 분율 $X_{\text{TMG}} = 2 \times 10^{-4}$ 인 경우 $0.12 \mu\text{m}/\text{min}$ 의 성장속도를 나타내는데 $X_{\text{TMG}} = 1 \times 10^{-4}$ 으로 감소시킬 경우 성장속도는 1/2 로 감소하였으며 QW 성장시에는 $X_{\text{TMG}} = 0.5 \times 10^{-4}$ 정도로 줄인 조성을 Well층 성장에 사용하였다. 성장층의 두께는 SEM 으로 관찰하였는데, GaAs 층과 AlGaAs/GaAs 층을 차례로 성장한후, H2O2 를 PH 7.5 로 하여 GaAs 를 selective etching 하였으며 charging 현상을 막기 위하여 Au 로 coating 하였다.

그림M15 와 그림M16 은 TMG 와 TMA 의 몰 분율비 $[X_{\text{TMA}}]/([X_{\text{TMG}} + X_{\text{TMA}}])$ 를 각각 0.167 과 0.074 로 일정하게 한 경우 $[X_{\text{TMG}}] + [X_{\text{TMA}}]$ 의 변화에 따른 AlGaAs 층의 성장속도를 나타낸 것이다. $[X_{\text{TMA}}]/([X_{\text{TMG}}] + [X_{\text{TMA}}])$ 가 0.167이고 $[X_{\text{TMG}}] + [X_{\text{TMA}}]$ 가 2.4×10^{-4} 인 경우 성장속도는 $0.175 \mu\text{m}/\text{min}$ 1.2×10^{-4} 인 경우 $0.088 \mu\text{m}/\text{min}$ 이었으며 $[X_{\text{TMA}}]/([X_{\text{TMG}}] + [X_{\text{TMA}}])$ 가 0.067 이고 $[X_{\text{TMG}}] + [X_{\text{TMA}}]$ 가 2.16×10^{-4} 인 경우의 성장속도는 $0.14 \mu\text{m}$, 1.08×10^{-4} 인 경우는 $0.07 \mu\text{m}/\text{min}$ 이었다.

위의 TMG 의 증가에 따른 성장속도 변화율로 부터 TMG 에 대한 TMA 의 분포계수 (distribution coefficient)를 계산한 결과, $K_{\text{TMA}}/K_{\text{TMG}}$ 의 값은 2.1이었으며 또 이들 값을 AES(Auger Electron Spectroscopy) 및 PL(Photoluminescence) 측정에 의하여 얻은 값과 서로 대응관계를 조사하였다. 여기에 대하여는 상세히 후술한다. 일반적으로 MOCVD 에 의한 결정성장 속도는 AsH3 의 양에 무관한 것으로 알려졌는데 그림M17에서 알 수 있는 바와 같이 본 실험에서도 성장속도는 V 족의 원료가스인 AsH3 의 양에 무관함을 확인하였다.

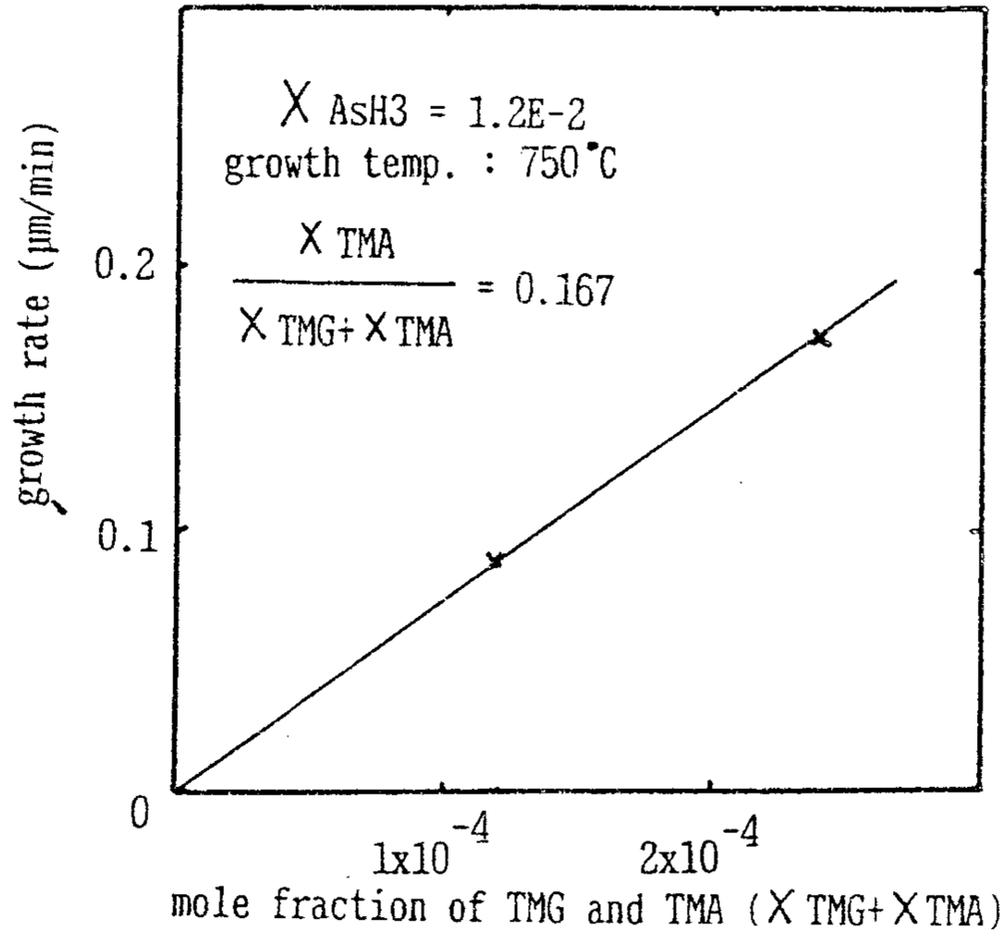


그림 M15. $[X(TMA)] / ([X(TMG)] + [X(TMA)])$ 가 0.167 인 경우 $[X(TMG)] + [X(TMA)]$ 변화에 따른 AlGaAs층의 성장속도 변화

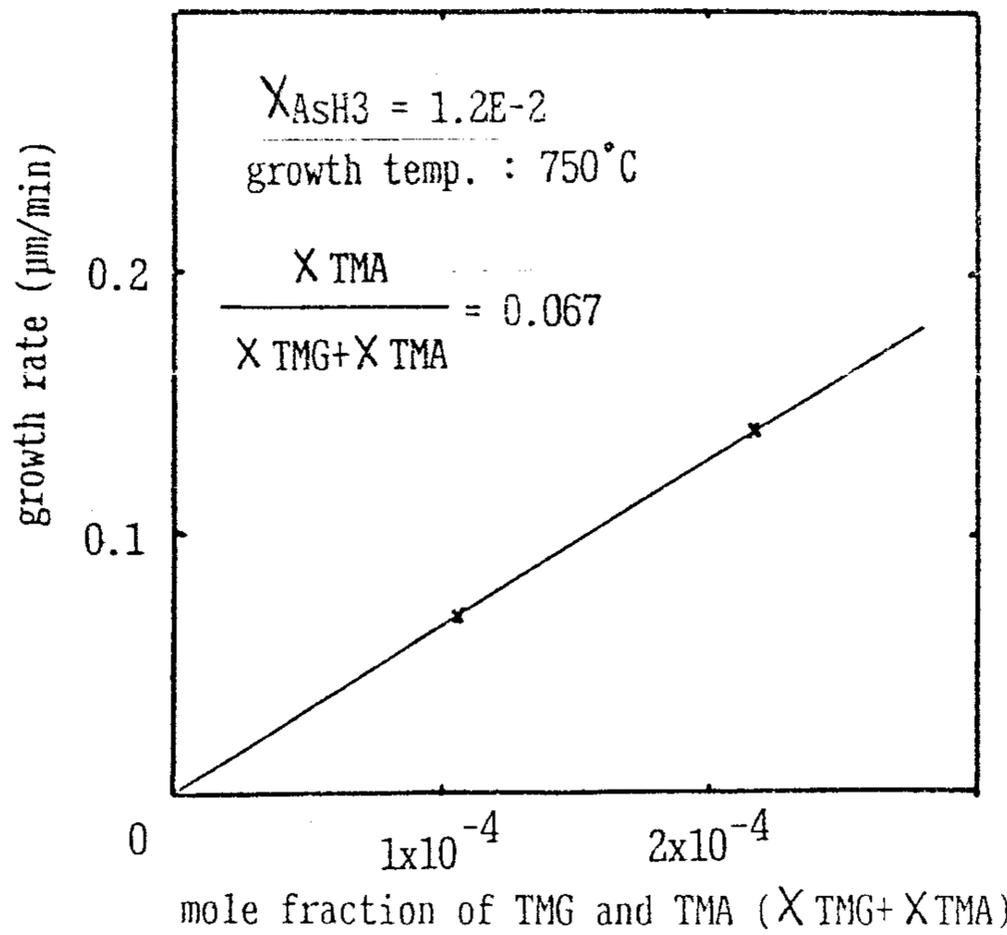


그림 M16. $[X(TMA)] / ([X(TMG)] + [X(TMA)])$ 가 0.067 인 경우 $[X(TMG)] + [X(TMA)]$ 변화에 따른 AlGaAs층의 성장속도 변화

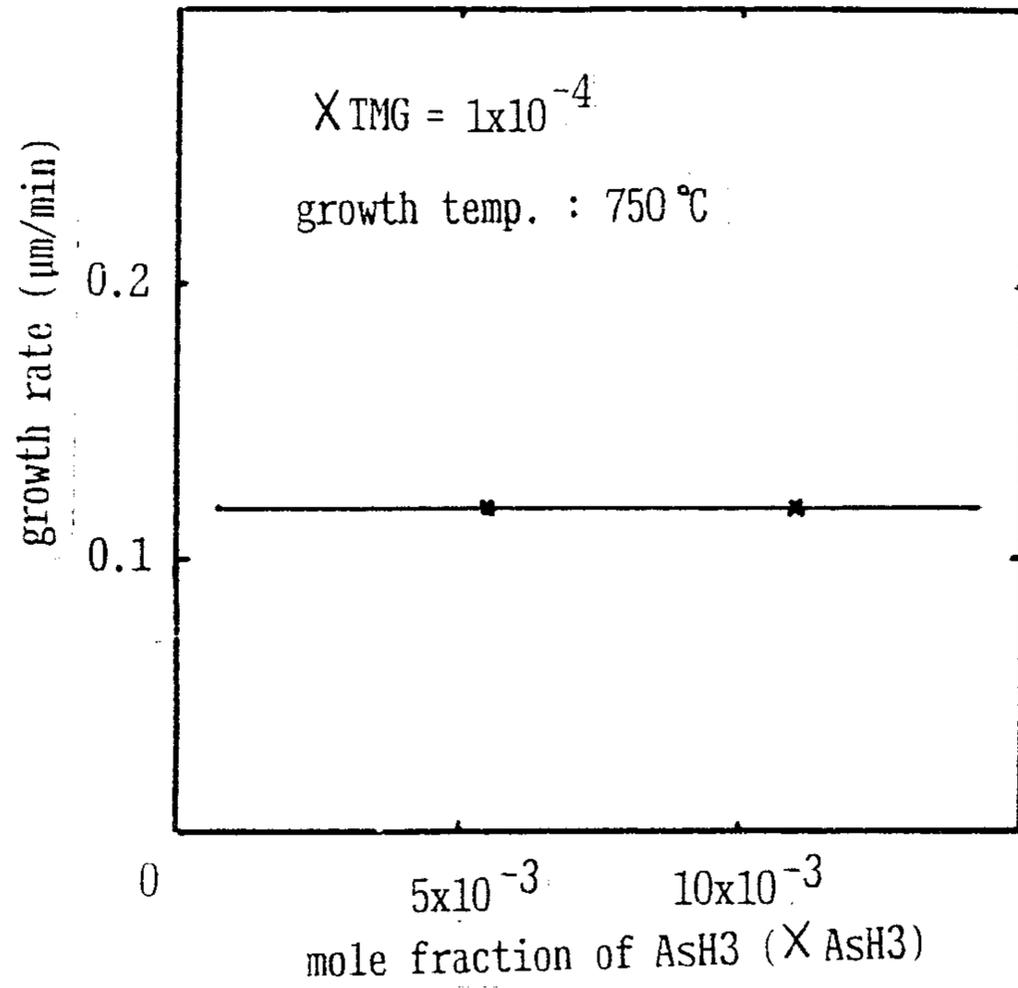


그림 M17. X(TMg)를 일정하게 하였을때 AsH3 공급량의
 변화에 따른 성장 속도의 변화

3. AES (Auger Electron Spectroscopy)에 의한 심층 분석

깊이에 따라서 GaAs기판 상에 성장된 AlGaAs막의 조성비 및 stoichiometry를 살펴보기 위해 AES 분석을 하였다. 이온 에너지는 3.5KeV, 방출 전류는 300mA의 Ar 이온을 사용하여, 표면을 sputtering해 내면서 시편의 심층 분석을 행하였다. 시편은 GaAs기판위에 완충층 (buffer layer)을 1 um 성장 한후, 2um의 AlGaAs층을 성장하고, 캡층(capping layer)으로 150Å의 GaAs를 성장 시켰다.

그림M18은 깊이 따른 원자 % (atomic concentration)을 나타내었으며, 3족인 경우 sensitivity factor를 같다고 가정하여, 3족의 조성비를 계산하여 보면, 알루미늄의 atomic fraction은 0.33이 됨을 알 수 있다. 또한 심층에는 산소 성분과 탄소 성분이 거의 검출되지 않고 있어, 본 실험에 사용된 MOVPE시스템의 성능이 우수하고, 양호한 에피 결정이 성장됨을 알 수 있다. 이를 더욱 자세히 살펴 보기 위해 표면에서 6000Å 깊이에서, 검출되는 원소를 나타낸 그림M19과 표면에서 검출되는 원소를 나타낸 그림M20를 비교해 보면, 표면에서 검출되는 산소와 탄소 피크가 심층에서는 관찰되지 않았다

한편 stoichiometry에서는 그림M18sensitivity factor를 고려해 주면, 3족과 5족이 거의 1대1 비율로 성장됨을 알 수 있다. 그리고 GaAs 캡층에 나타난 알루미늄 성분은 측정 전 샘플 준비 과정의 미숙이나, 측정 오차로 추정된다.

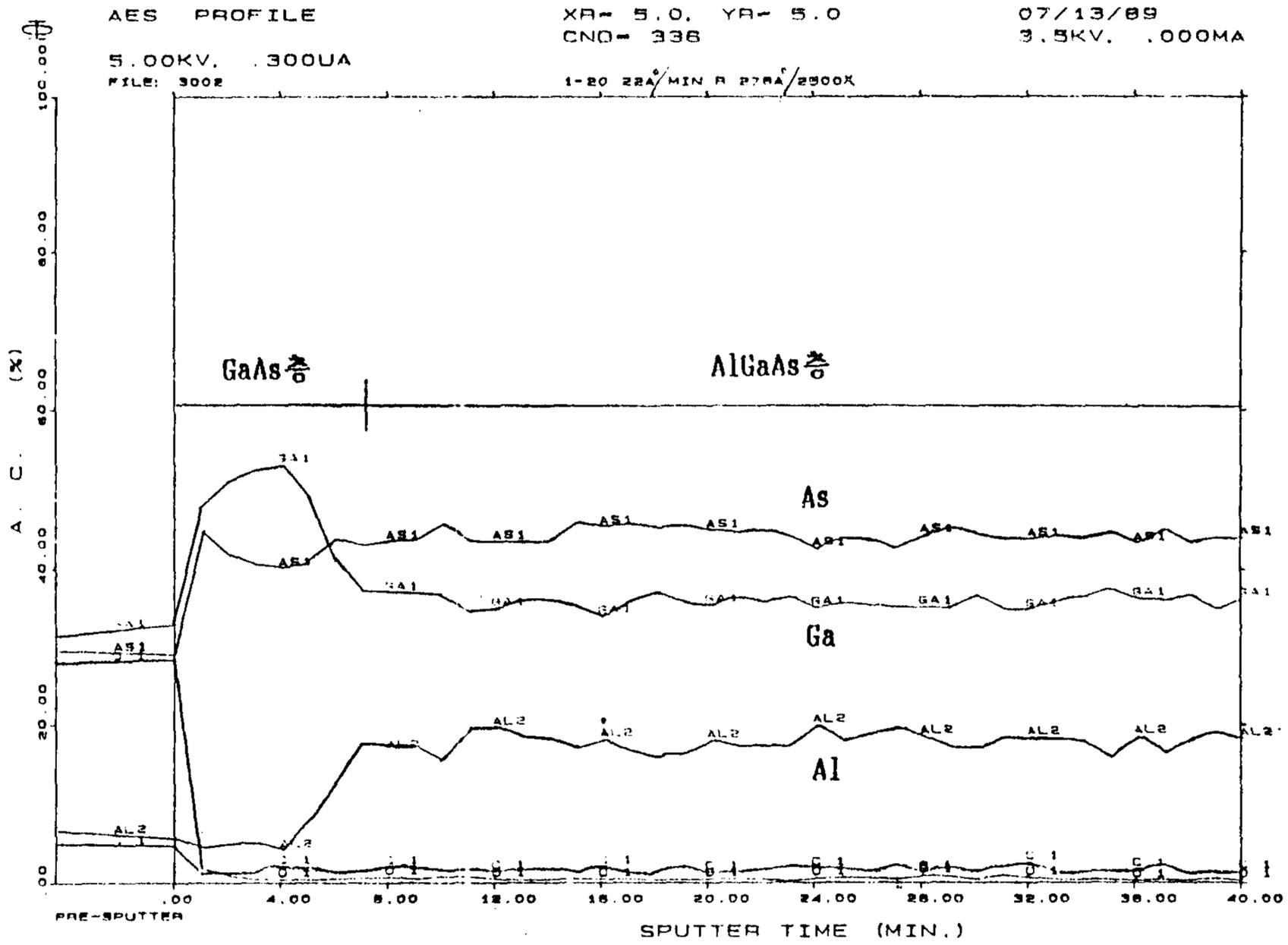


그림 M18. GaAs/AlGaAs구조에서 깊이에 따른 AES분포

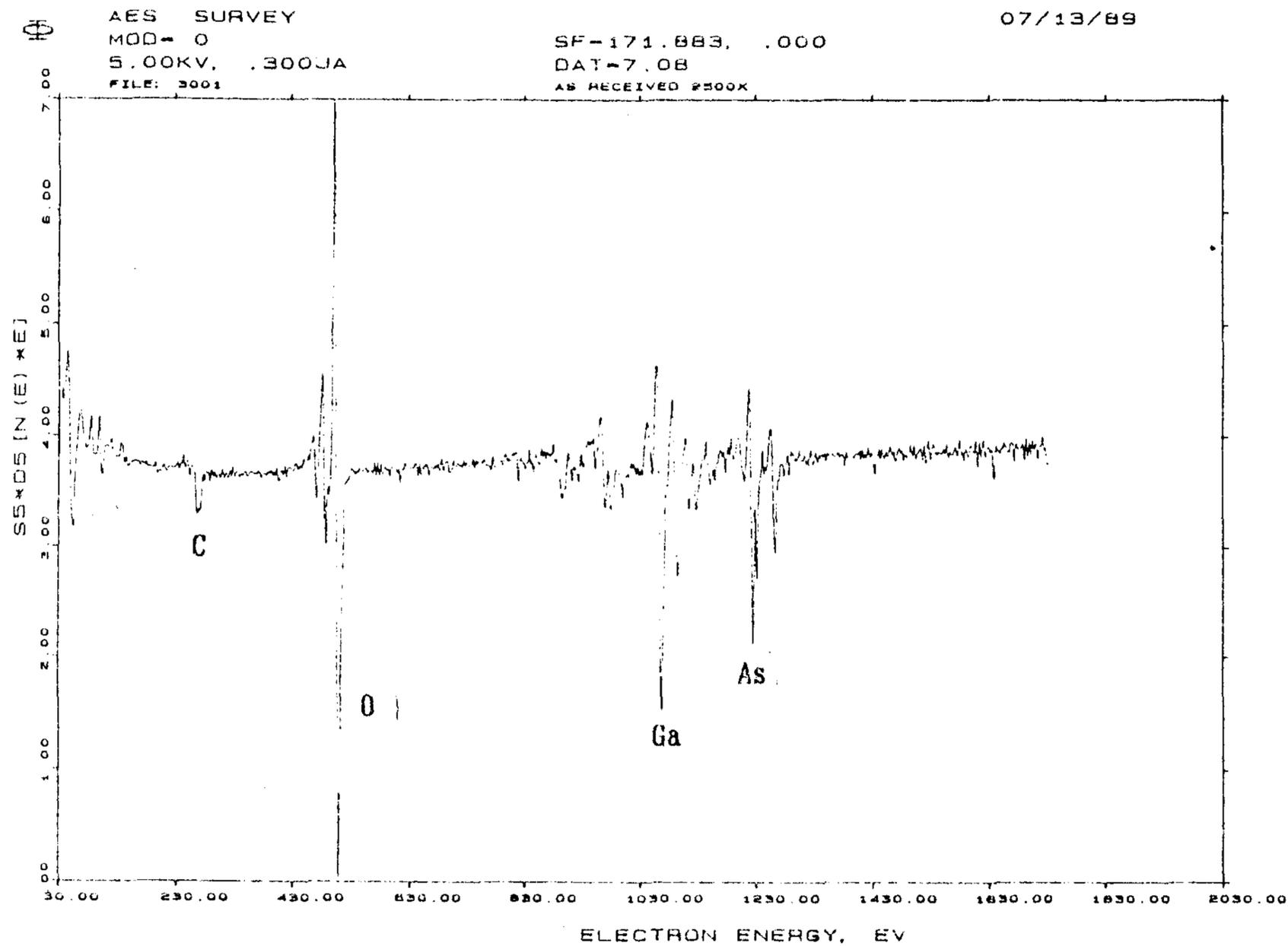


그림 M19. AES를 이용하여 표면에서 검출되는 원소

AES SURVEY
MOD= 0
5.00KV. .300UA
FILE: 3003

SF-82.039, .000
DAT=5.66
AFTER PROFILE 2500X

07/13/89

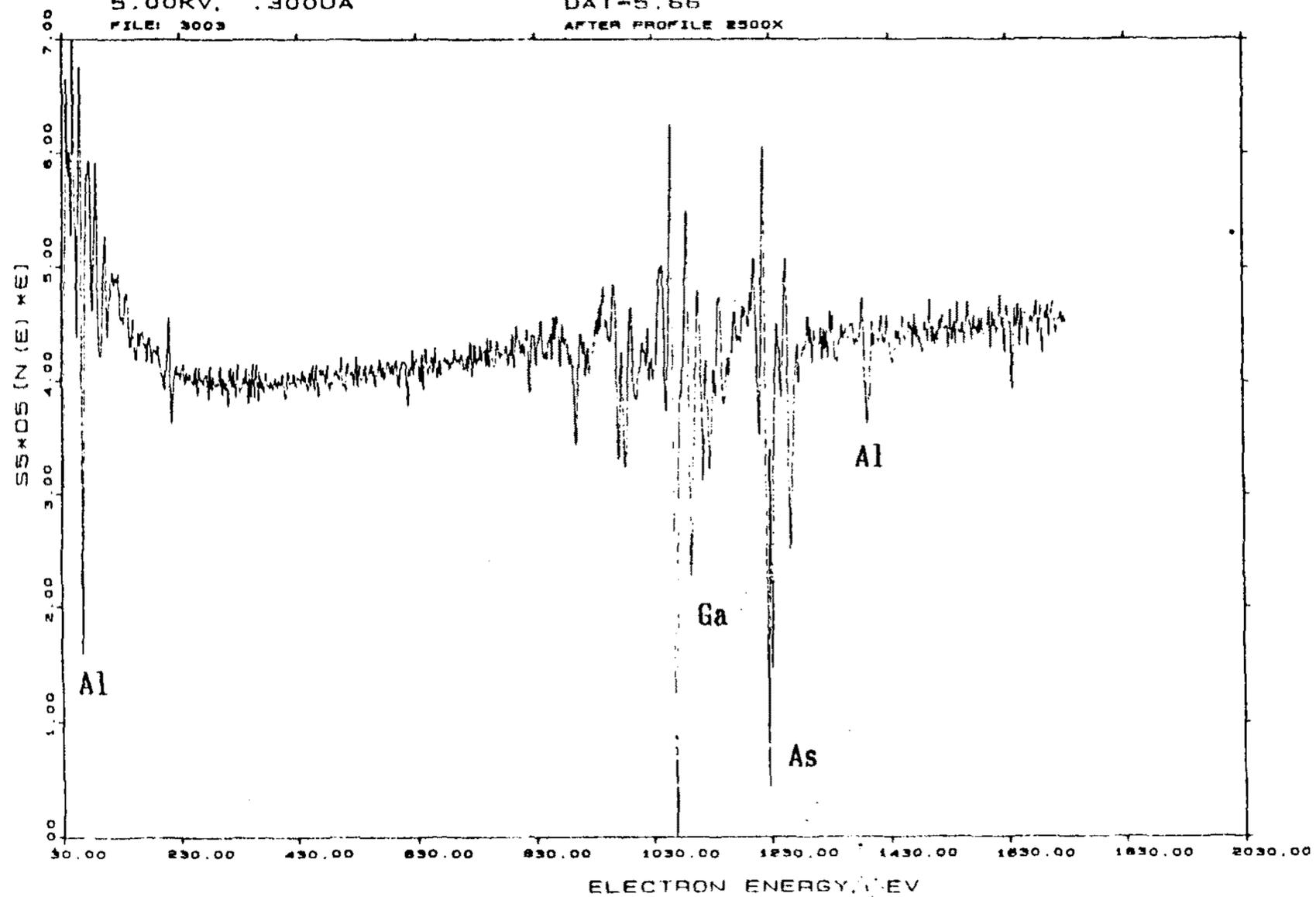


그림 M20. AES를 이용하여 표면에서 6000A 깊이에서
검출되는 원소

4. Photoluminescence 에 의한 $Al_xGa_{1-x}As$ 및 Isolated Quantum Well 의 분석

Photoluminescence 는 direct band gap 반도체의 광학적 성질을 측정하는 기본적인 방법으로 band gap 의 크기, impurity 의 종류평가 및 경계면의 특성을 평가하는 수단으로 이용되고 있다.

그림M21 은 $[X_{TMA}]/[X_{TMA}] + [X_{TMG}]$ 가 0.167 일때 $Al_xGa_{1-x}As$ 에서 나오는 PL 을 나타낸 것으로, 1.95 eV 에 peak 가 있으며 따라서

$$E_g(x) = 1.519 + 1.247 X \quad \dots\dots\dots \text{식 M-1}$$

의 관계식으로 부터 Al 의 조성비 X 는 0.345 임을 알 수 있는데 성장조건으로 부터 K_{Al}/K_{Ga} 은 2.05 로 계산되어 성장속도로 부터 얻은 값 2.1 과 거의 일치한다.

Quantum Well 에서의 luminescence energy 는

$$h\nu = E_g + E_n + E_m - E_{ex} \quad \dots\dots\dots \text{식 M-2}$$

의 식으로 주어지며 E_n 와 E_m , E_{ex} 는 각각 well 의 Width L_z 의 함수이다. 따라서 위의 관계로 부터 Well width 와 PL peak 의 관계를 계산할 수 있으며 그 결과가 그림M22 에 나와있다.

그림M23 은 X_{TMG} 의 양을 5×10^{-5} 정도로 작게 하여 성장속도가 $5 \text{ \AA}/\text{sec}$ 한후 각각 20 sec, 20 sec, 6 sec, 3 sec 성장한 Isolated signal Quantum well 의 (20 K) 에서의 PL 실험결과로, PL peak 가 7980 \AA , 7551 \AA , 7057 \AA , 6430 \AA 에서 나타났으며 그림M22 로 부터 각각의 Well width 는 100 \AA , 50 \AA , 30 \AA , 15 \AA 임을 알 수 있다.

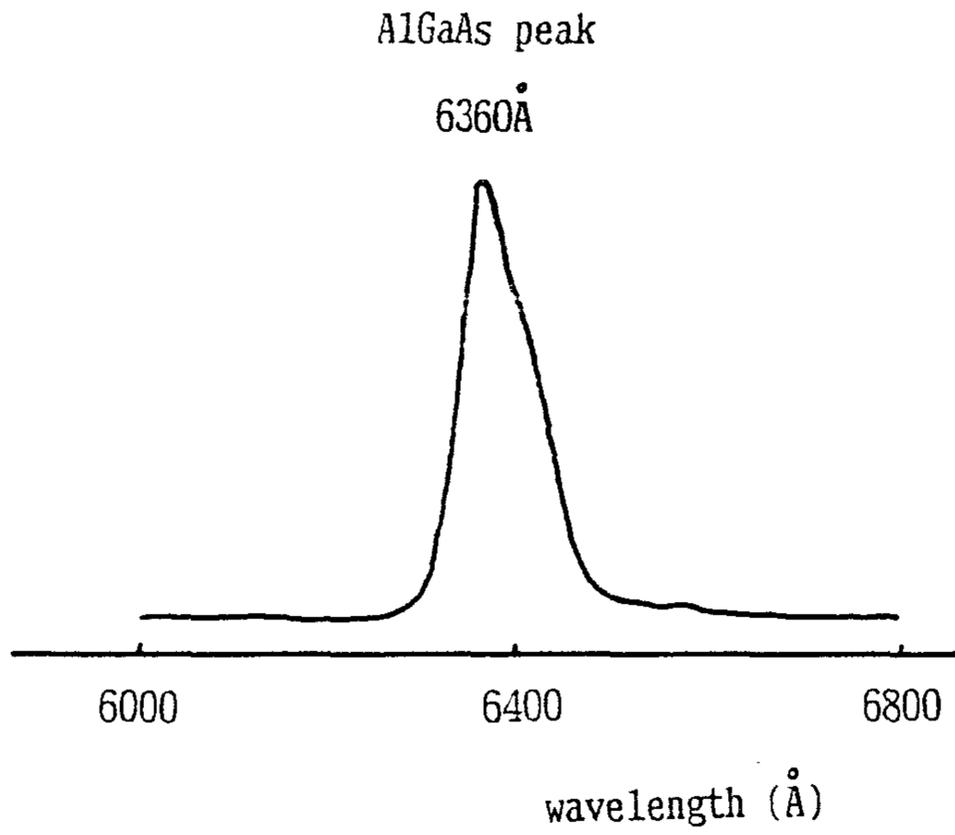


그림 M21. $[X(\text{TMA})]/([X(\text{TMG})] + [X(\text{TMA})])$ 가 0.167 인 경우에 AlGaAs층의 PL spectrum (6360 Å peak가 존재함)

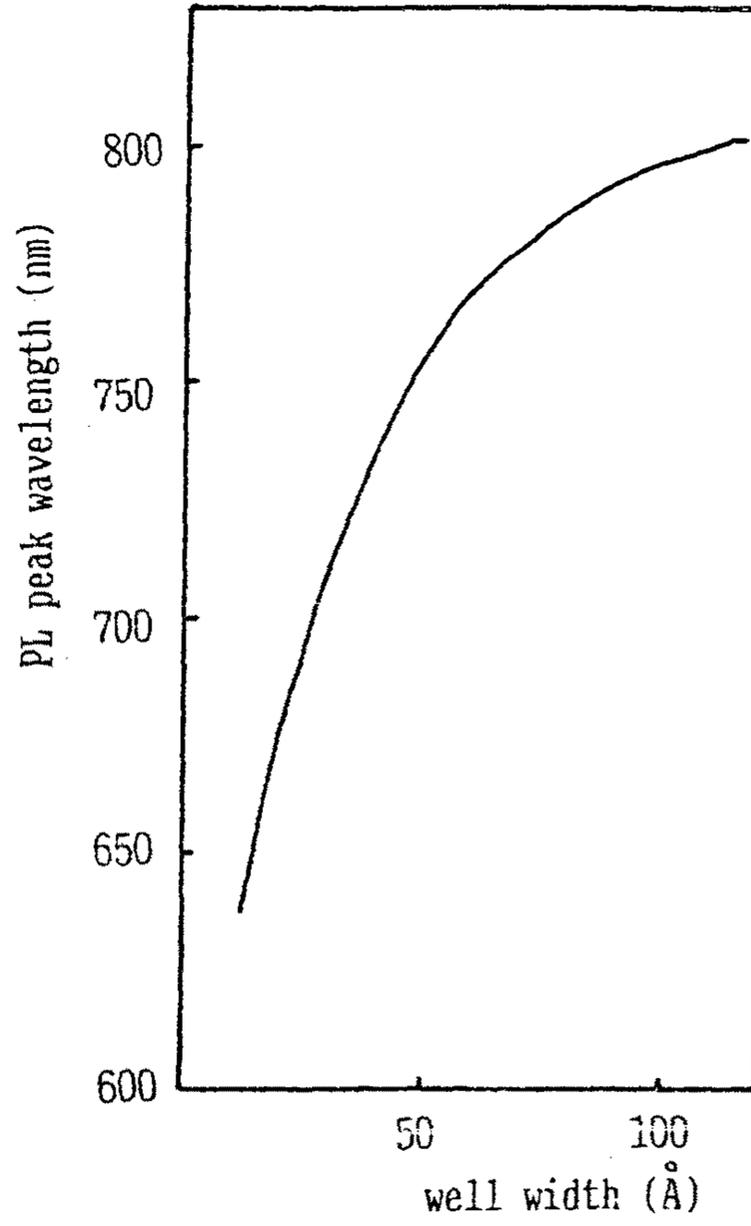


그림 M22. 이론식으로부터 계산된 well width 변화에 따른 PL peak 파장의 변화

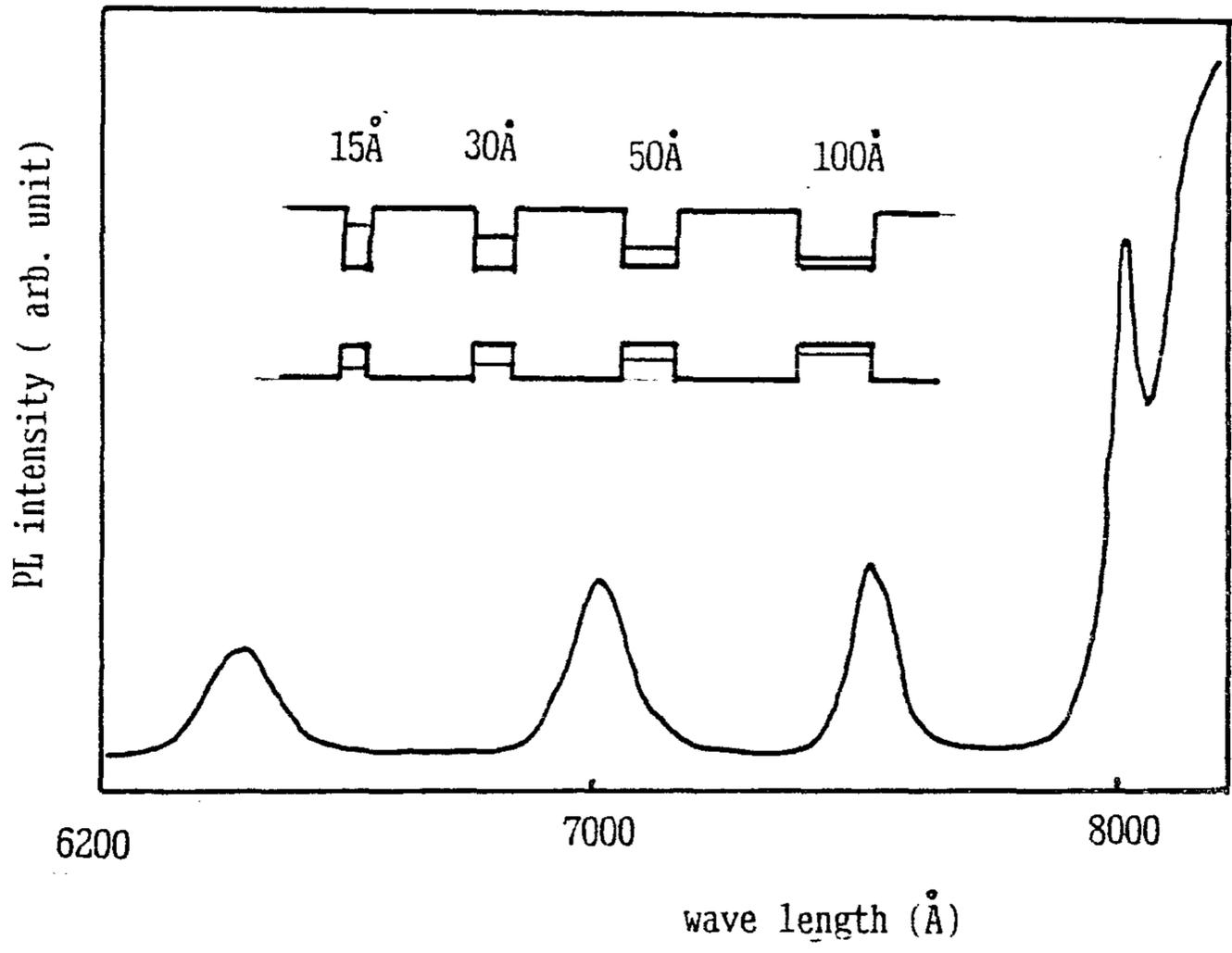


그림 M23. X(TMG)를 $5E-5$ 으로 하여 3,6,10,20초 동안 성장된 GaAs quantum well층의 PL spectrum. (각각의 peak는 15A, 30A, 50A, 100A으로 측정되었다.)

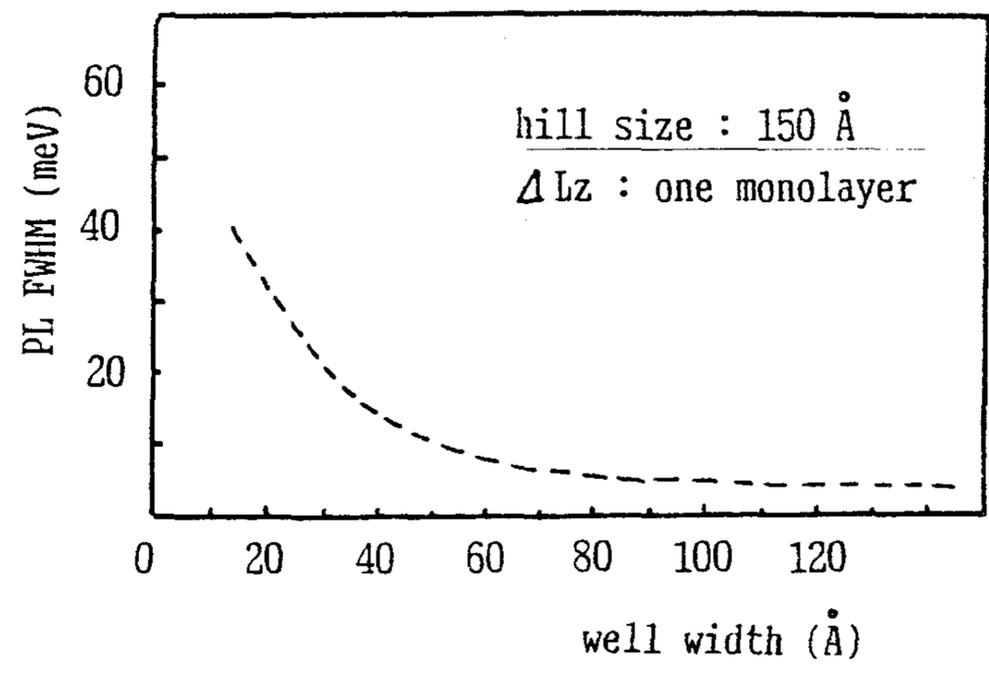


그림 M24. Hill size가 150A일때 quantum well width 변화에 따른 PL의 FWHM 변화

한편 Quantum Well 의 급준성 및 계면의 특성을 그림 M24 에 나타내었다. 일반적으로 Quantum Well 의 폭이 좁아지면 좁아질수록 반치폭은 크게되며 그 이유는 같은 QW width 의 변화에 대하여도 QW 의 width 가 작을수록 천이 에너지의 변화율이 크지기 때문이다. 본 실험에서 얻은 QW 의 특성을 N.Watanabe 의 결과 [M 9]와 비교해 볼때 abruptness는 1 monolayer ($d = 2.83 \text{ \AA}$), Hill 의 폭은 150 \AA 정도로 예상된다.

그림M25 에서도 일반적으로 MOVPE 로 성장된 GaAs 의 PL 에서는 carbon 에 의한 band to acceptor peak 가 발견되는데 본 실험에서 성장된 GaAs 에피층 에서는 8190 \AA 근처에 Free Exciton 과 donor bound exciton 그리고 acceptor bound exciton 등이 모여 있는 것으로 생각되는 peak 가 관찰되었으며, 8295 \AA 근처에서 carbon 에 의한 peak 가 나타나는 것으로 보아 carbon impurity 가 상당히 있을 것으로 추측된다.

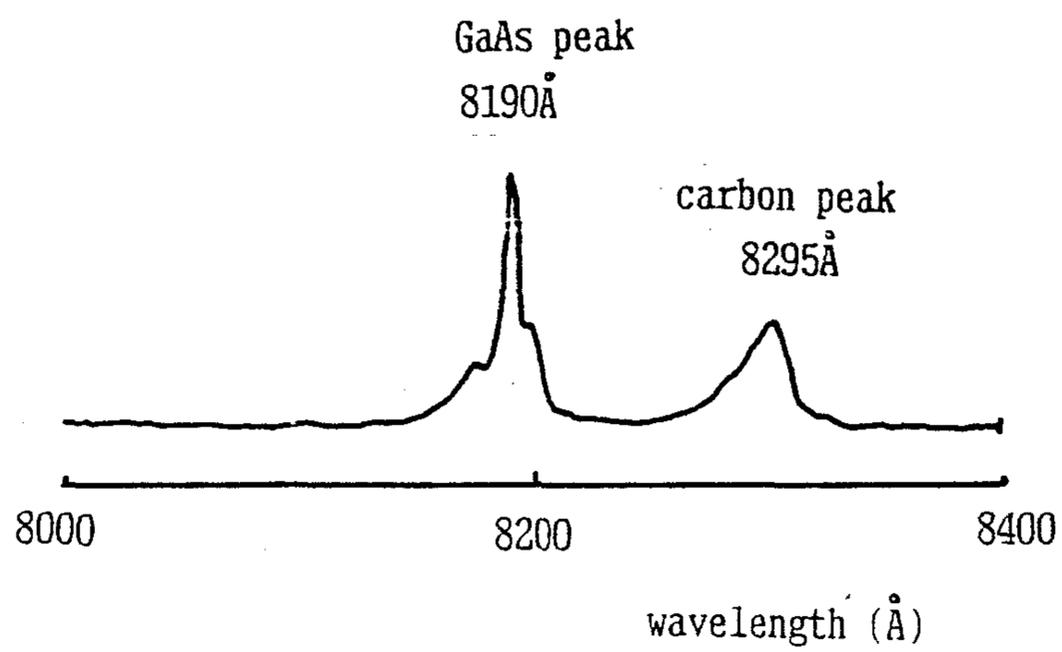


그림 M25. GaAs 성장층의 PL spectrum으로 8295 Å 에서 carbon peak가 관찰

제 6 절 결론 및 논의

1. 본 실험결과는 MOVPE 장치 설치 및 시험가동 그리고 관련된 AlGaAs/GaAs 에피성장의 기초실험으로서 얻은 것이며 이 결과로 부터 앞으로 수행하게 될 MOCVD 결정성장 실험 및 AlGaAs/GaAs QW 구조 광스위치 개발에 가능성을 발견했다고 할 수 있다.
2. n-type GaAs 및 SI-GaAs 에 성장된 표면 morphology 는 약간의 문제점은 있으나 앞으로의 연구로 개선해 나갈 수 있으며 소자제작에 필요한 결함 및 표면 구조의 최소화 에 연구의 방향을 맞출 것이다.
3. 소자제작 특히 AlGaAs/GaAs 계 Quantum well 의 성장을 위해서는 GaAs 및 AlGaAs 의 성장속도를 조정하는 것이 중요한데, TMG 의 물 분율을 5×10^{-3} 정도로 줄임으로써 성장속도를 $5 \text{ \AA}/\text{sec}$ 정도로 줄 일 수 있었으며 manifold 의 dead space 를 최소화 하고 Gas flow 의 와류를 최소화 하여 15 \AA 정도의 Quantum Well 성장층에서 PL FWHM 을 38 meV 정도까지 줄 일 수 있었는데 이는 1 mono layer 정도의 이종접합 계면 급준성을 나타낸다.
4. AlGaAs 성장층에서 Al 의 조성비를 Auger Electron Spectroscopy 및 PL 실험을 통하여 알아내었으며 TMG 에 대한 TMA 의 분포계수가 2.1 임을 알 수 있었으며 따라서 위의 결과로 부터 TMA 의 물 분율을 조절함으로써 Al 의 조성비를 조정할 수 있었다.

앞으로의 연구과제에서는 Hall 효과 측정을 이용한 doping 의 변화에 따른 성장층 의 반송자의 밀도와 정공과 전자의 이동도를 측정하고 특히 진성형으로 성장된 GaAs 층 에서의 반송자 밀도 최소화 및 이동도 개선에 연구의 방향을 맞추어야 할 것이며, 성장 조건의 조정을 통해 이종접합계면의 급준성을 개선시켜야 할 것이다.

M (OVPE) 참 고 문 헌

- [M1] Manasevit, H.M. Applied physics Letters 12, 156, 1968
- [M2] K. Matsumoto, K. Itoh, T. Tabuchi and R. Tsunoda, J. of Crystal Growth, 77, 151, 1986
- [M3] R.W.Glew, B. Garrett, J.E.A. Whiteaway and E.J.Thrush, J. of Crystal Growth 77, 613, 1986
- [M4] A.Ibaraki, K. Kawashima, K. Furusawa, T.Ishikawa, T.Yamaguchi and T. Niina, J. of Crystal Growth 93, 809, 1988
- [M5] Kume, et al. Nippon Sanso K.K. (Japan Oxygen Co. LTD), Technical report, Feb.1989
- [M6] 정윤하, 권오대 외 3명, 파동 및 레이저 학술 발표회, 210, 1989년 2월
- [M7] D. H. Reep and S.K. Ghandhi, J. Electrochem. Soc. Vol.130, No.3, 675, March, 1983
- [M8] G.B. Stringfellow, Semiconductor and Semimetal Vol.22, No.A, Academic Press, 1985
- [M9] N. Watanabe, et al. Surface Science, 174, 10, 1986

제 4 장 LACVD 성장 기술

제 1 절 서 론

트리메틸 갈륨(TMGa)과 트리메틸 알루미늄(TMA1)은 III족 원소의 알킬 화합물로서 상온에서 액체상이며 증기압이 비교적 높을 뿐만아니라, 500- 700 C 에서 쉽게 분해되어 각각 갈륨과 알루미늄 원자를 생성할 수 있다. 이들 화합물은 MOCVD(metal organic chemical vapor deposition)법에 의해 광소자, 고속소자, 고주파소자등에 이용되는 III-V족 화합물 반도체 박막 제조에 사용되기 시작하면서 그 중요성이 인식되어 미국, 일본, 캐나다 등에서 이들 화합물에 관한 연구가 많이 이루어지고 있다.[L1-8] 특히, 80 년대에 접어들면서 초박막형성 및 초미세 소자가공에 필요한 저온공정, 선택공정, 직접공정등의 필요성이 증대됨에 따라 이러한 물질들을 레이저광으로 분해시켜 박막을 제조하려는 연구가 구미 각국의 주요대학 및 연구소에서 활발하게 이루어 지고 있다.[L1,9,10]

많은 화합물 반도체중에서 갈륨 아르세나이드(GaAs)와 알루미늄 갈륨 아르세나이드는 다양한 기술에 의한 박막성장법과 박막성장 조건에 따른 박막의 특성이 가장 많이 연구 되어왔으며,[L1,11] 갈륨 아르세나이드를 이용한 각종 소자가 개발되고 있다. 본교의 광전자 그룹에서는 저온공정, 직접공정 및 선택공정 연구의 일환으로 자외선 레이저를 이용한 갈륨 아르세나이드 및 알루미늄 갈륨 아르세나이드 박막성장 기술개발을 추진중에 있다.

본 연구기간에는 GaAs 기판 위에 GaAs 및 AlGaAs 박막을 성장시키기 위한 연구의 준비 단계로서 TMGa, TMA1, 및 AsCl3 를 구입하여, 이러한 화합물들이 193 nm 의 엑사이머 레이저 광에 의해 어떻게 분해되는가를 조사하였고, Deutsch, Donnelly, Collins [L12] 등의 장치를 참조하여, LACVD를 위한 실험장치를 설계 제작하여 설치하고 초보적인 박막성장 실험을 수행하였다.

제 2 절 실험장치 실험방법

2.1 광분해 실험장치 및 실험방법

시료의 광분해 반응을 조사하기 위한 실험장치의 배열을 그림L1 에 나타내었다. 광분해 시키고자하는 화합물의 농도가 0.3-1.5% 가 되도록 알곤 및 수소와 혼합 gas를 제조하여 1-10 Torr 범위의 압력이 광분해 셀에서 유지되면서 서서히 흐르도록 조절하였다. Excimer 레이저(Questek 2460)로부터 나오는 193 nm의 UV 레이저 광을 프리즘을 이용하여 광분해 셀을 통과시킨다. 레이저 광은 초점거리가 50 cm 인 렌즈를 이용하여 광분해 셀에서 focussing 되도록 하였으며, 광분해 셀에서 트리메틸 갈륨등의 화합물이 레이저 광에 의해 분해 되면서 금속 원자를 생성하게 된다. 이때 ground state 원자 뿐만아니라 에너지에 따라 많은 excited state에 있는 금속원자도 생성되며, excited state에 있는 금속 원자들로 부터 나오는 emission을 photomultiplier tube가 부착된 0.5 m monochromator(Spex Model 1870C)로 보내었고, photomultiplier tube에서 나오는 signal은 photon counter를 거쳐 personal computer로 처리하여 광분해 spectrum을 얻었다.

본 실험에 사용한 트리메틸 갈륨(99.9995 %), 트리메틸 알루미늄(99.9995 %) 그리고 아르세닉 클로라이드(99.999 %)는 Alfa에서 구입하였으며, 진공 장치에 소량을 옮긴 후 freeze and thaw 를 수차례 반복하여 사용하였고, 알곤(99.999 %)과 수소(99.9999 %)는 국내에서 생산 및 정제된 gas를 액체질소 trap을 거쳐 진공장치에 부착된 보관용기에 채운후 혼합 gas 제조에 사용하였다.

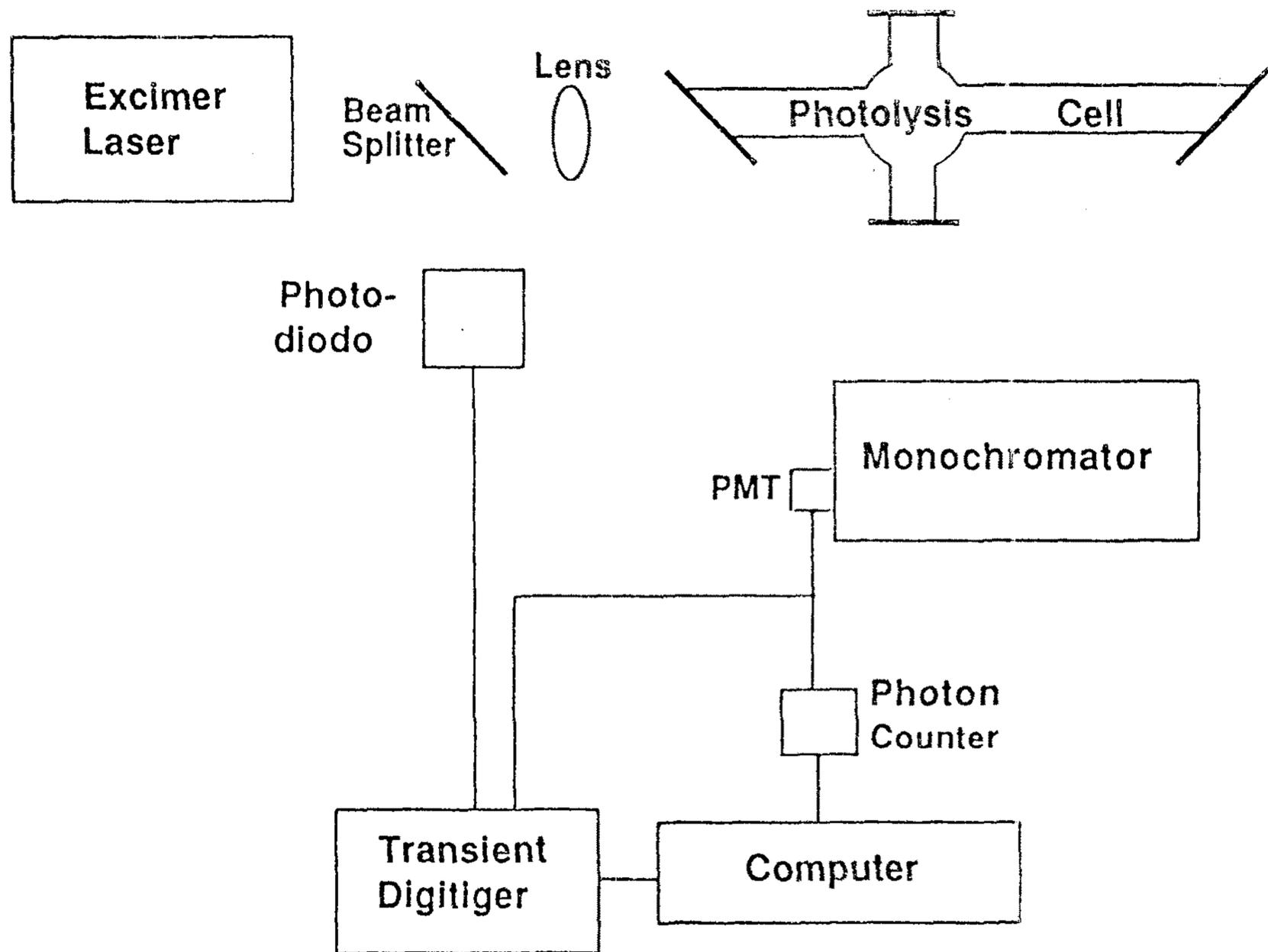


그림 11. 광분해 실험장치 개략도

2.2 LACVD 장치 제작 및 실험방법

LACVD 실험을 위한 실험장치는 그림 L2 에 나타낸 바와 같으며 반응장치는 Deutsch, Donnelly, Collins[L12] 등의 장치를 참조하여 그림 L3 과 같이 설계하여 제작하였다. 반응용기는 직경이 139 mm, 높이가 175 mm 인 원통형의 스텐레스 스틸로 만들었으며, 내부에는 저항가열식으로 Substrate 의 온도를 500 °C 까지 조절할 수 있는 susceptor를 장치하였고, susceptor의 높낮이는 수동으로 조절할 수 있도록 하였다.

반응용기에는 레이저 광이 substrate 의 표면과 수평으로 혹은 수직으로 통과할 수 있도록 2" Quartz disk window 를 사용하는 port 와 필요한 경우에 박막성장을 ellipsometry 로 관측할 수 있도록 별도의 port 를 만들었고, window depo-sition 을 줄여 주기 위해 레이저 광이 통과하는 window 에는 purging gas 를 흘려줄 수 있도록 하였으며, 뚜껑과 몸체는 O-ring seal 을 사용하여 필요한 경우에 쉽게 여닫을 수 있도록 하였다.

반응용기를 포함하는 진공장치는 diffusion pump 와 rotary pump 로 1xE-5 Torr까지 유지할 수 있도록 하였고, diffusion pump 와 rotary pump 사이에는 액체 질소 trap 과 dust trap 을 설치하여 유독 기체를 일차적으로 잡아줄 뿐만아니라, rotary pump 도 보호할 수 있도록 하였으며, rotary pump를 통과한 배기가스 중에 함유된 유독성분을 더욱 줄이기 위해 rotary pump 다음에 다시 규조토(일본 산소) trap 을 설치하였다. 또한, 실내의 안전을 위하여 아르세닉 클로라이드 bubbler 주변과, 반응용기 주변, 그리고 최종 배기가스 중에 함유된 As 농도를 monitor 할 수 있는 Arsine Detector(Bionics, TG-4000TA)를 설치하여 As 를 함유하고 있는 화합물의 농도가 0.03 ppm을 초과할 경우에 경보를 울리도록 하였다.

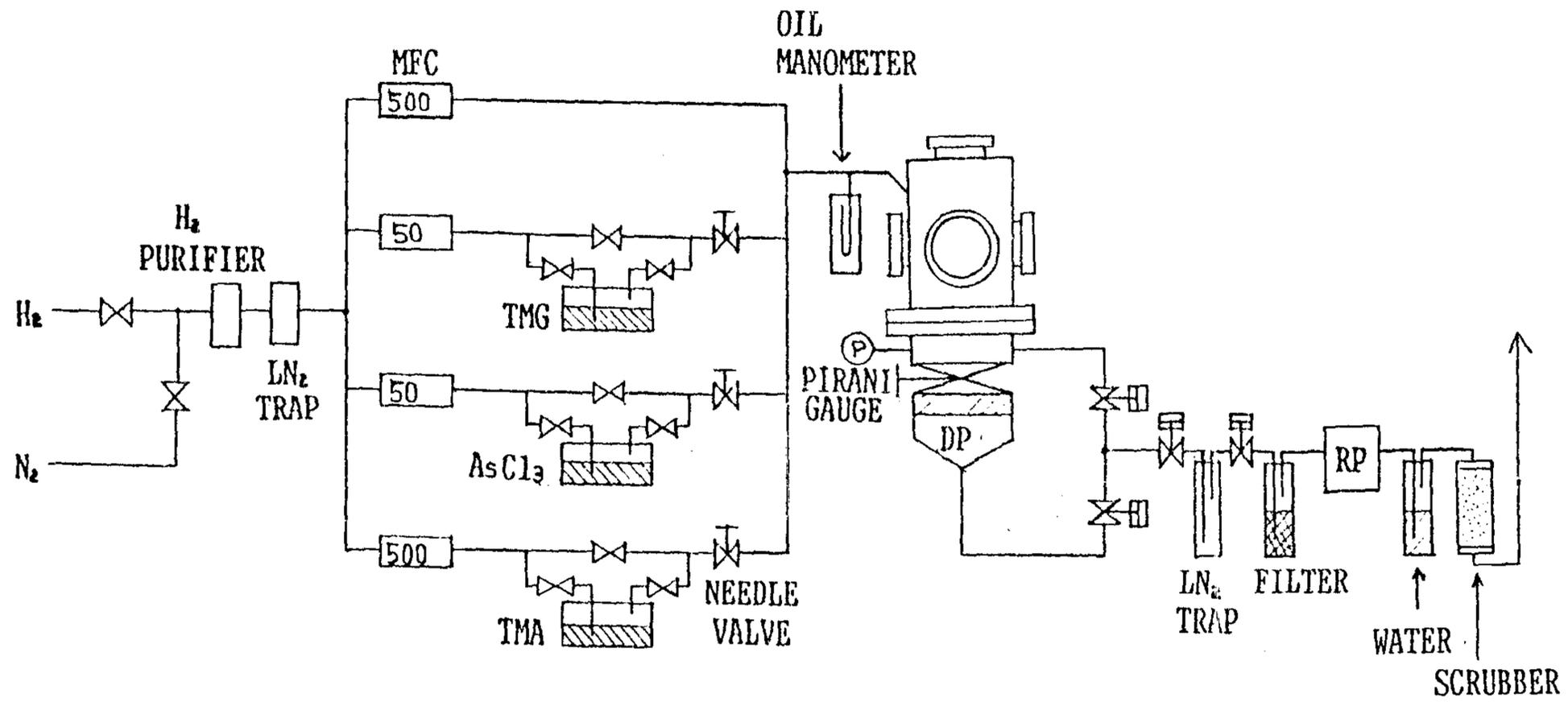


그림 L2. LACVD 장치 개략도

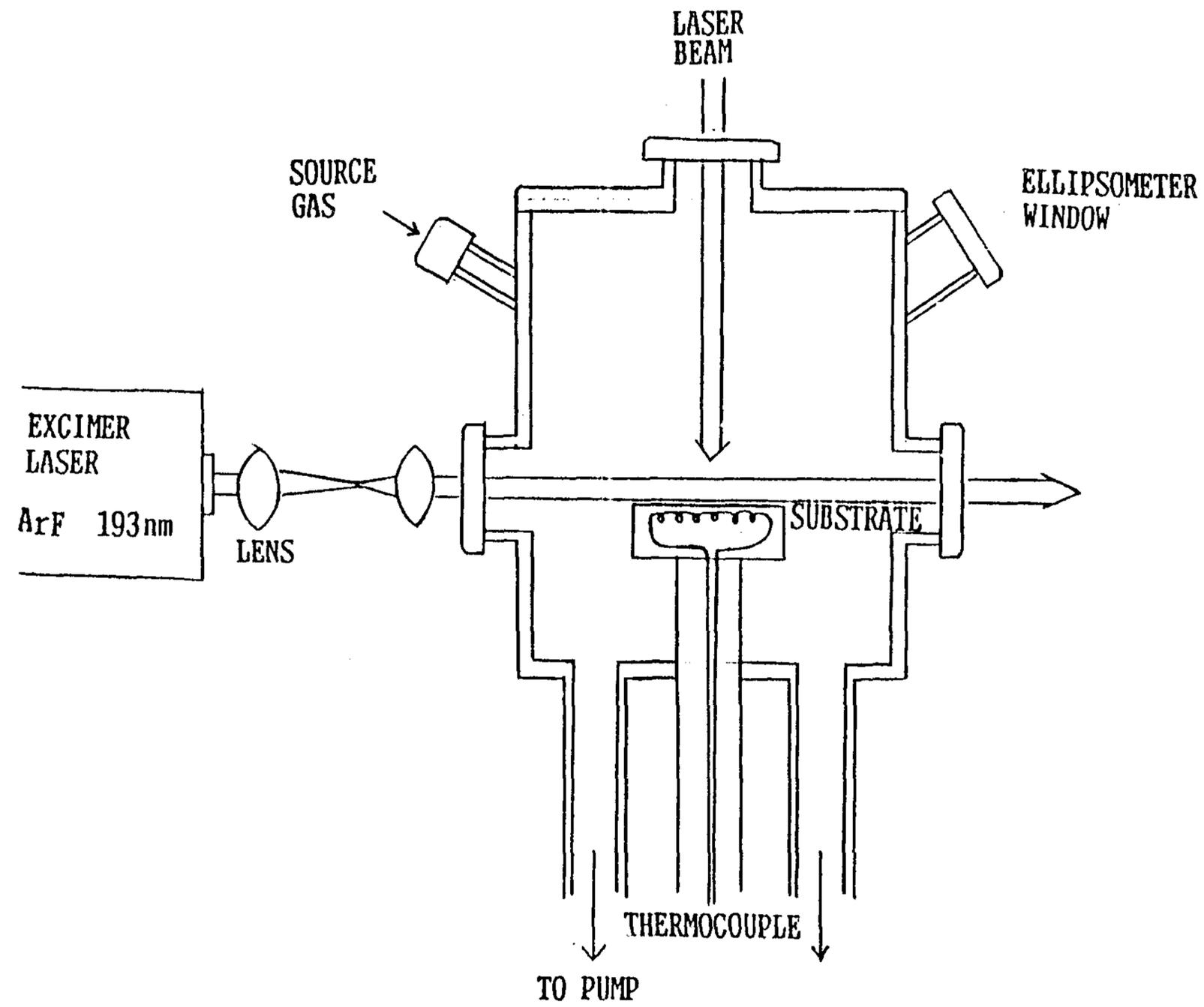


그림 L3. LACVD 진공 반응칸

반응용기를 진공으로 뽑아준 다음 질소를 채운 후 뚜껑을 열고 susceptor 에 substrate 를 적절한 위치에 놓는다. 뚜껑을 닫고 다시 진공으로 뽑아 주면서 susceptor 의 온도를 올려주었다.

수소(99.9999 %) tank 로 부터 10 psi 의 압력으로 흘러나오는 수소를 molecular seive 와 액체질소 trap 을 통과시킨 다음 Mass Flow Controller (MFC;MKS 제품)을 거쳐 일정한 유량으로 TMGa, TMAI, 및 AsCl₃ bubbler 로 보내었다.

Bubbler 를 통과한 gas 를 반응용기에 넣어주기 전에 window purging inlet 을 통하여 수소를 흘려주면서 반응용기내의 유량을 조절한 다음 bubbler 를 통과한 gas 를 metering valve 를 통하여 차례로 반응용기에 공급하였고. 반응용기 내의 압력은 oil manometer 로 측정하였다.

Intensity 가 대략 0.2 J/cm² 레이저 광을 substrate 에 평행하게 통과 시키면서 deposition 실험을 하였다.

현 1차년도에는, MFC 등의 제어부를 수동으로 조정하고 있으며, bubbler 를 통과한 기체의 유량을 metering valve 와 oil manometer 로 측정하면서, 광 분해에 의한 증착의 기초과정을 실험하였으나, 앞으로 gas 주입부와 유량 조절 부분을 개선할 것이다.

제 3 절 실험결과 및 고찰

3.1 트리메틸 갈륨의 광분해 반응

3.1.1 순수한 트리메틸 갈륨의 광분해 반응

트리메틸 갈륨은 193 nm의 광을 대단히 잘 흡수함이 알려져 있다.[L13] 본 실험에서는 0.1 Torr의 순수한 트리메틸 갈륨을 광분해 반응셀에 채운 후 에너지가 120-150 mJ/pulse 인 193 nm의 레이저 광을 통과 시켰더니, 곧 레이저 광이 입사하는 쪽의 창에 심한 deposition이 생성되면서 emission은 전혀 탐지할 수 없었다. 따라서, 순수한 트리 메틸 갈륨을 직접 레이저 광으로 광분해시켜 기판위에 박막을 형성하는 것은 불가능 함을 알 수 있었다.

3.1.2 트리메틸 갈륨과 알곤 혼합 gas의 광분해 반응

트리메틸 갈륨의 농도가 0.3-1.0 % 가 되도록 알곤과 혼합 gas를 만들어 레이저 광분해 반응을 시도하였다. 반응셀의 압력을 3-10 Torr 범위에서 유지하면서 혼합 gas가 연속적으로 서서히 흐르도록 하면서 레이저 광을 반응셀에 통과시켰다. 레이저 광을 렌즈로 focussing 시키지 않았을 때에는 전혀 emission을 탐지할 수 없었으나, 초점거리가 50 cm 인 렌즈로 레이저 광을 focussing 시켰더니, 레이저 광이 지나가는 부분으로부터 강한 보라색 emission을 육안으로도 관측할 수 있었다.

그림L4 는 트리메틸 갈륨과 알곤 혼합 gas를 193 nm 의 레이저 광으로 쬐었을 때 광분해 셀에서 발생하는 emission spectrum을 나타내었는데, 레이저 광분해 실험에서는 트리메틸 갈륨의 농도가 0.5% 이하인 혼합 gas를

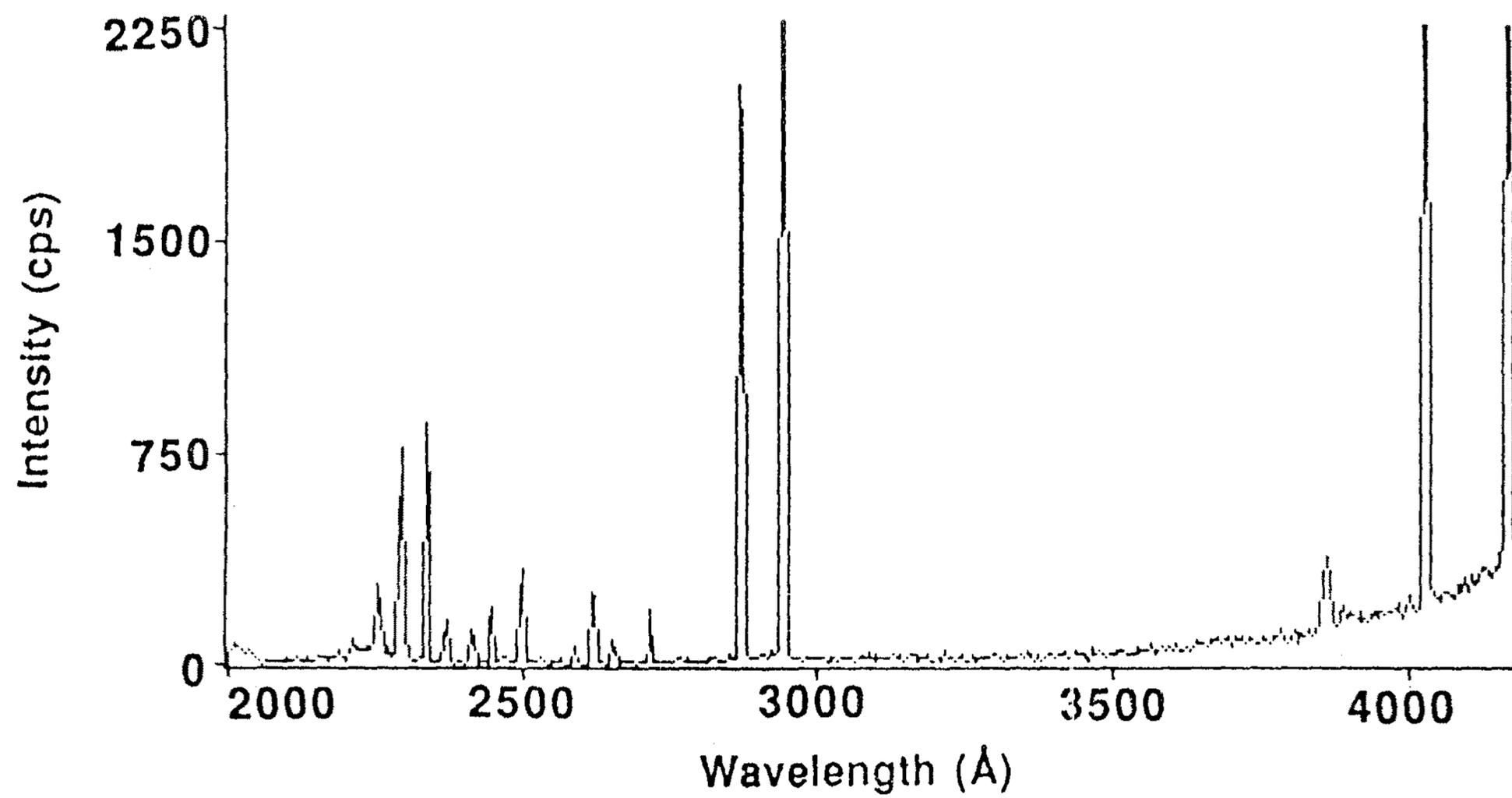


그림 14. 트리메틸 갈륨과 알곤 혼합 가스의 광분해로 부터 얻어진 Ga* 방출 스펙트럼

사용한 경우가 농도가 1.0% 였을 때보다 광분해로부터 나오는 emission을 탐지하기가 쉬웠다.

그림L5 에는 트리메틸 갈륨의 에너지를 기준으로 하였을 때, 레이저 광의 photon 에너지와 갈륨 원자의 에너지를 나타내었는데.[L14-17] 트리메틸 갈륨은 193 nm에서 single photon으로는 완전히 분해가 되지 않으며, 그림L4 와 같은 갈륨 원자로부터의 emission spectrum을 얻기 위해서는 최소한 two-photon이 필요함을 알 수 있다. 그림L4 와 L5 에서 트리메틸 갈륨이 광분해 되면서 생성 되는 각종 여기상태의 갈륨원자들이 single 레이저 펄스(20ns)동안에 생성 되는지의 여부와 그림L5 에서 emission을 내지 않는 원자들에 관한 정보는 각 emission wavelength에서 반응셀의 압력에 따른 decay profile을 얻어 분석할 필요성이 있다. 지금까지 수행한 초보적인 결과로는 대부분의 emission이 레이저 펄스에 곧바로 뒤따르는 것으로 보여지나 signal이 약하여 충분한 양의 data를 얻기 위한 노력을 하고 있다.

3.1.3 트리메틸 갈륨과 수소 혼합 gas의 광분해 반응

알곤 혼합 gas에서와 같이 트리메틸 갈륨의 농도가 0.3-0.5 % 가 되도록 수소와 혼합 gas를 만들어 193 nm에서 광분해 반응을 시도하였다. 본 실험의 목적은 MOCVD 법에서 트리메틸 갈륨의 운반기체로 수소가 사용되고 있는데, 레이저 광분해 반응을 이용한 deposition에서도 수소를 운반기체로 사용할 경우에 특별한 잇점이 있는가를 검토하기 위해서였다.

그림L6 에는 트리메틸 갈륨과 수소의 혼합 gas로부터 얻어진 spectrum을 나타 내었는데, 그림L4 의 알곤 혼합 gas로 부터 얻어진 spectrum과 비교하여 볼 때 상대적으로 낮은 에너지 상태의 갈륨 원자가 많이 생성되고 있는 것처럼 보여진다. 그러나, emission을 내는 여기 상태의 갈륨 원자를 제외한 다른 생성물의 확인이 되지않는 초보적인 실험결과로서는 확실한 결론을 내리기는 어려우며, 최적 실험조건을 찾아서 반복실험이 이루어져야 할 것이다.

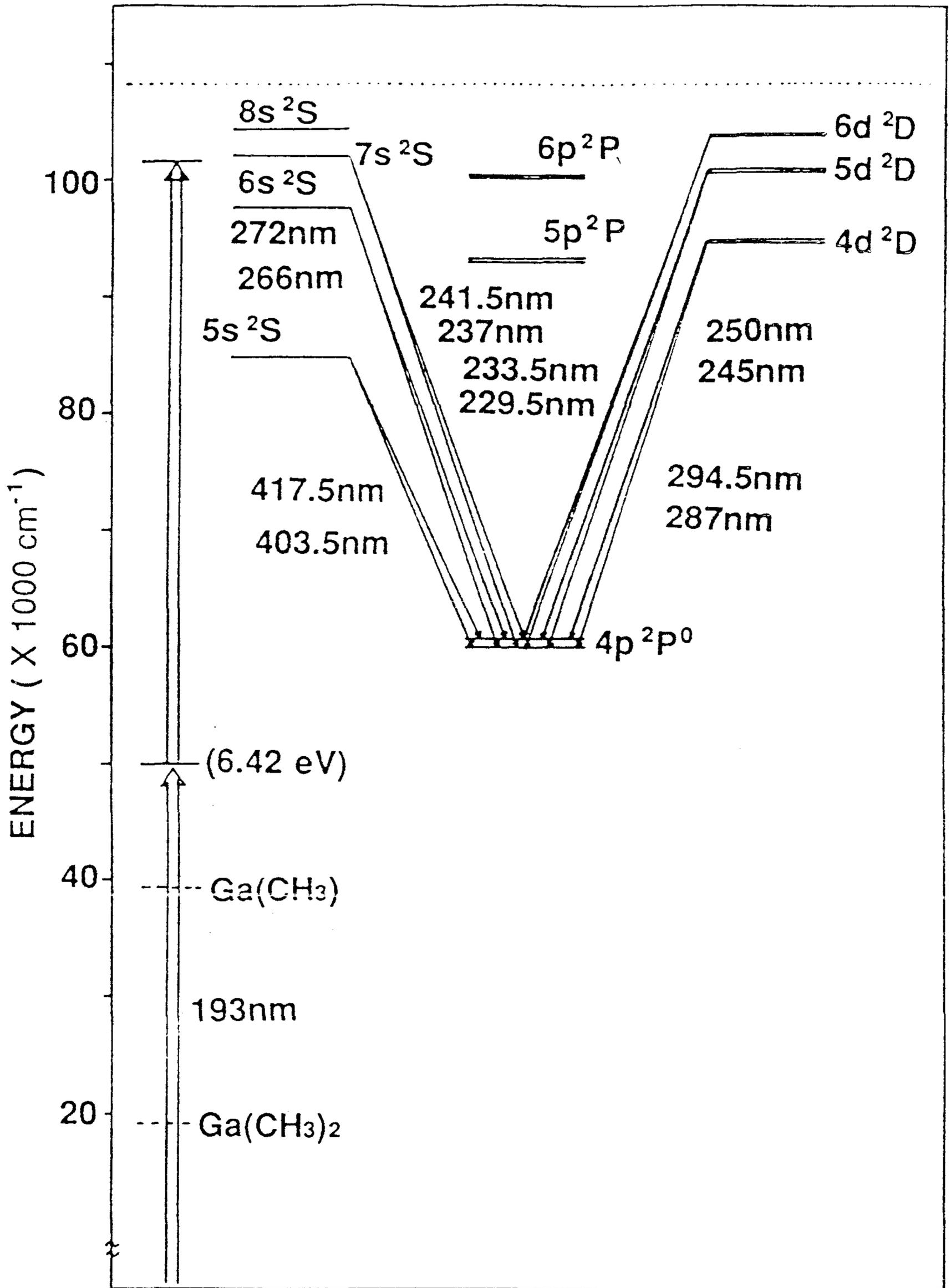


그림 I5. 트리메틸 갈륨 및 갈륨 원자의 에너지 레벨 개략도 및 천이파장

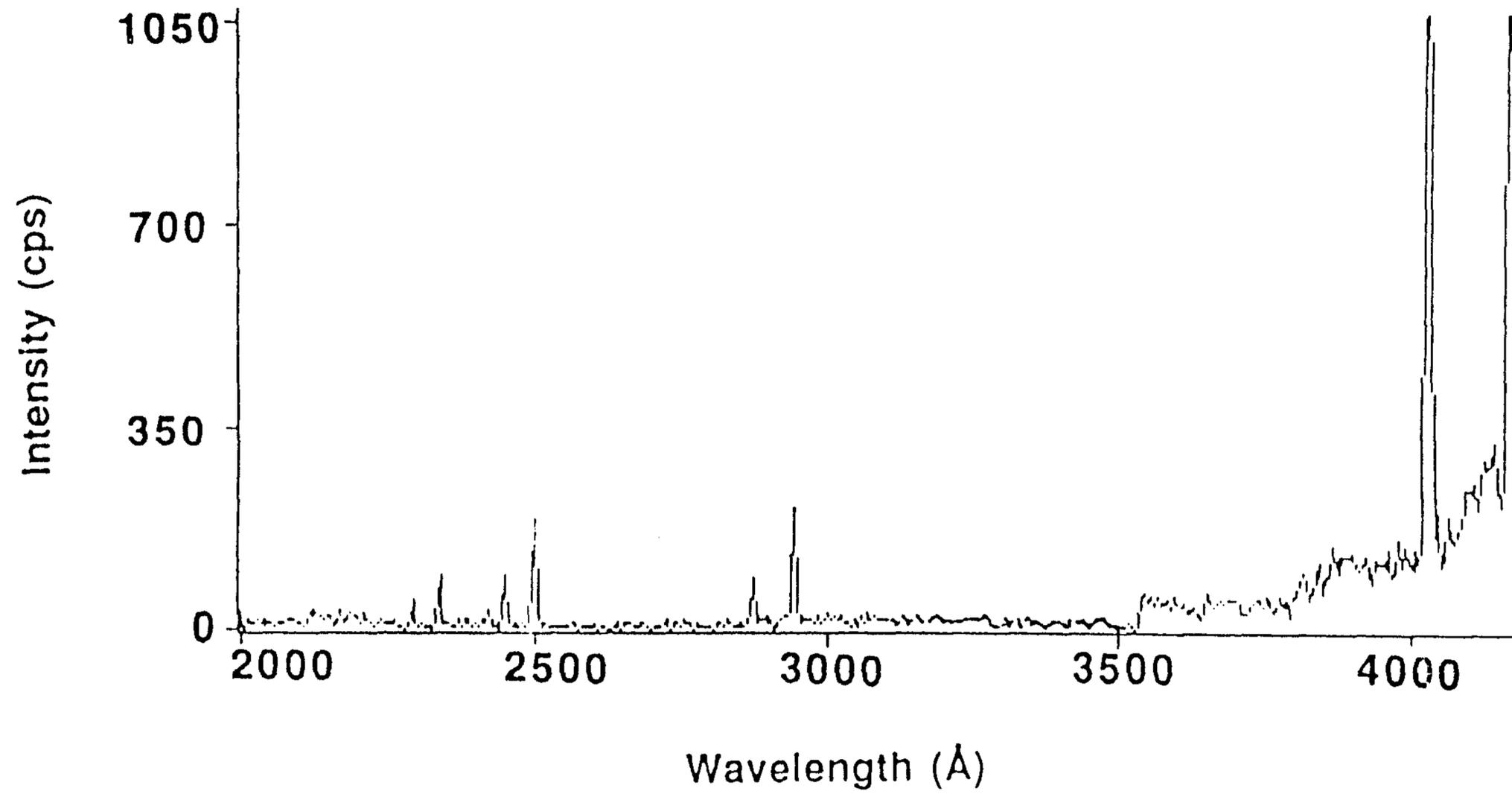


그림 16. 트리메틸 갈륨과 수소 혼합 가스의 광분해로 부터 얻어진 Ga* 방출 스펙트럼

3.2 트리메틸 알루미늄의 광분해 반응

3.2.1 순수한 트리메틸 알루미늄의 광분해 반응

트리메틸 알루미늄도 193 nm 에서 광을 잘 흡수함이 알려져 있다.[L18] 광분해 셀에 순수한 트리메틸 알루미늄을 0.1 Torr로 채운후 193 nm 레이저 광으로 광분해 반응을 조사하고자 하였으나, 트리메틸 갈륨에서와 같이 순수한 트리메틸 알루미늄의 경우에도 레이저 입사창에 deposition이 심하게 생기면서 분해 생성물로 존재할 것으로 예상하였던 알루미늄 원자로 부터 발생하는 emission은 탐지할 수가 없었다. 트리메틸 알루미늄의 경우에도 흡수가 심하게 일어남을 관측할 수 있었으나 트리메틸 갈륨 보다는 193 nm 에서 흡수가 적게 일어남을 광분해 셀을 통과하여 나오는 광의 밝기로 부터 알 수 있었다.

3.2.2 트리메틸 알루미늄과 알곤 혼합 gas의 광분해 반응

트리메틸 알루미늄과 알곤의 혼합 gas를 시료로 사용하여 레이저 광분해 반응을 관측하였다. 그림L7 에는 트리메틸 알루미늄의 농도가 0.5% 인 혼합 gas로 부터 얻어진 광분해 spectrum을 나타내었으며, 그림 8 에는 트리메틸 알루미늄의 에너지를 기준으로 하였을 때 알루미늄 원자의 에너지 상태를 나타내었다.[L14,15] 상온에서 트리메틸 알루미늄은 dimer로 존재하며 dissociation 에너지가 20.4 kcal/mol 로 알려져 있다.[L20] 따라서, 그림L7 에서 250 nm 보다 짧은 파장의 emission은 대부분이 갈륨 emission과 일치 하고 있으나 다른 화학종(C-H)일 수도 있기 때문에 보다 주의를 기울려 반복 실험을 수행하여야 emission source를 규명할 수 있을 것이다.

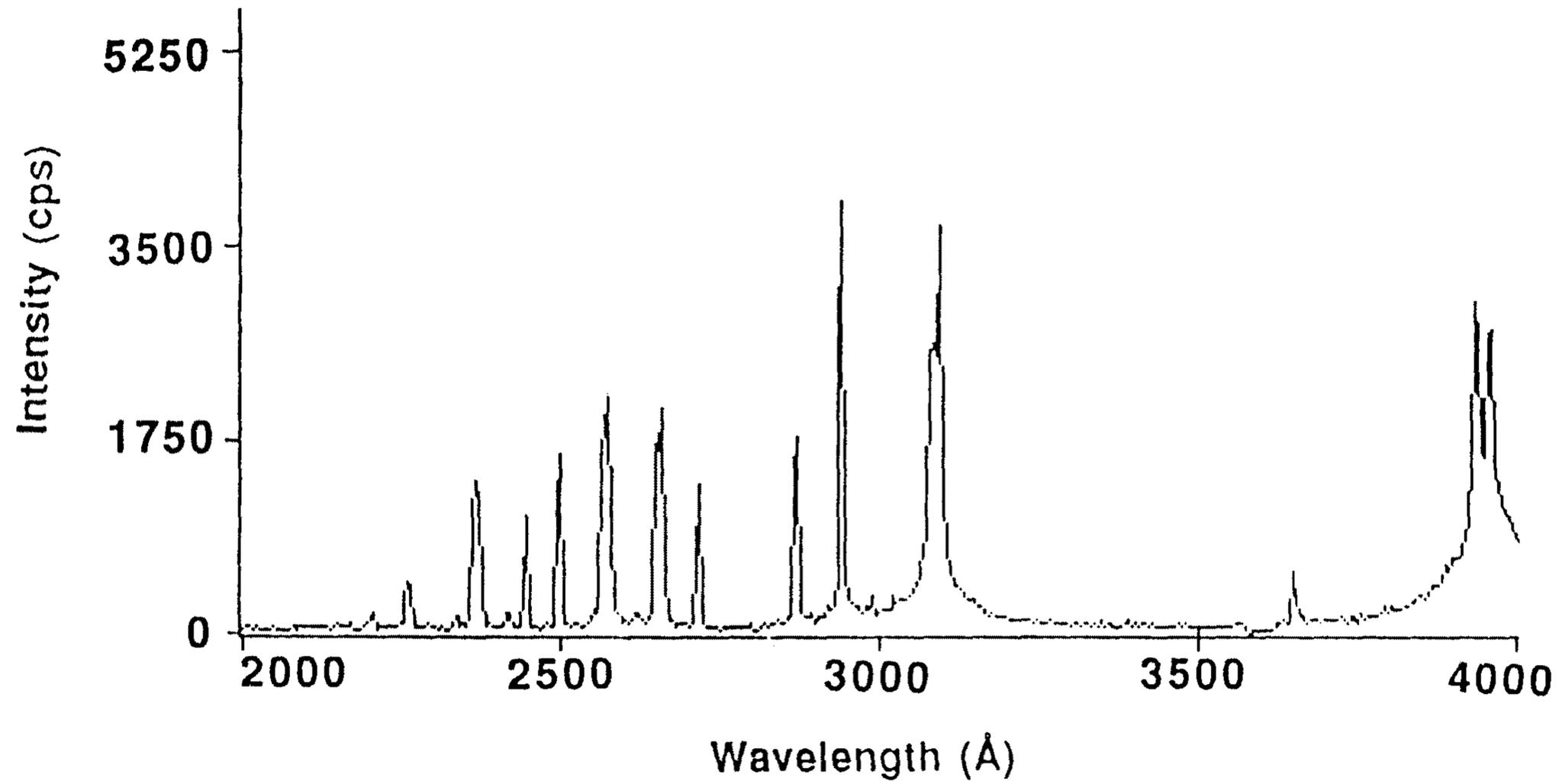


그림 17. 트리메틸 알루미늄과 알곤 혼합 개스로 부터 얻어진 AlI* 방출 스펙트럼

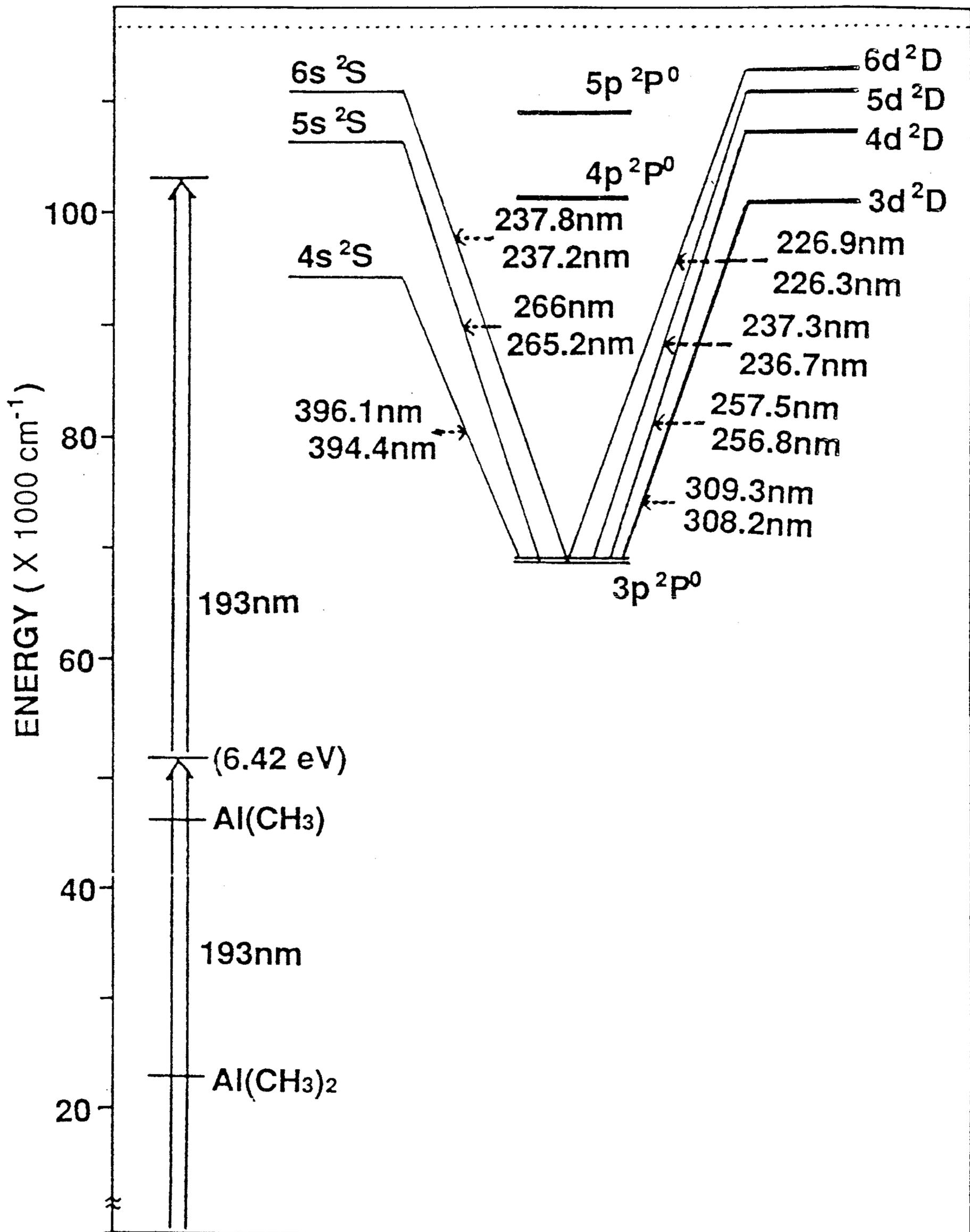


그림 18. 트리메틸 알루미늄 및 알루미늄 원자의 방출 스펙트럼

3.2.3 트리메틸 알루미늄과 수소 혼합 gas의 광분해 반응

트리메틸 갈륨에서와 같이 MOCVD 법에서 수소가 운반기체로 사용되고 있기 때문에, 수소 혼합물을 광분해 시킬 경우 알곤 혼합물과 차이점이 있는가를 조사하기 위하여 수소 혼합 gas로부터 레이저 광분해 spectrum을 얻어 그림L9에 나타내었다. 그림L9와 그림L7을 비교하여 볼 때, 레이저 광분해 실험에서는 수소를 운반 gas로 사용함이 알곤을 운반 gas로 사용하는 경우보다 장점이 있는 것으로는 사료되지 않는다.

3.3 아르세닉 클로라이드의 광분해 반응

갈륨 아르세나이드 박막성장에 많이 사용되고 있는 화합물은 아르신(AsH_3)이지만, 아르신은 독성이 워낙 강할 뿐만 아니라 상온에서 gas 상태이므로 안전 성을 고려하여 상온에서 액체이면서 증기압이 낮은 아르세닉 클로라이드를 아르세닉 source로 사용이 가능한가를 조사하기 위하여 아르세닉 클로라이드의 광분해 실험을 수행하였다.

아르세닉 클로라이드의 경우에도 각각 알곤과 수소의 혼합 gas를 사용하였으며 광분해에 의한 emission spectrum을 그림L10과 L11에 각각 나타내었다. 아르세닉 클로라이드의 경우에는 표L1에 나타낸 바와 같이 As-Cl bond 에너지가 클 뿐만 아니라, 그림L12에 나타낸 아르세닉 클로라이드의 에너지 상태에서 볼 수 있듯이 two-photon에 의해 분해가 일어나도 생성되는 아르세닉 원자의 에너지가 쉽게 관측할 수 있는 emission을 내지 않음을 알 수 있다. 그러나, 광분해 셀의 벽에 많은 deposition이 생성되는 현상을 관측할 수 있었고, 그림L11과 L12에서 약하기는 하지만 아르세닉 원자 emission이 관측되는 점으로 미루어 볼 때 아르세닉 클로라이드는 193 nm의 레이저 광에 의해 쉽게 분해되는 것으로 판단된다.

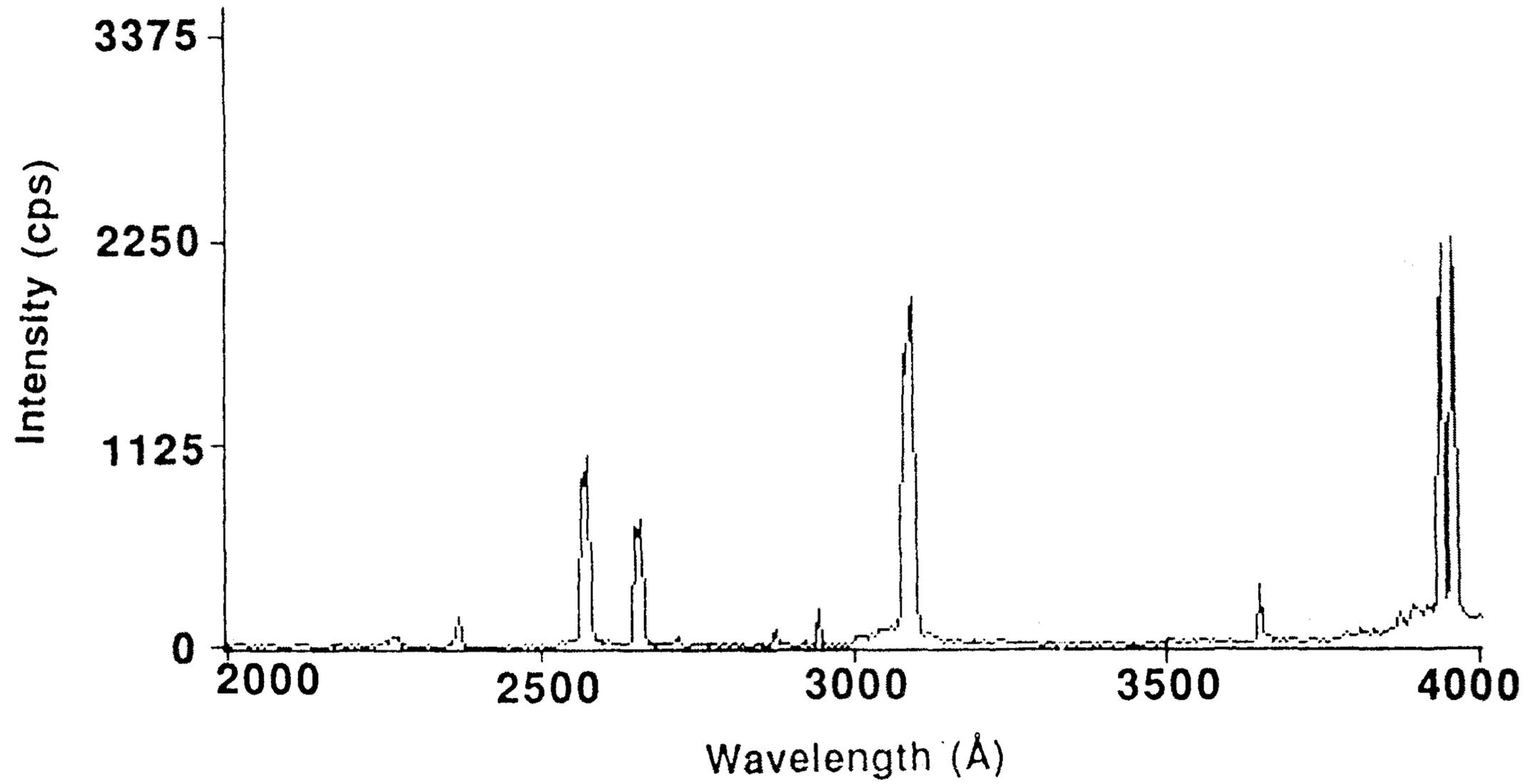


그림 19. 트리메틸 알루미늄과 수소 혼합 가스의 광분해로 부터 얻어진 AlI* 방출 스펙트럼

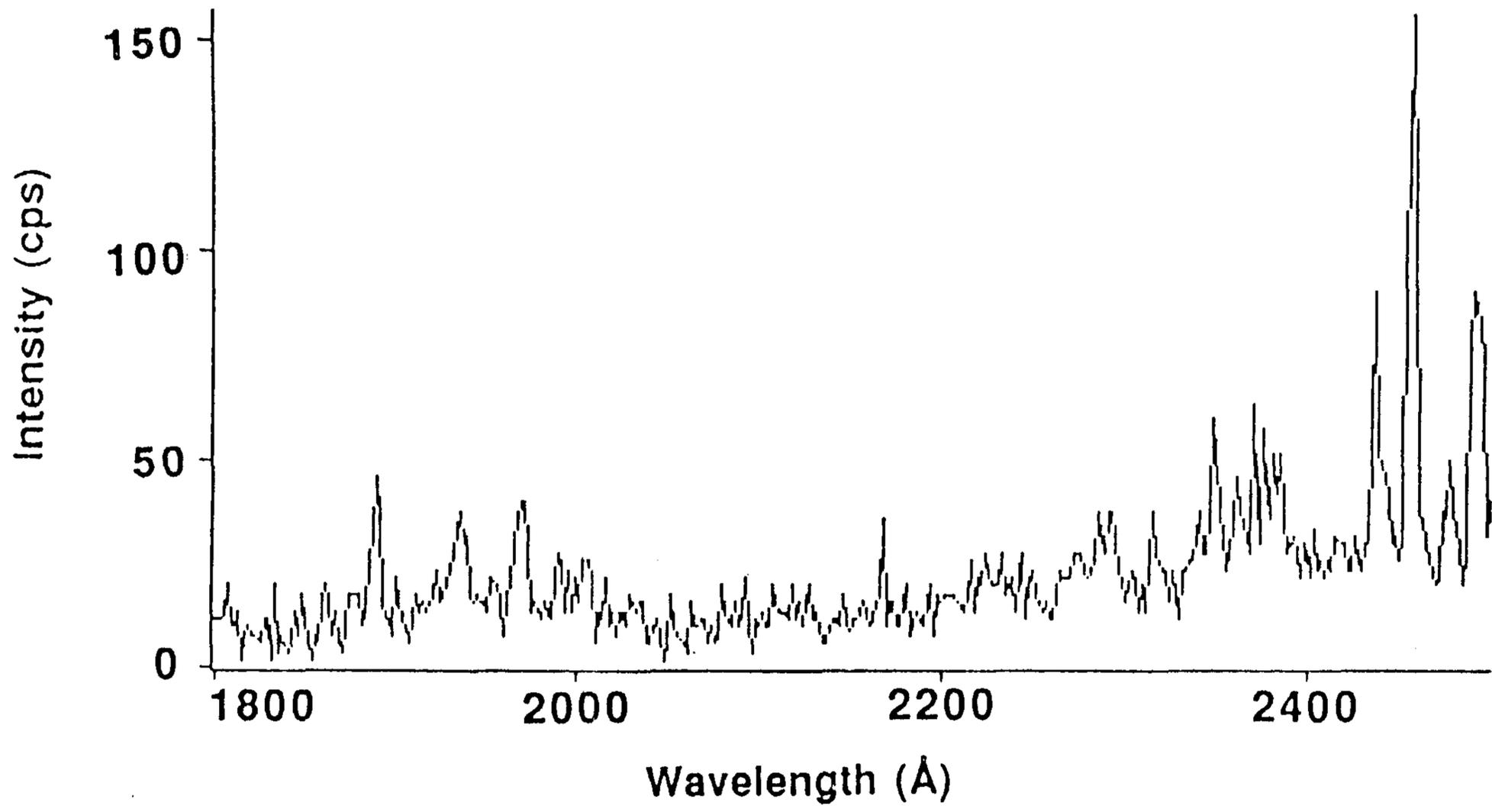


그림 L10. 아르세닉클로라이드와 알곤 혼합 가스의 광분해 스펙트럼

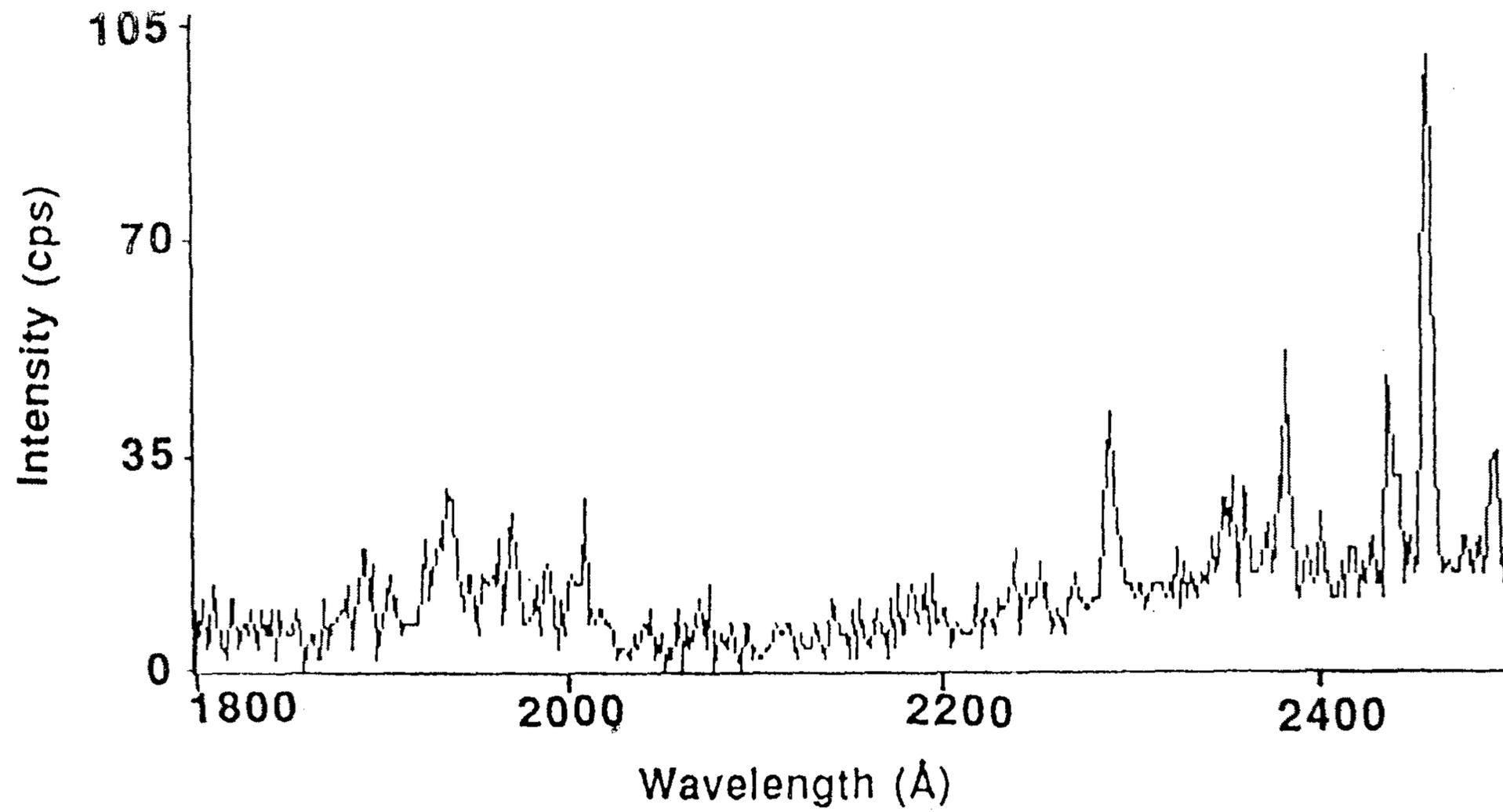


그림 111. 아르세닉클로라이드와 수소 혼합 가스의 광분해 스펙트럼

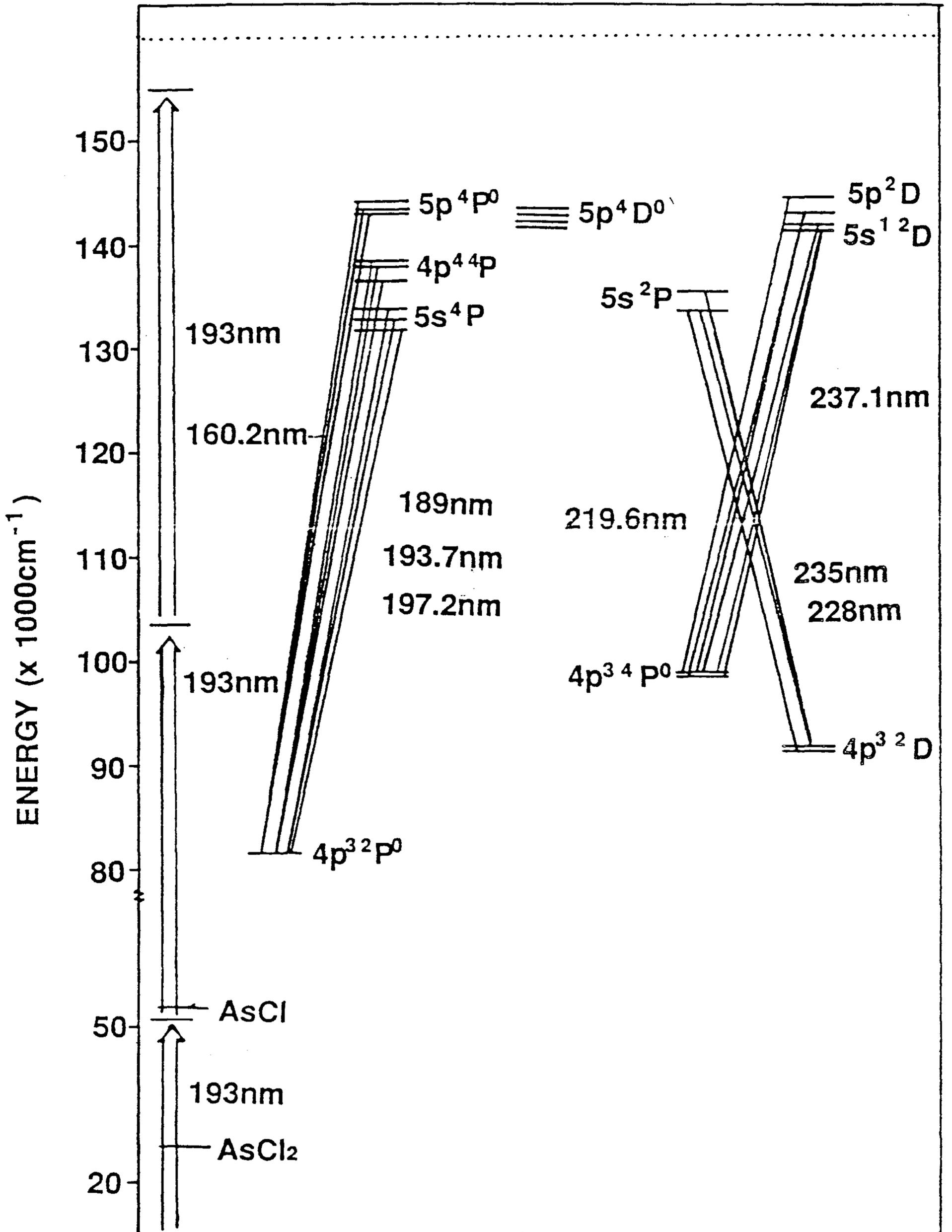


그림 L12. 아르세닉클로라이드 및 아르세닉 원자의 에너지 레벨 개략도 및 천이파장

ÆL1. Physical Constants of TMGa, TMA1, AsCl₃

	M.P. (C)	B.P. (C)	Vapor Pressure at 20 C(Torr)	M-R(Cl) Bond Energy(kcal/mòl)	Density at 20 C
TMGa	-19	55.7	181.0	59	1.0576
TMA1	0	130	8.4	66	0.752
AsCl ₃	-8.5	130.2	7	76.9	2.163
*.AsH ₃	-116.3	-55(d 300)		59	

Al₂Me₆ : Dissociation Energy=20.4kcal/mol

3.4 광분해 반응 결론

트리메틸 갈륨, 트리메틸 알루미늄, 및 아르세닉 클로라이드를 각각 알곤과 수소 혼합 gas를 만들어 193 nm의 레이저 광으로 광분해 실험을 수행하였다. 트리메틸 갈륨과 트리메틸 알루미늄의 경우에는 농도가 0.3-1.0 % 인 혼합 gas를 사용하는 경우 레이저 광을 약하게 focussing 시켰을 때 각각 여기된 상태의 갈륨과 알루미늄 원자를 비교적 용이하게 생성함을 emission spectrum으로부터 알 수 있었고. 아르세닉 클로라이드의 경우에는 아르세닉 원자로부터의 emission 은 대단히 약하게 나타났지만 레이저 광에 의해 분해되어 아르세닉 원자를 생성함을 알 수 있었다. 따라서, 이러한 화합물을 광분해 시켜 갈륨, 아르세나이드나 알루미늄 갈륨 아르세나이드 박막성장 실험을 위해서는 운반 gas중에 이러한 화합물의 농도를 대략적으로 0.5 % 이하로 낮추어야 할 것으로 사료된다.

제 4 절 LACVD 실험 및 분석

실험에 사용한 광원은 193 nm 의 ArF Excimer Laser(Questek Model 2460)를 사용하였다. 원료개스는 Alfa Products 제품으로서, 9.999 % 순도의 TMG 와 9.9995 % 순도의 TMA 는 bubbler 형태로 구입되었고, AsCl₃ 는 우리의 실험실에서 직접 bubbler 에 담아서 사용하였다. Wafer 는 (100)Si, (111)Si 및 (100)2° off(110) Silicon doped n-type GaAs wafer 를 이용하였다. GaAs wafer 의 Cleaning 과정은 표 1 과 같고 Si wafer 는 산화막만 식각하여 실험하였다.

표 1. n-type GaAs Cleaning 과정[L21]

Step	Process
1.	TCE/Acetone/Methanol, 각 step 5분, TCE 는 80 °C 로 끓인다.
2.	D.I.Water 로 2분간 rinse 한다.
3.	5 H ₂ SO ₄ + 1 H ₂ O ₂ + 1 H ₂ O 용액 (0 °C)에 1-5분간 식각한다.
4.	D.I.Water 로 2분간 rinse 하고 N ₂ blow 로 말린다.
5.	1 HCl + 1 H ₂ O 용액(0 °C) 에 30초 담근다.
6.	D.I.Water 로 5분간 rinse 하고 N ₂ blow 로 말린다.
7.	Methanol 에 담겼다가 N ₂ blow 로 말린 후 신속히 loading 한다.

실험의 일차목표는 GaAs 또는 AlGa 의 물비가 1 : 1 이 되도록 즉, Stoichiometry 를 얻기 위하여 원료개스의 혼합비를 조절하는 것이다. 일단 1 : 1 의 Stoichiometry 를 얻은 후에는 개스의 혼합비를 그 조건에서 고정시키고 기판의 온도, 반응부의 전체압력, 레이저의 Fluence 및 repetition rate 을 조절하여 단결정성장의 최적조건을 확보하는 것이 목표이다.

개스의 혼합비는 MFC 의 유속과 Needle valve 및 Oil manometer 로 조절한다. 각 원료개스의 bubbler 의 온도로 TMG = -6.5°C , TMG = 20°C , AsCl₃ = 20°C 로 일정하게 유지되어 있으므로 개스의 증기압은 $P(\text{TMG}) = 48 \text{ Torr}$, $P(\text{AsCl}_3) = 7.5 \text{ Torr}$, $P(\text{TMA}) = 8.4 \text{ Torr}$ 로 일정하다. 여기서 $P(\text{AsCl}_3)$ 는 실험실에서 직접 측정한 값이고, $P(\text{TMG})$ 및 $P(\text{TMA})$ 는 α -catalog 에서 주어진 식으로 계산하였다. Bubbler 에 수소를 흘리면 원료개스는 수소와 혼합되어 반응부로 흐르게 된다. 이때 MFC 의 유속을 controller로 조절함으로써 bubbling 된 각 개스의 혼합비가 정해진다. 반응부로 들어가기 전에 각 원료개스를 H₂, AsCl₃, TMG 순서로 흘리면서 needle valve 로 조절하고 manometer로 각 개스의 분압을 측정함으로써 최종 혼합비를 계산할 수 있게 된다. 그러나 실제 박막의 물비는 AES depth profile data 로부터 보다 정확히 알 수 있다.

한편 레이저 광의 fluence 와 repetition rate 그리고 혼합개스의 농도는 이미 실험한바 있는 광분해 실험결과를 이용했는데 레이저 광의 펄스당 에너지는 150 mJ, 10 Hz - 20 Hz, 그리고 혼합개스의 농도는 1% 이하로 하고, 전체 압력이 수 torr 정도가 되게 하였다. 광의 spot size는 10 mm X 3.5 mm 이므로 fluence 는 430 mJ/cm^2 가 된다.

이번 실험에서는 광을 substrate와 평행하게 입사시켜 광분해에 의한 박막성장 실험만을 하였고 시료는 AES 로 깊이에 따른 성분비를 분석하고, SEM 및 광학현미경으로 표면상태를 조사하였다.

4.1 AlGa 박막 성장 실험

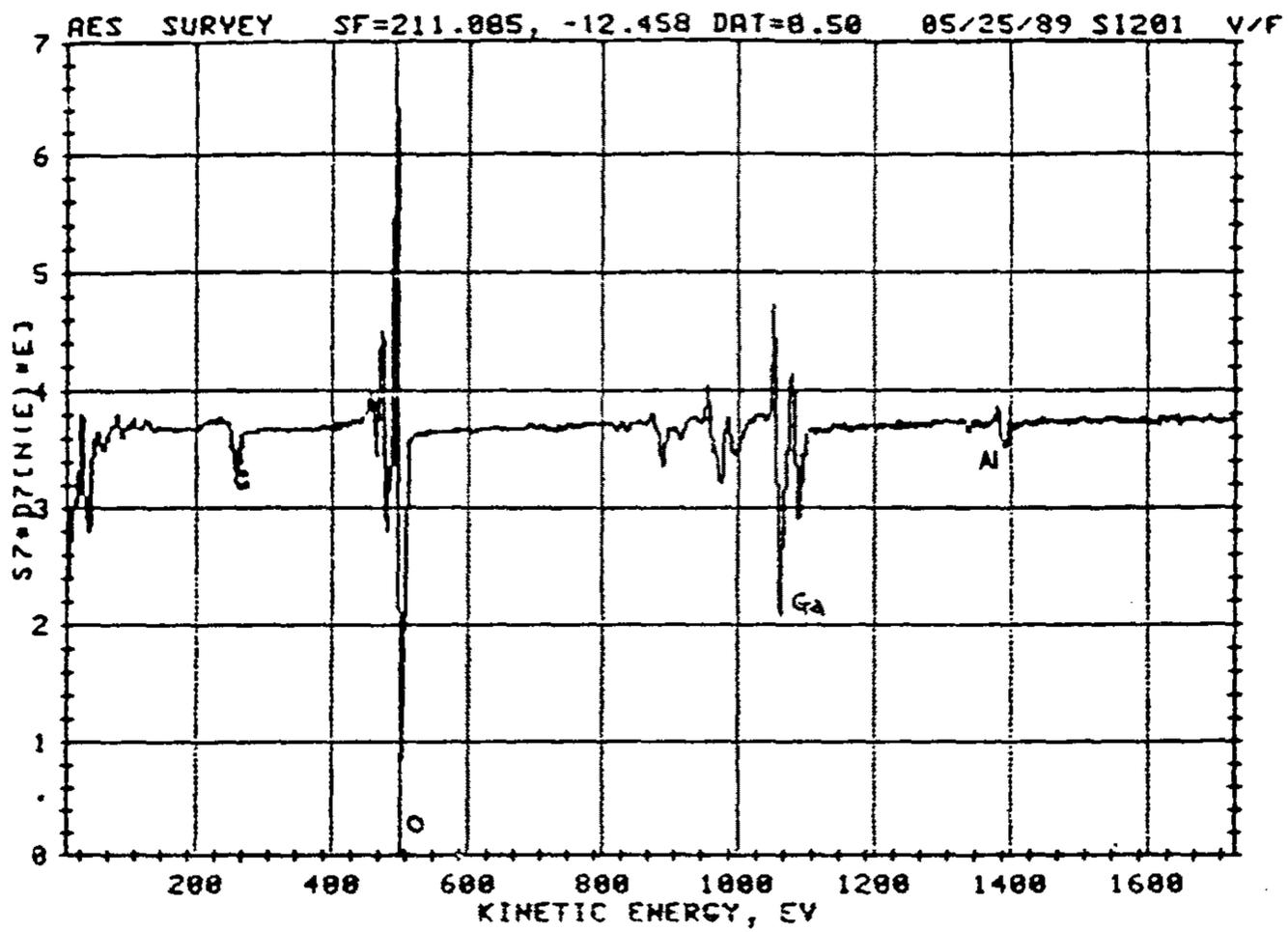
시스템을 제작한 후의 시운전 및 안전문제를 고려하여 일차적으로 AlGa 박막 성장 실험을 수행하였다.

상온에서의 실험결과 시편을 메탄올로 닦으면 막이 씻겨버리는 것으로보아 광분해된 Al, Ga 의 원자는 화학결합을 이루어 고체막을 형성하지 않고 다만 약한 결합을 하고 먼지처럼 쌓인 것으로 판단되었다.

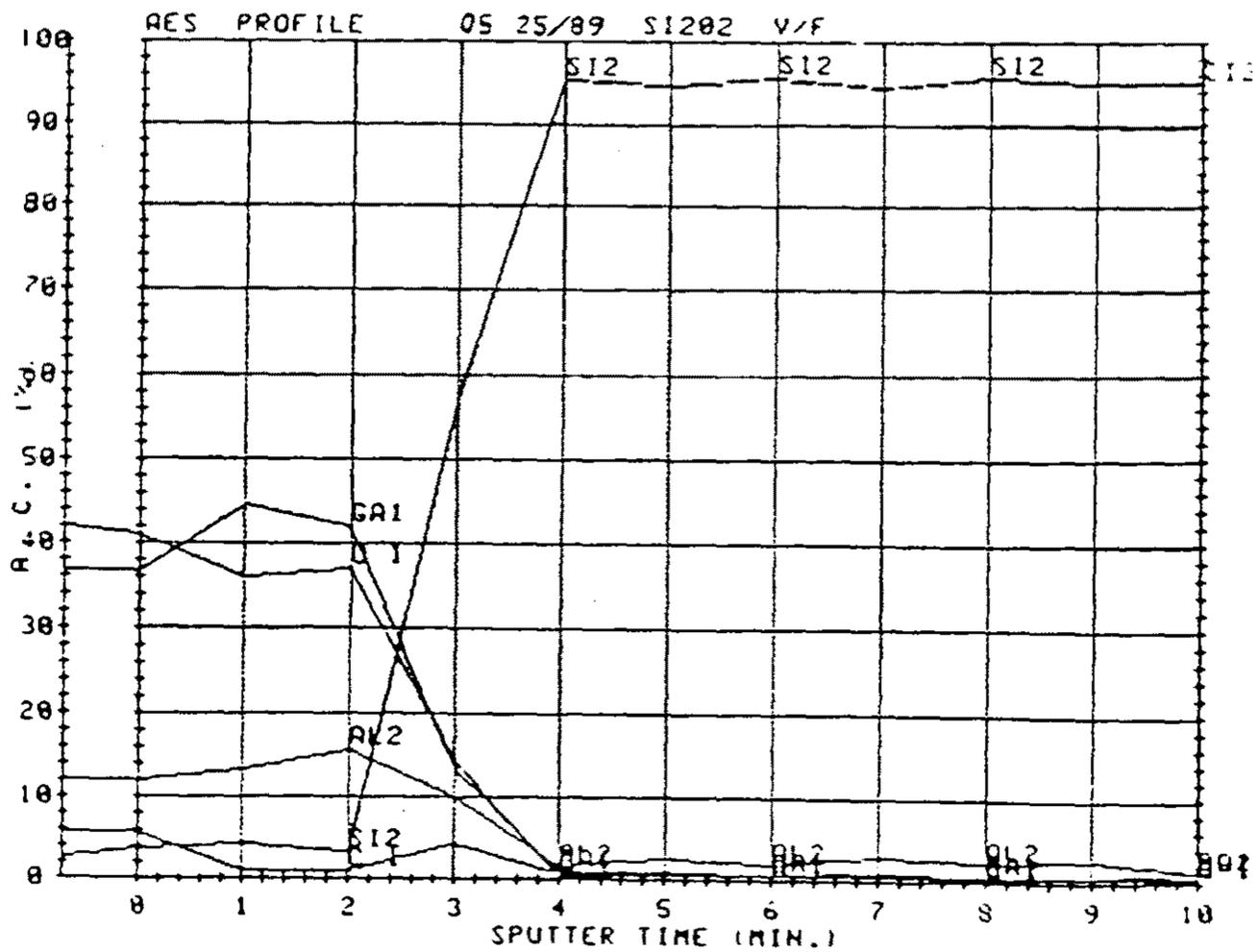
그림 L 13 (a) 는 그림에 주어진 조건에서 실험한 시편을 AES 로 표면분석한 결과 인데 표면의 산화막 때문에 산소 Peak 가 크고, TMG 또는 TMA 의 광분해 시에 발생하는 탄소도 보인다. Ga Peak 가 Al Peak 보다 상대적으로 큰데 그림(b) 의 depth profile 에서도 Ga 량이 약 3배 정도 많음을 알 수 있다. 이것은 TMG : TMA 의 혼합비가 컸기 때문이다. 또 그림(b) 에서 산소 불순물 함유량이 매우 큰데 이는 불안정한 Al-Ga 상온 결합으로 인한 void 들에 산소가 침투될 수 있기 때문이다.

그림L14는 GaAs기판을 사용한 것인데 기판의 온도에 따라 표면상태가 달라지는 것을 보여준다. 원자농도비 Ga/Al = 3 인 경우 alloy 의 용융점이 약 260 °C 이므로 기판 온도 200 °C 의 실험결과는 100 °C 에 비하여 아래와 같이 다른 morphology 를 준다. 사진은 3100 배의 SEM 으로 촬영한 것이다. 그림(b) 에는 1 μ 크기의 oval 들이 많고 pits 들이 드물게 보인다. 반면에 (a)에는 oval과 pits 들이 거의 보이지 않는다.

본 AlGa 성장 실험은 초기의 LACVD 장비 시험가동으로서 행한 것으로 AlGaAs 성장에 기초자료로 응용할 것이다.

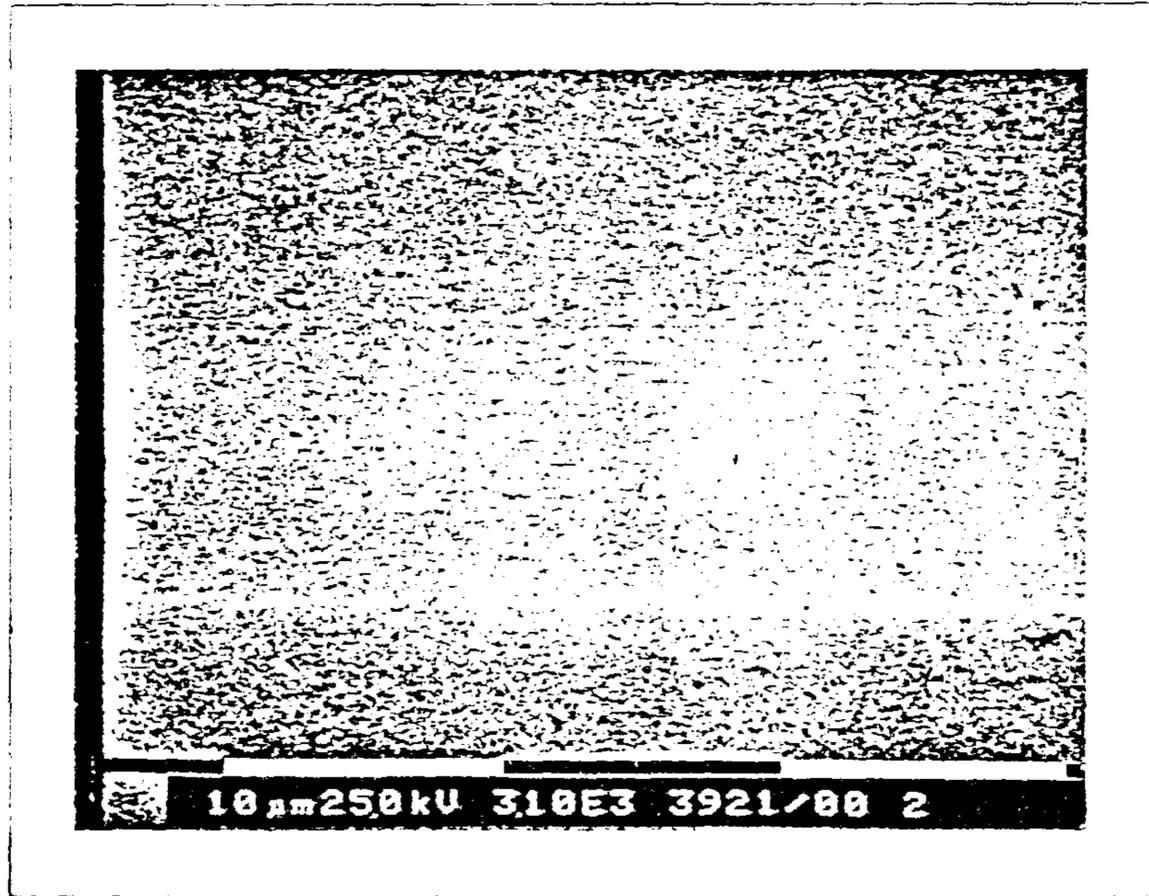


(a)

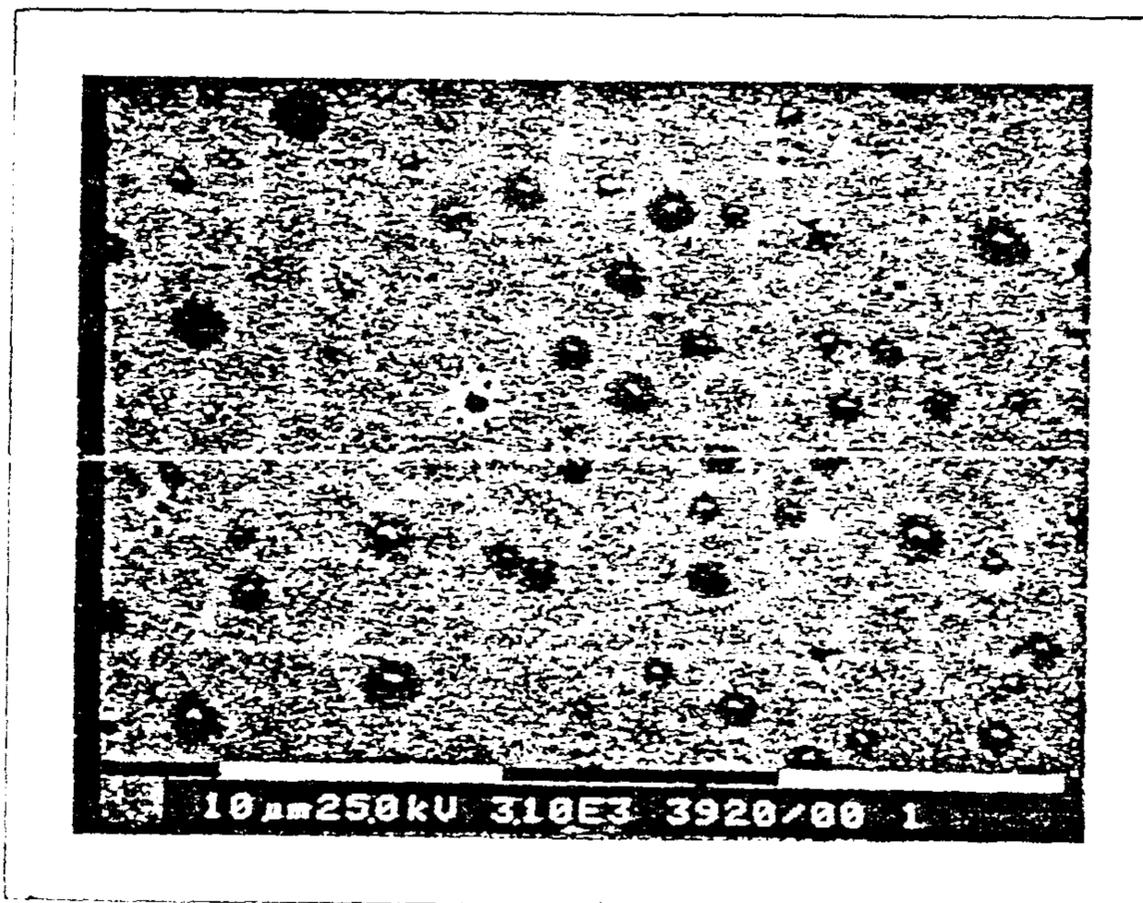


(b)

그림 L13. Substrate:(100)Si, $T_s=20^\circ\text{C}$, TMG=80 sccm, TMA=45, $H_2=100$, Laser:150mJ,10Hz, Deposition time=5 min.,(a) AES 표면분석,
(b) AES depth profile.



(a)



(b)

그림 L14. 3100배의 SEM 사진, Substrate:(100)GaAs,

(a) $T_s=100^\circ\text{C}$, (b) $T_s=200^\circ\text{C}$.

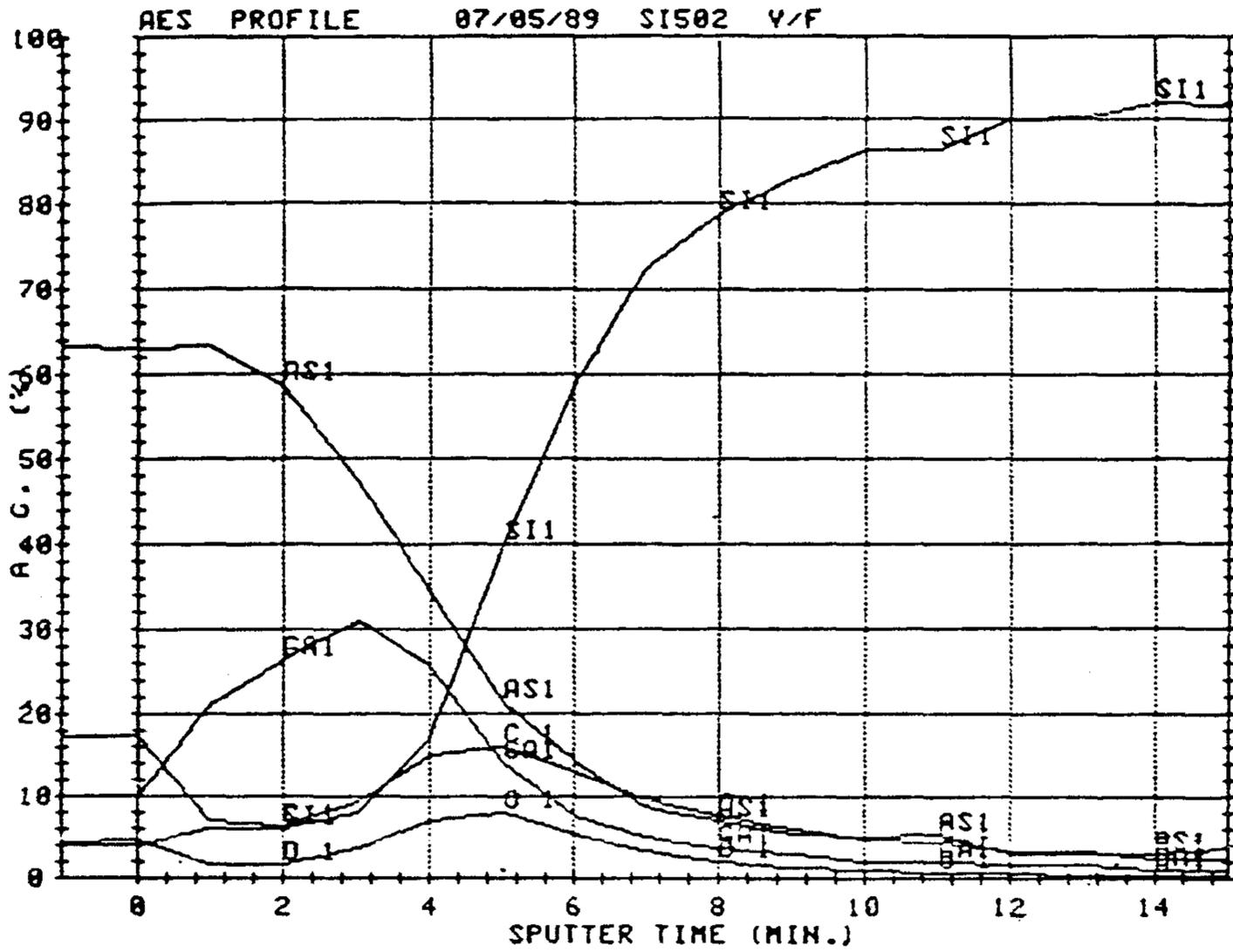
4.2 GaAs 박막 성장 실험

GaAs 박막의 Stoichiometry 를 얻기 위하여 개스의 혼합비를 조절하면서 여러번 실험을 행하였으나 시스템이 미비하여 체계적인 실험을 하는데 약간의 문제가 있어 아직 완전한 결과를 얻지는 못하였지만 거의 Stoichiometry 에 가까운 데이터를 얻기 시작하였다.

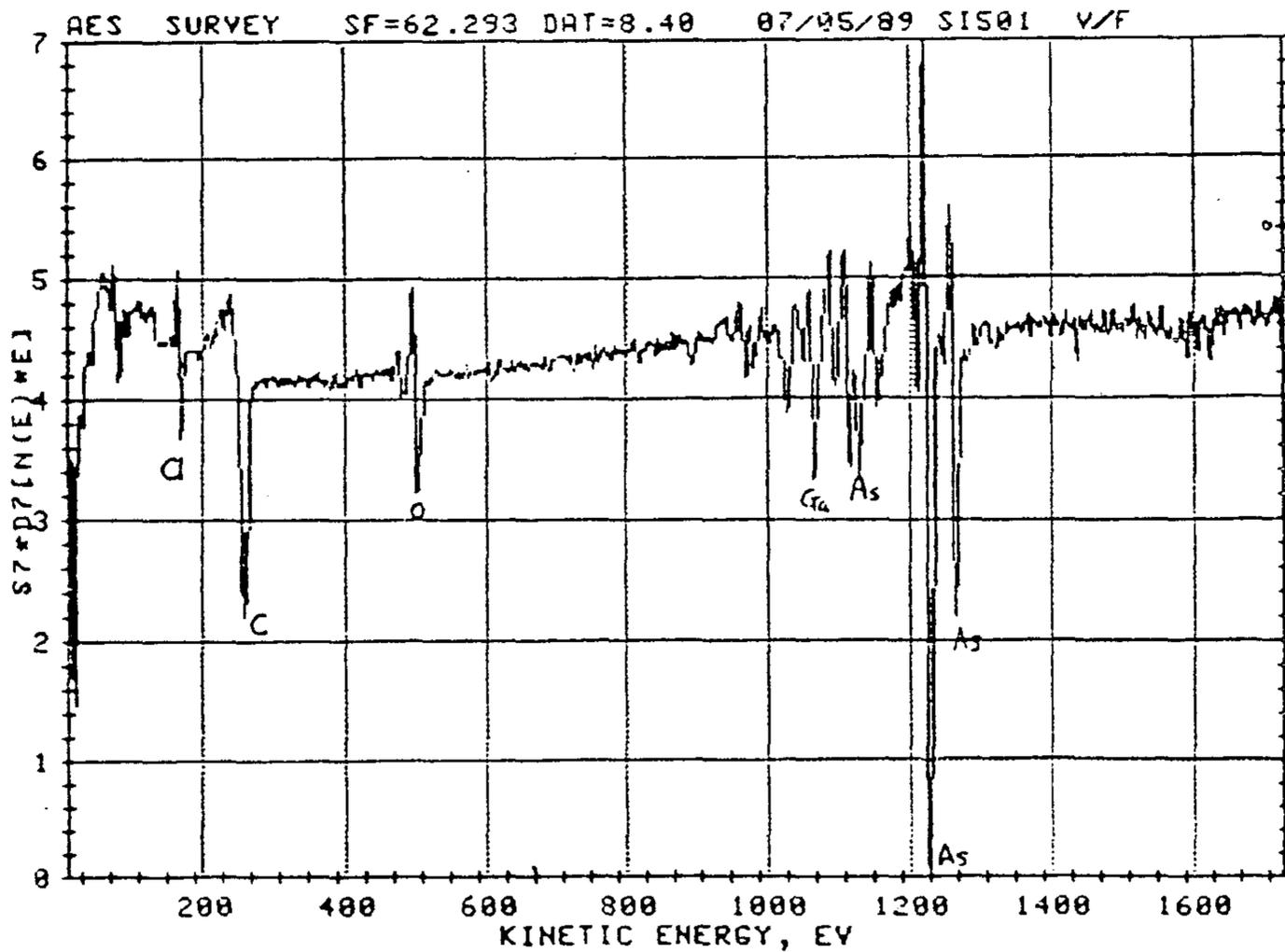
그림 L 15 은 (100) Si 기판을 사용한 결과를 AES 로 분석한 것인데, Ga : As 비가 매우 작다. 표면으로 갈수록 Ga : As 비가 더 작아지는 것은 실험중간에 TMG 유량을 줄였기 때문이다. 박막에서의 산소 불순물 함유량이 크게 줄어든 것은 고무적인 일이고, 계면에서의 산소함유량이 많은 것은 wafer cleaning 이 완벽하지 않았기 때문이다. 그림(b) 는 표면분석 결과인데 염소(Cl) 원자의 peak 가 보인다. 이것은 AsCl₃ 의 광분해 산물이다.

그림 L 16 은 (100) n-GaAs 와 (111) Si 기판을 같은 조건에서 실험한 결과이다. 성장시간은 35분인데 처음 20분 동안 AsCl₃ : TMG 혼합비가 대략 11 이고 나머지 15분 동안은 needle valve 를 조절하여 TMG 량을 증가시켜 혼합비가 대략 7 정도가 되게 한 것이다. 그림(a)에서 sputter time 의 처음 10분간은 혼합비 7 의 경우인데 기판의 As : Ga 비를 고려하면 박막의 비는 대략 3 배이다. Sputter time 10분에서 40분까지 즉, 계면까지는 원료가스 혼합비가 11 일때 인데 AES profile 에서는 6.5 배 정도이다. 이처럼 원료가스의 혼합비에 비해 박막의 원자 농도비가 2-3 배 정도 작은 것은 TMG 에 비해 AsCl₃ 의 광분해 효율이 작기 때문인 것으로 생각된다. 따라서 이상적 조성비를 얻기 위해서는 TMG 량을 좀더 증가시켜야 됨을 알 수 있다. 그림 (b) 는 (111)Si 기판의 경우인데 여기서도 비슷한 결과가 나타난다. 그런데 실제 시편의 농도비가 1 : 1 이라도 AES signal 은 1 : 1 로 나타나지 않는다. 따라서 그림(b) 에서 Ga : As 비가

1 : 1 이지만 실제 농도비는 1 : 1 이라고 볼 수 없다. 그러나 1 : 1 에 상당히 가까와졌다고 할 수 있다. 한편 성장층 내부에서 염소 peak 가 검출되지 않은 것은 매우 고무적이다.

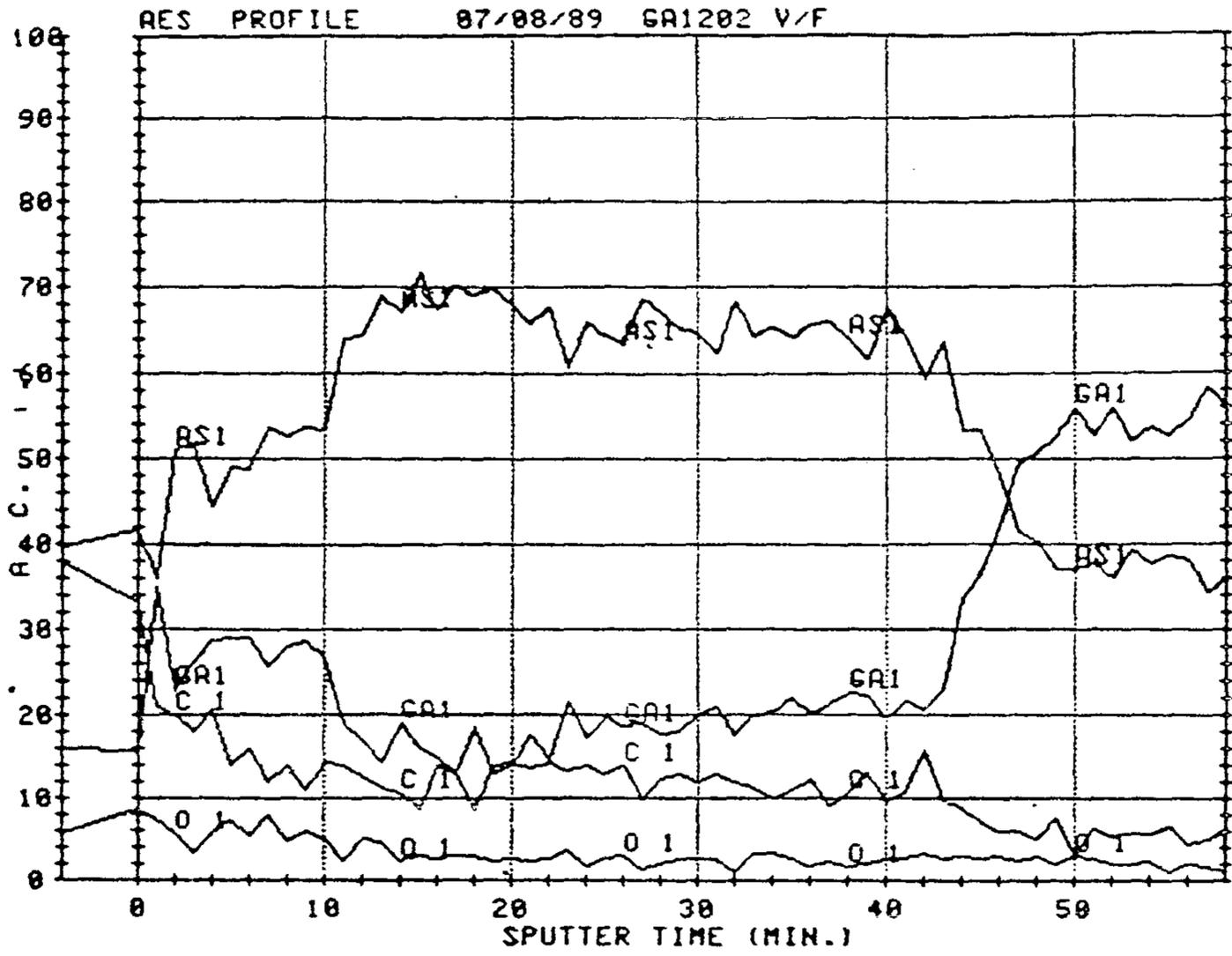


(a)

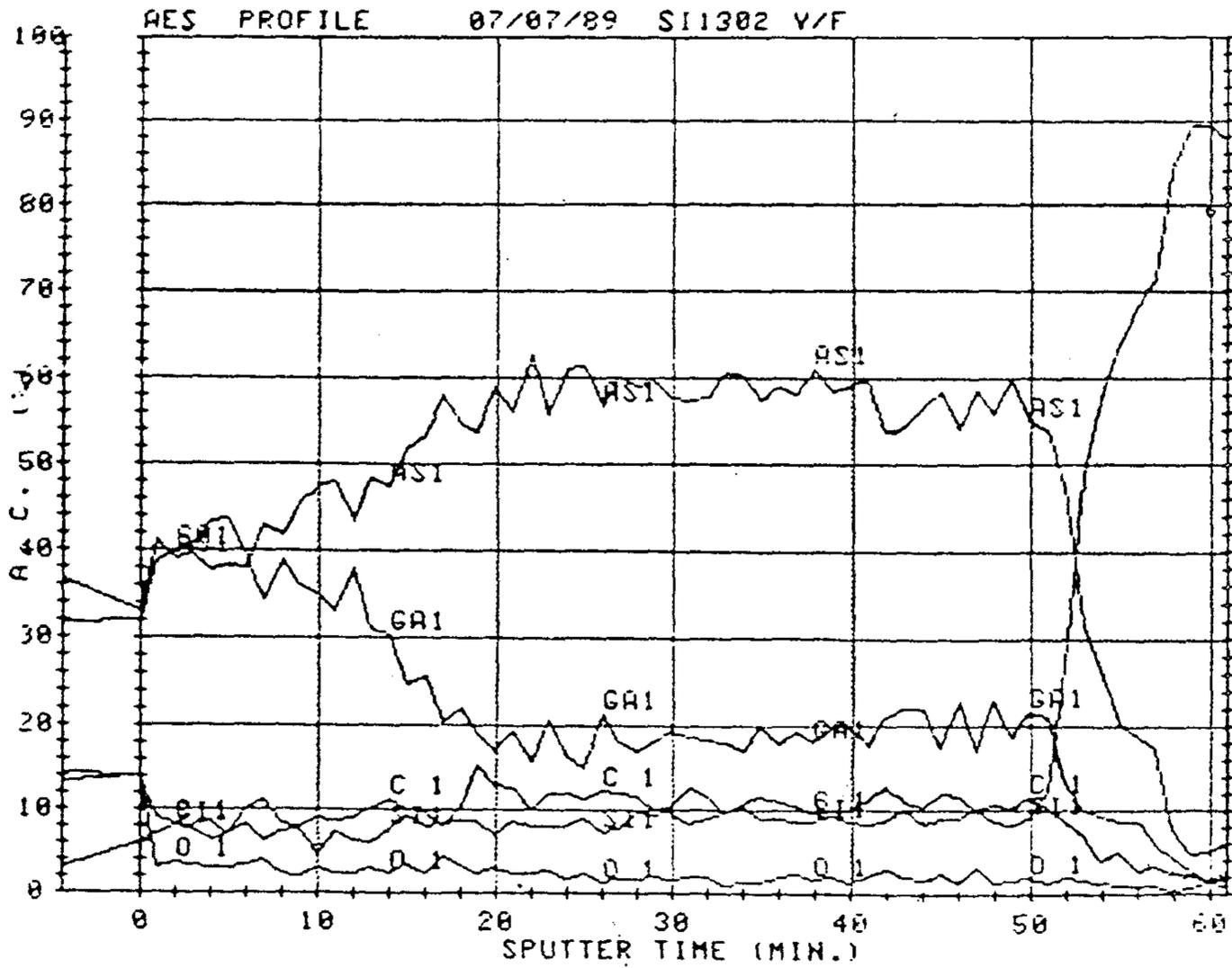


(b)

그림 L15. Substrate:(100)Si, Ts=20 C, TMG=80 sccm, TMA=45, H =100,
 Laser:150mJ,10Hz, Deposition time=5 min.,(a) AES 표면분석,
 (b) AES depth profile.



(a)



(b)

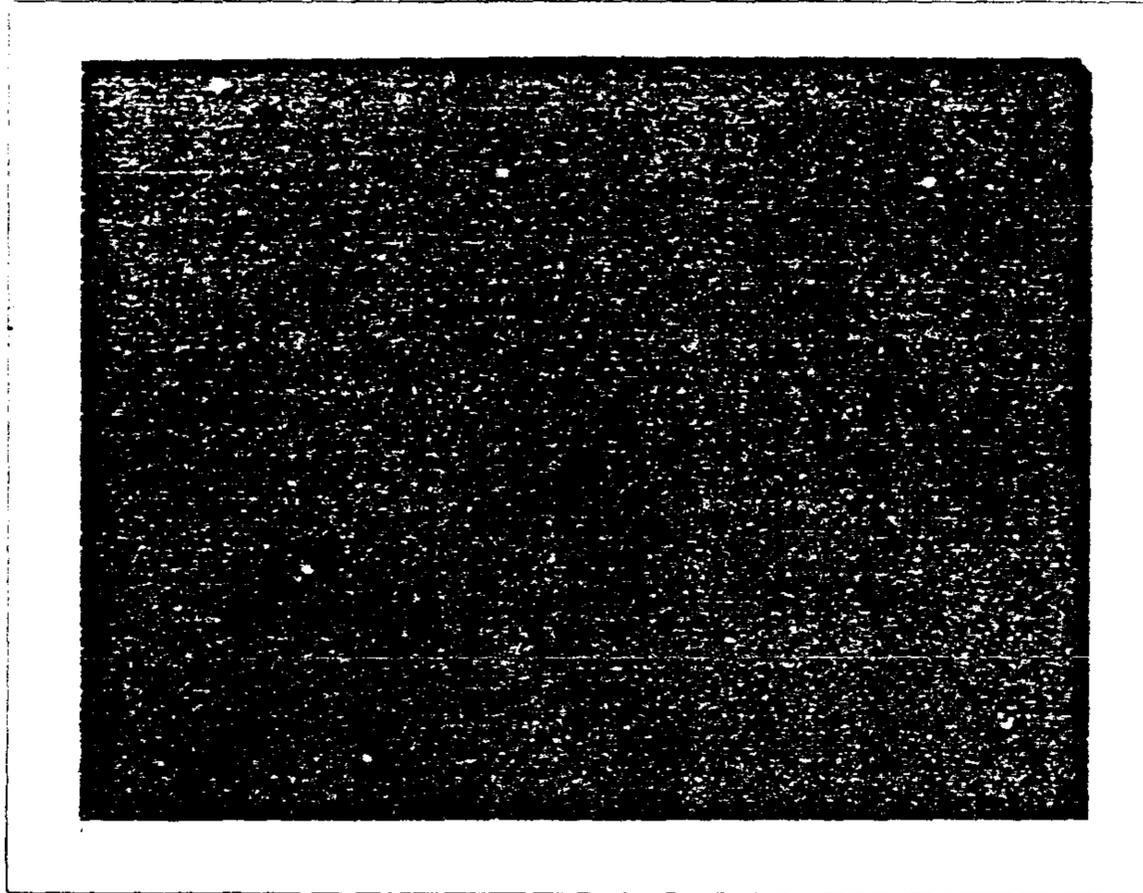
그림 L16. $T_s=250^\circ\text{C}$, $\text{TMG}=6 \text{ sccm}$, $\text{AsCl}_3=18$, $\text{H}_2=100$, Laser: 150mJ , 20Hz ,

(a) Substrate: $(100)\text{GaAs}$, (b) Substrate: $(111)\text{Si}$.

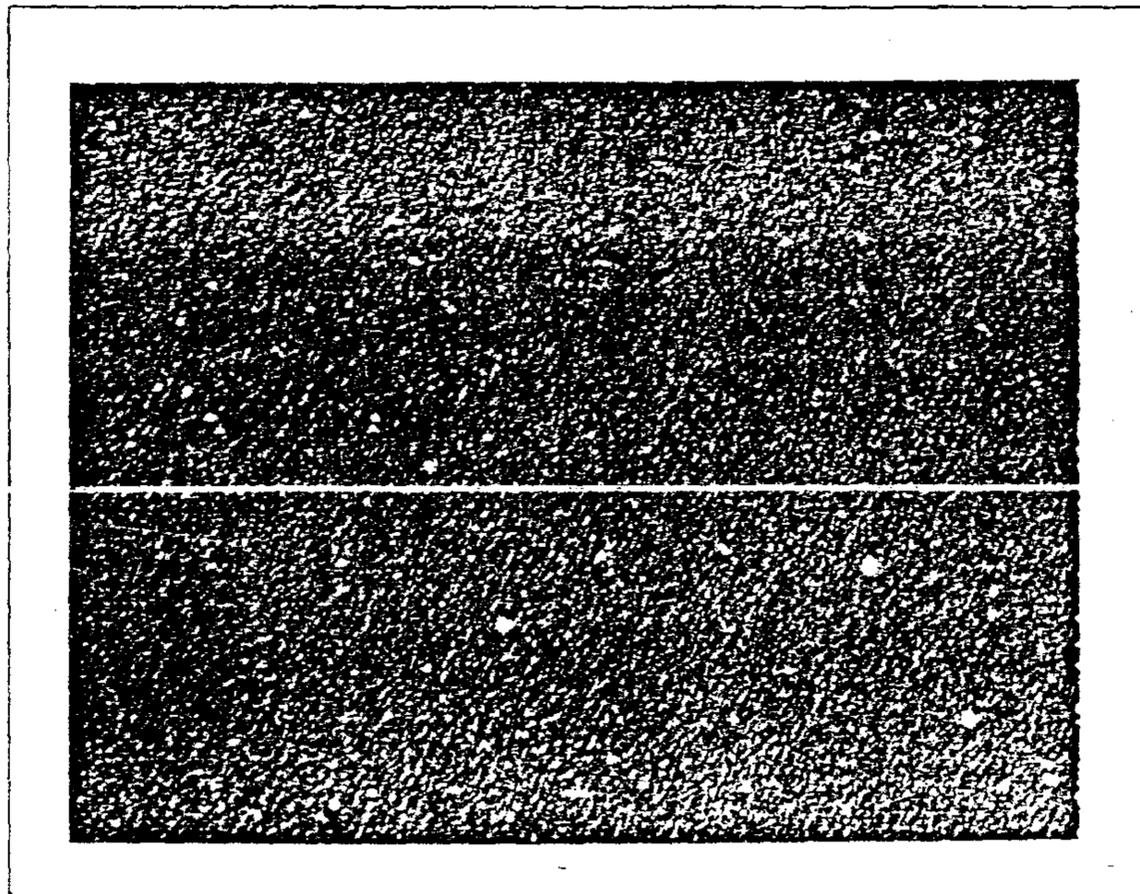
여러 AES 데이터를 종합해 보면 탄소의 불순물 함유량이 증가하면 Ga 량이 감소하는 경향이 있음을 알 수 있는데 이것으로부터 탄소 불순물은 Ga site 에 들어가는 것으로 생각되나, 아직은 확인되지 않았다.

AES 데이터에 의하면 레이저 광의 에너지를 150 mJ, 10 Hz 로 하고 기판의 온도를 250 °C - 300 °C 로 했을 때의 박막 성장 속도가 대략 20 Å - 50 Å/min 임을 알 수 있으나 주어진 AES 의 sputtering rate 이 GaAs 에 관한 데이터가 아니고 실험데이터도 아직 최종단계가 아니어서 정확한 증착속도는 추가적인 정밀 TEM 분석이 필요하다.

그림 L17는 그림 L16 과 동일한 시료의 표면을 400 배의 광학현미경으로 찍은 것이다. 그림 (a) 는 GaAs 기판이고, (b) 는 Si 기판인데 Si 기판의 경우보다 GaAs 기판 위의 박막의 표면에서 결함이 적은 것으로 나타난다.



(a)



(b)

그림 L17. 400배의 광학현미경사진(a) GaAs 기판(b) Si 기판.

4.3 LACVD 박막 성장 결론

지금까지의 결과를 요약해보면, 먼저 AlGa 박막 성장 실험에서는 상온에서 박막 형성이 되지 않으며, 기판의 온도에 따라 표면상태가 달라지는 것을 보았다. 그러나 AlGa 박막 성장 실험은 예비실험이었고 우리의 주관심이 아니므로 앞으로 여기에 관한 실험은 하지 않을 것이다.

GaAs 박막 성장 실험에서도 아직 완전한 Stoichiometry 를 얻지는 못하였으나 거의 가까운 데이터를 얻기 시작했으며, 박막의 질이 기판에 의존한다는 것을 볼 수 있었다. GaAs 결정 성장 실험에 TMG 와 $AsCl_3$ 를 써서 VPE 실험을 한 예가 있으나 [L22], LACVD 로 시도해 보는 것은 처음이다. TMG 는 193 nm UV 광흡수가 매우 크고 광분해가 잘 일어남을 확인하였으나 $AsCl_3$ 의 경우는 잘 알려져 있지 않았다. 지금까지의 본 실험 결과로는 193 nm UV 광에 의해 $AsCl_3$ 의 충분한 광분해가 일어난다는 것을 확인했다는 것은 우선 매우 고무적인 사실이며 AsH_3 등에 비해 독성이 약한 $AsCl_3$ 를 LACVD의 원료 개스로 쓸 수 있다는 것도 큰 장점이 될 것이다.

그러나 결정 성장을 성공시키기 위해서는 아직 해결해야 할 과제들이 많은데 무엇보다도 먼저 시스템을 수정 보완하여 체계적이고 재현성있는 실험을 해야한다는 것이다. 그러기 위해서는 throttle valve 시스템을 부착하여 반응부의 전체 압력을 일정하게 조절할 수 있게 하고, 반응개스의 혼합비 또는 몰비를 정확히 계산하고 재현성이 있도록 MFC 등을 추가하는 장치의 보완이 필요하다.

그러한 시스템의 보완이 이루어지면 각 변수들을 변화시켜 가면서 체계적인 실험을 하여 이상적인 값을 찾아낼 것이다.

GaAs 및 AlGaAs 결정성장을 이룩하고 Quantum Well 성장의 가능성을 연구할 것이다.

L(ACVD) 참고문헌

- [1] J.J.Coleman and P.D.Dapkus, "Metalorganic Chemical Vapor Deposition",
in Gallium Arsenide Technology, Ed. by D.K.Ferry(Sams, Indiana, 1985)
- [2] A.R.Calloway, T.A.Galantowicz and W.R. Fenner, J. Vac. Sci. Tech
A1, 534 (1984)
- [8] J.Nishizawa, T.Kurabayashi, and J.Hoshina, J. Electrochem. Soc.
134, 502 (1987)
- [4] S.A.Mitchell and P.A.Hackett, J. Chem. Phys. 79, 4815 (1983)
- [5] S.A.Mitchell and P.A.Hackett, Chem. Phys.Lett. 107, 508 (1984)
- [6] S.A.Mitchell, P.A.Hackett, D.M.Rayner, and M.R.Humpheries, J. Chem.
Phys. 83, 5028 (1985)
- [7] H.Suzuki, K. Mori, M.Kawasaki, and H.Sato, J. Chem. Phys. 64,
371 (1988)
- [8] S.L.Baughcum, L.C.Oldenbergh, K.R.Winn, and D.E.Hof, SPIE, 540,
314(1985)
- [9] S.D.Allen, J. Appl. Phys. 52, 6501 (1981)
- [10] D.J.Ehrlich and J.Y.Taso, J. Vac. Sci. Technol. B1, 969 (1983)
- [11] S. Adachi, J. Appl. Phys. 58, R1 (1985)
- [12] T.F.Deutsch, D.J.Silversmith, and R.W.Mountain, "UV Laser-Initiated
Deposition of Al₂O₃ Films', V.M.Donnely, M.Geva, J.Long, and R.F.
Karlicek, "Excimer Laser-Induced Deposition of InP and Indium Oxide
Films", K.A.Emery, L.R.Thompson, D.Bishop, H.Jarnani, P.K.Boyer, C.A.
Moore, J.J.Rocca, and G.J.Collins, "Beam-Assisted CVD of Microelectronic

- Films", in "Laser-Controlled Chemical Processing of Surfaces", ed by A.W.Johnson, D.J.Ehrlich, and H.R.Schlossberg(Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol.29, Elsevier,1984)
- [13] H. Haigh, J. Material Sci. 18, 1072 (1983)
- [14] C.E.Moore,"Atomic Energy Levels", NSRDS-NBS 35, Vol.II (1971)
- [15] G.E.Coates, M.L.H.Green, P.Powell, and K. Wade, "Principles of Organometallic Chemistry", (Metheun, London,1971)
- [16] M.C.Jacko and S.J.W. Price, Can. J. Chem. 41, 1560 (1963)
- [17] R. Bhat, J. Electronic Materials, 14, 433 (1985)
- [18] D.J.Erlich, R.M.Osgood Jr, and T.F.Deutsch, IEEE. J. Quantum Electron. QE-16, 12381 (1980)Alme3
- [19] G.K.Barker, M.F.Lappert, J.B.Pedley, G.J.Sharp, and N.P.C.Westwood, J. Chem. Soc. Dalton, 1765 (1975) ...dimer,ioni..
- [20] C.H.Henrickson and D.P.Eyman, Inorg. Chem. 6, 1161 (1967)
- [21] R.E.Williams, "Gallium Arsenide Processing Techniques" , 85 (Artech House, Dedham U.S.A. 1984)
- [22] M.Yoshida, H.Terao, and H.Watanabe, J.Electrochem. Soc., 132, 930 (1985)

제 5 장 총괄 결론

본 연구에서는 OEIC 에 응용하기 위한 광스위치 개발을 목표로, AlGaAs/GaAs 화합물 반도체계 Quantum Well 구조의 결정성장을 위하여 MOVPE Hetero-epitaxy 기술 연구와, 부가적 연구로서 LACVD 에 의한 박막증착 연구를 수행하였다.

본 실험결과는 MOVPE 장치 설치 및 시험가동 그리고 관련된 AlGaAs/GaAs 에피성장의 기초실험으로서 얻은 것이며 이 결과로 부터 앞으로 수행하게 될 MOCVD 결정성장 실험 및 AlGaAs/GaAs QW 구조 광스위치 개발에 가능성을 확보하였다.

소자제작 특히 AlGaAs/GaAs 계 Quantum well 의 성장을 위해서는 GaAs 및 AlGaAs 의 성장속도를 조정하는 것이 중요한데, TMG 의 몰 분율을 5×10^{-4} 정도로 줄임으로써 성장속도를 5 A/sec 정도로 줄 일 수 있었으며 manifold 의 dead space 를 최소화 하고 Gas flow 의 와류를 최소화 하여 15 A 정도의 Quantum Well 성장층에서 PL FWHM 을 38 meV 정도까지 줄 일 수 있었는데 이는 1 mono layer 정도의 이종접합 계면 급준성을 나타낸다.

AlGaAs 성장층에서 Al 의 조성비를 Auger Electron Spectroscopy 및 PL 실험을 통하여 알아내었으며 TMG 에 대한 TMA 의 분포계수가 2.1 임을 알 수 있었으며 따라서 위의 결과로 부터 TMA 의 몰 분율을 조절함으로써 Al 의 조성비를 조정할 수 있었다.

한편, LACVD 시스템의 반응부를 제작하고, 반응기체 주입부를 만들며 밀폐형 반응부를 이용하여 제반 반응기체들의 광분해 과정을 실험으로 조사한 결과에 의하면, 기체들의 주 반응경로가 two-photon process 이란 결론을 얻을 수 있었다. 또한 TMGa, TMAI, AsCl₃ 화합물을 광분해 시켜 갈륨 아르세나이드나 알루미늄 갈륨 아르세나이드 박막성장 실험을 위해서는 운반 gas중에 이러한 화합물의 농도를 대략적으로 0.5 % 이하로 낮추어야 할 것으로 사료된다.

LACVD 성장법으로 양질의 GaAs 반도체계 결정성장은 기체 혼합비의 조절 등을 증진함으로 가능할 것으로 본다.

그러나 결정 성장을 성공시키기 위해서는 아직 해결해야 할 과제들이 많은데 무엇보다도 먼저 시스템을 수정 보완하여 체계적이고 재현성있는 실험을 해야한다는 것이다. 그러기 위해서는 throttle valve 시스템을 부착하여 반응부의 전체 압력을 일정하게 조절할 수 있게 하고, 반응개스의 혼합비 또는 몰비를 정확히 계산하고 재현성이 있도록 MFC 등을 추가하는 장치의 보완이 필요하다. 이후 LACVD 성장에 상관하는 각 변수들을 최적화하는 연구를 진행하고 결정성장에 따른 QW 구조 초박막 형성을 연구할 것이다.

III-V족 화합물 반도체를 이용한 광원용 레이저 다이오드(LD)소자와 수광용 포토다이오드(PD)소자의 제작 및 FET(Field Effect Transistor), LD/PD의 구조의 다양화, 광변조소자, MQW(Multiple Quantum Well) 구조 연구 및 초격자 소자, 화합물 반도체 재료의 다양화, 광도파 구조, 광신호처리 소자 등의 개발과 광논리회로 및 종합적인 OEIC개발이라는 장기적 안목에서, 본 개발연구는 지금까지의 준비와 추진 속도로 미루어 볼 때 전망이 매우 밝다고 하겠다.

기대되는 바로는, 현재 광소자의 핵심인 MQW-구조의 DOES 혹은 SEED 모형의 광스위치를 국내에서 최초로 제작하는 것과 화합물 반도체 에피 결정성장의 첨단기술을 개발 확보함으로써 다양화 추세에 있는 III-V 화합물 반도체계의 광전자 연구에 공헌하는 것이다.

이를 위한 2차년도외 과제로서, 에피탁시 기술의 확립과 MQW구조 소자의 광특성 연구를 위하여 제반 필요 사항들을 앞당겨 준비하고 있으며, 한편 Submicron lithography 기술을 개발하여 광소자 집적회로 제작에 응용할 것이다.