

근 적외선 레이저 다이오드의 개발

Development of Near Infra-red
Laser Diode

연구기관
전북대학교

과 학 기 술 처

제 출 문

과학기술처 장관 귀하

본 보고서를 "근 적외선 레이저 다이오드의 개발" 연구사업의 1차년도
보고서로 제출합니다.

1990년 6월 일

주관 연구기관명: 전북대학교

연구책임자: 김영기(전북대학교)

연구원: 이형재(")

김진승(")

박찬(")

Kanekiyo Jofuku(광전자)

요 약 문

I. 제 목

근 적외선 레이저 다이오드의 개발

II. 연구개발의 목적 및 필요성

AlGaAs/GaAs 계 레이저 다이오드는 광통신과 더불어 compact disc, 레이저 printer, 기타 계측용 광원으로 그 수요가 급진적으로 증대되고 있음에도 불구하고 우리나라에서는 이 방면의 연구가 일부기관에 국한된감이 있었다. 그간 우리나라에서는 일부 대학 연구소 및 산업체에서 AlGaAs/GaAs 계의 액상 성장에 대해 연구하고 있으나, 레이저 다이오드 제작에 대한 연구기관은 극소수이다. 그의 주된 원인은 첫째, 우수한 epitaxy 층을 성장할 수 없고 특히 레이저 다이오드에 있어서 가장 중요한 활성층의 두께조정을 임의로 할 수 있을 정도로 기술이 향상 되어 있지 않기 때문이라 생각된다. 레이저 제작에 있어서 이와같은 기본적인 출발점이라 할 수 있는 epitaxy 성장을 임의로 할 수 없는 이상 극히 정교한 기술을 요하는 소자제작은 출발 할 수 조차 없는 것이 사실이다.

다음으로 문제되는 것이 bi-polar device 의 기본 특성중의 하나인 junction 특성일 것이다. 여기에는 potential 장벽문제 뿐만 아니라 interface 문제도 미 해결의 분야가 너무도 많이 남아있다. 따라서 AlGaAs/GaAs 계에 대한 기본물성의 연구와 더불어 위의 두가지 점은 AlGaAs/GaAs heterostructure device 제작을 위해서는 필히 연구되어야 할 과제라 생각된다.

세번째의 문제점은 chip의 packaging 기술이라 보겠다. 이 기술은 대학 연구실 보다는 기업체에서 수행하는 것이 바람직하다고 할것이다.

Ⅲ . 연구 개발의 내용 및 범위

본 연구에서는 LPE 성장에 있어서 성장조건 즉, 기판처리, 성장판 내의 분위기 수소의 순도, 성장 보우트의 구조, 성장온도 조정등이 성장층에 미치는 영향을 조사하여 AlGaAs/GaAs의 4층 heterostructure 구조를 만드는 데있어 레이저 다이오드의 경우, 각 성장층 중 가장 중요한 활성층의 두께를 $0.1 \mu\text{m}$ 이하까지 재현성있고 균일하게 성장시키는데 1차적인 목적을 두었다. 이와같은 목적 수행을 위하여 우선 본격적인 액상성장 (LPE) 장치를 제작하였던바 그의 성능은 충분히 만족할 정도가 되었다.

연구 진행 순서에 있어서는 먼저 LPE 성장층의 전기적 및 광학적 특성을 조사하고 다음으로 조건을 달리하여 4층까지 성장시킨 시료에 대해 SEM으로 성장층의 두께를 측정하고 역시 SEM을 활용하여 EBIC를 측정하여 junction의 위치를 확인하였다. Junction의 I-V 특성은 Semiconductor Component Test System (HP 4061A)와 digital oscilloscope (Nicolet 3091)에 기억된 내용을 computer (HP 310)에 연결하여 순방향 저항까지도 계산하여 기록할 수 있도록 program을 작성하였다.

레이저 제작은 먼저 broad-contact형에 대해 pulse 발진을 확인하고 다음으로 $25 \mu\text{m}$ 폭의 stripe-contact형, 이어서 channeled-substrate형에 대해 수행했다.

Ⅳ . 연구 개발 결과 및 활용에 대한 건의

본 연구실에서 설계 제작한 LPE 장치는 실험실용 규모가 아닌 산업용

으로의 전환을 전제로 기판크기를 $20 \times 25 \text{ mm}^2$ 또는 $30 \times 35 \text{ mm}^2$ 까지도 취급할수 있도록 설계했다. 본 장치의 설계에 있어서의 유의점으로는 LPE 성장판의 공기 leak와 이로인한 오염을 억제하는 문제와, 성장판에 유입시키는 수소의 정화, 전기로의 온도조정, 성장용 보우트의 구조및 장치의 안전성 등이었다. 제작된 장치는 이상과 같은 여러가지 조건을 충분히 충족 시킬수 있게 되었다.

일반적으로 반도체 결정의 epitaxy 성장에 있어서 일차적으로 중요한것은 성장결정의 표면 morphology 라 하겠으며, 이것이 제대로 되지 못할 경우에는 성장층의 두께 조정은 물론, 레이저 다이오드처럼 서로 특성이 다른 성장층을 여러층 연속적으로 성장시킬수는 없다. 성장층의 morphology 는 성장로의 온도 분포, 성장판 내의 분위기의 순도, 기판 처리방법 및 성장 보우트의 구조등에 따라 결정적으로 달라지는데 본 연구실에서는 이와같은 문제점을 극복하고 레이저 다이오드의 활성층 두께를 $0.1 \mu\text{m}$ 이하까지 재현성있게 성장 시킬수 있게 되었다.

레이저 다이오드의 제작에 있어서는 우선 broad-contact형에 대해 pulse 전류에 의한 발전을 확인하고 다음으로는 stripe-contact형, 끝으로 channeled-substrate형을 제작 하였다. Channeled-substrate형 레이저 다이오드 제작에 있어서는 적당한 두께로 epitaxy 성장시킨 기판위에 사진 식각법으로 V-groove를 형성하고 그 위에 hetero epitaxy층을 4층 성장 시켜서 제작하였다. Channeled-substrate 레이저의 경우, 현재로서는 발전 개시 전류등에 문제점이 있고 또, 발전 mode등에 있어서 앞으로 개선 되어야 할 몇가지 문제점이 남아있는 것이 사실이다. 앞으로 이와같은 점들을 해결하기위한 지속적인 지원이 있기를 바램과 동시에, 이제까지 이 과제수행에 지원해주신 과학기술처 및 이 분야와 관련된 전문가들께 감사료를 드린다.

S U M M A R Y

I. Title

Development of Near-Infrared Laser Diode

II. Purpose and Necessity of Research & Development (R & D)

Research on AlGaAs/GaAs laser diode in Korea has so far been limited to a few laboratories inspite of growing demand for supply of such laser diode system as light source for optical communication, compact disc, laser printer, and other experiments. Liquid phase epitaxy (LPE) of AlGaAs/GaAs systems has been studied in several academic and industrial laboratories are involved in development of laser diode using this system.

The main reasons behind this fact are as follows: (a) The first problem is that growing of good epitaxy layers is not easy and Korean technology at present has not reached to control thickness of active layers, the most important factor in successful development of laser diodes. Without such control, production of electronic elements requiring exquisite technique would be impossible. (b) The second problem is the junction characteristics of bi-polar device as its basic properties. there are too many unsolved problems including those of potential barrier and interface. Hence, for production of AlGaAs/GaAs heterostructure device, these two problems must necessarily be studied together with the basic physical properties of AlGaAs/GaAs systems.

(c) The third problem is the packaging technology of chips. It is more desirable for the industries be involved in this task than the academia

III. Contents and scope of R and D

The initial purpose of present work is placed on growing reproducibly and uniformly the active layer, which plays the most important role in AlGaAs/GaAs four-layer heterostructure laser diode, with thickness less than $0.1\mu\text{m}$ following a careful study on effects of LPE growth conditions such as substrate treatment, purity of environmental hydrogen gas in the reaction tube, structure of growth boat, and control of growth temperature, etc. To this end, an LPE equipment has been built and its performance turned out satisfactory.

Study of the electrical and optical characteristics of LPE growth layers, SEM measurement of layer thickness for the four-layer samples and identification of junction location via EBIC measurement using SEM are made. Computer program for junction I-V characteristics study is developed for data acquisition through Semiconductor Component Test System (HP-4061A) and digital oscilloscope (Nicolet-3091) so that computation and recording of forward resistance is possible with a PC (HP-310).

For laser development, pulse oscillation is first identified for broad-contact type, then worked out for stripe-contact type of $25\mu\text{m}$ width and channeled-substrate type.

N. Results of R & D and suggestion for application

The LPE equipment built in this laboratory is designed with transfer to industrial use in mind and can handle substrate of size up to 20 x 25 mm² or 30 x 35 mm². It is designed to control air leak and resulting contamination of LPE growth tube, to purify hydrogen gas filling the growth tube, to control temperature of electric furnace and to guarantee safety of growth boat.

In general, the most important factor in epitaxy growing of semiconductor crystals is surface morphology of growth crystal since it is crucial for control of layer thickness, a necessity for making laser diode. The epitaxy morphology depends on the temperature distribution of growth furnace, purity of environmental hydrogen in reaction tube, substrate treatment, and structure of growth boat and this laboratory has been able to control all of these factors and can reproducibly grow the active layer of laser diode with thickness less than 0.1 μm .

The broad-contact type laser diode is made and oscillation due to pulse current is verified, then the stripe-contact type and channelled-substrate type diodes are also made. The last one is made by growing four hetero epitaxy layers above the substrate with V-groove formed by photo-etching. In this channeled-substrate laser system, there is some problem associated with the oscillation threshold current and several improvements are to be made for oscillation mode. Continued support is requested for solving these problems and our sincere grati-

tude is expressed to Ministry of Science and Technology and experts in the field for the support given.

C o n t e n t s

Summary	7
Chapter 1. Introduction	23
Chapter 2. Fabrication of LPE growth equipment	26
2-1. Fundamentals of equipment	26
2-2. Growth tube and Vacuum evacuation equipment	29
2-3. Electric furnace and temperature control equipment	29
2-4. Hydrogen supply equipment	31
2-5. Growth boat	34
2-6. Washing of Growth boat	34
Chapter 3. LPE growth	38
3-1. Phase equilibrium of GaAs	38
3-2. Impurity incorporation of III - V compound Semiconductor	40
3-3. Impurity incorporation of $Al_xGa_{1-x}As$	41
3-4. Surface treatment of substrate	46
3-5. Solution treatment	49
3-6. Vacuum evacuation of growth tube	54
3-7. Meltback of substrate	55
3-8. LPE growth	62

Chapter 4.	Surface morphology of LPE growth layer	64
4-1.	Effects of substrate surface treatment on morphology	64
4-2.	Deterioration of substrate surface in the growth tube	68
4-3.	Pin hole of surface on growth layer	70
4-4.	Terrace and wave pattern	71
4-5.	SiO ₂ crystal created in the growth tube	73
Chapter 5.	Characteristics of LPE growth layer	80
5-1.	Incorporated Al quantities in the solution and Al contents of growth layer	80
5-1-1.	Method of quantitative analysis by EPMA	80
5-1-2.	ZAF correction	81
5-1-3.	EPMA experiment	84
5-2.	EBIC characteristics	85
Chapter 6.	Fabrication of laser diode	100
6-1.	Fundermental structure of laser diode	100
6-2.	Broad-contact type laser	100
6-3.	Stripe-contact type laser	102
6-4.	Channeled-substrate type laser	105
6-4-1.	Current and structure characteristics	105
6-4-2.	Photo-etching	107

Chapter 7.	Equipment of laser diode characteristic measurement	114
7-1.	Equipment of I-V and L-I characteristic measurement	114
7-2.	Equipment of laser spectrum analysis	115
Chapter 8.	Characteristics of laser diode	119
8-1.	I-V Characteristic	119
8-2.	L-I Characteristic	120
8-3.	Characteristic of channeled-substrate laser	121
8-4.	Laser spectrum characteristic	126
Epilogue		130
Reference		132

목 차

요 약 문	3
Summary	7
제 1 장 머 릿 말	23
제 2 장 LPE 성장 장치의 제작	26
2-1. 장치의 개요	26
2-2. 성장판 및 진공 배기 장치	29
2-3. 전기로 및 온도 제어 장치	29
2-4. 수소 공급 장치	31
2-5. 성장 보우트	34
2-6. 성장판의 세척	34
제 3 장 LPE 성장	38
3-1. GaAs의 상평형	38
3-2. Ⅲ - V 화합물 반도체의 불순물 혼입	40
3-3. $Al_xGa_{1-x}As$ 의 불순물 혼입	41
3-4. 기판의 표면처리	46
3-5. 용액의 처리	49
3-6. 성장판의 진공 배기	54
3-7. 기판의 meltback	55
3-8. LPE 성장	62

제 4 장	LPE 성장층의 표면 morphology	64
4-1.	기판 표면 처리가 morphology에 미치는 영향	64
4-2.	성장판내에서의 기판 표면 변질	68
4-3.	성장층 표면의 pin hole	70
4-4.	Terrace와 물결 무늬	71
4-5.	성장판내에서 생성되는 SiO ₂ 결정	73
제 5 장	LPE 성장층의 특성	80
5-1.	용액중에 혼입한 Al량과 성장층의 Al함량	80
5-1-1.	EPMA에 의한 정량분석법	80
5-1-2.	ZAF 보정	81
5-1-3.	EPMA 실험	84
5-2.	EBIC 특성	85
제 6 장	Laser diode의 제작	100
6-1.	레이저 다이오드의 기본구조	100
6-2.	Broad-contact형 레이저	100
6-3.	Stripe-contact형 레이저	102
6-4.	Channeled-substrate형 레이저	105
6-4-1.	전류 및 구조특성	105
6-4-2.	사진식각	107
제 7 장	Laser diode의 특성 측정 장치	114
7-1.	I-V 및 L-I 특성 측정 장치	114
7-2.	Laser spectrum 분석 장치	115

제 8 장	Laser diode의 특성	119
8-1.	I-V 특성	119
8-2.	L-I 특성	119
8-3.	Channeled-substrate 형 Laser 특성	121
8-4.	Laser의 spectrum 특성	126
맺 음 말		130
참 고 문 헌		132

그 립 목 차

그림 1	LPE system 외형도	27
그림 2	LPE system 사진	28
그림 3	Gas line 배관도	30
그림 4	전기로 단면도 및 특성곡선	32
그림 5	LPE system의 온도 제어장치 개요도	33
그림 6	수소정화장치 구조 및 유량 특성	36
그림 7	Graphite 보우트 사진	37
그림 8	GaAs 상평형 조건	39
그림 9	Al 함량과 이온화 에너지 관계	43
그림 10	Al 함량에 따른 n-형 불순물의 운반자 농도 분포	44
그림 11	Al 함량에 따른 p-형 불순물의 운반자 농도 분포	45
그림 12	사진식각한 기판의 단면 사진	50
그림 13	사진식각한 기판의 단면 사진 (a)는 (b)부분의 종축 및 횡축 배율을 100배 대 1000배로 한 것임	51
그림 14	Filter를 거치지 않은 질소를 분사한 GaAs 기판의 표면 사진	53
그림 15	850°C에서 2시간 가열된 기판 표면 사진	56
그림 16	Graphite 보우트 구조	59
그림 17	미포화온도 20°C인 용액에 의해 meltbact된 기판의 표면 사진	60
그림 18	미포화온도를 달리하여 meltbact시킨 기판 표면 사진	60
그림 19	미포화온도 37°C인 용액으로 meltbact시킨 기판 표면 사진	61

그림 20	Chemical etching한 기판 표면 사진	66
그림 21	Chemical etching이 잘못된 기판 표면 (a)와 그 위에 epitaxy 성장시킨 기판 표면 사진 (b)	67
그림 22	오염된 기판 위에 성장된 기판 표면 사진	69
그림 23	Thermal etching된 기판 표면 사진	69
그림 24	4층 성장 기판의 pin hole 사진	72
그림 25	epi층의 pin hole 성장 모형	72
그림 26	(a) 미포화온도 27°C인 Ga-As 용액에 의해 meltbact된 기판 표면과 (b) 그 위에 성장시킨 성장층 표면 사진	74
그림 27	GaAs 기판 위에 성장된 SiO ₂ 미립자 사진	77
그림 28	GaAs epi층에 묻혀 있는 SiO ₂	77
그림 29	Epitaxy 기판 표면에 생성된 SiO ₂ 및 EPMA 분석 사진	78
그림 30	Epitaxy 기판 표면에 생성된 SiO ₂ 의 X-ray mapping 사진(a)과 SEM 사진 (b)	78
그림 31	Epitaxy 성장 기판 표면 사진	79
그림 32	EBIC 측정에서의 주사방법	87
그림 33	EBIC 측정장치 개요도	88
그림 34	bias 전압에 대한 EBIC 대 주사거리 (a) 선형그래프 (b) 역 전압에 대한 semilog 그래프 (c) 순방향 전압에 대한 semilog 그래프	93 94 95
그림 35	3층 구조로 성장된 시료의 I-V 곡선	96
그림 36	여러 bias 전압에 대한 EBIC 곡선	97
그림 37	시판 트랜지스터의 영상 (a) 이차전자선상 (b) 이차전자선상과 EBIC상의 겹친 사진 (c) EBIC상	98

그림 38	p-GaAs(Sumitomo Ltd.) 표면의 이차전자선상 (a), (b)는 (a)의 EBIC상	99
그림 39	LD 기본구조	101
그림 40	SiO ₂ 막 증착을 위한 SiO crucible 단면도	103
그림 41	LD 접합부의 전류 발생 모형 (a),(b) 트랜지스터의 결합으로 표시 (c) 등가회로 (d) I-V특성	105
그림 42	GaAs 축 방향에 따른 groove모양	108
그림 43	[01 $\bar{1}$] 및 [011] 구조 식각 사진	109
그림 44	과다노출과 적정 노출에 따른 groove 모양	110
그림 45	[01 $\bar{1}$] 방향의 double etching rate	111
그림 46	I-V 및 L-I 측정 장치	116
그림 47	Sample holder 단면도	117
그림 48	EL 측정장치 개요도	118
그림 49	Laser의 I-V 특성 곡선	122
그림 50	타사 제품과 비교한 I-V 특성곡선	123
그림 51	Stripe형 laser의 L-I 출력 특성	124
그림 52	V형 레이저 다이오드의 사진	125
그림 53	Stripe-contact형 laser의 EL spectrum	127
그림 54	Channeled-substrate 형 laser의 EL spectrum	128
그림 55	Active layer의 Al 함량에 따른 EL peak 파장	129

표 목 차

표 1	GaAs Substrate의 세척처리 과정	47
표 2	$H_2SO_4 + H_2O_2 + H_2O$ 계 etching액의 조성비와 온도에 따른 etching특성	52
표 3	LPE 성장을 위한 data sheet	103
표 4	사진식각 순서	109

제 1 장 머릿말

반도체의 p-n 접합을 이용한 레이저 동작은 1961년 Basov⁽¹⁾에 의해 제안된 이래 급진적인 성장을 거듭하여 왔다. 1962년에서 1966년경까지는 GaAs를 비롯한 III-V족 화합물 반도체의 pn 접합 다이오드에서 레이저발진을 성공시켰는데, 모두가 발진개시 전류가 너무 커서 액체질소중에서 pulse 발진만이 가능하였다. 그후 SiO₂ 막을 사용하여 stripe 형 chip을 만들어 다이아몬드 방열체에 접착시킴으로써 200 K에서 연속 발진이 시작되었고, Kroemer⁽²⁾는 오늘날의 반도체 레이저의 기본구조라 할수있는 2중 hetero 구조를 제안하게 되었다.

반도체 레이저의 실온에서의 연속발진을 위한 연구는 꾸준히 진행되었는데 처음으로 성공시킨 사람은 Hayashi와 Panish⁽³⁾인바, 액상성장법으로 2중 hetero 구조의 AlGaAs/GaAs 계로써 발진 파장은 0.85 μm 이었다.

그러나 초기의 AlGaAs/GaAs 계 레이저는 거의 대부분이 급속히 열화하기 때문에 1970년대에는 이 부분에 대한 연구가 활발하였는데 1974년경부터 급진적인 진보를 보게 되었다. 이어서 epitaxy 성장기술의 발전에 의해 hetero 접합근처의 격자 결함의 감소, 소자 제작기술의 발전 및 소자 구조의 최적화 등에 의해 신뢰성있는 AlGaAs/GaAs 계 레이저를 만들수 있게 됨으로써 근거리 광통신에 활용하게 되었다.

레이저 다이오드의 특색으로는

1) chip의 크기는 대략 $0.3 \times 0.3 \times 0.1 \text{ mm}^3$ 정도의 소형으로써, 방열체를 포함해도 1 mm 사방크기 정도로 작게 할수있다.

2) 구동 전류는 다른 레이저에 비해 극히 작아서 2 V, 수 십 mA의 입력으로써도 수 mW의 광출력을 얻을수 있다.

3) 입력 전력에 대한 광출력 효율이 대단히 높다

4) 화합물 반도체의 폭넓은 조성비 변화에 의해 가시광 영역에서 적외선 영역에 걸친 발진이 가능하다.

5) 주입전류의 직접 변조에 의해 GHz 에 이르기까지 고속변조가 가능하다.

이와같은 특색들을 활용하여 광통신을 위시해서 video recording, optical reading, 또는 고속 레이저 프린팅등에 크게 활용되기에 이르렀다. 그래서 선진 외국에서는 물론이려니와 우리나라에서도 근년에 들어 민수용 compact disc를 위시하여 레이저 프린터의 급진적인 보급추세에 대응하기 위해서는 이 방면의 자체 기술확립이 절실하게 되었다. 그래서 본 연구의 목적은 주로 compact disc 와 레이저 프린팅을 전제로 근 적외선 광 레이저를 개발하는데 있다. 대상 물질로는 AlGaAs/GaAs 계로 하고 구조는 범용성과 생산성을 고려하여 channeled-substrate형으로 하고, epitaxy 성장방법으로는 액상 성장법 (LPE) 으로 계획하였다.

이와같은 목적 수행을 위하여 LPE 성장 장치는 수입에 의존할수도 있으나 그럴경우 첫째, 예산이 과다하고 다음으로는, 도입하기까지 시간이 많이 소요되기 때문에 장치는 자체 설계에 의해 제작하였던바 성능면에서 거의 손색이 없었다.

연구 수행방법에 있어서는 먼저, 본 목적 수행을 위한 가장 기초적인 LPE 성장기술의 확립이었다. 반도체 레이저의 제작을 위해서는 4층 hetero 구조의 연속 성장이 전제가 되는데, 우선 성장층의 표면이 경면으로 균일해야 하고 각 층의 두께와 성분 및 운반자 (carrier) 농도를 임의로 조정할수 있어야 한다.

다음으로는 성장된 시료의 특성을 조사해야 하는데, 각 성장층의 두께 측정
은 주사형 전자현미경 (SEM)을 활용했고 AlGaAs 층의 함량은 EPMA, photo-
luminescence, electroluminescence 등의 방법을 활용하였으며, 운반자 농도
는 C-V 법과 Hall 계수 측정법을 병용하였다. 한편, p-n 접합 특성은 I-V
특성과 EBIC 측정법을 활용하였다.

제 2 장 L P E 성장장치의 제작

2-1 장치의 개요

유독 LPE system 만은 아니겠지만 그간의 경험으로 미루어 볼때 LPE system은 그 크기가 달라지면 결정성장조건및 결과가 전혀 달라지기때문에 어떤 특정된 장치에서 취득한 성장자료는 다른장치에 그대로 적용되지 않는 것이었다. 본 연구는 순수기초연구뿐 아니라 민수용 레이저 다이오드의 개발이라는 점을 고려해 볼때 종전에 본 연구실에서 활용해 왔던 장치로서는 그 규모가 작아서 본 목적수행에는 적합하지 못하다는 점을 감안하여 본격적인 LPE system을 제작하였다.

전기로는 rail 위를 원활히 이동할수 있게 함으로써 성장시에는 전기로를 성장판쪽으로 끌어오고 성장이 끝나면 그 밖으로 밀어낼수 있도록 함으로써 성장 보우트의 가열과 냉각을 30분내에 할수 있도록 하였다. 그림 1 은 그의 구성 개요도이고 그림 2는 실물사진이다. 장치의 규모는 GaAs기판의 크기를 $20 \times 25 \text{ mm}^2$ 또는 $30 \times 35 \text{ mm}^2$ 로 할것을 전제로 설계하였다. 그 이유는 일반적으로 GaAs wafer가 50 mm 크기의 반달형이라는 점을 고려해서 기판의 손실을 되도록 적게 함과 아울러 작업의 효율성도 최대한으로 하기 위해서였다.

본 장치의 설계에 있어서 주안점을 둔 부분은

- (1) 성장판의 진공 배기장치
- (2) 온도 조정장치
- (3) 성장판내의 분위기 수소 공급장치
- (4) 결정 성장용 흑연 보우트의 적정 설계

등이라 할수 있다. 한편 작업의 능률을 올리기 위해서 전기로를 수평이동이

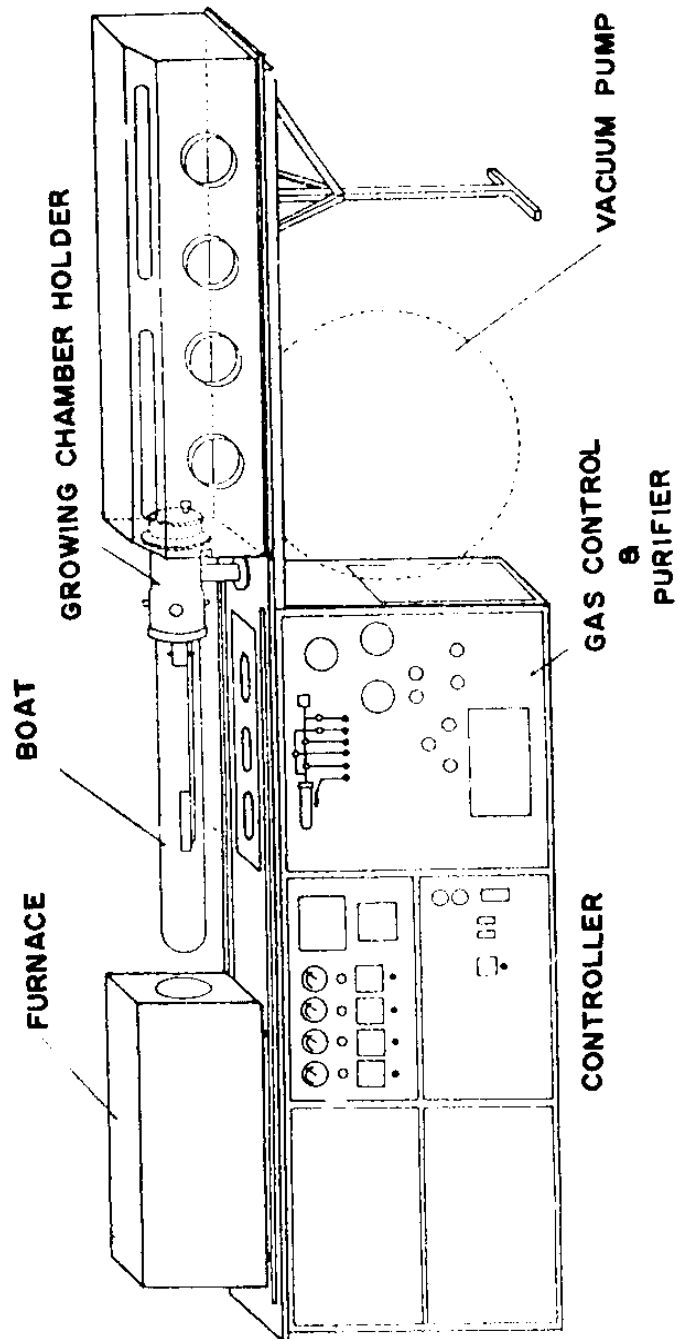


Fig. 1 Schematic diagram of the LPE system.

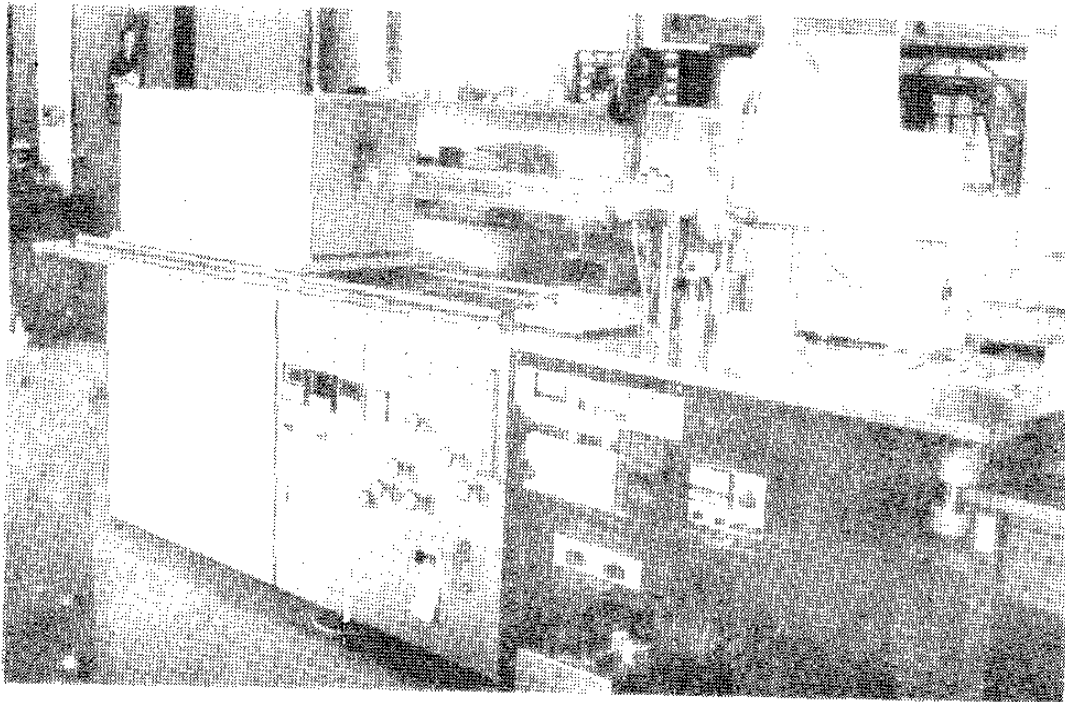


Fig. 2 Photograph of the LPE system.

용이하도록 하였고 작업 종료후의 성장판의 냉각시간을 단축시키기 위하여 성장판 하부에 3개의 냉각용 환풍기를 설치했다.

2-2 성장판 및 진공 배기장치

LPE 성장에 앞서 성장판내의 산소에 의한 오염을 억제하기 위하여 진공 배기장치를 설치했다. 배기장치는 본 연구실의 실정을 고려하여 유확산 펌프와 회전펌프를 택했다. 그런데 유확산 펌프를 사용할 경우 펌프작동유 의 확산으로 인한 오염이 문제되기 때문에 액체질소 트랩을 설치 하였는데 그의 크기는 기존제품보다도 훨씬 크게 설계하였다.

진공계는 T.C.gauge 와 ion gauge (Varian 843)을 사용하였다. 진공배기 연결부분은 불가피한 경우를 제외하고는 모두 금속 가스켓트를 활용했고, 밸브의 작동은 부위에 따라 전동식과 압축 공기식을 사용하였다. 그 결과 성장판에 성장보트를 설치하고 800°C로 가열한 상태에서 배기 개시 50분후 이면 1.5×10^{-6} Torr 까지 도달할수 있었다.

Slide boat 의 조작을 외부에서 할때, push rod 를 외부에서 선형 이동시키면 그를 끼고있는 O-ring 과의 마찰로 이 조작이 원활하지 못하기 때문에 이를 되도록 원활히 하기위하여 진공 grease를 바르는게 상례인데 이것이 성장판 분위기의 오염원이 될수있다. 그래서 본 장치에서는 외부의 회전운동에 의해서 보우트를 끌어 당기게 함으로써 외부조작에 의한 오염을 최소로 줄이게 하였다. 그림 3은 장치의 gas line 개요도이다

2-3 전기로 및 온도 제어장치

LPE 성장판 가열용 전기로는 3-zone 형으로 설계하였으며 내경 110 mm, 길이 100 cm 이다. 가열선으로는 1.6 mm ϕ 의 칸탈선을 사용하였고 3-zone 중 중심부분은 주 조정장치(프로그램형 온도조절장치, HY-P100)로 온도변환을 프로그램에 의해 임의로 설정할수 있게 하였고 양단부분은 중심부의 온도와

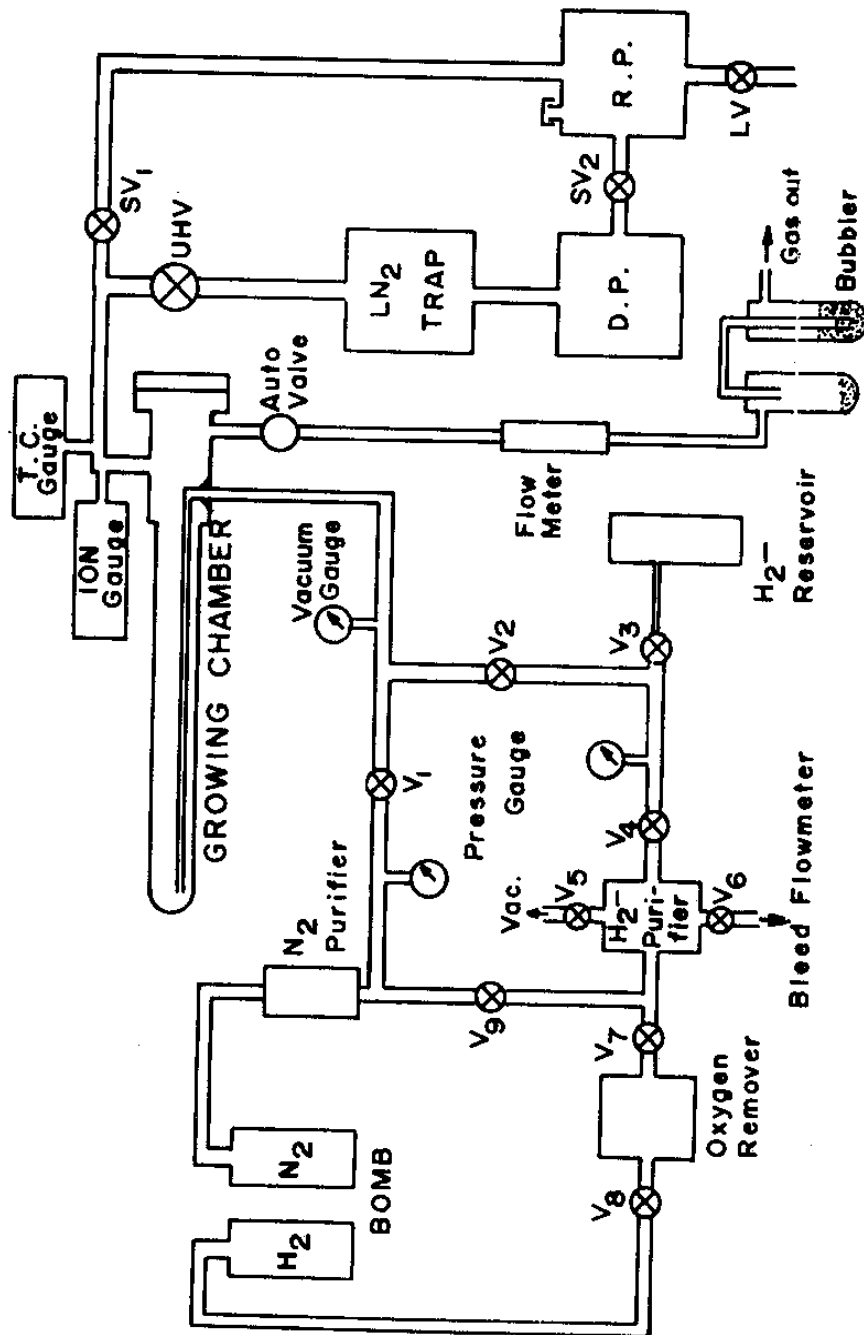


Fig. 3 Schematic diagram of gas-flow system.

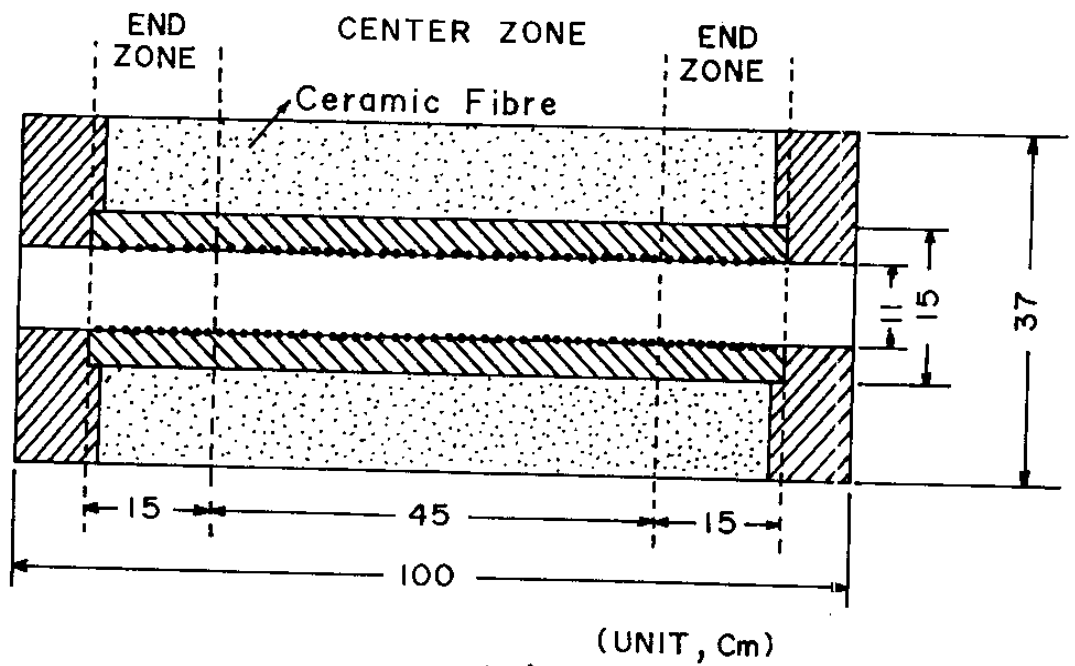
일정한 차이를 유지하도록 범용 온도조절장치 (HY-8000) 를 사용하였다. 단열재료는 ceramic fiber 를 사용하였는데 800°C 영역에서 소모전력은 490W 로서 대단히 효율적이었다. 그림 4 는 전기로의 단면 구조와 온도분포를 나타내고 있고, 그림 5는 전기로의 온도 조정계의 개요도이다. 결정 성장판 내부의 성장용 보우트의 지지판 (13 mm ϕ 석영판)내에서 백금 온도계를 이동시키면서 온도분포도 측정할수 있게 하였는데 그 기전력을 직접 recorder에 넣어 대체적인 온도를 측정할수 있게 함과 동시에 potentiometer (Leeds & Northrup Type K-4) 및 Null detector에 의해 정밀 측정 (0.05°C)하고 결과를 역시 recorder에 기록함으로써, 온도 변환을 추적할수 있게하였다. 또한 3개의 온도 조정장치를 적절히 조정함으로써 성장판 내의 온도분포를 37 cm 범위에서 0.1°C 이내로 균일하게 할수 있었는데, 이 정도의 성능이면 본 목적에 거의 손색이 없는 것으로 확인되었다. 한편 LPE 성장시의 온도 하강속도는 주 조정장치에 의해 제어되는데 21°C/min 에서 0.1°C/min 까지도 임의로 가능하였다.

2-4 수소 공급장치

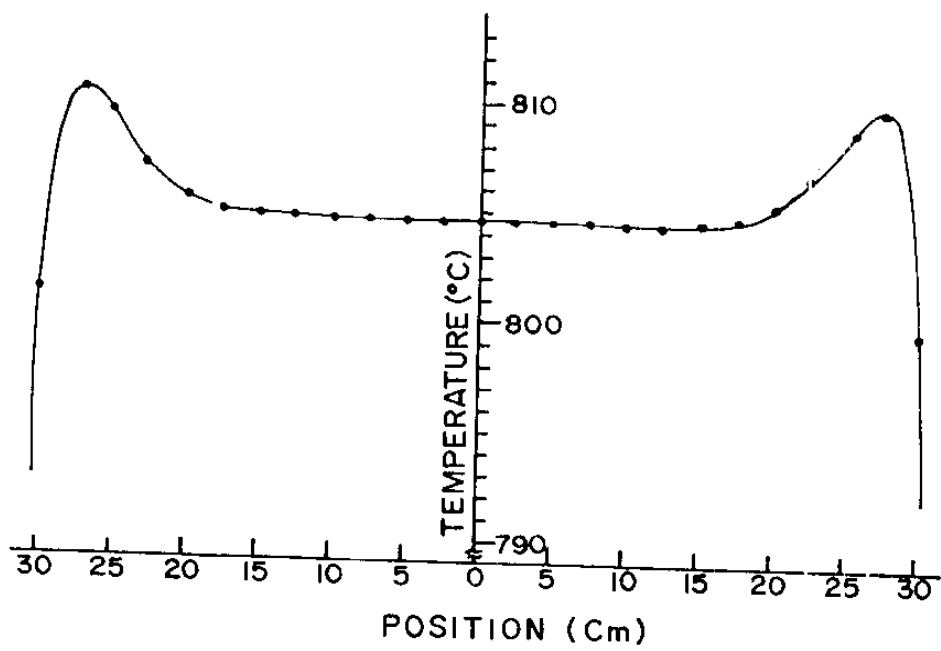
수소 공급장치는 수소 정화장치와 연결관으로 구성된다. 연결관은 스테인레스판 (SUS 316)을 썼고 연결은 VCR로 함으로써 공기의 침입, 또는 수소의 누출을 없게 하였고 밸브는 전부 Nupro 재를 사용하였다.

수소 정화장치는 그간의 경험을 살려 파라디움-은 의 합금판 (Johnson-Mathey)을 사용하여 제작하였으며, leak가 있는지의 여부를 확인하기위해 고진공 장치에 연결하여 조사한 바로는, 수소외의 누출은 확인할수 없었다.

수소 정화장치의 작동온도는 온도 조절장치에 의하여 400 \pm 1°C 로 고정하고, 사용치 않을 경우에는 질소를 충전시킴으로써 파라디움 판의 열화를 최소화하는데 유의했다. 수소정화장치의 최대 배출량은 1.3 lit/min 이기 때문에 성장판을 배기했다가 수소를 충전하는데는 5분정도 소요된다.



(a)



(b)

Fig. 4 Schematic view of the cross section (a) and the temperature profile (b) of a furnace.

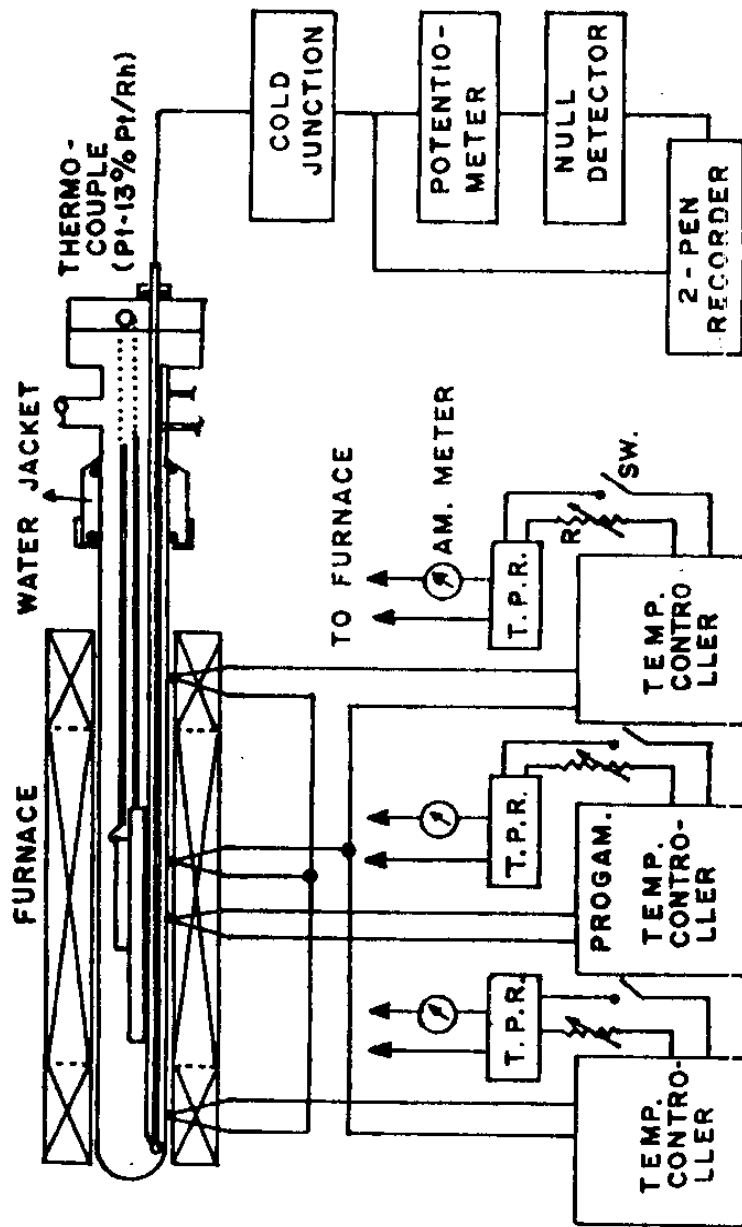


Fig. 5 Schematic diagram of the temperature control apparatus of a LPE system.

그래서 이 시간 동안에 성장판 내부로부터의 degassing 또는 공기의 누출로 인해 성장판이 오염되는 것을 억제하기 위하여 정화기를 통한 수소의 저장 탱크를 설치하여 이로부터 수소를 공급함으로써 이 시간을 수 초 정도로 단축 할수 있게 하였다. 그림 6의 (a)는 수소 정화장치의 단면도이고 (b)는 수소 배압에 대한 투과량 특성곡선이다.

2-5 성장보우트

LPE성장용 보우트는 재질의 순도, 경도 및 조밀성과 더불어 구조가 크게 문제된다. 본 연구실에서는 종전에 사용하던 재료는 Poco Graphite Inc.의 DFP-1 과 Toyo Tanso 의 SIC-10 로 제작하였는데, 후자의 경우 경도와 가공률에 있어서 문제가 많았다. 보우트는 한번에 연속적으로 4층까지 성장시킬수 있도록 하였으며 구조는 다소 복잡하지만 LPE 성장에 있어서 보우트로 인한 문제점을 감소하기 위하여 특수설계로 하였다. 성장보우트의 설계에 있어서 가장 유의한 점은 GaAs/Ga 용액중에 첨가하는 Al 의 산화물 피막이 기판과 용액 사이에 끼어들어가 균일한 성장을 저해하는 것을 억제하도록 하는 것이었다. 이와 같은 점을 고려하여 구조를 다양하게 설계 하였는데, 제작한 보우트의 예가 그림 7 이다.

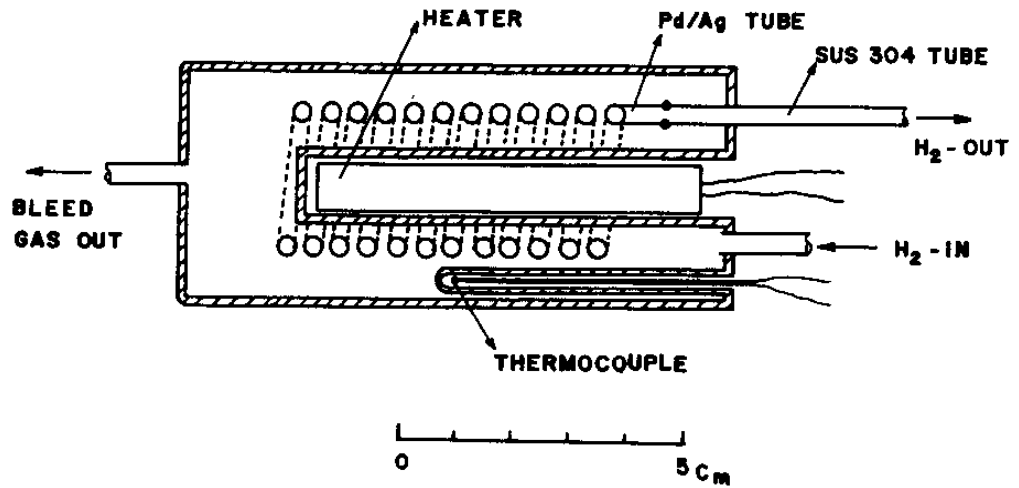
2-6 성장판의 세척

성장장치중 유통 수소에 노출되는 장치의 내벽 및 배관의 내부는 HCl로 세척하고 난후 증류수(D.I-water)로 철저히 헹궈낸 다음 iso-propyl alcohol 로 다시 씻어낸 뒤에 50°C 정도로 가열하면서 질소 gas 를 불어넣어 건조시켰다. 성장판인 석영판은 35% HF + HCl 혼합액을 붓고 5분에서 20분 정도까지 놓아 두었다가 쏟아버린 다음 증류수로 여러번 씻어냈으며 판 내의 벽에 오염물질의 흔적이 있을 경우에는 증류수를 부은 상태에서 초음파를 전달시켜 이들을 제거하고, 다시 두번 이상 증류수로 씻어낸 다음

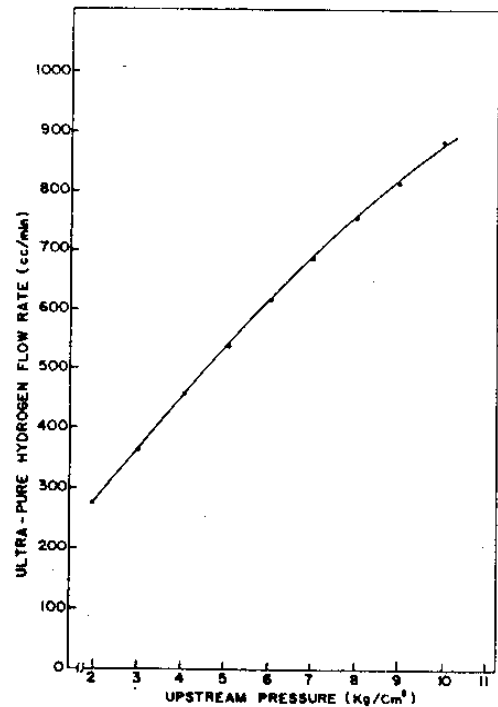
끝으로 iso-propyl alcohol 로 헹궈냈다. 이와같이 세척된 판은 세워둔채로 자연 건조시킨 다음 장치에 설치하였다.

한편 새로이 제작된 graphite boat는 증류수 중에서 초음파세척을 한 다음 왕수 중에 1시간 이상 담궈 두었다가 증류수로 씻어 내고, 다시 5회이상 물을 갈아가며 40분 정도 초음파 세척을 하였다. 이와같이 처리된 보우트는 전기로에서 400°C의 온도로 20분 정도 가열하여 건조시켜서 LPE 장치에 설치하여 2×10^{-5} Torr 의 진공을 유지하며 950°C로 10시간 가열하였다.

이와같이 했을 경우 성장판의 저온부의 내벽이 옅은 청갈색을 띠게 되는 때도 있는데 이는 보우트에서 방출된 이물질로 인한 것으로 판단되지만 그 양이 너무 미량이어서 성분분석은 할수 없었다. 이와같이 진공 처리된 보우트는 정화된 수소를 300 ml/min 의 유량으로 흘려주면서 역시 950°C에서 4시간 이상 열처리 하였다.



(a)



(b)

Fig. 6 Schematic of a Pd-hydrogen purifier apparatus (a) and its flow characteristic curve.

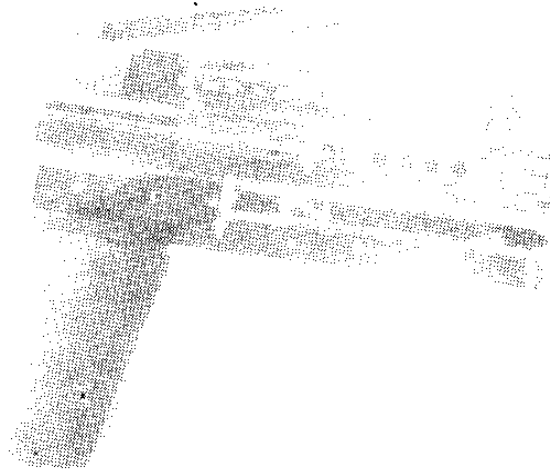
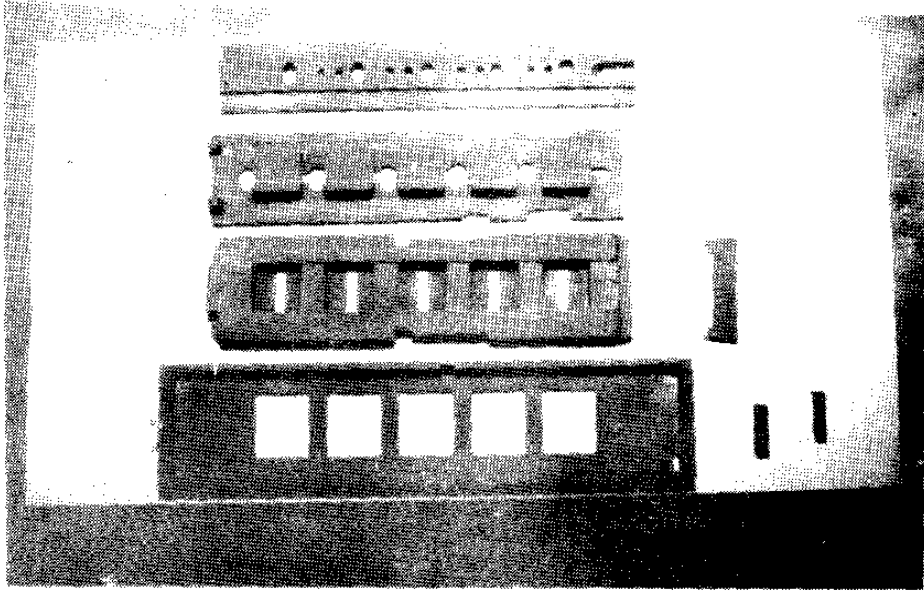


Fig. 7 Photographs of graphite boat.

제 3 장 L P E 성장

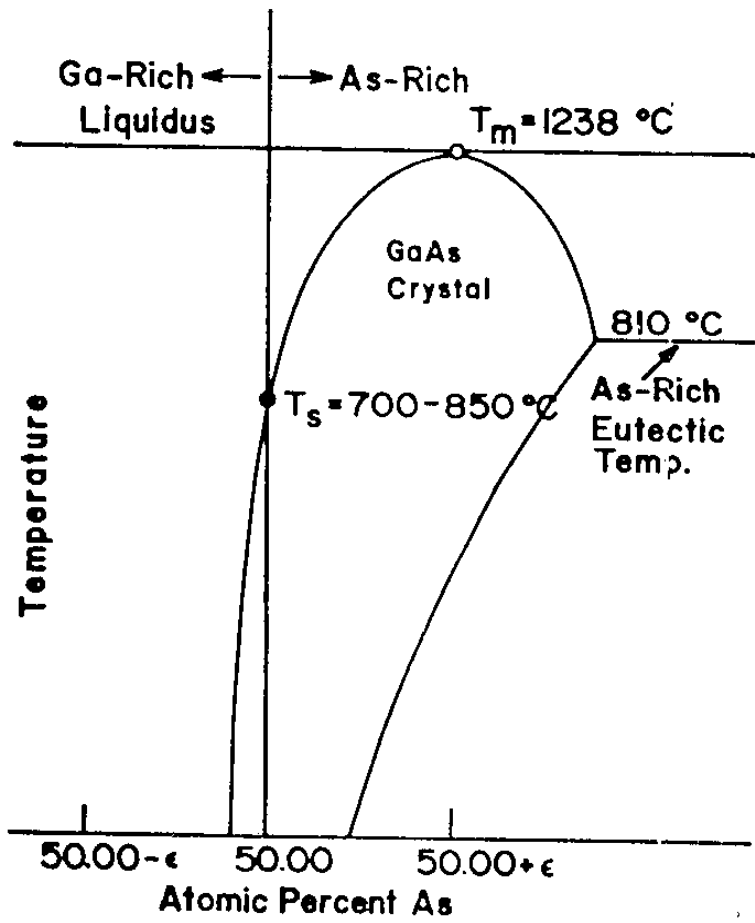
3.1 GaAs의 상평형

GaAs를 Ga-As 용액으로부터 LPE 성장시킬때, 성장온도와 화학당량 비의 관계를 나타내는 phase diagram은 그림 8의 (a)와 같다⁽⁴⁾. 여기에서 중앙선은 Ga:As = 1:1 화학당량적 조성을 나타내는 선이고, T_m은 최고융점 온도로 1238°C이다. 그런데 T_m점에서 성장된 GaAs는 Ga의 결핍이 생기고 그 농도는 $10^{17} \sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 정도라 한다⁽⁵⁾.

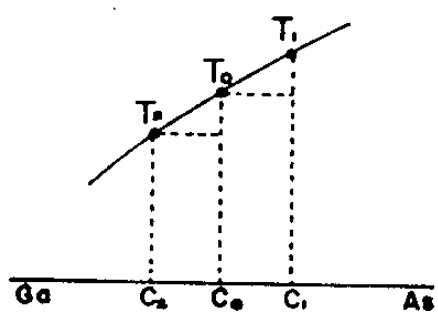
온도가 T_m점에서 T_s점으로 낮아지면 Ga결핍이 줄어들고, T_s점에서 Ga의 결핍은 감소하게 된다. 따라서 LPE법으로 성장한 GaAs의 화학당량 비의 입장에서 볼 때 700~850°C의 영역온도에서 성장하는 것이 좋은 stoichiometry의 GaAs를 얻을 수 있다 한다⁽⁴⁾.

만일 T_s보다 높은 온도에서 성장시키면 Ga결핍이 더 많이 생기고, 낮은 온도에서 성장시키면 As결핍이 심해지므로 GaAs 단결정 속에서 Ga이나 As 어느자리에도 쉽게 들어갈 수 있는 원소(amphoteric dopant)는 그 빈자리에 들어가서 주개나 받개로서 역할을 담당하게 된다. 그 대표적인 원소는 Si이므로 T_s보다 높은온도에서는 Ga 빈자리에 들어가 주개(n-type)가 되고, 낮은 온도(800°C 이하)에서는 As 자리에 들어가 받개가 되어 p-type이 된다⁽⁶⁾.

그러면, Ga 과잉용액으로 LPE 성장시 GaAs 상평형 조건을 살펴보자. 그림 8의 (b)는 그림 8 (a)의 T_s 부근 에서의 phase diagram이다. 여기에서 Ga-As 용액은 C₀의 화학당량 조성을 갖는다. 이 용액을 온도 T₂로 내리면 이 온도에서 평형을 이루는 용액의 화학당량 조성은 C₂로, C₀의 경우보다 As 비율이 적어지므로 실제 As은 C₀-C₂의 화학당량 조성만큼 남게된다. 이때 용액속에 solid phase가 없는 경우에는 약간 과포화 되더라도 이 상태를 유지할 수 있고 solid phase가 존재하는 경우에는



(a)



(b)

Fig. 8 (a) The idealized solidus region of the GaAs phase diagram, (b) the relationship between the stoichiometric composition and the temperature.

액상과 고상이 평형을 이루기 위해 남아있는 As이 Ga-과잉 용액속의 Ga과 결합하여 GaAs 기판위에 성장하게 된다. 이때 결합되는 As량은 용액속에 과포화된 양 전부가 아니며 As의 확산이 매우 느리기 때문에 멀리 떨어져 있는 용액에서는 평형을 이루지 못하지만 기판표면 부근에서는 As은 평형 농도를 유지한다. 여기에서 과포화 온도는, 용액 화학당량 조성이 평형이라 가정할 때의 온도와 용액 온도와 의 차이로 정의하자. 그래서 액상과 고상이 같이 존재할때 용액내의 각 점에서 constitutional supercooling 온도가 다르면 As농도가 다르므로 As농도가 큰곳에서 작은곳으로 확산되며, 확산되어 들어온 As은 기판표면 부근에서는 언제나 액상과 고상이 평형상태를 유지하게 된다. 따라서 GaAs의 성장률은 As이 기판에 확산되는 율에 비례하게 된다. 역으로 T_0 에서 포화된 용액의 온도를 T_1 으로 올리면 용액의 As농도가 평형에 필요한 As 농도보다 부족되므로 기판의 GaAs가 Ga-과잉인 용액속으로 녹아 들어가게 되어 결국 기판면을 meltback⁽⁷⁾ 시키게 된다.

한편 위와 같은 원리를 이용하여 LPE법으로 epitaxial layer를 성장하는 방법에는 기판과 solution간의 온도차를 일정하게 유지하는 steady state법⁽⁸⁾이 있고 일시적으로 과냉상태가 되게하는 transient⁽⁸⁾법이 있다

3-2 III - V 화합물 반도체의 불순물 혼입

GaAs에 있어서 불순물 농도가 10^{17} cm⁻³을 초과하면 여러가지 좋지못한 영향을 미치게 된다. 그러나 다행히도 레이저 다이오드의 경우 불순물 농도는 그 범위 이하인 것이 일반적이다.

일반적으로 III - V족 반도체에 있어서의 전기전도형과 얽은준위의 농도를 조절하는 불순물로는 II B족(Zn, Cd), IV A족(Si, Ge, Sn) 및 VI A족(S, Se, Te) 등이 있다. II B족 원소는 III - V족 반도체 결정격자의 III족 원소의 자리에 들어가는 것으로 알려져 있으며, 외곽 전자가 3개로서 공유결합을 하기

위한 4개의 가전자보다 모자라기 때문에 받개의 역할을 하게 된다. 그에 반해서 VIA족 원소는 결정 격자의 V족 원소자리에 들어감으로써 주개의 역할을 하게 된다. 한편 IVA족 원소는 III족 원소의 자리에 들어가느냐, 또는 V족 원소에 들어가느냐에 따라 주개도, 혹은 받개도 될수 있다.

그런데 이들 원소가 III, V족 격자위치의 어느쪽에 들어가느냐는, 결정의 특성과 이들 불순물의 화학적 특성에 따라 달라진다. 그래서 이들이 들어가게 되는 자리는 결정 성장과정에 있어서의 온도와 이들 원소의 함량등에 의해 크게 달라질수 있다. 그런데 이들 불순물 원소가 들어가게 되는 자리를 이론적으로 완벽하게 예측하는 것은 불가능하고 오직 실험에 의존할수 밖에 없다. 일반적으로 A족 원소를 주개로 쓸경우, 결정내의 그의 농도가 대략 $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 을 초과하게되면 미처 활성화 되지못한 불순물의 농도가 현저히 증가하기 시작하여 이들은 단순한 이물질로 남게되어 좋지 못한 영향을 미치게 되는데, Vieland 와 Kudman⁽⁹⁾ 에 따르면 GaAs에 Se을 혼입할 경우 그의 농도가 대략 $N_D = 5 \times 10^{17} / \text{cm}^3$ 를 초과하게 되면 활성화된 Se농도 N_D^+ 는, $N_D^+ \approx (N_D)^{1/3}$ 라고한다.

A족 원소중 Si, Ge, Sn 는 증기압이 낮아서 고온에서도 비교적 증발되지않고 확산계수가 작으며 또 활성화 에너지가 낮기때문에 LPE 성장에 있어서 불순물로 유용한 원소들이다. 한편, Ge이나 Sn은 Zn, Te에 비하여 같은량의 활성화된 불순물을 얻는데 더 많은 양이 필요하므로 LPE 성장에 있어서 그의 양을 비교적 정확하게 칭량하기 쉬운 장점도 지니고 있다. 그러나 Sn은 10^{18} cm^{-3} 이상의 고 농도의 운반자를 얻는데는 무리가 있으므로 이런 경우에는 Te을 택하는 것이 유리하다.

3-3 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 의 불순물 혼입

$\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 에 Te, Ge, Sn등을 혼입하는데 대한 연구는 여러 사람들에 의해 이루어 졌는데, 일반적으로 Al 함량이 많을수록 불순물의 이온화

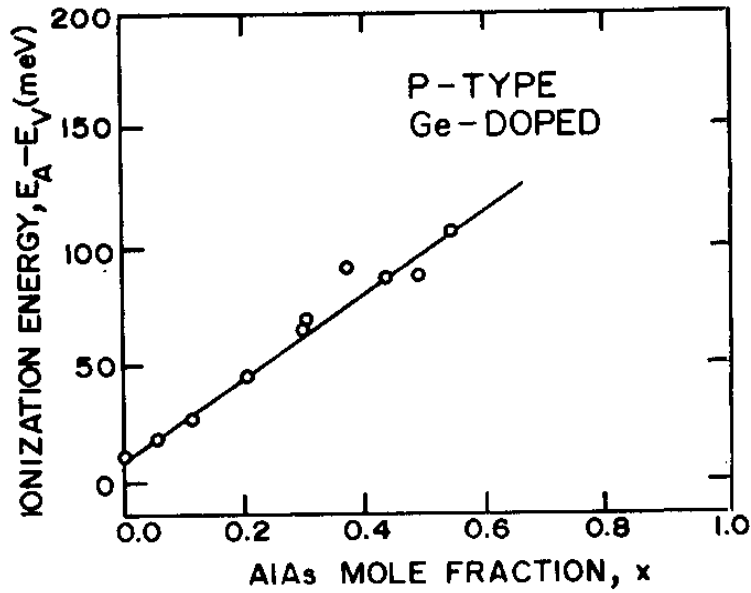
에너지가 커지기 때문에 같은수의 운반자 농도를 얻기 위해서는 Al의 증가에 따라 불순물의 농도도 증가 시켜야 한다.

n층 성장을 위한 dopant로는 Sn 과 Te 을 택했다. 그런데 Sn의 경우에 있어서는 그의 분포 계수가 작다는 점 ($k \approx 10^{-4}$) 과 LPE 성장 온도에서 증기압이 낮고 또, GaAs 에 대한 용해도가 크기때문에 균일한 성장층을 얻을수 있다는 장점을 지니고 있다⁽¹⁰⁾. 그러나 고 농도의 운반자를 얻기 위해서는 다량의 Sn을 혼입해야 되며 그 결과 결정의 질을 해치게 되고 특히 $Al_xGa_{1-x}As$ 의 경우 $x \geq 0.1$ 에서는 이와같은 효과가 더욱 현저하게 된다. 따라서 이와같은 경우에는 주개 불순물로서 Sn은 적합하다고 볼 수 없다.

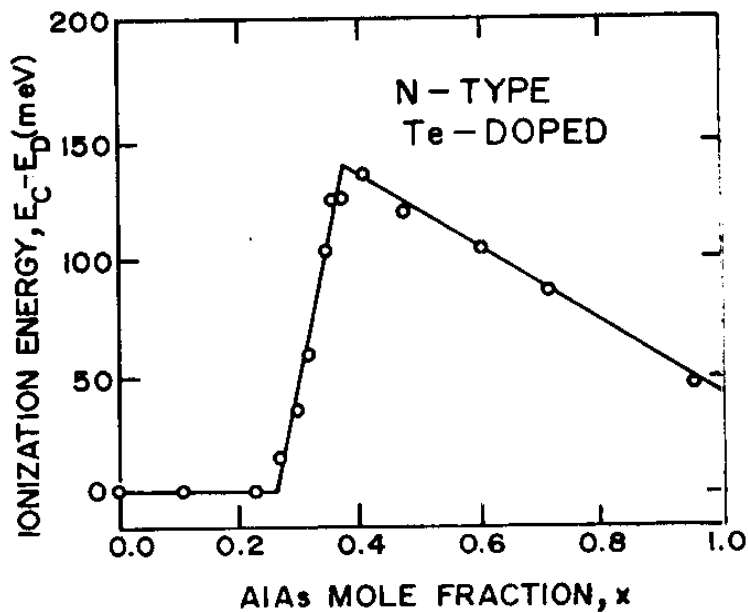
Te은 LPE 성장온도 근처에서 증기압이 Sn 보다도 높아서 성장과정에서 증발로 인하여 그의 양 자체가 감소 될뿐 아니라 LPE 성장장치와 더불어 옆에있는 다른 용액까지도 오염시킬 우려가 있다. 그리고 또한 분포계수가 커서 LPE 성장 과정에서 용액중의 Te 농도가 감소하기 때문에 성장층의 농도분포가 균일한 결정을 얻는데 어려움이 있다.

한편, $Al_xGa_{1-x}As$ 의 LPE 성장에 있어서 Te을 주개 불순물로 쓸 경우 그림 9 및 10 에서 보는 바와같이 Al의 mole 비 x 가 0.2 가 될때까지는 Te의 이온화 에너지가 거의 변화가 없는데 $x > 0.2$ 로 되면서 증가하여 $Al_xGa_{1-x}As$ 가 직접천이에서 간접천이로 올라가는 $x \approx 0.4$ 근처에서 극대가 되어 결국 여기서 운반자 농도의 극소를 가져오게 된다. 그럼에도 불구하고 Te의 분포계수가 Sn에 비해 10^4 배 정도 크기때문에 고 농도의 주개 불순물로서 흔히 쓰이게 된다.

Zn나 Ge이 epitaxy 성장에서 받개 불순물로 됨은 잘 알려져있는 사실이다 그림 9 (b)도 Spring Thorpe⁽¹¹⁾ 등의 결과를 인용한 것인데 용액중의 Ge의 원자비가 일정할때 $Al_xGa_{1-x}As$ 의 x 가 증가함에 따라 성장층 중의 Ge의 이온화 에너지는 증가하는데 GaAs에 있어서는 10 mV이고 $Al_{0.55}Ga_{0.45}As$



(a)



(b)

Fig. 9 The ionization energy as a function of a AlAs mole fraction x . (a) p-type.(b) n-type.

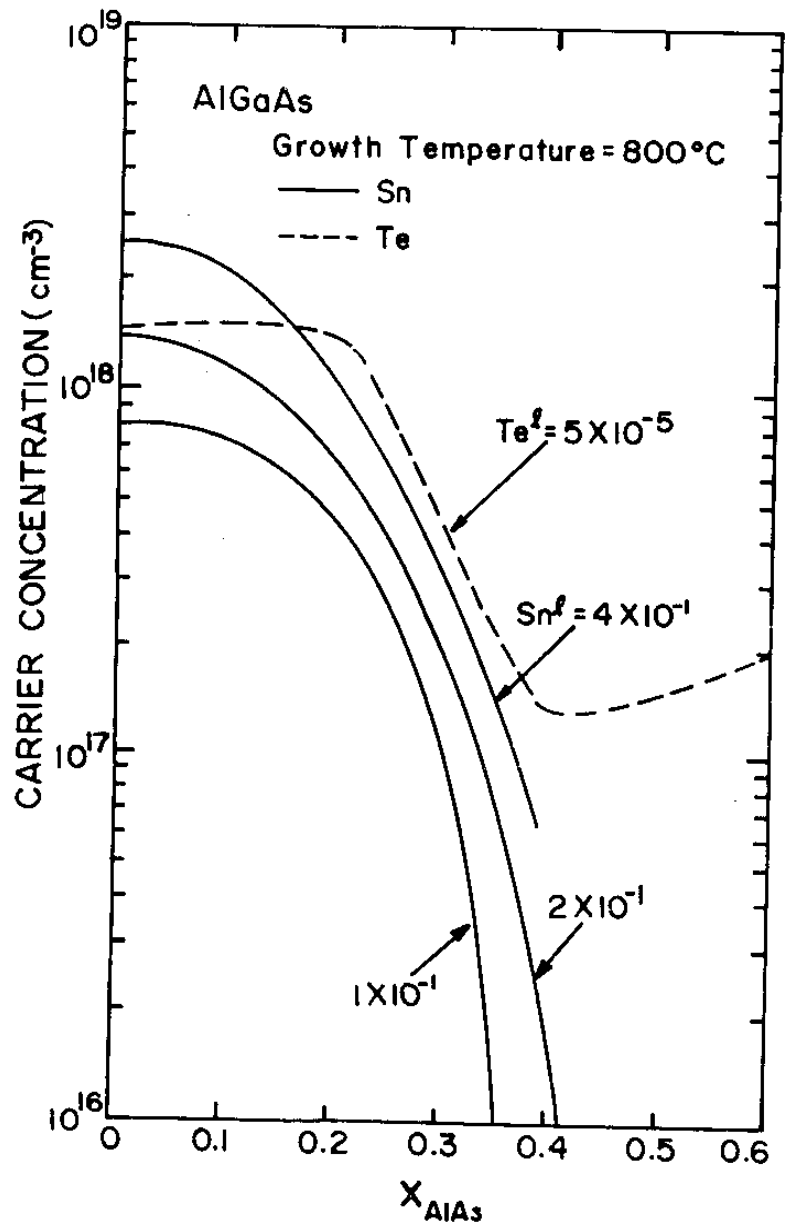


Fig.10 The carrier concentration as a function of a AlAs mole fraction x in n-AlGaAs.

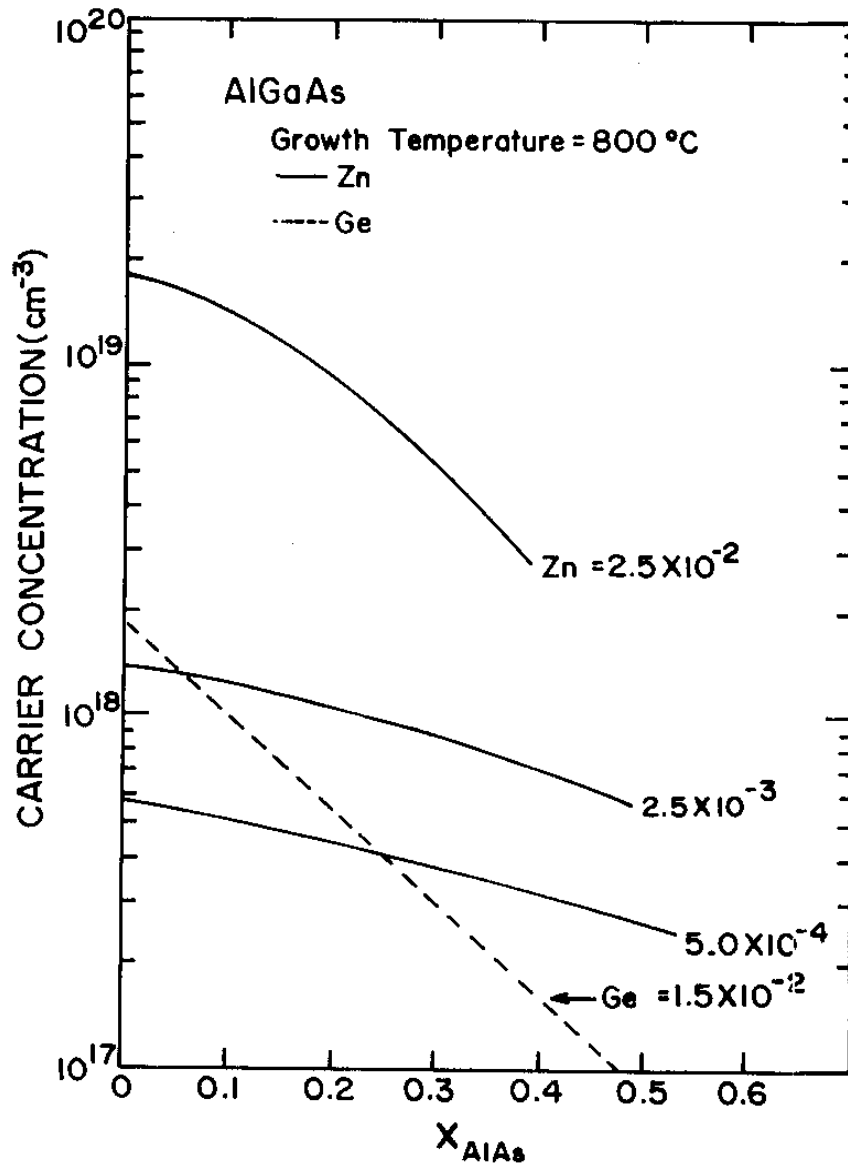


Fig.11 The carrier concentration as a function of a AlAs mole fraction x in p-AlGaAs.

에서는 110 mV 로서 x 의 증가와 더불어 거의 직선적인 변화를 하고 있다.

그 결과 x 의 증가와 더불어 받개의 농도는 감소 하는데 Ge 원자비가 1.5×10^{-2} 일때 받개 농도 p 는

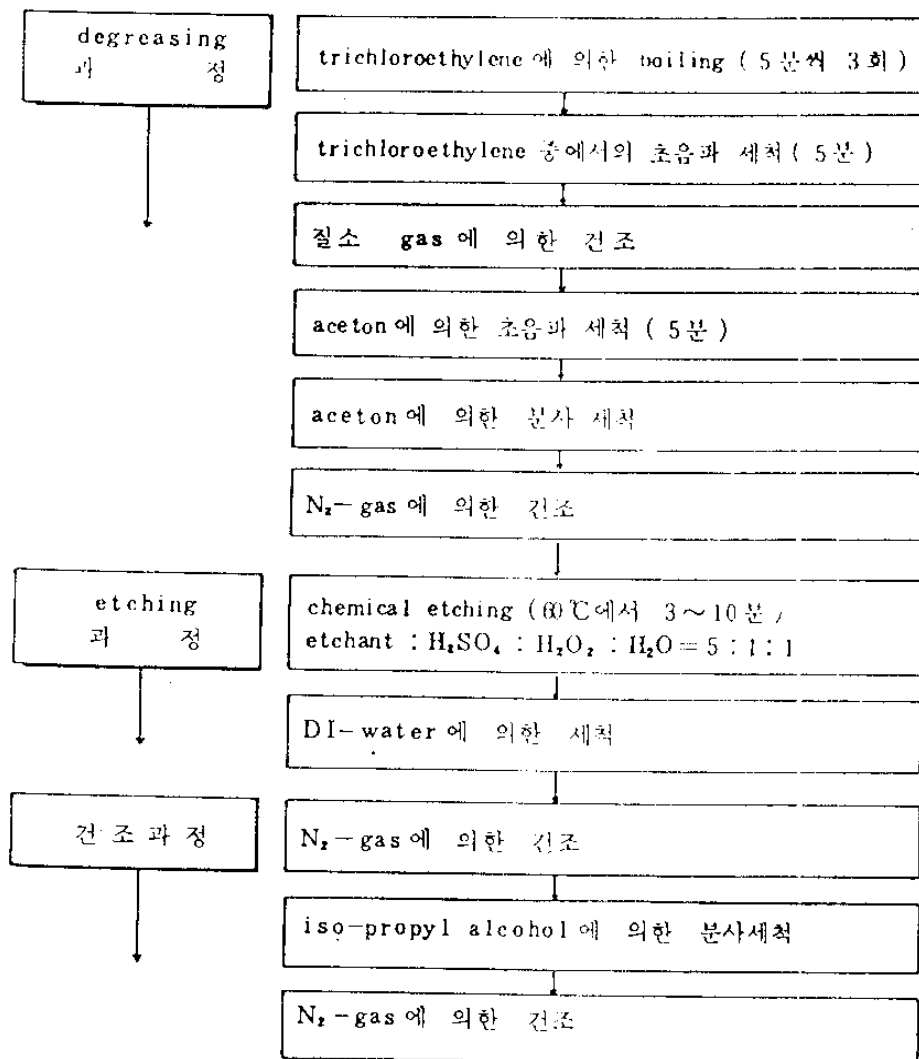
$$p = 1.8 \times 10^{18} \exp(-6.05 x) \text{ cm}^{-3}$$

로 된다는 것이다. 이와같은 사정은 Zn의 경우에 있어서도 비슷한데 그림 11은 용액중의 Zn 및 Ge의 농도를 정해놓고 Al 함량을 변화시켰을때 받개의 농도 변화를 보인것이다⁽¹¹⁾.

3-4. 기판의 표면처리

LPE 성장에 있어서 성장직전의 기판 표면처리는 성장층의 특성에 지대한 영향을 미친다는 것은 이미 잘 알려진 사실이다. 흔히 사용되는 방법으로 우선 TCE, acetone, methanol 순으로 초음파 세척한 후 D.I water로 rinsing 한 다음에 화학연마하고 다시 D.I water로 rinsing하고 질소개스를 폼어서 건조시킨다. 표 1은 GaAs 기판의 표면 처리과정이다. 초음파 세척과정에서 기판이 수평으로 놓여 있으면 기판이 큰 경우 예를들면, 1cm^2 이상되면 깨어지기가 쉽다. 세척기의 출력을 줄이면 세척능력이 약해지므로 기판을 수직으로 세워놓는 방법을 사용하여 이 문제를 해결하였다. 이를 위한 sample holder를 제작하였는데 재료는 테프론을 사용하였다. 이 holder를 사용할 경우 두께 0.1mm 정도로 얇은 기판도 세척기 출력 75W에서 1cm^2 크기의 기판까지도 파손됨이 없이 세척할 수 있었다. GaAs계 화학연마 용액으로는 bromine-methanol(B-M)계, H_2SO_4 계, HCl 계, HF- HNO_3 계, NH_4OH 계 등 다양한데 이중 B-M계를 제외하고는 대개 H_2O_2 , H_2O 를 적정량 배합해서 사용하는것이 일반적이다⁽¹¹⁾. 일반적으로 산화제를 사용하는 화학연마 기구는 산화제가 시료의 표면을 일정 깊이까지 산화하고 동시에 화학용액이 산화막을 수용성 물질로 만들어 산화막을 제거함으로써 연마작용이 일어나는 것으로 알려져 있다⁽¹¹⁾.

Table 1. Cleaning treatment process of GaAs substrate.



Chang⁽¹²⁾ 등은 pH를 2.5로 조정된 H_3PO_4 용액중에서 양극산화법으로 GaAs 표면을 적극적으로 산화시키고 이때 형성된 산화막을 화학 연마 용액으로 제거해서 연마한 결과에 대해 Auger 및 X-ray photoemission spectroscopy (XPS)에 의해 분석한 바 있다. 그에 의하면 연마 용액에 따라 GaAs 표면의 Ga와 As 조성비가 다르며 그로인해 표면 오염물질도 달라진다고 한다. 즉, HCl과 같은 산성용액으로 처리된 표면은 NH_4OH 와 같은 염기성 용액으로 처리된 것에 비해 표면에 Ga보다 As가 더 많이 남게 되며, 이 As 과잉표면은 매우 활성적 이어서 더 많은 오염물질을 흡착 한다는 것이다.

본 연구과정에서 HCl 계와 H_2SO_4 계에 의한 연마가 LPE 성장에 미치는 영향에 대해 정량적으로 비교하지는 못했지만 대체적으로 HCl 계가 H_2SO_4 계에 비해 좋지 못하다는 결과를 얻었다.

H_2SO_4 계 식각(etching)용액은 H_2O_2 와 H_2O 를 적당한 비율로 배합해서 사용하는 것이 일반적이는데 H_2O_2 량이 많을수록 식각 속도가 커질뿐 아니라 기판면 방향에 따라서도 식각속도 및 profile이 달라진다. 본 연구에 있어서는 GaAs의 (100)면 한쪽에 photoresist를 발라서 조성비가 다른 H_2SO_4 계 용액에서 온도를 변화시켜 가면서 식각속도와 식각된 기판의 표면 특성을 조사하였다. 그림 12의 오른쪽 사진은 $3H_2SO_4+1H_2O_2+1H_2O$ 용액으로 $30^\circ C$ 에서 10분간 처리한 시료의 100배 SEM 사진이고, 왼쪽 사진은 같은시료에 대한 것인데 배율을 횡방향으로 1000배, 종방향으로 100배 한 것이다. 그림의 오른쪽 사진에서 보는 바와 같이 photoresist 밑부분까지도 under cutting이 일어남을 알수 있고, 왼쪽 사진에서는 photoresist막이 가운데 쪽에서는 over etching이 일어남을 볼수 있다. 그림 13의 왼쪽 사진은 $[0\bar{1}1]$ 방향에 대해 $0^\circ C$ 에서 4분간 etching한 것이고, 오른쪽 사진은 $[011]$ 방향에 대해 etching한 시료에 대한 사진이다. 표 2는 H_2SO_4 계 식각용액의 조성비 및 식각조건에 따른 식각결과를 종합한 것이다.

화학연마된 기판을 D.I water로 처리할 때는 D.I장치 (Nanopure)에서

나오는 D.I water를 직접 기관 분사하는 방법을 썼으며 이때 D.I water의 순도는 17.6 MΩ 이상이였다. 기관 표면에 부착된 물을 제거하기 위해서 질소 개스를 분사하는데 이때 분사기와 그에 수반되는 부품을 아무리 깨끗이 하여도 기관표면에 미립자가 부착된다. 그림 14는 기관표면에 질소를 1분간 분사한 후에 SEM으로 관찰한 미립자의 사진인데 배율은 왼쪽사진은 2000배이고 오른쪽 사진은 10000배 이다. 이와같은 미립자를 제거하기 위해서 질소병에 부착한 압력조정기의 출구에 filter를 설치하고 또 질소분사기 nozzle의 바로 뒷편에도 microfilter를 끼움으로써 이와같은 문제점을 해결할 수 있었다.

3-5. 용액의 처리

GaAs의 LPE에 있어서는 먼저 Ga을 적정량(2g)을 칭량하여 HCl로 산화물 처리를 한 후 보우트에 넣고 800°C 수소분위기의 성장판 내에서 2시간 정도 열처리 한 다음 성장판 밖으로 끌어낸다. 다음에는 용질인 GaAs와 dopant를 첨가하여 다시 60분 정도 열처리해서 균일한 용액으로 만든다. 이와같은 절차가 끝나면 표면처리된 기관을 보우트에 넣고 성장에 들어간다. 그러나 dopant가 Te처럼 증기압이 높은 원소일 경우에는 고온에서의 증발이 문제되기 때문에 GaAs와 같이 용해시키지 않고 성장과정에 들어갈 때에 첨가한다. 한편 Al은 홀로 있을 때에 비하여 Ga 용액에 있을때는 그와 산소에 대한 활성이 지극히 크기 때문에 역시 성장과정에 들어갈 때에 첨가한다. 성장에 있어서는 용액과 기관이 설치된가보우트를 성장판에 넣고 진공 배기한 다음 정화된 수소를 흘려 주면서 이미 열평형 상태로 가열되어 있는 전기로를 이동시켜 용액의 포화온도까지 보우트의 온도를 상승시키고 그 상태에서 $\pm 0.5^\circ\text{C}$ 까지 안정되게 하면서 30분간 용액을 포화시킨다. 이때 보우트 지지용 석영관내에 설치된 온도계를 전후로 이동시켜 보우트의 온도 분포를 potentiometer를 써서 recorder에 기록하면서 감시한다. 이와

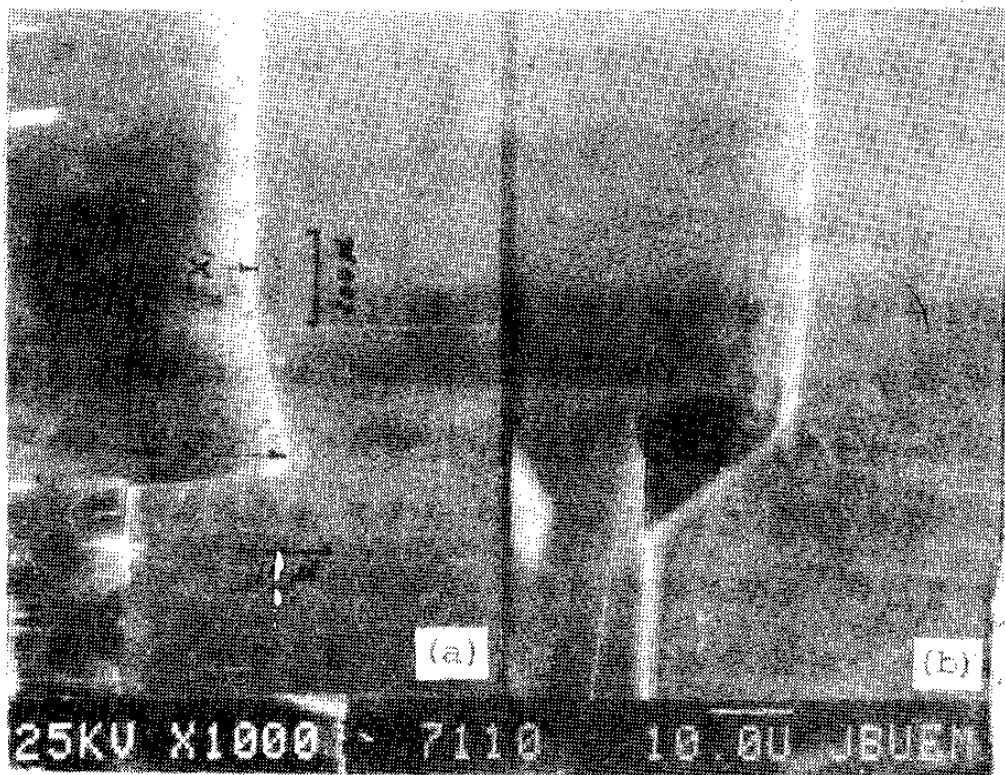


Fig.12 (a) Magnified by 100 times along the x-axis and 1000 times along the y-axis, (b) magnified by 1000 times along x and y direction.

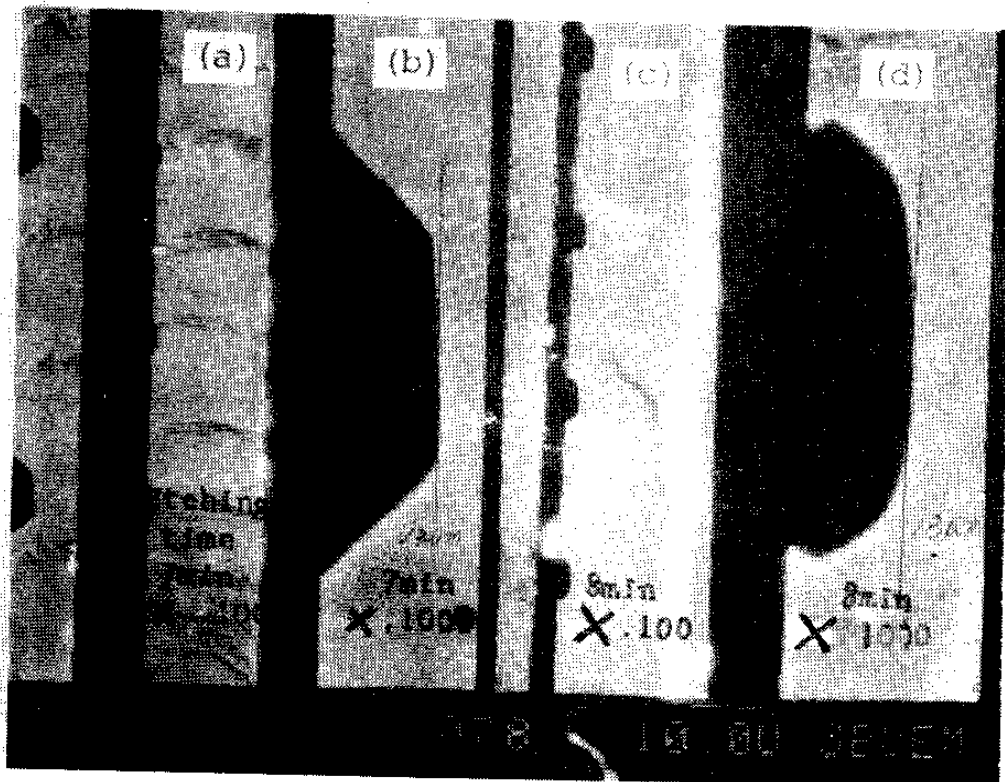
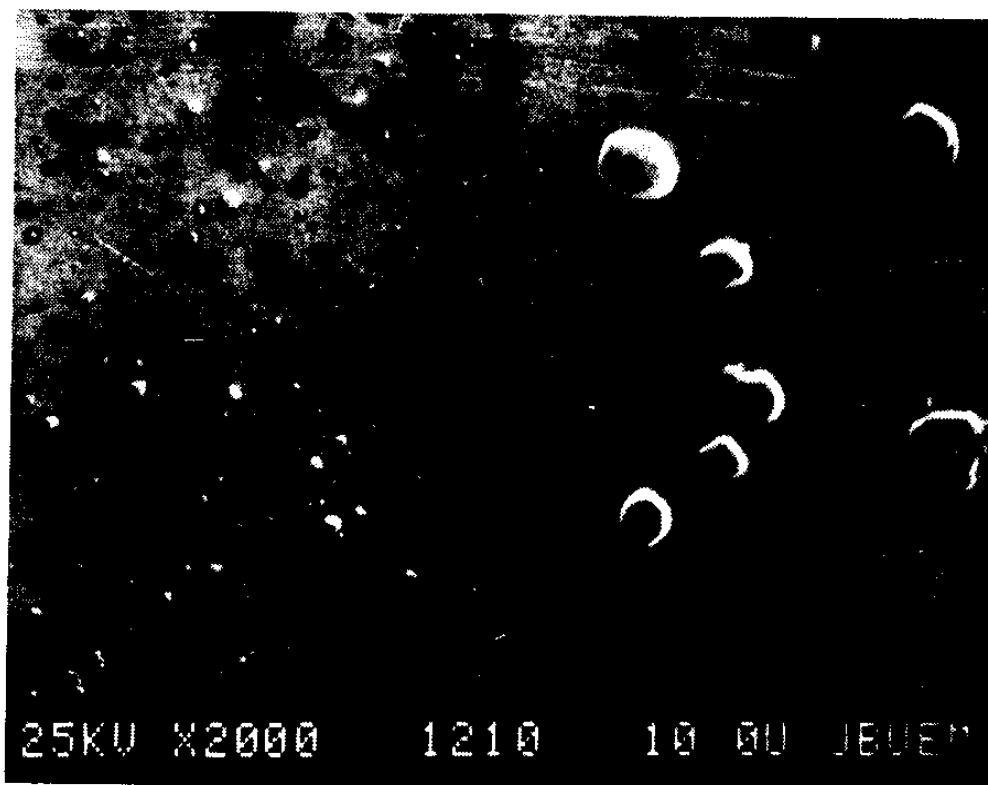


Fig. 13 Cross-sectional photographic view of photo-etched substrate:(a),(b) along $[01\bar{1}]$, (c),(d) along $[011]$ direction.

Table 2. Composition ratio of $H_2SO_4 + H_2O_2 + H_2O$ family etching solution and etching characteristics function of temperature.

Etchant		Direction	30 °C				60 °C				70 °C			
H_2SO_4	H_2O_2		x_1	x_2	θ	profile	x_1	x_2	θ	profile	x_1	x_2	θ	profile
3		$\langle 01\bar{1} \rangle$	8.3		63°						27			
		$\langle 01\bar{1} \rangle$	16	17	50°						38			
5		$\langle 01\bar{1} \rangle$	7	5.8	5.5	46°		14	6.7					
		$\langle 01\bar{1} \rangle$	7.8	6.8	47°		28	13						
8		$\langle 01\bar{1} \rangle$	4.9	2.6	3.1	55°		9.7						
		$\langle 01\bar{1} \rangle$	7	5.3	5	46°		13	9	50°				

1. H_2SO_4 (98%), H_2O_2 (30%), H_2O volume ratio
2. Etching Time : 10 min.



(a)

(b)

Fig. 14 Photograph of the GaAs substrate surface purged by non-filtrated N_2 gas.

(a):x2000, (b): x10,000

같이 해서 소정시간이 경과하면 일정한 속도로 온도를 낮추면서 용액이 기판위에 오게하여 성장에 들어간다.

3-6. 성장판의 진공배기

LPE 성장을 위해서 보우트를 성장판에 넣은 다음에는 가열하기에 앞서 반드시 수소를 유통시켜서 성장판 내의 잔류산소 또는 수분을 충분히 제거해야 하는데 단순히 수소유통만으로 이 과정을 수행 하려면 긴 시간과 다량의 수소가 소모될 뿐 아니라 보우트 재질인 탄소가 고온으로 가열 되었을때 배출하는 다량의 기체에 의한 오염이 문제되기 때문에 수소유통에 앞서 일단 고진공으로 배기하고 나서 수소로 2~3회 flushing함이 효과적인 것으로 되어 있다.

Vilms 등⁽¹³⁾ 은 성장판 내의 수소 분위기에 함유된 수 ppm의 산소는 성장층의 주개와 받개의 농도를 $10^{15} \sim 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 까지 올릴 수 있다는 사실을 보고한 바 있고, Fukui 등⁽¹⁴⁾ 은 성장 보우트를 장치한 성장판 으로부터 배출되는 수소 중에서 H_2O 와 O_2 를 검출하였는데 이는 주로 보우트에 흡착된 것들이 배출되기 때문이라 하였으며 보우트를 고온으로 가열하면 이들 외에 CH_3 와 CH_4 의 배출도 심하다는 것을 확인한 바 있다. 즉, 그들에 의하면 보우트의 온도가 850°C 일때 그들의 양은 30 ppm 까지 증가하는데 이는 분위기 수소와 보우트 재료인 흑연과의 작용에 의해서 합성된 것이라 하였다. 그리고 이들 불순물은 다시 LPE 용액에 녹아 들어감으로써 탄소를 주개로 공급하는 결과를 가져온다고 하였다. 진공으로 배기하는데 있어서의 진공펌프로 rotary 펌프를 쓸 경우에는 그로부터의 오염을 고려하여 액체 질소 trap을 연결하든가, 아니면 rotary 펌프대신 sorption 펌프를 쓰는 것이 일반적이다.

본 연구에 있어서는 진공펌프로써 유 확산펌프를 썼는데 보우트를 넣지 않은 상태에서 2×10^{-6} Torr까지 배기할 수 있었다. 보우트를 넣으면

처음에는 보우트로 부터의 degassing이 심하기 때문에 어느정도 가열하면서 배기 하였는데 용액과 기판을 넣은 상태에서 250°C까지 올려 5분 정도면 10^{-4} Torr 정도까지 배기할 수 있었다. 고온상태에서 진공을 유지할 경우 GaAs의 As가 증발할 가능성이 있으므로 지나친 고온은 무리이지만 500°C에서 60분간 가열하여 광학 현미경과 SEM으로 관찰 하였던바, GaAs 표면에 아무런 변화도 확인할 수 없었다. 그러나 500°C에서 30분간 진공처리한 기판 표면이 외형상으로는 아무런 이상이 없는 것처럼 보이지만 막상 그 위에 성장시켜 보면 마치 오염된 분위기 속에서 성장시킨 경우처럼 결과는 좋지 못했다. 이것이 미시적인 표면상태의 변질이 원인인 것으로 생각된다. 그림 15는 성장관의 진공도 2×10^{-5} Torr, 온도 850°C에서 2시간 가열했을때의 기판표면 사진이다.

진공으로 배기된 성장관에 수소를 넣을 경우 수소의 유량이 적으면 수소압력이 대기압에 이르기까지의 시간이 길어지고 따라서 그동안에 공기의 leak나 degassing의 우려도 있으므로 되도록 수소유량을 크게 하기 위하여 수소정화장치의 수소배압을 올려줄 필요가 있다. 수소정화장치에서 나온 고순도 수소를 일단 저장탱크 (용량 4 lit정도)에 3 atm정도로 저장했다가 이 수소를 유통시키면 성장관내의 수소압력을 수 초이내에 대기압까지 올릴 수 있다.

3-7. 기판의 meltback

GaAs기판은 사전 표면처리를 어떠한 방법으로 하든간에 정도의 차이는 있을지라도 표면에 산화막이 형성된다고 알려져 있다. 그래서 이 산화막을 제거하기 위하여 성장관 내에서 성장에 들어가기 직전에 표면을 meltback 하는 방법이 흔히 활용되고 있다. InP를 기판으로 하는 InGaAsP같은 경우에 있어서는 InP의 P가 증발하기 쉬우므로 그로인한 표면의 불완전성을 제거하기 위하여 meltback은 거의 필수적인 것처럼 되어 있다. GaAs의 경우에

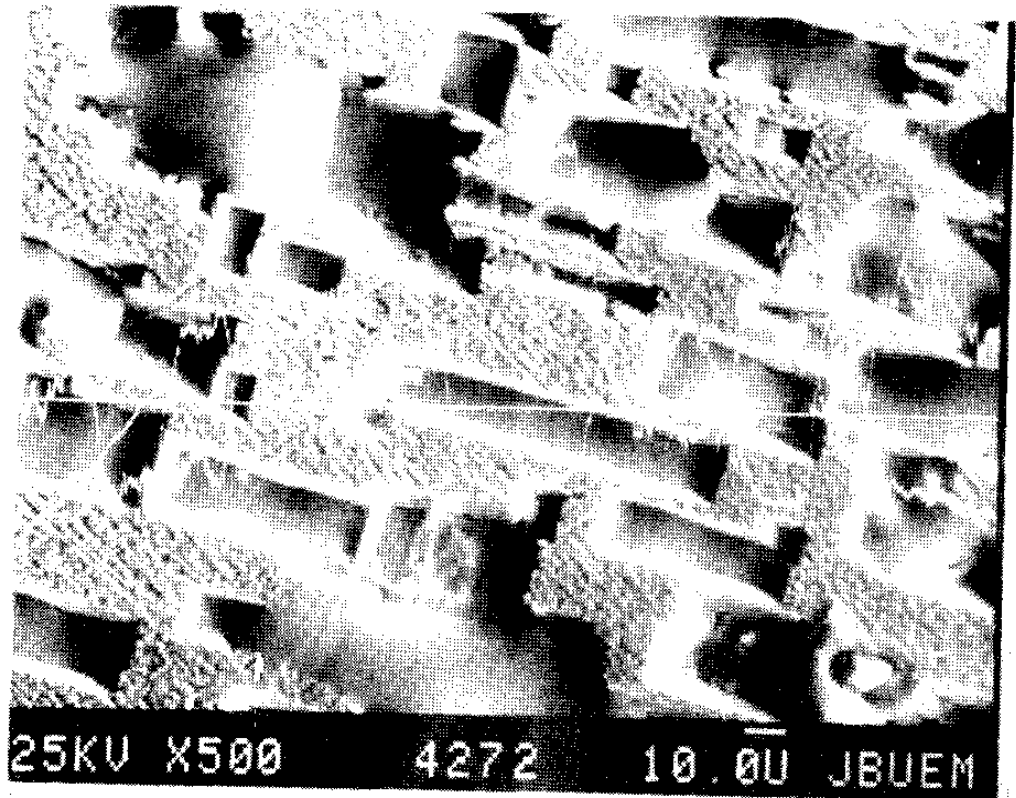


Fig. 15 Photograph of the substrate surface after annealing at 850°C for 2 hours.

있어서도 meltback의 효과로서는 이와같은 것 외에도 사전 표면 처리의 불완전성으로 인한 이상표면층을, Ga를 용매로 제거하여 평활하고 신선한 표면을 얻게하는 방법이라 할수 있다. 그러나 순수한 Ga만을 용매로 할 경우 800℃ 근처에서는 GaAs의 용해도가 너무 커서 1초 이내의 짧은시간 동안의 meltback으로도 너무 심하게 기판이 용해될 뿐 아니라 표면이 평탄하지 못하여 물결모양이 되고 또 심한 단층이 나타나기 마련이다. 그러므로 meltback 온도가 용액의 성장온도 보다 훨씬 낮은온도에서 미리 meltback 시킨다음 다시 온도를 용액의 포화온도까지 올려서 성장에 들어가기까지는 상당한 시간이 걸리므로 그동안에 표면이 다시 상할 우려가 있다. 따라서 meltback은 성장에 들어가기 직전에 함이 가장 바람직하다. 그러나 meltback 용매로써 순수한 Ga만을 쓸 경우 앞에 말한 바와 같은 여러문제가 있으므로 GaAs의 용해도를 작게할 필요가 있다.

GaAs의 용해도를 줄이는 방법으로는 Ga에 적당한 금속을 첨가하는 것과 Ga-GaAs용액을 적정온도만큼 미포화된 상태에서 meltback 시키는 것을 생각할수 있다. Ga에 첨가하는 금속으로는 Al, Sn, In등을 생각할수 있다. 그러나 결과는 그다지 좋지 못하였다. Al을 첨가할 경우, 그의 산화막이 장애요인이 되고 Sn이나 In의 경우에는 meltback된 기판표면이 균일하고 평활한 경면을 얻기 어려웠다.

그보다는 적정온도 만큼 미포화된 Ga-GaAs용액이 바람직한데 미포화량을 정확히 조정하는데 어려움이 있다. 그래서 보우트의 구조를 그림 16과 같이 개량함으로써 이 문제를 해결했다. 그의 동작방법은 다음과 같다. 즉, slider의 맨 앞의 용액실에, 성장온도에서 포화될 정도의 Ga이나 GaAs를 넣고 성장온도 T_g 보다 T_m 만큼 낮은온도 T_m 에서 10분정도 유지했다가 slider를 끌면 한쪽끝에 추(weight)가 달린 석영봉은 용액질의 뚜껑(plug)을 누르게 되고 이 뚜껑은 용액을 용액실로 밀어낸다. 이때 용액의 위치는 기판의 바로 뒤편에 있게 된다. 이와같은 상태에서 다시 온도를 올려

성장용 용액의 포화온도 T_s 까지 상승시켜 충분히 균일한용액이 되게 한 후 성장온도 T_g 까지 낮추어 성장에 들어간다. 그러면 meltback용액은 T_m 만큼 미포화 상태에 있게 된다. 성장에 들어가기 위하여 slider를 끌어서 meltback용액이 기관위에 오게하여 적정시간 t 만큼 멈추게 한 다음 다시 slider를 끌어서 이번에는 성장용액이 기관위에 오게하여 성장에 들어간다. 이와같이 할 경우 미포화온도 T_m 을 정확히 조정할 수 있고 따라서 미포화량도 정확히 재현성있게 조정이 가능하므로 T_m 과 meltback 시간 t 를 조절함으로써 meltback의 정도를 조정할 수 있게 된다.

그림 17과 18은 T_m 과 t 를 달리 했을 때 meltback된 기관 표면의 morphology의 사진이다. 그림 17은 $T_m = 20^\circ\text{C}$ 에서 2초간 meltback한 표면의 광학 현미경사진 (배율 50배)이고, 그림 18의 (a)는 $T_m = 4^\circ\text{C}$ 로 하여 10초간 meltback 한 것이며 (b), (c), (d)는 각각 $T_m = 17^\circ\text{C}, 23^\circ\text{C}, 30^\circ\text{C}$ 에서 2초간 meltback한 SEM 사진이다 (배율은 500배). 그림 19는 $T_m = 37^\circ\text{C}$ 로 해서 2초간 한것으로서 (a)는 50배, (b)는 500배의 SEM 사진이다. 이들 사진에서 볼 때 T_m 이 높으면 표면이 경면에 가까와지지만 평활치 못할 뿐 아니라 심한 meniscus line이 나타나게 된다.

이들 사진과 그간의 경험으로 볼 때 meltback에 있어서의 미 포화온도 T_m 은 성장온도 804°C 에서는 $23\sim 27^\circ\text{C}$ 가 적정온도 였다.

기관을 meltback 시키는 또하나의 방법은, 온도 T_m 에서 평형이 된 용액을 meltback실로 밀어냄과 동시에 그 용액이 기관위에 오게 하고나서 온도를 다시 올려 포화온도 T_s 까지 올리는 방법이다. 그렇게 되면 T_m 에서 T_s 까지 올라가는 과정에서 meltback이 일어나는데 이것은 LPE 성장의 역과정이라 볼 수 있다. 이 방법으로 meltback할 경우, T_s 를 804°C 로 할 때 T_m 은 6°C 정도가 적당했다. 그런데 이 방법으로 하게되면, meltback 시작전의 기관 표면상태가 meltback된 면에 크게 반영되는 것이 일반적이어서 그다지 좋은 방법이라고 할 수 없었다.

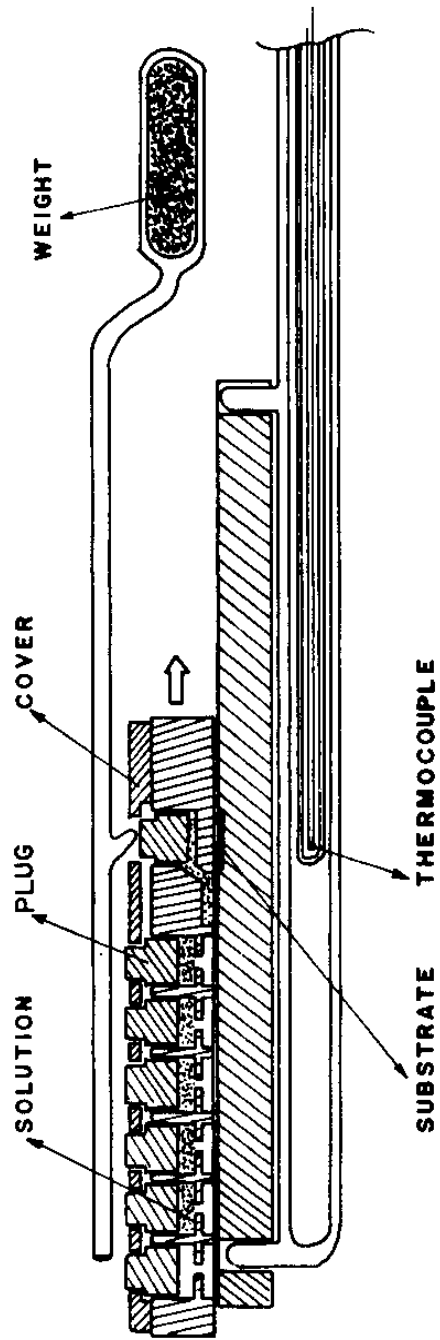


Fig. 16 Schematic view of the graphite boat.

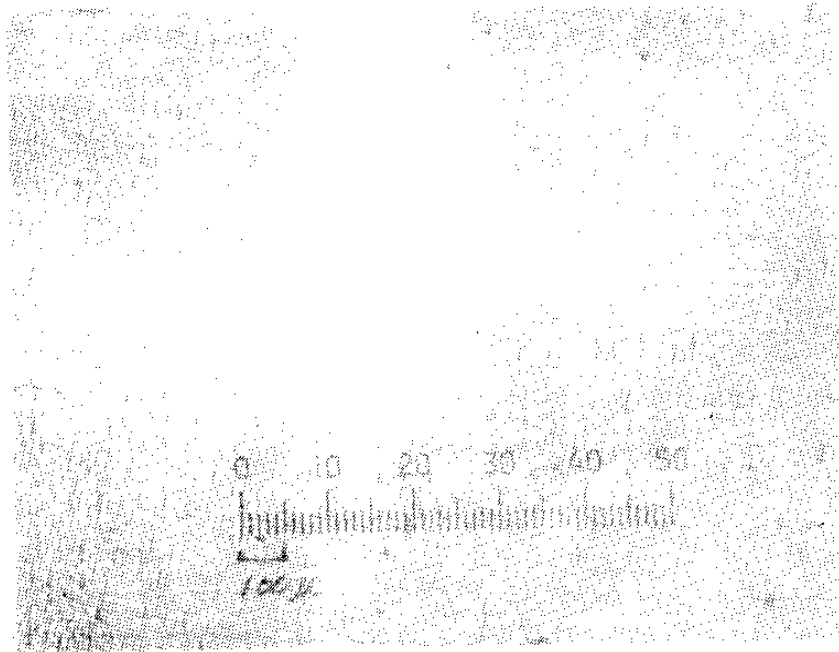


Fig.17 Photograph of the substrate surface melt-backed by undersaturating temperature 20°C.

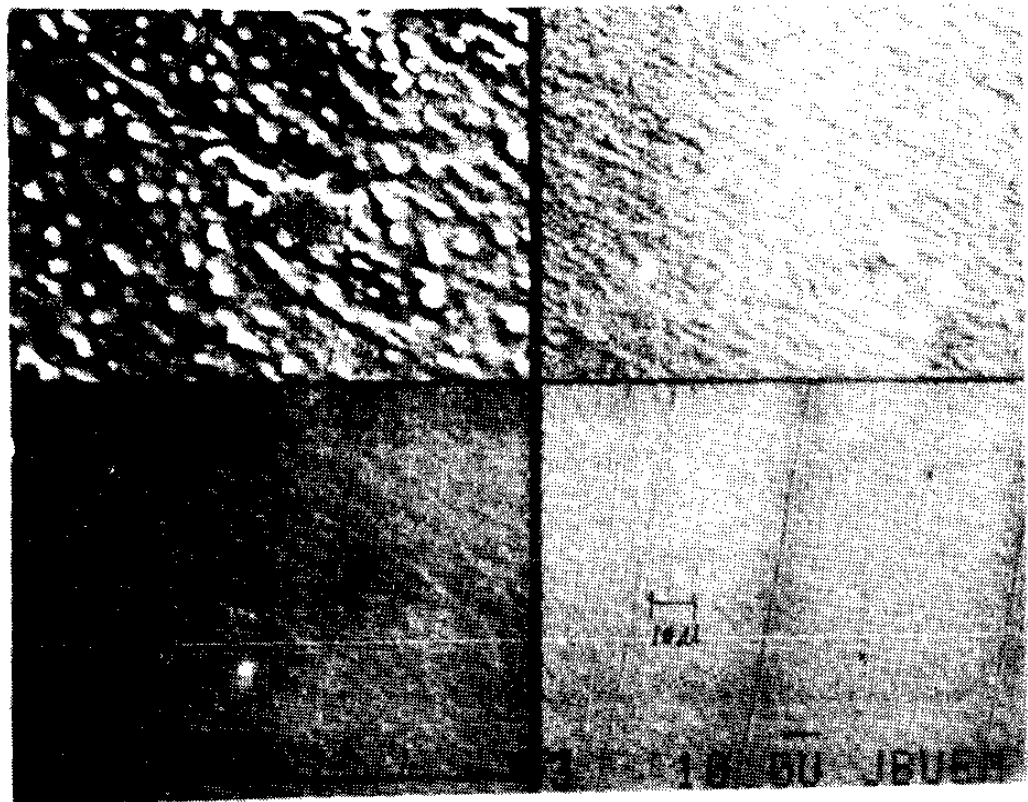


Fig.18 Photograph of the substrate surface melt-backed by another undersaturating temperature.

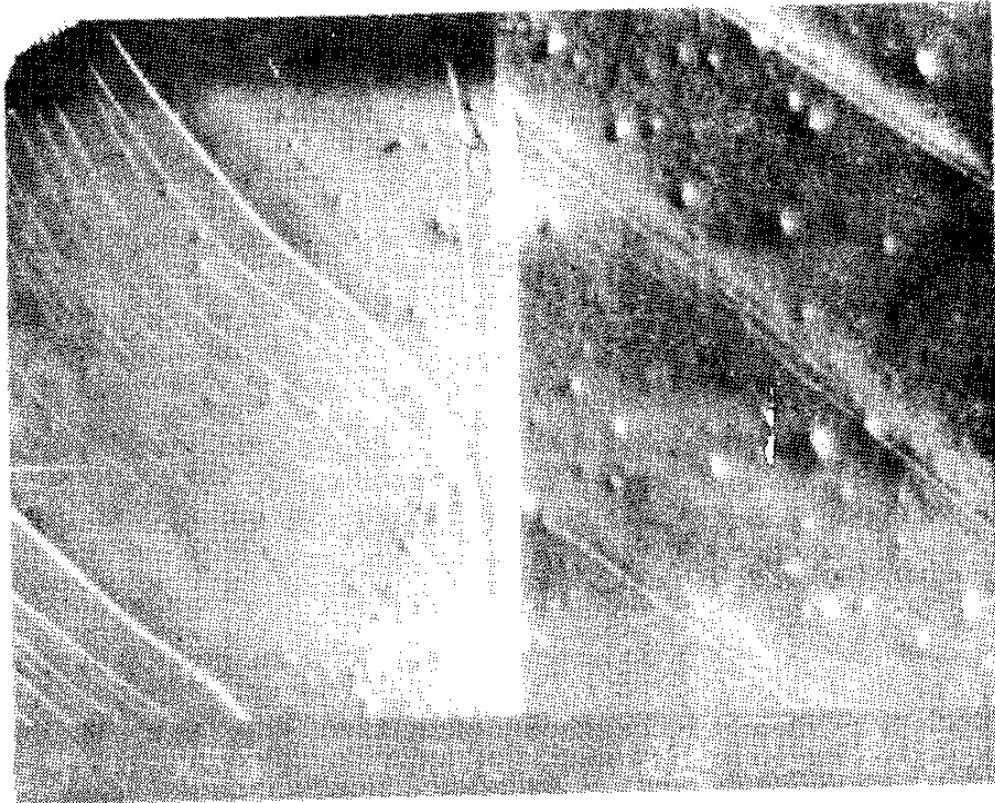


Fig.19 Photograph of the substrate surface melt-backed by undersaturating temperature 37°C.

3-8. LPE 성장

Double heterostructure 에 있어서 활성층의 두께는 $0.1 \mu\text{m}$ 이하까지 재현성있게 성장시킬 수 있어야 한다. 그런데 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 는 그의 성장속도가 늦어서 비교적 이 조정이 용이한 편이지만 GaAs는 대단히 어렵다. 그 이유는 한마디로 GaAs 기판과 용액사이에서의 결정핵의 발생속도에 비하여 용액내에서의 As의 확산속도가 훨씬 커서 균일하게 핵이 발생하기 전에 이미 생긴 핵의 성장속도가 크기 때문이라 할 수 있다. 다시 말하면 기판위에 GaAs의 핵이 고루 발생한 연후에 그들이 성장하여 두꺼워지지 않고 하나의 핵이 발생하자마자 급격히 성장하기 때문에 성장시간을 짧게 하면 성장층의 두께는 얇지만 고립된 island구조를 갖기 때문이다. 성장시간을 길게함에 따라 이들 island는 서로 연결되어 평탄한 면을 이루게 되지만 반면 두께도 두꺼워진다.

이와같은 문제의 해결방안으로써는 epi층의 성장속도를 작게하는 것을 생각할 수 있는데 그러기 위해서는 용액의 과포화도를 작게함과 동시에 용액의 온도하강 속도를 작게해야 한다. 그러나 이와같이 한다고해서 예상대로 되지않고 심한 경우에는 소수의 island만이 서로 멀리 떨어져 고립된 채 독자적으로 성장하는 경우도 있다. 얇고 균일한 층을 얻기 위해서는 기판전면에 걸쳐서 결정핵을 신속하고 균일하게 발생시켜야 하는데 그러기 위해서는 용액의 과포화도가 커야 되지만 이와같이 할 경우 성장층의 두께 조정에 Lockwood⁽¹⁵⁾, Doi⁽¹⁸⁾ 등은 용액의 두께를 $0.2 \sim 1\text{mm}$ 로 하고 그위에 GaAs 단결정 wafer를 source로 덮어서 성장시킨바 있지만 이와같이해서 만든 두께는 $0.5 \mu\text{m}$ 정도였다. Doi등은 포화용액을 얇게 일정한 두께만큼 분리하여 과냉시킨 다음 성장에 들어가게 했는데 용액의 두께를 0.5mm 로 해서 성장층의 두께를 $0.5 \mu\text{m}$ 까지 할 수 있었다. 그런데 이들의 경우는 용액이 너무 얇으면 용액이 기판위에 균일하게 덮여지지 않을 우려가 있다. 또

Doi 등의 용액 보우트는 구조상 용액의 두께를 0.5mm 이하로 하기는 어려워 보인다. LPE 성장층의 morphology를 좋게 하기 위한 방법으로는 기판의 misorientation을 5' 이내로 하든지 아니면 2°로 하는 방법과 성장용액을 과냉시키는 방법이 있다. 그런데 misorientation 문제는 대개의 경우 위의 조건을 제대로 만족시키기는 상당히 정밀성을 요하는 문제로서 현실적으로 구득하는 wafer는 5'~3°30' 정도까지 상당히 다양했다. 따라서 기판의 orientation 보다는 성장방법에서 morphology를 좋게 할 수 있는 방법을 찾는 것이 바람직한데, 그것은 주로 용액의 과냉법이라 할 수 있다. Hsieh를 위시해서 여러사람들⁽¹⁶⁻²⁰⁾은 용액을 포화온도보다 3~10°C 과냉된 상태에서 GaAs 기판위에 오게하여 성장시킴으로써 (100)면에 대해 0~10°를 리는 기판에 대해서도 terrace가 거의 없게 할 수 있었다. 이와 같은 방법은 본질적으로는 용액중의 용질로서의 As의 확산보다는 조성적 과냉에 의해 성장될 때 표면상태가 좋아진다는 견해다. 이와같은 현상은 평형 냉각법 (equilibrium colling)의 경우에 있어서도 볼 수 있는데 온도 하강속도를 늦게(0.2°C/min)하는 것 보다도 빨리 (2°C/min)할 때 표면상태가 훨씬 좋을 때가 많다. 조성적 과냉을 좀 더 적극적으로 하는 방법의 하나로 용액의 온도가 기판의 온도보다 3°C 정도 높도록 전기로의 온도구배를 정해놓고 용액을 충분히 포화시킨 다음 전기로의 온도를 0.5°C/min의 속도로 하강시키면서 포화온도보다 3~10°C 낮은 온도에 도달했을 때 용액을 기판위에 오게하여 성장에 들어가게 하면 morphology는 월등히 좋아졌다.

제 4 장 LPE 성장층의 표면 m o r p h o l o g y

4-1. 기판표면 처리가 morphology에 미치는 영향

LPE 성장에 있어서 기판표면의 결함은 성장층의 morphology에 결정적 영향을 미치게 된다. 기판표면 결함은 (1) 기판의 연마 또는 취급과정에서 생기는 scratch, (2) 기판의 취급과정에 있어서 세척액 또는 증류수의 불결로 인한 표면오염, (3) 기판표면에 부착된 미세한 이물질의 세척불량⁽²¹⁾, (4) 식각과정에서 발생하기 쉬운 기포가 기판표면에 부착됨으로써 그부분의 식각이 불량하여 흔적이 남은 경우 등이라 할 수 있다. 만일 이 흔적이 완전히 제거되지 않은 상태에서 epi층을 성장시키면 scratch선을 따라 성장의 불완전성이 나타날 뿐 아니라 그 주변에 이르기까지 상당히 큰 terrace 등을 형성하기가 예사다. 이와같은 결함은 성장층이 얇을수록 심한데 두께가 수 μm 되어도 완전히 사라지지 않는다. (2)의 경우에는 비록 세척액의 불결로 인해 생기는 얼룩 일지라도 화학연마에 의해서도 그의 문양을 완전히 제거하기 어려우며 성장층의 morphology를 해치게 한다. (3)의 경우에 있어서 처럼 기판표면에 부착된 미립자는 초음파 세척만으로 완전히 제거하기는 극히 어렵다. 이런때에는 연마표면 위에서 연마제(Linde B)로 살짝 연마한 다음 먼저 alcohol로 초음파세척을 여러번하고 다음에 degreasing세척에 들어가는 것이 유리하다. 물 보다는 alcohol로 초음파 세척하는 편이 훨씬 효과적이었다. 만약 이들 부착 미립자가 남아있는 상태에서 화학연마하면 그 흔적이 그대로 기판표면에 남게되어 성장층 표면에 그 형태를 나타내게 하는데, 이들이 아주 작은 경우에는 성장층 두께를 수 μm 까지 하게되면 그 영향이 나타나지 않을수도 있다. (4)의 경우처럼 기판표면에 발생한 기포가 식각용액과 기판의 접촉을 저해함으로써 기포로 둘러싸인 부분은 식각이 되지 않는데 이 기포는 시간이 지날수록 커지는 것이 일반적이어서 그 결과

식각 불량부분이 계단을 이루며 커지게 된다. 그림 20은 그와 같은 경우의 한 예이다. 이와같은 불량부는 *epi*층의 *morphology*에 결정적인 영향을 미치게 된다. 이와같은 기포 발생의 영향을 없게하는 방법으로는 식각액의 교반을 잘 시켜주는 것이 중요하며 그보다도 더욱 효과적인 것은 초음파 진동을 시키면서 식각하는 것이다. 초음파 진동에 의한 *etching*의 또다른 효과로는 기관표면 전체에 걸친 균일한 식각만을 얻을 수 있다는 것이었다. 특히 식각속도가 빠른 식각액을 사용할 경우 식각의 정도가 클수록 기관표면의 평면성은 좋지못하여 굴곡이 심한데 반하여, 초음파 진동의 경우에 있어서는 훨씬 양호한 결과를 얻을 수 있다는 장점이 있다.

그림 21(a)는 소홀하게 취급된 화학연마 기관표면이고, (b)는 그 위에 성장시킨 성장층의 광학현미경 사진이다. 그림 (a)의 A는 화학연마전의 세척불량으로 남아있던 오염이 화학연마 후에도 얼룩으로 나타난 것이고 B는 기관의 결성결함에 의한 것이다. 그림(b)의 A', B'는 그림 (a)의 A, B가 그대로 반영된 것이다. 또 그림 (b)의 흰점들은 실은 *pinhole*이지만 표면 전체의 *morphology*를 보기위해 현미경의 초점을 일부러 약간 흐렸기 때문에 사진과 같이 그 크기나 형태가 선명하지 못하다.

기관처리과정에서 생기는 표면오염의 가장 큰 원인으로는 화학연마후의 증류수에 의한 것이라고 볼 수 있다. 화학연마된 표면은 활성이 크기 때문에 증류수내의 잔류 *ion*과 활발히 작용할 것이 예상된다. 화학연마한 기관은 그의 표면에 형성된 산화막을 제거하기 위하여 염산처리 하던가 아니면 *iso-propyl alcohol*로 다시 기관을 분사 세척하는 경우도 있는데 이 과정이 오히려 오염을 유발하는 수도 있음을 유의해야 할 것이다. 화학연마후의 기관처리는 그 절차가 복잡할수록 득 보다는 해가 커질 우려가 있었다. 기관 처리과정에서 유발되는 오염은 성장판 내에서의 진공배기 및 수소 분위기의 열처리 과정에서 소멸되는 경우도 있지만, 대부분의 경우 오히려 확대되는 것이 일반적이다. 성장층 표면을 현미경으로 보면 국부적으로

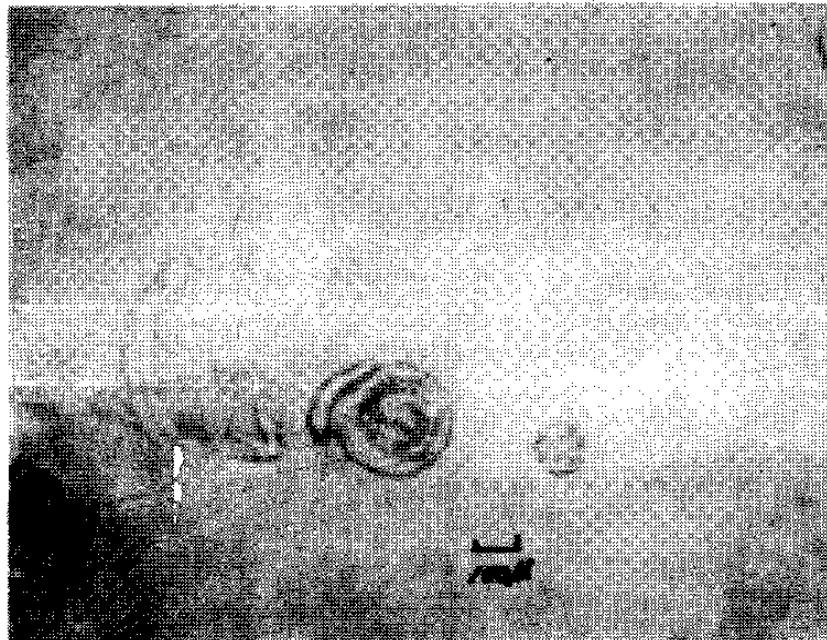
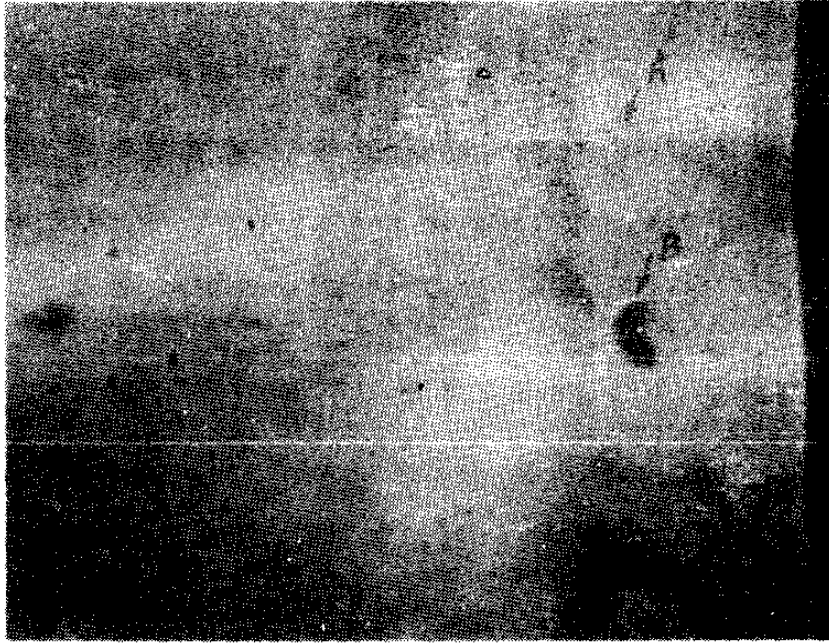
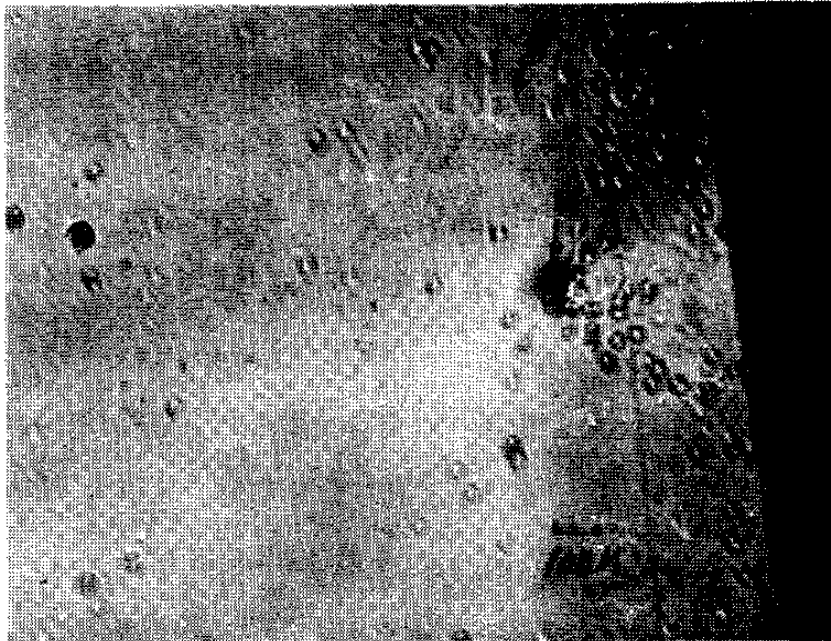


Fig. 20 Photograph of the chemical etched substrate surface.



(a)



(b)

Fig. 21 Photographs of (a) mal-chemical etched substrate surface and (b) the surface of the epitaxial layer grown on (a).

한계가 분명한 영역에 걸쳐 표면상태가, 월등히 좋은 경우가 있는데 이는 기판자체의 성질에 의한 것이라고 하기 보다는 표면상태에 의한 것이라고 보아야 할 것이다. 왜냐하면 기판을 meltback시켜서 성장시킨 표면에서는 전혀 그와같은 예가 없다는 사실이 바로 그 증거라고 본다.

4-2. 성장판내에서의 기판표면 변질

LPE 성장과정에서 발생하는 기판의 표면 변질은 성장판의 오염 또는 분위기 수소의 순도불량으로 인한 표면오염과 기판의 thermal etching으로 나눌 수 있다. 수소의 순도불량 이라함은 주로 산소와 수분이라 할수있다. 성장과정에 있어서 고온상태의 성장판내의 잔류산소는 기판의 표면을 산화시키는데 기판의 사전 표면처리가 좋지 못할 경우에는 잔류산소에 의한 영향이 더욱 더 현저히 나타난다. 잔류수분 역시 고온에서는 분해하여 기판 표면을 산화시킴을 볼 수 있다. 그림 22(a)는 수소정화장치의 leak로 인해 표면이 산화된 기판에 성장시킨 100배 SEM 사진이고 (b)는 1000배 사진이다. 이처럼 산화로 인한 기판표면의 특징은 경면이 아니라 광택을 잃게 된다는 것이며, 현미경으로 보았을 때 심한 경우에는 마치 심히 부식된 금속표면처럼 보이는 때도 있다. 한편 thermal etching의 경우에 있어서는 아무리 분위기 수소가 순수하다 해도 장시간 고온에 노출된 기판표면은 상하기 마련인데 그의 모양은 결정축 방향으로 장방형의 pit형태로 깊이 파이게 되며, 그 pit 내부에는 금속상태의 Ga이 구형으로 남아있음을 볼 수 있다. 이것은 고온에서 As이 증발하고 Ga만이 남아있기 때문이다. 그림 23(a)는 850°C 의 수소분위기속에 120분간 노출시킨 GaAs기판표면의 200배, (b)는 2000배 SEM 사진인데 etch pit내의 하얀구형은 Ga이고 As는 없다는 사실을 EPMA로 확인할 수 있었다.

Thermal etching 과정은 처음에는 결정축에 평행인 네모꼴의 미소한 점으로 발생하여 점차 장방형으로 성장하는데 산화로 인한 경우처럼 전표면에

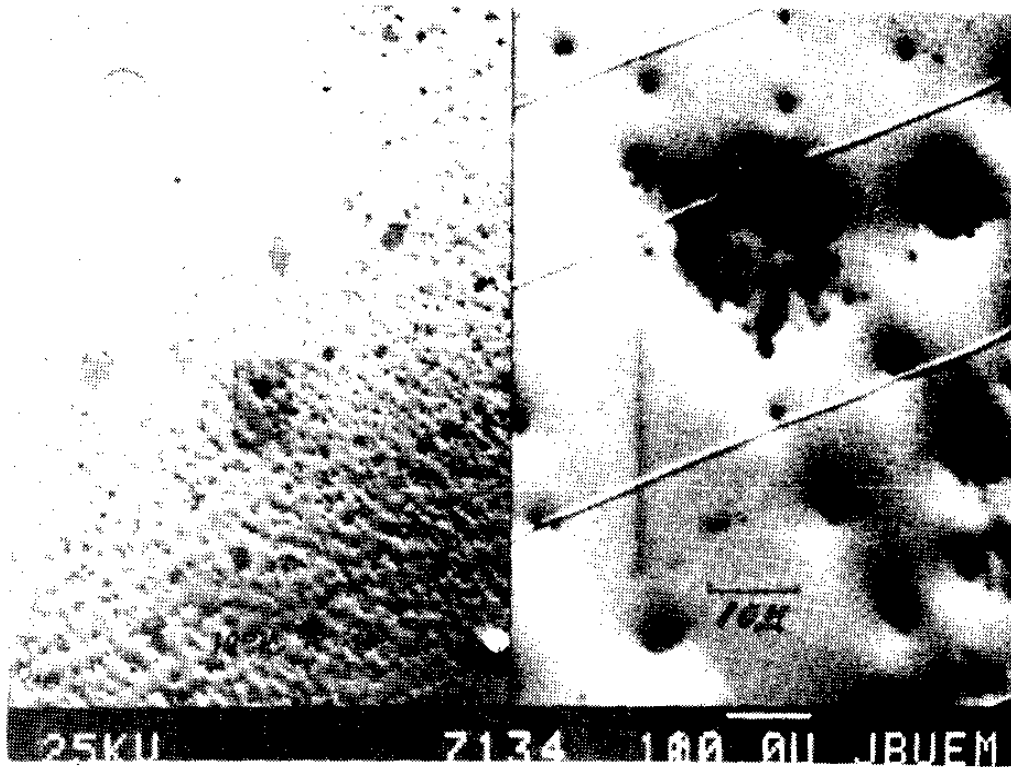


Fig.22 Photograph of the surface grown on the contaminated substrate.

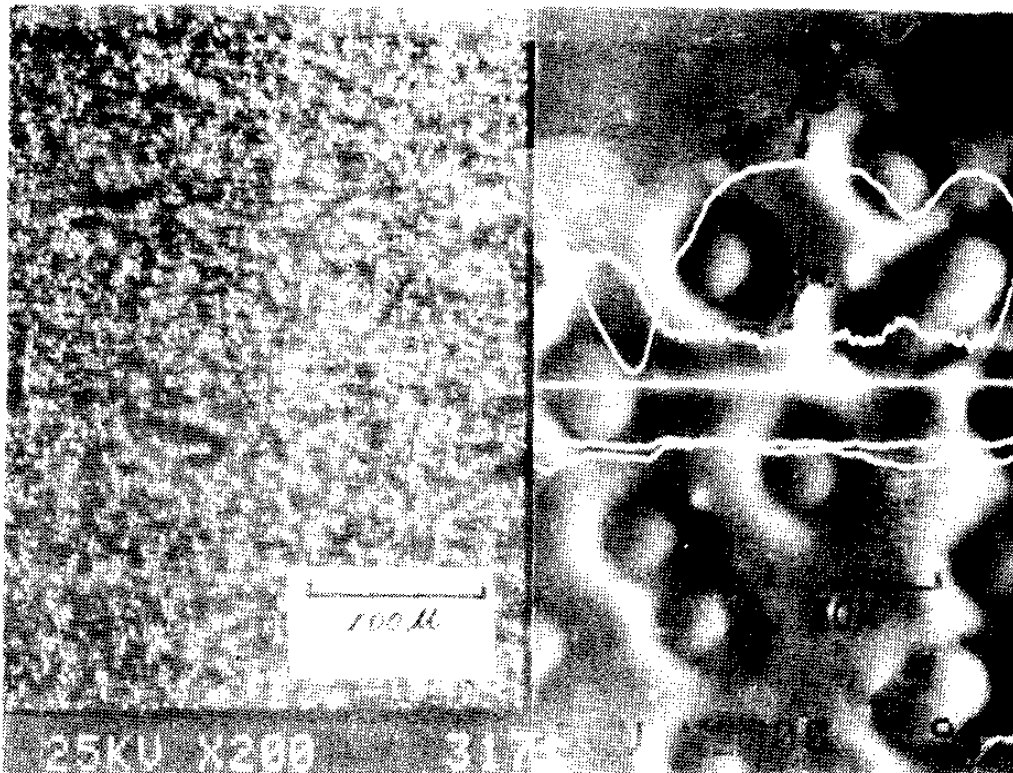


Fig.23 Photograph of the thermal etched substrate surface.

결쳐 균일하게 식각되지 않는 특징이 있다. 이와같은 thermal etching을 억제하는 방법으로는 기판표면과 그를 덮고 있는 흑연 보우트간의 간격을 되도록 적게 하는것인데 이 간격을 20 μm 정도로 하면 850°C에서 60분간 열처리 하더라도 거의 이와같은 것은 나타나지 않는다. 경우에 따라서는 이 기판위에 다른기판을 덮어 놓음으로써 기판 표면간의 As증기압을 증가시켜 thermal etching을 억제하는 방법도 있으나 그 효과는 두드러진 바 없다

4-3. 성장층 표면의 pin hole

그림 24(a)는 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 와 GaAs를 교대로 4층까지 성장시킨 성장층의 pin hole 단면사진이고, (b)는 (a)의 A를 다시 확대한 것이다. 이와같은 pin hole은 표면에서 보았을 때는 전혀 pin hole이 없는 것처럼 보이지만 구조적으로는 1~3층에 pin hole을 가진 예이다. 따라서 다층 성장층의 표면에서 보았을때 pin hole을 찾아볼 수 없다고 해서 내부층까지도 그렇다고 단정할 수는 없다. 그림 24(a)의 B는 pin hole의 대표적인 것인데 사진에서 보는 바와 같이 1층에서 생성된 pin hole은 성장용액이 바뀌더라도 그래도 pin hole로 남아있게 된다.

Pin hole의 생성과정을 면밀히 조사해 보면 3개 유형으로 분류됨을 알 수 있다. 그림 25는 pin hole의 유형을 나타내는 기판 단면 그림인 바 화살표는 성장층의 성장방향을 나타낸 것이다. 그림 25의 (a)는 기판표면의 변질부분 즉, 그림의 pin hole바로 밑의 검은 부분에서는 결정핵이 형성될 수 없어서 나타난 결과로서 그림 24 (a)의 A부분이 이 유형에 속한다. 그림 25 (b)는 기판표면에는 이상이 없고 다만, 1층의 결정핵 형성불량의 결과라고 보아진다. (c)는 기판면의 심한 변질 아니면 이물질의 부착이 원인이라고 생각되는데 이때 2층을 좀더 두껍게 성장시키면 (d)와 같이 성장층 내부에 공동을 형성하는 수도 있다.

pin hole의 생성원인으로는 (1) 기관처리 불량으로 인한 표면오염, (2) 기관표면의 이물질 부착, (3) 분위기 수소의 순도불량, (4) 용액과 기관간의 접촉불량, (5) 기관표면의 결정결함 등을 들 수 있다. 이들중 (1) (3)에 대해서는 이미 말한바 있다. (4)에 대해서는 Hsieh⁽²²⁾가 말한바 있는데 그에 의하면 성장 보우트의 Ga-As 용액을 뚜껑을 덮지않은 상태에서 성장시키면 심한 pin hole이 생긴다고 한다. 이 pin hole을 없애는 방법으로 용액위에 graphite 뚜껑을 올려놓아 용액에 압력이 가해지게 한다는 것이었다. 그러나 위에서 말한 여러 원인중 어떤 경우에도 해당되지 않는 때가 있다. Pin hole 생성원인중 (1)~(3)은 한마디로 말하면 기관표면의 변질이라고 할 수 있으므로 이것을 해결하면 pin hole이 생기지 않아야 한다. 변질표면층을 제거하는 가장 적절한 방법은 meltback이라 할 수 있다. 본 연구에는 기관을 meltback 완료와 동시에 성장용액이 기관위에 오게하여 성장을 시킴으로써 meltback된 기관이 분위기에 노출되는 시간을 불과 0.3초 이내로 하였는데도 상당한 밀도의 pin hole이 생기는 경우가 많았다. 또 용액과 기관간의 압력에 있어서도 용액실의 graphite 뚜껑을 눌러서 용액이 뚜껑과 보우트간의 틈새로 새어나올 정도까지 충분히 압력을 가하였는데도 이와같은 압력에 의한 효과는 나타나지 않았다.

이상과같은 제반사정을 종합적으로 검토해 볼때, pin hole의 생성원인은 단순히 기관표면상태에만 있는 것이 아니고 용액 자체에도 있는 것 같다. 용액에 대한 여러가지 조건 중 morphology에 가장 크게 작용하는 것이 과냉 온도이고, 또 하나 생각할 수 있는 것은 용액의 상하 온도구배라고 할 수 있다. 그래서 이들을 여러모로 변화시켜 pin hole의 밀도와외 관계를 살펴보았으나 결정적인 상관관계를 알아볼 수 없었다.

4-4. Terrace와 물결무늬



Fig.24 Photograph of the pin-hole formed in the four epitaxial layers.

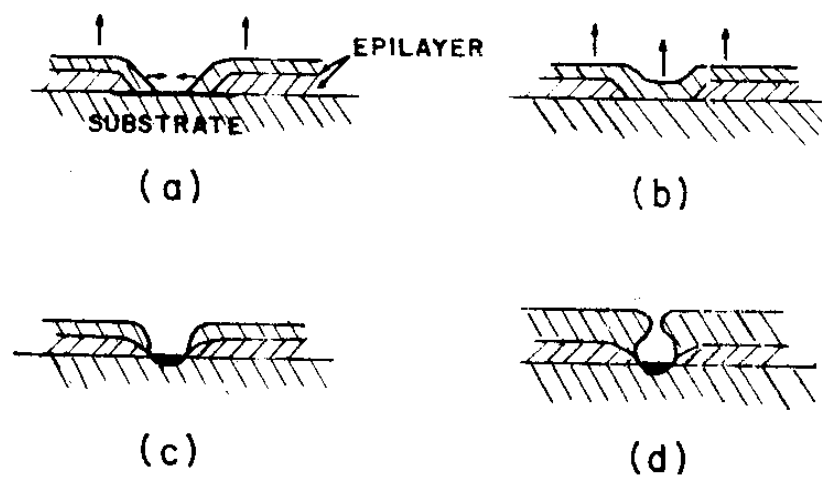


Fig.25 Schematic drawing of the pin-hole formed in the epitaxial layers.

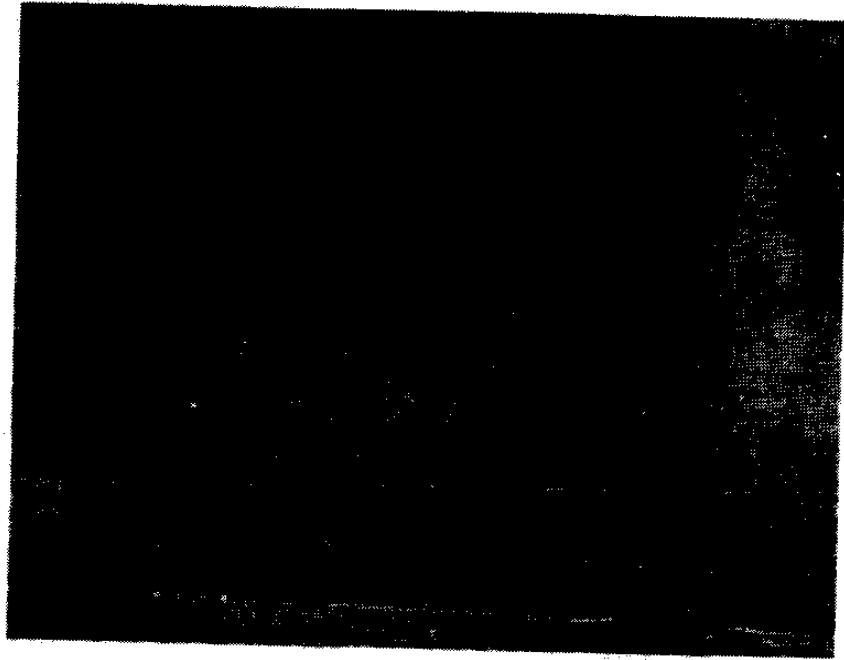
LPE 성장표면 morphology에 있어 가장 두드러진 것이 terrace와 물결 무늬라 할 수 있다. 그들의 크기나 형태는 기판의 orientation, 성장속도 및 성장온도 등에 따라서 여러가지로 달라진다. Terrace의 폭은 대략 $10\mu\text{m}$ 에서 $100\mu\text{m}$ 범위이다. 물결무늬의 파장은 성장속도와 직접 관련되는데 Samli⁽²²⁾ 등은 성장속도의 제곱근에 역비례 한다고 했다.

Terrace면의 비향은 기판결정면의 방향과 거의 같은 것임을 알 수 있는데 이와 같은 사실은 X-선 회절로 확인할 수 있다. 또 이 사실을 확인하는 간단한 방법으로는 기판을 보우트에 넣기전에 두 조각으로 나누어 이들의 갈라진 면이 서로 수직이 되도록 보우트에 놓고 동시에 성장시켜서 현미경으로 이들을 비교해 보면 바로 알 수 있다.

Terrace형성의 가장 큰 원인은 기판의 misorientation 이라고 알려져 있는데 Bauser⁽²³⁾ Saul 등은 GaAs 기판의 misorientation 이 $5'$ 이하이면 terrace는 거의 나타나지 않지만 misorientation이 커짐에 따라 현저해져서 $30'$ 만 되어도 terrace는 크게 발달하는데 그 다음부터는 물결무늬 형태로 변한다고 했다. Hsieh⁽²⁴⁾ 등은 GaAs의 (100)면이 110 방향으로 2° 정도 기울면 오히려 성장층 표면은 매끄러워 진다고 했다. 그림 26의 (a)는 meltback된 기판의 광학현미경 사진이고 (b)는 그위에 LPE 성장시킨 표면 사진인데, 여기서 점선으로 표시된 부분은 (a)의 상을 겹쳐서 그린 것이다. 사진(a)의 A부분은 meltback이 고르게 되지 못하여 중심부가 구면상으로 솟아 올라온 것으로서 중심에서 멀어질수록 misorientation 은 커진다. 사진(b)에서 보면 A'부분에 심한 terrace를 나타내고 있는데 그것은 바로 (a)의 A부분의 misorientation 에 의한 것이다. 사진 (b)의 c'부분은 terrace가 물결무늬로 변한 것이다.

4-5. 성장판내에서 생성되는 SiO_2 결정

성장층의 morphology를 크게 해치는 요소중의 하나가 성장과정에 있어서



(a)



(b)

Fig.26 (a) Photograph of a meltbacked substrate surface by undersaturating temperature 27°C , Ga-As solution.

(b) Photograph of a epitaxial layer grown on substrate (a); a dotted line around A', B' are superposed on black line around A, B of (a).

성장판내에서 생성되는 SiO_2 입자일수도 있다는 사실을 처음으로 확인했다. 이와같은 현상은 성장판을 HF계 용액으로 장시간 세척 했을때에 한해서 나타났다. 그림27은 표면처리된 기판에 대해 LPE 성장때와 같은 과정을 거치되, 다만 epi층의 성장을 생략한 기판의 표면에 석출된 미세한 분말의 SEM 사진이다. LPE 성장과정에서 기판표면이 어떻게 변하는가를 알아보기 위하여 이와같은 처리를 하여 광학 현미경과 SEM으로 면밀히 조사하던 중 발견한 것이다. 사진 (a)의 중간 흰 직선은 EPMA의 전자선 주사 위치이고 두 곡선은 EPMA 분석결과로서, 위의 곡선은 전자선 주사선 상에서의 Si profile이고, 아래 곡선은 Ga에 대한 것이다. 또 여기에는 나타내지 않았지만 산소에 대한 EPMA분석 profile도 Si것과 완전히 일치함을 확인했다. 이로 미루어보아 사진의 흰점은 Si의 산화물임이 분명한데 Si의 화학적 성질로 미루어 보아 분명히 SiO_2 일 것이다. 사진의 Ga profile은 Si산화물이 있는 곳에서는 그 강도가 약한데 그 이유는 SiO_2 의 차폐효과 때문이다. 사진(d)는 기판표면에 부착된 탄소분말임을 확인했는데 그 형태에 있어서도 SiO_2 의 것과 전혀 다름을 알 수 있었다. 이 탄소분말은 보우트에서 떨어져 나온 것으로 추측되는데 그 이유는 보우트를 철저히 세척하면 이와같은 탄소분말은 나타나지 않기 때문이다.

한편 이와같은 SiO_2 석출현상을 좀 더 살펴보기 위하여 사방 1 cm, 두께 2mm인 graphite판을 Linde B로 연마하여 성장판의 고온중심부에서 떨어진 전기로 끝부분의 위치에 설치하고 여러차례의 LPE성장을 거친뒤에 이 graphite판을 SEM과 EPMA로 분석했던 바, 역시 여러개의 SiO_2 분말이 부착되어 있음을 확인할 수 있었다. 그리고 이 graphite에 생성된 SiO_2 분말 중에는 Ga 또는 As등 다른 어떤 원소도 확인할 수 없었다. 이 분말의 모양은 다양하나 대부분의 경우 길다란 네모꼴로 분명한 형태를 가지고 있으며 크기는 처리시간에 따라 다르지만 수 μm 에서부터 큰것은 25 μm 정도 까지도 있었다. 이와같이 생성된 SiO_2 의 구조는 확인할 수는 없었지만

생성환경이나 형태로 미루어볼 때 유리질이기 보다는 결정성일 가능성이 크다고 보여진다.

이상과 같이 LPE 성장과정에서 생성된 SiO_2 분말은 epitaxy 성장을 결정적으로 저해한다. 그림 28에 화살표로 표시된 네모꼴의 부분이 SiO_2 이며 그로 인해 그의 주변에서 epi층이 이상 성장되었음을 알 수 있다. SiO_2 의 부착은 기관안쪽보다 주변부에서 월등히 많은데 그들 중에서도 특히 극심한 예가 그림 29이며, 여기에서 Si와 O의 EPMA에 의한 분포 profile이 완전히 일치하고 있음을 알 수 있다. 그림 30의 (b)는 기관주변에 생성된 SiO_2 의 SEM사진이고, (a)는 그부분에 대한 EPMA에 의한 Si 분포 mapping 사진이다. 그림 28처럼 SiO_2 가 고립상태로 있을 때는 그들 중심으로 pin hole이 형성되지만 그림 29, 30처럼 그들이 여러개가 밀집되어 있으면 그 부분에서는 성장이 일어나지 않는다.

한편 이들 분말이 형성되는 과정을 생각해보면 이들은 용액이 기관과 접하여 epitaxy 성장이 시작되기 이전에 이미 기관표면에 성장 되었음이 분명하며, 보우트를 실온에서 용액의 포화온도인 804°C 까지 올리는데 요하는 시간은 20분정도이고, 포화온도 유지시간은 30분정도인데 그동안에 이처럼 비교적 큰 분말이 생성된다는 것은 놀라운 일이라 하겠다.

그림 31의 (a)는 여러차례의 사용끝에 내부가 약간 오염된 석영성장판을 HF계 세척액으로 처리하여 사용하였을 때 국부적으로 나타나는 성장기관 표면의 사진이다. 사진의 백색형선과 교차하는 하얀 점이 SiO_2 의 분말이라는 사실은 사진속의 EPMA에 의한 Si profile에서 바로 알 수 있다. 그러나 Si성분은 이 백색입자 뿐 아니라 그 우측에서도 검출 되었으며 그 전체적인 분포상태를 보인것이 사진(b)이다. 사진(b)의 반점의 밀도는 바로 Si 분포밀도를 나타내는 것인데, noise에 의한 background를 제하고 보면 epi층이 성장되지 않은 부분은 굵은 입자로까지 성장은 되지 않았을지라도 거의 전면적으로 Si 산화물로 덮였다고 보아지며 이것이 epi성장을 저해한 원인이 되었다고 생각된다.



Fig. 27 Photograph of SiO_2 corpuscle grown on GaAs substrate.



Fig. 28 SiO_2 embossed in GaAs epitaxial layer.

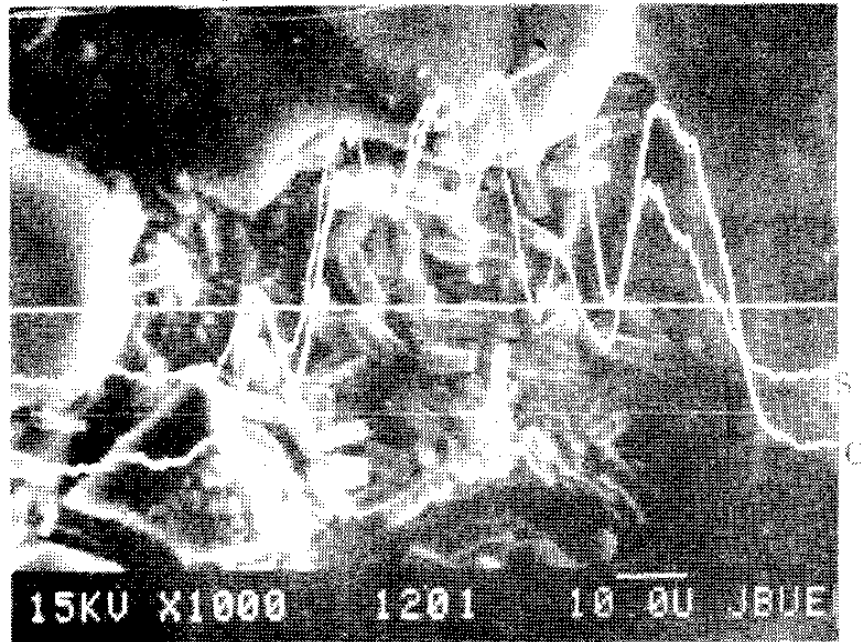


Fig.29 Photograph of SiO_2 formed on the surface epitaxial layer and its EPMA signal.

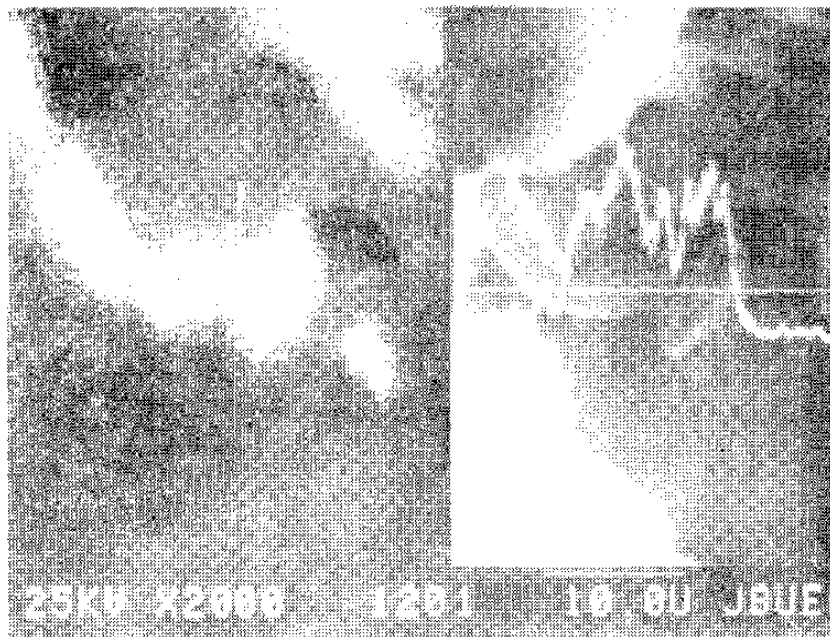


Fig.30 (a) Photograph of a X-ray mapping of SiO_2 formed on the surface epitaxial layer (b) its SEM image.

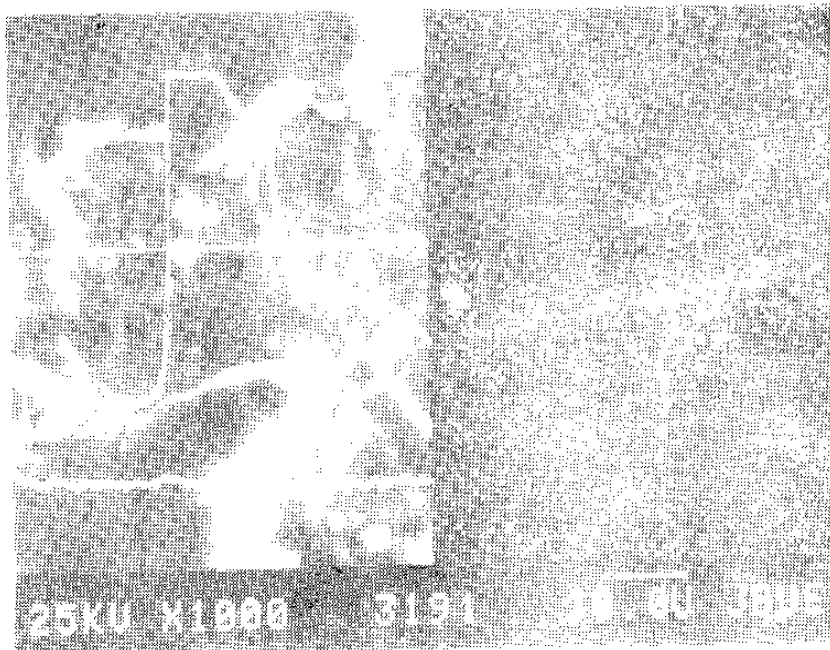


Fig.31 Photograph of a epitaxial layer grown on substrate.
(a) The middle dot is SiO_2 and the white curve is Si profile.
(b) Photograph of a SiO_2 X-ray mapping.

제 5 장 L P E 성장층의 특성

5-1. 용액중에 혼입한 Al량과 성장층의 Al함량

가. EPMA에 의한 정량분석법

일반적인 화학기기 분석에 있어서와 마찬가지로 EPMA(electron probe X-ray micro analysis)에 있어서도 표준시료와의 비교없이 정량분석을 할 수 없다. EPMA에 있어서 가장 간편하고 정밀도가 높은 방법은 이른바 동일성분계 비교법이라 할 수 있다. 이 방법은 분석코자 하는 미지시료와 동일성분계의 원소로 되어 있으며 그 성분비가 다양한 여러가지의 시료를 준비하여 이들 시료중의 각 원소함량과 이들 원소의 특성 X-선 강도와와의 상관관계를 미리 구해놓고 이를 기준으로 하여 미지시료의 특히 X-선 강도를 비교하여 미지시료의 성분비를 구하는 방법이다. 그러나 실제분석에 있어서는 이와 같은 표준시료를 다양하게 준비한다는 것은 극히 어려울 뿐 아니라 전혀 불가능한 것이 거의 대부분이라 해도 과언이 아니다. 그래서 일반적으로 통용되는 방법은 미지시료중의 성분과 같은 순수한 원소를 표준시료로하는 이른바 단순비교법이다. 그러나 이런 경우에도 O, N, Cl 등 기체 원소는 말할 것도 없고 고체원소라 할지라도 P, S, Se, Na 등 처럼 표준시료로써 이용할 수 없는 경우도 상당히 많다. 이런때에는 별 수 없이 이들의 화합물을 표준시료로해서 이른바 100% 환산법에 의해서 비교할 수 밖에 없다. 예컨대 O_2 같으면 SiO_2 , Al_2O_3 , S 같으면 FeS, P는 GaP 또는 InP 등을 표준시료로 사용한다 또 Ga, As, In 등은 GaAs, GaP, InP, InAs 등을 표준시료로 사용하게 된다. Ga는 융점이 낮아서 자칫하면 녹아버릴 뿐 아니라 EPMA에 있어서 필요조건인 시료표면의 경면 연마처리가 극히 어렵기 때문이다. In도 너무 연하여 역시 경면처리가 어렵다. 그러나 순수한 원소를

표준시료로 하든 아니면 화합물을 표준시료로 하든간에 이들과의 단순비교 방법으로 정밀한 정량분석을 한다는 것은 무리이다. 그 원인은 크게봐서 다음과 같은 세가지가 있다. 즉 (1) 원자번호 효과, (2) X-선의 흡수효과, (3) 형광 여기효과이다 따라서 이들 효과에 대한 보정, 즉 ZAF보정을 해야 한다.

나. ZAF 보정

EPMA에 의한 분석에 있어서 제1차 근사는 표준시료와 미지시료중의 분석 대상원소의 X-선강도 I_{std} 와 I_{samp} 의 비 $K = I_{samp}/I_{std}$ 로 주어진다. 그러나 이 K는 미지시료중의 알짜농도 C와는 상당한 차이가 있는 것이 일반적이다. 따라서 적당한 보정을 하여 알짜농도 C에 접근하게 해야 한다.

이 보정의 요인으로서는 (1) 시료에 전자선이 입사했을 때 이들 전자들의 시료내부에 있어서의 거동은 시료원소에 따라 달라지므로 원자번호 효과에 대한 보정, (2) 시료내부에서 발생한 X-선이 외부로 나오는 과정에서 시료원소에 의해 흡수되는 효과, (3) 시료중의 타원소의 특성 X-선 또는 연속 X-선에 의한 형광 (2차 X-선)에 의한 효과등이며, 이와같은 효과들에 대한 보정이 ZAF보정이다. 따라서 이와같은 보정량(계수)을 G_z (원자번호 보정계수), G_{Ab} (흡수보정계수), G_F (형광보정계수)라면 알짜 중량농도 C와 X-선 강도비 K와의 관계는

$$C = K G_z G_{Ab} G_F \tag{1}$$

로 주어진다. 그러므로 ZAF보정이란 결과적으로 이들 계수 G_z , G_{Ab} , G_F 를 계산에 의해 구하는 것이다. 그런데 이 보정법은 1951년에 Castaing에 의해 EPMA 제 1호기가 나오면서 부터 Castaing, Philibert, Reed, Duncumb, Heinrich 등 수많은 사람들에 의해 꾸준히 발전되어 왔다.

이들을 조합하면 AB 두 원소로 된 화합물 중의 A 원소의 농도 C_A 는 다음과 같다.

$$C_A = K_A G_Z G_{Ab} G_F \quad (2)$$

$$G_Z = f_A(X_A / f_{AB}(X_{AB})) \quad (3)$$

$$G_{Ab} = (R_A/R_A^{samp}) (S_A^{samp}/S_A^i) \quad (4)$$

$$G_F = [1 + (I_A(f)/I_A(\alpha))]^{-1} \quad (5)$$

여기에서

$f_A(x)$: A 원소의 Philibert 흡수보정계수

가 R_A : A 원소의 backscattering factor

S_A^i : A 원소에 대한 i 원소의 Stopping Power

S_A^{samp} : $C_i S_A^i$

$I_A(f)$: B 원소의 형광여기에 의한 A 원소의 X-선 강도

$I_A(\alpha)$: 직접여기된 A 원소의 2차 X-선 강도

이다. 여기에서 K_A 는 실제로는 normalize된 K'_A 의 값을 대입한다.

$$K'_A = K_A / (K_A + K_B) \quad (6)$$

$$K'_B = K_B / (K_A + K_B) \quad (7)$$

이와같이하여 구한 값을 다시 대입하여 제2, 제3, ... 보정을 하면 결국 어떤 극한치에 수렴하게 된다.

한편 전자선의 입사로 인한 X-선의 발생영역은 사람에 따라 다소의 차이가 있는데 가령 Castaing은

$$z(\text{R}) = 0.033 (E_0^{1.7} - E_k^{1.7}) \quad (8)$$

라 했고 Reed는

$$z(\text{R}) = 0.077 (E_0^{1.6} - E_k^{1.6}) \quad (9)$$

이라 했다. 여기에서

- z : X-선 발생범위 (μm)
- E_0 : 입자전자선 가속전압 (kV)
- E_k : 특성선을 발생시키는데 필요한 전자선 energy (kV)
- A : 시료의 원자량
- ρ : 시료밀도 (g/cm^2)
- Z : 원자번호

이다. 이들 식들을 비교하기 위한 예로서 As에 25kV의 전자선이 입사했을 때를 비교해 보면 (8)식에서 $z = 3.49\mu\text{m}$, (9)식에서는 $2.4\mu\text{m}$ 로 계산된다. X-선 발생영역에 대한 실험적인 결과는 일반적으로 (8)식과 (9)식의 중간쯤으로 보여진다. 한편 가속전압을 25 kV로 할때 (8)식에 의한 계산치로 GaAs는 $z = 2.5\mu\text{m}$ 정도가 된다. 따라서 GaAs의 두께가 1 μm 미만인 성장층에 대해서 성분의 정량분석을 한다는 것은 대단히가 어려우며 얇은층에 대한 보정계산법도 있기는 하나 그의 신뢰성은 역시 의심스럽다.

다. EPMA 실험

EPMA 분석을 위한 특성 X-선의 측정조건으로는 입사전자선의 강도, 가속 전압, X-선의 spectrometer의 조정, 시료위치 조정등이 정밀해야 된다. 이들 중에서도 입사전자선의 강도를 조정하기 위해서 시료에 의한 흡수전류 측정법은 오차를 크게 유발할 수 있다. 그 이유중의 하나는 원소에 따라 전자선의 흡수율이 다르고 또 전자선의 안정성이다. 따라서 입사전자선의 강도를 직접 측정해야 되는데, 우리는 Faraday cup을 자작해서 pico-ammeter로 직접 측정함으로써 이 문제를 해결했다.

다음으로는 시료위치의 조정인바, 시료의 위치가 변하면 WDS(wavelength dispersive spectrometer)의 Roland circle상의 geometry가 달라져서 오차의 원인이 될 수 있는데, 시료의 위치가 10 μm 변하면 X-선 강도가 심한 경우에는 수 % 가까이 달라질수도 있었다.

실험결과의 정밀성을 알아보기 위해서 Ga과 As를 정밀처리해서 표준시료로 하여 GaAs를 분석해 보았다. 먼저 1차 근사에서 구한 성분비는 Ga:As = 0.46:0.54이었으며 이에 ZAF 보정을 한 결과는 Ga:As = 0.49:0.51이었다.

이 시료에 대한 성분분석을 위해서 벽개면에 수직으로 전자선을 조사하여 Ga, As의 X-선 강도를 측정하고, 다음으로 성장층 표면에 수직으로 전자선을 조사하여 측정한 결과를 비교해 보았던바, As의 경우 표면에 수직으로 조사했을때가 20% 정도 크게 측정되었다. 이와같이 두 경우가 서로 다른 원인은 성장층의 두께가 적어도 3 μm 이상되어야 하는데 그렇지 못하기 때문이다. 여하튼 AlGaAs/GaAs의 epi-layer 성분을 분석하려면 그의 두께가 3 μm 이상이 바람직하다.

5-2 EBIC 특성

반도체 소자의 p-n 특성을 알아 보는 일반적인 방법으로서는 I-V 또는 C-V 특성을 조사하는 것인데 이들 방법에 의존할 경우 소자의 전체적인 특성은 알 수 있지만 국소적인 상황은 알 수가 없으며 이를 보완하는 가장 적절한 방법이 SEM에 의한 EBIC 측정법이라 할 수 있을 것이다. 가령 동질 접합(homojunction)의 경우, 접합 위치를 명확하게 판별하는데는 시료에 따라서는 여러가지 어려움이 많을 때가 있다. 그러나 EBIC 측정법은 이와 같은 문제에 대해서 대단히 효과적인 방법으로 쓰일 수 있다.

그의 한 예로 시료에 불순물을 확산시켰을 때 EBIC 측정법은 불순물의 확산상태를 조사하는 효과적인 방법으로 활용 할수 있다.

EBIC측정은 목적에 따라 두 방법으로 나누어진다. 그 하나는 시료의 소수운반자 확산거리를 측정하거나 접합 특성을 보기 위해서는 그림 32의 (a)처럼 시료의 벽개면에 수직으로 전자선을 입사하여 접합면에 수직방향으로 line scanning하는 방법이고, 다른 하나는 결정 결함등을 조사하는 것으로서 그림 32의 (b)와 같이 Schottky전극이 부착된 시료, 또는 (c)와 같이 p-n 접합된 시료의 표면에 전자선을 raster scanning하여 그때 나오는 EBIC를 증폭하여 SEM의 CRT에 영상화하는 것이다.

그러나 그림 32의 (c)방법으로 p-n 접합된 시료에 대해서 전체적인 접합상태를 조사하기 위해서는 표면 전극도 ohmic접합이 되어야 하고, 표면으로부터 접합면까지의 거리와 소수운반자의 확산거리 및 입사전자선의투과거리를 고려하여 입사전자선의 가속전압을 조정할 필요가 있다.

그림 32의 (a)방법에 의한 측정을 위해서는 시료를 $0.3 \times (0.3 \sim 2) \text{ mm}^2$ 크기로 잘라서 측정하고자 하는 벽개면이 위에 나오도록 시료대에 고정시켜 I-V 특성을 조사하고 SEM으로 시료의 벽개면 표면상태를 관찰한 뒤 위치를 조정하여 EBIC를 측정하였다. EBIC 측정에 앞서 입사전자선 전류를 측정

하기 위하여 Faraday cup 을 시료대에 만들었는데, 입사전자선의 배면산란으로 인한 오차를 극소화 하기 위하여 시료대의 표면 중앙근처에 $0.3 \text{ mm} \phi \times 5 \text{ mm}$ 깊이의 구멍을 뚫어서 만들었다.

입사전자선 전류를 측정할 때는 point mode로 고정된 전자선이 Faraday cup 구멍으로 완전히 입사하도록 시료대의 위치를 조정한 후 시료에 수집된 전류를 pico-ammeter로 측정할 수 있게 했다. 여기에서 흔히 문제되는 외부유도 잡음으로 인한 오차를 작게하기 위하여 정전 차폐를 철저히 했다. 입사전자선 전류는 $0.2 \sim 1 \text{ nA}$ 영역에서 필요에 따라 조정하였고, 전자선의 가속 전압은 10 kV 에서 35 kV 까지 5 kV 간격으로 조정하였다. 측정과정에서 전류의 변동을 억제하기 위하여 전류 안정장치를 작동시키면서 수시로 점검하였으며, line scan mode 로 측정된 EBIC 신호를 SEM의 CRT 에 그리게 하여 대체적인 상황을 파악하고 나서 측정장치(HP-4061 A) 에 연결하여 정밀 측정하였다.

본 연구에 사용된 장치의 주체는 SEM(JSM-35C)이지만, 그 원래의 형태만으로는 EBIC측정을 하기가 어렵기 때문에 회로의 일부를 변경하여 측정장치 (Semiconductor/Component Test System, HP-4061A)에 연결시킨 개요도는 그림33이다. SEM의 전자선을 시료면 상에 scanning하는 방법으로서는 SEM의 전자선 scan mode를 point mode로 한 다음 직류전원장치 (HP-4140B)의 V_a 전압을 SEM의 수평편향코일에 공급하게 하고 이 전압을 프로그램에 의해 단계적으로 변화시켜서 수행하였으며 전자선의 조사 위치가 변할때 마다 EBIC를 pico-ammeter로 읽어서 computer(HP-300)에 기억시키도록 하였다.

이때, SEM의 전자선 가속전압을 바꿀때마다 수평편향코일 공급전압 1V 의 변화가 전자선 편향거리 $1 \text{ } \mu\text{m}$ 에 대응하도록 사전에 교정하였으며, 편향거리는 최대 $35 \text{ } \mu\text{m}$ 까지 가능하게 하였다. 측정위치 간격은 고분해능이 필요한 경우 $0.1 \text{ } \mu\text{m}$, 그렇지 않은 경우에는 최대 $0.5 \text{ } \mu\text{m}$ 범위내에서 임의로 조정

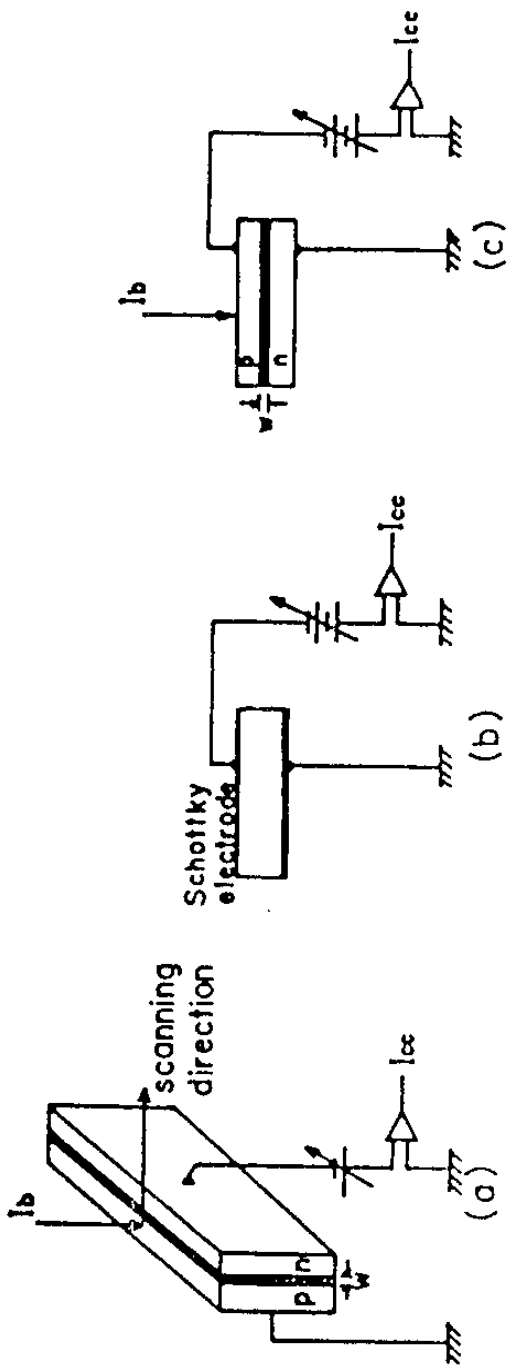


Fig. 32 Two scanning methods in EBIC measurement.

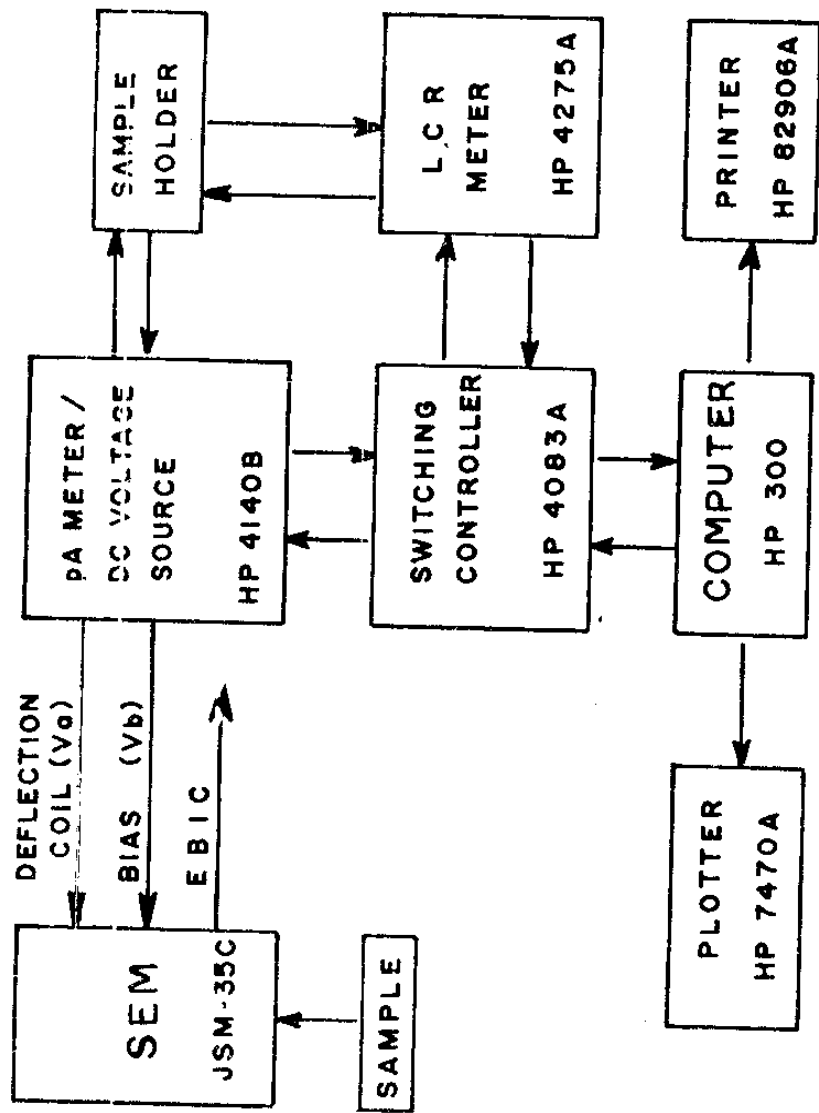


Fig. 33 Schematic diagram of the EBIC measurement system.

할 수 있었다. 시료의 두 전극간에 걸어주는 bias 전원으로서는 전원장치 (HP-4140 B)의 V_b 전원을 사용하였다.

그림 34는 p형 GaAs 기판에 불순물을 첨가하지 않은 용액으로 $Al_{0.25}Ga_{0.75}As$ 층을 성장시킨 시료의 벽개면에 전자선을 조사하여 EBIC를 측정된 결과이다. 그림에서 곡선의 우측끝에 표기된 숫자는 시료의 두전극간에 걸어준 bias 전압으로 부 전압은 본 시료의 p-n 접합에 대해 순방향 전압이고, 정 전압은 역방향 전압이다. 그림 34의 (a)는 bias 전압 변화에 대한 EBIC의 변화를 linear scale로, (b)와 (c)는 역방향 및 순방향 bias에 대한 EBIC의 변화를 semilog scale로 그린 것이다. 그림에서 알 수 있듯이 EBIC는 $10^{-11} \sim 10^{-6}$ A의 범위에 걸쳐 재현성있게 안정된 측정을 할 수 있었다.

성장층에는 의도적으로 불순물을 첨가한 바 없는대도 depletion 층이 형성되었음을 그림에서 알 수 있는데 성장층의 Hall계수 측정에서 구한 전자농도는 $3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 이다. 성장층에 Al이 25% 함유되어 있으므로 기판과 성장층간의 계면을 판별하는데는 시료를 선택 식각하지 않고서도 SEM의 2차 전자선 상으로 충분하며, 그 위치는 p-n접합으로 인한 depletion 층을 나타내는 EBIC곡선의 극대치 위치와 SEM의 분해능 범위 내에서 일치한다.

SEM에 의한 EBIC의 분해능은 측정조건과 시료에 따라 다르지만 0.1 μm 까지도 가능하였다. 이 정도의 분해능은 SEM의 2차 전자선 분해능 60 \AA 에는 훨씬 미치지 못하지만 EBIC측정에 있어서는 그의 특성상 불가피한 한계라 생각된다.

p-n접합이나 Schottky 장벽근처에 전자선이 주입될때 EBIC I_{cc} 는

$$I_{cc} = qN \exp(-x/L) \quad (10)$$

이다. 여기서 q 는 전하량, N 은 전자선 주입으로 인해 단위시간당 발생된 소수 운반자 총수, x 는 접합위치로부터 전자선이 조사된 위치까지의 거리,

L 은 소수 운반자의 확산거리이다. 입사전자선의 에너지가 낮고 소수 운반자의 확산거리가 클 때에는 발생된 소수 운반자의 표면 재결합 효과를 고려해야 하지만, GaAs의 경우 그 에너지가 25 keV 이상 되면 그와 같은 효과는 무시할 수 있다⁽²⁵⁻²⁹⁾.

이와같은 특성은 직접천이 반도체에 있어서 일반적으로 나타나는 것인데, 계면으로 부터 가까운 쪽은 소수 운반자의 직접적인 확산에 의한 것 이고 먼 쪽에서는 그것과 더불어 reabsorbed recombination radiation 효과가 부가된 결과라고 설명된다^(25,28,30). 따라서 소수 운반자의 확산거리는 계면에서 가까운 쪽의 기울기에서 구해야 된다. 본 시료의 경우 p형 기판에 대한 전자의 확산거리는 $L_n = 0.86 \mu\text{m}$ 이고, n형 $\text{Al}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{As}$ 성장층에 대한 정공의 확산거리는 $L_p = 1.2 \mu\text{m}$ 이다. 여기에서 p형 기판의 전자 확산거리 L_n 이 예상외로 작은 이유는 기판 자체의 운반자 농도가 $3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 로 크기 때문 이라고 생각된다.

그림 34의 (c)에서 곡선의 극소점들은 bias 전압으로 인하여 EBIC의 방향이 바뀌는 위치로서 이것은 순방향 bias 에서만 나타나고, 그림 34의 (b)에서 처럼 역방향 bias 에서는 나타나지 않는다. 이와같은 사실은 그림 34의 (a)에서 좀 더 명확히 알 수 있다. EBIC 는 bias 전압에 따라 달라지는데, bias 전압이 0 이 아닐때의 측정치는 엄밀히 말하면 순수한 EBIC 만은 아니라는 것을 알 수 있다. 이는 전극에 bias 전압을 걸었을 때 전극에 의해 측정된 전류가 순수한 EBIC 와 bias 전압에 의한 전도전류의 합으로 이루어져 있기 때문이다. 따라서 태양전지에 대한 모형을 그대로 여기에 적용시킬 수가 있는데, 측정된 전류 I 는

$$I = I_0 \left[\exp\left(\frac{qV}{nkT}\right) - 1 \right] - I_{sc} \quad (11)$$

으로 표현된다. 여기에서 I_s 는 depletion층의 포화 전류이고 n 은 ideality factor이며, V 는 bias 전압이고 I_{cc} 는 전자선 조사에 의한 EBIC이다.

식(11)에서 $I = 0$ 일때, V 는

$$V_{oc} = \frac{nkT}{q} \ln \left(\frac{I_{cc}}{I_s} + 1 \right) \quad (12)$$

로 되며, 이는 바로 태양전지에 있어서의 개회로 (open circuit) 전압 V_{oc} 에 해당된다. 이 사실을 확인하는 방법으로써, $I-V$ 특성에서 $I_s [\exp(qV/nkT) - 1]$ 의 관계를 구한 뒤 bias 전압을 걸어주지 않은 상태의 EBIC에서 I_{cc} 를 측정하여 식(11)에 대입한 결과와 bias 전압을 걸어준 상태의 EBIC 측정에서 I 를 구한 결과를 비교하였던바, 이 측정값들이 완전히 일치함을 확인할 수 있었다.

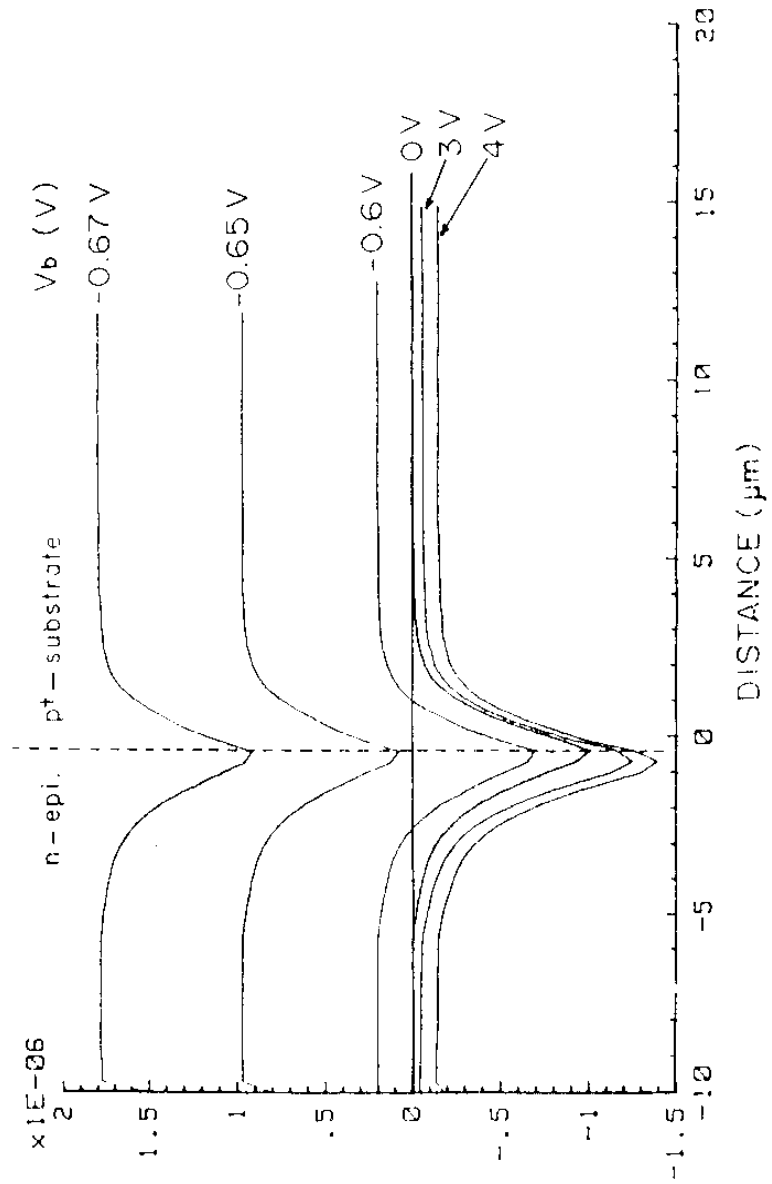
그림 35는 p형 기판에 GaAs/AlGaAs/GaAs 구조로 3층 성장시킨 시료의 $I-V$ 특성이다. 전도형은 p-n-p 구조로 되어있는데, p형에는 Mg를 dopant로 사용하였고 n형에는 아무것도 첨가하지 않았다. 여기에서 전류는 bias 전압의 극성에 대해 대칭적으로 되어있음을 알수 있으며, 이는 n형 양편의 depletion 층이 대칭적임을 의미한다. 그림 36은 위 시료의 EBIC 특성을 그린것으로, bias 전압의 극성에 대해서 까지도 n층 양편에서 거의 대칭적임을 알수 있다.

그림 37의 (a)는 시중의 트랜지스터 (2SC 515A)의 중간 부분을 잘라서 단면을 본 SEM 사진이며, (b)는 SEM 사진과 EBIC 상을 겹쳐서 찍은 것이고 (c)는 EBIC 만의 상이다. 여기에서 전극은 emitter와 collector에 걸어준 경우이다.

그림 38의 (a)는 HB법에 의해서 성장된 Sumitomo 회사의 p형 GaAs ($N_A \approx 2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) 기판 (100)면 에 Schottky 전극을 부착시켜서 관찰한 SEM 의 2차 전자선 상이고, (b)는 같은 위치에서의 EBIC상이다. (a) 에서 흰점들은 표면의 결함이나 기판 표면처리 불량으로 인한 오물들의 상이며 표면 자체는 극히 평활한 경면이었다. 이에 비하여, (b)에서는 선명한 동심원을 나타내고 있다. 이것은 기판 중의 불순물이 균일한 분포를 갖지 않고 동심원 상으로 분포되어 나타난 결과로, 동심원의 중심부에서 방사선 상으로 확산되어 있으며 연속적이 아닌 일종의 구면파 형태를 이루고 있음을 보여준다.

EBIC CHARACTERISTICS

SAMPLE# 715-2



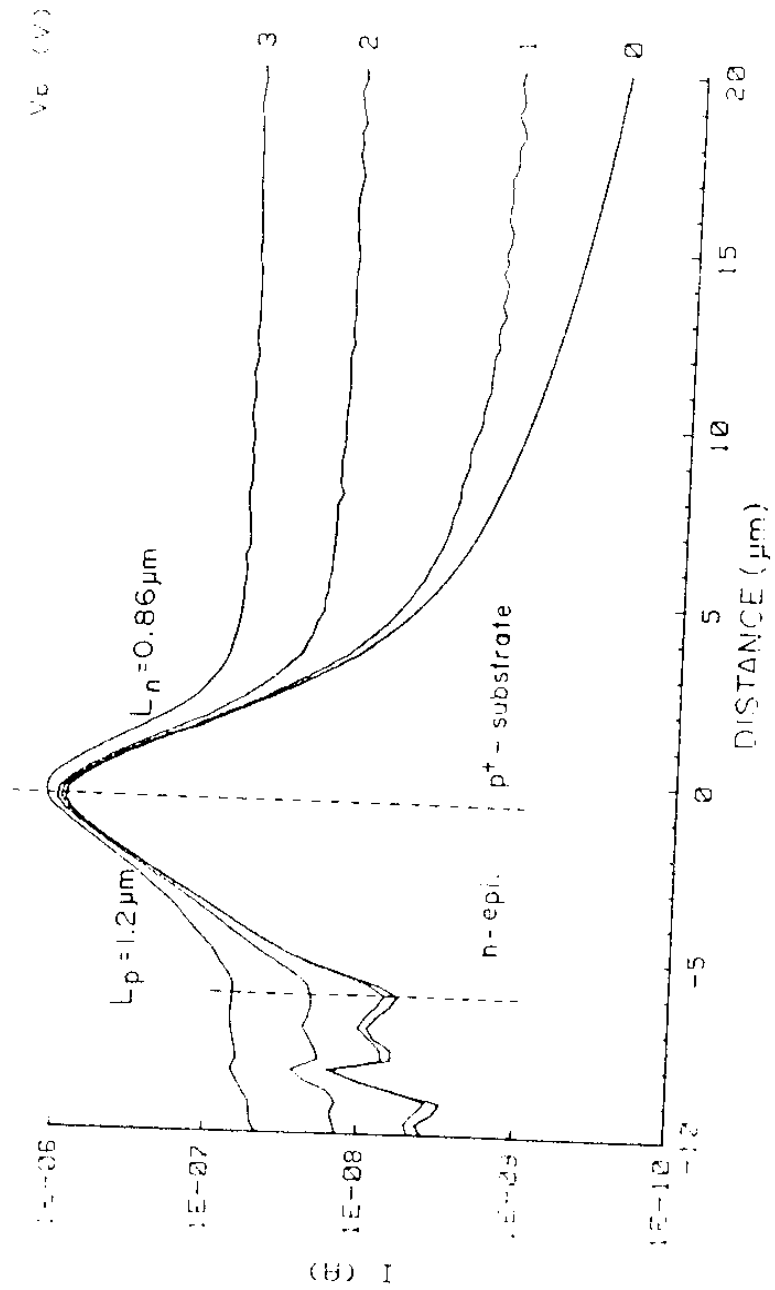
(a)

(a)

EBIC CHARACTERISTICS

Dep. Phys., JBNMU.

SAMPLE= 823



(b)

EBIC CHARACTERISTICS

SAMPLE= 823

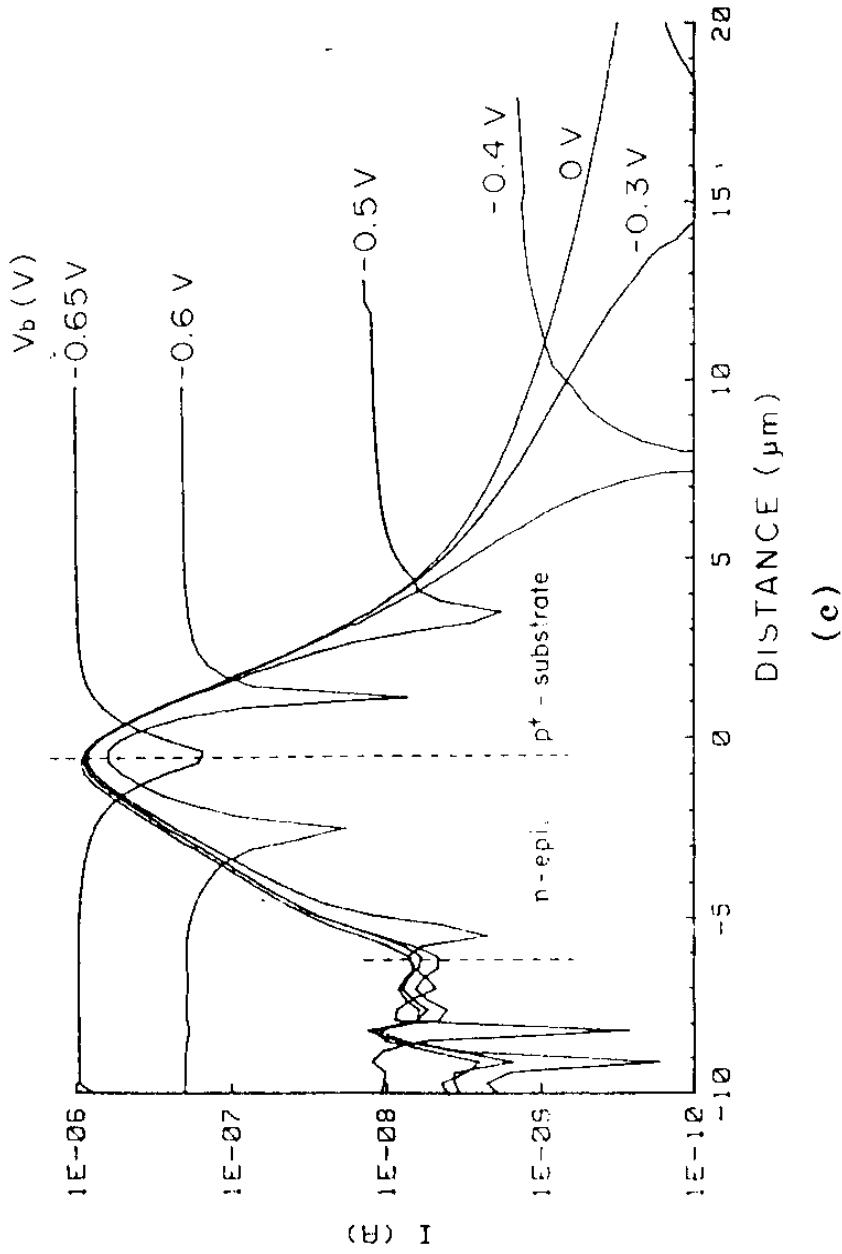


Fig. 34 EBIC vs scanning distance for various bias voltage (a) linear plot (b) semilog plot for reverse bias voltages and (c) semilog plot for forward bias voltages.

I-V CHARACTERISTICS

SAMPLE# 725-1

Vb (V)

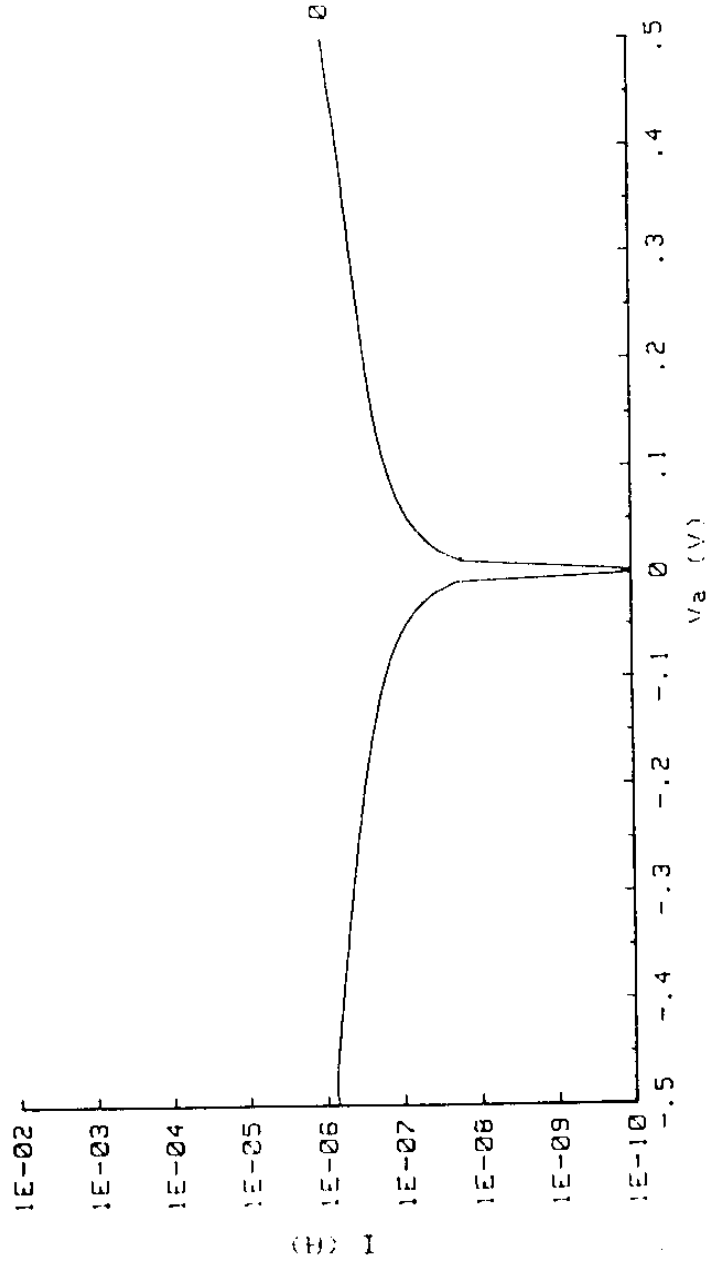


Fig.35 I-V curve from the sample of a three layer structure (GaAs/AlGaAs/GaAs) grown on a p-GaAs substrate.

EBIC CHARACTERISTICS

SAMPLE= 725-1

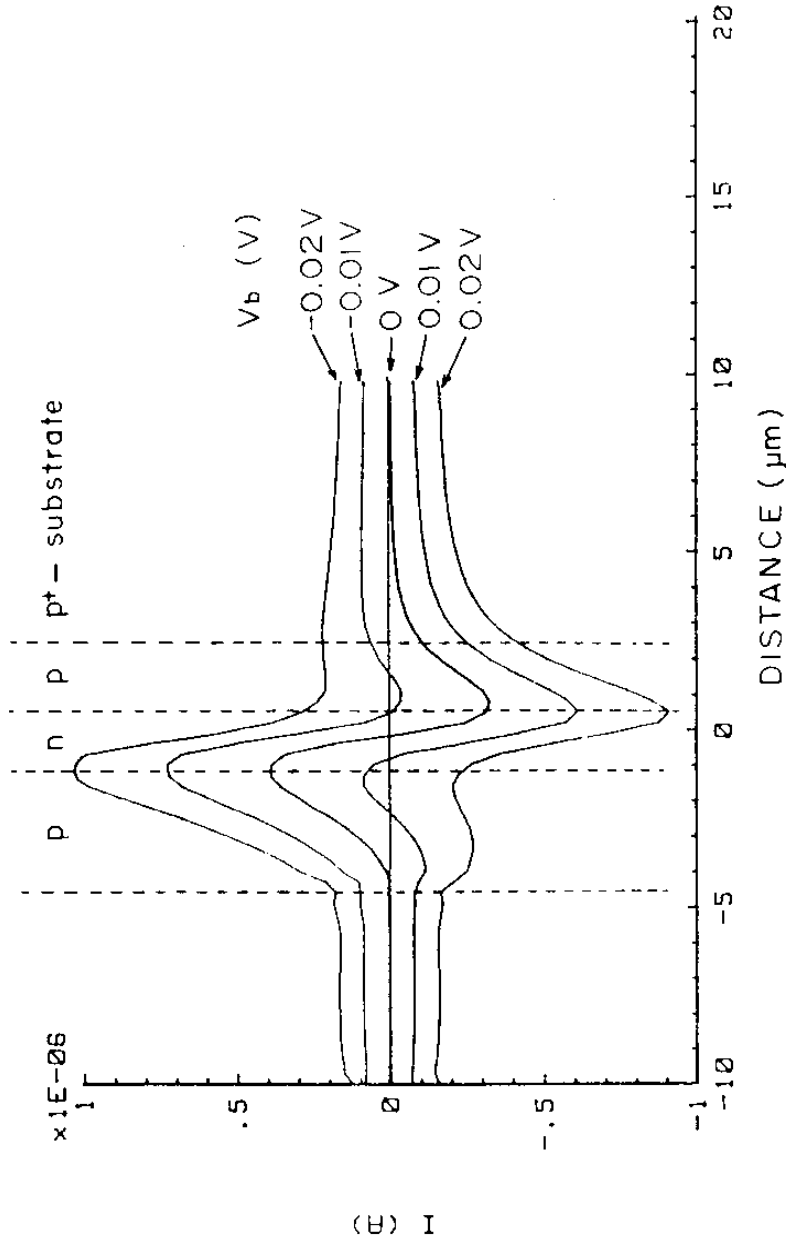


Fig.36 EBIC curves for various bias voltages from the grown sample No.715-1.

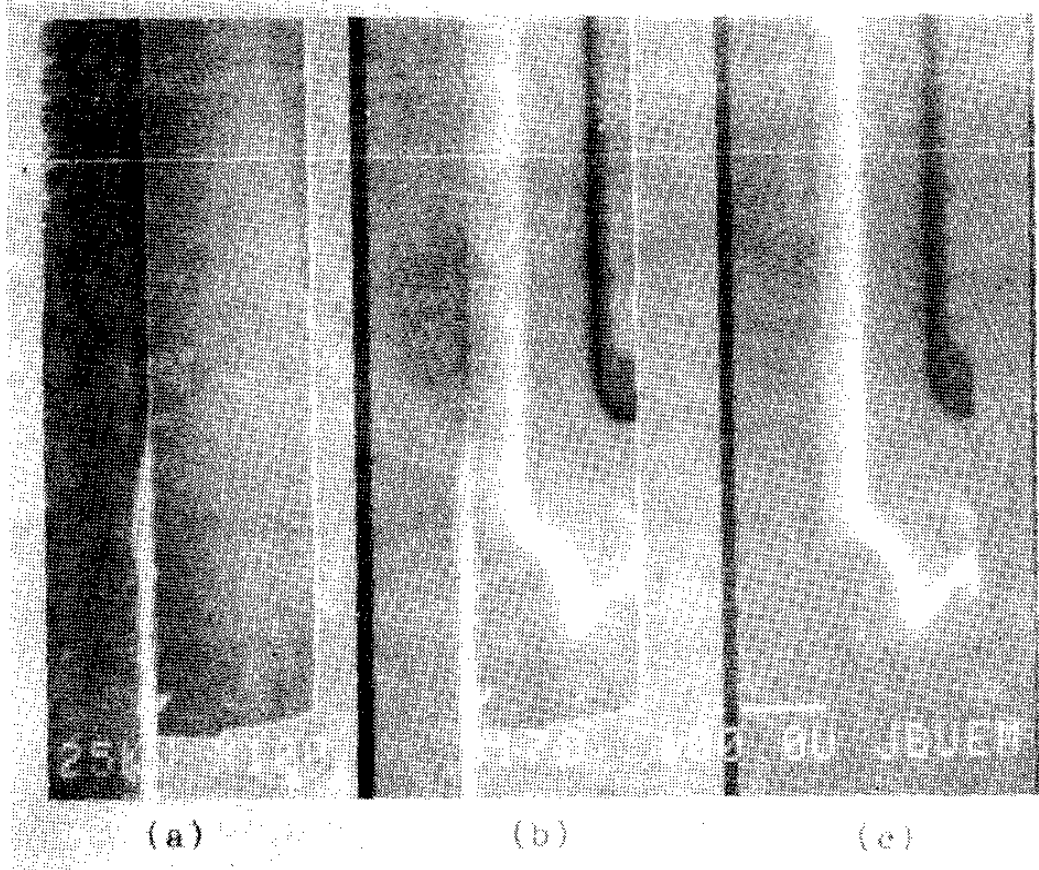


Fig.37 Images of a commercial transistor (a) secondary electron image (b) superposition photograph of the secondary electron image and the EBIC image (c) EBIC of the mid-section of the commercial transistor.

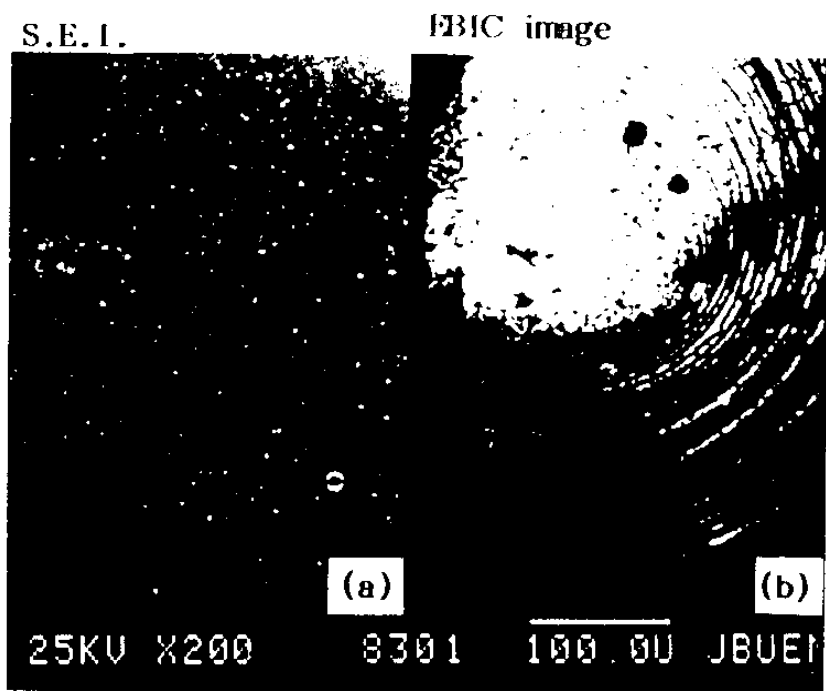


Fig.38 The Sumitomo Ltd.'s p-GaAs sample images from (a) secondary electron and from (b) EBIC at the same position taken for (a).

제 6 장 L a s e r d i o d e 의 제 작

6-1 레이저 다이오드의 기본구조

반도체 레이저의 구조는 놀라울 정도로 다양하여 DFB형을 제외하고도 1982년 현재 45종류 정도라고 한다.⁽³¹⁾

반도체 레이저의 광도파로는 활성층과 접하는 것이 대부분으로서, carrier 와 광전계 분포를 좁은 영역에 제한 함으로써 이득이나 발진 mode를 향상시키기 위하여 2중 hetero 구조로 하는 것이 일반적이다.

본 연구에 있어서는 구조상 가장 간단하고 제작이 용이한 broad-contact 형을 제작하여 pulse 전류로써 작동 시켰으며, 다음은 stripe-contact, 그리고 끝으로 channeled-substrate 형을 제작하였는데 이들의 구조는 그림 39와 같다.

6-2 Broad-contact 형 레이저

레이저의 특성을 알아보기 위한 1차적인 시도로써 broad-contact 레이저를 제작하였는데 본 목적을 위한 시료제작에 있어서 먼저 고려 되어야 할 점은 문턱 전류밀도와 순방향 저항을 줄이고 역방향 저항을 크게 하는 문제라 할수 있다.

앞에서 말한 바와 같이 문턱전류밀도를 작게 하기 위해서는 활성층의 두께를 0.2 μm 이하로 함과 동시에 optical confinement 를 효율적으로 하기 위하여 confinement factor 를 크게 할 필요가 있다. AlGaAs/GaAs DH 레이저에 있어서는 optical confinement 를 좋게 하기 위해서 Al 량을 조정해야 한다. 한편 각 층의 dopant 량은 laser 의 junction 특성, 전기적및 광학적 confinement, 순방향 저항등을 감안하여 조정해야 하고 아울러 각 층의 두께도 조정할 필요가 있다.

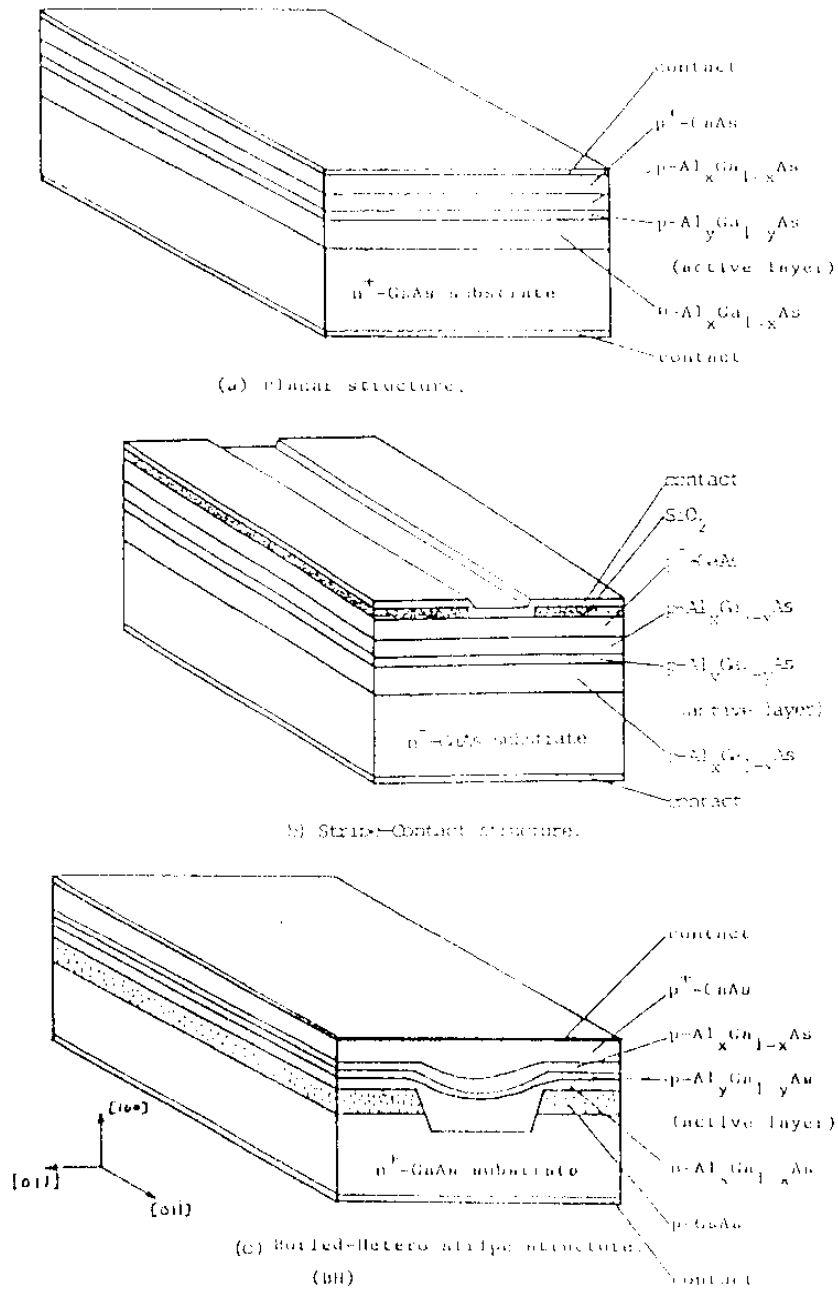


Fig.39 Schematic diagram of LD structures.

본 연구에 있어서는 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ DH 형 구조를 선택 하였는데 각 층의 성장을 위한 Ga량은 800 ~ 10 mg 으로 했고, dopant는 n층에는 Sn을, p층에는 Ge를 사용하였다. 이들의 첨가량은 Sn의 경우는 Kressei⁽³²⁾, Panish⁽³³⁾, Vassillief⁽³⁴⁾ 등의 자료를, Ge의 경우는 Rosztoczy⁽³⁵⁾, Vassillief⁽³⁴⁾ 등의 자료를 이용하였으며, $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 층의 Al량은 Rosztoczy⁽³⁵⁾, Williams⁽³⁶⁾, Miller⁽³⁷⁾, Vassillief⁽³⁴⁾ 등의 자료를 이용하였다. 이들의 정량은 electronic balance (A & D Model ER-182 A) 를 사용했는데, 미량의 칭량에 있어서는 $\pm 10 \mu\text{g}$ 오차 범위내로 조정하였다. 표 3은 성장조건의 한 예이다.

성장된 시료의 p형인 성장표면에 AuZn (5 wt%) 를 진공증착 한후 반대면을 연마하여 시료의 두께를 0.1 mm 정도 되게한후 n형인 이 연마면에 AuGe (12 wt%) 합금으로 진공증착하고 이를 450 °C 질소 분위기에서 3분간 열처리 하여 ohmic contact 을 형성하였다. 이와같이 만들어진 기판은 [011] 방향으로 폭이 0.1 mm 되게 scribing 하였는데 이때 사용한 scriber 는 탁상용 선반을 활용하여 본 연구실에서 제작하였다.

이들 시료를 0.15 ~ 0.6 mm 의 길이로 cleaving 한 다음 SEM 으로 성장층 구조와 EBIC 특성을 살펴보고 전기적 특성을 조사하였다.

6-3 Stripe-contact 형 레이저

레이저의 문턱전류를 작게 하기위한 기판의 LPE 성장은 broad-contact 형과 같다.

성장된 기판의 표면에 SiO_2 절연막을 입히기 위해서 SiO (Merck 제) 를 source 로 하여 2000 ~ 3000 Å 두께로 진공증착하였는데 증착용 crucible 은 그림 40과 같이 제작하여 사용하였다. 증착막의 두께는 angstromscope 로 측정하였다. 폭 20 mm 의 photomask 를 써서 절연막이 증착된 기판위에 photo lithography 법으로 stripe 를 만들고 5 % HF 로 stripe 의 절연막을

Table 3. Data sheet for LPE growth.

sample No. : 216-2

layer	1	2	3	4
GaAs(mg)	44.1	50.6	45.4	53
Al (mg)	1.05	0.21	1.17	0.17
Sn (mg)	51	0	0	0
Ge (mg)	0	2.5	16.7	31.8
Growing time(sec)	240	10	30	60
Thickness(μ m)	1.7	0.14	0.23	0.6

* Ga 은 800 \pm 10mg 임

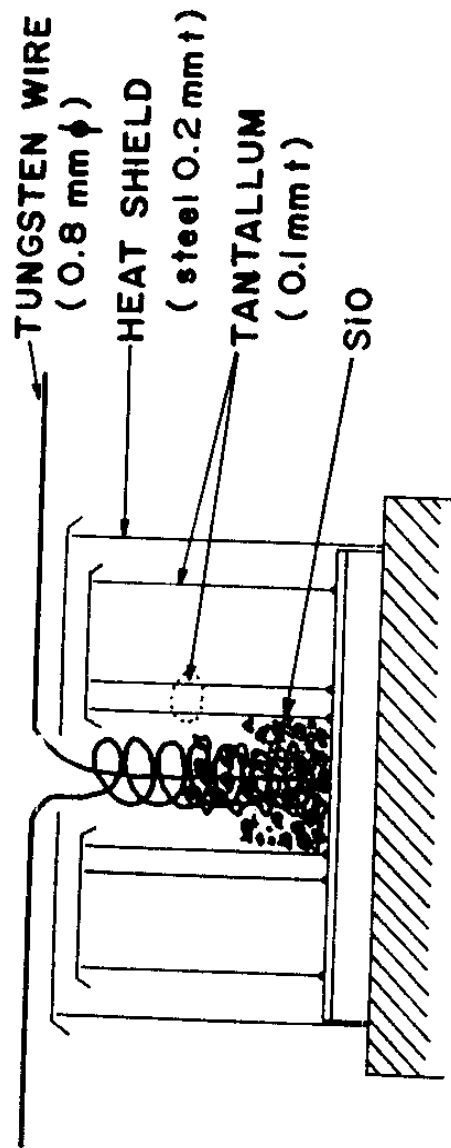


Fig.40 Schematic drawing of SiO crucible for the evaporation of the SiO₂ layer.

제거했다. 이때 HF의 농도가 너무 크거나 식각 시간이 지나치게 길면 SiO_2 뿐만 아니라 기판 까지도 부식되기 때문에 이들의 조정을 정밀히 할 필요가 있다. 두께 3000 Å의 SiO_2 에 대해서는 30초의 시간이 적절하였다. 식각처리가 끝난 기판은 photoresist 를 제거하고 $8 \text{ H}_2\text{SO}_4 + 1 \text{ H}_2\text{O}_2 + 1 \text{ H}_2\text{O}$ 용액으로 5초동안 처리한 다음 전극을 증착하였다. 그 다음 과정은 broad-contact 형과 같은 방법으로 처리하였다.

6-4 Channeled-substrate 형 레이저

가. 전류 및 구조 특성

Channeled-substrate 형 레이저에 있어서 구동전류를 V-groove 에 제한하기 위해서는 groove 양편의 blocking 층의 leak 전류를 최대한 억제해야 한다. 그림 41의(a),(b)는 이 부분의 전기적 특성을 트랜지스터의 결합으로 표시한 것이고 (c)는 그의 등가 회로이며 (d)는 그의 I-V 특성이다.

먼저 그림에서 보는바와같이 트랜지스터 Q_1 의 콜렉터와 Q_2 의 베이스는 n-GaAs 층에서 공통이고 활성층에서 발생한 광자가 여기에서 흡수되어 광전류를 유기하여 Q_2 의 베이스 전류로 작용하게 되어 Q_2 는 photo 트랜지스터 역할을 하게 된다.

Q_1 의 콜렉터에는 Al 이 없고 베이스에는 Al 이 함유되어 있으므로 콜렉터의 에너지 간격은 베이스의 것보다 작아서 Q_1 의 전류 증폭률 1은 거의 무시할 수 있다. 이런 상황에서는 그림 41 (a)의 x표 계면의 역바이어스가 높아진다. 인가전압이 높아져서 항복전압을 초과하면 광전류로 인한 Q_2 의 베이스 전류가 없더라도 Q_2 의 콜렉터에는 많은 전류가 흐르게 되는데 이것이 결국 leak 전류가 된다.

따라서 이와같은 leak 전류를 억제하기 위해서는 항복전압이 레이저 구동 전압보다 높게 설계해야하고 또 광전류로 인한 Q_2 의 베이스 전류를 억제할

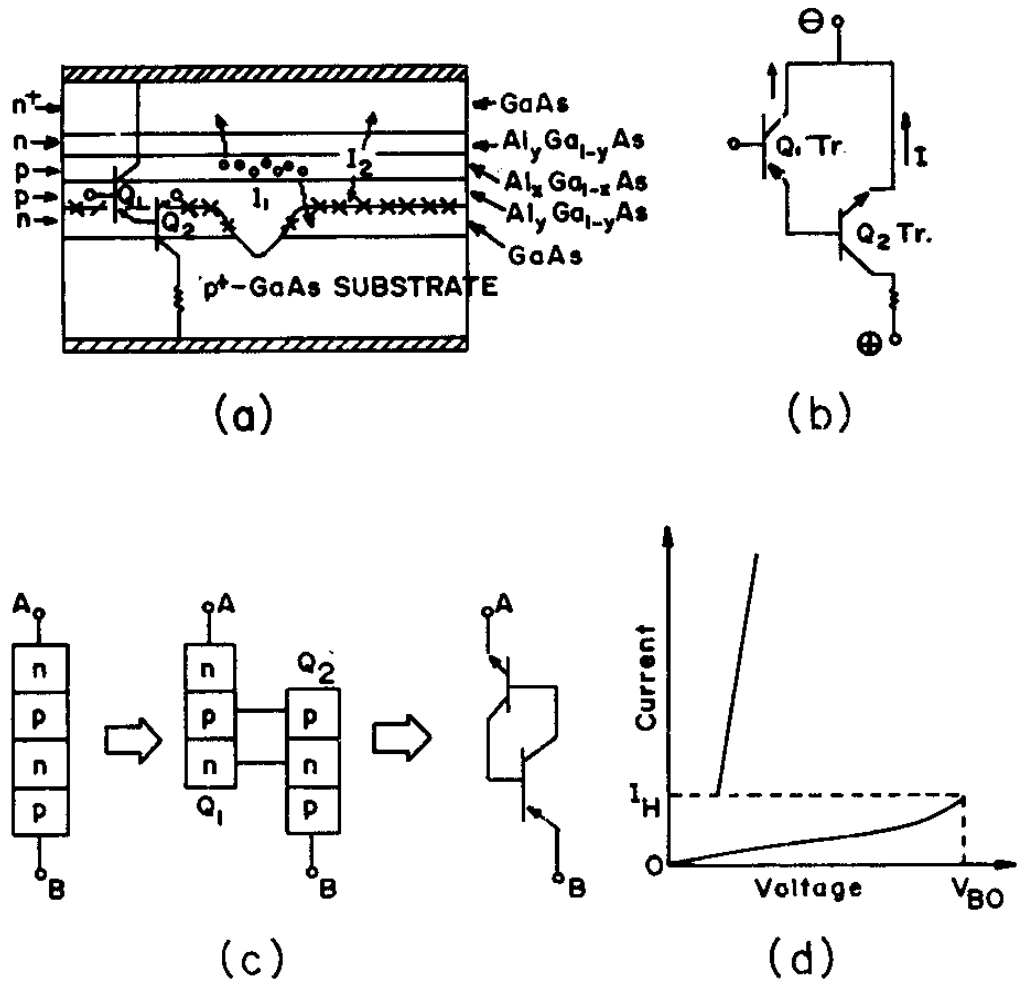


Fig.41 Schematic view of (a) the current generation from the LD junction and (b), (c) equivalent circuits and (d) I-V characteristics.

필요가 있다. GaAs 의 정공의 확산거리는 전자의 확산거리보다 훨씬 짧기 때문에 Q_2 의 베이스는 n형으로 하고 그 두께는 정공의 확산거리보다 길게 함으로써 광자의 흡수로 인해 발생한 정공이 그림 41의 x표 계면에 도달하는 양을 최대한 억제 하여야 한다. 이와같은 이유에서 레이저 기판으로써는 n형보다 p형을 택하고 있는 것이 일반적이다.

나. 사진식각 (Photo - etching)

전류 제한층을 성장시킨 기판에 V-groove channel을 형성시키기 위한 사진식각 과정은 표 4와 같다.

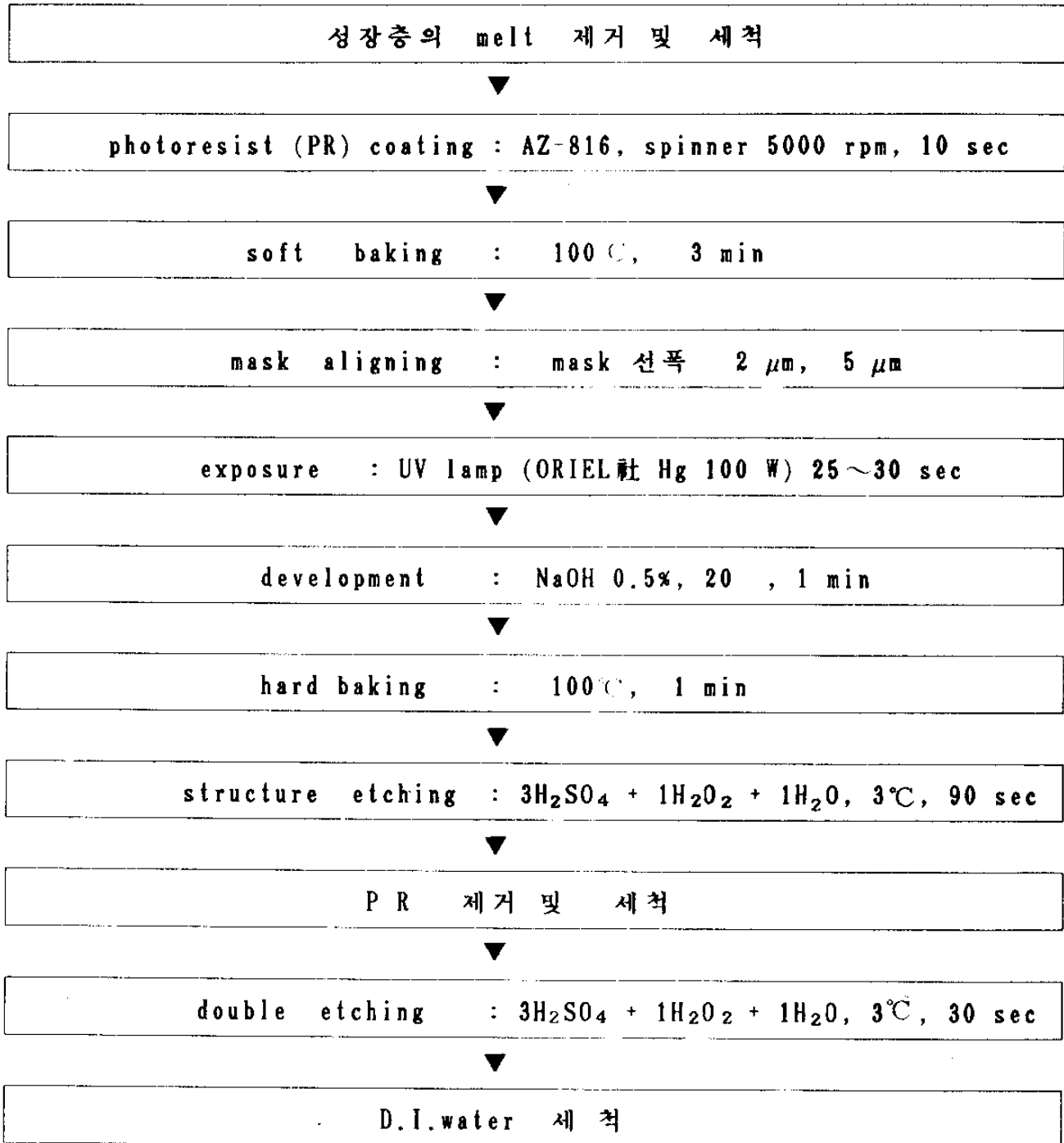
PR은 mask의 선 모양을 그대로 시료에 옮기기 위해 positive resist인 AZ 816을 사용했다. Spinner에 시료를 붙인 뒤 PR을 두세 방울 떨어뜨려 시료 전체에 퍼지게 하고나서 spinner를 5000rpm으로 10초간 회전시켰다. 이때 coating된 PR의 두께는 $0.8 \sim 0.2 \mu\text{m}$ 였다. Photomask는 선폭 $5 \mu\text{m}$, 선간격 $400 \mu\text{m}$ 와 선폭 $2 \mu\text{m}$, 선간격 $400 \mu\text{m}$ 의 두종류를 사용했다. (100)면 기판에 stripe를 식각할때 기판의 결정축 방향에 따라 식각되는 stripe 형태가 달라지는데 그 모양은 그림 42와 같다. 그림 43은 본 실험실에서 $[01\bar{1}]$ 및 $[011]$ 방향으로 groove를 형성시켰을때의 SEM 사진이다. 본 실험실에서는 V-groove channel을 필요로 하기 때문에 photomask의 선의 방향은 $[01\bar{1}]$ 방향이 되게 하였다.

사진 식각에 있어서 노광시간이 길면 현상한 뒤에 channel폭이 커지고, 짧으면 현상이 잘 안되므로 적정 노광을 해야한다. 본 실험에서는 UV광원의 출력을 radiometer로 추적하면서 일정하게 유지할수 있게 하였다. 현상이 끝난 시료는 V-groove channel을 형성시키기 위하여 구조 식각을 하는데 식각 용액은 $3\text{H}_2\text{SO}_4 + 1\text{H}_2\text{O}_2 + 1\text{H}_2\text{O}$ 를 사용했다. 식각용액의 온도와 식각시간에 따라 channel의 폭과 깊이, 모양이 달라지는데 본 실험에서는 30°C , 90초로 하였다. 그림 44의 (a)는 선폭 $2 \mu\text{m}$ 를 사용해서 60초 구조식각

한 것이고, (b)는 같은 mask를 사용해서 90초 구조 식각한 것이다. 그림의 (a)와 (b)에 있어서 식각된 groove의 형태가 다른 이유는, (a)는 과다노출로 인한 것이고 (b)는 적정노출인 때문이다.

구조식각이 끝나면 묻어있는 PR을 완전히 제거한뒤 DI water로 깨끗이 세척한다음 double etching으로 들어간다. Double etching은 groove가 전류 제한층을 뚫고 기판에까지 들어가게 하여 완전한 V-groove를 얻고, 또 channel 폭을 좁게 하기 위함이다. Channel 폭이 좁으면 mode 선택성이 좋고, 낮은 문턱전류와 high power level에 이르까지 주입전류에 대한 선형 광출력을 얻을 수 있는 장점이 있다. Double etching은 구조식각과 같은 조건으로 식각시간만 다르다. 그림 45는 etching rate를 구하기 위해 실험한 결과로 식각시간이 길수록 groove의 경사각이 완만 해짐을 알수 있다. 그림에서 알수 있듯이 본 실험에 있어서의 조건하에서 etching rate는 표면에서는 $0.67 \mu\text{m}/\text{min}$ 정도이고, groove 쪽에서는 $0.45 \mu\text{m}/\text{min}$ 정도이므로 표면 : groove 쪽이 약 3 : 2의 비율로 etching 됨을 알수 있다. 또 그림 43의 (a)에서 보듯이 double etching 후에 U-groove가 V-groove로 되어짐을 알수 있다.

Table 4. Procedure of photoetching.



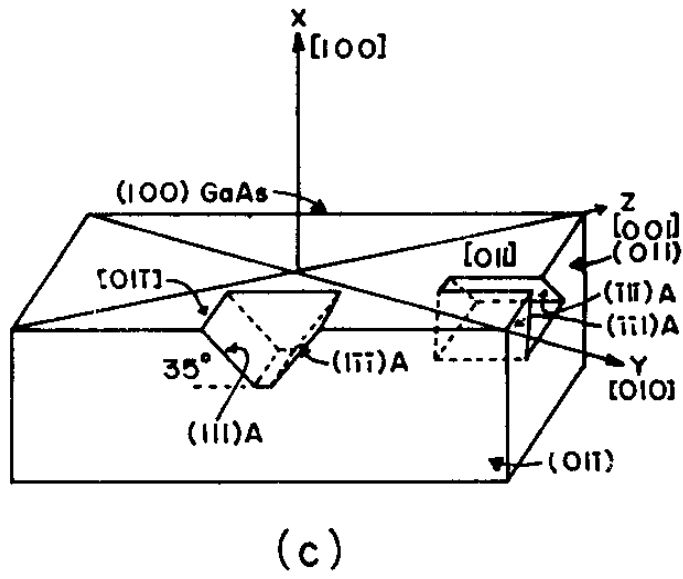
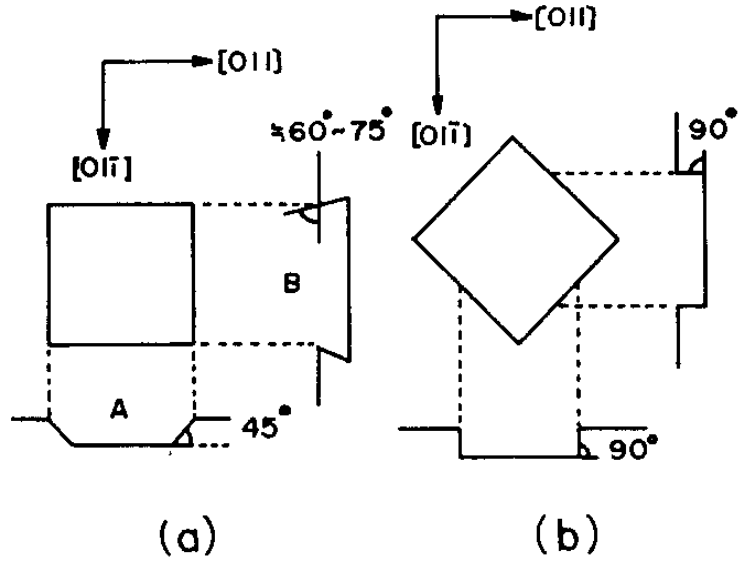


Fig.42 Etch profile for (100)-GaAs.

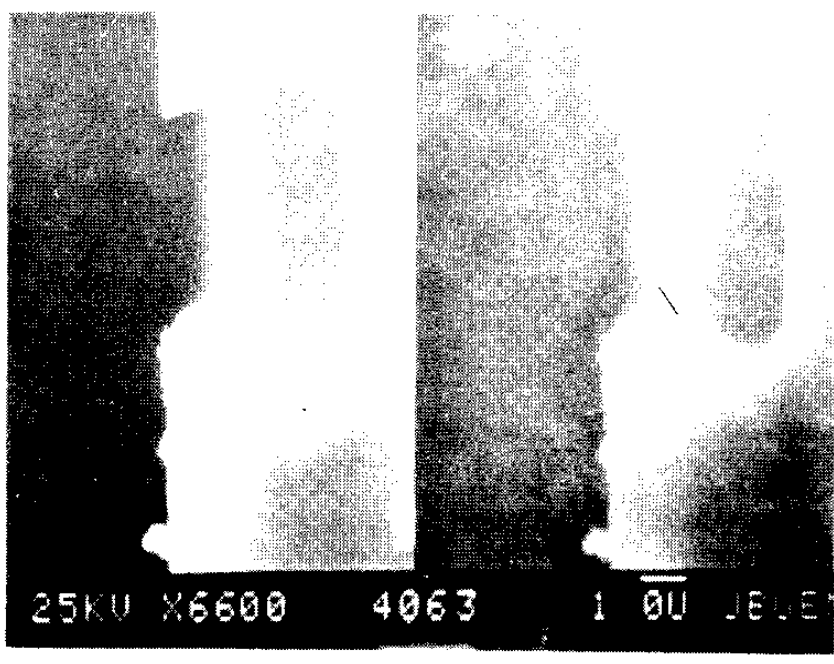
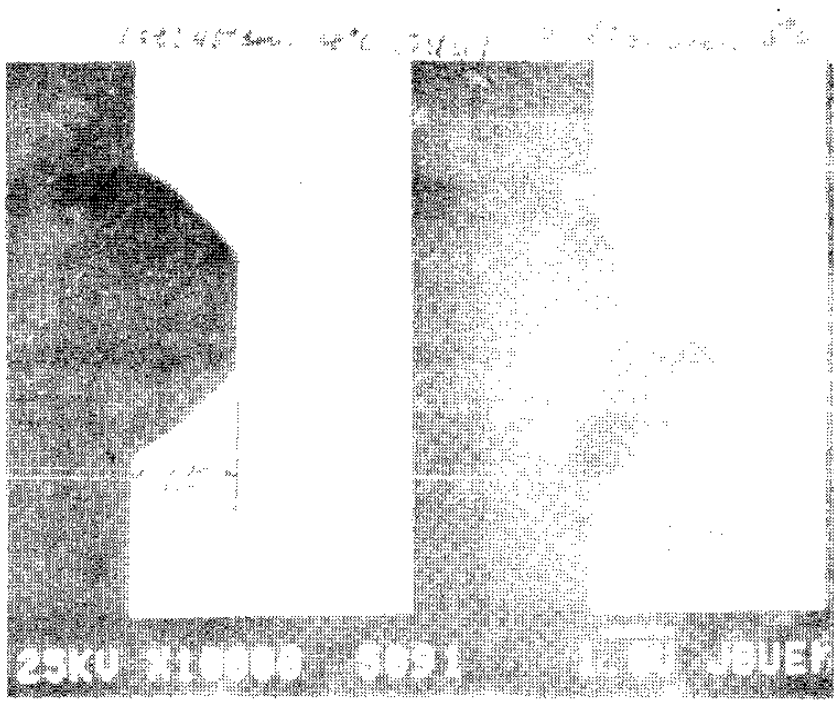
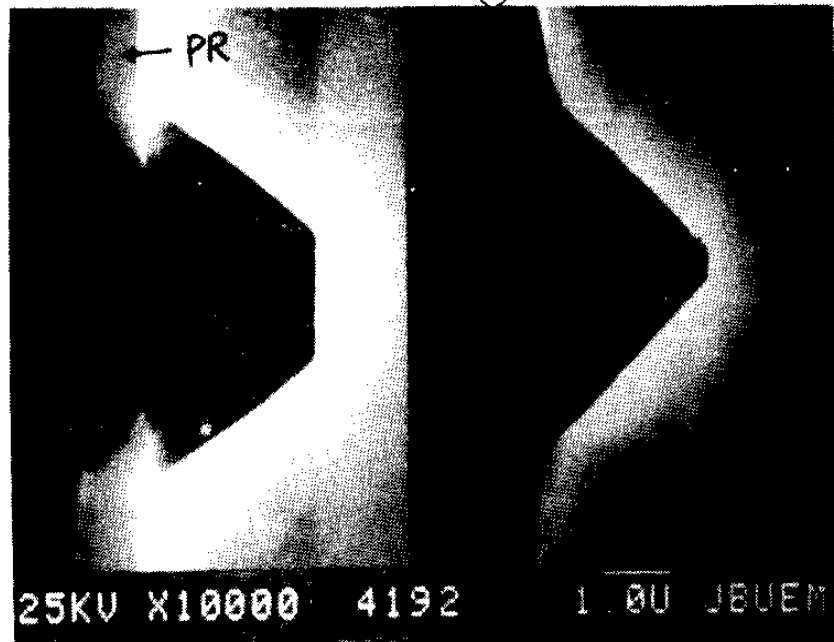
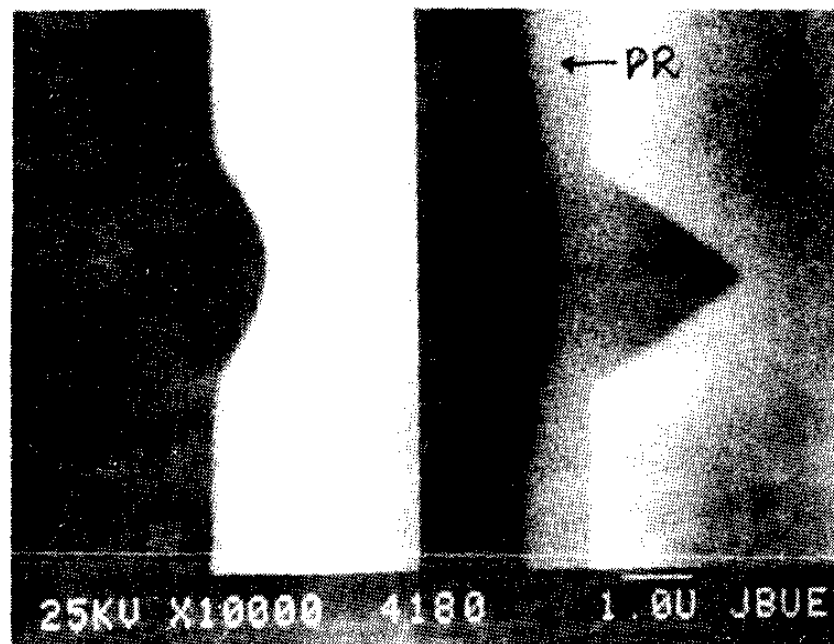


Fig.43 (a) Photograph of a photoetching and double etching along $[01\bar{1}]$ -axis.
 (b) Photograph of a photoetching along $[011]$ -axis.

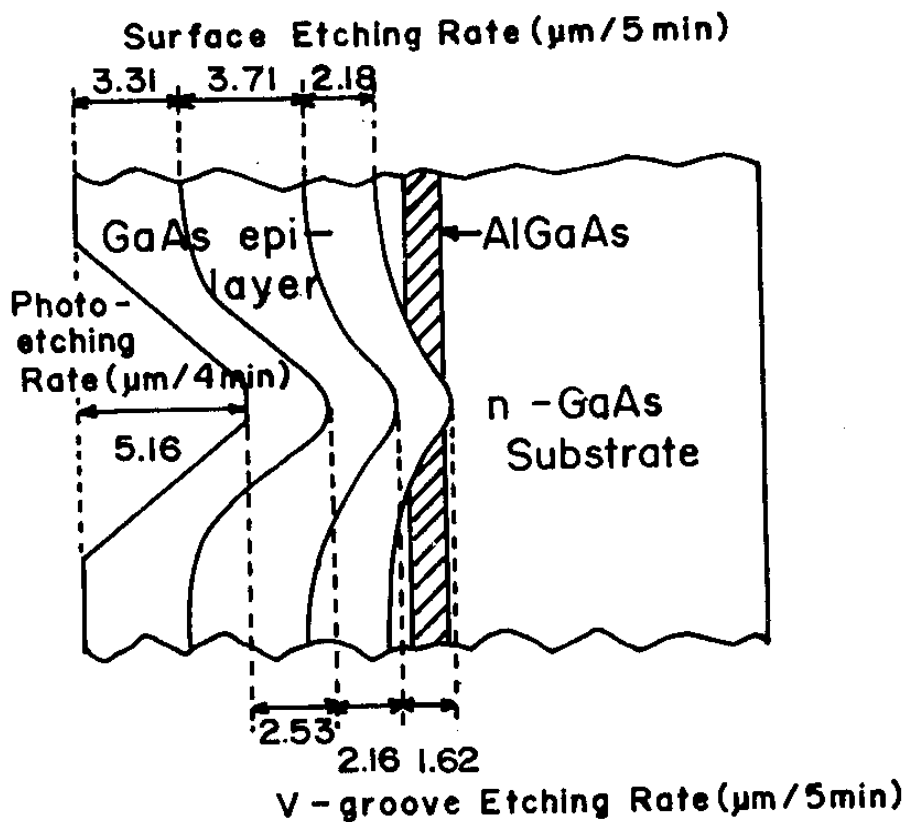


(a)

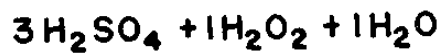


(b)

Fig.44 Photograph of a V-groove shape according to (a) excess exposure and (b) proper exposure. (Using the 2um mask width.)



* ETCHING SOLUTION;



* ETCHING SOLUTION TEMPERATURE; 3°C

* MASK WIDTH; $2\ \mu\text{m}$

Fig.45 Double etching rate along [011]-axis.

제 7 장 L a s e r d i o d e 의 특성 측정 장치

7.1 I-V 및 L-I 특성 측정 장치

Laser 특성 측정 장치는 I-V 특성과 L-I 특성을 동시에 볼 수 있도록 구성하였는데 그 개요도는 그림 46과 같다. 전원으로는 I-V 특성 및 cw 작동을 위한 sine파 발진기와 pulse 특성을 보기 위한 pulse 발진기로 구성하였으며 이들은 필요에 따라 선택할 수 있도록 했는데 pulse 폭은 0.2 μ sec까지 변화할 수 있도록 했다. 전기적 특성에 있어서 저전류 I-V 특성과 C-V 특성은 Semiconductor Component Test System(HP 4061A)을 사용했고, 발광 상태에서의 I-V 특성은 curve tracer(Tek., 7 CTIN) 또는 digital oscilloscope(Nicolet, Model 3091)을 활용하여 측정했는데 필요에 따라서는 측정 결과를 digital oscilloscope에 기억시켜 두었다가 computer(HP 310)를 거쳐서 순방향 저항도 계산하여 기록할 수 있도록 program을 작성하였다. L-I 특성 조사에 있어서는 발광 상태를 육안으로 확인함과 동시에 출력강도를 측정할 수 있도록 하였는데 이를 위한 sample holder는 그림 47과 같다.

시료는 3 x 3 x 1 (mm^3) 크기의 동판에 In을 진공증착한 시료대에 올려 놓고 그 위에서 pin 전극으로 눌러서 고정시킬 수 있게 했으며 발광 상태를 육안으로 확인하기 위하여 적외선 망원경에 현미경 렌즈를 부착시켜 배율 40배의 적외선 현미경으로 개량하였던 바 발광 상태를 선명하게 관찰할 수 있었다. 한편, 발광강도는 photo diode(Kodenshi, SP-3ML)에 부하저항 10^5 ohm을 통하여 9.5 V의 역전압을 걸어주고 oscilloscope로 측정하였다.

Laser 발진 특성은 pulse 폭이 약 0.4 μ sec인 전류를 5 kHz의 주기로 흘려 주면서 전류와 광출력을 oscilloscope(Tektronix 7704A)로 측정하였는데 전류, 광출력 단자에는 모두 50 ohm의 terminator를 사용하여 주파수 특성을 좋게 했다. 이럴 경우 photo diode의 시정수는 40 nsec 정도로 된다.

그래서 필요에 따라서는 시정수를 줄이기 위해 photo diode를 바꾸게 되면 (Kodenshi, SP-1KL) 시정수를 수 nsec까지 줄일 수 있었다.

7-2 Laser spectrum 분석장치

Laser의 발광 spectrum을 조사하기 위한 장치의 개요도는 그림 48과 같다. 여기에 사용된 monochromator는 Jarrell-Ash의 (Model 82-020, $f=0.5m$) 제품이고 laser구동 pulse로써 lock-in amp를 triggering하게 하였다.

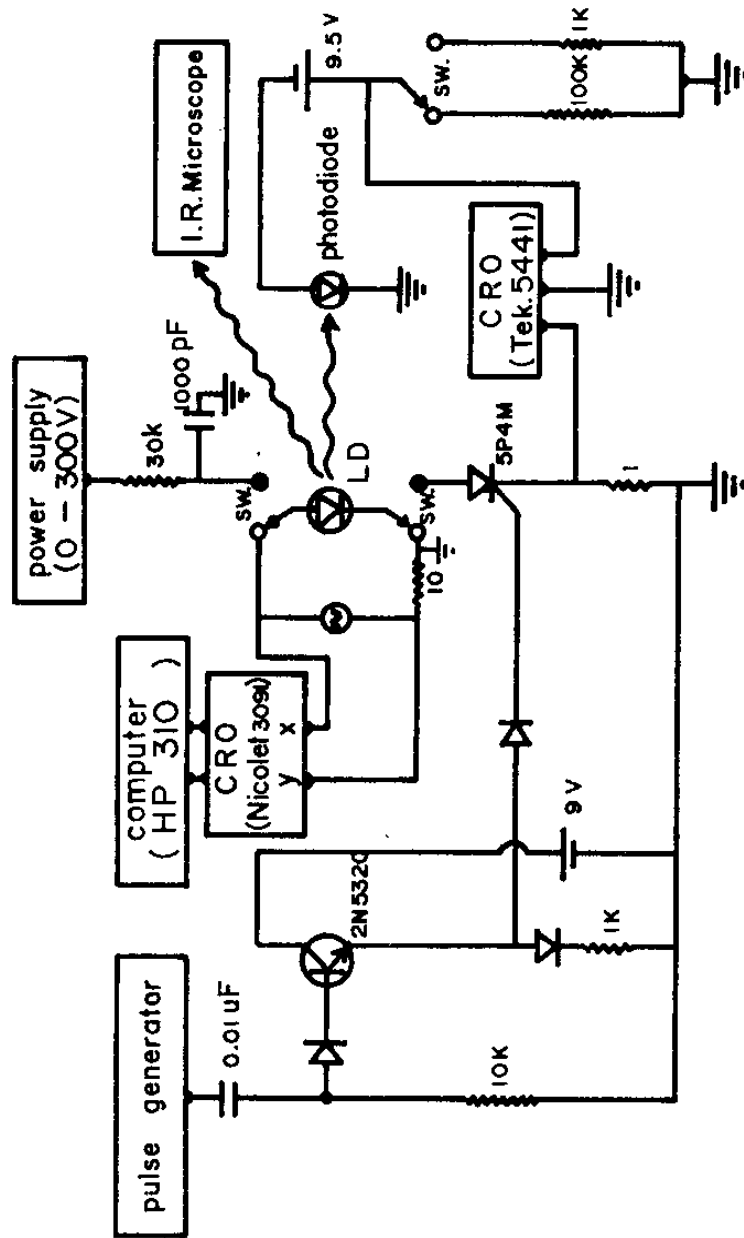


Fig. 46 Schematic diagram of I-V and L-I measurement.

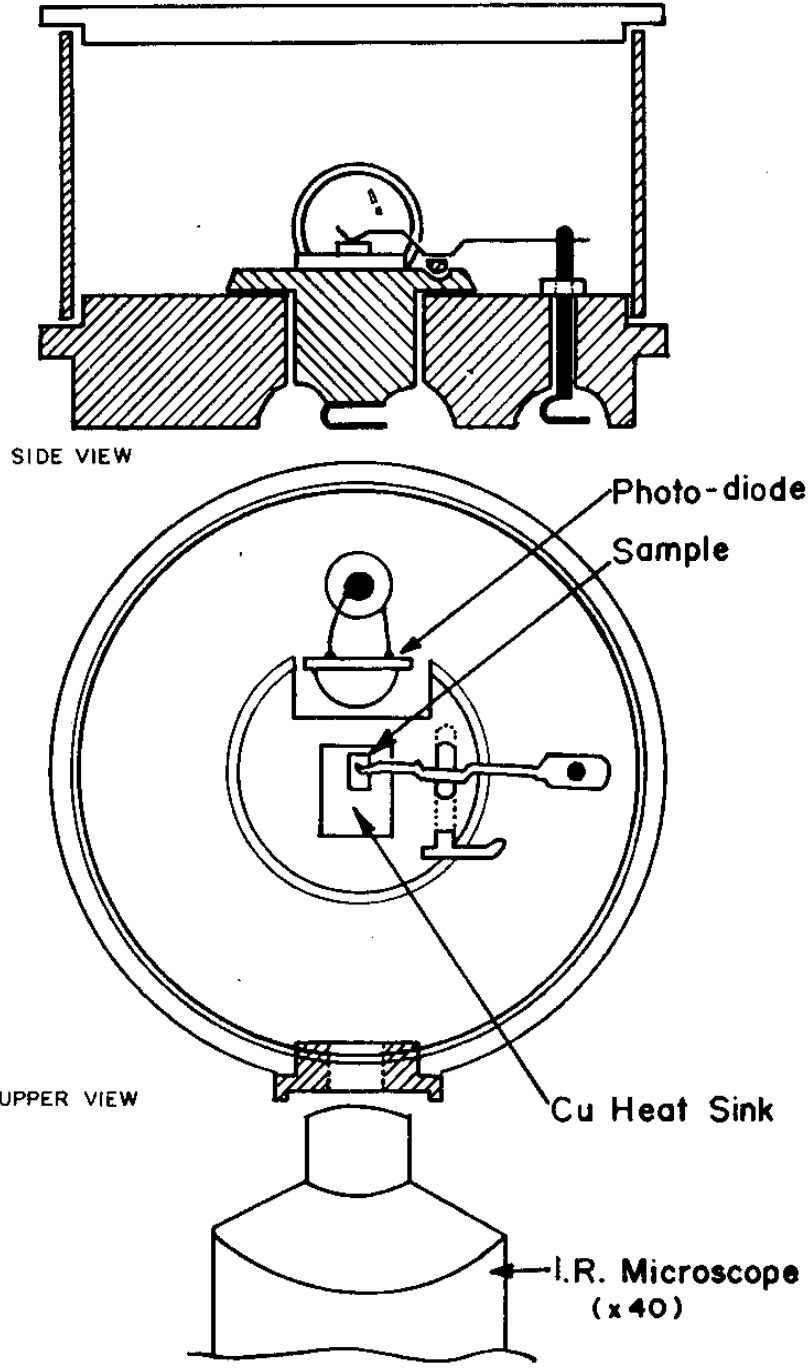


Fig.47 Schematic drawing of the sample holder.

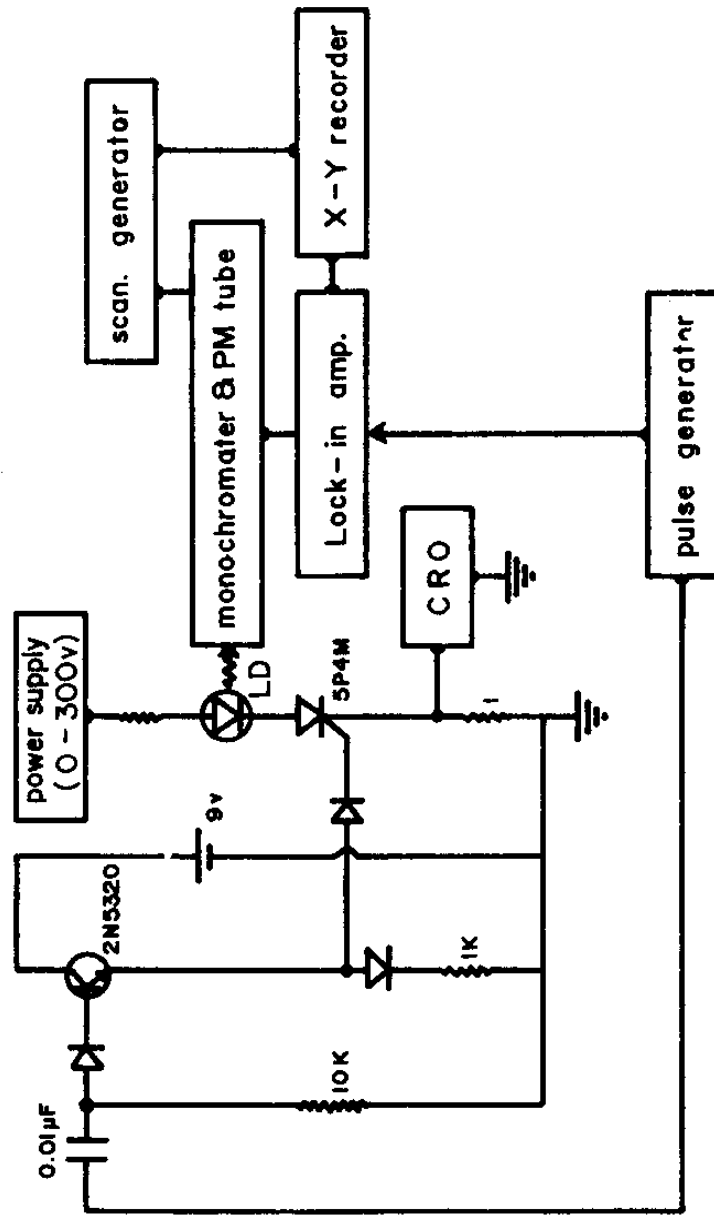


Fig. 48 Schematic diagram of EL measurement system.

제 8 장 L a s e r d i o d e 의 특 성

8-1. I-V 특성

만들어진 시료는 먼저 sine파를 걸어 적외선 현미경으로 발광상태를 육안으로 확인하고 I-V 특성을 조사했다.

그림 49의 곡선 (1)은 I-V 특성의 한 예로써 순방향 저항은 수 ohm 정도인데, 같은 기관에서 만든 시료라 할지라도 저항에 다소 차이가 있었다. 그것은 시료자체의 불균일성보다도 전극의 접촉불량에 그 원인이 있었다. 그림 49의 곡선 (2)는 참고로 Sony회사의 laser에 대한 것을 측정한 것이다. 그림 50의 곡선(1)은 본 연구실 제품에 대한 I-V 특성이고, 곡선(2)는 참고로 Sony회사의 laser에 대해 측정한 것이며, 곡선(3)은 시증의 Si-diode에 대한 것이다. Sony제품이나 본 연구실 제품에 있어서 ideality factor 는 다같이 1.8이고 대체적인 특성이 같음을 알 수 있다. 그러나 과부하에 대해서는 우리의 시료가 약한 편이었다.

8-2. L-I 특성

시료에 먼저 sine파 전류를 흘려주면서 발광상태를 적외선 현미경으로 관찰하고 다음에는 pulse전류를 흘려주면서 관찰하였다. 전류를 증가시키면 발광강도가 서서히 증가하다가 문턱전류를 초과하면서부터는 갑자기 밝아짐을 뚜렷이 확인할 수 있었다.

광출력을 측정하기 위하여 시료의 pulse전류를 증가시키면서 이 전류에 대한 광출력을 oscilloscope로 측정하였다. 그림 51은 길이가 각기 다른 세개의 stripe형 laser의 특성을 보인 것인데 길이가 $125\mu\text{m}$ 인 시료의 문턱전류는 120mA정도이고 길이가 길수록 문턱전류도 커지고 전류변화에 대한 발광강도의 변화는 완만하다. Stripe-contact laser에 있어서는 stripe

바로 밑에서뿐 아니라 그 옆에서도 약하기는 하지만 빛이 퍼지는 것을 볼 수 있는데 이는 전류의 확산에 의한 것이다. Lasing이 일어나는 것은 stripe 바로 밑부분에 국한됨을 볼 수 있다. 이와같이 stripe-contact 형에 있어서는 전류가 옆으로 퍼져 누출전류가 생기게 되므로 문턱전류밀도를 정의할 수 없다.

Laser 출력의 절대측정을 위하여 power-meter를 활용하려 했으나 그의 time constant가 커서 pulse광에는 활용할 수 없었으므로 연속광원에 대해 power meter와 photo diode간의 감도의 비로써 출력을 측정하였던 바 stripe폭이 $27\mu\text{m}$ 인 stripe-contact형의 경우 20mW 정도였다.

Laser의 입력전류에 따른 photo detector 출력전류의 변화율을 측정하여 외부 미분양자효율 η_D 를 구할 수 있다. 즉, 전류변화 ΔI_L 에 대한 광출력 변화 ΔI_D 를 구하게 되면 η_D 는

$$\eta_D = \frac{2 \Delta I_D}{\Delta I_L \eta_{det}} \quad (13)$$

로 주어지는데, 여기서 η_{det} 는 photo diode의 양자 효율로서 Si solar cell의 경우 70% 정도로 보는 것이 일반적이며 계수 2는 laser발광이 전후 양면에서 일어나기 때문에 들어가는 인자이다. 따라서 η_{det} 를 알면 $\Delta I_D / \Delta I_L$ 을 측정하여 η_D 를 구할 수 있다. 본 실험에서 사용한 photo diode는 Si으로 된 것으로써 detector 크기는 $5 \times 5 \text{ (mm}^2\text{)}$ 이고 감도는 0.5A/W 이다. 그러나 이 photo diode에 의한 측정결과에서 직접 η_D 를 구해보면 그 값이 매우 적게 나온다. 이와같은 결과는 Sony의 laser에 대해서도 마찬가지이다. Photo detector의 감도가 규격대로 0.5A/W 이고 직선성이 있다고 생각하면 Sony의 laser 출력은 5mA 이상 되어야 한다. 그러

나 pulse 동작에 있어서도 입력전류가 200mA를 초과하게 되면 파괴되는데 그때의 출력도 2.5mA에 미치지 못한다. 이와같은 사실을 고려할 때 detector의 η_{det} 에 대해서는 좀 더 고려해볼 문제라 생각된다.

8-3 Channeled - Substrate 형 laser 특성

문턱전류를 낮추어 cw 작동을 함과 아울러 단일 transverse 및 longitudinal 발진을 하기 위하여 channeled substrate(CS)형 laser 제작을 시도했다. 먼저 n형 기판에 p형 GaAs ($p=10^{18} \text{cm}^{-3}$)를 1 μm 정도 성장시킨 다음 photolithography에 의해 channel을 형성하고 나서 그 위에 4층의 heterostructure를 성장시켰다.

그림 52는 선폭 5 μm 인 mask를 사용하여 $[01\bar{1}]$ 가 방향으로 etching하여 성장시킨 예이다. 그림 52의 원편 사진은 junction 특성을 보기 위한 EBIC사진이다. 활성층의 두께는 0.2 μm 정도였으며 junction 장벽은 channel 부분에서는 활성층과 제1층 간에 있고 그밖의 blocking 부분에서는 대부분이 기판위에 성장시킨 p층과 제1층 간에 있음을 알 수 있다.

이와 같은 laser의 I-V특성과 L-I 특성을 보면 I-V 특성은 좋은데 channel부분에서 뿐 아니라 blocking 부분에서도 약하기는 하나 발광이 일어남을 볼 수 있는데 cw lasing에는 실패했다. 전류의 blocking 효과를 보기 위하여 channel 부분을 제외한 나머지 blocking 부분만을 잘라서 I-V 특성과 L-I 특성을 본 결과 전류의 blocking 효과는 없고 일반적인 diode 특성을 나타냈다. 전류의 blocking 효과가 없는 것은 junction 장벽의 위치가 위에서 말한 자리에 있기 때문이라 생각된다. 실제로 성장된 기판을 photo mask의 선과 맞추는데 있어서 전용장치가 없이 현미경 위에서 손으로 한다는 것은 지극히 어려운 일이었다. blocking layer의 기능을 살리기 위해서는 전체적인 dopant의 재조정이 필요하다고 생각된다.

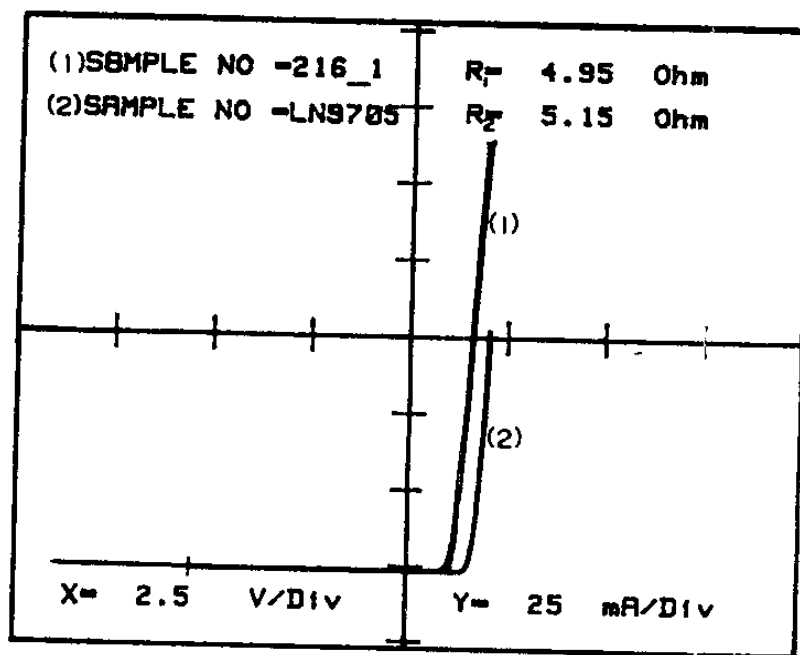


Fig.49 I-V characteristics of the laser diode.

I-V CHARACTERISTICS

Dep. Phys. JBNU.

SAMPLE=(1) 404 -2
(2) Sony LD
(3) Si-DIODE

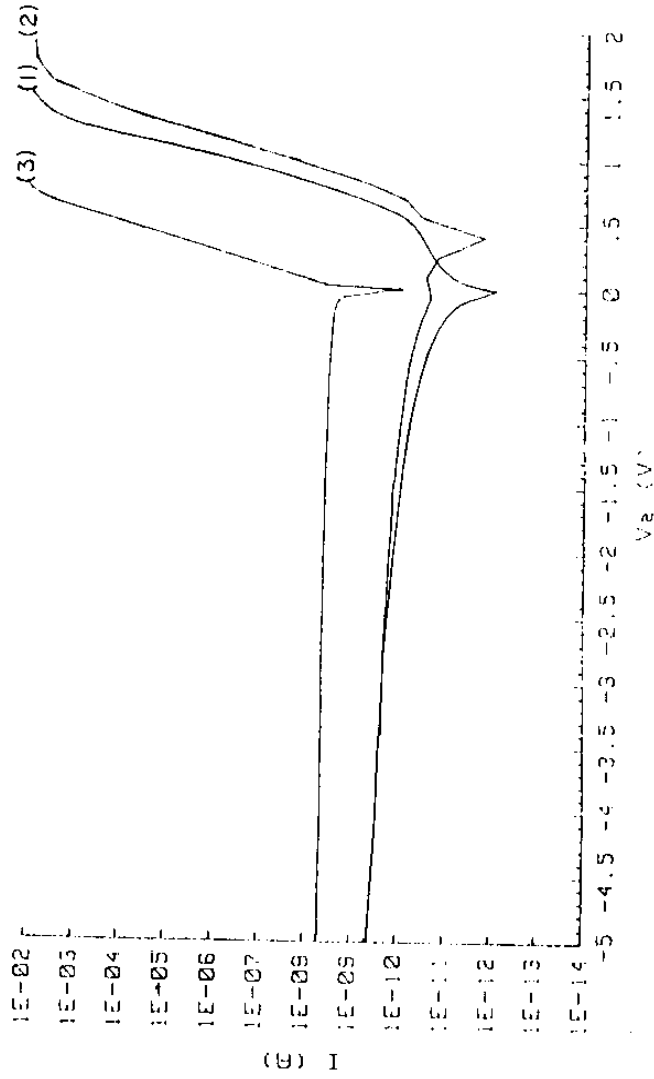


Fig.50 I-V characteristics of the LD sample compared with commercial LD and Si-diode.

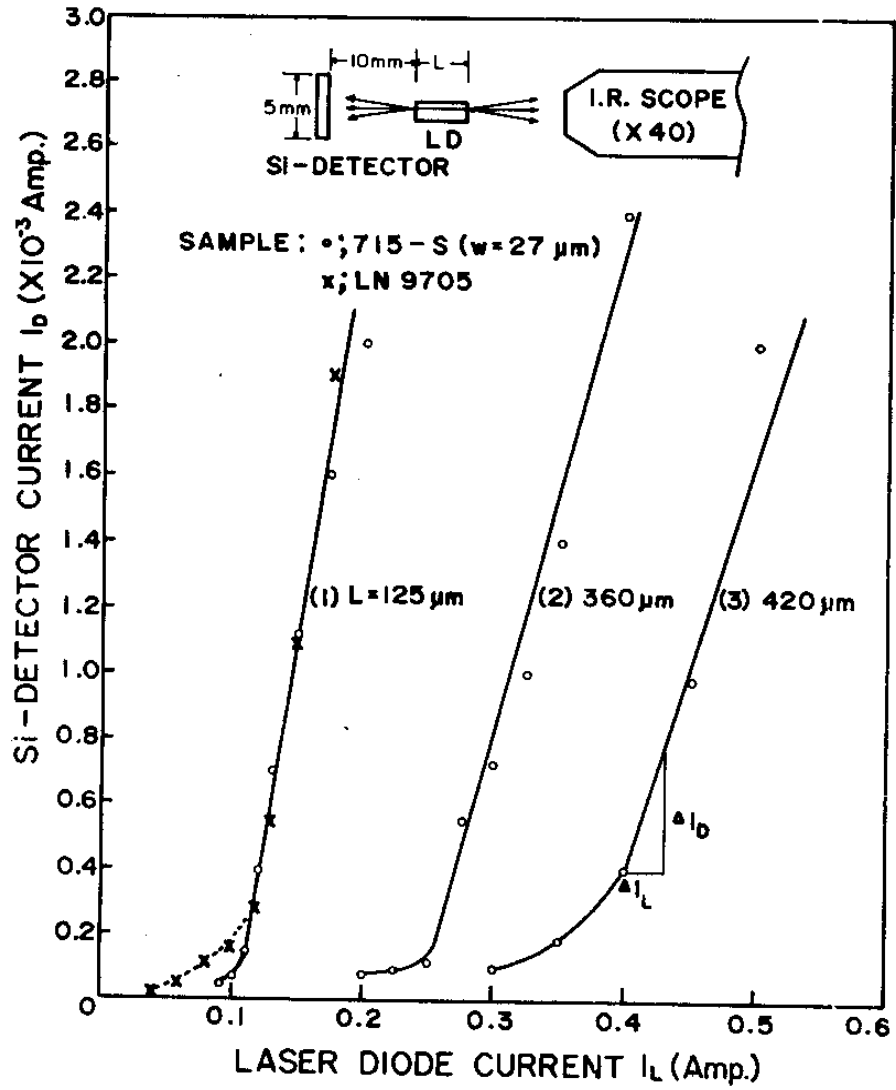


Fig.51 L-I characteristics of the Stripe-contact type laser diode.

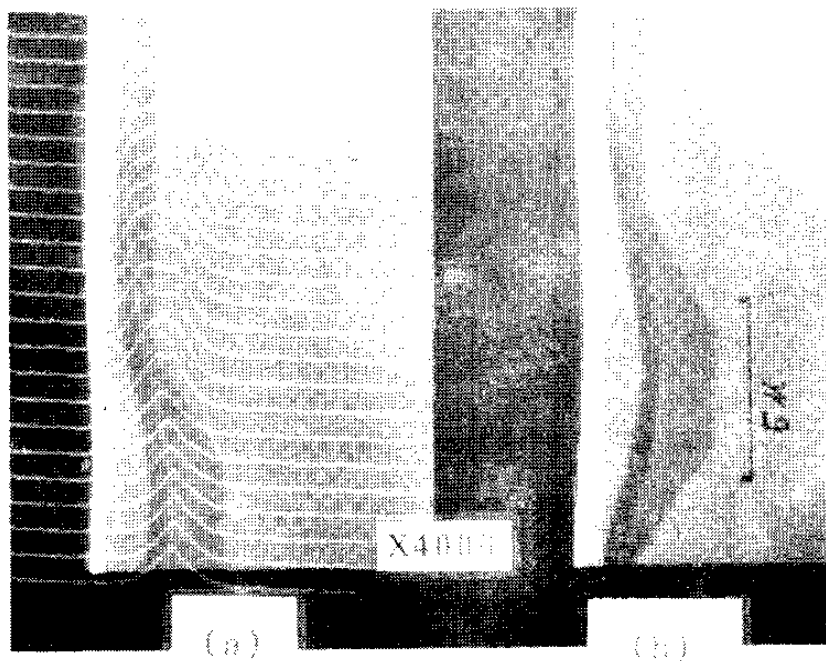


Fig.52 Photograph of V-shaped laser diode; (a) superposition photograph of the secondary electron image and the EBIC Y-modulated images (b) secondary electron image.

8-4 Laser의 spectrum 특성

Laser spectrum 측정에 있어서 laser 작동은 pulse로 하였으며 분해능을 올리기 위하여 slit폭은 0.1mm로 하였고 scanning 속도는 $10 \text{ \AA}/\text{min}$ 로 느리게 하였다.

그림 53은 stripe-contact형 레이저의 발광 spectrum 특성의 한 예인데 전류가 낮을 때는 강도는 약하기는 하나 입력전류에 비례한다. 그러나 문턱전류를 초과하면서는 광출력은 갑자기 커지면서 spectrum폭은 좁아지고 lasing 특성을 나타내게 된다. 한편 spectrum peak의 위치는 전류의 증가와 더불어 단파장쪽으로 이동하는 것이 원칙인데 본 실험에서는 반대로 장파장쪽으로 이동하였다. 이는 입력 전력에 의한 시료의 온도상승 효과때문이라 생각된다.

그 이유는 입력 pulse의 횟수를 크게 하면 더욱 더 장파장쪽으로 이동하는 것으로도 입증된다. 그림 54는 channeled-contact형 레이저의 발광 spectrum이다. 그림 55는 활성층의 Al melt 농도에 따른 EL peak 파장을 보여주고 있다.

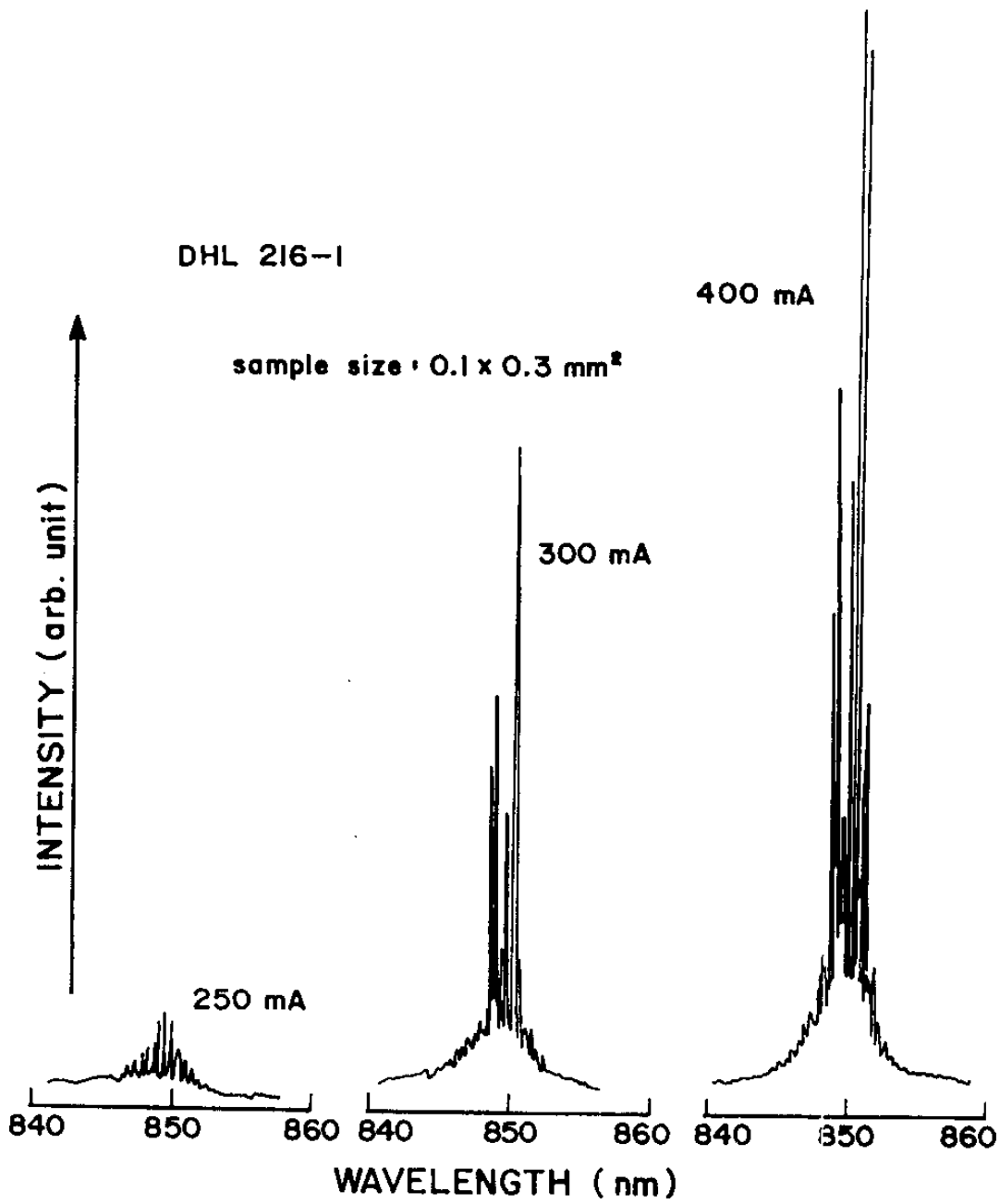


Fig.53 EL spectrum of the Stripe-contact type laser diode.

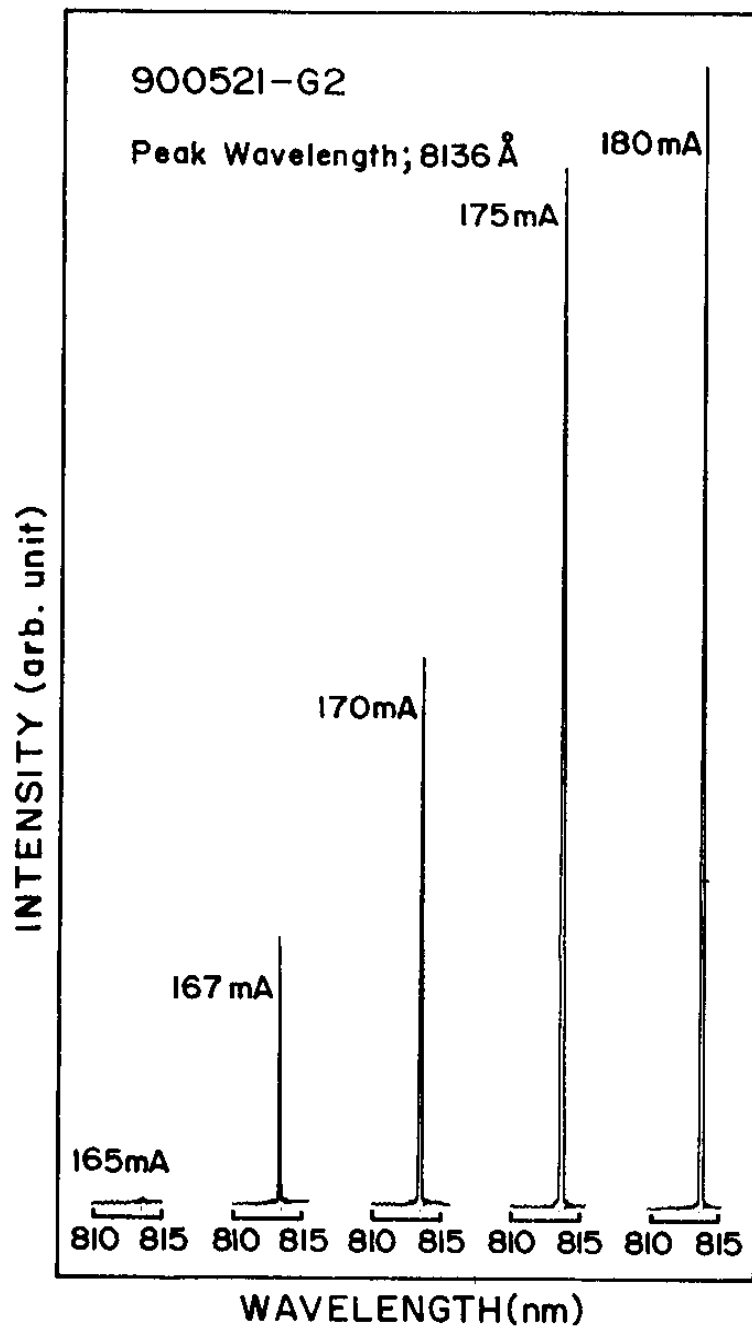


Fig.54 EL spectrum of the Channeled-substrate type laser diode.

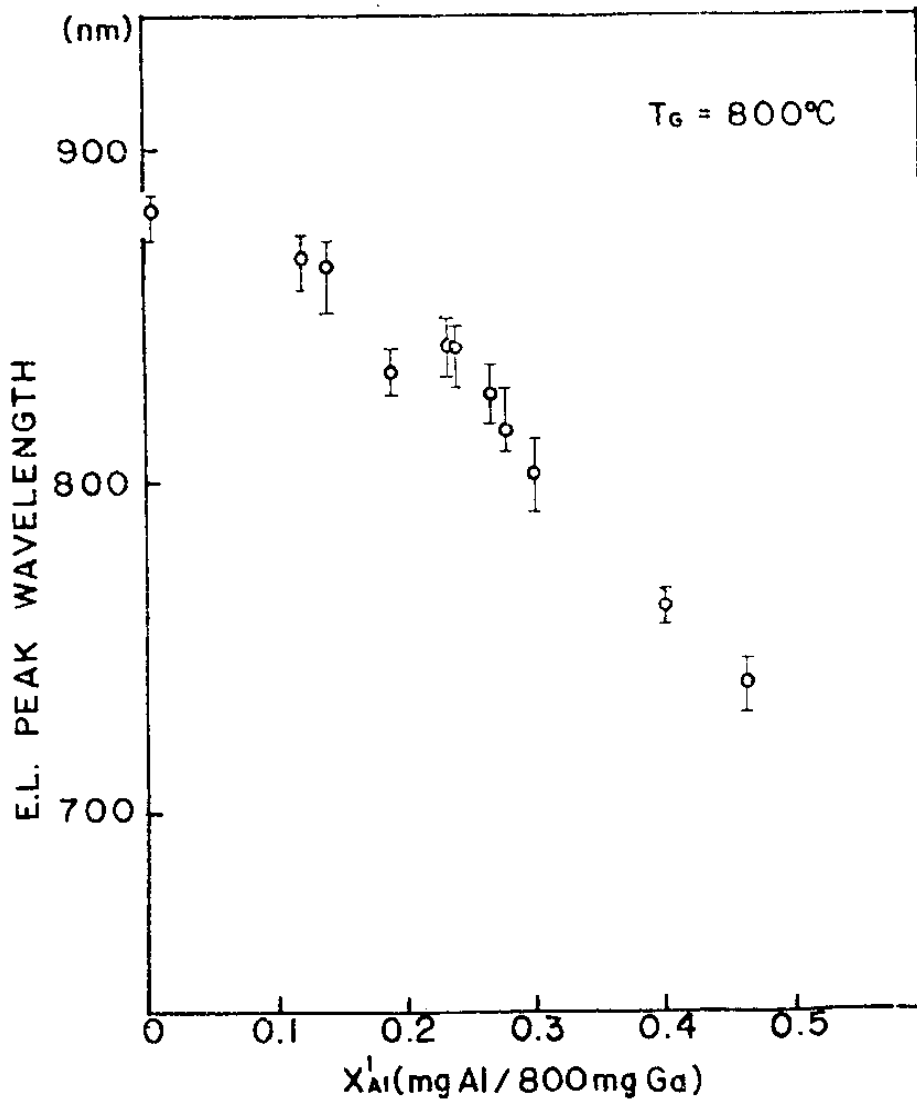


Fig.55 EL spectrum wavelength characteristics as a function of Al fraction.

맺 음 말

본 개발연구사업은 3개년 계획인바 1차년도 사업은 레이저 다이오드 제작의 첫단계인 시설정비와 epitaxy 기술의 확립이고, 시설면에 있어서는 본격적인 규모의 LPE성장장치의 제작과 시료의 특성 측정장비의 재정비였다.

LPE성장 장치는 순수한 자체기술에 의해 설계 제작되었는데 성능면에 있어서나 능률면에 있어서 거의 손색이 없는 것으로 확인되었다. LPE성장 용 기관의 크기는 그간의 연구에 있어서는 성장에 필요한 원자재의 절약을 위하여 최대 $20 \times 25 \text{ mm}^2$ 으로 하였으나 필요에 따라서는 $30 \times 40 \text{ mm}^2$ 까지도 충분히 가능할 것으로 추정된다. 따라서 앞으로는 III-V족 반도체의 LPE성장장치만은 굳이 수입할 필요없이 국내 생산이 가능하다는 확신을 얻게 되었다. 이것이 1차년도의 사업의 첫번째 성과라고 생각된다. 다음으로 시료의 특성 측정장비의 재정비에 있어서는 SEM에 의한 시료구조 분석, EPMA에 의한 성분분석, 시료의 I-V, I-L 특성 및 photoluminescence 등을 통한 특성분석을 할 수 있도록 하였다. 다만 DLTS 등 기초물성 측정장비는 예산관계로 아직 확보치 못하였으나 이는 2차년도 사업에서 이룩할 계획이다.

LPE성장기술의 개발에 있어서는 성장층 표면 morphology의 향상에 역점을 두었던 바 극히 깨끗한 경면을 얻을 수 있었으며 LPE 성장에 있어서 의례히 나타나기 마련인 terrace나 물결무늬의 높이도 $0.01 \mu\text{m}$ 이내임을 확인했다. 광간섭 측정법에 의한 측정결과 다음으로 LPE성장에 있어서 표면 morphology 못지 않게 중요한 것은 성장층의 두께를 임의로 조정하는 문제인데 LPE에 의한 AlGaAs계 성장에 있어서는 용액중의 Al의 함량에 따라 상당한 차이가 있기는 하나 일반적으로 $0.1 \mu\text{m}$ 이하의 두께를 재현성있게 성장하는 것은 대단히 어려운 것으로 알려져 있다. 본 연구에 있어서는

$\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{As}$ 에 있어서는 $0.07\mu\text{m}$, $\text{Al}_{0.35}\text{Ga}_{0.65}\text{As}$ 에 있어서는 그 이하까지도 성장할 수 있게 되었다. 다만 성장층 두께가 수백Å 되면 SEM에 의해 정밀한 두께 측정을 한다는 것은 기술적으로 상당히 어려운 것이 사실이다. Channeled-substrate형 레이저를 만들기 위해서는 사진식각을 해야 하는데 이를 위한 전용장비없이 UV 광원과 photo mask (선폭 $2\mu\text{m}$) 만을 가지고 V-groove의 상부폭은 $4\mu\text{m}$, 깊이는 $2\mu\text{m}$ 정도까지 할 수 있었고 2차 식각에 의해 훨씬 더 작게도 할 수 있게 되었다. V-groove가 형성된 기판 위에 AlGaAs/GaAs를 4층 성장시키는데 적어도 구조적으로는 소기의 목표에 도달했다. 다만 특성면에 있어서 앞으로 추구해야 할 문제는 레이저의 발진전압을 낮추고 출력 효율을 향상시키고 발진의 안정성과 수명의 장기화에 역점을 두어야 할 것이다.

참 고 문 헌

- (1) N.G.Basov, N.O.Krokhin and Tu.M.Popov, Sov.Phys.JEPT,13, 1320 (1961)
- (2) H.Kroemer. Proc.IEEE,52, 1782 (1963)
- (3) I.Hayashi and M.B.Panish, J.Appl.Phys.,41, 150 (1970)
- (4) T.S.Harris, Y.Nannichi, G.L.Pearson, and G.F.day, J.Appl.Phys.,
40, 4575 (1967)
- (5) R.M.Rogan and D.T.J.Hurle, J.Phys.Chem.Solids,32, 1973 (1971)
- (6) H.Kressel and J.K.Butler , "Semiconductor laser and Herojunction LEDs", Chap.10, pp.327 334 (Academic Press,1977)
- (7) Seymour P.Keller, "Handbook on Semiconductors" Vol.3,pp.443 445 North-Holland Pub. Company (1980)
- (8) S.I.Long, J.M.Ballantyne, and L.F.Eastman, "Steady state LPE Growth of GaAs ", J.Cryst.Growth, Vol 26, pp.13 20, (1974)
- (9) L.J.Vieland and I.Kudman, J.Phys.Chem.Solids 24, 437 (1963)
- (10) Seymour P.Keller, "Handbook on Semiconductors" Vol.3,pp.457 461 North-Holland Pub. Company (1980)
- (11) A.J.Spring Thorpe, F.D.King, and A.Beche, J.Electron.Mat.4,101
- (12) C.C.Chang, P.H.Citrin, and B.Schwartz,J.Vac.Sci. and Technol.,
14, 943 (1977)
- (13) J.Vilms, and J.P. Garrett, Solid State Electron.,15, 443 (1972)
- (14) Takashi Fukui and Takeshi Kobayashi, J.Crystal Growth,45, 243 (1978)
- (15) H.F.Lockwood and M.Ettenberg, J.Cryst.Growth 15, 81 (1972)

- (16) N. Toyoda, M.Mihara and T.Hara, *Appl.Phys.Lett.*, 27, 627 (1975)
- (17) I.Crossley and M.B.Small, *J.Cryst.Growth* 15, 268 (1972)
- (18) A.Doi, T.Asano and N.Migitaga, *J.Appl.Phys.*, 47, 1589 (1976)
- (19) M.B.Small and J.F.Barnes, *J.Cryst.Growth* 5, 9 (1969)
- (20) A.Abal-Fadl, Stefanakos, W.Nance and J.McPherson, *J. Electron. Materials* 9, 621 (1980)
- (21) Y.Nishitani, K.Akita, S.Komiya, K.nakasima, A.Yamaguchi, O.Ueda and T.Kodani, *J.Cryst.Growth* 35, 279 (1976)
- (22) M.B.Small and R.M.Potemski, *J.Cryst.Growth* 37, 163 (1977)
- (23) E.Bauser, M.Frik, K.S.Lochner, L.Schmit and R.Ulrich, *J. Cryst. Growth* 27, 148 (1974)
- (24) J.J.Hsieh, *Extended Abstracts, Electrochem. Soc. Meeting, Toronto (1975)*, p 384
- (25) D.B.Wittry and D.F.Kyser, *J.Appl.Phys.*, 38, 375 (1967)
- (26) T.S.Rao-Sahib and D.B.Wittry, *J. Appl. Phys.*, 40, 3745 (1969)
- (27) W.H.Hackett, *J.Appl.Phys.*, 43, 1649 (1972)
- (28) L.Jastrzebski, J.Lagowski and H.C.Gatos, *Appl.Phys.Lett.*, 27 537 (1975)
- (29) C.Donolato, *Appl.Phys.Lett.*, 43, 120 (1983)
- (30) B.Akamatsu, J.Henoc and P.Henoc, *J.Appl.Phys.*, 52, 7245 (1981)
- (31) 齊藤富士郎, *應用物理*, 51, No.12, 1411 (1982)
- (32) H.Kressel and J.K.Butler, "Semiconductor Lasers and Heterojunction LEDs", Chap.11, p373 (Academic Press, 1977)
- (33) M.B.Panish, *J.Appl.Phys.*, 44, 2659 (1973)
- (34) G.Vassilief and B.Saint-Cricq, *J.Appl.Phys.*, 55, 743 (1984)
- (35) F.E.Rosztoczy and K.B.Wolfstirn, *J.Appl.Phys.*, 42, 426 (1971)

- (36) E.W. Willarms, Solid State commun., 4, 585 (1966)
- (37) N.C. Miller, S. Zemon, G.P. Werber, and W. Powazinik, J. Appl. Phys. 57, 512 (1985)

주 의

1. 이 보고서는 과학기술처에서 시행한 특정 연구개발 사업의 연구 보고서입니다.
2. 이 연구 개발 내용을 대외적으로 발표할 때에는 반드시 과학기술처에서 시행한 특정 연구 개발사업의 연구 결과임을 밝혀야합니다.
3. 국가과학기술 기밀유지에 필요한 내용은 대외적으로 발표 또는 공개하여서는 아니됩니다.