

EDMIn, TBP와 TBAs를 이용한 InP/GaAs와 GaInAs/GaAs의 MOVPE 성장

Movpe Growth of InP/GaAs and GaInAs/GaAs from EDMIn, TBP and TBAs

유충현
(Choong-Hyun Yoo)

Abstract

The heteroepitaxial growth of InP and GaInAs on GaAs substrates has been studied by using a new combination of source materials: ethyldimethylindium (EDMIn) and trimethylgallium (TMGa) as group III sources, and tertiarybutylarsine (TBAs) and tertiarybutylphosphine (TBP) as group V sources. Device quality InP heteroepitaxial layers were obtained by using a two-step growth process under atmospheric pressure, involving a growth of an initial nucleation layer at low temperature followed by high temperature annealing and the deposition of epitaxial layer at a growth temperature. The continuity and thickness of nucleation layer were important parameters. The InP layers deposited at 500° - 550°C are all n-type, and the electron concentration decreases with decreasing TBP/EDMIn molar ratio. The excellent optical quality was revealed by the 4.4 K photoluminescence (PL) measurement with the full width at half maximum (FWHM) of 4.94 meV. Epitaxial Ga_{0.47}In_{0.53}As layers have been deposited on GaAs substrates at 500° - 550°C by using InP buffer layers. The composition of GaInAs was determined by optical absorption measurements.

Key Words (중요용어) : Ethyldimethylindium(EDMIn: 에틸다이메틸인디움), Tertiarybutylarsine(TBAs: 터어시어리뷰틸아신), Tertiarybutylphosphine(TBP: 터어시어리뷰틸포스핀), Indium Phosphide (InP: 인디움포스파이드), Gallium Indium Arsenide(GaInAs: 갈륨 인디움 아스나이드)

1. 서 론

InP 및 InP와 격자 상수가 같은 Ga_{0.47}In_{0.53}As 등의 화합물 반도체는 그들의 우수한 광학적 특성과 높은 캐리어 이동도 및 큰 표동 속도 등에 의해 광학 및 마이크로파 소자들을 제작함에 있어 매우 유용하다. 그러나 벌크 InP 웨이퍼는 값이 비싸고 직경을 크게 하기가 어려울 뿐만 아니라 많은 결함을 포함하게 되어, Si 위에 소자를 만들 수 있을 정도의 우수한 InP epilayer를 성장하는 것은 매우 매력

적인 연구 대상이 되어왔다. 이는 III-V족 화합물 반도체보다 열 전도도가 우수하고 기계적 강도가 클 뿐만 아니라 결함이 적은 큰 직경의 Si 웨이퍼를 값싸게 얻을 수 있기 때문이다. 더구나 Si 위에 III-V족 반도체 소자를 제작함은 III-V족 소자의 우수한 특성을 Si의 높은 집적 능력과 조합할 수 있는 장점이 있다.

Si 위에 InP epilayer를 성장하기 위하여는 통상 GaAs 중간층을 이용하는데, 이는 InP와 Si간의 큰 격자 불일치 (8%)가 InP 에피층에 많은 결함을 야기하기 때문이다. 여러 연구자¹⁻⁸⁾들이 저압 Metalorganic Vapor Phase Epitaxy (MOVPE) 기술을 이용하여 GaAs 중간층을 사용하거나 또는 사용하지 않고 Si 기판 위에 성공적으로 InP를 성장하였음을 보고하였으며, GaAs 중간층을 사용하여 성장

* : 청주대학교 전자공학과
연락처:충북 청주시 대덕동 36
접수일자 : 1997년 8월 23일
심사완료 : 1997년 10월 6일

된 InP layer를 이용하여 제작된 소자들⁹⁻¹²⁾도 보고되었다.

한편 MOVPE 기술로 InP계 III-V족 화합물 반도체를 성장함에 있어, In을 위하여는 trimethyl-indium (TMIn)이, V족 원소를 위하여는 arsine (AsH₃)과 phosphine (PH₃) 같은 수소화물(hydride)이 통상적으로 사용된다. 그러나 arsine이나 phosphine 같은 V족의 수소화물은 매우 유독한 가스일 뿐만 아니라 열적으로 매우 안정하여 높은 V/III 몰 비율을 필요로 하기 때문에 공정상 다루고 보관하기가 매우 어려운 실정이다. 따라서 근래에 들어 이를 대체하기 위한 source들, 주로 유기화합물들이 개발되어 왔으며, 이에 대한 연구 결과도 보고된 바 있다. 특히 AsH₃과 PH₃보다 열적으로 덜 안정하고 유독성이 현저히 적어 다루기가 용이한 TBAs나 TBP로부터 성장된 GaAs와 InP layer는 우수한 표면 특성과 훌륭한 광학적 및 전기적 특성을 보임으로써 TBAs와 TBP가 AsH₃과 PH₃의 대응물질로 사용될 수 있다는 가능성을 보여 주었다¹⁰⁻¹¹⁾. 또한 비교적 새로운 In source인 EDMIn은 통상적인 In의 source인 TMIn과 비슷한 증기압을 갖는 반면, TMIn과 달리 상온에서 액상이다. TMIn은 상온에서 고상이기 때문에 소모됨에 따라 표면적이 달라져 반응에 사용되는 양을 조절하기가 쉽지 않다는 단점이 있다. York 등¹⁷⁾은 TMGa, AsH₃과 EDMIn으로부터 GaInAs의 성장을, 또한 Jurgensen과 Heyen¹⁸⁾은 EDMIn과 PH₃로부터 InP의 성장을 보고하여 EDMIn의 사용 가능성을 검토한 바 있다.

본 연구에서는 대기압 MOVPE 기술을 이용하여 GaAs 기판 위에 InP와 GaInAs를 성장하고 그 특성을 분석하였는데, InP를 EDMIn과 TBP로부터, GaInAs를 EDMIn, TBAs와 TMGa로부터 성장함으로써 이들 새로운 source 조합의 사용 가능성을 검토하였다.

2. 실험 및 특성 분석

EDMIn, TBAs, TBP로부터 InP와 GaInAs layer를 GaAs 기판 위에 이중 성장하였다. 이는 palladium-diffused H₂를 캐리어 가스로 사용하는 대기압 MOVPE 기술을 이용하여 수행되었다. 기판으로는 [111] 방향으로 2 - 3° 벗어난 (100) 면의 Si-doped GaAs나 반절연성 (semi-insulating) GaAs

웨이퍼를 사용하였다. 리액터에 삽입되기 전에 기판을 H₂SO₄:H₂O₂:H₂O = 8:1:1 용액으로 예칭한 후 탈이온수(deionized water)로 완전히 세척하고 N₂로 blow-dry하였다. 처리된 기판은 SiC로 코팅된 graphite susceptor에 놓여져 2 kW 램프에 의해 가열되었다. 본 공정을 시작하기 전에 먼저 GaAs 기판을 H₂/TBAs 분위기에서 650°C로 15분 동안 가열함으로써 표면의 산화막을 제거한 후, 기판의 온도를 성장 온도로 낮추어 목적인 layer를 성장하였다. TMGa, EDMIn, TBAs와 TBP 버블러는 각각 -10°C, 11°C, 15°C, 그리고 10°C로 유지하였다.

2.1 GaAs 기판 위에 성장한 InP layer

TBP와 EDMIn으로부터 GaAs 기판 위에 InP를 이중성장 하였다. InP와 GaAs 사이의 격자 불일치 영향을 최소화하기 위하여 낮은 온도에서 nucleation layer를 먼저 성장하고 그를 고온으로 어닐한 후 에피층을 성장하는 2단계 성장법을 이용하였다. nucleation layer의 성장 조건과 두께는 InP 에피층의 결정성을 결정하는 중요한 요인이기 때문에 넓은 범위의 조건에 의해 nucleation layer를 성장함으로써 최적 조건을 결정하고자 하였다. 그러나 nucleation layer만을 성장하였을 경우에는 두께가 너무 얇아 분석하기가 어려워 최적 조건을 결정할 수 없었다. 따라서 본 연구에서는 넓은 범위의 조건으로 nucleation layer를 성장한 후, 각 layer를 동일한 조건으로 어닐하고 또한 동일한 조건하에서 에피층까지 성장한 후, 최종 성장된 에피층을 scanning electron microscopy (SEM)로 분석함으로써 nucleation layer의 최적 성장 조건을 결정하였다. 이를 위한 어닐링과 에피층의 성장 조건은 표 1에 보이는 바와 같고, 이렇게 성장된 layer의 최종 두께는 약 0.3 μm였다.

검토 결과, nucleation layer의 최적 성장 조건은 EDMIn의 유량이 3.2 x 10⁻⁶ mole/min, 온도가 400°C, TBP/EDMIn molar ratio가 75, 성장 시간은 12분임을 알 수 있었다. EDMIn의 유량이 클수록 layer의 표면이 거칠었는데, 이는 nucleation layer의 성장 속도가 너무 빨라 다결정화한 것으로 판단된다. 또한 EDMIn의 유량이 작거나, 성장 시간이 짧거나, 성장 온도가 420°C 이상이거나, 혹은 EDMIn/TBP molar ratio가 작을 경우에는 그림 1에 보이는 바와 같이 불충분한 nucleation site에 의한 island 성장을 관측할 수 있었다. TBP/EDMIn molar ratio가 클수록 연속적인 layer를 얻기가 쉬웠는데 이는 EDMIn에 비해 TBP의 열적 안정성이 크

표 1. nucleation layer를 최적화하기 위한 성장 조건

Table 1. Growth conditions to optimize the nucleation layer

nucleation layer 성장	
EDMIn의 유량 (mole/min)	$(2 - 5) \times 10^{-6}$
TBP/EDMIn Molar Ratio	30 - 75
기판 온도 (°C)	400 - 450
성장 시간 (분)	5 - 20
어닐 조건	
기판 온도 (°C)	650
성장 시간 (분)	15
에피층의 성장 조건	
EDMIn의 유량 (mole/min)	3.2×10^{-6}
TBP/EDMIn Molar Ratio	30
기판 온도 (°C)	600
성장 시간 (분)	30

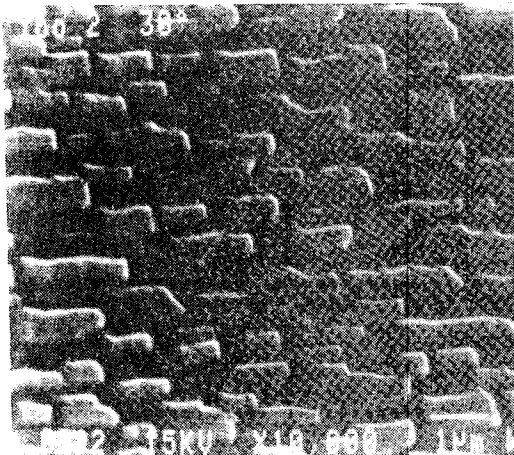


그림 1. island 모양으로 성장된 InP layer
Fig. 1. An island-like grown InP layer

기 때문인 것으로 판단된다. nucleation layer의 최적 성장 조건을 확립한 후, EDMIn의 유량을 3.2×10^{-6} mole/min으로 고정한 채 여러 조건하에서 약 1 μm 두께의 에피층을 성장하고 분석하였다. 그림 2

에 보이는 바와 같이, 샘플의 직경 5 μm 범위에 대한 electron diffraction 결과, 성장된 InP layer는 [001] 방향의 단결정이었다. transmission electron microscopy (TEM)로 결함 정도를 분석한 결과(그림 3), threading dislocation의 농도는 약 $2.8 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ 이었다. 이는 다른 연구자들^{1,3,5-8)}에 의하여 GaAs, Si, 또는 GaAs/Si 기판 위에 이중 성장된 InP layer의 그것과 비슷하다.

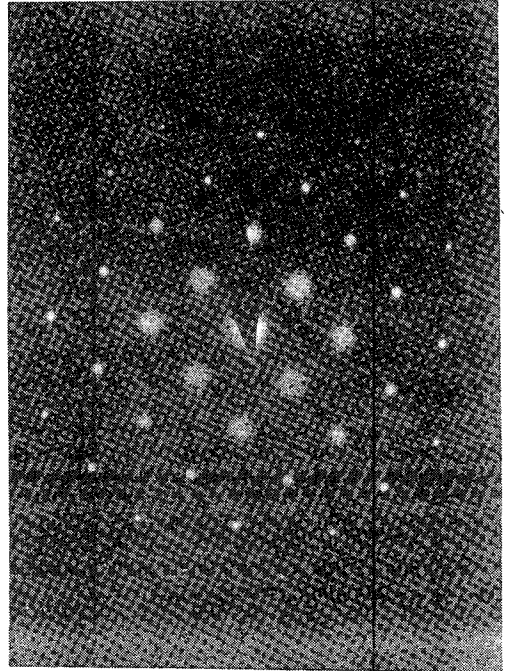


그림 2. GaAs 기판 위에 이중 성장된 InP layer의 electron diffraction pattern
Fig. 2. An electron diffraction pattern of a heteroepitaxial InP layer grown on GaAs substrate

인위적으로 도핑하지 않은 채 성장된 InP layer는 모두 n-type 이었으며, Polaron Model 4200 profiler에 의해 측정된 캐리어 농도는 TBP/EDMIn molar ratio에 의존하는 것으로 밝혀졌다. 600°C에서 molar ratio를 75로 하여 성장된 InP layer의 캐리어 농도는 $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 이었으나 ratio가 30일 때에는 $(8 - 9) \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 로 감소되었다(그림 4). 이와 같은 농도의 감소는 TBP 내의 불순물이 donor로 작용하는 것으로 판단된다.

TBP/EDMIn molar ratio를 30으로 하여 550°C에서 성장된 InP layer의 4.2 K photoluminescence



그림 3. GaAs 기판 위에 성장된 InP layer의 TEM 사진
 Fig. 3. A TEM photograph of a heteroepitaxial InP layer grown on GaAs substrate

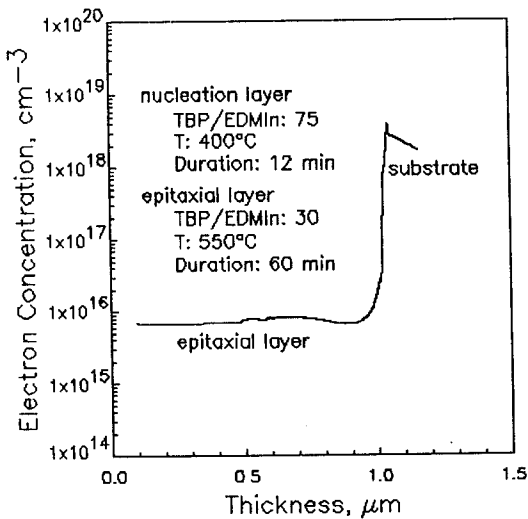


그림 4. TBP/EDMIn = 30 일 때의 캐리어 농도 프로파일
 Fig. 4. A carrier concentration profile when TBP/EDMIn = 30

측정 결과를 그림 5에 나타내었다. 1.420 eV의 고에너지 피크는 band edge 근방에서의 엑시톤 (exciton) 재결합에 의한 것으로, 그 외의 에너지 피크는 엑셉터와 관련된 피크¹⁹⁾로 보인다. 엑시톤 피크의 full width at half maximum (FWHM)은 4.94 meV로, 매우 우수한 광학적 특성을 지닌 InP layer가 EDMIn과 TBP로부터 GaAs 기판 위에 성장될 수 있음을 보여준다. 비교로 600°C에서 TMIn과 PH₃으로부터 InP 기판 위에 성장된 InP layer의 2.9 K FWHM은 4 meV²⁰⁾였으며, TMIn과 TBP로부터 580°C에서 InP 기판 위에 성장된 InP의 10 K FWHM은 6 meV²¹⁾였다.

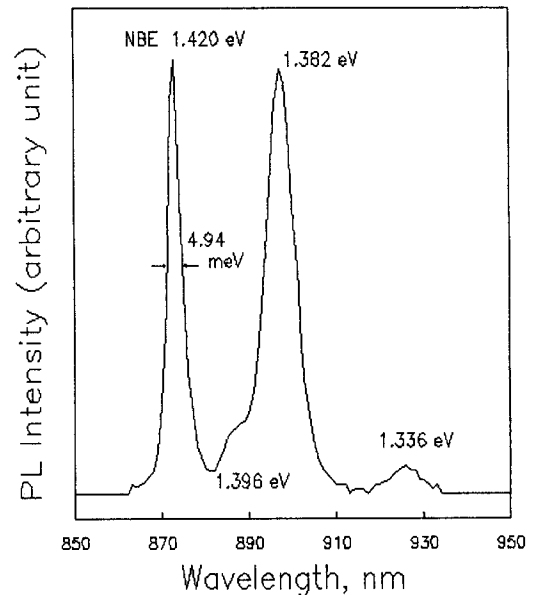


그림 5. GaAs 기판 위에 이중 성장된 InP layer의 4.2 K PL spectrum
 Fig. 5. A 4.2 K PL spectrum of a heteroepitaxial InP layer grown on GaAs substrate

2.2 GaAs 기판 위에 성장한 GaInAs layer

대기압하에서 TBAs, TMGa와 EDMIn의 반응을 이용하여 Ga_xIn_{1-x}As layer를 GaAs 기판 위에 성장하였다. 성장 온도는 500° - 550°C 이었다. TMGa와 EDMIn의 총 유량은 (5 - 10) x 10⁻⁶ mole/min 이었으며, 검토된 TBAs/(TMGa+EDMIn) molar ratio는 5 - 30 이었다. GaAs 위에 Ga_xIn_{1-x}As layer를 직접 성장해 보았으나 In의 함유량이 5% 이상일 경우에는 격자 불일치를 극복하지 못해 육안으

로 보기에다 항상 표면이 거칠어 다결정화한 것으로 판단된다. 따라서 In의 함유량이 클수록 In의 함유량을 점차 늘려 가는 graded composition을 갖는 buffer layer가 필수적일 것으로 판단된다.

격자 불일치를 극복하기 위해 앞서 서술한 InP layer를 buffer layer로 사용하여 In의 함유량이 약 53%인 $Ga_xIn_{1-x}As$ layer를 성장하고 광흡수 상수를 측정함으로써 GaInAs layer의 성분비를 결정하였다. 그림 6에 보이는 바와 같이, 흡수상수² 대 포톤 에너지 그림을 extrapolating 함으로써 밴드갭 에너지를 유도한 바, 필름의 밴드갭 에너지는 0.74 eV로 결정되었으며, 이는 In의 함유량이 53.5 %임을 나타낸다.

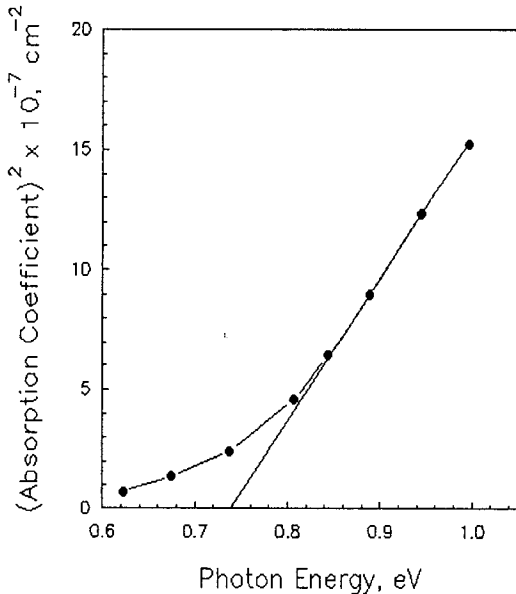


그림 6. GaAs 기판 위에 성장된 GaInAs layer의 광 흡수 측정

Fig 6. An optical absorption of a GaInAs layer grown on GaAs substrate

가스 상태에서의 성분비와 에피층 내의 성분비는 기판의 온도에 심하게 의존하였는 바, TMGa와 EDMIn을 시료로 하여 550°C에서 성장된 GaInAs의 In 성분비는 가스 상태에서의 In 성분비의 약 80%이었으나, 성장 온도를 500°C로 하였을 경우에는 고체 상태의 In 성분비가 가스상태에서의 그것보다 약 10% 정도 높았다. 이는 EDMIn과 TMGa의 열적 안정도 차이에서 기인하는 것으로 판단된다.

3. 결 론

수소화물이 아닌 시료를 사용하여 III-V족 화합물 반도체를 성장함은 V족 수소화물의 유독성을 피할 수 있어 매력적이다. 그 중 TBAs와 TBP는 V족 수소화물의 매우 유력한 대용 시료이다. 또한 EDMIn은 상온에서 액체로 재생성있는 합금 성분비를 갖는 3원소이상의 화합물 반도체를 성장하는데 매우 유용하다. 본 연구에서는 EDMIn과 TBP의 반응을 이용하여 GaAs 기판 위에 InP 에피층을, EDMIn, TMGa와 TBAs를 이용하여 GaInAs 에피층을 성장하였다.

InP nucleation layer의 성장 조건을 최적화 함으로써 EDMIn과 TBP로부터 우수한 특성의 InP layer를 GaAs 기판 위에 이종 성장할 수 있었다. 성장된 InP 에피층의 4.2 K PL spectrum의 FWHM은 4.94 meV로, TMIn과 PH₃으로부터 600°C에서 성장시킨 homoepitaxial layer의 그것과 유사함을 보였다. 또한 EDMIn, TMGa와 TBAs로부터 InP layer를 buffer layer로 사용함으로써 Ga_{0.47}In_{0.53}As layer를 GaAs 기판 위에 이종 성장하였다.

결론적으로 EDMIn, TBP, TBAs는 각각 TMIn, PH₃과 AsH₃의 대용품으로 사용될 수 있을 뿐 아니라, 이들을 조합하여 사용함으로써 우수한 성질의 InP와 GaInAs layer를 성장할 수 있음을 밝혔다.

감사의 글

본 연구는 96-98학년도 청주대학교의 학술연구 조성비(특별연구)에 의해 연구되었음.

참고 문헌

1. H. Horikawa, Y. Ogawa, Y. Kawai, and M. Sakuta, Appl. Phys. Lett., Vol. 53, p. 397, 1988.
2. T. E. Crumbaker, H. Y. Lee, M. J. Hafich, and G. Y. Robinson, Appl. Phys. Lett., Vol. 54, p. 140, 1989.
3. S. J. Pearton, K. T. Short, A. T. Macrander, C. R. Abernathy, V. P. Mazzi, N. M. Haegel, M. M. Al-jassim, S. M. Vernon, and V. E. Haven, J. Appl. Phys., Vol. 65, p. 1083, 1989.
4. D. S. Wu, H. H. Tung, R. H. Horng, and M. K. Lee, J. Appl. Phys., Vol. 65, p. 1213, 1989.

5. M. Sugo and M. Yamaguchi, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 54, p. 1754, 1989.
6. M. Sugo, Y. Takanashi, M. M. Al-jassim, and M. Yamaguchi, *J. Appl. Phys.*, Vol. 68, p. 540, 1990.
7. Y. Komaha, Y. Kadota, and Y. Ohmachi, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 136, p. 3853, 1989.
8. S. M. Vernon, C. J. Keavey, E. D. Gagnons, N. H. Karam, M. M. Al-Jassim, N. H. Haegel, V. P. Mazzi, and C. R. Wie, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, Vol. 198, p. 163, 1990.
9. M. Razeghi, M. Defour, F. Omnes, Ph. Maurel, J. Chazelas, and F. Brillouet, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 53, p. 725, 1988.
10. M. Razeghi, M. Defour, R. Blondeau, F. Omnes, Ph. Maurel, O. Acher, F. Brillouet, J. C. C. Fan, and J. Salerno, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 53, p. 2389, 1988.
11. M. Razeghi, F. Omnes, R. Blondeau, Ph. Maurel, M. Defour, O. Acher, E. Vassilakis, G. Mesquida, J. C. C. Fan, and J. P. Salerno, *J. Appl. Phys.*, Vol. 65, p. 4066, 1989.
12. C. J. Keavney, S. M. Vernon, V. E. Haven, S. J. Wojtczuk, and M. M. Al-Jassim, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 54, p. 1139, 1989.
13. C. Haacke, S. P. Watkins, and H. Burkhard, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 54, p. 2029, 1989.
14. F. C. Kellert, J. S. Whelan, and K. T. Chan, *J. Electronic Mater.*, Vol. 18, p. 355, 1989.
15. G. Haacke, S. P. Watkins, and H. Burkhead, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 56, p. 478, 1990.
16. T. Kikkawa, H. Tanaka, and J. Komeno, *J. Appl. Phys.*, Vol. 65, p. 7576, 1990.
17. P. K. York, K. J. Beernink, J. Kim, J. J. Coleman, G. E. Fernandez, and C. M. Wayman, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 55, p. 2476, 1989.
18. H. Jurgensen and M. Heyen, *Technical Bulletin*, Vol. 2, No. 1, CVD Inc., 1988.
19. L. D. Zhu, K. T. Chan, D. K. Wagner, and J. M. Ballantyne, *J. Appl. Phys.*, Vol. 57, p. 5486, 1985.
20. C. H. Chen, M. Kitamura, R. M. Cohen, and G. B. Stringfellow, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 49, p. 963, 1986.
21. C. H. Chen, D. S. Cao, and G. B. Stringfellow, *J. Electronic Mater.*, Vol. 17, p. 67, 1988.