

MBE에 의한 GaAs 에피택셜층 성장

(GaAs Epitaxial Layer Growth by Molecular Beam Epitaxy)

鄭鶴起*, 李載津**, 丁寬秀***, 姜泰遠**, 金鳳烈*

(Hak Ki Jeong, Jae Jin Lee, Kwan Soo Chung, Tae Won Kang and Bong Ryul Kim)

要 約

분자선 에피택시(MBE) 방법을 이용하여 (100) GaAs 웨이퍼 위에 GaAs 에피층을 성장시켜 성장된 층에 대한 여러가지 특성을 조사·분석하였다. 분자선 에피택시 방법을 이용하여 GaAs 에피층을 만들 때에는 기판온도와 As와 Ga의 분자선 밀도비(As/Ga)가 가장 큰 영향을 미친다. 본 실험에서는 좋은 표면상태를 얻기 위해 480°C~650°C로 유지시키고 As cell의 온도를 230°C, Ga cell의 온도를 917°C로 고정시켜 As와 Ga의 분자선 밀도비를 5~10 이상으로 유지시켰다.

제작된 GaAs 에피층의 표면상태를 SIMS (Secondary Ion Mass Spectroscopy), AES (Auger Electron Spectroscopy), SEM (Scanning Electron Microscopy), RHEED (Reflection High Energy Electron Diffraction) 등으로 조사한 결과 기판온도가 540°C일 때 가장 좋은 표면상태를 얻을 수 있었다. 또한 RHEED 관찰 결과 As 안정화된 표면을 관측할 수 있었으며 SIMS로 depth-profile을 해 본 결과, Ga 보다 As가 불안정함을 알았다. 또한 X선 회절 검사결과에서 기판온도가 520°C일때와 540°C일때 (400), (200)면에 단결정이 형성되었음을 알 수 있었다.

Abstract

Characteristics of GaAs epilayers grown on (100) GaAs wafers by molecular beam epitaxy (MBE) under various single crystal growing conditions were investigated. In fabricating GaAs epilayer by MBE, the most important factors are a substrate temperature(t_s) and a flux density ratio (As/Ga). In this experiment, the substrate temperature was varied in the range of 480°C to 650°C and As and Ga cell temperatures were varied in the range of 218°C to 256°C and 876°C to 980°C, respectively. At the substrate temperature of 540°C, As cell temperature of 230°C, and Ga cell temperature of 917°C, the As/Ga ratio was 5~10, the surface morphology was most smooth. Investigation of As-stabilized surface by RHEED and of depth profile by SIMS showed that As is less stable than Ga. Also, X-ray diffraction measurement revealed that single crystals of (400) and (200) were formed at the both substrate temperatures of 520°C and 540°C.

* 正會員, 延世大學校 電子工學科
(Dept. of Electron. Eng., Yonsei Univ.)

** 正會員, 東國大學校 物理學科
(Dept. of Physics, Dong-Guk Univ.)

*** 正會員, 慶熙大學校 電子工學科
(Dept. of Electron. Eng., Kyung-Hee Univ.)

接受日字: 1985年 5月 6日

I. 序 論

분자선 에피택시는 종래의 고상, 액상 및 기상을 이용하는 방법과는 달리 고진공에서 행해지는 새로운 에피택시 방법이다. 분자선 에피택시에 의하여 제작된 소자의 표면은 LPE나 VPE에 의한 것 보다 더 매끈하고 균일하다. 특히 성장속도가 낮기 때문에 두께조정

이 용이하여 수 A°까지 에피층 제작이 가능하며 이를 이용하여 2DEG (2-Dimension Electron Gas)의 고속도 소자를 만들 수 있다.^[11] 또한 성장온도가 낮기 때문에 내부화산과 같은 바람직하지 않은 현상을 최소화시킬 수 있어 정확한 doping-profile을 얻을 수 있다.^[12]

분자선 에피택시는 특히 화합물 반도체 소자제작에 용이하여 현재 III - V 주 화합물, II - VI 주 화합물, IV - VI 주 화합물을 이용한 소자제작에 사용하고 있다. 특히 III - V 주 화합물중 GaAs에 대한 연구는 대단히 활발하여 1950년대말 p-n적합 반도체 레이저가 제안되었으며 1960년대에 GaAs의 저잡음, 고주파, 고속도, 고전력 및 고효율에 관한 연구가 활발했으며 1970년대 중반에 저잡음 증폭기, 전력 증폭기, 디지털 회로, CCD (Charge-Coupled Device) 및 FET 등에 응용되기에 이르렀다.^[13]

분자선 에피택시를 이용한 GaAs의 성장에 관한 연구는 1968년 Davey와 Pankey가 삼온도 (three-temperature)방법에 의하여 GaAs 기판 위에 GaAs 에피층을 만들면서 시작하여 1969년 Authur에 의하여 고진공내에서 GaAs 기판 위에서의 Ga와 As의 Kinetics가 연구되었으며 A. Y. Cho, L. Esaki, L. L. Chang 등에 의해 현재까지 계속 분자선 에피택시에 의한 GaAs 에피층에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다.^[14]

본 실험에서는 GaAs에피층을 분자선 에피택시방법으로 제작하여 여러가지 특성을 조사·분석하였다. 좋은 표면 구조를 얻기 위하여 기판온도와 분자선 밀도비를 조정하여 최적조건을 구하며 제작된 시편의 표면 상태를 조사하기 위하여 주사형 전자현미경 (SEM) 을 사용하며 As와 Ga의 깊이에 따른 변화를 SIMS로 조사한다. 또한 결정성여부를 조사하기 위하여 X선 회절점사를 하며 표면의 균일함을 RHEED로 관찰한다. 그리고 조성비 결정을 위하여 AES를 사용한다.

II. MBE 장치

분자선 에피택시 장치는 cell을 가열하여 발생된 분자선을 서터로 조정하여 가열된 기판 위에 성장시키는 장치로써 고진공도를 필요로 하며 또한 AES, SIMS 및 RHEED가 부착되어 있어 성장중이나 성장이 끝난 소자를 고진공도내에서 in situ 분석을 할 수 있다.

본 실험에 사용된 장비는 RIBER사의 MBE 500으로 그림 1 은 그 개략도이다.

MBE 500에는 6개의 펌프와 BN(Boron Nitride) 으로 되어 있는 5개의 분출 셀 (effusion cell) 이 부착되어 있으며 이를 가열시키기 위하여 Ta선이 감겨져있

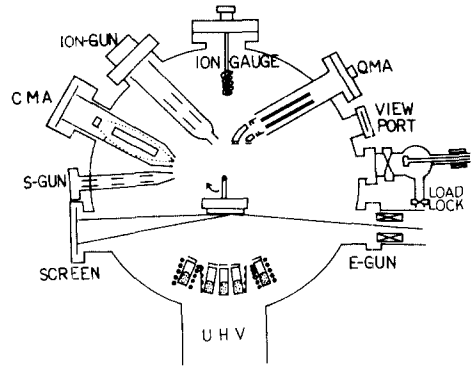


그림 1. MBE 500의 개략도
Fig.1. Schematic structural diagram of MBE 500.

다. 또한 각 분출 셀 마다 액체질소로 냉각되며 온도 측정용 W-Re 열전대가 부착되어 있다. 3차원적으로 움직이기 위한 manipulator와 연결되어 있는 기관홀더는 Mo로 되어 있으며 여기에도 가열용 Ta선과 W-Re 열전대가 부착되어 있다. 그 밖에 in situ 분석용으로 QMS (Quadrupole Mass Spectroscopy) AES, SIMS, RHEED가 부착되어 있다.

III. 에피층성장 및 분석

1. 에피층 성장

본 실험에서 사용된 GaAs단결정 웨이퍼의 특성은 표 1 과 같다.

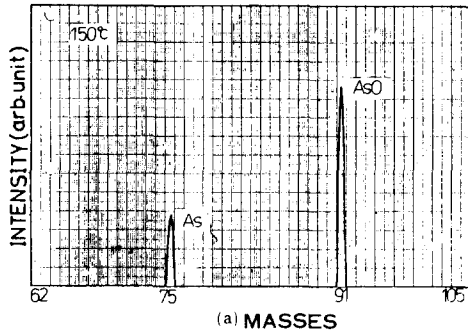
표 1. GaAs 웨이퍼 특성

Table1. GaAs wafer specification.

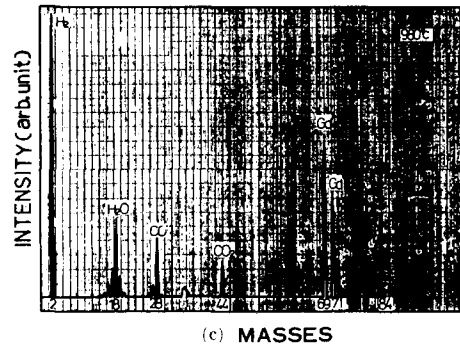
Growth type	Boat Grown
Conductivity type	Sem-insulating
Resistivity	$1 \times 10^6 \Omega \cdot cm$
Orientation	(100)
Area	6.5 sq. cm

또한 소오스 시료는 각각 6Ns인 Ga와 As를 사용하였다. MBE내부의 유기화합물을 제거시키기 위하여 250℃에서 48시간동안 가열하였으며 Ga와 As를 셀에 넣은 다음 각각을 적당한 온도로 가열하여 불순물을 제거하였다. 즉 Ga의 경우 1050℃에서 무시할 수 있는 잔여가스가 검출되었으나 As는 AsO를 제거시키기 위하여 200℃에서 48시간동안 가열시켜 탈가스하였다. 그림 2는 탈가스시 잔여가스를 QMS로 측정된 것이다.

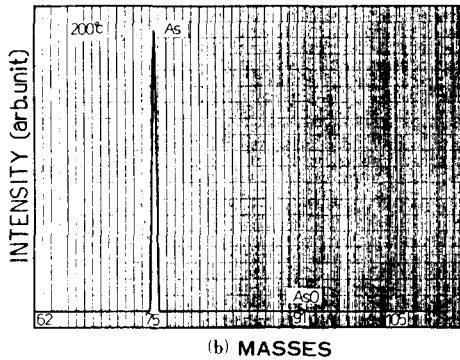
탈가스가 끝난 다음 GaAs웨이퍼를 식각하여 부착시켰다. 식각은 다음 순서로 하였으며 부착시키기 위하



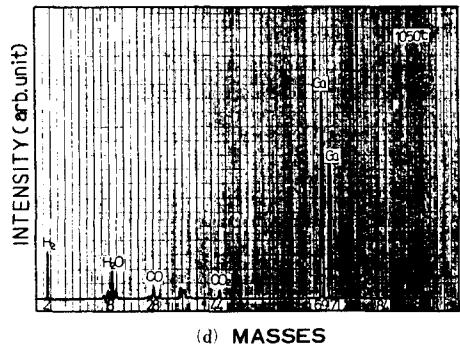
(a) Since 1 hour after rising the temperature of As cell to 150°C.



(c) Since 1 hour after rising the temperature of Ga cell to 980°C.



(b) Since 48 hours after rising the temperature of As cell to 200°C.



(d) Since 1 hour after rising the temperature of Ga cell to 1050°C.

그림 2. QMS 측정결과

Fig. 2. The results of QMS measurement.

여 In (6Ns) 를 사용하였다.

- ① TCE로 세척한다.
- ② 아세톤에 5 번정도 세척한다.
- ③ 10분동안 끓는 아세톤에 담근다.
- ④ 아세톤으로 5 번정도 세척한다.
- ⑤ 메타놀로 5 번정도 세척한다.
- ⑥ D. I. water로 씻어낸다.
- ⑦ H₂SO₄ 용액에 10초정도 담가 놓는다.
- ⑧ H₂SO₄ : H₂O₂ : H₂O = 6 : 1 : 1 용액에서 90초 동안 혼돈다. 이때 웨이퍼가 용액표면에 나오면 산화되므로 조심하여야 한다.
- ⑨ D. I. water로 10번정도 씻어낸다.
- ⑩ 고순도질소로 blow-dry한다.

웨이퍼를 부착한 다음 웨이퍼상의 불순물을 제거하거나 또는 표면상태를 양호하게 하기 위하여 성장시키기 전에 약 550°C까지 prebaking한다. 여기서 주의할 점은 기판을 300°C 이상 가열하였을때 웨이퍼상의 AS

가 해리되기 때문에 기판온도가 300°C 이상 되었을때 As cell의 셔터를 열어 웨이퍼표면에서 As가 해리되는 것을 막아야 한다.

prebaking이 끝난 직후에 Ga와 As의 셔터를 열어 성장시키며 이때 As의 부착계수가 거의 0이므로 Ga와 As cell의 온도를 Ga와 As의 분자선 밀도비 (As/Ga)가 5~10이상 되도록 맞추어 놓는다. 성장은 표 2와 같은 조건에서 행하였다.

표 2. 성장 조건

Table 2. Growing condition.

cell 온도	Ga	917°C
	As	230°C
성장 시간		120min
진공도	성장 전	~10 ⁻¹⁰ torr
	성장 중	~10 ⁻⁶ torr
기판 온도	480°C, 520°C, 540°C, 650°C	

또한 성장시 Ga는 단원자 상태로 분출되지만 As는 As, As₂, As₃가 분출되는 것을 볼 수 있다.¹⁷⁾

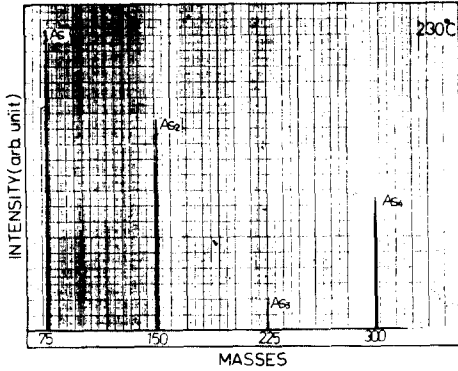


그림 3. As의 분자선 상태
Fig. 3. As molecular beam.

2. 에피층 특성조사

1) SIMS 측정

제작된 시편의 표면을 SIMS로 측정하였다. 입사이온은 Ar⁺이며 에너지는 4.5keV이고 빔전류는 0.34μA이다. 그림 4는 측정결과를 나타낸 것이다.

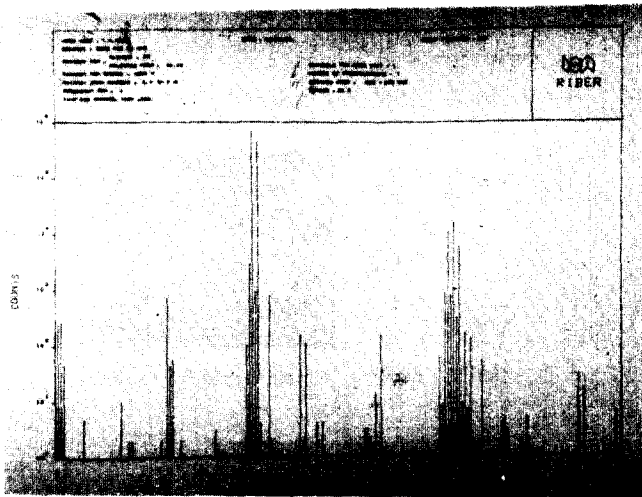


그림 4. SIMS표면측정 결과
Fig. 4. Result of surface measurement by SIMS.

질량이 40 근처에서는 입사 Ar⁺이온이 scattering된 이온이 검출되며 69~71에서 Ga, 75에서 As, 144~146에서 GaAs가 검출되는 것을 알 수 있다. 2 근처에서는 H₂가 감지되었으며 그 외는 유기화합물의 합성물질

이거나 Gax와 Asx가 검출된 것으로 보인다.

그림 5는 Ga와 As 그리고 GaAs의 depth profile을 측정한 그림이다.

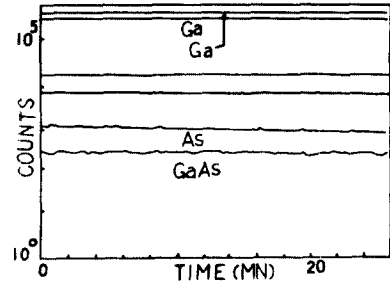


그림 5. Ga와 As의 depth-profile
Fig. 5. Depth-profile of Ga and As.

그림에서 보듯이 깊이에 따라 매우 균일함을 알 수 있으나 Ga가 As보다 균일성이 더 크음을 볼 수 있다. 이는 As의 부착계수와 휘발성때문인 것으로 여겨진다. 또한 Ga와 As가 3층정도 차이가 나는 것은 상대감도의 차이때문이다. GaAs의 depth-profile도 As의 영향으로 Ga보다 덜 균일함을 볼 수 있다. 여기서 sputtering되는 깊이는 분당 300Å 정도이다.

2) RHEED와 SEM 측정

prebaking시 표면상태와 성장된 에피층표면을 RHEED로 관찰한 결과는 그림 6과 같다.

(a)는 시각할때 잘못하여 웨이퍼 표면이 거의 비정질 상태로 되었을때 나타나는 halo 패턴이다. (b)는 시각된 표면이 다결정상태로 되었을때 나타나는 ring 패턴으로써 (a)보다 시각상태가 좋은 것을 알 수 있다. 기판을 200°C로 올릴때까지 (b)패턴을 유지하며 400°C 근처에서는 (c)패턴이 나타난다. 이는 spotty 패턴으로서 단결정이나 표면이 거칠은 상태를 나타낸다. 계속 온도를 올려 500°C 근처까지 올라가면 (b)와 같은 spotty와 streak의 중간단계 패턴이 관측된다. 또한 550°C 정도에서는 (e)와 (g)같이 완전한 streak 패턴이 관측되며 이때 표면은 단결정이며 균일한 면임을 알 수 있다. (e)와 (g)는 서로 다른 방향으로 관측한 패턴으로서 (e)는 $[1\bar{1}0]$ 방향, (g)는 $[\bar{1}10]$ 방향으로 관측한 것이다.¹⁸⁾ 이와 같이 prebaking 한 다음 2시간 동안 성장시킨 표면의 RHEED 패턴은 (f)와 (h)이다. streak 패턴이므로 단결정이며 매끈한 면임을 알 수 있다. 화살표는 웨이퍼 표면의 격자에서 반사된 곳을 나타내므로 격자배열은 웨이퍼 표면보다 에피층 표면의

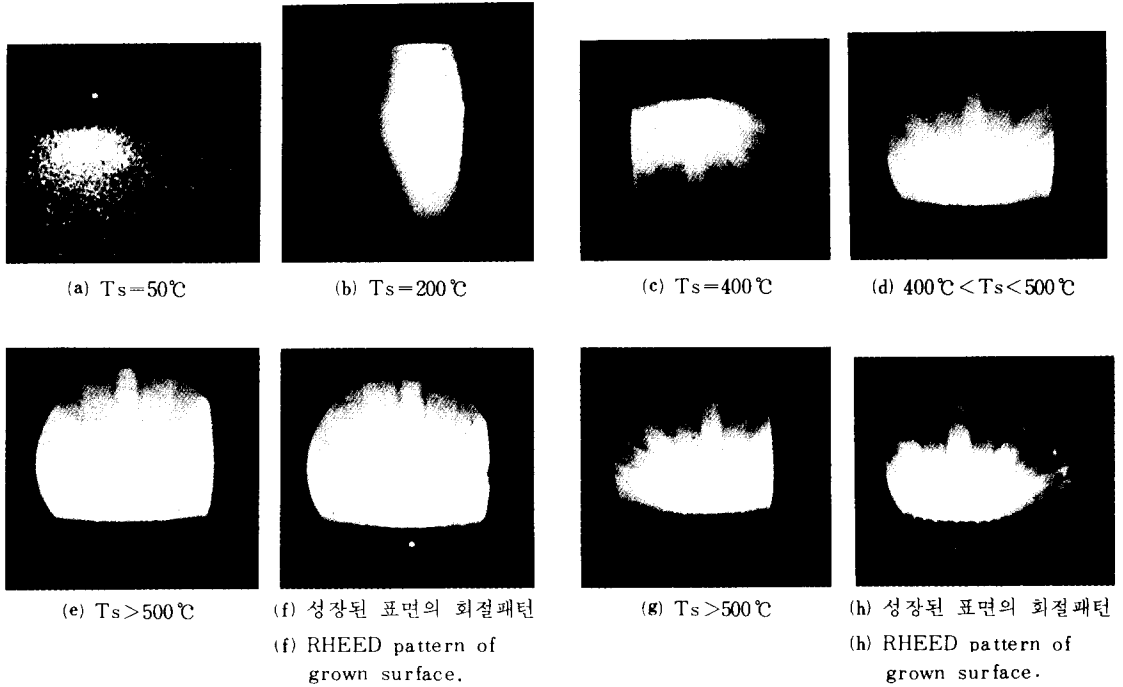


그림 6. RHEED 패턴

Fig.6. RHEED pattern.

격자에서 반사된 곳을 나타내므로 격자배열을 격자배열이 더 넓은을 알 수 있다. 또한 A_s 서터를 열고 닫음에 따라 패턴이 바뀌었으므로 A_s 안정화면이 성장되었음을 알 수 있으며 모든 시편에서 동일한 패턴이 관측되었다!

그림 7은 기판을 650°C 로 가열한 뒤 웨이퍼 표면을 600배 확대한 사진이다.



그림 7. $T_s=650^\circ\text{C}$ 일때 표면사진 ($\times 600$)

Fig. 7. Surface photograph at $T_s=650^\circ\text{C}$.

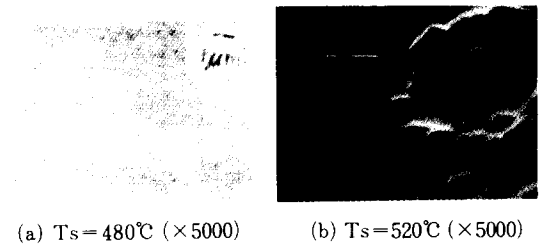
위의 사진에서 보듯이 너무 높은 온도로 가열하면 기포가 생기며 표면이 거칠어짐을 알 수 있다. 그러므로 650°C 는 성장온도로써 너무 높다는 것을 알 수 있다. 그림 8은 제작된 시편의 표면을 SEM으로 5000배 확대한 사진이다.

기판온도가 540°C 일때 가장 매끈한 표면을 얻었으며 그림 8-(c)의 좌측 상단에 나타난 분화구 모양은

식각시 발생한 오염이나 식각된 면이 고르지 않기 때문에 생긴 것으로 여겨진다.⁹⁾

3) 결정성 조사

제작된 시편의 결정성 여부를 조사하기 위하여 X-

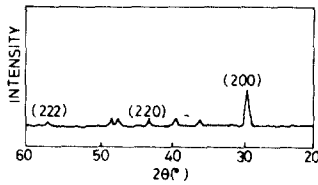


(c) $T_s=540^\circ\text{C} (\times 5000)$

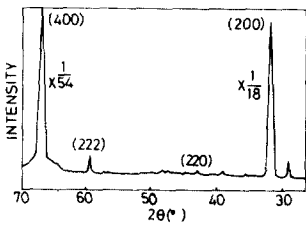
그림 8. SEM에 의한 표면사진

Fig. 8. Surface morphology by SEM.

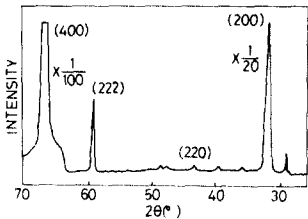
선 회절검사를 하였다. 그림 9는 그 결과를 보인 것이다. 그림에서 보듯이 기판온도가 48°C에서는 작은 peak를 보이다가 520°C에서 peak가 커지며 특히 (400)면과 (200)면이 잘 성장된것을 볼 수 있다. 또한 540°C에서도 거의 비슷한 peak를 보였다.



(a) $T_s=480^\circ\text{C}$ 일때



(b) $T_s=520^\circ\text{C}$ 일때



(c) $T_s=540^\circ\text{C}$ 일때

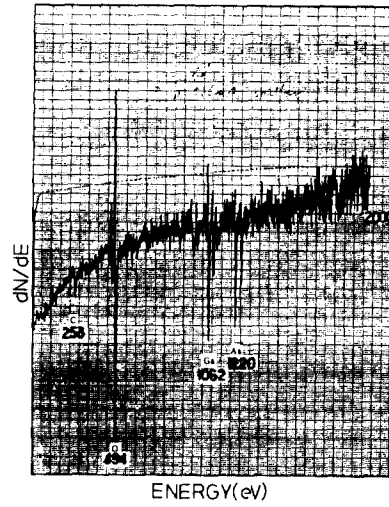
그림 9. X-선 회절 패턴

Fig. 9. X-ray diffraction patterns.

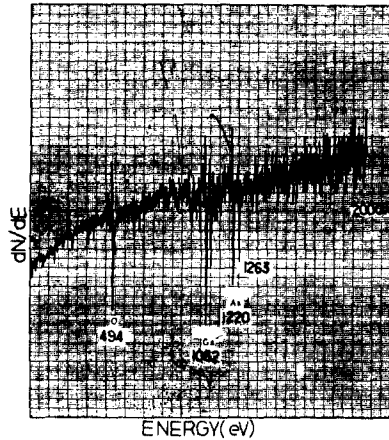
4) 조성비 결정

조성비 결정을 위하여 AES조사를 하였다. 그림 10은 그 결과이다. 사용된 시료는 $T_s=540^\circ\text{C}$ 일때 제작한 것이다. 전자빔에너지는 3.003KeV였으며 조사중 진공도는 2×10^{-10} torr 였다.

그림 10-(a)는 sputter etching을 하기전의 결과이며 시료표면이 탄소와 산소로 오염되어 있음을 알 수 있다. 그림 10-(b)는 sputter etching을 20분동안 행한뒤 즉, 탄소와 산소를 etching한 뒤의 결과이다. 조성비를 구한 결과 표 3과 같았으며 여기서 As 안정화면임을 재확인 할 수 있었다.



(a)



(b)

그림 10. AES 결과

Fig. 10. Results of AES measurement.

표 3. 조성비

Table 3. Composition.

	C	O	As	Ga
Sputtering 전	4	18.1	44.6	33.3
Sputtering 후	2.5	8	53.3	36.2

IV. 結 論

분자선 에피택시 방법을 통하여 undoped(100) GaAs 웨이퍼 위에 기판온도를 변화시키면서 GaAs 에피층 성장을 시도하였으며 또한 여러가지 특성조사를 하였다. 그 결과 일반적인 성장온도인 540°C에서 가장

좋은 표면상태를 얻을 수 있었다. 즉 X-선 회절 검사결과 (400), (200)면이 상당히 잘 성장되었으며 SEM 사진 결과 표면상태도 상당히 양호하였다. 그러나 잘못된 시각의 결과로 보여지는 분화구 모양의 홈도 관찰되었다. 성장온도가 480°C에서는 X-선 회절 검사 결과 좋은 단결정을 형성할 수 없었으며 650°C에선 표면이 기포화되어 GaAs 에피층을 성장시킬 수 없었다.

고진공도내에서 행하는 성장과정에서 SIMS 측정 결과에서 보듯이 표면이 거의 오염되지 않았으며 깊이 에 따른 Ga와 As의 변화도 거의 없었다.

가장 큰 문제는 예비성장과정인 식각과정에서 표면이 고르게 식각되지 않으므로 발생하는 성장층 표면질의 저하이다. 그러므로 매끈하게 표면을 식각시키는 방법을 고안해야 할 것이다.

또한 기판온도가 520°C 일때에도 540°C 일때와 비슷한 결정구조로 성장하였으며 기판온도와 결정구조는 일반적인 성장온도에서는 큰 변화를 보이지 않는다는 것을 알았다. 조성비 결정결과 RHEED 패턴에서 본 것처럼 As안정화표면층이 형성되어 As가 Ga보다 더 큰 조성비를 보였다.

앞으로 정확한 단결정 형성방법에 대하여 연구되어야 할 것이며 As와 Ga의 분자선 밀도비를 조정하여 stoichiometric GaAs를 성장시키는 조건에 대한 연구가 진행되어야 할 것이다. 또한 분자선 에피택시 장치는 좋은 표면구조를 만들 수 있으며 얇은 층 제작에 용이하고 셔터를 조정함으로써 다층구조제작이 가능하므로 이를 이용한 소자제작에 응용될 수 있으리라 생각된다.

參 考 文 獻

[1] W.I. Wang, "Mobility enhancement in

modulation doped GaAs/AlAs heterostructures grown by molecular beam epitaxy," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 41, pp. 540-542, 1982.

[2] A.Y. Cho, "Impurity profiles of GaAs epitaxial layers doped with Sn, Si and Ge grown with molecular beam epitaxy," *J. Appl. Phys.*, vol. 46, no. 4, pp. 1733-1735, 1975.

[3] S. hiyamizu et.al., "High mobility of two-dimensional electrons at the GaAs/n-AlGaAs heterojunction interface," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 37, pp. 805-807, 1980.

[4] A.Y. Cho and F.K. Reinhart, "Interface and doping profile characteristics with molecular beam epitaxy of GaAs," *J. Appl. Phys.*, vol. 45, no. 4, pp. 1812-1817, 1974.

[5] John. E. Davey and James G. Oakes, "1981 IEEE GaAs Integrated Circuit Symposium Technical Program Committee," *IEEE T-El*, vol. 29, no. 7, pp. 1029, 1982.

[6] Brian R. Pamplin, "Molecular Beam Epitaxy," Pergamon, Oxford, 1980.

[7] Brian R. Pamplin, "Crystal Growth," Pergamon, Oxford, 1980.

[8] K. Ploog and A. Fischer, "In situ characterization of MBE grown GaAs and Al_xGa_{1-x}As films using RHEED, SIMS and AES techniques," *Appl. Phys.*, vol. 13, pp. 111-121, 1977.

[9] M. Bafleur, A. Munoz-Yague and A. Rocher, "Microtwinning and growth defects in GaAs MBE layers," *J. Crystal Growth*, vol. 59, pp. 531-538, 1982.