

## MOVPE 단결정층 성장법 IV. MOVPE 및 ALE 반응경로

정 원 국

성균관대학교 재료공학과

## Metal-Organic Vapor Phase Epitaxy IV. MOVPE and ALE Reaction Mechanisms

Weon Guk Jeong

*Department of Materials Engineering*

*Sung Kyun Kwan University*

### Abstract

Understanding of the detailed reaction mechanisms during MOVPE and ALE is essential to further improve the properties of the grown crystals and the controllability of the growth parameters. The unified models for the detailed reaction paths are not available at this stage. The study, however, has been advanced to the extent that consensus on some of the reaction paths can be drawn from the scattered data. Metalalkyls such as TMGa and TMIIn seem to nearly fully decompose in the gas phase through homogeneous reaction at the typical MOVPE growth temperatures. Hydrides such as AsH<sub>3</sub> and PH<sub>3</sub>, on the contrary, seem to decompose heterogeneously on the substrate surfaces as well as homogeneously in the gas phase. However, at lower temperatures where ALE crystals are typically grown, the growth process is strongly dependent on the surface reactions. It seems that steric hindrance effects which the radicals reaching the substrate exhibit on the surface the growth rate a function of the metalalkyls supply durations. In addition, hydrogens released from hydrides seem to play an essential role in removing carbons liberated from the metalalkyls. High growth temperatures also seem to be effective in desorbing carbons from surface. The understanding of the reaction mechanisms was possible though diverse approaches utilizing many ex-situ and in-situ diagnostic techniques and genuine experimental designs. It is the purpose of this paper to review and discuss many of these efforts and to draw some possible conclusions from them.

### 1. 서 론

MOVPE 단결정층 성장법은 고품질의 화합물반도

체와 이를 이용한 다양한 형태의 전자소자를 만드는 데에 매우 성공적인 방법으로 발전되어 왔으나 결정

성장시 일어나는 화학반응의 경로에 대한 이해는 매우 미숙한 단계이다. 그 주된 원인은 결정성장이 일어나는 과정을 관찰하거나 반응물들의 화학조성을 관찰하는데 유용한 in-situ 분석법으로 일반적으로 많이 사용되고 있는 Reflection high energy electron diffraction (RHEED), Low energy electron diffraction (LEED), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), Auger electron spectroscopy (AES) 등의 분석법은 고진공(UHV) 내에서만 기능을 발휘하는 반면 MOVPE는 상압에 가까운 기압하에서 결정을 성장하는 방법이기 때문에 위와 같은 분석법을 사용할 수 없다는 데에 기인한다. 따라서 MOVPE 및 ALE의 반응경로에 대한 연구는 난년까지 주로 결정성장이 끝난후 반응물의 양, 성장 온도, 반응로내의 기체의 속도 및 기압에 따른 결정 성장속도 혹은 성장온도나 V/III비에 따른 성장결정의 전기적성질등을 통하여 간접적으로 유추하는 방법을 통하여 진행되어 왔었다.<sup>1,4)</sup> 그후 반응과정을 직접 상세히 추적하려는 시도의 하나로 반응과정에서의 생성물(by-products)을 반응로로부터 채취하여 분석장치 내로 보내고 mass spectroscopy 및 infra-red(IR) spectroscopy 등의 분석법을 사용하여 생성물을 화학적으로 분석하려는 ex-situ분석이 이용되어 왔다. 그러나 이러한 tube sampling법은 sampling하여 분석장치로 보내어지는 도중 반응결과물 분자들이 많은 기체-기체 및 기체-고체표면 반응을 일으키게 되어 free radical과 같이 반응성이 강한 짧은 lifetime을 갖는 분자들을 잃게 되는 단점이 있어 분석결과가 실제 반응로내의 상황을 나타내지 않을 수도 있다는 문제점을 갖는다. 이러한 단점들을 보완하기 위하여 최근 여러종류의 in-situ방법을 사용하는 것이 제시되어 왔으며 IR-diode spectroscopy, in-situ mass spectroscopy, Raman spectroscopy, Fourier transform IR(FTIR) spectroscopy, Coherent anti-Stoke Raman spectroscopy (CAR) 등의 분석법이 사용되어 왔다. 한편 ALE의 성장반응은 반응물들의 기판표면에서의 흡착, 분해, 탈착 및 화학결합등의 반응에 크게 의존하는 반응이므로 표면반응을 감지할 수 있는 분석법의 사용이 필요하다. 그러나 최근에 시도된 Reflectance difference spectroscopy (RDS)의 사용을 제외한 대부분의 ALE 반응경로에 대한 연구는 이러한 표면반응을 추적하는데 용

이한 RHEED, AES, XPS등을 사용하기 위하여 실제의 ALE성장 환경과는 다른 고진공에서의 반응을 연구하여 반응경로를 유추하는 방법이 사용되어 왔다. In-situ분석법을 사용하기 어렵다는 문제점에도 불구하고 그동안 다방면으로 진행되어온 연구에 의하여 최근에는 MOVPE 및 ALE 반응경로 이해에 대하여 상당한 진전이 있었다.

MOVPE는 일반적으로 반응물들이 기체상에서 열분해를 일으키기 시작하는 온도보다 높은 온도에서 결정성장을 하고 ALE는 기판 표면에서의 열분해에 의존하는 성장법이기 때문에 반응경로에 대한 연구는 반응물들의 기상에서의 열분해과정과 표면에서의 분해경로에 대한 연구로 대별할 수 있다. MOVPE반응경로이해를 위하여 진행되어온 기체상에서의 열분해 연구에 있어서의 주안점은

- (1) 열분해가 시작되는 온도와 완결되는 온도는 얼마인가?
- (2) 열분해 반응은 homogeneous한 반응인가 heterogeneous한 반응인가? 즉, 반응물은 열에너지에 의하여 스스로 분해되기 시작하는가 혹은 표면에 흡착한 후 분해되는가?
- (3) 열분해에 의하여 최종적으로 생성되는 물질은 어떤 것인가? 성장결정을 이루는 원자형태는 기체상에서의 분해에 의하여 생성되는가 아니면 기판에는 분해가 완결되지 않은 상태의 molecular-radical의 형태로 공급되고 이들이 기판에 흡착한 후 분해되는가?
- (4) 각 분해 단계는 어떠한 과정을 거치는가? 각 단계에서의 반응생성물은 어떤 것인가?
- (5) 운반가스(carrier gas)는 분해에 관여하는가 그렇지 않은가? 운반가스는 화학반응에 직접 참가하는가 아니면 단지 외적 조건 즉 반응로내의 열적 분포등에만 영향을 주는가?

등으로 요약될 수 있다. 한편 ALE의 반응경로연구에 있어서는

- (1) 성장속도가 주기당 하나의 원자층으로 포화되고 더 이상의 성장은 일어나지 않게 하는, 즉, 자체 성장억제(self-limiting growth) 기능을 일으키는 주체는 무엇인가? GaCH<sub>3</sub>와 같은 Ga radical 인가 아니면 Ga원자인가?

(2) 탄소가 결정에 취입되는 과정 혹은 결정으로

제거되는 과정은 어떤 것인가?

등이 연구의 주된 관심점이라 할 수 있다.

이상의 의문점들에 대하여 아직 일반적으로 인정되는 통일된 반응경로에 대한 이론이 확립되어 있지는 않으나 그 동안의 연구결과를 검토하여 보는 것이 이 글의 주된 목적이다.

## 2. 기체상의 반응물의 열분해

### 2.1 Trimethylgallium의 열분해

Trimethylgallium(TMGa,  $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ )은 MOVPE의 Ga 반응물로서 가장 보편적으로 사용되는 반응물이다. MOVPE는 반응물들의 열분해에 의존하는 성장법이기

때문에 열분해를 시작하는 온도, 열분해속도, 열분해 경로 등에 대한 이해는 매우 중요하다. TMGa의 열분해는 Jacko와 Price<sup>5)</sup>에 의하여 처음 시도되었다. 이들의 뒤를 이어 많은 연구가 진행되고 발표되었는데 실험조건에 따라 다양한 결과를 보여주고 있다. TMGa의 열분해가 시작되는 온도에 대한 결과를 실험조건과 분석법과 함께 표 1에 나타내었다

Jacko와 Price는<sup>5)</sup>toluene 가스내에서의 TMGa의 열분해를 연구하였다. 열분해 과정은 형성되는 메탄(methane), 에탄(ethane) 및 에틸렌(ethylene)의 양을 측정하여 추적하였다. TMGa은 500°C에서 열분해를 시작하고 먼저  $\text{Ga}(\text{CH}_3)_2$ 로 분해되었다가 곧이어  $\text{GaCH}_3$ 로 분해되는 것으로 관찰되었으며 그 이상의 열분해,

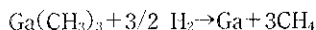
표 1. TMGa의 열분해

연구자	반응로 기압	기체속도 (cm/s)	반응로	열분해시작온도	반응생성물	분석법
Jacko	6.1~31.1 torr	-	Hot wall	• Toluene내에서 500°C	• $\text{CH}_4$ , $\text{C}_2\text{H}_6$ , $\text{C}_2\text{H}_4$	Chromatography
Yoshida	760torr	0.5	Hot wall	• 수소내에서 370~460°C • 질소내에서 450~570°C	• 수소내에서 $\text{CH}_4$ • 질소내에서 $\text{CH}_4$ , $\text{C}_2\text{H}_6$ , $\text{C}_3\text{H}_8$	• Quadruple mass analyzer
Nishizawa	760torr	5	Hot wall	• 수소내에서 450°C에서 시작 600°C에서 완료 • 질소내에서 600°C	• 수소내에서 $\text{CH}_4$ • 질소내에서 $\text{CH}_4$ , $\text{C}_2\text{H}_6$	• IR absorption spectrometry
Nishizawa	760torr	5	Hot wall	• 상온에서 KrF and ArF laser에 의하여 분해	• $\text{C}_2\text{H}_6$	• IR absorption spectrometry
DenBaars	760torr	1.25	Hot wall	• 수소내에서 400°C에서 시작 460°C에서 완료	• $\text{CH}_4$	• IR absorption spectrometry
Butler	7.6torr	-	Cold wall	• 수소내에서 ~450°C	• $\text{CH}_4\text{C}_2\text{H}_6$ • $\text{NoC}_2\text{H}_6$ with $\text{AsH}_3$	• Absorption IR diode laser spectrometry
Monteil	-	Closed tube	Hot wall	• 400°C에서 완료	• $\text{CH}_4$	• Raman spectrometry
Larsen	760torr	8sec	Hot wall	• 수소내에서 $T_{50} = 425^\circ\text{C}$ • 수소내에서 $T_{50} = 450^\circ\text{C}$	• $\text{CH}_4$ , $\text{CH}_3\text{D}$	• Time of flight mass spectrometry
Lee	50torr	-	Cold wall	• ~370°C	• $\text{CH}_4$	• In-situ mass spectrometry
Mazzarese	-	Closed reactor	Hot wall	• 100°C이하에서 8~12 시간내에 분해	• 수소내에서 $\text{CH}_4$ • 질소내에서 $\text{C}_2\text{H}_6$	• In-situ FRIR
Chen	2torr	-	Hot wall	• 수소내에서 430°C • 질소내에서 480°C • 600°C이상에서 완료	• $\text{CH}_4$ , $\text{C}_2\text{H}_6$	• Mass spectrometer

즉, Ga 원자의 열분해는 진행되지 않는 것으로 관찰되었고 대신  $GaCH_3$ 들이 사슬형태로 결합한 폴리머로 추정되는 얇은 막이 형성되는 것으로 관찰되었다. 열분해 반응은 첫번째 메틸기의 분해의 경우 94%가, 두번째 메틸기의 분해의 경우 97%가 homogeneous한 반응에 의하여 진행되는 것으로 분석되었다. 한편 반응속도는 반응로내의 압력에 크게 의존하는 것으로 관찰되어 압력이 높을수록 다른 분자와의 충돌에 의하여 반응이 빠르게 진행되는 것으로 분석되었다. 첫번째 메틸기의 분해를 위한 활성화에너지는 59.5kcal/mol, 둘째 메틸기의 분해를 위한 활성화에너지는 35.4kcal/mol로 추정되어 첫번째 메틸기가 분해되면 곧이어 두번째 메틸기도 분해되는 것으로 분석되었다.

Haigh와 O'Brien은<sup>6)</sup> atomic absorption spectroscopy에 의한 TMGa의 분해연구를 통하여 기체상에서 Ga 원자가 형성될 가능성은 거의 없으며 TMGa은 분자 혹은 molecular radical의 형태로 기판에 도달하여 표면에서 유착한 후 분해하여 결정장상이 진행된다고 유추하였다.

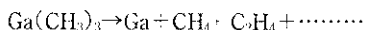
한편 Jacko 및 Haigh등의 견해와는 달리 Ga 원자가 기체상에서 형성되어 기판에 도달한다는 해석을 하는 여러 보고가 있다. Duchemin<sup>7)</sup> 및 Leys & Veenvliet는<sup>8)</sup> TMGa이 기판에 도달하기 전에 기체상에서 완전히 Ga원자로 분해하여 Ga 원자나 GaAs의 형태로 boundary layer를 확산하여 기판에 도달할 것이라고 예상하였다. Nishizawa등은<sup>9, 11)</sup> TMGa이 수소와 반응하여 Ga 원자와  $CH_4$ 로 분해한다고 보고하였다. Infra-red spectroscope를 이용한 관찰에 의하여 이들은 600°C 이상에서는 TMGa은 수소와의 반응을 통하여 완전히 열분해하며 그 반응경로는



으로 표현된다고 하였다. DenBaars등은<sup>12)</sup> hot wall 반응로에서의 TMGa의 열분해를 IR absorption spectroscope를 통하여 관찰한결과 수소내에서는 약 400°C에서 열분해가 시작되고 475°C정도에서 열분해가 완결된다고 보고하였다. 이들은 열분해 반응속도가 반응로내의 표면적에 영향을 받지 않는다는 결과에 의하여 첫번째 메틸기는 homogeneous 반응에 의하여 분해되며 두번째 메틸기는 첫번째의 메틸기의 분해에 이어 곧바로 일어난다고 유추하였다. 460°C이상의 온도에서 하나의 TMGa 분자당 3개의 메탄 분자가 형성되는 것으로 부터 수소내에서는 TMGa 내의 모든

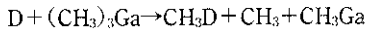
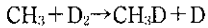
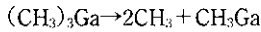
메틸기가 분해되어 기체상에서 Ga원자가 형성되는 것으로 결론지었다. 첫번째 메틸기의 분해를 위한 활성화 에너지는 58-62kcal/mol인 것으로 추정되었으며 반응생성물로서는  $CH_4$ 가 유일하게 생성된다고 보고하였다. 이상에서 검토한 것과같이 TMGa의 최종 열분해 생성물은  $GaCH_3$ 이라는 의견과 원자형태의 Ga이라는 의견으로 통일되어 있지 않은 상태이다.

이와 함께 운반가스로 주로 사용되고 있는 수소나 질소등이 열분해 화학반응에 직접 참여하는가에 대한 연구도 주요 관심사이었다. Yoshida는<sup>13)</sup> quadruple mass analyzer를 이용하여 온도에 따른 TMGa의 분해율을 추적하였다. 수소가스내에서 TMGa의 열분해 반응 생성물은 주로 메탄이며 에탄은 거의 관찰되지 않았다. 그러나 질소가스내에서는 메탄 이외에도 에탄 및 프로판이 관찰되었다. 이와같은 결과에 의하여 질소내에서는 TMGa 스스로 분해하나(homolytic fission) 수소내에서는 수소분자가 TMGa과 반응하여 분해를 진행시키는 것으로 유추하였다. 아울러 열분해율이 반응로내의 기체량에 직접적으로 변화한다는 관찰에 의하여 수소내에서의 열분해는 TMGa의 농도에 비례하는 homogeneous한 1차적 반응을 하는 것으로 유추하였다. 앞에서 언급한 Nishizawa등도<sup>9, 11)</sup> Yoshida등의 의견과 일치하는 결과를 보고하였다. 즉, 수소는 TMGa의  $CH_3$ 와 반응을 하나 질소내에서는 질소의 영향을 받지않고 아래와 같은 반응을 통하여 스스로 분해한다고 유추하였다.



Butler등은<sup>14)</sup> IR diode laser spectroscope를 이용하여 수소 분위기에서의 TMGa의 열분해 반응생성물을 관찰하였다. 중간 생성물로서는 메틸기만이 관찰되었으며  $CH_3$ 농도의 측정을 통하여 metalalky들은 대부분 스스로 분해(unimolecular decomposition)된다고 결론지었다. Monteil등도<sup>15)</sup>  $CH_4$ 가 유일한 반응생성물이라고 보고하였으며 열분해는 400°C에서 완결된다고 보고하였다. 이상과 같이 많은 연구자가 수소가 TMGa의 열분해에 직접 관여하는 것으로 유추된다고 보고하였다. Larsen등은<sup>16)</sup> 이러한 수소의 역할을 보다 분명히 밝히는 결과를 보고하였다. 이들은 수소와는 화학적 반응도가 같고 단지 질량이 다른 중수소( $D_2$ )를 사용하여 열분해에 있어서의 수소의 역할을 추적하였다. 이들은 반응 생성물로서는  $CH_3D$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_6$  및 HD 등이 관찰되며  $CH_3D$ 가 반응 생성물의 주류를 이루고

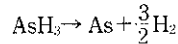
있다는 것으로 부터 TMGa과 D<sub>2</sub>사이에서 화학반응이 진행되었다는 것을 알 수 있었다. 이들은 CH<sub>3</sub>D의 형성이 다음과 같은 사슬반응에 의하여 이루어진다고 제안하였다.



그러나 마지막 메틸기의 분해는 큰 에너지를 필요로 하기 때문에 GaCH<sub>3</sub>는 분해되지 않고 반응로 벽에 붙어 폴리머를 형성한다고 하여 반응은 두개의 메틸기를 분해하는 과정까지만 진행된다는 Jacko등의<sup>11)</sup> 의견에 동조하는 결과를 보고하였다. 한편 중수소는 질소에 비하여 열분해를 가속시키는 것으로 관찰되었으며 수소는 중수소에 비하여 열분해를 더욱 가속시키는 것으로 관찰되었다. 이러한 결과에 의하여 운반가스가 반응속도에 영향을 준다는 것으로 결론지었다. 반면 반응로내의 표면적을 증가시키어도 분해속도에도 변화가 없었다. 따라서 TMGa의 열분해는 homogeneous한 반응에 의하여 진행된다고 유추하였다. Lee 등도<sup>17)</sup> 중수소내에서 CH<sub>3</sub>D가 형성됨을 관찰하였다. 이들은 TMGa 스스로 메틸기를 방출하는 과정에 의하여 열분해 반응이 시작되며 방출된 CH<sub>3</sub>는 H<sub>2</sub>나 metalorganic과 반응하여 CH<sub>4</sub>나 CH<sub>3</sub>D를 형성하고 이들은 서로 반응하여 C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>를 형성한다고 하였다. Chen과 Dapkus는<sup>18)</sup> molecular beam sampling system을 이용하여 열분해과정을 mass spectrometer로 추적하였다. 수소와 질소의 혼합가스를 운반가스로 사용하였고 수소와 질소의 상대적인 양을 변화시키어 열분해의 경로를 추적하였다. 수소의 농도가 감소함에 따라 CH<sub>4</sub>의 양이 증가하였으며 C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>는 감소하였다. 아울러 첫번째 메틸기의 방출을 위한 활성화에너지는 질소농도가 증가함에 따라 증가하는 것으로 관찰되어 수소가 TMGa의 분해에 직접 관여한다고 결론지었다. 질소내에서의 분해 활성화에너지는 첫번째 메틸기의 방출의 경우 64.6kcal/mol, 두번째 메틸기의 경우 52.6kcal/mole, 세번째 메틸기의 경우 54.1kcal/mol인 것으로 측정되었다. 이와 같은 관찰에 의하여 TMGa의 열분해는 3개의 메틸기를 순서대로 방출하므로써 진행되며 첫번째 Ga-메틸결합을 분해하는 과정이 반응속도를 결정하는 과정이라고 결론지어 열분해 결과 원자형태의 Ga이 형성된다는 DenBaars의 결과와 일치하는 결과에 이르렀음을 보고하였다.

## 2.2 AsH<sub>3</sub>의 열분해

AsH<sub>3</sub>의 열분해는 organometallics의 열분해와 병행하여 연구되어 왔다. Nishizawa등은<sup>9-11)</sup> AsH<sub>3</sub>은 600°C이상에서 homogeneous 반응에 의하여 분해하기 시작하고 750°C이상의 온도에서 열분해가 완결된다고 보고하였다. 즉, 반응이 다음과 같은 과정을 통하여 진행된다고 유추하였다.



그러나 반응로벽에 Ga막을 입혀놓거나 반응로내에 GaAs기판을 두었을 경우 열분해가 가속화되는 것으로 관찰되었으며 TMGa과의 혼합물형태로 공급되었을 경우에도 반응은 보다 빨리 진행되는 것으로 관찰되었다. Yoshida등도<sup>10)</sup> TMGa의 존재에 의하여 AsH<sub>3</sub>의 열분해가 가속화된다는 것을 관찰하였으며 이러한 가속화는 TMGa로부터 생성되는 메틸기가 기체상에서 AsH<sub>3</sub>의 수소원자를 빼앗아가기 때문인 것으로 설명하였다. DenBaars등도<sup>12)</sup> GaAs기판이나 TMGa의 존재가 AsH<sub>3</sub>의 열분해 시작온도를 낮추는 것으로 보고하였다. AsH<sub>3</sub> 단독으로는 475-630°C의 온도영역에서 34 kcal/mol의 활성화에너지를 갖는 homogeneous 반응에 의하여 분해하는 것이 GaAs기판이나 TMGa이 존재할 경우에는 활성화에너지가 18kcal/mol로 낮아지며 열분해도 450°C이하에서 시작되는 것으로 보고하였다. Larsen등도<sup>16)</sup> 이와 비슷한 결과를 보고하였다. 이들은 운반가스의 화학반응에의 기여 여부를 관찰하기 위하여 수소대신 중수소를 사용하였으며 열분해의 진행도는 분해가 50% 진행되는 온도를 기준으로 하였다. GaAs기판에 의하여 열분해가 50% 진행되는 온도가 낮아짐을 관찰하였으며 반응생성물은 모두 H<sub>2</sub>이며 HD는 검출되지 않았다. 따라서 AsH<sub>3</sub>의 열분해는 기체상에서는 진행되지 않고 표면에 흡착한 후 진행되는 것으로 결론지었다. 그들은 반응속도를 결정하는 단계는 첫번째 수소 원자의 방출이며 이후의 반응은 매우 빠른 속도로 진행된다고 유추하였으며 H<sub>2</sub>는 기판 표면에서의 수소 원자간의 재결합에 의하여 형성된다고 제안하였다. Butler등도<sup>14)</sup> TMGa에 의한 반응의 가속화를 보고하였으며 AsH<sub>3</sub>과 TMI를 혼합한 경우 TMIn단독의 열분해의 경우에 비하여 메틸기의 감소와 메탄의 증가를 관찰할 수 있어 organometallic의 분해시 생성되는 메틸기와 AsHn 내의 수소의 반응이 중요한 역할을 하는 것으로 제안하였다. Luckerath등도<sup>19)</sup> AsH<sub>3</sub>의 분해가 반응로내의 피복막에 의하여 영향을 받는

heterogeneous 분해를 한다고 보고하였다. 또한 운반 가스가 수소가거나 질소가거나 열분해에는 영향을 주지 않으며 반응생성물은 수소분자라고 보고하였다. 그러나 이들의 보고는 몇가지 점에서 위에서 언급한 여러보고와 다르다. 열분해 시작온도는 80-180°C로 매우 낮으며  $AsH_3$  열분해의 활성화에너지는 저온에서는 약 12kcal/mol이나 고온에서는 5kcal/mol 이하로 떨어진다고 보고하였다. 또한 반응생성물인 수소분자의 양이  $AsH_3$ 이 완전 분해할 때 생기는 양보다 적게 관찰되는 것에 의하여  $AsH_3$ 은 As으로 완전 분해되지 않고 분해 중간물로서 고체상의 hydrogenated arsenic이 형성될 가능성이 있다고 제안하였다. 따라서 반응속도를 결정하는 단계는 첫번째 수소원자를 방출하는 단계가 아니라고 결론지었다. Ex-situ 분석의 경우 이들도 위의 여러 보고들과 비슷하게 530°C에서 열분해가 시작하는 것으로 측정할 수 있어 실제 반응로에서 생성된 hydrogenated arsenic이 ex-situ 분석 장치로 운반되는 도중 아래와 같이 수소와 재결합 하는 것으로 유추하였다.



또한 이들은 TMGa이나 TMIIn을 혼합하여도  $AsH_3$ 의 분해에는 영향을 받지 않는다고 보고하였다. Monreil등도<sup>20)</sup> 낮은 열분해 시작온도를 보고하였다. 이들은 열분해가 147°C에서 시작되며 547°C에서 완결된다고 보고하였다. 그러나 이들은 heterogeneous 반응의 가능성을 배제하고  $AsH_3$  스스로 분해하여 수소분자를 생성한다고 유추하여 일반적인 해석과 큰 차이를 보인다. 그 동안의  $AsH_3$ 의 열분해에 대한 연구내용을 표 2에 요약하였다.

표 2.  $AsH_3$ 의 열분해

연구자	반응로 기압	기체속도 (cm/s)	반응로	열분해시작온도	분석법
Nishizawa	760torr	5.3	Hot wall	• 600°C에서 시작 750°C에서 완료	• IR absorption
Denbaars	760torr	1.25	Hot wall	• 475°C에서 시작 600°C에서 완료 • GaAs와 TMGa에 의하여 활성화 되었을 경우 450°C	• IR absorption
Larsen	760torr	5.3	Hot wall	• $T_{50} = 600^\circ C$ • 기판에 의하여 활성화 되었을 경우 ~100°C	• Time-of-flight mass spectrometry
Monteil	p	Closed ampule	Cold wall	• 147°C에서 시작 ~547°C에서 완료	• Raman spectroscopy
Luckearth	100torr	6	Cold wall	• 80~180°C	• CARS

### 2.3 Trimethylindium의 열분해

Jacko와 Price는<sup>21)</sup> 2.1에서 소개한 방법과 같은 방법으로 trimethylindium ( $TMIIn$ ,  $In(CH_3)_3$ )의 열분해를 연구하였다. TMIIn은 TMGa과는 달리 400°C 이상의 온도에서 homogeneous 반응에 의하여 메틸기를 하나씩 방출하여 최종 생성물로 In을 생성하는 것으로 유추하였다. 첫째 메틸기를 방출하는 활성화에너지는 47.2 kcal/mol, 둘째 메틸기를 방출하는 활성화에너지는 38.7 kcal/mol로서 첫째 메틸기를 방출한 후 곧이어 두번째 메틸기도 방출된다고 결론지었다. Larsen등은<sup>22)</sup> TMIIn은 수소내에서 35.9 kcal/mol의 활성화에너지를 갖는 homogeneous 반응에 의하여 분해하며 운반가스에 따라서 분해반응이 영향을 받는다고 보고하였다 즉, 수소는 분해반응에 직접참가하며 분해반응은 가스 상태에서 완결이 된다고 하였다. Buchan등은<sup>23,24)</sup> time-of-flight mass spectrometer 를 사용하여 중수소내에서 TMIIn의 열분해를 연구하였다. 그들은 반응이 반응로내의 표면적에 영향을 받지 않는다는 사실에 의하여 첫째  $In-CH_3$  기의 분해는 homogeneous반응으로 진행된다고 하였다. 중수소내에서의 분해 생성물은  $CH_3D$ ,  $CH_4$  및  $C_2H_6$ 이었으며  $VH_3D$  (혹은  $CH_3$ )와  $C_2H_6$ 의 비는 온도가 증가함에 따라 직선적으로 증가하는 것으로 관찰되었다. 그러나, He 내에서는 약간의  $CH_4$ 가 생성된 것으로 관찰되었으며 이에 의하여 He 내에서 TMIIn은 스스로 열분해된다고 유추하였다. 수소나 중수소내에서의 빠른 분해는 이들이 TMIIn을 공격하여 분해하는 것을 나타낸다고 하였다. 그러나 적은 양의 HD가 형성됨은 이 반응이 그리 중요한 것이 아니며 D나 H의 공격에 의하여 deuterated

TMIn 혹은 hydrogenated TMIn이 형성될 가능성이 있다고 제안하였다. 그동안 보고된 TMIn의 열분해 연구내용을 표 3에 요약하였다.

진행될 가능성이 있다고 제안하였다.

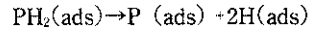
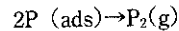
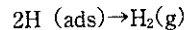
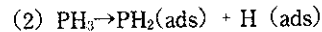


표 3. TMIn의 열분해

연구자	반응로 기압	기체속도 (cm/sec)	반응로	열분해시작온도	반응생성물	분석법
Jacko	6~33.5torr	-	Hot wall	• $T_{50} \approx 350^\circ\text{C}$	• $\text{CH}_4, \text{C}_2\text{H}_6$	• Chromatography
Larsen	760 torr	24	Hot wall	• 수소내에서 $T_{50} = 300^\circ\text{C}$ • 질소내에서 $T_{50} = 340^\circ\text{C}$	-	-
Buchan	760 torr	24	Hot wall	• 수소내에서 $T_{50} = 250^\circ\text{C}$	• 중수소내에서 $\text{CH}_3\text{D}$ and $\text{C}_2\text{H}_6$ • 수소내에서 $\text{CH}_4$	• Time-of-flight mass spectrometry
Butler	7.6torr	-	Cold wall	• 수소내에서 $310^\circ\text{C}$	• $\text{CH}_4$	• IR diode transient absorption spectroscopy

#### 2.4 Phosphine의 열분해

Larsen등은<sup>25)</sup>  $\text{PH}_3$ 은  $800^\circ\text{C}$ 이상의 온도에서는 69.2 kcal/mol의 활성화에너지를 갖는 homogeneous 반응에 의하여,  $800^\circ\text{C}$ 이하의 온도에서 4.2 kcal/mol의 활성화 에너지를 갖는 heterogeneous 반응에 의하여 분해한다고 보고하였다. Larsen등은 time-of-flight mass spectrometer에 의한 연구를 통하여 수소, 질소, 중수소 등의 운반가스의 영향은 없는 것으로 관찰된다고 보고하였으며 이들 운반가스내에서  $\text{PH}_3$ 은  $600^\circ\text{C}$ 에서 열분해를 시작한다고 보고하였다. 그러나 반응로 내에 다량의 실리카를 넣거나 반응로 벽에 Inp막을 입힐 경우 분해 시작온도는  $550^\circ\text{C}$ ,  $400^\circ\text{C}$ 로 각각 감소한다고 보고하였다. 중수소내에서 분해할 경우  $600^\circ\text{C}$ 이하의 온도에서 생성되는 결과물은  $\text{H}_2$ 이었으며 표면에 흡착한 수소원자가 재결합하므로써 생성되는 것이라 하였다. HD가 생성되지 않는 것으로부터 반응이 모두 표면에서 일어난다는 것을 유추할 수 있었다. 그들은  $\text{PH}_3$ 의 열분해과정을 아래와 같은 두 가지 경로에 의하여



위의 반응중 가장 느린 반응은 첫번째 수소원자를 방출하는 단계로서 36 kcal/mol의 활성화에너지를 갖는 것으로 관찰되었다. 한편 TMIn과의 혼합물인 경우  $\text{CH}_4$ 가 생성됨을 관찰할 수 있었고 따라서 이 경우는  $\text{PH}_3$  단독으로 분해할 때와는 상이한 반응경로를 거친다는 것을 알 수 있었다. 이와 더불어 혼합물인 경우는 각각의 독자적인 열분해의 경우에 비하여 열분해 시작온도가 낮은 것으로 관찰되어 전체적으로  $\text{PH}_3$ 은  $\text{AsH}_3$ 과 같은 경로에 따라 열분해하는 것으로 유추하였다. 이들의 결과와는 달리 Luckerath등은<sup>19)</sup> 이들이 ( $\text{TMGa} + \text{AsH}_3$ )의 경우에서 관찰한 것과 같이 TMIn과의 혼합물의 경우일 때에도 반응물 단독의 열분해의 경우와 차이점을 관찰하지 못하였다는 보고를 하였으며  $\text{PH}_3$ 이  $80\sim 180^\circ\text{C}$ 의 낮은 온도에서 분해를 시작하는 것으로 보고 하였다. 그동안 보고된  $\text{PH}_3$ 의

표 4.  $\text{PH}_3$ 의 열분해

연구자	반응로 기압	기체속도 (cm/sec)	반응로	열분해시작온도	분석법
Lasen	760torr	24	Hot wall	• 중수소내에서 $T_{50} = 510^\circ\text{C}$	• Mass spectrometer
Lasen	760torr	24	Hot wall	• 수소내에서 $T_{50} = 710\sim 780^\circ\text{C}$	• Mass spectrometer
Buchan	760torr	24	Hot wall	• $T_{50} = 520^\circ\text{C}$	• Mass spectrometer
Luskerath	100torr	6	Hot wall	• $80\sim 180^\circ\text{C}$	• CARS

열분해 연구내용을 표 4에 정리하여 나타내었다.

### 3. 표면에서의 분해경로

저온에서 결정성장이 진행되는 경우에는 기체상에서 충분히 열분해를 일으키지 못하므로 열분해의 대부분이 표면에서 진행된다. ALE 결정성장에 사용되는 성장온도는 이 영역에 해당하며 따라서 ALE 반응경로 이해를 위하여 표면 반응에 대한 연구가 진행되어 왔다.

#### 3.1 고진공에서의 분해경로

ALE의 성장포화를 만드는 자체성장제한 (self-limiting growth) 의 기능을 하는 경로에 대하여는 Nishizawa등이<sup>26,27)</sup> 처음 그 모델을 제시하였다. 이들은  $10^{-5}$  torr 이하로 유지된 고진공(UHV) 반응로에서 TMGa와 AsH<sub>3</sub>을 ALE형태로 공급하여 반응결과물을 mass spectrometer로 관찰하였다. 이들은 일정한 온도로 유지된 기판에 반응물을 공급한 후 기판을 가열시켜서 기판으로부터 탈착하는 반응물의 화학적 조성을 관찰하였다. 200°C의 기판에 TMGa를 공급한 후 기판을 서서히 가열시켰을 때 이들은 350°C에서 Ga(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, GaCH<sub>3</sub>에 해당하는 탄화물과 Ga이 탈착하는 것을 관찰할 수 있었으며 450°C에 이르러 CH<sub>3</sub> 및 CH<sub>4</sub>에 해당하는 탄화물이 탈착하는 것을 관찰할 수 있었다. 한편 350°C와 450°C의 기판에 TMGa를 공급한 후 가열하였을 경우에는 510°C에 이르러 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 등의 탄화물이 탈착하기 시작함을 관찰할 수 있었으나 기판 온도를 510°C이상으로 하여놓고 TMGa를 공급한 후 가열하였을 때에는 이와같은 탄화물이 관찰되지 않았다. 즉, 510°C에서 TMGa는 Ga 원자형태로 분해하여 공급할 때 바로 탄화물이 탈착하므로 이후의 가열시 탄화물이 관찰되지 않는 것을 유추할 수 있다. 이러한 관찰을 통하여 Nishizawa등은 표면 흡착물이 350°C이하에서는 Ga(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 혹은 Ga(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 이고 350-500°C이상에서는 GaCH<sub>3</sub>, 350°C 이상에서는 Ga 원자일 것이라고 유추하였다. 한편 성장속도는 기판온도가 500°C이하일 때 결코 1ML/cycle을 넘지 않으며 500°C이상에서는 1ML/cycle 이상이고 또한 350°C이하일 경우에는 결정성장이 일어나지 않는 것으로부터 자체성장제한 기능을 일으키는 주체는 GaCH<sub>3</sub>라고 결론지었다. 아울러 TMGa공급 후 AsH<sub>3</sub>을 공급하였을 때 CH<sub>3</sub> 및 CH<sub>4</sub>에

해당하는 질량16과 17의 물질이 증가하다가 감소하는 것이 관찰되는 것으로 부터 이들은 표면 분해반응에 대한 모델을 다음과 같이 제시하였다: TMGa은 기판에 공급된 후 GaCH<sub>3</sub>로 포화되면 더 이상의 metalalkyl은 기판에 흡착하지 못한다. 따라서 자체성장제한을 가져온다. 이때 AsH<sub>3</sub>이 공급되면 AsH<sub>3</sub>은GaCH<sub>3</sub>와 반응하여 하나의 GaAs층을 만들어낸다. 이와 같은 반응과정을 통하여 ALE에서는 한주기에 하나의 GaAs 분자층이 형성되는 것을 되풀이 하여 진행된다. 이들의 뒤를 이어 Doi<sup>28)</sup> 및 Aoyagi등은<sup>29)</sup> MOVPE, pulsed MOVPE, ALE 및 LALE의 결과를 포괄하여 그들 나름대로의 성장경로 모델을 제시하였다. 이들은 성장속도가 III족 alkyl의 기판표면에의 흡착, 분해 및 탈착에 의하여 결정되며 AsH<sub>3</sub>은 표면의 Ga원자와 매우 빠른 (infinitely fast) 속도로 반응한다는 가정하에 이들의 실험결과를 분석한 결과 ALE의 자체성장제한 기능은 표면에 흡착된 TMGa이 Ga층위에서 보다는 As층위에서 훨씬 빠른 속도로 분해하기 때문에 일어나는 것이라고 제한하였다. 즉, TMGa이 As표면층 (As원층을 최상층으로 갖는 표면) 에 공급되었을 때는 빠른 속도로 분해하나 Ga표면층에 공급되었을 때는 분해하지 않고 그대로 탈착한다고 하였다. 따라서 기판표면이 일단 한층의 Ga원자들로 포화되었을 경우에는 더 이상의 metalalkyl이 표면에서 흡착 후 분해하여 결정에 취입될 수 없기 때문에 성장제한이 일어난다고 하였다. 이상의 두가지 모델에는 자체성장제한을 가져오는 주제에 대한 의견이 서로 다르다. Nishizawa는CaCH<sub>3</sub>, Doi등은 원자 형태의 Ga이 그 기능을 한다고 제안하였다. 이 주제에 대한 연구는 ALE 반응연구의 주된 관심의 하나로 많은 연구보고가 뒤를 이었다. Ishii등은<sup>30)</sup> 표면의 반응물을 XPS를 통하여 관찰하여 이들이 Ga원자라고 보고 하였다. 이들은 MBE 반응로내에서 InAs를 성장하고 이들을 대기중에 누출하지 않고 다른 UHV 반응로에 옮긴 다음 TMGa를 성장된 GaAs와 InAs위에 공급한 다음 XPS 분석로에서 표면의 반응물의 형태를 추적하였다. 이들은 표면의 탄소의 존재여부를 탄소 peak의 유무로 판단하였으며 표면의 Ga의 양은 Ga 3p<sub>3/2</sub> peak의 As 3d peak에 대한 강도를 계산하여 측정하였다. 표면의 Ga의 양은 GaAs 및 InAs 위에서 모두 TMGa 공급량과 함께 증가하며 점차적으로 1 ML의 양에 포화하는 것으로 관찰되었다. 기판온도를 낮게하여 InAs 표면층에 TMGa를 공급한



경우 매우 적은 양의 Ga이 관찰되었으며 관찰되는 Ga양이 증가하기 시작하는 것은 기판의 온도가 300°C이고 TMGa의 공급을 5분 이상 지속하였을 때이었다. Ga의 양은 TMGa의 공급시간이 길어짐에 따라 증가하다가 1 ML의 양에서 포화되는 것으로 관찰되었다. 한편, 표면 탄소의 양은 TMGa를 공급하여도 별로 증가하지 않았으며 표면 탄소의 양은 표면 격자점수의 10% 이하인 것으로 측정되었다. 이 결과는 표면에 메틸기가 남아 있지 않다는 것을 보이는 것으로 해석되고 또한 Ga 원자양에 포화가 일어나므로 포화된 표면에 더 이상의 TMGa이나 Ga radical이 흡착하고 분해하는 것을 방해하는 것은 Ga 원자라고 결론지었다. Kodama등도<sup>31)</sup> 이와 비슷한 결론을 유추할 수 있는 결과를 얻었다고 보고하였다. 이들은 ALE의 형태로 반응물을 공급한 두 종류의 기판, 즉, AsH<sub>3</sub> 공급을 마지막으로 한 기판과 TMGa 공급을 마지막으로 한 기판 두 가지를 준비하여 XPS 분석을 하였다. 그러나 이 두가지 시편의 XPS spectra는 Ga LMM Auger peak의 강도를 제외하고는 거의 차이점을 나타내지 않았다. 이러한 관측은 공급된 TMGa이 탄소를 함유하지 않은 형태로 분해한다는 것을 나타내며 따라서 이들은 기판 표면에 흡착한 Ga(CH<sub>3</sub>)<sub>n</sub>은 Ga원자로 열분해 한다고 결론지었다. Maa와 Dapkus는<sup>32)</sup> UHV chamber에서 TMGa의 분해과정을 XPS와 RHEED를 사용하여 추적하였다. 먼저 n<sup>+</sup> GaAs 기판에 As를 공급하여 (2x4) As stabilized 표면을 만들고 이 기판을 여러온도로 가열한 후 TMGa를 공급하였다. Ga 2p<sub>3/2</sub> peak의 강도를 As 3d의 강도에 대하여 normalized시킨 값을 이용하여 흡착된 Ga의 양을 측정하였고 RHEED를 사용하여 표면 구조를 관찰하였다. XPS는 370-530°C의 영역에서 Ga원자가 단원자층 두께에 성장포화를 일으키는 것을 보였다. 320°C에서는 TMGa를 공급하여도 Ga peak의 강도에 변화가 관찰되지 않았으며 RHEED pattern도 2x4 As stabilized pattern에 변화를 일으키지 않아 TMGa과 표면과의 반응이 매우 느린 속도로 진행되는 것을 알 수 있었다. 한편 RHEED pattern은 370-440°C의 영역에서는 TMGa의 공급량이 증가함에 따라 2x4 As stabilized pattern에서 흐릿한 1x1의 형태로 바뀌며 440-530°C의 영역에서는 4xX (X=1 혹은 2)의 형태로 변화하는 것으로 관찰되었다. 또한 위의 모든 온도 영역에서 탄소를 나타내는 XPS peak이 관찰되지 않아 TMGa은 표면에서 분해한 형

태로 흡착되어 있다는 것을 유추할 수 있었다. 그러나 상온에서 TMGa를 공급하는 경우에는 탄소가 약 0.2 ML 흡착되어 있는 것을 XPS가 보여준다. 따라서 이들은 ALE의 자체성장포화는 TMGa의 As과 Ga위에서의 분해속도의 차이 (differential chemisorption and decomposition)에 의하여 일어나며 표면 흡착물의 대부분은 Ga원자라고 결론지었다. Yu등은<sup>33)</sup> XPS, Ultra-violet photoelectron spectroscopy (UPS) 및 LEED등을 사용하여 TMGa의 분해과정을 추적하였다. Ga의 양은 Ga 2p peak의 강도를 As 2p의 강도에 normalized한 값으로 측정하였으나 탄소의 양은 C 1s peak의 강도를 Ga 3d의 강도와 비교하여 유추하였다. 42°C에서는 TMGa 1 L을 공급한 후 Ga양이 최대치를 보임을 관찰할 수 있었다. 그러나 400°C에서는 표면포화를 일으키기 위하여 200L의 TMGa이 필요하였으며 Ga XPS peak의 강도가 매우 강한 것으로 관찰되었다. 500°C에서는 훨씬 적은 양인 20L을 공급하여도 포화가 일어나기 시작하는 것을 관찰하였다. Ga peak의 강도를 기판온도의 함수로 표현하면 300°C까지에서는 거의 변화가 없다가 300°C이상에서 급격히 증가하여 500°C에서 포화됨을 알 수 있었다. 즉, 이 결과는 300°C까지는 열분해가 일어나지 않고 300°C이상의 온도에서 열분해가 일어나기 시작하여 온도의 상승과 함께 더욱 많은 양의 열분해에 의하여 더욱 많은 양의 Ga species가 흡착되며 500°C에서 표면의 격자점 모두가 흡착 포화됨을 보이는 것으로 해석된다. 한편 다른 XPS를 통한 보고와는 달리 이들은 이상의 실험을 수행한 모든 기판 온도에서 항상 탄소가 표면에 흡착되어 있으며 탄소의 양은 기판온도가 증가함에 따라 감소함을 관찰할 수 있었다고 보고하였다. 기판 온도 80°C에서 취한 UPS 스펙트럼으로 부터 TMGa과 기판 표면과의 사이에 화학결합을 일으킨 것을 알 수 있으며 적어도 2 종류의 형태로 CH<sub>3</sub>기가 흡착되어 있다는 것을 유추할 수 있었다. 이들은 300°C이하에서는 TMGa이 As rich (2x8) GaAs (100)표면에 일부 분해하여 흡착하여 있으며 이 때 많은 양의 메틸기가 함께 흡착하여 있으나 이 때 포화상태에서의 흡착양은 결합형태와 흡착 분자의 크기가 격자점의 크기보다 크기 때문에 생기는 steric hindrance 효과에 의하여 0.1ML정도라고 제안하였다. 300-450°C에서는 TMGa이 메틸기를 방출하며 분해하여 새로이 드러나는 격자점에 더 많은 양의 TMGa이 흡착하여 Ga peak의 강도가 증가하는 것으로

해석되며 이때의 반응속도는 탄화수소(hydrocarbon)의 표면 탈착을 통한 메틸기의 제거에 의하여 TMGa이 흡착할 새로운 As이 형성되는 속도에 의하여 결정되는 것으로 유추할 수 있다. 500°C 이상의 온도에서는 UPS difference 스펙트럼은 CH<sub>3</sub> peak의 강도가 감소하며 탄소의 양에는 변화가 없음을 보인다. 따라서 500°C 이상의 온도에서는 표면은 Ga원자로 덮여있고 GaCH<sub>3</sub>는 없는 것으로 유추된다고 하였다. 포화된 표면을 500°C에서 30초동안 가열하였을 때 여분의 메틸기가 탈착하는 것을 관찰할 수 있었다. 이상과 같은 관찰을 통하여 이들은 통상적인 ALE의 온도인 440-500°C에서의 성장포화는 TMGa이 Ga원자로 포화된 표면에 흡착하지 않기 때문이라고 결론지었다.

이상과 같이 표면 흡착물이 Ga원자라는 보고와는 달리 Nishizawa의 결과에 동조하는 보고도 있다. Lee등은<sup>34)</sup> Si 기판위에서의 TMGa의 분해과정을 연구하였다. 이들은 TMGa을 100 K의 Si 기판위에 공급한 후 기판을 가열하면서 Temperature programmed desorption(TPD) 방법을 통하여 탈착물을 관찰하였으며 표면 흡착물을 XPS 와 EELS를 통하여 관찰하였다. 이들은 관찰을 통하여 TMGa이 다음의 과정을 통하여 분해한다고 유추하였다. 저온에서는 TMGa형태 그대로 기판에 흡착한 후 기판을 가열함에 따라 TMGa의 메틸기 하나가 다른 메틸기의 수소와 반응하여 메탄을 방출하고 CH<sub>2</sub>를 Ga과 결합한 형태로 남겨놓는다. 더 높은 온도로 가열하면 CH<sub>2</sub>의 수소가 남아있는 메틸기와 반응하여 메탄을 방출하며 이와 동시에 Ga원자와 CH기로 분해한다. CH기는 477°C 이상에서 수소와 탄소를 분해하여 표면에 흡착되어 있게 된다. 수소는 477-577°C에서 탈착하나 탄소는 성장결정내에 함유된다. 따라서 탄소의 결정내의 함유는 TMGa을 사용하였을 경우에는 피할 수 없는 것이라고 한다. 이들은 Ga원자가 377-477°C의 온도에서 형성되기 시작하나 이 때는 CH기와 결합을 유지하고 있고 477-627°C의 온도영역에서 비로서 독립된 원자형태로 형성되기 시작한다고 하였다. 이들의 실험은 GaAs 기판이 아닌 Si기판위에서 행하여졌으며 또한 Nishizawa의 경우 350-500°C에서 흡착물은 GaCH<sub>3</sub>라고 한 것에 비하여 이들은 GaCH이라고 하였으나 이들의 결과는 여러 온도영역에서의 표면 흡착물의 종류에 대하여 Nishizawa와 유사한 결과를 보인다. Foster등도<sup>35)</sup> Si 기판에서의 TMGa의 분해과정을 추적하였다.

이들은 기판온도에 따른 표면 흡착물의 종류를 High-resolution electron energy loss (HEELS)를 통하여 관찰하였다. 상온에서의 HEELS 스펙트럼은 TMGa내 메틸기의 대부분은 Ga원자와 결합을 하고 있으나 몇몇의 CH<sub>3</sub>기가 Si과 결합을 하여 free TMGa에서 약간 분해된 형태를 가지고 있다는 것을 보인다. 이들은 TPD 결과에 의하여 TMGa은 150-200°C, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, CH<sub>4</sub> 및 메틸기는 150-550°C, GaCH<sub>3</sub>는 200-450°C, H<sub>2</sub>는 500°C, Ga원자는 650°C에서 형성됨을 관찰하였다. Lee등의 결과와는 다르게 이들은 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>가 형성됨을 관찰하여 C-C 결합을 만드는 표면 반응이 진행된다고 하였다. 550°C에서의 열분해에 의하여 탄소화합물과 Ga원자가 형성됨을 관찰하였고 Ga원자는 850°C까지 가열하여도 표면에 흡착된 상태로 남아있다는 것을 관찰하였다.

한편 ALE 에서의 자체성장제한 기능이 표면에 형성된 Ga 원자가 TMGa의 흡착 분해를 방해하기 때문이라는 의견에 반하여 Ga원자에 TMGa이 흡착하고 분해한다는 실험결과도 보고되었다. Watanabe등은<sup>36)</sup> MBE반응로에서 As 및 Ga source를 사용하여 일반적인 MBE 방법으로 As stabilized 기판과 Ga원자 1 ML로 포화되어있는 기판을 만들어 놓고 이들 기판에 TMGa과 cracked AsH<sub>3</sub>을 ALE형태로 공급하여 성장속도와 RHEED specularbeam 강도의 변화를 관측하여 ALE의 진행과정을 추적하였다. 성장속도는 As stabilized 기판위에서 1ML/cycle, Ga 원자를 미리 흡착하여 놓은 기판위에서는 2ML/cycle인 것으로 관찰되어 Ga원자위에 TMGa이 흡착하여 분해하며 2ML/cycle 이상의 성장속도를 갖지 못하는 것은 원자형태로까지는 분해하지 못하는 TMGa이 분해하여 생긴 Ga species층이 더 이상의 TMGa의 흡착분해를 방해하기 때문이라고 보고 하였다. 한편 기판에 흡착된 TMGa의 양은 RHEED의 specular beam의 강도의 변화를 통하여 측정하였다.

TMGa을 17초동안 공급한 경우 specular beam의 강도는 시간과 함께 증가하다가 TMGa의 공급을 중단하자 일정한 강도의 값을 유지하였다. TMGa을 30초동안 공급한 경우에는 17초의 경우와 같은 형태의 강도변화를 하였으나 일정량이상을 공급하였을 때 일정한 강도에서 포화를 일으켰다. 포화강도는 17초의 경우에 비하여 약간 높은 값에 해당하며 TMGa의 공급이 지속되어도 이 강도를 유지하다가 공급을 중단하자 강도는 감소하여 일정한 값을 유지하였다. 이러한 강

도의 변화는 TMGa의 흡착 및 탈착과 관련이 있는 것으로 해석되었다. 즉, 30초 동안 공급한 경우 강도가 TMGa를 일정량 이상 공급한 경우 일정한 값을 유지하는 것은 TMGa가 1 ML 이상 흡착한 것을 나타내며 공급이 중단되면 여분의 TMGa는 탈착하고 1 ML의 TMGa만이 남게되어 강도가 감소하고 일정한 값을 유지하는 것으로 유추되었다. 이와 같은 관찰에 의하여 이들은 TMGa가 Ga 원자로 분해하지 않는다고 결론지었다. Chiu 등은<sup>37)</sup> Chemical Beam Epitaxy (CBE) 반응로에서 RHEED specular beam의 강도변화와 표면 재배치(reconstruction)를 통하여 ALE의 반응 경로를 추적하였다. 이들은 통상적인 CBE의 경우 12 ML의 GaAs층을 형성하는 550°C에서의 15초동안의 성장시간동안 ALE의 경우 단 하나의 Ga 원자층만이 성장하는 것을 RHEED 강도 변화를 통하여 관찰하였다. RHEED의 강도는 표면이 Ga species의 1 ML로 포화된 후에는 변화하지 않는 것으로 관찰되어 이 흡착물이 더 이상의 흡착을 방해하여 성장제어기능을 하는 것으로 유추되었다. TMGa (2x4) As stabilized 표면에 4초동안 공급하는 동안 (1x1) 형태가 형성되는 것이 관찰되었다. 공급을 중단하고 1초후에는 RHEED pattern이 (4x8) 형태로 재빨리 변화하는 것을 관찰할 수 있었고 8초 후에는 (4x8) 형태가 (4x6) 형태로 변화하여 표면이 2차원적 배열을 하는 Ga 원자들로 덮이는 것을 관찰할 수 있었다. 이와 같은 RHEED pattern의 변화는 다음과 같은 표면 재배치를 나타내는 것으로 유추된다. 초기의 (1x1) 형태는 TMGa이나 분해된 TMGa가 불규칙한 형태로 흡착하는 것을 나타내며 (4x8) 형태는 격자가 일부 분해된 분자와 화학결합한 것을 나타낸다. 이 분자들이 더 이상의 TMGa가 흡착하는 것을 방해하며 차후 분해하여 Ga 단원자층을 형성하여 Ga stabilized (4x6) pattern을 나타낸다. 그러나 위와는 다른 형태로 TMGa를 공급할 때, 즉, TMGa를 펄스 형태로 3번 공급하며 펄스와 펄스 사이에 2분간격을 두면 3 GaAs ML에 해당하는 RHEED 강도변화가 관찰된다. 즉, 2분동안에 TMGa는 완전히 분해하며 생성된 Ga 원자층위에 TMGa가 흡착분해할 수 있음을 유추할 수 있다. 이러한 관찰로부터 이들은 ALE는 TMGa 탈착시간이 흡착된 TMGa의 상당량이 완전히 분해하는 시간에 비하여 충분히 짧을 때에만 진행된다고 결론지었다.

### 3.2 상압 반응로에서의 경로연구

이상에서 살펴본 분석법은 모두 고진공 (UHV) 분석로내의 반응물의 열분해를 추적하는 방법으로 분석시의 환경은 MOVPE나 대부분의 ALE결정성장이 진행되는 반응로에서의 실제의 환경과 다르다는 결점을 갖는다. 최근에 Aspnes 등은<sup>38,40)</sup> UHV가 아닌 환경에서 반응물의 분해과정을 in-situ로 추적할 수 있는 RDS를 발전시켜 ALE의 표면 반응을 추적하였다. RDS는 분석하고자 하는 표면에 수직방향으로 빛을 조사하여 표면 원자들의 배열이 갖는 대칭성을 비교하여 분석 감지도를 높이는 방법으로 표면층의 두 광축(optic axis)에 수직인 방향과 수평한 방향에서의 반사도(reflectance)의 차이를 modulation 방법을 사용하여 측정하는 방법이다. RDS에서는 등방성을 갖거나 무질서하게 배열되어 있는 경우에는 두 방향에서의 반사도의 차이를 나타내지 않기 때문에 대칭성이 적은 배열의 경우를 민감하게 감지한다. 아울러 RDS는 빛을 사용하는 방법이므로 MOVPE와 같은 압력이 높은 경우에도 사용할 수 있는 방법이다. Aspnes 등은 As으로 안정화된 (001) GaAs 기판에 TMGa를 공급하여 시간, TMGa의 양 및 온도에 따른 표면 흡착물의 양을 추적하였다. 기판 온도가 370°C일 경우 RD signal은 시간의 진행에 따라 초기과도기, 직선적 변화기 및 지수함수적 감쇠기의 세부분으로 구별되는 변화를 한다. 초기과도기는 표면의 재배치를 나타내는 것으로 유추되었으며 직선 변화기의 기울기는 TMGa의 양이 증가함에 따라 증가하였다. 그러나 각 경우에서의 기울기를 TMGa양의 역수의 함수로 나타내면 이들은 하나의 직선상에 놓이게 되어 TMGa의 표면 흡착은 Langmuir 흡착 거동(Langmuir isotherm behavior)을 나타냄을 알 수 있다. 이러한 거동은 반응물이 표면에 화학흡착을 함과 동시에 기체상에도 같은 종류의 반응물이 존재하여 이들 사이에 표면 흡착도를 1 ML나 그 이하로 유지하는 역동적 평형(dynamic equilibrium) 상태가 지속되고 있다는 것을 나타내는 것으로 이해된다. 지수함수적 감쇠기를 지난 후 RD signal은 TMGa의 공급량과 관계없이 일정한 값에서 포화된다. 따라서 TMGa는 표면의 일정한 장소에서 분해하는 반응(surface-site specific reaction)을 하며 이러한 장소가 제공되지 않으면 더 이상의 반응이 진행되지 않는다는 것을 나타낸다고 해석하였다. 이러한 RD signal의 시간에 따른 변화를 통하여 표면 반응이 다음의

과정으로 진행한다고 해석하였다. 370°C에서는 TMGa는 분해되지 않는 형태로 표면에 공급된다. 한편 As으로 안정화된 모든 격자점은 TMGa이 흡착할 수 있는 화학적으로 반응성이 있는 장소이다. 이 반응 장소들은 TMGa이 흡착하면 반응성을 잃게 된다. 한편 TMGa은 6-7Å의 지름을 갖는 큰 분자이기 때문에 화학흡착한 TMGa은 주위의 4개의 반응성있는 격자점에 TMGa이 흡착하는 것을 방해한다(steric hindrance). 흡착한 TMGa이 분해함에 따라 흡착이 방해받았던 주위의 격자점들은 이제 TMGa이 흡착할 수 있는 공간을 갖게 된다. 그러나 이들의 한 격자점에 TMGa이 흡착하면 주위의 격자점에서의 흡착이 다시 방해받게 되고 이러한 과정이 되풀이된다. 따라서 격자점의 대부분에 분해된 Ga species가 흡착하여 반응성있는 격자점이 steric hindrance 효과의 영향을 받지 않을 정도로 충분히 떨어져 있게 될 때까지의 평균 분해속도는 반응성이 있는 격자점의 밀도가 TMGa을 평면에 배열하였을 때 가질 수 있는 최대밀도(packing density)와 같은 것처럼 결정되어 일정한 속도를 갖게 된다. Steric hindrance 효과가 없어지도록 대부분의 격자점이 흡착된 후의 분해속도는 여분의 반응성있는 격자점의 수에 따라서 결정되므로 지수함수 형태의 변화를 한다. 이러한 데이터로부터 이들은 ALE의 반응속도는 활성화 에너지-26 kcal/mol을 갖는 가역적 화학흡착(reversible excluded volume chemisorption)과 39 kcal/mol의 활성화 에너지를 갖는 흡착 후의 비가역적 분해에 의하여 결정된다고 하였다. 또한 이들은 370°C에서는 분해된 표면 흡착물은 GaCH<sub>3</sub>이고 이때 Ga 원자가 격자점에 놓여있는 형태를 한다고 제안하였다. 이와 더불어 이들이 제시한 반응모델을 통하여 ALE나 MOCVD의 성장속도 및 활성화 에너지에 대한 값을 650°C의 온도영역에까지 정확히 산출할 수 있다고 하였으며 따라서 MOCVD에서 기체상태에서의 분해과정은 결정성장에 중요한 역할을 하지 않고 이들이 산출한 표면 활성화 에너지에 의한 표면 반응에 의하여 결정성장이 진행된다고 결론지었다. Weon 등은<sup>41,43</sup> InAs 및 InP ALE 성장거동을 통하여 steric hindrance 효과가 성장속도에 큰 영향을 준다고 보고하였다. 이들은 ALE의 성장속도가 III-족 반응물을 공급하여 주는 시간에 의하여 크게 변화한다는 것을 관찰하였다. 즉, III-족 반응물 공급기간에 공급하는 반응물의 양이 일정할 때 많은 양을 짧은 시간동안 공급하는 경우는

적은 양을 오랜기간을 걸쳐 공급하는 경우에 비하여 성장속도가 작은 것으로 관찰되었다. 이러한 차이는 표면에 흡착한 큰 분자가 나타내는 steric hindrance 때문에 표면의 격자점 모두가 공급되는 반응물과 화학결합을 할수 없고 흡착된 반응물이 작은 크기의 반응물(lower radicals 혹은 원자형태)로 분해하는 데에는 시간이 필요하므로 많은 양을 공급하여도 흡착되는 양에는 한계가 있고 많은 양을 흡착시키려면 흡착물의 분해로 생긴 새로운 흡착점에 새로운 반응물을 공급할 수 있게끔 공급기간을 충분히 길게 유지해야 하기 때문이라고 하였다.

#### 4. MOVPE 반응경로 모델

2장에서 검토한 것을 종합하여 보면 몇가지의 사항들에 대하여는 그런대로 다수의 연구자들의 의견의 일치를 보인다고 할 수 있다. 즉, TMGa은 기체상에서 homogeneous 반응에 의하여 분해하며 이 때 수소는 분해에 직접가담하여 TMGa의 CH<sub>3</sub>기와 반응하여 CH<sub>4</sub>를 생성한다. 열분해 반응은 Ga 원자를 생성하는 단계까지 진행되는 것 같으나 GaCH<sub>3</sub>를 생성하는 단계 이상 진행되지 않을 가능성도 배제할 수는 없는 것 같다. TMGa은 400°C 정도의 온도에서 열분해를 시작하므로 MOVPE에서 사용하는 일반적인 결정성장온도인 600°C의 온도에서는 Ga 혹은 GaCH<sub>3</sub>이 기판에 공급된다. 한편 AsH<sub>3</sub>은 homogeneous 및 heterogeneous 반응에 의하여 열분해하며 운반가스는 열분해에 화학적으로 영향을 주지 않고 기판표면등의 존재에 의하여 분해가 가속화 된다. 따라서 MOVPE 결정성장온은 기판표면에 공급된 Ga 혹은 GaCH<sub>3</sub>와 As 혹은 AsH<sub>3</sub> 및 표면의 H 사이의 반응에 의하여 H<sub>2</sub>(GaCH<sub>3</sub>가 공급될 경우에는 CH<sub>4</sub>도 함께)를 반응 생성물로 방출하는 반응에 의하여 진행된다고 유추할 수 있다.

#### 5. ALE 반응경로 모델

##### 5.1 성장포화의 경로

2장에서 검토한 바와 같이 TMGa은 기체상에서 400°C 주위에서 열분해를 시작하므로 ALE 결정성장을 하는 일반적인 온도인 450°C 주위에서 기판에 도달하는 Ga species는 TMGa 혹은 완전분해를 하지 않는 Ga radical이 대부분을 차지하는 것으로 유추된다. 논리전개의

편의상 이들을 TMGa이라고 하자. 한편 TMGa은 기판의 격자점의 크기보다 무척 큰 분자이므로 하나의 TMGa이 기판 표면의 As 원자와 결합을 하면 Aspnes,<sup>39,40</sup> Weon<sup>41,43</sup> 및 Yu등의<sup>33</sup> 결과에서 보는 것같이 steric hindrance 효과에 의하여 바로 옆의 As 원자들에 TMGa이 흡착하는 것을 방해하게 된다. 따라서 기판 표면의 격자점보다 많은 양의 TMGa분자를 공급하여도 모든 격자점이 TMGa과 결합하지 못하게 된다. 일단 기판표면이 TMGa으로 덮이게 되면 TMGa위에는 TMGa이 흡착하지 못하게 된다. As원자와 결합한 TMGa은 시간의 경과에 따라 작은 크기의 lower radical Ga 혹은 Ga 원자로 분해하여 TMGa을 흡착시킬 반응성은 가지고 있으나 steric hindrance 에 의하여 흡착을 방해받은 As들을 새롭게 제공한다. 이때 TMGa의 공급이 계속되면 TMGa이 새로운 As원자에 흡착분해하고 이 과정을 통하여 더욱 많은 양의 격자점이 Ga species와 결합을 하게 된다. 따라서 As 격자점 모두를 포화시키기 위하여는 모든 As 격자점에서 TMGa이 흡착하고 분해하는 시간 동안 TMGa의 공급을 지속시켜야 한다. 만약 TMGa의 공급이 충분히 오랜시간 지속되지 않는다면 아무리 많은 양의 TMGa을 공급한다 하여도 격자점 모두가 Ga species와 결합을 하지 못하고 성장속도는 1 ML/cycle 이하로 된다. 이와 같은 TMGa공급시간에 따른 성장속도의 영향은 그림1의 결과에 잘 나타나 있으며 이 결과는 주기당 같은 양의 TMGa을 공급하여도 2초 혹은 5초동안만 TMGa을 공급한 경우에는 성장속도가 1 MLcycle 이하에서 포화되며 1 ML/cycle의 성장속도를 얻기 위하여는 TMGa을 10초 이상 공급하여야 한다는 것을 보인다. 이러한 현상은 그림2에서 보인 바와 같이 TMIn을 사용하여 InAs를 성장하는 경우에도 나타나며 많은 metalalkyl의 경우에 공통으로 나타나는 현상일 것으로 예상된다.

한편 3장에서 검토한 바와 같이 ALE 성장시 자체 성장제한을 하는 주체에 대하여는 이 것이 Ga 원자라는 의견과 GaCH<sub>3</sub> 혹은 GaCH와 같은 Ga radical이라는 두가지 의견으로 대별되어 있어 쉽게 결론을 내리기는 어려운 상황이다. Ishii,<sup>30)</sup> Kodama<sup>31)</sup> 및 Maa등의<sup>32)</sup> XPS를 통한 연구결과를 인용하면 TMGa이 Ga로 완전분해하는 것으로 보인다. 그러나 Nishizawa의<sup>26,27)</sup> 결과는 자체성장제한이 일어나는 350-500°C에서는 Ga radical이 기판표면에 존재하는 것을 시사하며 Wata-

nabe의<sup>36)</sup> 결과는 Ga radical이 Ga원자층에 흡착하여 분해하는 것으로 보이고 Chiu의<sup>37)</sup> 결과도 TMGa이 Ga원자층위에 흡착하여 분해하는 것을 시사한다. 이들의 결과는 서로 상이한 것으로 여겨지나 다음과 같이 종합하여 정리 될 수도 있다고 생각한다. 즉, TMGa은 As에 흡착한 후 Ga원자로 완전분해한다. 한편 TMGa은 As격자점 뿐아니라 Ga위에도 흡착한 후 분해할 확률을 가지고 있어 Ga층 위에도 흡착한다. 그러나 TMGa이 Ga 위에서 분해하는 속도는 As 위에서 분해하는 속도에 비하여 낮고 따라서 많은 양의 TMGa은 분해하지 않고 탈착한다. 단, TMGa의 공급이 오랜시간 지속되면 이들은 분해하여 한층이상의 Ga 원자층을 형성한다. 따라서 다음 단계에 AsH<sub>3</sub>을 공급하면 한 층 이상의 GaAs를 형성한다. 실제 여러 XPS 데이터가<sup>30-32)</sup> 강도포화가 나타나는 것을 보이나 Maa등이<sup>32)</sup> 지적한 바와 같이 XPS강도의 포화는 Ga층이 하나만 형성되어 있다는 것을 나타내지는 못한다. XPS는 표면에만 민감하기 때문에 Ga ball들이 형성되어 있어도 이를 감지하지 못하기 때문이다. 이와 같이 TMGa이 Ga원자층에 흡착할 수 있으나 분해속도가 As원자위에서 분해하는 속도가 늦기 때문에 성장포화가 생긴다는 견해는 Dio 및 Aoyagi등이<sup>28,29)</sup> 레이저 조사의 역할을 설명하기 위하여 제시한 것과 맥락을 같이한다. (단 열ALE의 경우 As위에서와 Ga위에서의 TMGa의 분해속도는 서로 같다는 이들의 견해는 무리가 있는 것으로 생각한다). Weon등은<sup>41-43)</sup> 그림 1과 2에서 보는 바와 같이 GaAs, InAs의 열ALE시

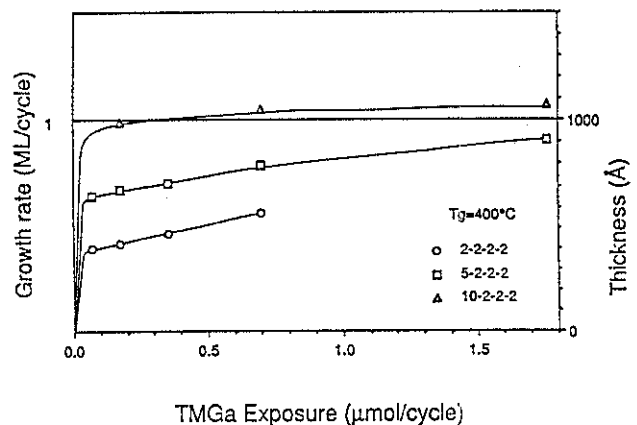


그림 1. 3가지 TMGa 공급모드에 대한 TMGa 공급량에 따른 ALE GaAs의 성장속도.

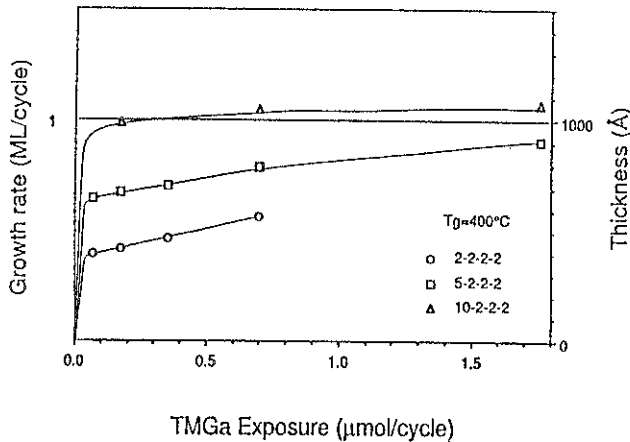


그림 2. 4가지 TMIn공급모드에 대한 340°C에서의 TMIn공급량에 따른 ALE InAs의 결정성장 속도.

성장포화가 완전하지 못하고 metalalkyl의 양이 증가하거나 공급시간이 길어짐에 따라 성장속도가 조금씩 증가하는 원인이 metalalkyl이 원자형태의 Ga이나 In 위에서 흡착분해하기 때문이라고 제안하였다. 아울러 이 들은 상압ALE의 경우에는 기체상에서 얼마간의 III족 원자들이 생성되기 때문에 이들이 표면의 III족 원자위에 흡착하여 성장포화를 약하게 만들며 따라서 상압 열ALE의 성장포화거동은 성장온도에 매우 민감하여 온도가 상승함에 따라 많은 양의 원자가 기체상에서 생성되어 포화가 약해지는 것이라고 제안하였다. 이러한 실험결과는 TMGa이나 TMIn은 이상적 ALE를 이루기 위하여 필요한 조건, 즉, 같은 종류의 반응물 들은 서로 결합하지 않고 다른 종류의 반응물 사이에서만 결합이 일어난다는 조건을 충분히 만족시키지 못하는 것으로 생각되며 이상적 ALE의 성장포화를 얻기 위하여는 다른 종류의 반응물 혹은 새로운 반응 조건을 이용하여야 한다는 것을 시사한다. 이러한 관점에서 Ozeki등이<sup>44)</sup> 사용한 pulsed jet 방식은 매우 유용한 방법으로 생각된다. 이들이 사용한 pulsed jet 방식은 TMGa이 기체상태에서 원자상태로 분해하는 것으로 막고 모든 열분해를 기판 표면위에서만 진행하게 하는 방법인 것으로 생각되며 따라서 Weon등이 지적한 기체상태에서의 원자의 생성을 방지할 수 있어 강한 성장포화를 얻을 수 있었던 것으로 생각된다.

TMGa등의 metalalkyl을 사용하였을 경우 나타나는 steric hindrance 효과로 인하여 관찰되는 결정성장속

도에 미치는 metalalkyl 공급기간의 영향과 기체상에서의 Ga원자의 생성 및 TMGa이 Ga원자층에 흡착분해하여 성장포화를 약화시키는 과정의 모델을 그림 3에 도식적으로 표시하였다.

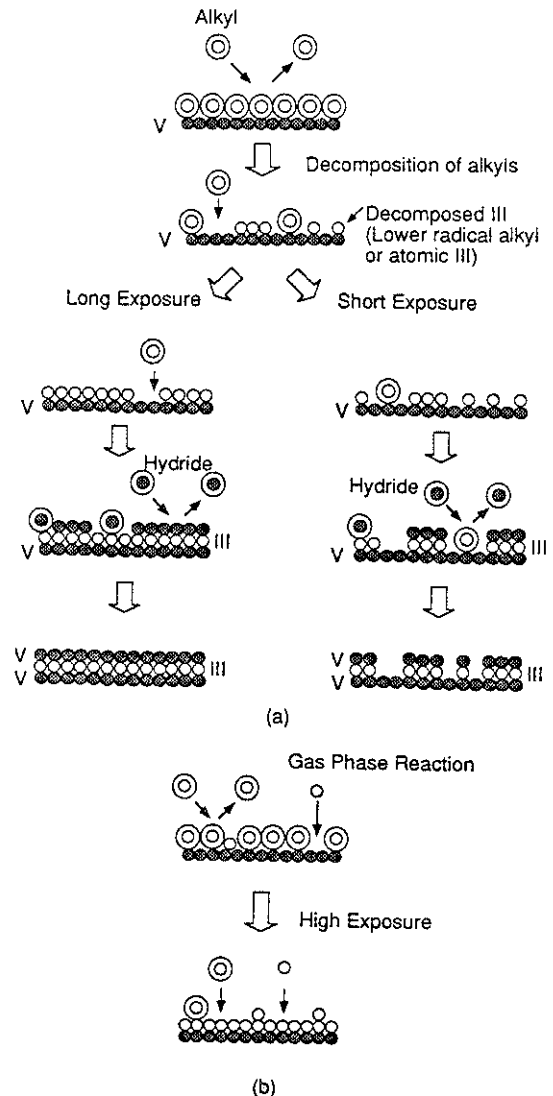


그림 3. MO-ALE 결정성장 모델 (a) Metalalkyl 흡착물에 의한 steric hindrance 효과: alkyl이 오랫동안 공급되지 못하면 격자점 모두에 흡착을 할 수 없어 성장속도는 1 ML/cycle이하가 된다. (b) 기체상에서 열분해하여 생성되는 III족 원자들과 표면의 III족 원자들에 흡착분해하는 alkyl에 의하여 성장포화가 약해진다.

## 5.2 결정내 탄소취입 경로

한편 초기에 연구된 ALE성장층에는 다량의 탄소가 함유되는 것으로 보고되었다. 이러한 탄소의 함유를 줄이는 것은 ALE를 유용한 결정성장법으로 사용되도록 발전시키는 데에 매우 중요한 사항이다. 결정에 취입되는 탄소는 metalalkyls가 열분해할 때 생성되는 탄소로부터 기인한다. CBE 결정성장에서 보여주는 몇가지 거동은 ALE 결정성장시의 탄소 취입과정을 이해하는데 도움을 준다. 고진공에서 결정성장이 진행되는 CBE의 두가지 특징이 이 목적을 위하여 유용하다. CBE에서  $AsH_3$ 을 V족 반응물로 사용하는 경우 결정성장속도는 매우 느리다.<sup>45)</sup> 성장속도를 증가시키기 위하여는  $AsH_3$ 를 미리 열분해시켜서 공급하여야 한다. 이 현상은 TMGa이 As위에는 빠른 속도로 흡착하여 분해하나 Ga위에서는 매우 적은 속도로 분해한다는 분해위치 선택성(site-selectivity)에 의하여 설명할 수 있다. 한편, CBE에서는 TMGa를 반응물로 사용할 경우 매우 많은 양의 탄소가 성장결정에 취입된다. 탄소의 양을 줄이기 위하여는 TMGa대신 triethylgallium(TEGa)을 사용하여야 한다. TMGa과  $AsH_3$ 을 반응물로 사용하는 경우 MOVPE와 CBE의 결정성장은 단지 성장시 사용하는 반응로 기압에만 차이가 있다. 그러나 MOVPE에서는 성장속도가 매우 빠르며 탄소의 취입도 매우 적어 n형 전도도를 보인다.<sup>1-4)</sup> 고진공에서 결정성장을 하는 CBE에서는  $AsH_3$ 이 molecular beam의 형태로 기판에 던져지어(impinge) 기체상에서의 열분해의 기회를 갖지 못하고  $AsH_3$  그대로의 형태로 기판에 도달한다. 따라서 CBE의 경우  $AsH_3$ 를 미리 열분해하여 As의 형태로 기판에 공급하여야만 성장속도가 증가한다는 사실은  $AsH_3$ 이 TMGa과 빠른 속도로 반응하지 못한다는 것을 시사한다. 한편 MOVPE의 경우에는 반응물이 boundary layer를 확산하여 들어갈때 많은 양이 열분해를 일으키게 된다. 따라서 MOVPE의 경우에는 많은 양의 일부 분해한  $AsH_3$ 이 기판에 도달하는 것으로 여겨진다. 이러한 사실은 CBE에서는  $AsH_3$ 의 열분해가 반응속도를 결정하는 반응이라는 것을 시사한다. 한편  $AsH_3$ 을 As으로 분해하여 공급하여도 CBE결정에 다량의 탄소가 함유된다는 것은 As이 탄소를 제거하는 데에 효과적이지 못하다는 것을 나타낸다. 이러한 것은 MOVPE의 경우에도 As을 사용하면 다량의 탄소에

의하여 p형 전도도를 갖는 결정층이 성장된다는 사실에 의하여 재차 확인된다.<sup>46)</sup> 또한 As을 사용한 MOVPE의 경우 성장온도가 올라감에 따라 p-전도도를 갖는 free carrier의 수가 줄어든다는 사실은 온도의 상승과 함께 탄소의 탈착이 증가한다는 것을 시사한다. ALE의 경우에도 성장온도가 증가함에 따라 탄소의 함유량이 감소한다는 보고들이 있으며 As을 반응물로 사용하는 경우 다량의 탄소가 성장결정에 취입된다는 보고도 있다. 이상의 결과와 함께 MOVPE의 경우 V/III의 비가 작을 때는 p-형 전도도를 나타내던 성장결정이 V-III의 비가 증가함에 따라 n-형 전도도를 갖게 된다는 실험결과는 탄소를 효과적으로 제거하기 위하여는  $AsH_3$ 이나  $As_2H_4$ 으로부터 수소를 공급받아야 한다는 것을 시사하며 기판의 온도를 높이는 것은 탄소를 탈착시키는 데에 효과적이라는 것을 알 수 있다. 한편, Mochizuki<sup>47)</sup> 및 Ozeki등은<sup>44)</sup> CBE 결정성장온도보다 낮은 온도에서도 성장결정에 함유되는 탄소량을 매우 적게 할 수 있다고 보고 하였다. 이들은 n-형 전도도를 갖고 약  $10^{14}$  cm<sup>-3</sup>의 free carrier 농도와 80,000cm<sup>2</sup>/V sec의 mobility를 갖는 ALE층을 성장시킬 수 있었다고 보고하였다. 이러한 결과는 저압 반응로에서 pulsed jet로 반응물을 공급하는 경우에 500°C의 온도에서 일부 분해된 As radical이 형성되어 탄소를 효과적으로 제거할 수 있었던 것으로 유추된다.

## 6. 앞으로 ALE연구를 위한 제안

이상의 분석으로 부터 이상적 ALE에 접근하는 결정성장을 진행시키기 위한 방법으로 다음의 몇 가지를 제안하고자 한다. 이상적 ALE가 제시하는 성장포화를 이루기 위하여는 III족 반응물이 기체상에서 열분해하여 원자형태의 반응물을 생성하는 것을 방지하여야 한다. TMGa 및 TMIIn을 반응물로 사용하는 경우에는 이를 방지하기 위하여 상압반응로의 사용을 피하고 저압 혹은 고진공 반응로를 사용하여 할 것으로 예상된다. 저압반응로를 사용하는 경우에는 pulsed jet 방식과 같이 III족 반응물의 기체상에서의 분해를 방지하고 hydrides의 일부는 분해할 수 있는 적당한 반응물 공급방식을 찾아내어야 만족스러운 성장포화를 얻을 수 있을 것으로 예상된다. 고진공하에서 결정성장을 하는 경우에는 hydrides를 미리 일부 열분해하여 partially decomposed hydrides를 반응로내에 공급하면

탄소 불순물의 결정내 취입을 방지할 수 있을 것으로 예상하며 기체상의 열분해를 완전히 제거할 수 있는 고진공하에서는 보다 높은 온도에서 성장포화를 일으킬 수 있어 탄소의 탈착을 용이하게 하는 이점을 동시에 얻을 수 있을 것으로 예상된다.

## 7. 결 론

MOVPE 결정성장시 화학반응의 상세한 경로는 완전히 이해되지 않은 단계이나 그동안의 다방면에 걸친 연구를 통하여 성장결정의 질을 조절하는 단계까지는 발전되어 왔다. 저온에서 결정을 성장하는 ALE의 경우에는 아직 연구가 초기단계에 머물러 있으나 성장포화를 일으키는 경로 및 탄소가 취입되는 경로 등에 대한 이해에는 많은 진척이 있어 MOVPE로 성장된 결정에 버금가는 고순도의 결정을 얻을 수 있는 단계에까지 진전되어왔다. 이들 성장법의 결정성장 반응 경로를 보다 상세히 이해하기 위하여는 in-situ로 반응을 추적하는 분석법의 개발이 필요하며 보다 다양한 성장조건하에서의 실험을 수행하여야 할 것이다. ALE의 경우 보다 손쉽게 이상적 ALE를 실현하기 위하여는 일반적으로 많이 사용되어온 TMGa 및 TMI 이외의 적당한 새로운 반응물을 찾아내는 연구도<sup>(\*)</sup> 필요하며 실용적인 성장법으로의 필요성을 증명하기 위하여 ALE를 이용하여 다양한 전자소자 구조를 성장하는 시도가 필요하다. 한편 LALE는 그동안 몇몇의 보고에서 보인 바와 같이 국부선택적 결정성장을 할 수 있는 장점과 더불어 열ALE에 비하여 손쉽게 성장포화를 얻을 수 있으며 또한 탄소의 취입을 줄일 수 있는 등의 여러 장점이 증명된 바 이의 활용도를 넓히는 연구가 진척되어야 할 것으로 생각한다

그동안 4편의 연재논문을 통하여 MOVPE 및 ALE 결정성장예 대한 저자의 지식을 정리하여 소개하였다. 이러한 지식은 저자가 박사학위를 하는 과정에서 얻을 수 있었던 것으로 학위과정을 지도하여 주시고 연구환경을 만들어 주신 Univ. of Southern California의 Prof. Daniel P. Dapkus의 도움으로 가능하였다고 생각하며 감사를 드린다. 아울러 연재논문을 게재할 수 있도록 초청하여 주신 한 전건 교수님을 비롯한 표면공학회 편집위원들께 감사를 드린다

## 참고문헌

1. P.D. Dapkus, H.M. Manasvit, K.L. Hess, T. S. Low, and G.E. Stillman, J. Crystal Growth 55 (1981), p10
2. D.H. Reep and S.K. Gandhi, J. Electrochem. Soc. 130 (1983), p675
3. R.J. Field and S.K. Gandhi, J. Crystal Growth 69 (1984), p581
4. D.H. Reep and S.K. Gandhi, J. Electrochem. Soc. 131 (1984) p2697
5. M.G. Jacko and S.J.W. Price, Canadian J. of Chem. 41. (1963). p1560
6. J.Haigh and S. O'Brien, J. Crystal Growth 67 (1984), p75
7. J.P. Duchemin, M. Bonnet, F. Koelsch, and D. Huyghe, J. Electrochem. Soc. 126 (1979), p1134
8. M.R. Leys and H. Veenvliet, J. Crystal Growth 55 (1981), p145
9. J. Nishizawa and T. Kurabayashi, J. Electrochem. Soc. 130 (1983), p413
10. J. Nishizawa and T. Kurabayashi, J. Crystal Growth 93 (1988), p98
11. J. Nishizawa and T. Kurabayashi, and J. Hoshina, J. Electrochem. Soc. 134 (1987), p502
12. S.P. DenBaars, B.Y. Maa, P.D. Dapkus, A.D. Danner, and H.C. Lee, J. Crystal Growth 77 (1986), p188
13. J.E. Butler, N. Bottka, R.S. Sillmon, and D.K. Gaskill, J. Crystal Growth 77 (1986), p163
14. Y. Monteil, M.P. Berthet, R. Favre, A. Haris, and J. Bouix, J. Crystal growth 77 (1986), p172
15. M. Yoshida, H. Watanabe, and F. Uesugi, J. Electrochem. Soc. 132 (1985), p677
16. C.A. Larsen, N.I. Buchan, and G.B. Stringfellow, Appl. phys. Lett. 52 (1988), p480
17. P. Lee, T.R. Omstead, D.R. Mckenna, and K. F. Jensen, J. Crystal Growth 85 (1989), p165
18. Q. Chen and P.D. Dapkus (to be published)
19. R. Luckerath, P. Tommack, A. Hertling, H.J. Loss, K.F. Jensen, and W. Richter, J. Crystal Growth 93 (1988), p151



20. Y. Monteil, R. Favre, P. Raffin, and J. Bouix, *J. Crystal Growth* 93 (1988), p159
21. M.G. Jacko and S.J.W. Price, *Canadian J. Chem.* 42 (1964), p1198
22. C.A. Larsen and G.B. Stringfellow, *J. Crystal Growth* 75 (1986), p247
23. N.I. Buchan, C.A. Larsen, and G.B. Stringfellow, *J. Crystal Growth* 92 (1988), p591
24. N.I. Buchan, C.A. Larsen, and G.B. Stringfellow, *J. Crystal Growth* 92 (1988), p605
25. C.A. Larsen, N.I. Buchan, and G.B. Stringfellow, *J. Crystals Growth* 85 (1987), p148
26. J. Nishizawa, T. Kurabayadhi, H. Abe, and A. Nozon, *Sur. Sci.* 185 (1987), p249
27. J. Nishizawa, T. Kurabayashi, H. Abe, and N. Sakurai, *J. Electrochem. Soc.* 134 (1987), p945
28. A. Doi, S. Iwai, T. Meguro, and S. Namba, *Jpn. J. Appl. phys.* 27 (1988), p795
29. Y. Aoyagi, A. Doi, S. Iwai, and S. Namber, *J. Vac. Sci. Technol. B* 5 (1987), p1460
30. H. Ishii, H. Ohno, K. Matsuzaki, and H. Hasegawa, *J. Crystal Growth* 95 (1989), p132
31. K. Kodama, M. Ozeki, K. Mochizuki, and N. Ohtsuka, *Appl. Phys. Lett.* 54 (1989), p656
32. B.Y. Maa and P.D. Dapkus, *J. Electron. Mat.* 19 (1990), p289
33. M.L. Yu, U. Memmert, and T.F. Kuech, *Appl. Phys. Lett.* 55 (1989), p1011
34. F. Lee, A.L. Backman, R. Lin, T.R. Gow, and R.I. Masel, *Sur. Sci.* 216 (1989), p173
35. A. Foster and H. Luth, *J. Vac. Sci. Technol. B* 7 (1989), p720
36. A. Watanabe, T. Isu, M. Hata, T. Katayama, *Jpn. J. Appl. Phys.* 28 (1989), L1080
37. T.H. Chiu, *Appl. Phys. Lett.* 55 (1989), p1244
38. D.E. Aspnes, J.P. Jarbison, A.A. Studena, and L.T. Florez, *J. Vac. Sci. Technol. A* 6 (1988), p1327
39. D.E. Aspnes, E. Colas, A.A. Studena, R. Bhat, M.A. Koza, and V.G. Keramidis, *phys. Rev. Lett.* 61 (1988), p2782
40. E.E. Aspnes, *IEEE J. Quantum Electron.* 25 (1989), p1056
41. Weon G. Jeong, E.P. Menu, and P.D. Dapkus, *Appl. Phys. Lett.* 55 (1989), p244
42. Weon G. Jeong, E.P. Menu, and P.D. Dapkus, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* vol. 145 (1989), p163
43. Weon G. Jeong, E.P. Menu, and P.D. Dapkus, *SPIE proc. of First Int. Con. on Indium phosphide and Relat. Mat. for Adv. Electron. and Opt. Dev.* vol. 1144 (1989), p86
44. M. Ozeki, K. Mochizuki, N. Ohtsuka, and K. Kodama, *Appl. Phys. Lett.* 53 (1988), p1509
45. N. Putz, E. Veuhoff, H. Heinecke, M. Heyen, H. Luth, and P. Balk, *J. Vac. Sci. Technol. B* 3 (1985), p651
46. R. Bhat, *J. Electron. Mater.* 14 (1985), p433
47. K. Mochizuki, M. Ozeki, K. Kodama, and N. Ohtsuka, *J. Crystal Growth* 93 (1988), p557
48. C. Sasaoka, M. Yoshida, and A. Usui, *Jpn. J. Appl. Phys.* 27 (1988), L409