

Chloride VPE 법에 의한 메사 구조위에 InP 전류 차단막의 선택적 재성장

장영근 · 김현수 · 최훈상 · 오대곤* · 최인훈

고려대학교 재료공학과
*한국전자통신연구원 원천기술연구본부 광원소재팀
(1999년 2월 24일 접수)

Selective regrowth of InP current blocking layer by chloride vapor phase epitaxy on mesa structures

Young-Gun Jang, Hyun-Soo Kim, Hoon-Sang Choi, Dae-Kon Oh* and In-Hoon Choi

Department of Materials Science, Korea University

*Telecommunication Basic Research Lab, ETRI.

(Received February 24, 1999)

요 약 - In/PCl₃/H₂ chloride VPE법을 이용하여 높은 순도를 가지는 undoped InP 에피층을 성장하였다. InP 에피층은 630°C의 성장온도와 1.2×10⁻²의 PCl₃/H₂ 몰비에서 최적화되었으며, photoluminescence(PL) 측정을 통하여 성장된 undoped InP 에피층의 이동자 농도는 10¹⁴ cm⁻³ 이하인 것을 확인하였다. 또한, 1.55 μm buried-heterostructure laser diode(BH LD)의 구현을 위하여 반응성 이온시각(RIE: reactive ion-etched)에 의한 mesa 구조 위에 높은 비저항을 가지는 undoped InP를 선택적으로 재성장하였다. 재성장 온도는 620°C에서 640°C까지 변화시켰으며, 재성장 온도가 증가함에 따라 평탄한 표면을 가진 에피층이 성장되었다. 이것은 성장온도가 높을수록 {111}B 면에서 반응물질의 표면 확산계수가 증가함을 나타낸다.

Abstract - Undoped InP epilayers with high purity were grown by using In/PCl₃/H₂ chloride vapor phase epitaxy. It was found that the growth of InP homoepitaxial layer is optimized at the growth temperature of 630°C and at the PCl₃ molar fraction of 1.2×10⁻². The carrier concentration of InP epilayer was less than 10¹⁴ cm⁻³ from the low temperature (11K) photoluminescence measurement. Growth behavior of undoped InP current blocking layer on reactive ion-etched (RIE) mesas has been investigated for the realization of 1.55 μm buried-heterostructure laser diode (BH LD), using chloride vapor phase epitaxy. On the base of InP homoepitaxy, InP current blocking layers were grown at the growth temperatures ranging from 620°C to 640°C. Almost planar grown surfaces without edge overgrowth were achieved as the growth temperature increased. It implied that higher temperature enhanced the surface diffusion of the growth species on the {111}B planes and suppressed edge overgrowth.

1. 서 론

BH(buried heterostructure) 구조의 레이저 다이오드는 다른 구조에 비하여 발진 문턱전류(threshold current)가 낮고, 높은 온도에서의 연속 발진이 가능하며, 수명이 길고 구조가 간단하여 다른 광소자 및 전자 소자와의 집적화가 가능하다[1]. 이러한 전류 차단층을 성장시키기 위해서 현재 MOCVD(metalorganic chemical vapor deposition), LPE(liquid phase epitaxy), VPE(vapor phase

epitaxy), MBE(molecular beam epitaxy) 등의 방법이 이용되고 있다. MOCVD법은 Fe나 Cr 등의 불순물을 도핑시킴으로써 높은 비저항을 가지는 InP를 성장할 수 있으나, 평탄한 재성장 표면을 얻기 어렵다. LPE법의 경우 높은 비저항을 갖는 InP층을 재현성 있게 성장하기 어렵고 meltback 현상 등 단점을 가지고 있다. MBE 장치는 고진공 유지의 어려움과 성장률이 작기 때문에 생산성 측면에서 뒤진다[2,3]. VPE 장치는 In/PCl₃/H₂의 chloride계와 In/PH₃/HCl/H₂의 hydride계로 구분할 수 있

는데, 이중에서 chloride VPE 법은 출발 물질로 PCl_3 (6N), In(6N)와 같은 높은 순도의 물질을 사용함으로써 자연적 도핑을 최대한 줄일 수 있어서 높은 순도와 높은 비저항을 가진 박막 성장이 가능하고, 박막의 성장률이 빠르며[2], 무엇보다도 BH LD 제작에 있어 전류 차단막의 재성장 후에도 평탄한 표면을 얻을 수 있으므로 LD 소자 제작 및 OEIC(optoelectronic integrated circuit) 응용에 유리하다[3, 4].

본 연구에서는 In/ PCl_3 / H_2 계 chloride VPE 법을 이용하여 성장온도 및 PCl_3 / H_2 몰분율(이하 PCl_3 몰분율)에 따른 InP 에피층의 특성을 조사하였다. 또한, RIE법으로 에칭된 메사 구조 위에 높은 비저항을 가지는 undoped InP를 선택적으로 재성장하였으며, 재성장온도에 따른 current blocking layer의 표면형상을 조사하였다.

2. 실험방법

본 실험에 사용된 장비는 자체 제작된 chloride VPE 장치로서 그 개략도는 Fig. 1에 나타내었다. In boat는 지름 1.5 cm, 길이 2 cm의 반원 형태이고, 15 g의 In을 장입하였다. PCl_3 버블러(bubbler)는 성장실험시 항상 4°C 를 유지하였다(4°C 에서 PCl_3 의 증기압은 42.53 Torr이다). Fig. 1에서 line A를 통해 희석 수소 가스(dilution H_2)가 반응관에 유입되고, line B를 통해서서는 PCl_3 버블러를 통과한 수소가 반응관으로 유입된다. 본 실험에 사용된 소스(source)는 6 N인 In, 5 N인 PCl_3 를 사용하였고, 기판은 2 inch wafer를 $10 \times 5 \text{ mm}^2$ 로 벽개하여 사용하였다. 성장온도에 따른 에피층의 특성을 알아보기 위해 In 소스를 750°C 로 고정하고, 성장온도를 550°C 에서 650°C 까지 변화시키며 실험하였고, PCl_3 / H_2 몰비에 따른 박막의 특성 변화를 알아보기 위해 수소의 총유입량을 100 SCCM으로 고정하고 PCl_3 버블러로 유

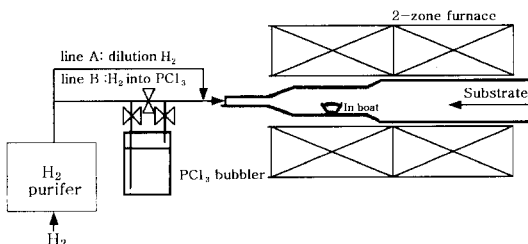


Fig. 1. Schematic diagram of the In/ PCl_3 / H_2 chloride VPE system.

입되는 수소의 양을 조절함으로써 PCl_3 / H_2 몰비를 0.2×10^{-2} 에서 1.5×10^{-2} 로 변화시키며 실험하였다. 재성장 실험에서는 MOCVD법으로 성장된 $1.55 \mu\text{m}$ InGaAs/InGaAsP SMQW(strained multi quantum well) 에피층위에 SiN_x 를 약 2000 \AA 정도 증착한 후 일반적인 photolithography 공정을 하였으며, RIE법을 이용하여 식각하였다. 형성된 메사 stripe의 폭은 약 $2 \sim 5 \mu\text{m}$ 정도이다. RIE법으로 에칭된 기판은 H_2SO_4 와 $4\text{HBr}:1\text{H}_2\text{O}_2:50\text{H}_2\text{O}$ 에서 각각 1분간 에칭후, DI(deionized water) 세척을 함으로써 RIE 에칭과정에서 발생하는 표면의 손상을 완화시킨 후 곧바로 반응관에 장입하였다. 이렇게 성장된 박막의 표면은 광학 현미경으로 관찰하였고, 박막의 두께 측정 및 재성장 형태를 확인하기 위하여 InP 기판을 벽개한 후, 부피비 3:2:25의 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6:\text{KOH}:\text{H}_2\text{O}$ [5]를 이용하여 stain etching 후 scanning electron microscope (SEM) 관찰을 하였다. 성장된 InP 박막의 결정성을 평가하기 위해 double crystal X-ray diffractometer(DCXD)를 이용해 반치폭(FWHM)을 측정하였고, 박막에 유입되는 불순물의 정도를 확인하기 위해 11 K 저온 photoluminescence(PL)를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 성장 온도에 따른 undoped InP 박막의 특성 변화

온도에 따른 InP 박막의 특성 변화를 알아보기 위해 PCl_3 몰분율을 1.2×10^{-2} 로 고정하고 성장온도를 560°C 에서 640°C 까지 변화시키며 성장시켰다. Fig. 2는 InP 에피층의 성장온도에 따른 표면 형상을 나타낸 것이다. Fig. 2(c)에서 보듯이, 630°C 에서 성장된 InP 박막에서 표면 결함이 최소가 되었다. 전체적인 시편에서 hillock(혹은 pyramid)과 같은 표면 결함을 나타내었는데, 이러한 표면 결함의 원인으로는 기판의 결정학적 방향, In/P비, 기판 표면의 불순물 오염을 들 수 있다. 본 실험에서는 박막의 표면 결함이 기판의 결정학적 방향에 기인한 것으로 생각된다. 사용한 기판의 방향은 (100) 방향이었는데, 일반적으로 이러한 기판 방향에서는 hillock이 생성된다고 알려져 있다[6, 7]. 이러한 기판의 결정학적 방향에 기인한 hillock은 기판의 방향을 (100)에서 $2 \sim 5^\circ$ 정도 기울임으로써 제거할 수 있다[6, 7]. Fig. 3은 630°C 에서 성장한 undoped InP/InGaAs/InP substrate의 단면 SEM 사진이다. InGaAs 에피층은 MOCVD를 이용하여 성장하였으며, undoped InP의 성

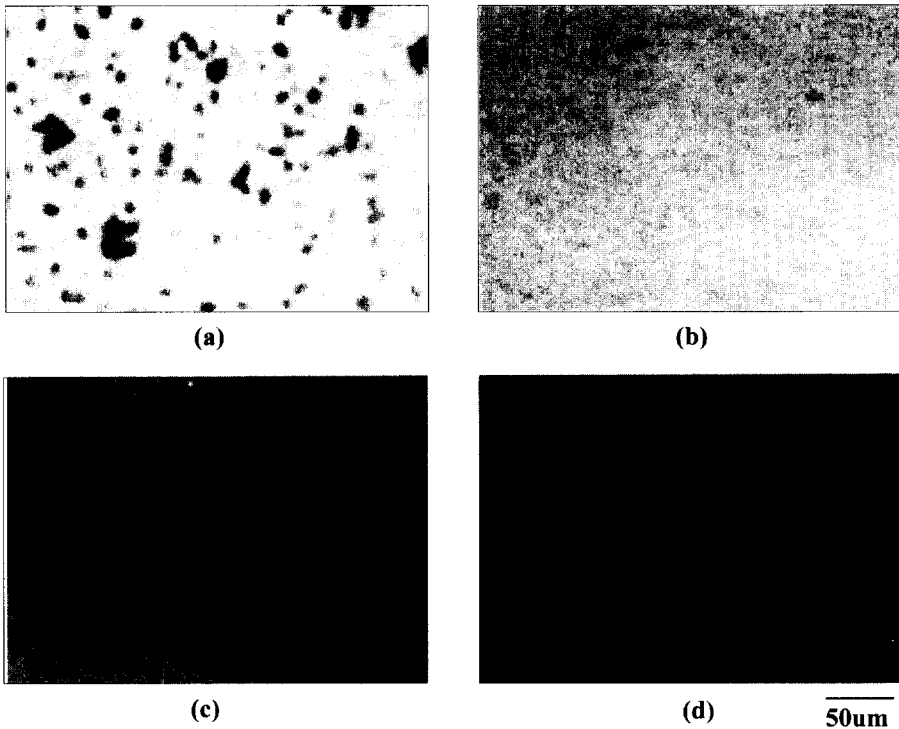


Fig. 2. Photomicrographs of the surface grown at the various temperatures of (a) 590°C, (b) 620°C, (c) 630°C and (d) 640°C.

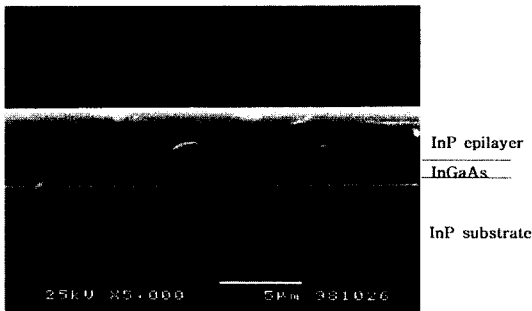


Fig. 3. SEM photograph of cleaved plane of InP epilayer at the growth temperature of 630°C and at the PCl_3 molar fraction of 1.2×10^{-2} .

장률은 약 5 $\mu\text{m}/\text{hour}$ 정도이다. 성장온도에 따른 InP 박막의 결정성을 분석하기 위해 DCXD 측정을 실시하였으며, 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 성장온도의 변화에 따른 박막의 결정성은 큰 변화를 보이지 않았으며, 성장된 에피층의 평균 반치폭(FWHM)은 23 arcsec로 기판의 반치폭이 12 arcsec인 점을 고려해 볼 때 양질의 에피층이 성장된 것을 확인할 수 있었다.

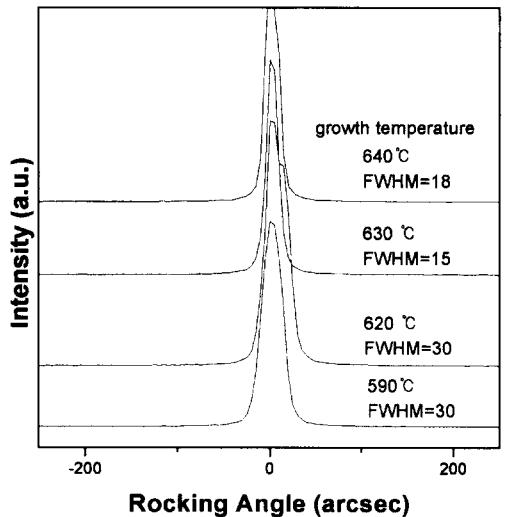


Fig. 4. Double crystal rocking curves of undoped InP epilayer at the various growth temperatures.

3.2. PCl_3 몰분율 변화에 따른 InP 박막의 특성 변화
 PCl_3 몰분율에 따른 박막의 특성 변화를 알아보기 위

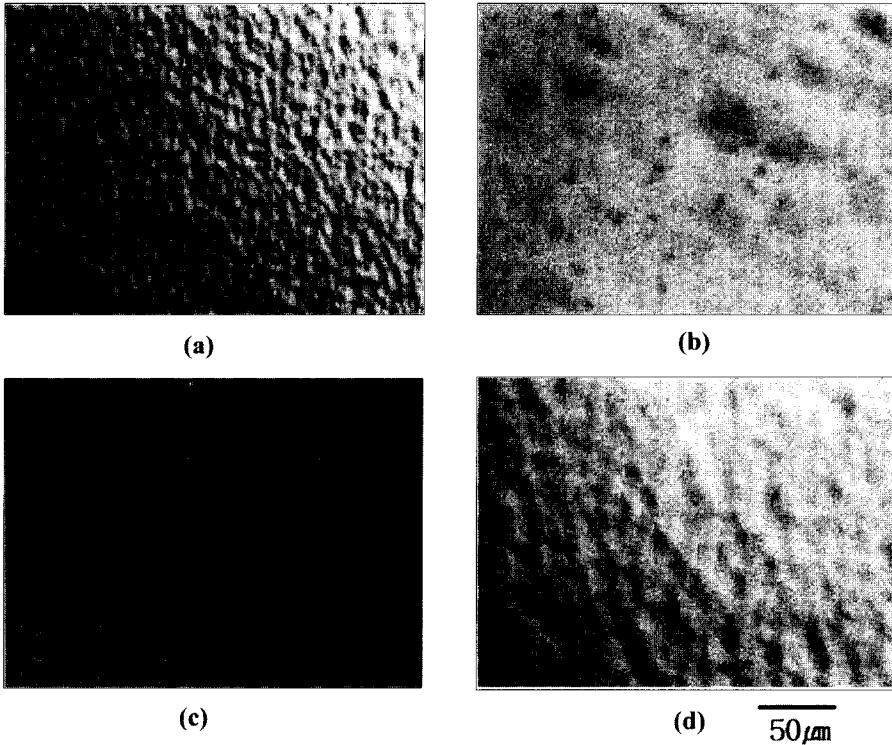


Fig. 5. Photomicrographs of the surface grown at the various PCl_3 molar fractions of (a) 0.6×10^{-2} , (b) 0.9×10^{-2} , (c) 1.2×10^{-2} , and (d) 1.5×10^{-2} .

해 성장온도를 630°C 로 고정하고 PCl_3 몰분율을 0.2×10^{-2} 에서 1.5×10^{-2} 까지 변화시켰다. Fig. 5은 PCl_3 몰분

율의 변화에 따른 표면 형상을 나타낸 것이다. PCl_3 몰분율이 1.2×10^{-2} 에서 가장 양호한 표면을 얻었다. Fig. 6는 PCl_3 몰분율에 따른 DCXD 측정 결과이다. PCl_3 몰분율 변화에 따라 성장된 박막의 결정성에는 커다란 변화가 없었으며 반치폭의 평균값은 18 arcsec로써 양질의 박막이 성장되었음을 확인할 수 있었다.

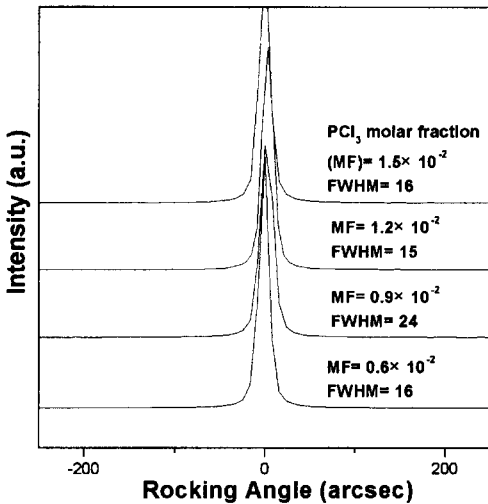


Fig. 6. Double crystal rocking curves of undoped InP epilayers at the various PCl_3 molar fractions.

3.3. 불순물 확인

성장된 InP 박막에 유입된 불순물을 확인하기 위해 저온 PL 측정을 실시하였고, 그 결과를 Fig. 7에 나타내었다. PL 측정 온도는 11 K이었고, 광원으로는 파장이 6328 \AA 인 He-Ne 레이저를 사용하였으며 측정시 레이저의 파워는 5 mW/cm^2 이었다. PL 스펙트럼에서 exciton peak는 (a) 8786 \AA (1.414 eV), (b) 8785 \AA (1.414 eV)에서 나타났다. Zhu[8], Bugajski[9], 한일기[10]의 PL 측정 결과에 따르면 8750 \AA 에서 bound exciton peak(BX), 8950 \AA 과 9050 \AA 사이에서 donor-acceptor pair transition peak(D-A) 가 관찰되었다고 보고하였다. Fig. 7에서는 8925 \AA 와 8994 \AA 에서 peak가 관찰되었다. 또한 Roder

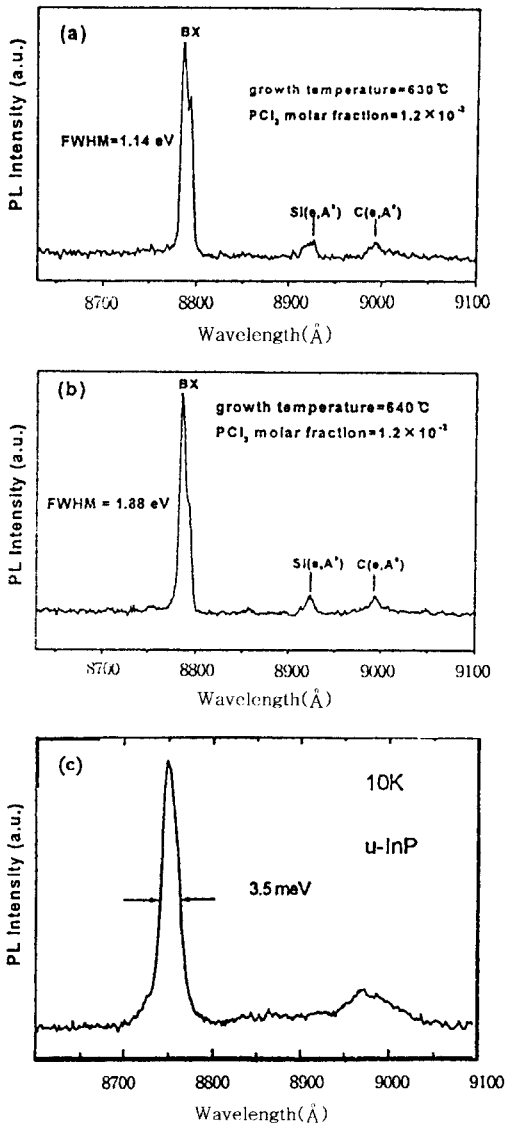


Fig. 7. Low temperature (11K) PL spectra of undoped InP epilayers on n-InP(100) substrate at the growth temperatures of (a) 630°C, and (b) 640°C, and at the PCl_3 molar fraction of 1.2×10^{-2} . Compare with (c) [10].

[11]에 의하면 박막내의 이동자 농도가 증가할수록 ID-A(Intensity of donor-acceptor pair transition peak)/IBX(Intensity of bound exciton peak)의 값이 증가하는 것을 나타내고 있다. 본 실험에서 chloride VPE 법으로 성장한 박막의 PL 스펙트럼과 Fig. 7(c)^[10]의 chemical beam epitaxy(CBE)로 성장한 이동자 농도가 $6 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ 으로

보고된 InP 박막의 PL 스펙트럼을 비교할 때, chloride VPE 법으로 성장한 InP 박막의 ID-A/IBX 가 작았다. PL 스펙트럼 분석 결과로부터 VPE 법으로 성장한 박막의 이동자 농도는 10^{14} cm^{-3} 이하인 것으로 예상된다.

3.4. 선택적 재성장

Fig. 8는 chloride VPE법을 이용하여 메사 구조위에 undoped InP를 재성장한 시편의 단면 SEM 사진이다. 일반적으로 MOCVD 법에 의한 재성장 시에는 측면과 바닥면의 성장 속도의 차이에 의해 void가 생성된다고 보고되고 있다[12]. 하지만 본 chloride VPE 법에 의한 InP의 재성장에서는 발견되지 않았다. 또한 측면 과도 성장은 온도가 증가하면서 감소하였으며 640°C에서 성장한 Fig. 8(c)의 경우에는 거의 평탄한 표면을 보여 주고 있다. InP의 선택적 에피 성장에서 평탄한 표면을 얻는 것은 소자의 집적면에서나 제작된 레이저 다이오드의 빠른 동작 특성에 매우 중요한 역할을 한다[12]. 일반적으로 측면 과도성장을 없애기 위해서는 {111}면에서의 성장을 억제해야 한다. 고온에서 과도성장이 억제되는 것은 {111}면에서 성장 물질(In, P)의 표면 확산 계수가 증가한 것($D \propto \exp(-1/kT)$)임을 알 수 있다[13].

4. 결 론

광통신용 1.55 μm InGaAsP/InP계 BH LD 제작을 위한 current blocking layer로 사용될 InP 에피층을 In/ PCl_3/H_2 chloride VPE 법을 이용하여 성장시켰다. InP homoepitaxy 실험을 통하여 InP 에피층의 최적의 성장 조건을 확립하였다. 성장온도 630°C, PCl_3 몰분율이 1.2×10^{-2} 에서 표면 결함이 최소가 되었으며, DCXD 및 PL 측정결과로부터 양질의 박막이 성장되었음을 확인하였다. PL 스펙트럼을 비교한 결과, 이동자 농도는 약 10^{14} cm^{-3} 이하인 것을 확인하였으며 단면 SEM 관찰을 통하여 측정된 성장률은 약 5 $\mu\text{m}/\text{hour}$ 정도였다. InP homoepitaxy의 최적의 성장조건으로 RIE를 이용하여 식각한 메사 기판위에 undoped InP를 선택적으로 재성장하였다. 바닥면과 측면의 성장 속도의 차이에 의해 발생할 수 있는 void는 발견되지 않았으며 재성장 온도가 높아질수록 InP 박막의 평탄도는 증가하는 경향을 나타내었다. 이는 성장온도가 높아짐에 따라 반응 물질의 표면 확산계수 증가에 기인한 것으로 판단된다.

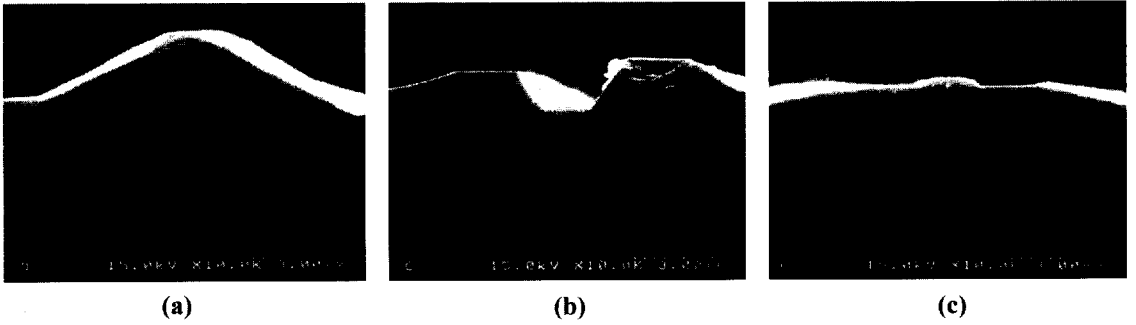


Fig. 8. SEM photographs of selectively regrown InP epilayer around RIE mesas at the growth temperatures of (a) 620°C, (b) 630°C and (c) 640°C.

감사의 글

본 연구는 '98년도 정보통신 연구단의 대학기초연구 지원사업의 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

- [1] G. P. Agrawal and N. K. Dutta, *Semiconductor Lasers* (Van Nostrand Reinhold, 1993), Chap. 5.
- [2] V. Swaminathan, A. T. Macrander, *Materials Aspects of GaAs and InP Based Structures* (Prentice Hall, 1991), Chap. 2.
- [3] M. Hoshino *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **48**, 186 (1986).
- [4] K. Tanaka *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **47**, 1127 (1985).
- [5] R. C. Clarke, B. D. Joyce *et al.*, *Solid State Commun.* **8**, 1125 (1970).
- [6] R. C. Clarke, *J. Cryst. Growth* **54**, 83 (1981).
- [7] G. H. Olsen *et al.*, *J. Cryst. Growth* **59**, 654 (1982).
- [8] L. D. Zhu *et al.*, *J. Cryst. Growth* **54**, 369 (1981).
- [9] M. Bugajki *et al.*, *J. Appl. Lett.* **57**, 521 (1985).
- [10] 한일기, CBE 법으로 성장된 반도체 광소자의 황처리 특성, 연세대학교 물리학과 박사 학위 논문, 18 (1996).
- [11] O. Roder *et al.*, *J. Phys. Chem. Solids* **31**, 2656 (1970).
- [12] D. Bertone *et al.*, *J. Cryst. Growth* **170**, 715 (1997).
- [13] M. Takemi *et al.*, *J. Electronic materials* **25**, 369 (1996).