

분자선 에피택시에 의해 Si (100) 기판 위에 성장한 GaAs 에피층의 특성에 대한 기판 세척효과

조민영 · 김민수 · 임재영*

인제대학교 나노시스템공학과, 김해 621-749

(2010년 7월 22일 받음, 2010년 9월 9일 수정, 2010년 9월 13일 확정)

분자선 에피택시 장비를 이용하여 두 단계 방법(two-step method)으로 Si (100) 기판 위에 GaAs 에피층을 성장하였다. Si 기판은 초고진공을 유지하고 있는 MBE 성장 챔버 속에서 세척 방법을 달리하여 Si 기판표면에 존재하는 불순물(산소, 탄소 등)을 제거하였다. 첫 번째는 Si 기판을 몰리브덴 히터를 사용하여 800°C로 직접 가열하였다. 두 번째는 Si 기판 표면에 As 빔을 조사시켜 주면서 800°C로 Si 기판을 가열하였다. 세 번째는 Si 기판 표면에 Ga를 증착한 후 Si 기판을 800°C로 가열하였다. 이와 같은 세 가지 다른 조건으로 세척한 Si(100) 기판 위에 성장한 GaAs 에피층의 특성은 reflection high-energy electron diffraction (RHEED), atomic force microscope (AFM), double crystal x-ray diffraction (DXRD), photoluminescence (PL), photoreflectance(PR) 등으로 조사하였다. Ga 빔을 증착하여 세척한 Si 기판 위에 성장된 GaAs 에피층의 RHEED 패턴은 (2×4) 구조를 가지고 있었다. Ga 빔을 증착하여 세척한 Si 기판 위에 성장된 GaAs 에피층이 가장 좋은 결정성을 가지고 있었다.

주제어 : 갈륨비소, 표면세척, 실리콘, 분자선 에피택시

I. 서 론

Si 기판 위에 결정성 좋은 III-V족 화합물 반도체를 성장하는 것은 새로운 기능을 가진 광전소자의 개발 가능성으로 인하여 많은 주목을 받고 있다 [1-3]. 특히 Si 기판은 재질의 역학적 강도가 크고, 열전도가 좋고, wafer를 크게 만들 수 있고, 값이 저렴하고, Si 공정기술이 많이 개발되어 있으므로 저렴한 가격으로 우수한 성능을 가지는 소자를 개발할 수 있다.

Si 기판 위에 양질의 GaAs 에피층을 성장하기 위해서는 우선 깨끗한 Si 기판 표면을 만들어야 한다. Si 기판 표면에 산소, 탄소 등이 존재하면 결정성 좋은 GaAs 에피층을 얻을 수 없다. Si 기판으로부터 산소, 탄소 등의 불순물을 제거하는 방법 중에 가장 널리 사용되는 방법은 초고진공 속에서 Si 기판을 약 1100°C로 가열하는 방법이다 [4,5]. 그러나 이 방법은 Si 기판의 불순물 확산에 의해 기판의 불순물 농도가 변화될 수 있고, 또한 기판에 dislocations, stacking faults 등과 같은 결정 결함이 발생할 수 있다. 그러므로 900°C 이하의 온도에서 Si 기판을 세척할 수 있는 기술이 매우 중요하다. 저온에서 Si 기판을 세척하는 기

술로는 이온 스퍼터링 [6,7], 레이저 열처리 [8,9] 등이 개발되었다. 그러나 이들 방법은 Si 기판에 결함을 발생시키는 단점을 가지고 있다.

이에 본 연구에서는 800°C의 낮은 온도에서 아래와 같은 세 가지 다른 방법을 이용하여 Si 기판을 세척한 후 GaAs 에피층을 성장하였다. Si 기판 세척 방법은 다음과 같다. Ishizaka와 Shiraki [10]가 개발한 에칭 방법을 사용하여 화학적 에칭을 한 후 초고진공 상태의 MBE 성장 챔버 속에서 (1) Si 기판을 800°C로 가열, (2) Si 기판 표면에 As 빔을 조사시켜 주면서 800°C로 가열, (3) Si 기판온도를 400°C로 유지하고 Ga를 3 원자층 증착한 후 800°C로 가열하였다. 이와 같은 세 가지 다른 조건으로 세척한 Si(100) 기판 위에 분자선 에피택시 장비를 이용하여 두 단계 방법(two-step method) [11]으로 GaAs 에피층을 성장하였다. 그리고 성장된 GaAs 에피층의 특성을 reflection high-energy electron diffraction (RHEED), atomic force microscope (AFM), double crystal x-ray diffraction (DXRD), photoluminescence (PL), 그리고 photoreflectance (PR) 등으로 조사하였다.

* [전자우편] jyileem@inje.ac.kr

II. 실험 방법

Si(100)기판 위에 GaAs를 성장하기 위해서는 깨끗한 기판표면을 만들어야 한다. 따라서 Si 기판을 분자선 에피택시 장치(molecular beam epitaxy; MBE)의 성장실로 이송하기 전에 우선 화학적인 방법으로 Si표면 위에 존재하는 불순물을 제거하였다. 화학적 에칭방법은 Henderson이 개발하여 Ishizaka와 Shiraki [10]가 개량한 방법을 사용하였다. 이 화학적 에칭방법은 Si 표면에 존재하는 유기물질을 제거하는 과정, 산화와 화학부식에 의하여 기판표면에 존재하는 탄소를 제거시키는 과정, 그리고 산화막(10~20 Å)을 Si표면 위에 의도적으로 형성시켜 대기중에 존재하는 불순물(주로 산소, 탄소)이 Si표면 위에 직접 오염되는 것을 방지하기 위한 과정으로 이루어져 있다. 마지막 공정은 의도적으로 표면에 형성된 산소(O₂)는 다공질 상태가 되므로 열처리에 의해 쉽게 산소를 제거시킬 수 있다.

GaAs 에피층을 성장하기 위한 MBE 장치는 load lock 방식의 2 챔버 시스템으로 구성되어 있다. 에피층 성장실은 초고진공상태를 유지시킨 상태에서 load lock 챔버로부터 시료 교환이 가능하며, 분자선 소스와 성장실 전체는 액체질소 shroud로 되어 있어서 챔버 내 잔류가스의 분압이 매우 낮다. 성장실에는 박막성장 과정을 실시간으로 평가할 수 있는 RHEED가 장착되어 있다. GaAs 에피층 성장은 성장 온도를 달리한 두 단계 방법을 사용하였다. 두 단계 방법은 다음과 같다. Shiraki 방법으로 에칭한 Si 기판을 성장 챔버 속에 장착한 후 800°C로 열처리한 후 기판 온도를 400°C로 내린 후 GaAs를 800 Å 성장하였다(1 단계). 그 후 기판 온도를 600°C로 올려 GaAs 에피층을 1 μm 성장하였다(2 단계).

MBE 챔버 속에서 Si 기판 표면에 존재하는 불순물 제거시키기 위하여 세 가지의 다른 방법을 사용하여 표면을 세척한 후 GaAs 에피층을 성장하였다. S1 시료는 MBE 성장 챔버 속에서 초고진공을 유지한 상태에서 Si 기판을 800°C로 가열하여 불순물을 제거시켰다. S2 시료는 MBE 성장 챔버 속에서 As₄ 빔을 Si 기판에 조사시키면서 Si 기판을 800°C로 가열하여 불순물을 제거시켰다. S3 시료는 MBE 성장 챔버 속에서 Si 기판의 온도를 400°C로 유지시킨 후 Ga 빔을 3 원자층 성장시킨 후 기판온도를 800°C로 올려 불순물을 제거시켰다. 기판 가열에 사용한 히터는 몰리브덴 이었다. 이와 같이 세척방법을 달리한 세 종류의 Si 기판

위에 두 단계 방법으로 1 μm의 GaAs를 성장시켰다. 세척시 MBE 성장 챔버의 진공도는 8×10⁻¹⁰ Torr이었다. GaAs 에피층 성장시 성장률은 0.85 ML (monolayer)/s이었으며, V/III BEP (beam equivalent pressure)는 30이었다.

III. 결과 및 고찰

MBE 챔버 속에서 Si(100) 기판을 세 가지 다른 방법으로 세척한 후 [011]와 [0 $\bar{1}$ 1] 방향에서 RHEED를 측정하였다. S1 기판의 경우 bulk 격자에 관련된 (1×1) 패턴이 나타나고 있었다. S2 기판의 경우 streak 패턴이 선명하게 나타나고 있으며, 동시에 bulk streak 사이에 초격자 streak 선이 관측되었다. S3 기판의 경우 double domain (2×1) 구조의 RHEED 패턴이 선명히 나타나고 있었다 [12].

Fig. 1은 1 μm 두께의 GaAs 에피층을 성장한 후의 [0 $\bar{1}$ 1]

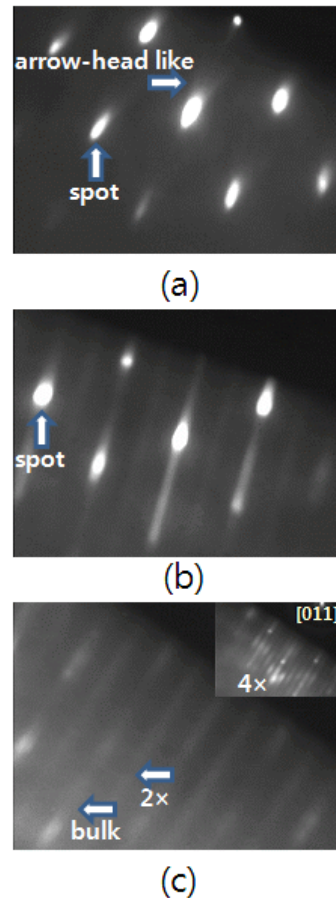


Figure 1. RHEED patterns observed from the [0 $\bar{1}$ 1] azimuth of the samples S1, S2, and S3.

방향의 RHEED 사진이다. Fig. 1(a)는 성장 챔버 속에서 800°C로 열처리한 S1 시료, (b)는 성장 챔버 속에서 As₄ 빔을 Si 기판에 조사시킨 S2 시료, (c)는 성장 챔버 속에서 3원자층의 Ga 빔을 Si 기판에 증착한 후 800 °C로 열처리 한 S3 시료에 대한 것이다. S1 시료의 경우 전자빔이 에피층을 투과할 때 생기는 spot 패턴과 에피층 표면이 회절 면을 가질 때 생기는 arrow-head like 패턴이 함께 나타나고 있다. 따라서 에피층 표면이 물결 모양 형태의 굴곡을 가지고 있음을 알 수 있다. S2 시료의 경우 arrow-head like 패턴은 나타나지 않고 있으며, spot 패턴은 약해지고 streak 패턴이 선명해지고 있다. 또한 bulk streak 패턴 사이에 희미하게 초격자에 의한 streak 패턴이 보이고 있다. 따라서 성장되는 표면은 island 성장보다는 단층성장이 우세함을 알 수 있다. 한편 S3 시료의 경우 spot과 arrow-head like 패턴은 완전히 사라지고 streak 패턴만이 나타나고 있다. 이는 GaAs 에피층이 단층성장을 하고 있음을 나타내는 것이다. 또한 bulk streak 패턴 사이에 초격자에 의한 2× 구조의 streak 패턴이 보이고 있다. (c)에 삽입한 [011]방향의 RHEED 패턴은 4× 구조의 streak 패턴을 보이고 있다. 이러한 구조는 GaAs 기판 위에 GaAs를 As-rich 상태에서 성장하는 homoepitaxy에서 나타나는 (2×4) 구조이다. 따라서 Ga 빔에 의해 Si 기판 표면을 세척한 시료가 가장 우수한 결정성을 가지고 있음을 알 수 있다.

Fig. 2는 S1, S2, S3 시료에 대하여 AFM을 측정한 사진이다 [13]. S1 시료의 표면이 제일 거칠고, S3 시료의 표면이 가장 평탄함을 알 수 있다. 표면 거칠기(roughness)에 대한 RMS 값은 S1 시료가 27.8 nm, S2 시료가 24.5 nm, 그리고 S3 시료가 13.5 nm 이었다. 이들 결과는 Fig. 1의 RHEED 결과와도 잘 일치하고 있다.

Fig. 3은 S1, S2, S3에 대하여 DXRD를 측정한 결과이다. 세 시료 모두 Si 피크는 69.147°에서 나타났으며, GaAs

피크는 S1 시료의 경우 66.096°, S2 시료의 경우 66.136°, S3 시료의 경우 66.151°에서 피크가 나타나고 있다. 이로 부터 S1, S2, S3 시료 모두 biaxial tensile stress를 받고 있으며, S1 시료가 가장 relaxation이 가장 많이 되었음을 알 수 있다. Si보다 GaAs의 격자상수가 크므로 biaxial compressive stress를 받아야 한다. 그러나 GaAs의 열팽창 계수가 Si보다 2배정도 크므로 열팽창 계수 차이에 의해서 biaxial tensile stress를 받게 된다. GaAs 피크의 full-width half maximum (FWHM)은 S1 시료의 경우 277 arcsec, S2 시료의 경우 204 arcsec, S3 시료의 경우 154 arcsec 이었다. 따라서 S3 시료가 가장 결정성 좋게 성장 되었음을 알 수 있다.

Fig. 4는 파장이 488 nm인 Ar 이온 레이저를 사용하여 S1, S2, S3 시료에 대하여 PL을 측정한 결과이다. S1은 결합에 관련된 피크가, 그리고 S2와 S3는 밴드갭에 관련된 피크가 우세하게 나타나고 있다. 따라서 S1 시료보다는 S2와 S3 시료의 결정성이 더 좋음을 알 수 있다. S2와 S3의

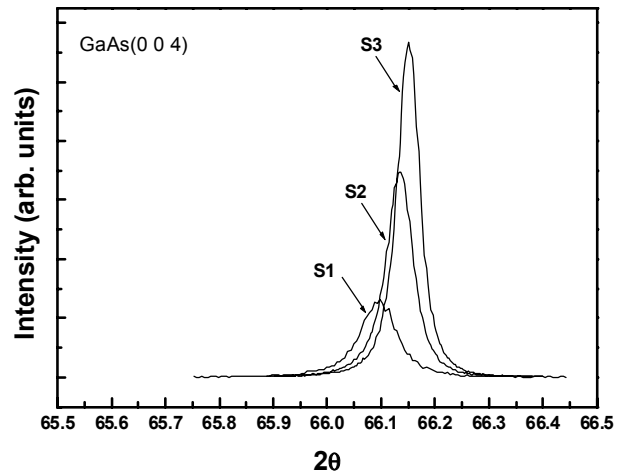


Figure 3. DXRD rocking curves of the samples S1, S2, and S3.

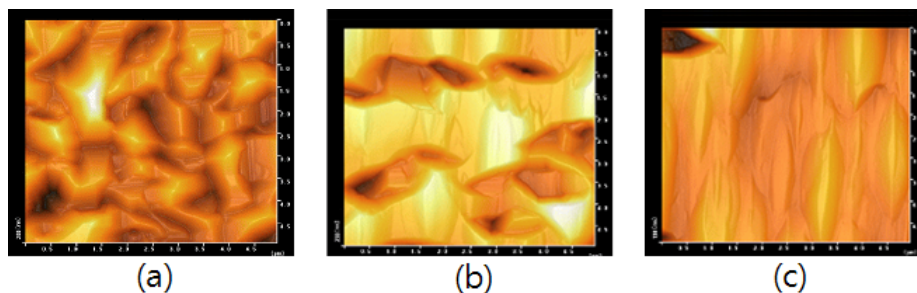


Figure 2. AFM images of the samples S1, S2, and S3.

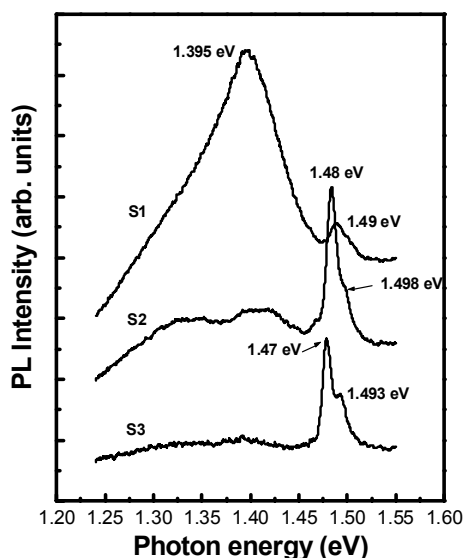


Figure 4. PL spectra of the samples S1, S2, and S3.

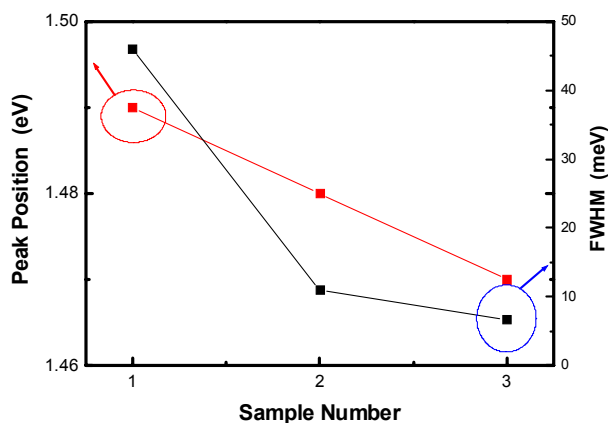


Figure 5. PL peak position and FWHM of the band-gap-related peaks of the samples S1, S2, and S3.

경우 밴드갭 관련 피크가 light hole (LH)과 heavy hole (HH)에 관련된 두 개의 피크로 분리되어 나타나고 있다. 그 이유는 GaAs 에피층이 tensile strain을 받아 가전자대가 splitting되기 때문이다. 이들 두 피크는 GaAs의 결정성이 좋을 때만 나타난다. Fig. 5는 Fig. 4로부터 구한 피크의 위치와 FWHM을 나타낸 것이다. S3 시료의 경우 FWHM이 약 6.8 meV로 나타나고 있다. 이 정도의 값은 homoepitaxy로 성장한 시료에서 나오는 값과 거의 유사한 값이다 [14].

Fig. 6은 semi-insulating (SI) GaAs(100) 기판과 S1, S2, S3 시료에 대하여 상온에서 측정한 PR 스펙트럼이다. 실선은 측정값이고, 점선은 이론값을 나타내었다. 저전기

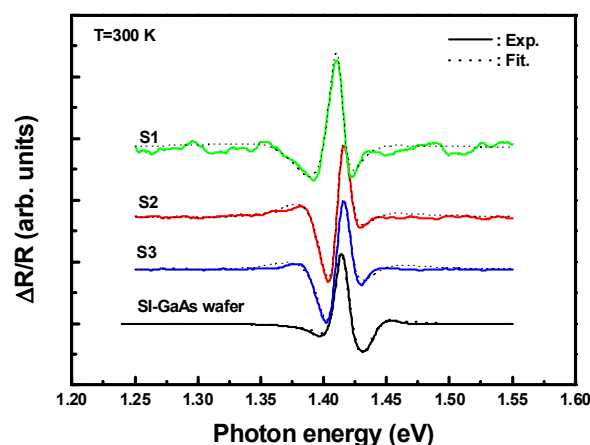


Figure 6. PR spectra of SI-GaAs wafer, S1, S2, and S3 samples.

장 영역에서의 PR 스펙트럼의 형태는 3차 미분형인 Aspnes의 이론식 [15]

$$\Delta R/R = R_e [C e^{i\theta} (E - E_0 + i\Gamma)^{-n}]$$

으로 주어진다. 여기서 R은 반사율, C와 θ 는 각각 진폭과 위상을 나타내며, E_0 는 띠 간격(band gap)에너지, Γ 는 평균 탄 인자(broadening parameter)이고, n은 임계점의 형태를 나타낸다. n의 값은 엑시톤일 경우에는 2이고, 2차원 및 3차원 띠간 전이(transition)일 경우는 각각 3 및 2.5의 값으로 주어진다. SI GaAs는 fermi level pinning에 원인이 되는 표면 상태의 밀도가 높고, 또 표면영역에서의 띠 굴곡(band bending)이 적어서 약한 표면 전기장이 형성되어 저전기장 영역의 PR 스펙트럼을 갖게 되므로 Aspnes의 3차 미분형함수에 의해 n=2.5를 사용하여 fitting한 결과를 점선으로 나타내었다. 그 결과 실험치와 이론치는 잘 일치함을 볼 수 있다. SI-GaAs 기판에 대한 PR 신호는 약 1.42 eV에서 밴드갭 에너지(E_0)가 나타났다. 반면에 S1의 PR 스펙트럼은 1.408 eV에서 GaAs에 의한 신호를 관측할 수 있었고, S2, S3의 PR 스펙트럼은 1.412 eV에서 신호를 관측할 수 있었다. 이처럼 SI-GaAs 기판과 시료들의 에너지 값이 약간 다른 이유는 격자 상수가 서로 다른 Si와 GaAs의 heteroepitaxy 결합 과정에서 약간의 stress가 발생했기 때문이다. 또한 SI-GaAs와 비교했을 때 S2, S3 보다는 S1이 더 많이 shift됐는데, 이것은 S1이 Si 기판과 GaAs 에피층 사이의 계면에서 많은 stress를 받았기 때문이다.

IV. 결 론

Si(100) 기판을 화학적으로 에칭한 후 초고진공 상태의 MBE 성장 챔버 속에서 Si 기판을 800°C로 가열(시료 S1), Si 기판 표면에 As₄ 빔을 조사시켜주면서 800°C로 가열(시료 S2), Si 기판온도를 400°C로 유지하고 Ga을 3 원자층 증착한 후 800°C로 가열(시료 S3)하였다. 이와 같은 세 가지 다른 조건으로 세척한 Si(100) 기판 위에 분자선 에피택시 장비를 이용하여 두 단계 방법으로 GaAs 에피층을 1 μm 성장하였다. Ga을 이용하여 세척한 GaAs 에피층이 (2×4)의 표면구조를 가지고 있었으며, AFM 측정결과 가장 평탄하였다. DXRD 측정 결과 세 시료 모두 biaxial tensile stress를 받고 있었으며, S1 시료가 가장 많이 relaxation되어 있었으며, S3 시료가 FWHM이 154 arcsec로 가장 작았다. PL 측정 결과 S2와 S3 시료의 경우 밴드갭 관련 피크가 LH와 HH에 관련된 두 개의 피크로 분리되어 나타나고 있었으며, S3 시료의 경우 FWHM이 약 6.8 meV 이었다. PR 측정 결과 SI-GaAs는 약 1.42 eV에서 밴드갭 에너지(E₀)가 나타났다. 반면에 S1의 PR 스펙트럼은 1.408 eV에서 GaAs에 의한 신호를 관측할 수 있었고, S2, S3의 PR 스펙트럼은 1.412 eV에서 신호를 관측할 수 있었다. Ga 빔을 이용하여 세척한 Si 기판을 사용하여 결정질 좋은 GaAs 에피층을 얻을 수 있었다.

참고문헌

- [1] T. Soga, K. Baskar, T. Kato, T. Jimbo, and M. Umeno, *J. Cryst. Growth* **174**, 579 (1997).
- [2] J. Y. Leem, D. Y. Kim, T. W. Kang, J. J. Lee, and J. Y. Oh, *Appl. Phys. Lett.* **57**, 2228 (1990).
- [3] H. Huang, X. Ren, J. Lv, Q. Wang, H. Song, S. Cai, Y. Huang, and B. Qu, *J. Appl. Phys.* **104**, 113114-1 (2008).
- [4] G. E. Becker and J. C. Bean, *J. Appl. Phys.* **48**, 3395 (1997).
- [5] Y. Ota, *J. Electrochem. Soc.* **126**, 1761 (1979).
- [6] J. C. Bean, G. E. Becker, P. M. Petroff, and T. E. Seidel, *J. Appl. Phys.* **48**, 907 (1977).
- [7] J. C. Bean and G. A. Rozgonyi, *Appl. Phys. Lett.* **41**, 752 (1982).
- [8] D. M. Zehner, C. W. White, and G. W. Ownby, *Appl. Phys. Lett.* **36**, 56 (1980).
- [9] T. de Jong, W. A. S. Dowma, L. Smit, V. V. Korablev, and F. W. Saris, *J. Vac. Sci. Technol.* **B1**, 888 (1983).
- [10] A. Ishizaka and Y. Shiraki, *J. Electrochem. Soc.* **133**, 666 (1986).
- [11] T. W. Kang, Y. T. Oh, J. Y. Leem, and T. W. Kim, *J. Material Sci. Lett.* **11**, 392 (1992).
- [12] 조삼근, *한국진공학회지* **18**, 15 (2009).
- [13] 박정식, 이상현, 최명섭, 송덕수, 이성수, 곽동욱, 김도형, 양우철, *한국진공학회지* **17**, 226 (2008).
- [14] Y. Makia, *Mat. Sci. Eng.* **R16**, 265 (1996).
- [15] D. E. Aspnes, *Phys. Rev. Lett.* **31**, 230 (1973).
- [1] T. Soga, K. Baskar, T. Kato, T. Jimbo, and M.

Effects of Substrate Cleaning on the Properties of GaAs Epilayers Grown on Si(100) Substrate by Molecular Beam Epitaxy

Min Young Cho, Min Su Kim, and Jae Young Leem*

Department of Nano Systems Engineering, Inje University, Gimhae 621-749

(Received July 22, 2010, Revised September 9, 2010, Accepted September 13, 2010)

The GaAs epitaxial layers were grown on Si(100) substrates by molecular beam epitaxy (MBE) using the two-step method. The Si(100) substrates were cleaned with three different surface cleaning methods of vacuum heating, As-beam exposure, and Ga-beam deposition at the substrate temperature of 800°C in the MBE growth chamber. Growth temperature and thickness of the GaAs epitaxial layer were 800°C and 1 μm, respectively. The surface structure and properties were investigated by reflection high-energy electron diffraction (RHEED), AFM (Atomic force microscope), DXRD (Double crystal x-ray diffraction), PL (Photoluminescence), and PR (Photoreflectance). From RHEED, the surface structure of GaAs epitaxial layer grown on Si(100) substrate with Ga-beam deposition is (2×4). The GaAs epitaxial layer grown on Si(100) substrate with Ga-beam deposition has a high quality.

Keywords : GaAs, Si, Surface cleaning, Molecular beam epitaxy

* [E-mail] jyleem@inje.ac.kr