

Nucleation Layer의 표면 거칠기가 GaAs 기판 위에 성장된 InP 에피층의 품질에 미치는 영향

유충현^{1,a}

¹ 청주대학교 전자공학과

Effects of Nucleation Layer's Surface Roughness on the Quality of InP Epitaxial Layer Grown on GaAs Substrates

Choong-Hyun Yoo^{1,a}

¹ Department of Electronic Engineering, Cheongju University, Cheongju 360-764, Korea

(Received July 4, 2012; Revised July 11, 2012; Accepted July 12, 2012)

Abstract: Heteroepitaxial InP films have been grown on GaAs substrates to study the effects of the nucleation layer's surface roughness on the epitaxial layer's quality. For this, InP nucleation layers were grown at 400°C with various ethyldimethylindium (EDMIn) flow rates and durations of growth, annealed at 620°C for 10 minutes and then InP epitaxial layers were grown at 550°C. It has been found that the nucleation layer's surface roughness is a critical factor on the epitaxial layer's quality. When a nucleation layer is grown with an EDMIn flow rate of 2.3 $\mu\text{mole}/\text{min}$ for 12 minutes, the surface roughness of the nucleation layer is minimum and the successively grown epitaxial layer's qualities are comparable to those of the homoepitaxial InP layers reported. The minimum full width at half maximum of InP (200) x-ray diffraction peak and that of near-band-edge peak from a 4.4 K photoluminescence are 60 arcmin and 6.33 meV, respectively.

Keywords: InP, Heteroepitaxy, Surface roughness, Nucleation layer

1. 서론

InP 및 InP와 격자가 일치하는 $\text{Ga}_{0.47}\text{In}_{0.53}\text{As}$, $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ ($0 < x < 0.47$, $y \approx 2.2x$) 등의 화합물 반도체는 우수한 광학적 특성과 높은 캐리어 이동도 및 큰 표동속도 등으로 우수한 광학 및 마이크로파 소자들을 제작하기에 매우 유용하다. 그러나 벌크 InP 웨이퍼는 공정상 생산비가 많이 들고 지름을 크게 하기 어려울 뿐 아니라 많은 결함을 포함하게 되므로, Si 기판 위에 소자를 만들 수 있을 정도의 우수한

InP 에피층을 성장하는 것은 매우 매력적인 연구대상이 되어왔다 [1-3]. 이는 열전도도가 우수하고 기계적 강도가 크며 결함이 적은 큰 지름의 Si 웨이퍼를 값싸게 얻을 수 있을 뿐 아니라 화합물 반도체의 우수한 특성을 Si의 높은 집적능력과 조합할 수 있는 장점 때문이다. 그러나 Si 위에 InP 에피층을 직접 성장하는 경우 Si과 InP 간의 매우 큰 격자 불일치(8%)로 인해 많은 결함이 발생하므로 통상 GaAs를 중간층으로 사용하는데, 이는 GaAs의 격자가 InP보다 4% 작고 Si보다는 4% 커서 InP와 Si 간의 큰 격자 불일치로 인해 발생하는 결함을 최소화하기 때문이다.

a. Corresponding author; hyun@cju.ac.kr

격자가 일치하지 않는 이종기판 위에 단결정 박막을 직접 고온 성장할 경우, 격자불일치로 인해 기판과 에피층의 경계면에 발생하는 strain이 성장과 함께 증가하고, 결국 임계치를 넘게 되면 이완되면서 결함을 발생하기 때문에 에피층의 품질이 저하된다. 따라서 이러한 문제점을 최소화하여 에피층의 품질을 증진시키기 위해서는 저온에서 얇은 2차원의 nucleation layer를 성장하고 이를 고온에서 열처리한 후 에피층을 성장하는 2단계 성장법이 필수적이다. 그러나 저온에서 성장된 얇은 nucleation layer가 기판과 에피층간의 격자불일치로 인한 strain을 흡수함으로써 에피층의 품질을 향상시키는 중요한 열쇠가 되기는 하지만, 2차원의 nucleation layer를 얻기 위한 성장조건을 최적화하지 않고는 고품질의 에피층을 얻기가 쉽지 않기 때문에 이에 대한 많은 연구가 진행되어 왔고, 그 결과 GaAs 기판 위에 InP를 성장하는 경우 nucleation layer의 두께는 200 - 700 Å일 때 에피층의 품질이 최적화되는 것으로 보고되고 있다 [1-3]. 따라서 이종성장의 경우 우선 nucleation layer를 두껍게 성장하여 성장물을 구한 후 이를 바탕으로 원하는 두께의 nucleation layer를 성장하고 이를 열처리함으로써 에피층의 성장 기반을 마련하는 것이 일반적이다. 그러나 nucleation layer를 두껍게 성장할 경우 저온에서의 이종성장이라는 특성상 표면이 매우 거칠어지기 때문에 두께 및 성장물을 정확히 측정하기가 쉽지 않고, 또한 이렇게 성장하는 것은 nucleation layer 및 에피층의 2차원적 성장을 담보할 수 없어 문제가 된다.

따라서 본 연구에서는 MOVPE (metalorganic vapor phase epitaxy)로 GaAs 기판 위에 InP 에피층을 성장함에 있어, 표면 거칠기가 가장 작도록 nucleation layer를 성장하고, nucleation layer의 표면 거칠기가 이후 계속 성장된 에피층의 결정성 및 광학적 특성에 미치는 영향을 평가하였다.

2. 실험 방법

Pd-Ag 합금을 통해 정화된 수소를 캐리어 가스로 사용하는 대기압 MOVPE 기술을 이용하여 2단계 성장법으로 InP를 GaAs 기판 위에 성장하였다. 소스로는 통상적인 PH_3 (phosphine)과 TMIIn (trimethylindium) 대신 TBP (tertiarybutylphosphine)과 EDMIn (ethyl-dimethylindium)을 사용하였다. PH_3 은 매우 유독한 가스일 뿐만 아니라

열적으로 매우 안정하여 [4] 높은 V/III 분자량비를 필요로 하기 때문에 공정상 다루고 보관하기가 매우 어렵고, TMIIn은 상온에서 고상이기에 성장 즉 TMIIn의 소모가 진행됨에 따라 표면적이 달라져 반응에 사용되는 양을 조절하기가 쉽지 않다는 단점이 있다. 반면 TBP는 상온에서 액상이기에 다루고 보관하기가 용이할 뿐 아니라 400°C에서 시작되는 열적 분해는 480°C에서 50%가 이루어지고 550°C에서 완료된다 [5]. 이러한 열분해 온도는 PH_3 의 그것보다 약 200°C 정도 낮은 것으로, InP계 에피층의 MOVPE 성장에 있어 PH_3 를 사용할 때보다 훨씬 낮은 온도에서 훨씬 적은 V/III 분자량비로 성장할 수 있도록 하는 장점이 있다. 또한 EDMIn은 증기압이 TMIIn 보다 높을 뿐 아니라 상온에서 액상이기에 H_2 에 의해 증기화하는 양이 항상 재생 가능하여 고상인 TMIIn에 비해 유리하다. 다만 EDMIn과 TBP로 InP를 성장하는 경우 성장의 시간이 증가할수록 상온에서의 adduct 형성이 증가한다고 보고한 바 있으나 [6], 이종성장을 위해 낮은 온도에서 높은 V/III 분자량비로 얇은 nucleation layer를 성장해야 하는 본 연구에는 adduct 형성의 문제가 미미하여 TBP와 EDMIn의 조합이 PH_3 과 TMIIn의 조합보다 더 적절하다고 판단하였다.

기판으로는 [111] 방향으로 2-3° 벗어난 (100)면의 Si-doped GaAs나 반절연성 (semi-insulating) GaAs 웨이퍼를 사용하였다. 리액터에 삽입되기 전에 기판을 $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}=8:1:1$ 용액으로 에칭한 후 탈이온수 (deionized water)로 완전히 세척하고 N_2 로 blow-dry하였다. 처리된 기판은 SiC로 코팅된 graphite susceptor에 놓여져 2 kW 램프에 의해 가열되었다. 본 공정을 시작하기 전에 먼저 GaAs 기판을 H_2/AsH_3 분위기에서 650°C로 15분 동안 가열하여 표면의 산화막을 제거한 후 기판의 온도를 nucleation layer의 성장온도로 낮춤으로써 InP의 성장을 위한 준비를 마쳤다.

먼저 400°C에서 V/III 분자량비를 75로 하여 여러 EDMIn의 유량과 성장시간으로 nucleation layer만을 성장하고 그 표면의 거칠기를 digital instruments의 dimension 3000 AFM (atomic force microscopy)로 평가함으로써 거칠기를 최소로 하는 조건을 확립하고자 하였다. 이를 위해 검토된 EDMIn의 유량과 성장시간의 범위는 1.5-5.0 $\mu\text{mole}/\text{min}$ 과 5-20분이었다.

거칠기를 최소로 하는 조건을 확립한 후에는 확립된 조건이 에피층의 결정성 및 광학적 특성에 미치는

영향을 평가하기 위해, nucleation layer를 성장한 후 620℃에서 10분 동안 열처리한 후 550℃에서 15분 동안 에피층을 성장하고, Philips X'pert x-ray 회절장치를 이용한 x-ray 회절패턴 (XRD) 측정과 아르곤 이온 레이저를 이용한 PL (photoluminescence) 측정으로 에피층의 결정성 및 광학적 특성을 분석하였다. 본 연구의 목적은 nucleation layer의 표면 거칠기가 에피층의 품질에 미치는 영향을 평가하는 것이므로 에피층의 성장조건은 2.3 $\mu\text{mole}/\text{min}$ 의 EDMIn 유량과 40의 V/III 분자량비로 고정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 nucleation layer의 표면 거칠기를 가장 작게 하는 성장조건을 찾기 위하여 V/III 분자량비와 성장온도를 75와 400℃로 고정한 상태에서 EDMIn의 유량을 1.5, 2.3, 3.8, 5.0 $\mu\text{mole}/\text{min}$ 으로 변화시키면서 5-20 분 동안 nucleation layer만을 성장한 후 표면의 거칠기를 AFM으로 평가하고, 이를 유량과 성장시간의 함수로 정리한 것이다.

그림에서 보이는 바와 같이 공급된 EDMIn의 유량에 따라 표면 거칠기의 변화 추이는 서로 다른 경향을 보였다. 1.5 $\mu\text{mole}/\text{min}$ 의 경우에는 성장초기에 악화되었던 거칠기가 성장이 진행됨에 따라 개선되었고 2.3 $\mu\text{mole}/\text{min}$ 이었을 경우에는 변화의 정도가 가장 적었을 뿐 아니라 변화의 추이도 1.5 $\mu\text{mole}/\text{min}$ 의 경우와는 다르게 개선되었다가 악화되었으며, 12분 성장의 경우에 가장 거칠기가 작았다. 반면 3.8 $\mu\text{mole}/\text{min}$ 이었을 경우에는 초기의 거칠기가 개선됨이 없이 성장이 진행됨에 따라 악화되었고 15분 이상의 성장에서는 거칠기가 너무 심하여서 측정할 수 없었기에 그림에 포함되지 않았고, 이는 성장시간에 관계없이 5.0 $\mu\text{mole}/\text{min}$ 이었을 경우에도 마찬가지였다.

이러한 결과로부터 nucleation layer의 성장초기 mechanism은 그림 2로 설명될 수 있다. EDMIn과 TBP의 공급으로부터 성장초기에 기판 위에는 nm 크기의 작은 단결정 nuclei가 불연속적으로 형성되는데 (2a) 성장 초기에는 이들을 중심으로 섬모양의 성장을 하게 되고(2b) 따라서 거칠기가 악화되다가 성장이 계속 진행됨에 따라 이들의 크기가 점차 커져 서로 합쳐지게 되면(2c) 비로소 거칠기가 개선되어 2차원적 성장의 기반이 되는 것으로 판단된다.

따라서 초기에 형성되는 nuclei간의 간격이 클수록

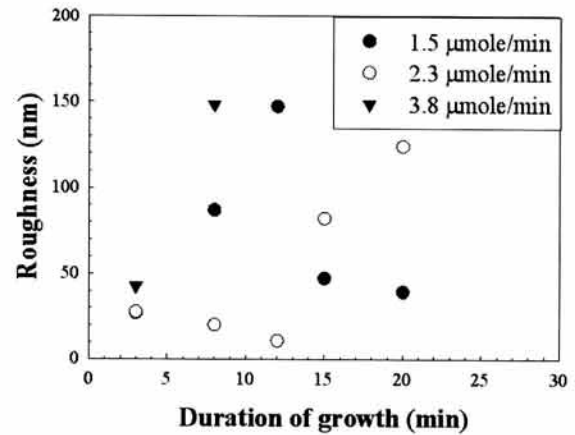


Fig. 1. Surface roughness of nucleation layers as a function of EDMIn flow rate & duration of growth.

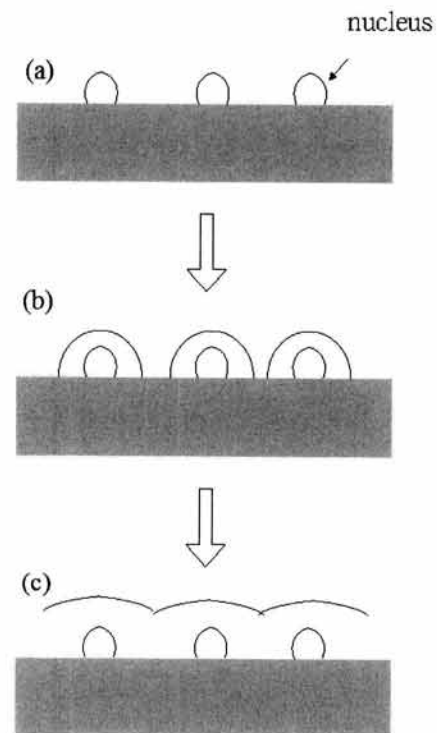


Fig. 2. Schematics of the initial growth of a nucleation layer.

초기의 거칠기가 급격히 악화되고 개선될 때까지의 소요시간도 길어지는 것으로 보인다. 반면 nuclei들이 조밀하게 형성될수록 빨리 합쳐지기 때문에 곧 평탄해지고 따라서 거칠기의 변화 또한 작아지는 것으로

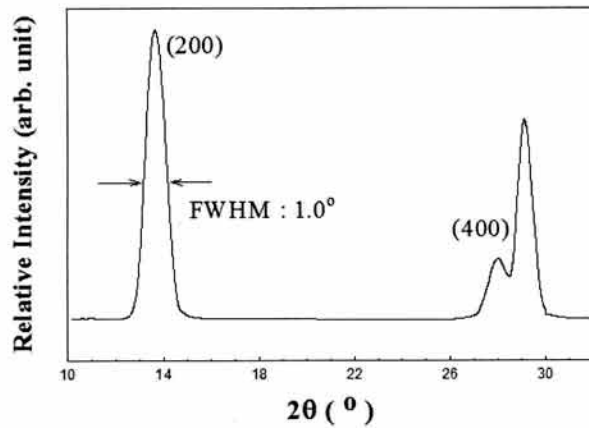


Fig. 3. An XRD pattern of an InP epitaxial layer grown on the nucleation layer of lowest surface roughness.

판단된다. Nuclei의 형성과 분포밀도는 공급되는 EDMIn의 유량에 의존하기 때문에, EDMIn의 유량이 너무 작아 nuclei의 분포밀도가 작을 경우에는 2차원적 기반까지의 시간이 오래 걸려 비정질의 nucleation layer가 너무 두꺼워지고 결국 이후 성장될 에피층의 결정성에 심각한 악영향을 미치고, EDMIn의 유량이 너무 클 경우에는 nuclei의 분포밀도는 증가하지만 동시에 비정질인 nucleation layer의 특성상 방향에 따른 성장속도의 차이도 심화되어 거칠기를 회복될 수 없는 지경에 이르게 함으로써 결국 에피층의 품질을 악화시킨다. 결국 적절한 유량에 의한 적절한 nuclei의 분포밀도와 성장속도로 조속히 2차원적 nucleation layer를 성장하고 성장을 멈추어 에피층의 성장 기반을 확립하는 것이 필수적인데, 본 연구의 실험환경에서는 2.3 $\mu\text{mole/min}$ 으로 12분 동안 성장하는 것이 가장 적절한 것으로 판단된다.

그림 3은 표면 거칠기가 가장 작도록 확립된 조건의 nucleation layer 위에 성장된 에피층의 x-ray 회절 패턴으로, 단결정성을 보여준다. 표면 거칠기가 최소화되지 않은 nucleation layer 위에 성장된 에피층들도 이처럼 단결정성을 나타내긴 했으나 (200) 피크의 세기도 두드러지지 않았을 뿐더러 그의 반치폭 (full width at half maximum, FWHM)도 상당히 커서 결정성이 열악함을 알 수 있었다.

그림 4는 그림 3의 XRD 측정에 사용된 샘플에 대한 4.4 K PL 스펙트럼이다. 1.420 eV의 고에너지 피크는 band edge 근방 (near band edge, NBE)의 엑시톤 (exciton) 재결합에 의한 것으로, 그 외의 피크는

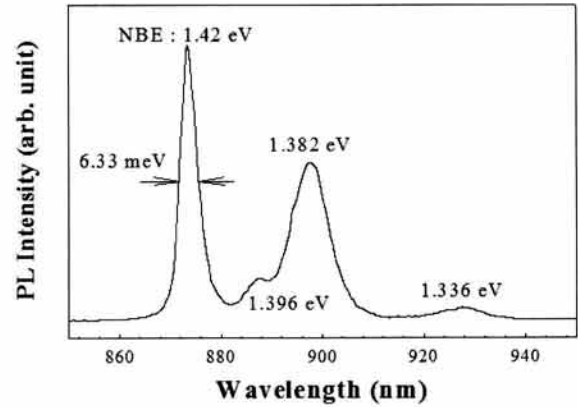


Fig. 4. A PL spectrum of an InP epitaxial layer whose XRD pattern is shown in Fig. 3.

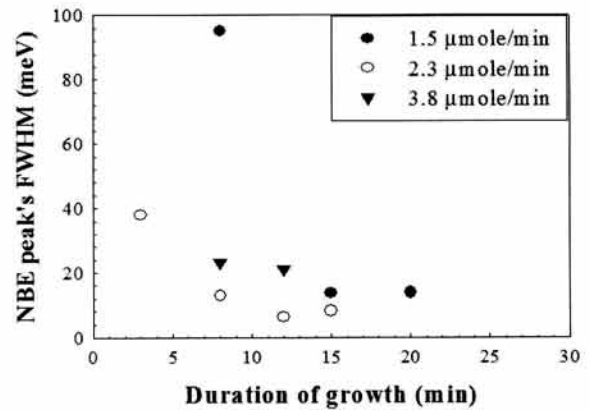


Fig. 5. Variation of PL NBE peak's FWHM from epitaxial layers as a function of EDMIn flow rate & duration of growth.

엑시톤 및 결함과 관련된 피크로 보인다 [7]. 엑시톤 피크의 반치폭은 6.33 meV로, InP 기판 위에 성장된 InP layer의 반치폭인 4 meV [8]와 6 meV [9]는 미치지 못하지만 표면 거칠기만 최적화하고 얻어낸 결과로는 만족할만한 결과로 판단된다. 그림 5는 여러 조건의 nucleation layer 위에 성장된 에피층에 대한 NBE 피크 반치폭의 변화이다. 에피층의 품질이 우수할수록 NBE 피크의 반치폭이 작아진다는 점을 고려할 때, 그림 4와 5의 결과로부터 nucleation layer의 거칠기가 작을수록 에피층의 광학적 특성이 우수해짐을 확인할 수 있다.

이러한 결과들로부터 열처리 과정이 nucleation layer에 어떤 영향을 미치는지를 설명할 수 있는 바,

저온에서 성장되는 nucleation layer는 그림 2에서 설명된 바와 같이 비정질의 InP층이 작은 결정들을 덮고 있었으나 적절한 열처리를 통해 이들 결정들의 크기가 증가하여 nucleation layer 밖으로 노출되고, 결국 이들은 이후 고온에서 에피 성장을 할 때 nuclei로 작용함으로써 에피층의 품질을 개선시키는 것으로 판단된다. 따라서 적절하지 못한 EDMIn의 유량과 성장시간으로 인해 nucleation layer가 너무 얇거나 두꺼운 채 3차원적으로 성장된 경우에는 열처리를 하더라도 에피층의 2차원적 성장을 위한 기반이 형성되지 못하기 때문에 결국 에피층의 품질을 악화시키는 것으로 보인다. 따라서 nucleation layer의 표면 거칠기가 먼저 최소화되어야만 에피층의 품질이 효과적으로 개선될 수 있음을 알 수 있는 바, 이는 기판과 에피층이 서로 다른 이종 성장에 대하여 다른 연구자들이 보고한 바와도 유사하다 [10-12].

4. 결론

본 연구에서는 대기압 MOVPE로 GaAs 기판 위에 InP 박막을 성장시킴에 있어 nucleation layer의 표면 거칠기가 에피층의 결정성과 광학적 특성에 미치는 영향을 고찰하였다. XRD와 PL 측정 결과는 모두 에피층의 품질이 nucleation layer의 표면 거칠기에 의존함을 보여주었다. 결국 2단계 성장법으로 GaAs 기판 위에 InP 에피층을 성장함에 있어 우수한 품질의 에피층을 얻기 위해서는 nucleation layer의 성장에 필요한 EDMIn의 유량과 성장시간을 적절히 제어함으로써 조속한 시간 안에 표면 거칠기가 최소화된 적절한 두께의 2차원적 nucleation layer를 얻어야 함을 알 수 있었다. 이렇게 표면 거칠기가 최소화되는 조건을 확립한 후 V/III 분자량비와 성장온도 등의 nucleation layer의 성장조건과 thermal cycling 등의 열처리 조건, 그리고 에피층의 성장조건을 최적화한다면, GaAs 기판 위에 더욱 우수한 InP를 성장할 수 있을 것으로 판단된다.

또한 본 연구에서는 통상적인 PH_3 과 TMin 대신 TBP와 EDMIn을 사용하였다. TBP와 EDMIn 조합은 adduct를 형성하는 것으로 보고되었으나 nucleation

layer의 성장은 긴 성장시간을 요구하지 않아 adduct 형성은 미미하였고 라인을 가열함으로써 해결되었다. 따라서 얇은 nucleation layer의 성장에는 PH_3 의 유독성과 열적 안정성을 회피하는 방법으로 TBP의 사용도 좋은 수단이 된다고 판단된다.

감사의 글

이 논문은 2011-2013 학년도에 청주대학교 산업과학연구소가 지원한 학술연구조성비(특별연구과제)에 의해 연구되었음.

REFERENCES

- [1] M. Sugo, Y. Takanashi, M. M. Al-jassim, and M. Yamaguchi, *J. Appl. Phys.*, 68, 540 (1990).
- [2] 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.*, 65, 1083 (1989).
- [3] H. Horikawa, Y. Ogawa, Y. Kawai, and M. Sakuta, *Appl. Phys. Lett.*, 53, 397 (1988).
- [4] Irving Sax, *Dangerous Properties of Industrial Materials* (Van Nostrand Reinhold, NY, 1988).
- [5] S. H. Li, C. A. Larsen, N. I. Buchan, and G. B. Stringfellow, *J. Elect. Mater.*, 18, 457 (1989).
- [6] C. Yoo, *J. KIEEME*, 24, 775 (2011).
- [7] L. D. Zhu, K. T. Chan, D. K. Wagner, and J. M. Ballantyne, *J. Appl. Phys.*, 57, 5486 (1985).
- [8] C. H. Chen, M. Kitamura, R. M. Cohen, and G. B. Stringfellow, *Appl. Phys. Lett.*, 49, 963 (1986).
- [9] C. H. Chen, D. S. Cao, and G. B. Stringfellow, *J. Electronic Mater.*, 17, 67 (1988).
- [10] X. H. Wu, D. Kapolnek, E. J. Tarsa, B. Heying, S. Keller, B. P. Keller, U. K. Mishra, S. P. DenBaars, and J. S. Speck, *Appl. Phys. Lett.*, 68, 1371 (1996).
- [11] K. Lorenz, M. Gonsalves, W. Kim, V. Narayanan, and S. Mahajan, *Appl. Phys. Lett.*, 77, 3391 (2000).
- [12] S. D. Hersee, J. Ramer, K. Zheng, C. Kranenberg, K. Malloy, M. Banas, and M. Goorsky, *J. Electron. Mater.*, 24, 1519 (1995).