

## Trimethylgallium, Trimethylaluminum과 Arsine을 사용하여 UHVCVD방법으로 성장된 AlGaAs의 탄소 및 알루미늄의 유입 특성

노정래 · 심재기 · 하정숙 · 박성주 · 이일항

한국전자통신연구소 기초기술연구부

(1992년 10월 7일 접수)

### Characteristics of Carbon and Aluminum Incorporation in AlGaAs by UHVCVD using Trimethylgallium, Trimethylaluminum, and Arsine

Jeong-Rae Ro, Jae-Ki Sim, Jeong-Sook Ha, Seong-Ju Park and El-Hang Lee

*Research Department, Electron & Telecommunications*

*Research Institute, Daejeon 305-606*

(Received October 7, 1992)

**요 약**— 새로운 단결정 박막 성장방법으로 최근에 많은 관심을 끌고 있는 초고진공 화학기상증착법(Ultra-High Vacuum Chemical Vapor Deposition)을 이용하여 AlGaAs 에피택시 박막을 성장시켰다. AlGaAs 에피택시층의 성장은 2° 경사진 GaAs(100) 기판을 사용하였다. 반응 기체로는 Trimethylgallium(TMGa), Trimethylaluminum(TMAI)과 arsine을 사용하였고, 성장온도는 580~700°C, 기체 압력은 10<sup>-5</sup>~10<sup>-4</sup> Torr를 유지하였다. 특히 본 연구에서는 arsine을 사전에 열분해 하는 통상의 Chemical Beam Epitaxy(CBE) 성장법과는 달리, arsine이 표면에서 분해되는 화학 반응만을 사용하여도 AlGaAs 에피택시를 성장할 수 있음은 물론 박막내의 탄소 불순물의 농도가 크게 낮아짐을 관찰하였다. 또한 성장 온도의 변화에 따른 AlGaAs 에피택시층의 Al 함유 과정에 대하여도 고찰하였다.

**Abstract**— The AlGaAs epitaxial thin films have been grown by Ultra High Vacuum Chemical Vapor Deposition(UHVCVD) technique which draws much attention recently. Semi-insulating GaAs(100) wafers (2° off (100) toward the nearest (110) plane) were used as substrates. The source gases employed in this study were Trimethylgallium(TMGa), Trimethylaluminum(TMAI) and arsine. The growth temperature of 580~700°C was used and the growth chamber pressure was maintained at 10<sup>-5</sup>~10<sup>-4</sup> Torr during growth. In this study, a great reduction of the carbon impurity concentration was observed in the AlGaAs layer grown by unprecacked arsine which were subject to the surface decomposition processes unlike the conventional Chemical Beam Epitaxy(CBE) method which uses only precacked arsine as a source material. The process of Al incorporation in the AlGaAs epitaxial film by varying the growth temperature has also been investigated.

#### 1. 서 론

최근 III-V족 화합물 반도체의 성장 방법으로 지

금까지 통상적으로 이용되던 Molecular Beam Epitaxy(MBE), Metalorganic Chemical Vapor Deposition(MOCVD) 방법외에 이들 방법의 장점을 조합한

새로운 성장 방법으로서 Metalorganic Molecular Beam Epitaxy(MOMBE), Gas Source Molecular Beam Epitaxy(GSMBE), Chemical Beam Epitaxy(CBE) 등의 방법들에 대한 연구가 광범위하게 진행되고 있다[1-4]. MOMBE, GSMBE, CBE 방법의 차이 점은 V족과 III족의 원료를 모두 가스를 사용하면 CBE, III족은 가스를 사용하고 V족은 고체상의 원료를 사용하면 MOMBE, III족은 고체상의 원료를 사용하고 V족은 가스를 사용하면 GSMBE로 분류된다. 본 연구에서 AlGaAs 에피택시 성장에 사용한 CBE 방법은 성장 장치중 가스 공급계는 MOCVD와 유사하여 metalorganic gas와 hydride gas를 사용하며, 성장실은 MBE와 마찬가지로 초고진공용 펌프에 의하여 UHV(ultra high vacuum) 환경을 유지하게 된다. 그러므로, CBE는 MBE와 비교하여 가스를 사용하므로 대량생산에 유리하고, oval defect를 방지할 수 있으며, 높은 성장 속도 및 selective epitaxy가 가능하고, P를 함유하는 물질의 성장에 장점을 가지고 있다. MOCVD와 비교하면 flow pattern의 문제점이 없고, beam을 사용하므로 급준한 계면과 매우 얇은 층을 성장시킬 수 있으며, 초고진공이므로 성장 분위기가 깨끗하고 Reflection High Energy Electron Diffraction(RHEED) 등의 분석 장비 사용이 용이하다는 장점이 있다[5]. 그러나 상대적으로 탄소 불순물 함유가 많은 등의 단점 역시 가지고 있다[6]. 특히 이러한 문제점은 GaAs의 경우 보다 AlGaAs 성장시에 더욱 심각한데, 그 이유는 Al의 반응성이 매우 커서 탄소와 강한 결합을 형성하기 때문이다. III족의 원료로 Trimethylgallium(TMGa)과 Trimethylaluminum(TMAI)을 사용할 경우, 성장된 AlGaAs층에 자연적으로 혼입되는 탄소 불순물 농도는  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$  이상이며, 탄소 불순물 농도의 양을 줄이기 위하여 TMGa과 TMAI을 TEGa과 TEAl으로 대체할 경우에도 약  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$  이상의 탄소 불순물이 혼입되는 것으로 알려져 있다[7-10]. 이러한 문제점들을 개선하기 위하여 본 연구에서는 일반적인 CBE 방법과는 달리, V족의 원료인 AsH<sub>3</sub>을 고온의 cracker cell을 사용하여 사전 열분해한 후, As<sub>2</sub>나 As<sub>4</sub>의 형태로 공급하는 방법을 취하지 않고, 사전 열분해 공정없이 AsH<sub>3</sub>을 분자상 상태로 기판 표면에 공급하여 가열된 GaAs 기판 표면에서 유발되는 AsH<sub>3</sub>와 TMGa, TMAI간의 표면 화학 반응에 의해서만 AlGaAs 에피택시 박막을 성

장시키는 새로운 Ultra High Vacuum Chemical Vapor Deposition(UHVCVD) 방법을 시도하였다. AsH<sub>3</sub>을 사전 열분해 하지 않고 사용하면 기판 표면에서 열분해될 때 생성되는 수소 원자가 CH<sub>3</sub> 형태로 표면에 흡착되어 있는 탄소 불순물들과 반응하여 CH<sub>4</sub>를 생성할 수 있기 때문에 AsH<sub>3</sub>을 열분해 하여 수소 원자가 결합되지 않은 As<sub>2</sub>나 As<sub>4</sub>의 형태로 공급하는 것보다 탄소 불순물 제거에 있어서 더 효율적인 것으로 믿어지기 때문이다. 또한 본 연구에서는 박막에 함유되는 Al의 거동을 성장 온도의 변화에 따라서도 고찰하였다.

## 2. 실험

본 실험에 사용된 성장 장치는 자체 제작한 것으로써 자세한 내용은 참고문헌[11]에 기술되어 있으므로 성장 장치의 기능만을 간단히 소개하면 다음과 같다. 성장 장치는 크게 가스 공급장치, 성장실과 진공펌프, load-lock system으로 구분된다. 이러한 기능을 발휘하기 위한 실제적인 주요 부품들의 배치를 그림 1에 도시하였다. 성장에 사용되는 원료 가스인 metalorganic gas와 hydride gas는 capacitance manometer를 사용하여, 압전 재료를 이용하는 자동압력 밸브(automatic pressure valve)의 조절기에 폐환(feed back) 시킴으로써 압력이 자동적으로 조절되도록 하였다. 이러한 방법을 사용하면 실온에서 운송 기체를 사용하지 않고 metalorganic gas의 압력만을 이용하여 가스의 압력을 일정하게 조절할 수 있다. 기판은 load-lock 장치에 장착된 후 sorption pump, titanium sublimation pump, ion pump 등을 이용하여  $10^{-8}$  Torr 정도의 진공도를 만든 후 long manipulator에 의해서 성장실로 이동된다. Reflection High Energy Electron Diffraction(RHEED), Quadrupole Mass Spectrometer(QMS) 등의 분석장치가 부착된 성장실로 이동된 기판은 가열 장치에 부착되어 성장된다. AlGaAs 에피택시 성장시에 사용한 III족 원료 가스로는 Trimethylaluminum과, Trimethylgallium을 사용하였고, V족 원료로서는 AsH<sub>3</sub>을 사용하였다. 사용한 기판은 semi-insulating GaAs (100) wafer로서 (110) 방향으로 2° 기울어진 것을 사용하였다. GaAs 기판의 cleaning은 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> : H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> : H<sub>2</sub>O=5 : 1 : 1 용액으로 wet cleaning한 후 질소로 건조시켰다. 성장

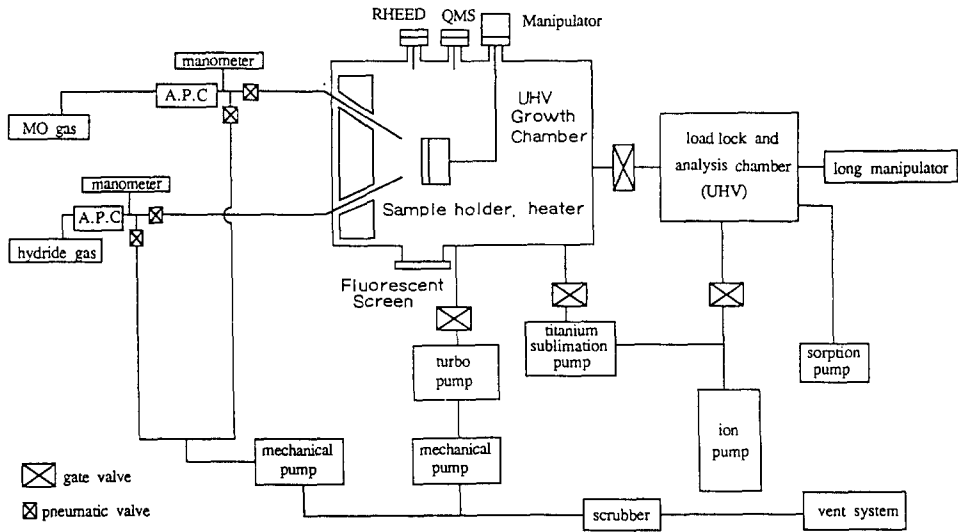


그림 1. 성장 장치의 개략도.

장치에 도입된 기판은 진공상태에서 낮은 온도로 가열하여 유기물과 수분을 제거하였고, 또한 AsH<sub>3</sub> 분위기에서 600°C로 15분간 thermal cleaning한 후 성장에 사용하였다. 성장 후에는 기판의 온도가 약 200°C에 이를 때까지 AsH<sub>3</sub> 분위기에서 온도를 내려 박막 표면에서의 As 증발효과를 방지하였다. 그리고 AlGaAs 에피택시 박막 표면에서의 산화물 형성 등을 억제하기 위하여 수백 Å의 두께의 GaAs 보호막을 증착하였다.

AlGaAs 성장시 기판 온도는 약 580~700°C이며, 기판의 온도 측정은 thermo-couple과 optical pyrometer를 사용하였다. 성장실의 압력은 성장 가스를 유입하기 전에는 약 2×10<sup>-9</sup> Torr 정도의 압력을 유지하였고, 성장시에는 성장 가스를 유입하여 약 10<sup>-5</sup>~10<sup>-4</sup> Torr 정도의 압력 범위에서 AlGaAs 에피택시 박막을 성장하였다.

### 3. 결 과

Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As 박막은 x의 조성에 따라서 매우 다른 물성을 나타내게 되므로 Al의 함량을 조절하는 일은 매우 중요하다. x가 0.45 미만 일때는 direct band gap 물질인데 비하여 x가 0.45이상 이 되면 indirect band gap 물질로 변화하여 발광하지 않을 뿐만 아니라 x에 따라서 band gap energy가 변화하기 때문이다. 일반

적으로 에피택시층내의 Al 조성은 기판에 유입되는 TMGa와 TMAI의 비율뿐 아니라 성장 온도에 의해서 크게 좌우된다. 따라서 본 연구에서는 UHVCVD 방법을 이용하여 AlGaAs를 성장할 때 성장 온도의 변화에 따른 AlGaAs 에피택시층 내의 Al의 조성을 고찰하였다. AlGaAs 에피택시 박막은 V/III가 5, TMG : TMA=1 : 1인 조건하에서 성장 온도를 각각 600°C, 630°C, 660°C, 688°C, 700°C로 변화하여 성장시킨 후 Auger Electron Spectroscopy(AES)를 이용하여 성장된 시편의 Al 함량을 정량 분석하였다. 그림 2와 그림 3은 전형적인 AES spectrum의 한 예로 성장 온도가 630°C인 시편을 이온빔으로 sputter etching하여 GaAs cap layer를 제거한 후 AlGaAs층에서 얻은 point spectrum(그림 2)과 line scan spectrum(그림 3)이다. 그림 2에서 1396 eV의 Al<sub>KLL</sub> peak와 1070 eV의 Ga<sub>LMM</sub>, 1228 eV의 As<sub>LMM</sub>, 그리고 272 eV, 503 eV에서 탄소, 산소 불순물 peak를 관찰할 수 있다. AES 방법으로 분석한 AlGaAs 에피택시층 내의 Al 함량, 즉 Al<sub>KLL</sub> peak의 강도를 성장 온도에 따라서 도시하여 그림 4에 나타내었다. 그림 4에서 볼 수 있듯이 온도가 증가함에 따라서 Al의 함량이 점차 감소함을 알 수 있다. 그림 5는 그림 4의 결과를 Arrhenius plot한 것이다. 온도에 따른 Al의 함량은 비교적 선형적인 관계의 경향을 보이며, 온도가 증가하면 에피택시 박막내의 Al 함량이 감소하는 것을 볼

수 있으며 이 때의 activation energy,  $E_a$ 는 약 35 Kcal/mol로 계산되었다. 이러한 실험결과로부터 기판 표면의 온도가 높은 때에는 열분해 되어 흡착된 Al이 AlGaAs 에피택시층 내에 혼입되는 과정보다 탈착과정이 더 쉽게 진행되어 결과적으로 Al의 함량은 온도가 증가함에 따라서 감소하게 되는 것으로 이해할 수 있다. 그러므로 AlGaAs 에피택시 성장시에 박막 내에서의 Ga과 Al의 상대적인 조성은 반응기 내에 주입되는 원료 가스의 상대적인 압력 비율 뿐 아니라 성장되는 기판의 온도에도 크게 의존함을 알 수 있다.

본 연구에서는  $AsH_3$ 을 사전 열분해하여 사용하는 CBE 성장 방법과는 달리  $AsH_3$ 을 사전 열분해하지 않고 표면에서 유발되는 화학 반응만을 이용하여 Al-GaAs 에피택시를 성장하였으므로 성장된 에피택시층의 탄소 불순물의 농도가 어떻게 변화 하는가도 조사하였다. CBE 방법의 취약점은 GaAs나 AlGaAs를

성장시킬 때 MBE나 MOCVD에 비하여 성장된 에피택시층 내에 탄소 불순물 농도가 상대적으로 높다는 것인데, 그 이유는  $AsH_3$ 을 열분해하여  $As_2$ 나  $As_4$ 의 형태로 기판에 공급하게 되면 기판 표면에서 주로 탄화 수소화물과 탄소 원자형태로 존재하는 탄소 불순물을 제거하는 경로가 존재하지 않기 때문이다. 그러나  $AsH_3$ 을 사전에 열분해하지 않고 기판 표면에서만 열분해가 일어나도록 한다면, 기판 표면에서  $AsH_3$ 이 분해되어  $AsH_x(x=0, 1, 2)$ 와 수소 원자가 생성된다. GaAs의 경우 표면에 흡착된 수소 원자들이  $-CH_3$  라디칼과 반응하여  $CH_4$ 를 형성한 후 탈착되어 표면의 메틸기들이 제거되어 결국 성장된 GaAs 에피택시층 내의 탄소불순물 농도가 낮아지는 것으로 알려져 있다[12]. 이러한 탄소 불순물 농도의 감소가

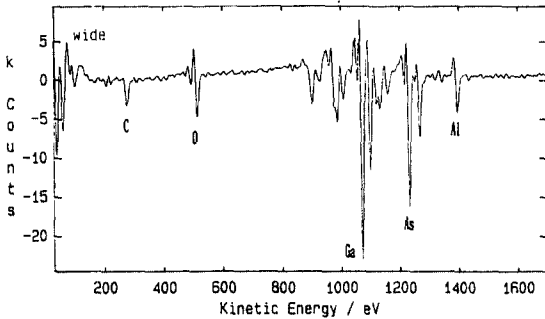


그림 2. AlGaAs 박막의 AES 분석자료(point spectrum) (V/III=5, 630°C).

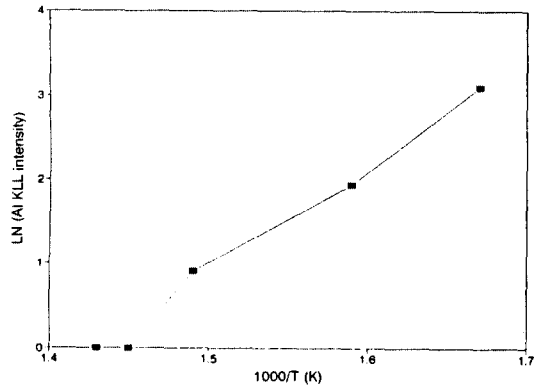


그림 4. 온도 변화에 따른 AlGaAs 박막내의 Al 함량 변화(V/III=5).

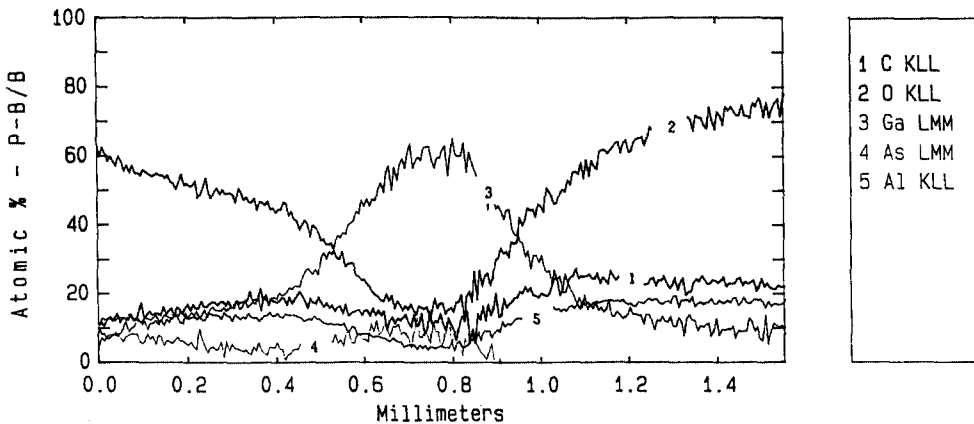


그림 3. AlGaAs 박막의 AES 분석자료(line scan spectrum) (V/III=5, 630°C).

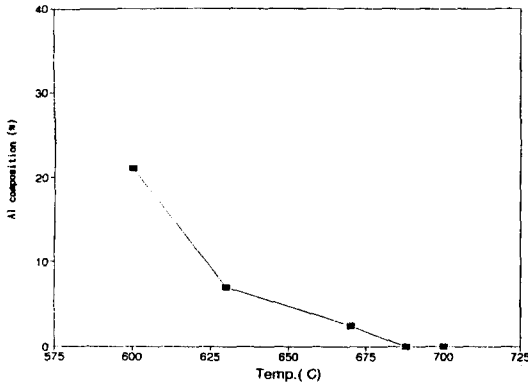


그림 5. AlGaAs 박막내의 Al 함량에 대한 Arrhenius point(V/III=5).

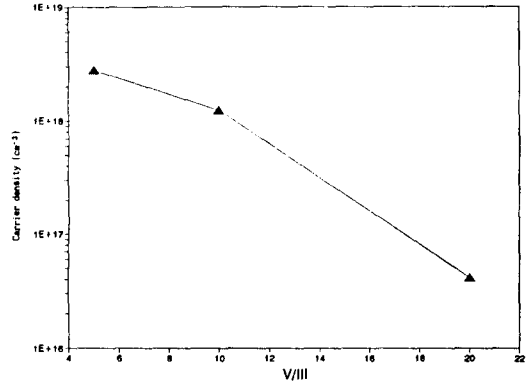


그림 6. V/III 비율 변화에 따른 AlGaAs 박막내의 불순물농도(630°C).

AlGaAs의 경우에도 성립하는지를 확인하기 위해 성장된 AlGaAs 에피택시 시편에 대하여 Hall 측정을 실시하였고 측정된 불순물 농도와 이동도를 각각 그림 6과 그림 7에 도시하였다. Van der Pauw 방법을 사용하여 상온에서 측정하였으며 측정된 모든 시편은 p-type으로 나타났다. 그림 6에서 볼 수 있듯이 V/III 비율이 증가할수록 p-type carrier인 탄소불순물 농도가 감소하는 것을 알 수 있다. 이는 AsH<sub>3</sub>의 양이 TMGa나 TMAI에 비하여 증가함에 따라 기판 표면에서 생성된 수소 원자의 농도는 증가하고, 메틸기들의 농도는 상대적으로 감소하여, 결국 AlGaAs 에피택시층 내에 혼입되는 탄소불순물의 농도는 감소하게 되는 것으로 판단된다. 기존의 CBE 방법을 사용하여 AsH<sub>3</sub>을 열분해하고 TMGa과 TMAI을 사용하여 AlGaAs 에피택시 박막을 성장하였을 경우 탄소불순물 농도가 10<sup>19</sup> cm<sup>-3</sup> 이상이며, 일반적으로 TMGa과 TMAI에 비하여 탄소불순물이 효과적으로 제거되는 원료 기체인 TEGa과 TEAI을 사용한 경우에도 1×10<sup>18</sup> cm<sup>-3</sup> 이상의 탄소불순물이 AlGaAs 에피택시층내에 함유되는 것으로 보고되고 있다[7]. 따라서 AsH<sub>3</sub>을 사전에 열분해하지 않고 기판 표면에서 분해되는 화학반응만을 이용하여 성장시킨 AlGaAs 에피택시층에 포함된 탄소불순물의 양이 훨씬 작은 것을 알 수 있다. 그림 6에서 V/III가 증가함에 따라서 운반자 밀도(carrier density)는 계속 감소하는데 비하여, 그림 7에서의 정공 이동도(hole mobility)는 증가하다가 감소하는 경향을 보이는데 이러한 현상은 MOCVD 등에서도 나타나는 것으로 V/III 비

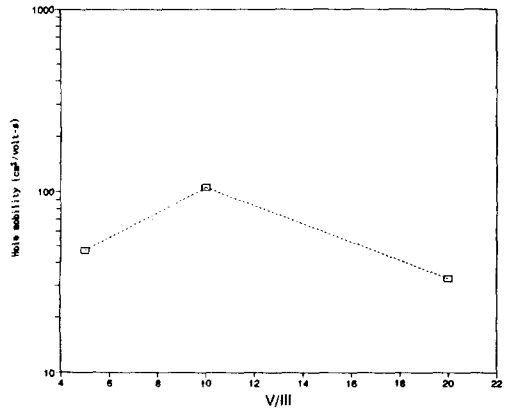


그림 7. V/III 비율 변화에 따른 AlGaAs 박막내의 정공이동도(630°C).

율이 커짐에 따라 성장된 에피택시층의 운반자 종류가 변화하여 p-type에서 n-type으로 변환(type conversion)이 일어나게 되어 전자-정공의 상쇄에 의해서 정공 이동도가 증가하다가 감소하게 된다.

성장된 AlGaAs 에피택시층의 결정성과 조성을 알아보기 위하여 Double Crystal X-ray Diffraction (DCD) 분석을 실시하였다. 그림 8은 630°C에서, V/III=10, TMGa : TMAI=1 : 1인 조건에서 성장된 AlGaAs 에피택시 박막의 DCD 분석자료이다. 본 실험조건 영역에서는 V/III가 10정도, 그리고 성장 온도가 630°C 정도인 경우에 peak의 분리가 더 잘 일어나는 것을 알 수 있었다. 그림 8에서 보는 것처럼 성장된 에피택시층에서 생성된 peak의 반치폭은 56 arcsec, GaAs 기판의 반치폭은 59arcsec인 것으로

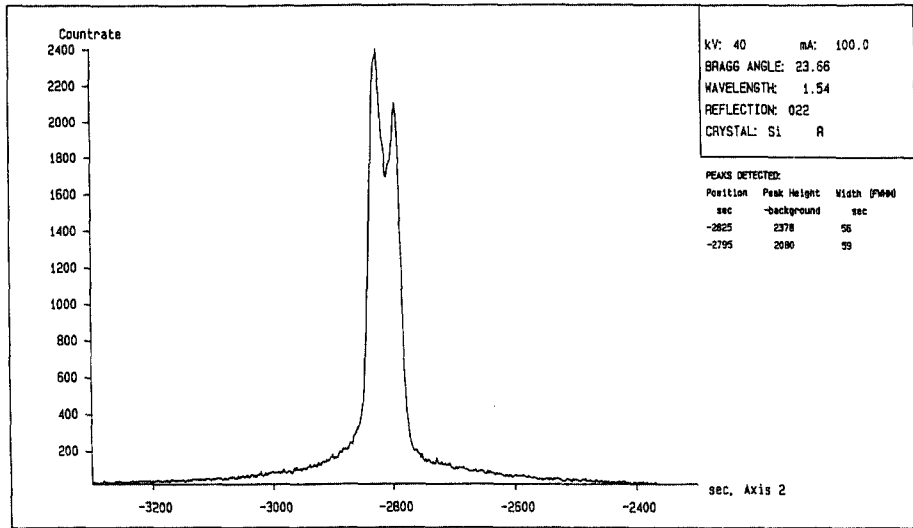


그림 8. AlGaAs 박막의 DCD 분석자료(V/III=10).

관찰되었다. 따라서 성장된 AlGaAs층은 GaAs 기판에 비하여 결정성이 우수한 것으로 나타났으며 분리된 두개의 peak 간격으로부터 구한 Al의 조성은 약 9%이다.

Ar<sup>+</sup>-laser를 이용하여 AlGaAs 에피택시 박막의 Photoluminescence(PL) 분석을 실시하였으나, AsH<sub>3</sub>을 사전에 열분해하여 사용하는 CBE 방법에서 잘 알려진 바와 같이, 본 실험에서도 PL을 관찰할 수 없었다[10]. 그 주요한 원인은 TMAI을 사용할 경우 Al과 산소의 반응성이 매우 커서 증착된 에피택시 박막내에 산소 불순물의 농도가 매우 높기 때문인데, Secondary Ion Mass Spectroscopy(SIMS) 분석결과 10<sup>18</sup> cm<sup>-3</sup> 이상의 많은 산소 불순물이 AlGaAs 에피택시층 내에 혼입된 것으로 나타났다.

성장된 AlGaAs 에피택시 박막의 표면 형상은 V/III 비율이 높거나, 성장 온도가 높은 경우 즉, 표면 반응에 필요한 충분한 As이 AsH<sub>3</sub>으로부터 열분해되어 공급될 때 매끈한 표면으로 성장되며, 그렇지 않은 경우에는 표면에 Ga droplet이 형성되는 As 부족 현상이 발생했다. 또한 표면형상은 TMGa과 TMAI의 비율에 의해서도 변화하는데, 두 원소가 각각 표면에서의 이동도가 다르기 때문에 TMAI이 상대적으로 많이 유입된 경우 성장된 에피택시층의 표면 형상은 나빠졌다. AlGaAs 에피택시 박막의 성장 속도는 온

도가 높고, III족 가스의 압력이 높은 경우에 빠른 경향을 보이며, 이 때의 성장 속도는 시간당 약 1 μm 정도이다.

#### 4. 결 론

V족의 원료가스인 AsH<sub>3</sub>을 사전 열분해 하지 않고 TMGa과 TMAI을 이용하여 UHVCVD 방법으로 AlGaAs 에피택시 박막을 성장시켰다. AlGaAs 에피택시 성장은 가열된 기판 표면의 화학반응에 의해서만 진행되므로 AsH<sub>3</sub>을 사전 열분해하는 기존의 CBE 방법과는 반응 기구에 있어서 매우 다른 양상을 보이게 된다. 본 실험에서 UHVCVD 방법으로 성장된 에피택시층 내의 탄소 불순물 농도는 약 10<sup>16</sup> cm<sup>-3</sup> 정도인데, 사전 열분해한 AsH<sub>3</sub>을 사용한 기존의 CBE의 경우 탄소불순물의 농도가 10<sup>19</sup> cm<sup>-3</sup>임을 감안할 때 매우 감소하였음을 알 수 있었다. 이러한 현상의 원인은 기판 표면에서 AsH<sub>3</sub>가 분해될 때 생성된 수소 원자들이 기판 표면에 흡착된 탄소 불순물들을 매우 효과적으로 제거하기 때문인 것으로 믿어진다. AlGaAs 에피택시 박막 성장시 에피택시층에 혼입되는 Al의 양은 반응 가스의 조성 뿐 아니라, 성장 온도에도 민감한 영향을 받으므로, 본 연구에서는 성장 온도에 따른 Al의 거동에 대해서도 조사하였다. 성장 온도를

증가시키면 AlGaAs 박막내에 혼입되는 Al의 조성이 감소하는 것을 관찰할 수 있었는데, 이는 온도가 증가하면서 Al 원자가 AlGaAs 에피탁시층 내로 유입되기 보다는 탈착되는 과정이 우세해지기 때문이다. 성장된 박막의 DCD 분석을 통하여 에피탁시층의 결정성도 매우 우수한 것을 알 수 있었다.

### 감사의 글

이 연구는 한국통신의 기초연구 지원금으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

### 참고문헌

1. T. H. Chiu, W. T. Tsang, E. F. Schbert and E. Agye-lcum, *Appl. Phys. Lett.* **51**, 1190 (1987).
2. Y. Kawaguchi, H. Asahi and H. Nagai, *Inst. Phys. Conf. Ser.* **74**, 181 (1984).
3. W. T. Tsang, A. H. Dayim, T. H. Chiu, J. E. Cunningham, E. F. Schbert J.A. Ditzinberger, J. Shah, J.L. Zyskind and N. Tabatabaei, *Appl. Phys. Lett.* **49**, 170 (1986).
4. W. T. Tsang, *J. Cryst. Growth* **81**, 261 (1987).
5. T. H. Chiu, J. E. Cunningham, A. Robertson, Jr. and D. L. Malm, *J. Cryst. Growth* **105**, 155 (1990).
6. G. B. Stringfellow, *J. Cryst. Growth* **105**, 260 (1990).
7. H. Ando, A. Sandhu, H. Ishkawa, Y. Sugiyama and T. Fuji, *Int. Phys. Conf. Ser.* **106**, 217 (1989).
8. M. M. G. de Carvalho, C. L. Barreto, M. A. Cotta and K. M. Ito, *Appl. Phys. Lett.* **57(7)**, 680 (1990).
9. C. R. Abernathy, S. J. Pearton, D. A. Bohling and G. T. Muhr *J. Cryst. Growth* **111**, 574 (1991).
10. C. R. Abernathy, A. S. Jordan, S. J. Pearton, W. S. Hobson, D. A. Bohling and G. T. Muhr, *Appl. Phys. Lett.* **56(26)**, 2654 (1990).
11. 박성주, 심재기, 박경호, 유병수, 이일항, 응용물리 **4** (3), 380 (1991).
12. S. J. Park, J. K. Sim, J. R. Ro, B. S. Yoo, K. H. Park and E. H. Lee, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **240**, 207 (1992).