

## Trimethyl-indium 소스 고갈에 따른 InGaAsP 에피층의 특성 변화

김현수 · 오대곤\* · 편광익\* · 최인훈

\*한국전자통신연구원 정보통신원천기술연구소, 고려대학교 재료공학과  
(1999년 10월 7일 접수)

### Effect of trimethyl-indium source depletion on InGaAsP epilayer grown by MOCVD

Hyun Soo Kim, Dae Kon Oh,\* Kwang Eui Pyun,\* and In Hoon Choi

\*ETRI-Micro-Electronics Technology Laboratory, Electronics and Telecommunications  
Research Institute, Taejeon 305-350, Korea

Department of Materials Science, Korea Univ., Seoul 136-075, Korea

(Received October 7, 1999)

**요 약** - 유기금속 소스의 농도를 연속적으로 in-situ 측정이 가능한 EPISON ultrasonic monitor를 이용하여 TMI(trimethyl-indium)의 소스 고갈이 InGaAs, InGaAsP bulk 에피층과 1.55  $\mu\text{m}$  InGaAs/InGaAsP SMQW (strained multi-quantum well)에 미치는 영향을 조사하였다. TMI 소스는 사용량이 80%에서 급격하게 소스 고갈 현상을 보였다. TMI 소스는 사용량이 80%에서 급격하게 소스 고갈 현상을 보였다. TMI 소스 고갈에 의한 에피층의 특성 변화를 조사한 결과, bulk 에피층의 경우에는 소스가 고갈 되기전에 성장한 에피층과 비교하여 DCXRD(double crystal X-ray diffractometry) spectrum에서 피크 분리가 약 300 arcsec정도 Ga-rich 방향으로 이동하였으며 relative FWHM은 약 2배 가량 증가하는 것을 보였다. SMQW 구조에서는 bulk 에피층과는 달리, PL 중심파장에서도 약 40 nm 정도 단파장쪽으로 이동하였으며, 피크 분리는 약 300 arcsec정도 Ga-rich 방향으로 이동하였다. 하지만, EPISON의 closed loop 기능을 사용할 경우에는 TMI 소스 사용량이 95%에서도 피크 분리가  $\pm 100$  arcsec이내의 재현성 있는 에피층 성장이 가능하다는 것을 알 수 있었다.

**Abstract** - We investigated the effect of TMI(trimethyl-indium) source depletion on InGaAs, InGaAsP and 1.55  $\mu\text{m}$  InGaAs/InGaAsP SMQW by using EPISON ultrasonic monitor for measuring the concentration of metalorganic/carrier gas mixtures. And the problems for the growth reproducibility in MOCVD was solved by using an EPISON ultrasonic monitor with closed-loop mode under the condition of TMI source depletion. The saturation pressure of TMI was dramatically decreased over consumption of 80%. In the case of bulk epilayer, Up-shifting of 300 arcsec to Ga-rich direction and FWHM broadening by a factor of two in DCXRD spectrum were observed due to the TMI source depletion. In the case of SMQW, Up-shifting of 300 arcsec to Ga-rich direction in DCXRD spectrum and blue-shift of 40 nm in PL spectrum were observed due to the TMI source depletion. However, good reproducibility ( $\Delta\theta < \pm 100$  arcsec) was achieved even the condition of 95% of TMI consumption, when we used the EPISON with closed-loop mode.

## 1. 서 론

MOCVD(metal-organic chemical vapor deposition) 장비는 III-V족 화합물 반도체의 에피층 성장 장비로써 10 Å 정도의 두께 조절이 가능하고 급준한 계면의 성장이 가능하며, 대량생산이 가능하다는 장점을 가지고 있다 [1]. 그러나, MOCVD 장치에 사용되는 유기금속

소스는 사용량이 증가할수록 실제 포화증기압이 감소하게 되는 소스 고갈 현상이 일어나게 되는데, 이로 인해 3상계나 4상계의 에피층의 고상조성이 변화하게 된다. 즉, 이러한 유기금속 소스 고갈 현상에 의해 성장 재현성이 감소하게 되고, 에피층의 특성이 저하되는 원인이 된다. 또한 소스 고갈에 의해 고가의 소스를 교체함으로써 소스 교체후의 테스트 성장 등으로 인한

경제적 및 시간적 손실을 초래하게 된다. 일반적으로 MOCVD 장비에서 InP 계열의 에피층을 성장시키기 위해 III족 소스로는 TMIIn (trimethyl-indium), TMGa (trimethyl-gallium), TEGa (triethyl-gallium) 등이 사용되며, V족 소스로는 PH<sub>3</sub> (phosphine), AsH<sub>3</sub> (arsine) 등이 사용된다. 특히 TMIIn은 작동온도(10~20°C)에서 고체상이므로, 액체상(TMGa, TEGa)이나 기체상인 소스(PH<sub>3</sub>, AsH<sub>3</sub>)에 비해 소스 고갈의 문제가 더욱 심각할 것으로 생각된다 [2, 3].

그러므로, 본 실험에서는 InGaAs, InGaAsP 에피층과 1.55 μm InGaAs/InGaAsP SMQW(strained multi-quantum well) 구조에서 TMIIn의 소스 고갈이 박막의 광학 및 결정성에 미치는 영향을 조사하였다. 또한, EPISON의 closed loop 기능을 사용하여 소스 고갈 영역에서도 안정적인 에피층 성장을 시도하였다.

## 2. 실험방법

본 실험에 사용된 MOCVD 장치는 AIXTRON 200/4 system으로 수평반응관 구조이며, gas foil rotation을 하게 된다. 성장조건은 성장온도 650°C, 성장압력 100 mbar, 총유량은 12500 sccm 정도이다. 에피층의 성장률은 InGaAsP는 2~2.3 μm/h 정도이며, InGaAs는 3.6 μm/h이다. 본 실험에 사용된 소스로는 III족은 TMIIn과 TMGa이며, V족은 AsH<sub>3</sub> (10% diluted in hydrogen)과 PH<sub>3</sub>을 사용하였다. TMIIn (Morton co.)은 소스함량이 50 g bubbler를 정방향과 역방향으로 연결하여 총량이 100 g으로 사용하였으며, TMGa은 소스함량이 50 g인 bubbler를 사용하였다. 본 실험 동안 TMGa의 사용량이 30% 이하이므로 TMGa의 소스 고갈의 영향은 무시하였고, TMIIn의 사용량은 62~95%에서 실험하였다. 그리고, 유기금속 소스의 고갈 현상을 관찰하기 위하여 EPISON(Thomas swan co.)을 TMIIn과 TMGa 소스 라인에 설치하였다. 그림 1에 EPISON의 개략도를 나타내었다.

EPISON은 기상 혼합물의 농도를 in-line 상태에서 측정할 수 있는 장비로써, EPISON cell과 controller로 구성되어 있다 [3-5]. EPISON cell은 cell의 온도를 일정하게 유지시키기 위한 heating filament와 platinum 저항 온도계, 그리고 기상 혼합물이 통과할 수 있는 stainless steel chamber로 구성되어 있다. Stainless steel chamber 내에는 두개의 평행한 transducer가 일정한

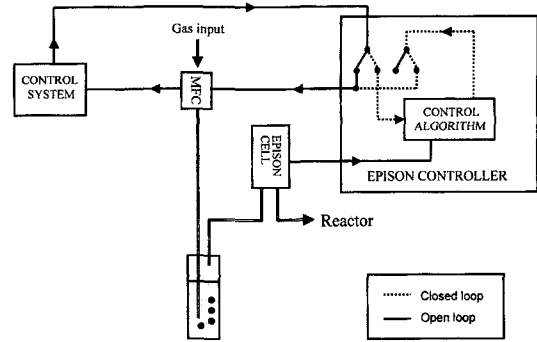


그림 1. Schematic diagram of EPISON

간격을 두고 떨어져 있는데, 한 쪽 transducer에서 초음파를 발생시키면 다른 쪽 transducer에서 초음파를 측정하여 매질 내에서의 음속을 측정하게 된다. 매질 내에서 음속은 식 (1)의 관계로 부터 유기금속 소스의 농도를 구할 수 있다 [3-5].

$$v = \sqrt{\gamma \times P / \rho}$$

$$P / \rho = \frac{(n_{MO} + n_{carrier})RT / V}{(n_{MO} \times m_{MO} + n_{carrier} \times m_{carrier}) / V}$$

$$= \frac{RT}{x \cdot m_{MO} + (1 - x) \cdot m_{carrier}}$$

$$x = \frac{n_{MO}}{n_{MO} + n_{carrier}} \tag{1}$$

P : EPISON chamber 내의 total pressure

V : EPISON chamber 내의 total volume

T : EPISON chamber 의 온도

ρ : 혼합 기상 혼합물

(metalorganic source와 carrier gas mixture)의 밀도

γ : specific heat ratio (= C<sub>p</sub>/C<sub>v</sub>)

m<sub>i</sub> : molecular weight of i species

[MO = metalorganic source, carrier = carrier gas].

n<sub>i</sub> : mole of of i species

x : concentration of metal-organic source

그림 1에서 보듯이, open loop를 사용할 경우에는 유기금속 소스의 농도만 측정하지만, closed loop를 사용했을 경우 EPISON cell에서 측정한 농도와 소스 고갈이 일어나기 전의 농도를 비교하여 측정된 농도가 소스 고갈이 일어나기 전의 농도보다 낮을 경우 control algorithm을 통해 control system에서 설정한 유량보다

증가된 유량을 MFC(mass flow controller)에 전달하게 된다.

위와 같은 과정을 통하여 소스 고갈 영역하에서도 포화증기압의 감소를 유량의 증가로 상쇄함으로써, 항상 일정한 양의 유기금속 소스가 반응관으로 유입되게 된다. 성장된 에피층은 특성을 평가하기 위하여 DCXRD(double crystal X-ray diffractometry)와 상온 PL(photoluminescence)을 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

그림 2는 EPISON을 이용하여 TMIn 사용량에 따른 유기금속 소스의 농도 변화를 관찰한 결과이다. 그림 2에서 보듯이, 사용량이 80~85%에서 유기금속 소스의 농도가 급격하게 감소하는 것으로 나타났다.

먼저 TMIn의 소스 고갈이 에피층의 특성변화에 미치는 영향을 관찰하기 위하여 광통신용 발광소자에 사용되는 1.55  $\mu\text{m}$  InGaAs/InGaAsP SMQW구조를 성장하였다 [6]. 양자우물은 30  $\text{\AA}$  InGaAs이며, 장벽은 100  $\text{\AA}$  InGaAsP ( $\lambda = 1.3 \mu\text{m}$ )이고, SCH(separate confinement heterostructure) layer는 1000  $\text{\AA}$  InGaAsP( $\lambda = 1.1 \mu\text{m}$ )이다. 양자우물은 압축응력이 약 1~1.5%일 경우 laser diode의 특성이 가장 좋은 것으로 알려져 있다 [7-9]. 표 1과 그림 3에 성장조건과 SMQW 구조를 도시하였으며, 그림 4에는 PL과 DCXRD 측정결과를 나타내었다.

그림 4(a)의 PL 측정결과에서 중심파장은 소스 고갈 영역에서 성장한 에피층이 소스가 고갈되기 전의 에피층보다 40 nm 정도 단파장쪽으로 이동한 것을 볼 수 있었다. 이는 TMIn의 실제 농도가 감소함에 따라 Ga 조성의 증가와 양자우물의 두께가 감소했기 때문으로 생각되어진다 [7, 10]. 그림 4(b)의 DCXRD 측정결과에서는 TMIn 소스가 고갈되기 전에 성장한 에피층의 양자우물의 압축변형은 약 1.58%인데 비해 TMIn 소스가 고갈된 후에는 양자우물의 압축변형은 0.55%으로 감소하였다. 이는 TMIn의 실제 농도가 줄

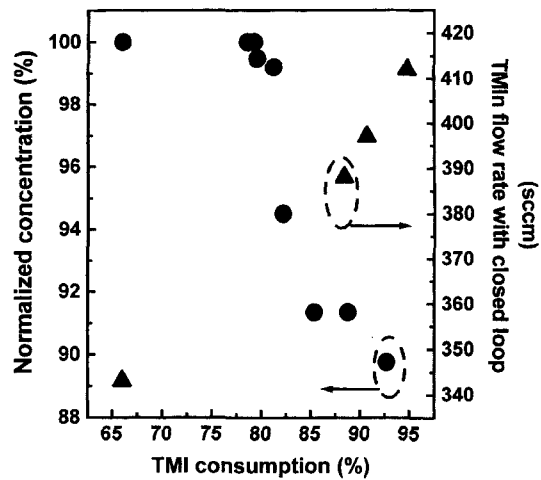


그림 2. In-situ monitoring of concentration of TMIn flow rate with closed-loop mode as a function of the consumption of TMIn.

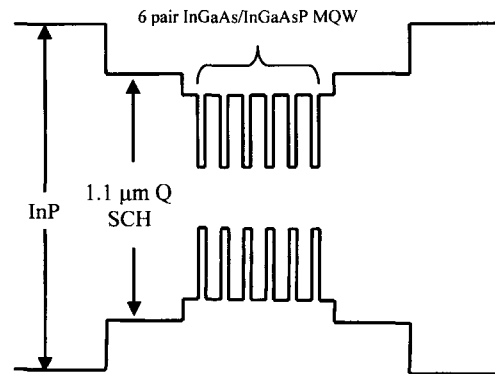


그림 3. 1.55  $\mu\text{m}$  InGaAs/InGaAsP SMQW structure.

어듬에 따라서 양자우물의 고상조성이 Ga-rich쪽으로 이동했음을 보여주고 있다. 또한, 위성피크의 주기로부터 식 (2)를 이용하여 양자우물과 장벽의 두께를 구한 결과, 소스가 고갈되기 전에는 129.7  $\text{\AA}$ 에서 소스가 고갈된 후에는 124.8  $\text{\AA}$ 으로 양자우물과 장벽의 두께가 감소하는 것을 알 수 있었다 [1]. 소스 고갈 영역에서

표 1. Growth conditions of 1.55  $\mu\text{m}$  InGaAs/InGaAsP SMQW

Epi No.	TMIn flow(sccm)		Concentration(%)		DCXRD		PL		TMIn 사용량 (%)	Loop
	Start	End	Start	End	Splitting (arcsec)	Strain (%)	$\lambda$ (nm)	FWHM (meV)		
QW97195	343	343	0.381	0.381	-458	1.58	1544	48	62	Open
QW98040	343	343	0.352	0.349	-160	0.55	1507	46	87.8	Open
QW98042E	386	390	0.381	0.381	-412	1.4	1542	42	88.4	Close

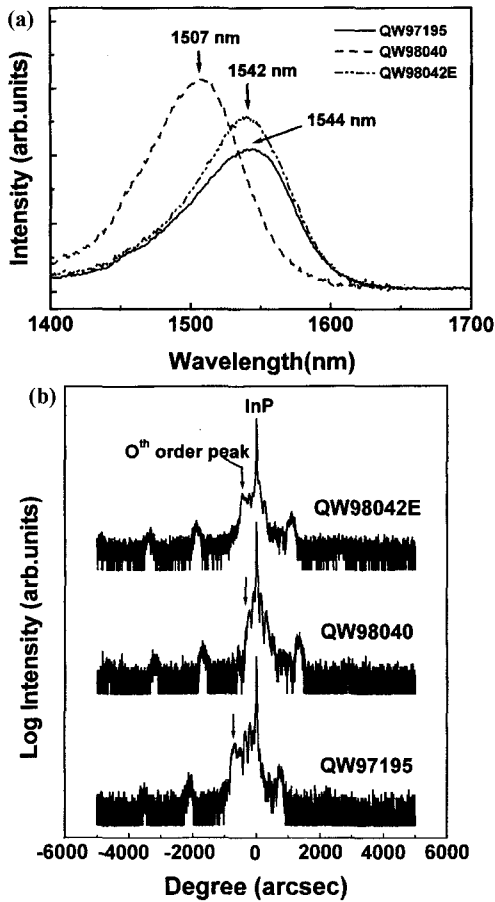


그림 4. PL and DCXRD spectrum of 1.55 μm InGaAs/InGaAsP SMQW; (a) PL, (b) DCXRD. The arrow represents 0<sup>th</sup> order peak of SMQW in (b)

closed loop를 사용하여 성장한 경우에는 소스가 고갈되기 전의 에피층과 비교하여 중심파장은 거의 차이를

보이지 않았고, 압축변형도 1.4%로 고갈되기 전의 측정결과와 큰 차이를 나타내지 않았다.

$$\Lambda = \frac{\lambda}{2 \cdot \cos\theta_B \cdot \Delta\theta} \quad (2)$$

[ $\Lambda$ ; 양자우물과 장벽의 두께,  $\lambda$ ; X선의 파장,  $\theta_B$ : Bragg 각도,  $\Delta\theta$ ; 위성피크의 주기]

다음은 SMQW 구조에 사용된 각각의 에피층의 TMIIn 소스 고갈의 영향을 조사하였다. 1.1 μm InGaAsP, 1.3 μm InGaAsP는 에피층의 두께를 약 1 μm 정도로 성장하였으며, 표 2와 그림 5, 6에 성장 조건 및 DCXRD와 상온 PL 측정결과를 나타내었다.

그림 5와 6에서 볼수 있듯이, 1.1 μm, 1.3 μm InGaAsP bulk 에피층의 경우에는 중심파장이 TMIIn 소스 고갈에는 크게 영향을 받지 않았으나, DCXRD의 피크분리는 소스 고갈에 상당한 영향을 받는 것으로 나타났다. 이는 bulk 에피층에서의 중심파장은 III족 보다는 V족 조성 변화에 민감하며, DCXRD의 피크분리는 III족 원소의 조성에 민감하기 때문으로 생각되어진다 [11]. 그림 5와 6의 DCXRD 측정결과를 보면 1.1 μm와 1.3 μm InGaAsP bulk 에피층 모두 TMIIn 이 고갈됨에 따라 에피층의 고상조성이 Ga-rich 방향으로 약 300 arcsec 정도 이동한 것을 볼 수 있으며, 에피층의 relative FWHM(에피층의 반치폭 대 기판의 반치폭의 비)은 고갈된 후의 값은 소스가 고갈되기 전의 값에 2배 가량 증가한 것을 볼 수 있다. 이는 성장중에 TMIIn의 농도가 변화함으로써 에피층의 고상조성이 변화하기 때문으로 생각되어진다. Bulk 에피층의 경우, 소스 고갈 영역에서 closed loop를 사용하여 성장한 에피층은 두 경우 모두 소스 고갈이 일어나기 전의 에

표 2. Growth conditions of bulk InGaAs and InGaAsP epilayer.  $X_{In}$  is In solid composition

Epi No.	TMIIn flow (sccm)		Concentration (%)		DCXRD		PL		$x_{In}$	TMIIn 사용량 (%)	Loop
	Start	End	Start	End	Splitting (arcsec)	Relative FWHM	$\lambda$ (nm)	FWHM (meV)			
QU98023	343	343	0.381	0.381	-65	1.1	1086	53	0.871	78.6	Open
QU98046E	390	397	0.381	0.381	30	1.47	1093	45	0.858	90.7	Close
QU98047	343	343	0.349	0.342	225	2	1082	50	0.848	91.2	Open
QU98024	343	343	0.381	0.381	85	1.56	1301	55	0.713	79.3	Open
QU98044	343	343	0.351	0.347	355	3.33	1293	55	0.688	88.8	Open
QU98045E	387	395	0.381	0.381	170	2.33	1294	50	0.707	90.1	Close
TU98001	343	343	0.381	0.381	-115	2.38	-	-	0.539	66	Open
TU98053E	402	414	0.381	0.381	-90	3.27	-	-	0.537	94.8	Close

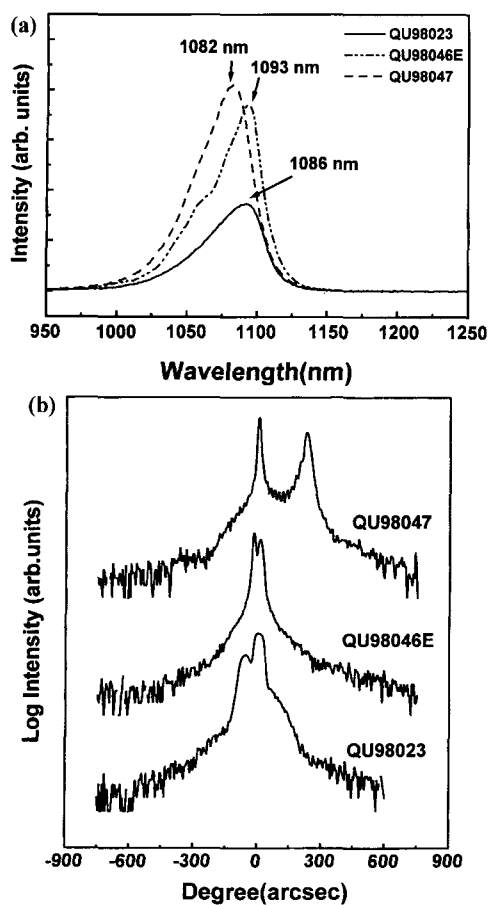


그림 5. PL and DCXRD spectrum of 1.1 μm InGaAsP; (a) PL, (b) DCXRD

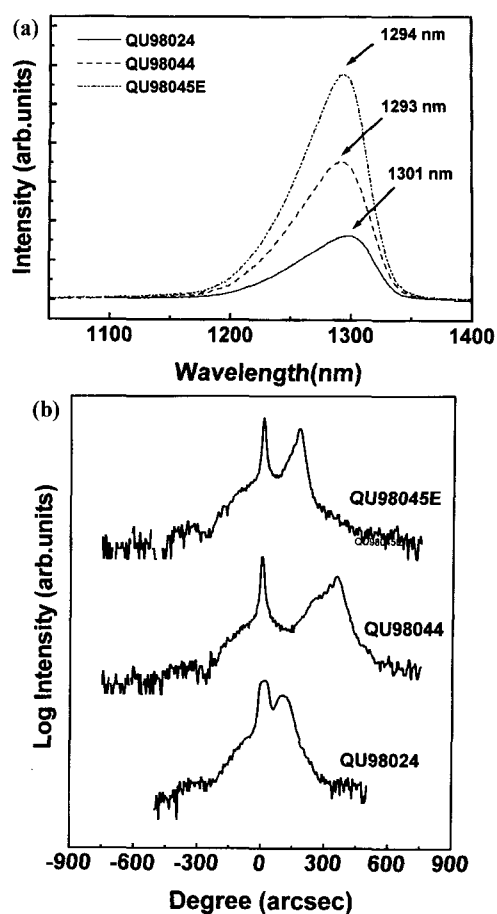


그림 6. PL and DCXRD spectrum of 1.3 μm InGaAsP; (a) PL, (b) DCXRD

피축과 비교하여 중심파장은 거의 일치하였으며, 피크분리는 약 90 arcsec 정도 Ga-rich 방향으로 이동한 것을 볼 수 있었다. 또한 relative FWHM도 1.5배 정도 증가하여 open loop를 사용한 경우에 비교해서 성장 재현성과 에피층의 특성이 향상된 것으로 나타났다.

그림 7은 InGaAs 에피층의 소스 고갈의 영향을 조사한 결과이다. TMIIn 소스 사용량이 95% 일 때 closed loop를 이용하여 성장한 에피층은 TMIIn 소스 사용량이 66%일때 성장한 에피층과 거의 차이를 나타내지 않았다.

#### 4. 결 론

유기금속 소스의 농도를 연속적으로 in-situ 측정이 가능한 EPISON ultrasonic monitor를 이용하여 TMIIn

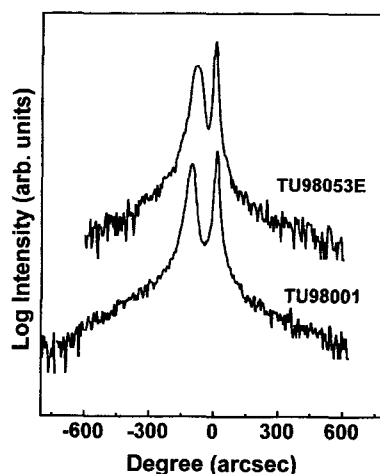


그림 7. DCXRD spectrum of InGaAs

소스 고갈이 InGaAs, InGaAsP 그리고 1.55  $\mu\text{m}$  InGaAs/InGaAsP SMQW 구조에 미치는 영향을 조사하였다. TMIIn 소스는 사용량이 80% 정도에서 소스 고갈 현상이 나타났으며, 사용량이 80~85%에서 급격하게 TMIIn의 농도가 감소하였다. TMIIn 소스 고갈에 의한 에피층의 특성 변화를 조사한 결과, bulk 에피층의 경우에는 PL 중심파장의 변화는 거의 없었으나, DCXRD 측정 결과에서는 피크분리가 약 300 arcsec 정도 Ga-rich 방향으로 이동하였으며 relative FWHM은 약 2배 가량 증가하는 것을 보였다. InGaAs/InGaAsP SMQW 구조에서는 bulk 에피층과는 달리 PL 중심파장에서도 약 40 nm 정도 단파장쪽으로 이동하였으며, 피크분리는 약 300 arcsec 정도 Ga-rich 방향으로 이동하였다. 소스고갈의 영역에서 에피층을 성장할 경우, 소스고갈 문제는 bulk 에피층의 경우보다 MQW 성장에서 더 큰 영향을 받는 것으로 나타났다. 이상의 결과로부터, 유기금속 소스의 고갈 현상은 MOCVD 공정에서 성장 재현성은 물론 에피층의 특성을 저해시키는 중요한 요인으로 생각된다. 또한 EPISON을 사용할 경우, TMIIn 소스 사용량이 95%에서도 피크분리가  $\pm 100$  arcsec 이내의 재현성 있는 에피층 성장이 가능하다는

것을 알 수 있었다.

## 참고문헌

- [1] G. B. Stringfellow, *Organometallic Vapor-Phase Epitaxy: Theory and Practice*(Academic Press, New York, 1989), chap. 1.
- [2] J. P. Stagg, J. Christer, E. J. Thrush and J. Crawley, *J. Crystal Growth* **120**, 98 (1992).
- [3] B. R. Butler and J. P. Stagg, *J. Crystal Growth* **94**, 481 (1989).
- [4] J. P. Stagg, *Chemtronics* **3**, 44 (1988).
- [5] J. P. Stagg, STC PLC, UK Patent **2215049B** (1991).
- [6] D. K. Oh, C. Park, E. Nam, J. S. Kim, H. R. Choo, H. M. Kim, and K. E. Pyun, *J. Korean Phys. Soc.*, **30**, S104 (1997).
- [7] P. J. A. Thijs, L. F. Tiemeijer, J. J. M. Binsma, and T. V. Dongen, *IEEE J. Quantum Electron.*, **30**, 477 (1994).
- [8] 심종인, 한백형, *전자공학회논문지*, **34**, 160 (1997).
- [9] G. P. Li, T. Makino, R. Moore, N. Puetz, K. Leong, and H. Lu, *IEEE J. Quantum Electron.*, **29**, 1736 (1993).
- [10] T. A. Ma, Z. M. Li, T. Makino, and M. S. Wartak, *IEEE J. Quantum Electron.*, **31**, 29 (1995).
- [11] S. Sugou, A. Kameyama, Y. Miyamoto, K. Furuya, and Y. Suematsu, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **23**, 1182 (1984).