

## 레이저 CVD를 이용한 GaAs/GaAs 및 GaAs/Si 결정성장연구

\*최용담, \*\*구자강, \*\*\*정진욱, \*권오대  
포항공대 \*전자전기와 \*\*화학과 \*\*\*물리학과

### Epitaxial Growth of GaAs/GaAs and GaAs/Si by LCVD

W.L.Choi, J.K.Ku, J.W.Chung, O.Kwon  
Dept. of Electrical Eng., Chemistry, and Physics, POSTECH

#### Abstract

We studied the epitaxial growth of GaAs/GaAs and GaAs/Si by Laser CVD with 193nm ArF pulsed excimer laser.

The source gases of TMGa and AsCl<sub>3</sub> or TMGa-TMAs adducts are mixed with H<sub>2</sub>, and photolyzed above the substrate which is heated up to around 300 °C.

Then the photolyzed atoms are deposited on the silicon or GaAs substrate.

The deposited films are analyzed with ESKA depth profiling and X-ray diffraction method, which shows that the films on Si and GaAs are stoichiometric and crystalized at such a low temperature.

We show a clear evidence for the epitaxial growth of GaAs on Si or GaAs on GaAs at low temperature by excimer laser CVD.

#### 1. 서 론

Laser는 종래 반도체 공정의 보조장비로서 Aligning, Circuit Trimming, Mask Repairing, Memory Programing, 계측 등에 사용되어 왔다. 그러나 반도체 공정에 관한 최근의 해외연구에서 얻을 수 있는 동향중의 하나는 laser를 이용한 공정연구이다. 이에 관한 연구는 구미와 소련에서 70년대초에 간헐적으로 수행하던 연구까지 거슬러 올라갈 수도 있으나, 본격적인 기초연구는 80년대부터라고 하겠다. 이러한 80년대의 연구열의 원인으로서 Si계의

VLSI, ASIC, 삼차원 소자, 그리고 III-V족 반도체계의 광소자, 고속소자, 고주파 소자 등을 들 수 있는데, 즉 공정 요구 조건으로서 초박막 형성, 초미세 소자 가공에 필요한 저온공정, 선택공정, 직접공정 등이라 볼 수 있다. 분야로서는 CVD[1,2], Doping[3], Etching[4] 등에 레이저 이용이 연구된다.

본 고에서는 excimer레이저를 이용한 LCVD로서 GaAs on GaAs 및 GaAs on Si의 결정성장 연구에 관한 결과를 보고 하고자 한다.

LCVD는 빔을 기판에 수직으로 입사시켜서 direct-writing 등을 수행하거나 평행하게 입사시켜서 대면적 공정을 할 수 있다.

본 실험에서는 후자의 방법을 이용하였는데, TMGa-TMAs 또는 TMGa, AsCl<sub>3</sub> 등의 원료 유기금속개스의 결합에너지는 7~10 eV로서 레이저광의 광자에너지 6.42eV 보다 크므로 최소한 two-photon process에 의해 유기금속의 광분해가 일어남을 예측할 수 있다. 기판위로 약 1mm 높이로 빔을 입사시키면 광분해된 여기된 금속원자 또는 유기금속복합물이 기판위로 확산하여 박막성장이 일어나게 된다.

LCVD 실험은 기판온도 300~400 °C 근처에서 수행하였는데 이것은 MOCVD(600 °C 이상) 등에 비해 매우 낮은 온도이다.

TMGa와 AsCl<sub>3</sub>를 원료개스로 사용한 실험에서는 Ga/As비를 1:1로 맞추기가 매우 어려웠으나 TMGa-TMAs adduct는 쉽게 Stoichiometry를 얻을 수 있었을 뿐만아니라 X-ray 회절분석으로부터 결정성을 확인하였다.

2. LCVD 장치 제작 및 실험방법

LCVD 실험을 위한 실험장치는 그림 1. 에 나타낸 바와 같으며 반응장치는 그림 2. 과 같이 설계하여 제작하였다. 반응용기는 직경이 139 mm, 높이가 175 mm 인 원통형의 스텐레스 스틸로 만들었으며, 내부에는 저항가열식으로 Substrate의 온도를 500 °C 까지 조절할 수 있는 susceptor를 장치하였고, susceptor의 높낮이는 수동으로 조절할 수 있도록 하였다. 반응용기에는 레이저광이 substrate의 표면과 수평으로 혹은 수직으로 통과할 수 있도록 2" Quartz disk window를 사용하는 port 와 필요한 경우에 박막성장을 ellipsometry로 관측할 수 있도록 별도의 port를 만들었고, window deposition을 줄여주기 위해 레이저 광이 통과하는 window에는 purging gas를 흘려줄 수 있도록 하였으며, 뚜껑과 몸체는 O-ring seal을 사용하여 필요한 경우에 쉽게 여닫을 수 있도록 하였다.

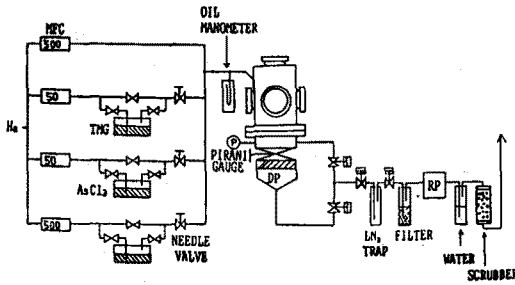


그림 1. LCVD 장치 개략도

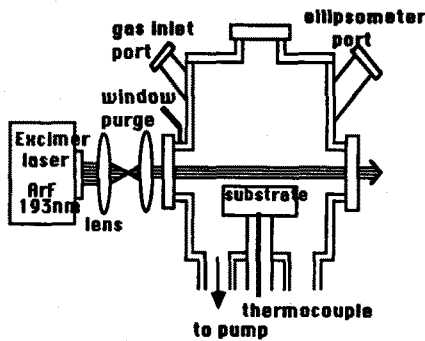


그림 2. 진공반응칸과 레이저광 입사부

반응용기를 포함하는 진공장치는 diffusion pump 와 rotary pump로 1xE-5 Torr까지 유지할 수 있도록 하였고, diffusion pump와 rotary pump 사이에는 액체 질소 trap과 dust trap을 설치하여 유독 기체를 일차적으로 작게하고, 함유된 유독성분을 더욱 줄이기 위해 rotary pump 다음에 다시 규조토(일본산소) trap을 설치하였다. 또한, 안전을 위하여 공기중이나 배기가스 중의 As농도를 monitor 할 수 있는 Arsine Detector(Bionics, TG-4000TA)를 설치하여 As를 함유하고 있는 화합물의농도가 0.03ppm을 초과할 경우에 경보를 울리도록 하였다.

실험에 사용한 광원은 193 nm의 ArF Excimer Laser (Questek Model 2460)를 사용하였다. 원료 개스는 Alfa Products 제품으로서, 9.999 % 순도의 TMG와 9.9995% 순도의 TMA 및 TMGa-TMAs adduct는 bubbler 형태로 구입되었고, AsCl3는 본 실험실에서 직접 bubbler에 담아서 사용하였다. Wafer는 (100)Si 및 (100)2° off(110) Silicon doped n-type GaAs wafer를 이용하였다. GaAs wafer의 Cleaning 과정은 표1. 과 같고 Si wafer는 산화막만 식각하여 실험 하였다.

표 1. n-type GaAs Cleaning 과정

STEP	P R O C E S S
1.	TCE/Acetone/Methanol, 각 step 5분, TCE는 80 °C 로 끓인다.
2.	D.I. Water로 2분간 rinse한다.
3.	5 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 1 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + 1 HO 용액 (~40 °C) 에 1~5분간 식각한다
4.	D.I. Water로 2분간 rinse하고 N <sub>2</sub> blow로 말린다.
5.	1 HCl + 1 H <sub>2</sub> O 용액 (~40 °C) 에 30초 담근다.
6.	D.I. Water로 5분간 rinse하고 N <sub>2</sub> blow로 말린다.
7.	Methanol에 담궜다가 N <sub>2</sub> blow로 말린 후 신속히 loading 한다.

수소(99.9999 %) tank로 부터 10 psi의 압력으로 흘러 나오는 수소를 molecular seive와 액체질소 trap을 통과 시킨 다음 Mass Flow Controller (MFC;MKS 제품)을 거쳐 일정한 유량으로 TMGa-TMAS 및 AsCl<sub>3</sub>, TMGa bubbler로 보내었다. Bubbler를 통과한 gas를 반응용기에 넣어주기 전에 window purging inlet을 통하여 수소를 흘려주면서 반응용기내의 유량을 조절한 다음 bubbler를 통과한 gas를 metering valve 를 통하여 차례로 반응용기에 공급하였고, 반응용기 내의 압력은 oil manometer 로 측정하였다.

기판의 온도는 300 °C 정도가 되게하고 Intensity가 대략 0.2 J/cm<sup>2</sup> 레이저광을 substrate 에 평행하게 통과 시키면서 deposition 실험을 하였다.

GaAs의 원료개스로는 TMGa와 AsCl<sub>3</sub> 또는 TMGa-TMAS adduct를 사용하였다. AES 분석에 의하면 [그림 3] TMGa와 AsCl<sub>3</sub>가 충분히 잘 광분해되어 Ga 및 As의 원자상태로 박막이 형성되는 것이 확인되었으나 아직 Stoichiometry를 얻지는 못하였다. 이것은 장비를 보완함으로써 체계적인 실험을 수행하면 해결될 것으로 보인다.

한편 TMGa-TMAS adduct source를 사용한 경우에는 source gas는 충분한 광분해가 일어나서 GaAs 및 Si 기판위에 1:1 의 Stoichiometry를 형성시킬 뿐만아니라 GaAs의 결정이 형성된 것으로 보인다. 그림4는 GaAs on si의 ESKA 분석결과로서 Ga/As 비가 1:1 임을 보여줄 뿐만아니라 Carbon 불순물의 양이 거의 없는 것으로 보인다. carbon 불순물의 개입은 박막의 결정화에 크게 방해

가 되는 것으로 알려져 있는데 여기 carbon 불순물량이 무시할 정도로 작은 것은 매우 고무적인 사실이다.

그림5는 X-ray 회절분석으로서 GaAs/Si 의 결과를 순수 실리콘과 비교하였다. 그림에서 47 °C부근에서 약간 broad하지만 상당히 강한 GaAs peak를 볼 수 있다. broadening은 결정성이 완전하지 못하고 약간의 defect들이 존재한다는 것을 의미한다. 이러한 결점은 시스템의 cleaning 및 시편준비과정에서의 불순물개입 등에 의한 결과로 생각되므로 개선될 수 있을 것으로 보인다.

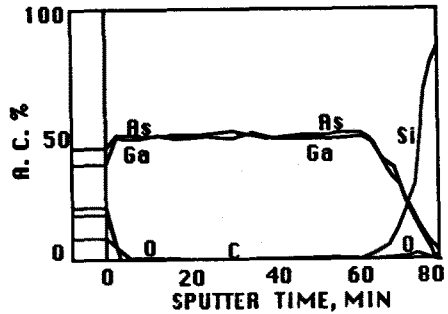


그림 4. GaAs on Si의 ESKA depth profile T<sub>m</sub> = 300 °C, Laser : 180 mJ, 20 Hz

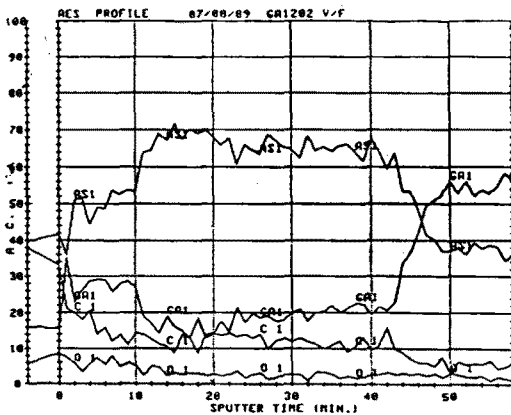


그림 3. GaAs/GaAs AES depth profile  
T<sub>m</sub> = 250 °C, TMGa = 6sccm, AsCl<sub>3</sub> = 18, H<sub>2</sub> = 100  
Laser : 150 mJ, 20 Hz

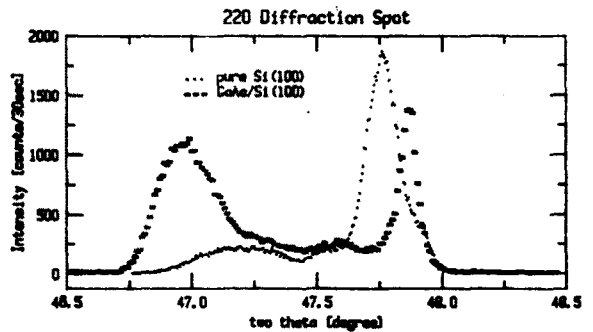


그림 5. GaAs on Si 및 pure Si의 X-ray 회절분석  
T<sub>m</sub> = 300 °C, Laser : 180 mJ, 20 Hz

## 3. 결 론

TMGa, AsCl<sub>3</sub> 및 TMGa-TMAs adduct 를 H<sub>2</sub>로 혼합시켜서 반응칸으로 흘리면서 193nm의 엑시머 레이저를 300 °C 기판에 평행하게 입사시켜 원료 유기금속개스를 광분해시켜 GaAs 결정성장 실험을 행하였다. TMGa-AsCl<sub>3</sub> 실험은 먼저 Stoichiometry를 해결해야 하는 문제가 남아있고, TMGa-TMAs 경우에는 결정성까지 확인할 수 있었다. 특히 대략 300 °C의 저온에서 GaAs/Si 의 결정성장이 일어나는 것을 확인함으로써 MOCVD등이 600 °C 이상의 고온에서 성장시키므로서 발생하는 여러가지 문제점들을 해결할 수 있을 것으로 보인다.

## 참 고 문 헌

1. V.R.Mccrary, V.M.Donnelly, D.Brasen, A.Appelbaum, and R.C.Farrow Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 75, pp.223-231, 1987
2. A.Doi, Y.Aoyagi, Appl. Phys. Lett. 49, 785(1986)
3. T.F.Deutsch, D.J.Ehrlich, R.M.Osgood, Z.L.Liau, Appl. Phys. Lett. 36, 847(1980)
4. M.N.Ruberto, A.E.Willner, D.V.Podlesnik, and R.M.Osgood, Jr., Appl. Phys. Lett. 55(10), 984(1989)