

액상 에피층 성장방법에 의한 AlGaAs/GaAs 이중 헤테로 구조의 성장과 LED의 제작

(Growing of AlGaAs/GaAs Double-Heterostructure by the Liquid Phase Epitaxy Method and Fabrication of the Light Emitting Diode)

李元成*, 權寧世*

(Won Seong Lee and Young Se Kwon)

要 約

본 논문에서는 III-V족 반도체 소자의 제작에 사용되는 액상 에피층 성장 시스템의 제작 및 이를 이용한 AlGaAs/GaAs 이중 헤테로 구조의 성장 방법에 관하여 고찰하였다. 또한 이 헤테로 구조가 발광 다이오드에 이용될 수 있음을 확인하였다.

Abstract

In this paper, the construction of the Liquid Phase Epitaxy system for fabricating III-V compound semiconductor devices and the method of growing AlGaAs/GaAs Double-Heterostructure are discussed. The possibility of this Double-Heterostructure for the Light Emitting Diode is confirmed also.

I. 序 論

대부분의 반도체 소자 및 집적회로는 현재 실리콘을 기관으로 사용하고 있다. 그러나 실리콘이 갖고 있는 특성의 한계로 이를 보완할 새로운 반도체 재료로 GaAs에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 실리콘 소자에 비교한 GaAs 소자의 장점으로는 GaAs가 전자의 이동도가 크고 반절연형(semi-insulating) 기관이 존재하므로 기관과의 사이에 캐패시턴스 성분이 작아 고속동작용 소자에 적합하다는 점과, 디렉트 밴드갭(direct bandgap)물질의 특성을 이용한 광소자의 제작에도 사용할 수 있다는 점을 들 수 있다. 이에 반하여 GaAs는 안정한 산화물이 존재하지 않고, 600°C 이상

의 온도에서는 표면의 구성비가 변하므로 산화막 형성이나 확산과 같은 고온공정을 할 수 없어 제작공정이 복잡하다는 단점이 있다.

GaAs는 접합(junction)을 만들기 위해 주로 이온주입(ion-implantation)이나 에피택시(epitaxy) 등의 방법을 사용하고 있다.

III-V족 반도체의 에피택시 방법은 LPE(liquid phase epitaxy), VPE(vapor phase epitaxy), MOCVD(metal-organic chemical vapor deposition), MBE(molecular beam epitaxy)의 4가지가 있다. 이중 LPE는 레이저 다이오드나 LED등의 광전소자나 MESFET, 임팩트 다이오드, 건 다이오드 같은 초고주파용 소자등 거의 모든 III-V족 소자의 제작에 사용되고 있다.

다른 에피택시 방법과 비교한 LPE의 장점으로는 장치가 간단하고, 에피층의 성장률이 크며, 결정의 질이

*正會員, 韓國科學技術院 電氣 및 電子工學科

(Dept. of Elec. Eng., KAIST)

接受日字: 1984年 3月 12日

좋다는 점을 들 수 있다. 이에 반하여 $0.1\mu\text{m}$ 이하의 매우 얇은 층의 성장과 조성비(stoichiometry)의 조절 및 대량생산의 어려움등의 단점이 있다.

본 논문에서는 LPE 시스템의 제작 및 AlGaAs/GaAs 다층구조 성장을 주로 하여 이를 이용한 LED에 대해서도 간략하게 다루었다.

II. LPE 시스템의 구조

LPE 시스템의 개략적 구조는 그림 1 과 같으며 실제 사진은 그림 2 와 같다. 이중 에피층 성장에 가장 중요

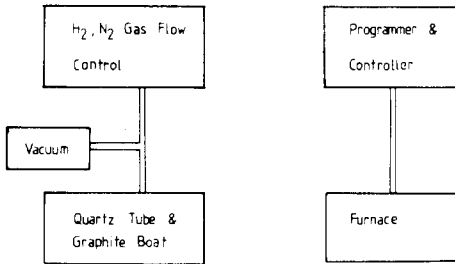
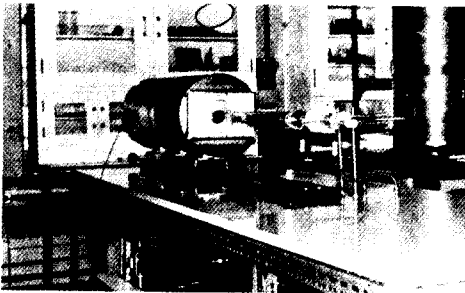
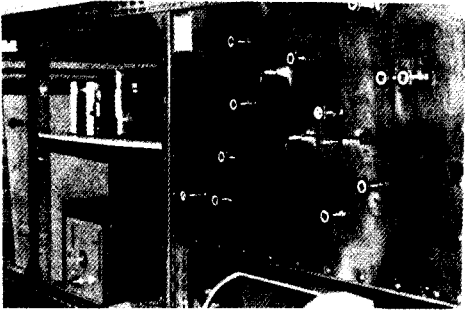


그림 1. LPE 시스템의 개략도.
Fig. 1. Block diagram of the LPE system.



(a)



(b)

그림 2. (a) 시스템의 전체모습
(b) 시스템의 앞부분 모습
Fig. 2. (a) Overview of the system.
(b) Front pannel part.

한 부분은 석영관과 그 안에 있는 흑연보우트(graphite boat; 그림 3)이다. 양질의 에피층을 성장하기 위해서는 시간에 따른 온도변동이 적고 등온 영역(flat zone)이 넓은 전기로와 순수한 수소의 흐름을 유지하는 시스템이 필요하다. 제작된 시스템은 길이 약 30cm의 흑연 보우트내에서는 약 $0.17^\circ\text{C}/\text{cm}$ 의 온도 기울기를 갖는 등온 영역에 가까운 영역이 존재하며 성장에 필요한 약 4시간 동안 $\pm 0.07^\circ\text{C}$ 의 온도유동이 있었다.

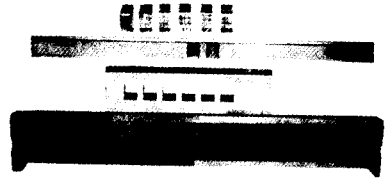


그림 3. 흑연 보우트의 사진
Fig. 3. Photograph of the graphite boat assembly.

이와같은 적은 온도유동은 heatpipe에 의한 것으로 생각된다. 그러나 heatpipe의 열용량이 크므로 성장시의 최대 냉각속도는 $1.3^\circ\text{C}/\text{분}$ 으로 제한되었다. 석영관내에 흐르는 수소는 Pd-확산형 정제기(Pd-diffusion purifier)를 사용하여 7N의 순도를 갖도록 하였다.

III. 에피층 성장방법 및 분석

1. 에피층 성장방법

개략적인 에피층 성장 순서는 다음과 같다.

- Ga을 흑연 보우트의 각 위치에 넣고 880°C 에서 4시간동안 수소분위기 하에서 가열.
- 가열후 40°C 정도로 흑연 보우트를 식힌 뒤 꺼내어 GaAs 기판, Al, GaAs 및 불순물 등을 필요한 위치에 넣음.
- 성장에 필요한 온도까지 가열하고 2시간 동안 용액을 균일화 함.
- 온도를 내려가며 에피층을 성장.
- 석영관을 전기로에서 꺼내어 식힌 뒤 기판을 꺼내어 관찰.

에피층이 길러질 기판은 GaAs 단결정 웨이퍼로, 전자밀도가 $2 \times 10^{16}\text{cm}^{-3}$ 인 Si-doped n-형 GaAs를 사용하였다. 결정면은 (100)면으로 두께는 $\sim 370\mu\text{m}$ 이며 전위 결함(dislocation) 밀도는 $\sim 10^4\text{cm}^{-2}$ 이다.

Ga은 29°C 이상이면 액체상태로 존재하므로 GaAs가 담겨있는 통을 따뜻한 물에 담가 눌러서 원하는 양만큼을 흑연 보우트에 넣었다. 사용한 Ga, Al, 불순물은 모두 6N의 순도를 갖고 있다.

2. 도우핑 방법

LPE를 이용한 III-V족 복합물 반도체의 성장에 필요한 각 용액내에 도우너 혹은 억셉터 역할을 하는 불순물을 첨가하여 성장되는 에피층의 반송자 유형과 밀도를 조절한다. 외부에서 넣어 주는 불순물에 의해 반송자 밀도를 조절할 경우 반송자의 배경밀도 (background carrier concentration)에 의해 최저 도우핑 정도가 결정된다. LPE에 의해 성장한 GaAs 에피층은 도우핑을 하지 않더라도 n-형이며, 오염에 대한 특별한 주의가 없으면 10^{18}cm^{-3} 정도의 반송자 밀도는 보통이다. 그러나 성장온도보다 50°C 정도 높은 온도에서 수시간 가열 (prebake) 하면 Ga 용액내에 휘발성 불순물과 산소등이 제거되어 $\sim 10^{13} \text{cm}^{-3}$ 정도의 반송자 농도를 갖는 에피층의 성장도 가능하다.¹¹⁾

LPE에 사용하기에 적합한 불순물은 성장온도에서 증기압이 낮아야 하고 유리상수가 작으며 용액내에 쉽게 녹아야 한다. 이러한 조건에 맞는 GaAs용 불순물로는 n-형은 Sn, P-형은 Ge을 사용한다. AlGaAs에 도우핑을 할 경우는 용액내에 GaAs의 경우와 같은 비율의 불순물을 첨가하더라도 에피층의 Al 조성비가 높아짐에 따라 GaAs의 경우에 비해 반송자의 밀도는 낮아지게 된다.¹²⁾

3. 결정의 구조 및 성분 분석

GaAs 에피층은 육안으로 보기에 거울과 같이 매끄럽다. 성장된 에피층이 단결정임은 X-선 회절로 나타난 라우에 (Laue) 반점으로부터 확인하였다. 이 간섭현상은 X-선의 흡수계수가 매우 크므로 표면 가까이 있는 원자들에 의해 나타나며 10 μm 정도 아래에 있는 기관과는 무관하다. 그림 4는 에피층의 X-선 간섭무늬로 반점의 대칭적 배열로부터 (100)면에 가까운 단결정임을 확인할 수 있었다.

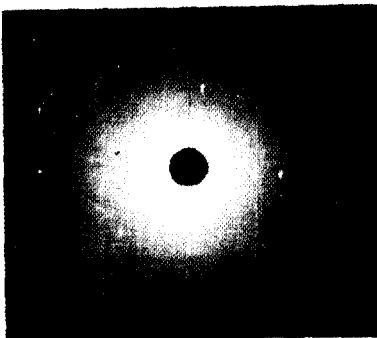


그림 4. GaAs 에피층의 X-선 간섭 무늬
Fig. 4. X-ray diffraction pattern of the GaAs epitaxial layer.

AlGaAs는 시스템이 새거나 수소속에 수증기나 산소등이 포함될 경우는 Al_2O_3 가 생겨 에피층 성장이 어렵게 된다. 성장된 에피층이 AlGaAs임을 확인하기 위해 EDAX로 성분 분석을 하였다. 그림 5의 사진에서 에피층은 AlGaAs임을 확인할 수 있다. 사진에 나타나는 Pt 성분은 AlGaAs가 양도체가 아니므로 전자선에 의한 표면전하의 축적을 막기 위해 표면에 입힌 약 6000 Å의 Pt막으로부터 나타난 것이다.

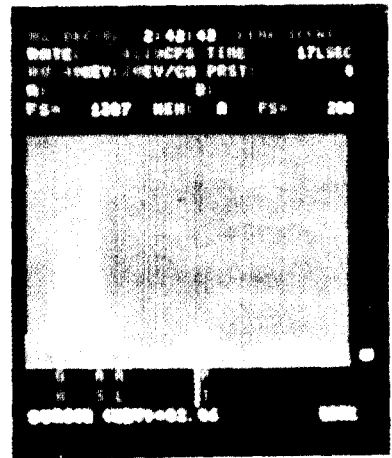


그림 5. EDAX로 분석한 AlGaAs층의 성분
Fig. 5. Composition of the AlGaAs epitaxial layer analyzed by EDAX.

4. 표면에 나타나는 여러가지 형태

1) Meniscus Line³⁾

여러층의 에피층을 기를 때에 기관은 한 용액에서 다른 용액으로 움직인다. 이때 두 용액이 떨어져 있으므로 기관이 지나가며 stick-slip 운동을 하게 되어 그림 6과 같은 meniscus line 들을 남기게 된다. 이 선들은 용액의 이동방향과 거의 수직인 것이 특징이다.

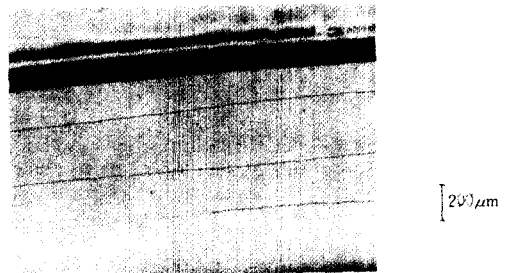


그림 6. Meniscus 선의 사진
Fig. 6. Photograph of the meniscus lines.

2) 물결무늬^[4]

정확한 원인은 알려져 있지 않으나 과포화 현상(constitutional supercooling)에 의해 액체와 고체의 경계면이 불안정해져 생기는 것으로 생각되고 있다. 그림 13은 실제 사진이며 주기나 모양등은 기관의 결정면 방향과 에피층 성장온도, 성장속도 등에 관계한다.

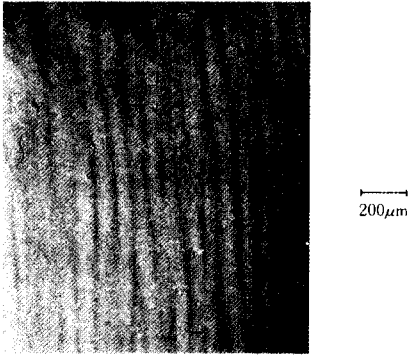


그림 7. 물결무늬의 사진
Fig. 7. Photograph of the wave feature.

3) 계단무늬^[5]

AlGaAs 층 위에 GaAs 층을 성장할 경우 잘 나타나며 그림 8에 실제 사진이 있다. 발생 원인은(100)면의 표면이 자유에너지(surface free energy)가 작으므로 (100)면과 수십분 정도의 오차가 있으면 에피층이 (100)면을 따라 성장하여 계단형태를 만들기 때문이다.

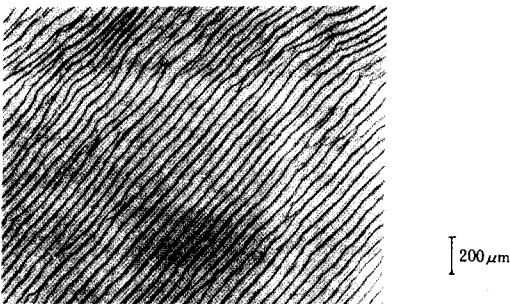


그림 8. 계단구조의 사진
Fig. 8. Photograph of the terrace structure.

4) 게르마늄 피라미드^[6]

GaAs와 Ge은 격자상수가 각각 5.65Å 과 5.56Å 으로서 거의 일치한다. P-형 도우핑을 위해 Ga 용액속에 Ge을 넣으면 에피층 성장후 표면에 Ga 방울이 남을 경



그림 9. GaAs 표면에 형성된 Ge 피라미드의 전자현미경 사진
Fig. 9. SEM photograph of the Germanium pyramid on GaAs substrate.

우가 많으며 이를 제거하더라도 Ge이 결정화되어 GaAs 표면에 붙게 된다. 결정화한 Ge은 (100)면에는 피라미드 형태의 사각뿔을 이루나 (111)면에는 삼각뿔의 형태를 이룬다. 그림15는 이의 전자현미경 사진이다.

IV. 이종 헤테로 구조의 성장방법 및 LED의 제작

1. 이종 헤테로 구조의 성장

4 층의 이종 헤테로 구조를 성장하기 위해 흑연 보우트의 각 well에 넣어야 할 물질과 성장된 각층의 두

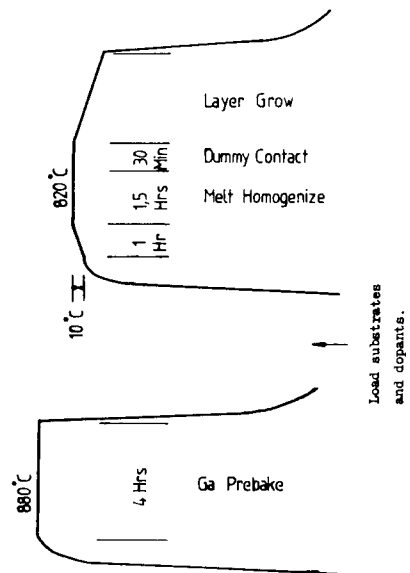


그림10. 시간에 따른 성장 순서
Fig. 10. Growing schedule.

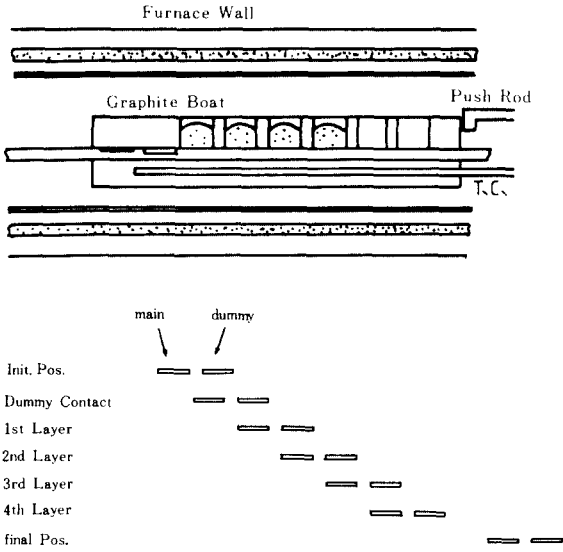


그림11. 4층 구조 성장시 기판의 위치
Fig. 11. Substrate positions for 4-layer growth.

계는 표 1과 같다. 각층의 전하밀도나 Al의 구성비율은 계산한 값이다. 이 구조의 에피층을 성장하기 위한 시간 계획(time schedule)과 각층의 성장시 GaAs 기판의 위치는 그림 10, 11에 나타내었다. 성장된 에피층을 잘라 A-B 에칭 용액(40cm³ H₂O+0.3g AgNO₃+40cm³ HF와 40g Cr O₃+40cm³ H₂O의 두 용액을 부피비로 1:1로 섞은 용액)에 5초간 에칭하여 전자현미경으로 촬영한 사진은 그림12에 있다.

표 1. 각 용액 및 성장된 층의 특성
Table 1. Data for each layer.

Well Number	I	II	III	IV
Ga	3.7g			
GaAs	140mg	180mg	130mg	160mg
Al	3.4mg	0	2.7mg	0
Sn	1100mg	0	0	0
Ge	0	5.2mg	11.1mg	180mg
*Carrier Density	3(17)	5(17)	3(17)	1(19)
Type	N	P	P	P*
*Al Comp. in Solid	0.3	0	0.25	0
Growing Time	22min	1min	8 min	7 min
Thickness	3.7μm	0.5μm	2.0μm	1.5μm

* : Calculated Value

각 층의 역할은 다음과 같다. II 층은 전자와 정공이 결합하여 빛이 발생하는 층으로 보통 P-형으로 도우

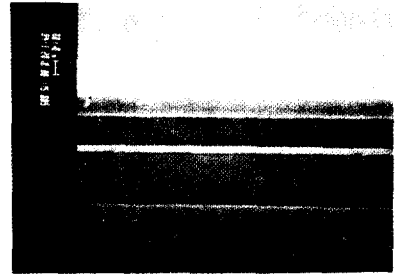


그림12. 이중 헤테로 구조의 전자현미경 사진
Fig. 12. SEM photograph of the 4-layer double heterostructure.

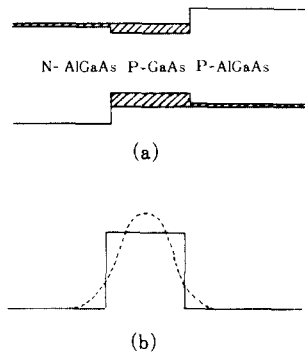


그림13. (a) 순방향 전압이 걸린 상태의 밴드구조(실선)와 반송자의 분포(사선)
(b) 각 층의 굴절율(실선)과 발생한 빛의 분포(점선)

Fig. 13. (a) Band shapes and carrier distributions under operating voltage.
(b) Refractive index steps and optical power distribution.

핑한다. I, III 층은 II 층보다 밴드 갭이 크고 굴절율이 작으므로 그림11과 같이 반송자와 빛이 II 층에 집중되도록 하는 역할을 한다. IV 층은 III 층의 AlGaAs가 밴드갭이 크고 표면이 산화되기 쉬어 저항성 접합(ohmic contact)을 이루기 어려우므로 밴드갭이 작은 GaAs를 고도우핑하여 접합 저항을 줄이는 역할을 한다. 표면에 나타나는 IV 층은 표면의 상태가 좋지 않으며 이는 용액속에 들어 있는 Ge의 양이 너무 많기 때문으로 생각된다.

I, III 층의 Al_xGa_{1-x}As는 x<0.45일 경우에만 direct 밴드갭 물질이며 주로 0<x<0.35인 영역에서 사용된다. 이 영역에서 x의 변화에 따른 밴드갭과 굴절률의 변화는 다음 식으로 표현된다 (297°K).

$$E_g(x) = 1.424 + 1.247x \text{ (eV)}$$

$$n(x) = 3.590 - 0.710x + 0.091x^2$$

2. 다이오드의 제작 및 V-I, L-I 특성의 측정
 앞의 4층 구조에 직경 1mm의 구멍이 뚫린 금속마스크를 사용하여 Au/Zn/Au(Au:Zn=95:5, 무게비)를 증착하여 P-형 금속접합을 만들고 뒷면은 전체에 AuGe/Ni(Au:Ge=88:12, 무게비)을 증착하여 n-형 금속접합을 만들었다. 증착후 450°C 아르곤 분위기에서 3분간 열로잉(alloying)을 하였다. 이 다이오드의 V-I 특성은 그림14, 15에 있다. 이것을 P-N 접합 부분이 드러나도록 중간부분을 잘라 L-I 특성을 측정하였으며 측정결과는 그림16과 같다. 발생하는 빛의 파장은 ~8800Å 이므로 육안으로는 보이지 않는다.

V. 結 論

III-V족 반도체의 다층구조 에피층 성장이 가능한

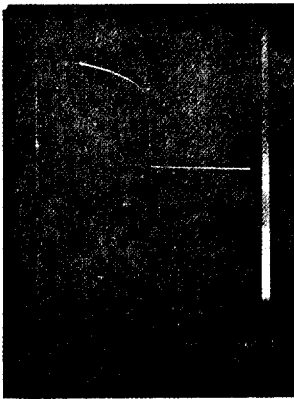


그림14. 이중 헤테로 구조 다이오드의 V-I 특성
 Fig. 14. V-I characteristics of GaAs/AlGaAs double heterostructure diode.

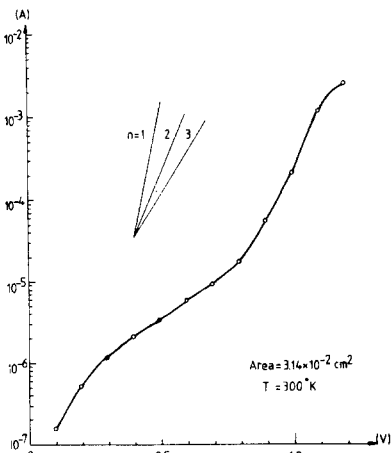


그림15. 저전류 영역에서의 V-I 특성
 Fig. 15. I-V characteristics of the diode in the low current region.

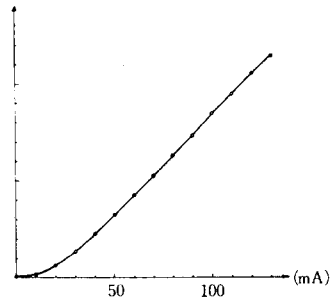


그림16. 이중 헤테로 구조 발광 다이오드의 L-I 특성
 Fig. 16. L-I characteristic of double heterostructure LED.

LPE 시스템을 제작하였으며 성장된 에피층이 단결정임을 확인 하였다. AlGaAs층의 성장도 가능하였으며 이는 제작된 시스템이 leak tight하다는 점을 확인시켜 주었다. 도우핑된 4층의 이중 헤테로 구조를 성장하여 다이오드를 제작하고 V-I 및 L-I 특성을 측정한 결과 발광 다이오드로 사용 가능함을 확인할 수 있었다.

參 考 文 獻

- [1] H. Morkoc, and L.F. Eastman, "Purity of GaAs grown by LPE in a graphite boat", *J. Cryst. Growth*, vol. 36, pp. 109-114, 1976.
- [2] J.C. Casey, Jr, and M.B. Panish, *Heterostructure Lasers*. Academic Press, New York, 1978.
- [3] M.B. Small, A.E. Blakeslee, K.K. Shih, and R.M. Potemski, "A phenomenological study of meniscus lines on the surfaces of GaAs layers grown by LPE", *J. Cryst. Growth*, vol.30, pp. 257-266, 1975.
- [4] M.B. Small and R.M. Potemski, "Wave morphologies on the surfaces of GaAs and GaAlAs grown by LPE", *J. Cryst. Growth*, vol. 37, pp. 163-168, 1977.
- [5] D.L. Rode, "Crystal growth terraces and surface reconstruction", *J. Cryst. Growth*, vol. 27, pp. 313-315, 1974.
- [6] P. Jarry, P. Guittard, and C. Piaget, Improvement to the final wipe-off in LPE of GaAs/AlGaAs double heterostructures", *J. Cryst. Growth*, vol. 50, pp. 877-878, 1980.
- [7] T. Sanada and O. Wada, "Ohmic contacts to p-GaAs with Au/Zn/Au structures". *J.J. Appl. Phys.*, vol. 19, no. 8, pp. 1491-1494, 1980.*