

MOVPE 단결정층 성장법

II. MOVPE 공정 및 특징

정 원 국

성균관대학교 재료공학과

Metal—Organic Vapor Phase Epitaxy : A Review

II. Process and characteristics

Weon Guk Jeong

Department of Materials Engineering

Sung Kyun Kwan University

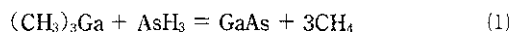
Abstract

Metal—Organic Vapor Phase Epitaxy (MOVPE) is an epitaxial process utilizing one or more of organometallics as reactants to grow compound semiconductor epitaxial layers. MOVPE is basically a cold wall process in which reactants are delivered without reacting with each other to the heated substrate where reactants are thermally decomposed to form compound semiconductors through chemical reaction. Since reactants are delivered as gas phase and the formation of the single crystal compounds depends on the thermal decomposition of the reactants, details of MOVPE relies on the hydrodynamics and pyrolysis and chemical reaction of reactants inside an reaction chamber. It has been demonstrated that MOVPE is capable of growing virtually all of the III—V, II—VI and IV—VI compound semiconductors, fabricating ultrathin epilayers, forming abrupt heterointerfaces with monolayer transition width, and is suitable for multi—wafer operation yielding a high throughput. Overview of reactor components and layout, characteristics, and status of MOVPE are discussed.

1. 서 론

Metalorganic Vapor Phase Epitaxy(MOVPE)는 하나 이상의 metalorganics를 사용하여 화합물 반도체의 단결정층을 성장시키는 방법으로 미국의 Rockwell International Inc.의 Manasevit에 의하여 고안되어 연구되기 시작하였다. Manasevit는 Silicon—on—Sapphire와 같은 heteroepitaxy 연구의 일환으로 GaAs를 sapphire 등의 절연체나 Ge, GaAs등의 기판위에

성장시키기 위하여 trimethylgallium (TMGa, $(\text{CH}_3)_3\text{Ga}$)과 arsine (AsH_3) 사이에 아래의 반응이 가능한지를 연구하였다.



Manasevit는 GaAs 단결정층이 성장함을 확인할 수 있었고 1968년에 MOVPE에 대한 최초의 논문을 발표하였다.¹⁾ Manasevit에 의한 MOVPE는 같은 Ro-

ckwell의 Dapkus와 Dupuis에 의하여 전자소자를 만드는데 사용되었고 이들이 당시 LPE나 MBE로 만들어지는 것과 동일 수준의 AlGaAs/GaAs double heterostructure 반도체 레이저를 만들어내므로써²⁾ 연구자들의 관심을 끌게 되었으며 또한 이들이 University of Illinois at Urbana-Champaign의 Holonyak과 함께 quantum well 반도체 레이저를 만들어내어³⁾ MOVPE가 고성능의 전자소자를 만드는데, 특히 얇은 단결정층을 성장시키는데에 탁월한 성능을 보인다는 것을 증명해내었고 이를 기화로 MOVPE에 대한 연구가 여러 연구집단에서 본격화되었다. 특히 프랑스 Thompson CSF의 Duchemin은 silicon 성장법으로 사용되어 오던 저압 성장법 개념을 이용하여 저압 MOVPE(LP MOVPE)로 상압 성장법 InP 단결정층 성장의 많은 문제점을 해결하므로써 LP MOVPE의 새로운 가능성을 제시하였다.⁴⁾ LP MOVPE는 상압 MOVPE(AP MOVPE)에 비하여 여러면에서 많은 장점을 보여 대량생산이나 연구용의 대부분의 경우에 선호되고 있다. 이들의 연구결과가 기폭제가 되어 1970년말 부터 광범위하게 연구되어온 MOVPE는 그동안 거의 모든 III-V, III-II 및 IV-VI 화합물의 결정 성장에 성공하였다.⁵⁾ 이는 일반적으로 vapor pressure가 낮은 원소이더라도 metalorganic의 형태로는 높은 vapor pressure를 갖게된다는 장점에 기인하며 이에 의하여 MOVPE는 거의 모든 화합물 반도체 전자소자를 만드는데에 이용되고 있다.

MOVPE는 이 성장법의 고안자인 Manasevit에 의하여 Metal-Organic Chemical Vapor Deposition (MOCVD)라고 불리어 지기 시작하였다. 그는 광범위한 화합물을 지칭하는 organometallic보다는 III족 혹은 V족의 금속 원소를 이용한다는 것을 강조하기 위하여 metalorganic이라는 이름을 썼으며 또한 물리적인 성장법과는 구별하기 위한 목적으로 chemical vapor deposition(CVD)이라는 이름을 썼다.⁶⁾ 그러나 CVD라는 이름이 polycrystalline층을 성장하는 방법에 널리 쓰이고 있기 때문에 단결정층을 성장한다는 것을 강조하는 의미에서 epitaxy라는 이름을 사용하여 MOVPE(MO vapor phase epitaxy) 혹은 OMVPE(organometallic VPE)라고도 불리어 왔으며 또한 MOCVD라고 불리우기도 한다. 본 저자는 국제 MO-VPE conference에서 사용하는 MOVPE라는 이름을 사용하기로 한다.

2. 기본공정 및 장치

2.1 기본공정

MOVPE는 Part I에서 소개한 것과 같이 성장시키고자 하는 화합물 반도체의 구성원소를 함유하는 화학반응물(chemical reactants)을 기체상태로 기판까지 운반하여 기판주위에서 열분해 및 화학반응에 의하여 화합물반도체를 성장시키는 방법이다. 따라서 MOVPE 반응로의 기본은 화학반응물, 운반가스(carrier gas), 가스 배분장치, injection manifold, 반응 chamber, 가열장치, 배기가스 처리장치 등으로 되어 있다. 이들의 배열은 그림 1에 개략적으로 나타내어져 있다. 화학 반응물들은 용기속에 담겨있고 이들은 운반가스에 의하여 기체상태로 injection manifold를 통하여 반응 chamber내로 운반된다. 반응 chamber내로 들여보내진 반응물들은 가열된 기판 주위에서 열분해되고 분해된 반응물사이의 화학반응에 의하여 화합물 반도체의 단결정을 기판위에 형성하게 된다. 이때 결정내에 함유되지 않은 반응 전파물질이나 반응하지 않은 화학 반응물은 배기관(exhaust line)을 통하여 배출되며 이때 이들을 scrubber를 거치게 하여 유해가스를 걸러내고 부해한 가스만 대기중으로 방출하게 된다. 수소를 운반가스로 사용할 경우 가스류 태우기도 한다.

2.2 운반가스

화학 반응물들을 기판까지 운반하는데 쓰이는 운반가스로는 수소(H_2), 질소(N_2) 또는 아르곤(Ar) 등이 쓰이며 이중 수소 가스가 가장 보편적으로 사용되고 있다. 반응물들의 순도를 유지하기 위하여 고순도의 운반가스를 사용하여야 하며 이를 위하여 일반적으로 purifier를 사용한다. 이들 운반가스가 화학 반응물을 운반하는 기능외에 반응물들의 화학반응에 기여하는지에 대하여는 명백하게 밝혀져 있지 않다. 단지 이들 운반가스는 서로 다른 열적질량(thermal mass)에 의하여 반응의 속도에 영향을 미친다. 즉 저온 성장시 큰 열적질량을 갖는 질소분위기에서 반응은 작은 열적질량을 갖는 수소분위기에서 반응보다 낮은 속도로 진행된다. 일반적으로 관찰되는 운반가스에 따른 organometallic 열분해온도의 차이에 대하여 H_2 이 열분해에 직접 관여한다는 의견과^{7a)} 단지 열적질량의 차이에 의한 것이라는 의견이 있다.⁹⁾

2.3 화학반응물

Metalorganics로는 메틸 혹은 에틸계의 화합물을 사용하며 이를 metalorganics는 버블러(bubbler)라고 불리우는 스테인리스 스틸 용기에 저장하여 놓는다.

반응물들이 반응 chamber내로 운반되는 양은 mass-flow controller에 의하여 조절되는 운반가스의 양 (flow rate)과 metalorganics의 평형 vapor pressure에 의하여 결정되며 또한 평형 vapor pressure는 주위 온도에 의하여 결정된다. 대표적인 metalorganics의 평형 vapor pressure를 표 1에 나타내었다.¹⁰⁾ 따라서 결정성장시에는 버블리를 향한 수조(temperature bath)에 넣어 일정한 온도로 유지시키고 metalorganics의 양은 운반가스양에 의하여 조절한다. Metalorganics의 대부분은 상온에서 액체상이며 운반가스는 버블리의 inlet valve를 통한후 dip tube를 통하여 액체상의 metalorganics를 bubbling하면서 통과하여 metalorganics를 기체상태로 운반하여 outlet valve로 나오게 된다. 실제 운반되는 metalorganics의 양은 기체와 액체간의 평형상태가 유지되느냐 않느냐에 따라 결정될 것이므로 실제의 결정성장시 운반가스의 양에 따른 운반효율(transfer efficiency)을 결정성장속도의 측정에 의하여 미리 측정해둘 필요가 있다. 액체상의 metalorganics의 운반효율은 운반가스의 양이 아주 클 경우가 아니면 비교적 일정하다. 그러나 trimethylindium (TMIn)과 같은 고체상의 경우 운반효율은 여러가지 요인에 의하여 변화한다. 기체화하는 metalorganics의 양은 고체의 표면적에 의하여 변화하게 되므로 운반효율은 운반가스량이 일정할 경우일지라도 고체의 양과 이들의 형태에 따라 변화한다. 따라서 표면적이 큰 고체의 경우에는 표면적이 작은 고체의 경우에 비하여 운반가스 양의 넓은 변화에 대하여 일정한 운반효율을 유지하게 된다. 따라서 고체상의 metalorganics를 사용할 경우는 운반효율 변화에 의한 성장 결정의 성장율(growth rate)과 성분의 변화에 특히 유의하여야 한다.

한편 hydrides는 가스 실린더를 통하여 공급한다. Hydrides는 100% hydrides를 사용하는 경우와 수소가스로 희석시켜 사용하는 경우가 있다. 100% Hydrides는 arsine이나 phosphine의 경우 액체상이나 이들의 vapor pressure가 매우 커서 운반가스를 이용하지 않고 직접 기체상의 hydrides를 반응로에 공급한다. 운반되는 hydrides의 양은 가스 실린더내의 농도

표 1. 대표적인 metalorganics의 평형 vapor pressure

Metalorganic	Vapor pressure equation(torr)
TMGa	$\log P = 8.07 - 1703/T$
TMAI	$\log P = 7.3147 - [1534.1/(T - 53)]$
TMIn	$\log P = 10.52 - 3014/T$

와 mass flow controller에 의하여 결정한다.

Doping 반응물로서는 n-type doping을 위하여는 silane(SiH₄), disilane(Si₂H₆), hydrogensulfide(H₂S), hydrogen selenide(H₂Se)등이 주로 사용되며 p-type doping을 위하여는 diethylzinc (DEZn), dimethylzinc (DMZn), diethylmagnesium(DEMg), dimethylcadmium(DMCd)등이 사용된다. 최근에는 탄소를 p-type dopant로 사용하는 것이 연구되고 있으며 탄소의 확산계수가 다른 어느 p-type doping 원소의 확산계수보다 낮다는 것을 이용하여 abrupt doping profile을 얻고자 하고 있다. 이들을 organometallics는 버블리로 부터 혹은 수소가스로 희석시키어 가스 실린더로 부터 공급한다.

한편 성장결정의 순도(purity)는 반응물의 순도에 크게 의존한다.¹¹⁾ 결정의 순도는 성장 조건에 따라 변화하겠으나 비인위적으로 함유되는 불순물(unintentionally doped impurities)의 많은 양은 반응물이 함유하는 불순물로 부터 기인한다. 따라서 순수한 결정을 얻기 위하여 순도 높은 반응물을 사용하는 것이 매우 중요하다.

2.4 Injection manifold

버블리와 가스 실린더로 부터 운반된 metalorganics와 hydrides는 injection manifold에 의하여 반응 chamber내로 보내어진다. Injection manifold는 vent-run 방식을 사용하는데 반응물들은 항상 vent line을 통하여 흘러지고 있다가 필요한 반응물만을 필요한 시간동안만 run line을 통하게 하여 반응 chamber내로 공급하게 된다. 즉, 그림 1에 나타내어진 것과 같이 manifold의 중심부를 통하여 반응 chamber내로 main 가스를 항상 흘러보내고 three-way 밸브의 스위칭에 의하여 원하는 반응물들은 원하는 시간 동안 main 가스에 의하여 기관으로 흘러보낸다. 예를 들어 GaAs/AlGaAs/GaAs 이질접합구조를 TMGa, TMAI 및 arsine을 반응물로 사용하여 성장시키고자 하는 경우를 생각하여 본다. 첫번째 GaAs/AlGaAs 계면을 계면 1, 두번째 AlGaAs/GaAs 계면을 계면 2라고 한다. 먼저 TMGa, TMAI, arsine을 vent line을 통하여 흐르게 한다. 이들의 흐름이 안정되면 결정성장을 시작한다. 기관위에 GaAs를 성장시키기 위하여 TMGa과 arsine의 흐름을 vent line으로부터 run line으로 스위칭 시키어 TMGa과 arsine을 반응 chamber내로 흐르게 한다. 원하는 두계의 GaAs가 성장되고 나면 TMAI을 vent line으로부터

run line으로 스위치하여 chamber내로 inject시킨다. 이때 chamber내에는 TMGa, TMAI 및 arsine이 흐르게 되고 AlGaAs 결정이 성장하게 된다. 이 결정의 성분은 공급되는 TMGa와 TMAI의 몰(mole)비에 의하여 결정된다. 원하는 두께의 AlGaAs 층이 성장하면 TMAI을 다시 vent line으로 스위치시키어 GaAs 결정을 성장시킨다.

MOVPE에서는 이상과 같은 방법으로 injection manifold의 vent-run 방식을 사용하여 화학적 성분이 다른 여러 화합물 반도체로 구성된 이질접합구조를 성장시킨다. 이때 이질접합구조의 구성층이 수Å 두께일 경우 manifold에 의한 반응물의 injection 시간이 수 초인 경우가 빈번하다. 이 짧은 층의 화학적 성분을 일정하게 유지시키고자 하는 경우 이 수 초의 짧은 시간동안 반응물들의 농도를 균일하게 유지시켜야 한다. 계면 1을 형성할때, 즉 TMAI을 vent line을 부터 run line으로 스위치시킬때, vent line과 run line의 압력이 다르다면 pressure surge에 의하여 switching시 원하는 양과 다른 양의 반응물이 inject된다. 즉, vent line의 압력이 큰 경우 원하는 양보다 많은 양의 반응물이 run line으로 흘러 들게 되고 압력이 작은 경우 적은 양의 반응물이 반응 chamber내로 흘러들게 된다. 따라서 vent line과 run line의 압력을 서로 간게 유지하는 것이 중요하다. 한편 계면 2를 형성하기 위하여 TMAI을 vent line으로 스위치시키고 run line으로 통하는 밸브를 닫을때 이 밸브와 main 가스 사이에는 dead space가 형성되고 이 dead space내의 TMAI은 확산에 의하여 main

가스에 섞이게 된다. TMAI이 모두 확산되어 제거되기 전에 GaAs층을 성장하게 되면 이 GaAs층에 Al이 섞이게 된다. 따라서 dead space를 없애거나 극소소할 수 있도록 manifold를 설계하는 것은 abrupt junction을 형성하는데 매우 중요한 요소이다.

2.5 반응 chamber

반응 chamber는 실제의 결정성장이 행하여지는 곳으로 dead space나 turbulence를 극소화시키어 가스가 laminar flow를 형성하도록 설계되어야 한다. 일반적으로 가스가 기판에 수직으로 흘러지는 vertical chamber와 평행으로 흘러지는 horizontal chamber가 예전부터 사용되고 있으나 이들을 변형시킨 다양한 형태의 chamber가 새롭게 제시되고 사용되고 있다. 즉, 가스는 chamber내에서 거의 수직방향으로 흘러지나 기판도 가스의 흐름과 평행하도록 배열되어 있는 bell-jar chamber, chamber의 모양은 horizontal형과 같으나 수직으로 세워 사용하는 horizontal vertical chamber 등이 사용되고 있다. Horizontal chamber로는 단면이 사각형인 rectangular chamber가 vertical chamber인 경우 단면이 원인 circular chamber가 선호되고 있다. 대부분의 경우 이들은 quartz를 사용하여 만들어지나 최근에는 스테인리스 스틸을 사용한 chamber도 등장하였다. 가스가 기판에 도달하기 전에 반응물들의 농도를 균일하게 만들기 위하여 여러 형태의 mesh를 사용하는 경우가 있다. 이들은 가스 흐름과 수직되는 방향에서 균일한 농도를 형성하도록 하나 가스의 흐름을 방해하여 turbulence를 만들지 않도록 설계되어야 한다. 한편 기판위에 형성되는 결정의 두께 및 성분을 균일하게 하기 위하여 기판을 회전시키는 것이 선호된다. 회전 속도는 수 rpm에서 수 천 rpm까지 사용되고 있다.

2.6 가열장치

MOVPE는 기본적으로 기판이 놓여있는 부위만을 가열하는 cold wall process이다. 기판을 가열하는 방식으로는 RF(radio frequency)을 이용한 유도가열, 적외선등(infrared lamp) 가열, 저항가열(resistance heating) 등이 사용된다. 가열장치로 부터의 열은 기판에 균일하게 전달되도록 susceptor를 통하여 기판에 전달된다. 따라서 susceptor로는 열전도성이 매우 좋은 graphite나 molybdenum 등이 사용된다.

2.7 배기가스 처리장치

반응 chamber로 부터 나오는 배기 가스에는 많은

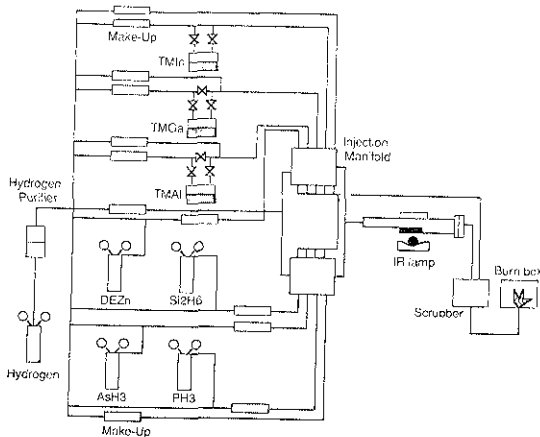


Fig. 1. MOVPE반응로의 개략도

양의 분해되지 않은 반응물들이 남아있어 이들을 대기중으로 방출하기 전에 처리하여야 한다. 특히 hydride는 매우 유해한 가스이므로 대기중에 배출되지 않게 유의하여야 한다. 배기가스 처리 방법으로는 화학적으로 분해시키는 법, hot wall 관상로에서 고온으로 가열하여 열분해시키는 법 및 activated charcoal등에 물리 흡착시키는 법등이 사용되고 있다.

3. MOVPE 반응

반응 chamber내로 흘러들어온 반응물들은 기관주위에서 그림 2와 같은 hydrodynamic flow pattern을 형성한다. 즉, chamber벽과의 마찰에 의하여 벽주위에는 가스가 움직이지 않는 boundary layer가 형성된다. 따라서 반응물들은 이 boundary layer를 확산에 의하여만 통과하여 기관에 도달할 수 있게 된다. 이 boundary layer의 두께는 다음과 같은 식으로 표시된다.

$$\delta_v = \sqrt{\frac{\mu x}{\rho v}} \quad (2)$$

이때

- δ_v = 속도 boundary layer의 두께
- μ = 가스의 viscosity($g/cm \cdot s$)
- x = boundary layer가 시작되는 wing으로부터의 거리(cm)
- ρ = 가스의 밀도(g/cm^3)
- v = 가스의 속도(cm/sec)

따라서 확산에 의하여 기관에 도달하는 반응물들의 양은

$$\text{반응물의 양(Flux)} = -D \frac{C_0 - C_s}{\delta_v} \quad (3)$$

이때

- D = 확산계수(diffusivity)
- C_0 = boundary layer 개면에서의 반응물의 농도
- C_s = 기관에서의 반응물의 농도

한편 기관은 susceptor를 통하여 가열되고 기관주위의 가스의 속도는 위치에 따라서 다르므로 위치에 따른 온도분포도 hydrodynamics에 크게 의존한다. 반응 chamber벽의 온도를 일정하게 유지시키기 위하여 chamber 벽을 수냉시키는 방법은 laminar flow

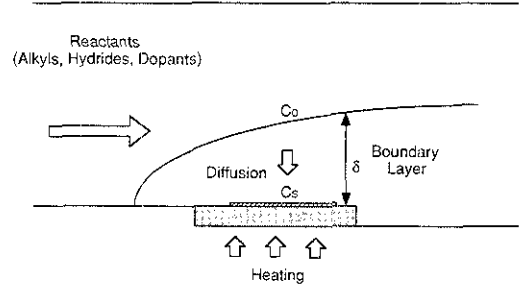


Fig. 2. 반응 chamber내의 boundary layer

를 형성하는 데에 크게 도움이 된다는 보고가 있다. 2) 공급된 반응물들은 boundary layer를 확산하여 기관에 도달하는 과정에 열분해 및 화학반응을 거쳐 화합물 반도체를 생성한다.

4. MOVPE 반응의 특징

이상에서 본바와 같이 MOVPE의 반응은 hydrodynamics, 반응물등의 열분해, 화학반응등에 의존하게 되는데 결과로 나타나는 MOVPE의 특성은 아래와 같이 요약될 수 있다.

(i) MOVPE 반응은 비가역 반응이다.

식 (1)의 화학반응은 비가역 반응으로 생성된 GaAs는 CH_4 와 반응하여 반응물들을 만들어 내지 못한다. 이러한 비가역성은 결정 성장에 큰 장점으로 hydride VPE에서와 같은 생성된 HCl에 의한 결정의 etch back, LPE에서와 같은 melt-back 등이 없이 일단 성장된 결정은 역반응에 의하여 영향을 받지 않아 결정의 두께를 조절하는데에 편리함을 제공한다. 그러나 위의 화학반응의 상세한 경로에 대하여는 즉 반응물들이 boundary layer에서 열분해하는가 혹은 기관위에서 열분해하는가 기관에 도달하기 전에 열분해한다면 기관에 도달하는 반응물은 어떤 형태인가, GaAs는 boundary layer에서 형성되어 기관에 도달하는가 혹은 기관상에서 형성되는가 등에 대하여는 통일된 모델이 설정되어 있지 않고 여러 성장조건에서의 다양한 모델이 제시되어 있으며 이들에 대하여는 차후에 상술하기로 한다.

(ii) 성장속도는 넓은 영역의 성장온도에서 온도에 영향받지 않고 III족 원소를 함유한 반응물의 양에 의하여서만 결정된다.

MOVPE는 반응물들이 열분해에 의존하는 성장법

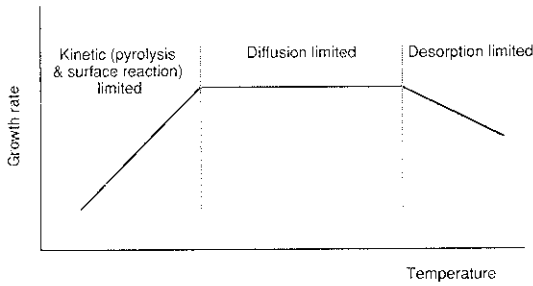


Fig. 3. 성장온도에 따른 결정성장속도

이므로 결정성장 속도는 성장온도에 따라 변화한다. 성장온도가 낮은 때는 boundary layer내에서와 기판 위에서의 열분해 속도가 낮으므로 성장속도는 온도에 크게 의존하여 온도가 증가함에 따라 열분해도 증가하여 성장속도가 증가한다. 한편 성장온도가 충분히 높아 반응물들의 대부분이 열분해하면 성장속도는 열분해에 관계없이 기판에 공급되는 반응물의 양에 따라 결정한다. 따라서 이때 성장속도는 일정한 반응물의 양에 대하여 넓은 온도영역에서 일정한 성장속도를 나타내게 된다. 그러나 성장온도가 너무 높으면 생성된 화합물 반도체 결정의 평행 vapor pressure가 높아지게 되고 따라서 많은 양의 vapor가 증발하게 되므로 결정성장 속도는 온도가 증가함에 따라 감소하게 된다. 즉, 성장속도는 성장온도에 대하여 그림 3과 같은 세가지의 온도영역을 갖게 되며 이들을 각각, 반응속도 의존 영역(kinetic controlled regime), 확산속도 의존영역(diffusion limited regime), 탈착 의존 영역(desorption limited regime)으로 구분한다.¹³⁾ 대부분의 경우(conventional MOVPE의 경우)결정성장은 확산속도 의존 영역에서 행하여 지므로 성장속도는 넓은 온도영역에서 반응물의 양에만 비례하고 성장온도의 변화에는 의존하지 않는다는 특성을 가지며 이것은 성장 결정의 두께를 조절하는 것을 용이하게 하여주는 또하나의 장점이다.

한편 반응식 (1)의 형태는 TMGa분자 하나와 AsH₃ 분자 하나가 결합하여 GaAs분자 하나를 형성한다는 것을 나타낸다. 그러나 실제의 성장속도는 반응물들 간의 서로 다른 열분해 속도, 각 원소의 vapor pressure 등에 따라 변화한다.

일반적으로 organometallics는 hydride에 비하여 낮은 온도에서 열분해되고 또한 열분해된 III족 원소는 대부분 증발하지 않고 결정내에 함유된다. 즉, III

족 원소의 sticking coefficient는 1에 가깝다. 이에 비하여 V족 원소중 As과 P는 vapor pressure가 커서 증발하는 양이 많고 따라서 sticking coefficient가 1보다 작다. 실제의 결정성장에서는 이와 같은 V족 원소의 낮은 열분해 속도와 작은 sticking coefficient를 보상하기 위하여 여분의 hydride를 공급하여(overpressure) 1:1 stoichiometry를 만든다. 이 V/III비는 성장조건에 따라 다르겠으나 30-300 정도의 큰 overpressure를 사용한다. 실제 이와같이 V족 원소의 sticking coefficient가 1보다 낮다는 사실은 V족 원소 반응물량의 큰 범위에서 항상 stoichiometry가 맞는 화합물 반도체를 성장할 수 있다는 커다란 장점을 제공한다. 단, Sb의 경우에는 sticking coefficient가 거의 1에 가까워 위의 공급량이 올바르게 조절되어야 하며 따라서 Sb 화합물 성장시 이들의 stoichiometry는 hydrodynamics에 민감하게 변화하고 결정 결함이 형성되기 쉽다.

(iii) 불순물의 함유량은 성장온도와 V/III비에 따라 민감하게 변화한다.

성장 결정내에 함유되는 불순물은 열분해와 불순물을 제거하는 화학 반응에 의하여 결정된다. MOVPE의 반응물인 organometallics는 다량의 탄소를 함유하고 있으며, Si, Ge등이 hydride내의 불순물로 화학반응시 제공된다. 따라서 이들 불순물을 효과적으로 제거할 수 있는 성장조건을 찾는 것이 중요하다. 성장 조건에 의한 성장 결정의 순도의 변화의 예로서 그림 4에 일정한 V/III(=70)비에서 성장온도에 따른 GaAs의 free carrier의 농도와 전자 mobility의 변화를 나타내었다. Hall 측정은 격자 scattering이 거의 없고 불순물에 의한 scattering이 mobility를 결정하는 77K에서 행하였다. 이 측정온도에서의 free carrier는 거의 대부분 shallow donor와 shallow acceptor에 의하여 생성되며 따라서 free carrier의 농도는 불순물의 농도를 간접적으로 나타낸다. GaAs 결정은 전기적으로 n-type을 나타내는 것으로 측정되며 650°C와 725°C의 온도 영역에서 온도가 올라감에 따라 거의 exponential하게 전자의 mobility가 감소하는 것을 알 수 있다. 이는 성장 온도가 증가함에 따라 불순물의 양이 증가하는 것을 나타낸다. 아울러 같은 경향을 free carrier양의 성장온도에 따른 증가에 의하여 볼 수 있다. 이러한 변화는 GaAs의 경우 일반적으로 관찰되는 것이며^{14,15)} 온도에 따른 불순물량의 exponential한 증가는 AsH₃에 함유된 SiH₄와 GeH₄에 기인하는 Si이나 Ge불순물에 의한 것으로

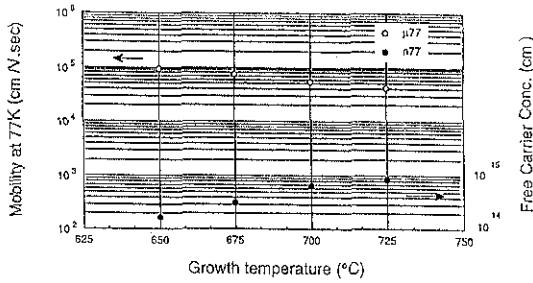


Fig. 4. GaAs 단결정층의 성장온도에 따른 mobility 및 free carrier density

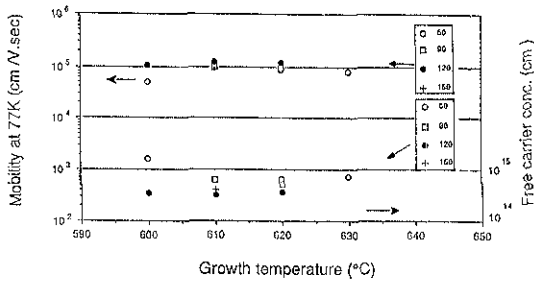


Fig. 5. InP 단결정층의 성장온도에 따른 mobility 및 free carrier density

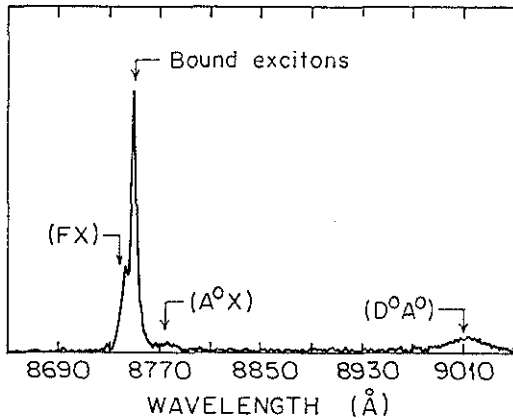


Fig. 6. InP 단결정층의 6K에서의 photoluminescence spectrum

생각된다.¹⁶⁾ 최대 mobility는 $96,500 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$ 로 측정되었으며 매우 고순도의 결정을 성장할 수 있음을 나타낸다. 이에 비하여 InP는 성장온도 $600 \sim 630^\circ\text{C}$ 의 영역에서는 610°C 에서 최대의 mobility를 보이며 이보다 높거나 낮은 온도에서는 감소하는 것으로 측정되었으며 특히 600°C 에서는 V/III비가 작을 때 많은 양의 불순물이 결정에 함유됨을 알 수 있다. 이때 최대 mobility의 값은 $125,000 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$ 으로 compensation ratio가 $0 \sim 0.3$ 정도되는 고순도의 InP가 성장됨을 알 수 있다.^{17,18)} InP 결정이 고순도임은 그림 5의 6K에서의 photoluminescence(PL) spectrum에 의하여 재차 확인된다. Free excitation(FX), bound exciton(X) 및 neutral acceptor-exciton(AX)의 near band emission(NBE)이 PL 스펙트럼의 주된 peak임을 알 수 있으며 9010 \AA 주위의 peak은 C나 Zn에 의한 conduction band-acceptor(e-A)와 donor-acceptor(D-A)천이 peak인 것으로 생각된다.^{19,21)} 최대의 mobility를 보이는 시편에서는 acceptor에 의한 peak이 완전히 없어지는 것이 관찰되었다.

5. 결정성장 조건의 선택

5.1 화합물 성분의 조절

일반적으로 III족원소의 sticking coefficient는 1에 가까운 것으로 측정된다. 따라서 III족원소의 성분비는 기판에 도달하는 III족원소의 양에 비례한다고 생각할 수 있으며 이 양은 아래식과 같이 공급하여 주는 III족 organometallics의 양과 hydrodynamics에 의하여 결정되는 mass transport 효율에 의하여 결정된다.

$$\text{성분 } X_A = \frac{M \text{FR}_A P_A}{M \text{FR}_A P_A + N \text{FR}_B P_B + L \text{FR}_C P_C + \dots} \quad (2)$$

이때 FR=flow rate, P=평형 vapor pressure M, N, L, ...=mass transport efficiency이다. 단, Al의 반응물로써 trimethylaluminum(TMAl)을 사용하는 경우 TMAl은 버블러내에서 dimer로 증발하므로 Al-Ga 화합물을 만들 때의 Al의 성분은

$$\text{Al 성분} = \frac{2\text{FR}_{\text{TMAl}} P_{\text{TMAl}}}{\text{FR}_{\text{TMGa}} P_{\text{TMGa}} + 2\text{FR}_{\text{TMAl}} P_{\text{TMAl}}}$$

의 식으로 표시된다. 위 식에서는 TMGa과 TMAl의 transport efficiency가 실험적으로 비슷함을 반영하였다. 그러나 III족 원소의 결정내에 함유되는 효율(in-

표 2. GaAs, InP 및 $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ 의 성장속도와 metalorganics의 함유효율

반도체	TMGa (μmol)	TMIn (μmol)	성장속도 ($\mu\text{m/hr}$)	함유효율 ($\mu\text{m}/\mu\text{mol}$)
GaAs	19.62	-	6	0.0051
InP	-	8.75	2	0.0038
$\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$	3.17	15.4	5	0.0045 for overall 0.0012 for Ga 0.0029 for In

corporation efficiency)은 성장시키고자 하는 화합물의 종류에 따라 다양하게 변화하는 것으로 관측된다. 표 2에는 GaAs, InP 및 $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ 의 결정성장 속도를 측정하여 III족 원소의 결정내의 함유 효율을 간접적으로 계산하여 나타냈다.²²⁾ Ga의 $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ 에의 함유 효율은 GaAs에의 함유 효율에 비하여 4 배 정도 높고 이에 반하여 In의 $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ 에의 함유 효율은 InP에의 함유 효율에 비하여 25% 정도 감소하는 것으로 관측된다. 즉, Ga의 As과의 결합 효율은 In의 존재에 의하여 증가하며 In의 결합 효율은 Ga의 존재에 의하여 감소하는 것으로 생각되는 매우 흥미있는 결과이며 보다 상세한 연구의 필요성이 있는 것으로 생각된다. 한편, 두가지 이상의 V족 원소를 함유하는 화합물일 경우 각원소의 함유 효율은 이들 원소의 열역학적 평형치에 의하여 결정된다는 보고가 있다.^{23,24)}

5.2 Doping 조정

Doping 원소의 결정내에서의 함유 효율은 각 원소의 vapor pressure에 따라 결정성장 온도에 따라 변화하는 경우와 그렇지 않은 경우로 대별된다.²⁵⁾ 성장 온도에서 vapor pressure가 높은 경우 doping원소의 많은 양이 재증발하게 되고 따라서 성장온도가 높을수록 증발하는 양이 많아져 함유 효율이 낮아지며 Zn, Cd, S 및 Se등이 이 경우에 해당된다. 반면 Si, Ge, Sn과 같이 vapor pressure가 높지 않은 원소의 경우 함유 효율은 성장온도에 무관하며 열분해된 원소의 모두가 결정내에 함유된다.

5.3 Organometallics와 hydride의 parasitic reaction

InP 및 InGaAsP등과 같이 In과 P를 함유한 단결정의 MOVPE 성장은 초기단계에서는 반응물인 trimethylindium(TEIn)과 PH_3 간의 parasitic reaction에

의하여 많은 어려움을 겪었다. 즉, TEIn과 PH_3 의 일부는 기판에 도달하기 전에 상온에서 서로 반응하여 polymer를 형성하여 반응 chamber벽에 흡착하고 기판까지 도달하지 못한다. 이러한 polymer를 형성하는 양은 조절하기가 어려운 성장 실험의 두께 및 ternary, quaternary 화합물의 성분 조정을 어렵게 한다. 이들의 조절은 TEIn을 trimethylindium(TMIn)으로 대체함으로써 상당히 개선되었으나 TMIn과 PH_3 사이의 parasitic reaction의 유무에 대하여는 아직 명확한 결론이 내려져있지 않은 상태이다. 아울러 저압 MOVPE에서는 이반응이 발생하지 않도록 조정하는 것이 용이하다는 보고가 있으며 TEIn과 PH_3 의 경우에도 결정성장의 조정에 어려움이 없다는 보고가 있다.¹⁶⁾

5.4 균일 결정층의 성장

기판에 도달하는 반응물의 위치에 따른 양은 hydrodynamics에 의하여 결정되며 식 (2) 와 (3)에 의하여 개략적으로 표시된다. Boundary layer의 계면에서의 반응물의 농도는 일정하나 식 (2)에서 보는 바와 같이 boundary layer의 두께는 반응 chamber의 출구 쪽으로(downstream) 갈수록 커지는 것을 알 수 있다. 따라서 식 (3)에 의하여 출구쪽으로 갈수록 기판에 도달하는 반응물의 양은 적어지게 되며 기판이 갈수록 성장층의 두께가 균일하지 못하게 된다. 따라서 boundary layer의 두께를 넓은 면적의 기판에 걸쳐 고르게 유지하는 것이 중요하다. 이를 위하여 susceptor를 경사지게하거나 저압 MOVPE를 사용하는 방법이 있다. 이중 저압 MOVPE의 경우 빠른 가스의 속도에 의하여 boundary layer가 뒤틀려지는 효과를 얻을 수 있고 아울러 저압 공정시 반응물들의 확산계수가 커지는 효과에 의하여²⁶⁾ 매우 균일한 결정층을 성장시킬 수 있다는 것이 증명되었다. 5.3에서 설명한 반응물들간의 parasitic reaction을 줄이

는 효과와 균일한 두께와 성분을 얻을 수 있다는 장점에 의하여 저압 공정이 선호된다.

6. MOVPE 성장법의 현황

1970년초부터 활발히 연구되어온 MOVPE는 그동안 현대의 이질접합 반도체 소자구조 성장을 위하여 요구되는 대부분의 조건을 만족스럽게 충족시킨다는 것을 증명해 왔다. 거의 모든 종류의 III-V, II-VI 및 IV-VI 화합물 반도체가 MOVPE로 성장될 수 있음을 보였으며 또한 매우 얇은 단결정층을 성장할 수 있음이 증명되었다.

AlGaAs/GaAs³¹, InP/InGaAs³⁷ 및 Gap/GaAsP²⁸ 등의 이질 접합성장시 100Å 이하의 단결정층을 성장할 수 있음을 보였으며 특히 AlGaAs/GaAs의 경우 20Å 이하의 두께도 조절할 수 있음을 증명하였다. 아울러 이질접합의 transition width는 monolayer 정도로 조절할 수 있음이 관찰되었다.^{29,30}

MOVPE 성장법의 현황을 보이기 위하여 반도체 레이저와 MODFET의 대표적인 소자 특성치를 표 3과 표 4에 나타내었다. 아울러 MOVPE이외의 단결정층 성장법을 이용하여 만들어진 전자소자 특성치도 같이 나타내어 비교하였다. 이 표에서 알 수 있는 바와 같이 MOVPE는 광소자용 이질접합 구조 성장에 특히 우수하다는 것을 알 수 있다. 그러나 고속소자의 경우 MBE에 의한 소자에 비하여 낮은 특성치를 갖는 것으로 나타나 있어 이 분야를 위하여 보다 많은 연구가 필요하다는 것을 알 수 있다.

한편 MOVPE는 현재 한번에 2inch 크기의 wafer

30개 위에 결정을 성장시킬 수 있는 기술로 발전되어 있어 이면에서 다른 단결정층 성장법에 대하여 매우 특출한 우위를 갖는다. 이러한 높은 수율을 갖는 특징은 향후 화합물 반도체소자의 수요가 증가할 때 MOVPE가 대량생산용으로 우선적으로 선택될 가능성을 시사한다.

참고문헌

1. H. M. Manasevit, Appl. Phys. Lett. 12(1968), p. 156
2. R. D. Dupuis and P. D. Dapkus, Appl. Phys. Lett. 31(1977), p.466
3. R. D. Dupuis P. D. Dapkus, N. Holonyak, Jr., and R.M. Kolbas, Appl. Phys. Lett.35(1979), p. 487
4. S. D. Hersee and J. P. Duchemin, Ann, Rev, Mater. Sci. 12(1982), p.65
5. For an extended reference see P. D. Dapkus, in Gallium Arsenide Technology edited by D. K. Ferry, SAMS(1985), p.79
6. H. M. Manasevit, J. Cryst, Growth 55(1981), p. 1
7. M. Yoshida, H. Watanabe, and f. Uesugi, J. Electrochem Soc. 132(1985), p.677
8. J. Nishizawa and T. Kurabayashi, J. Electrochem. Soc. 130(1983), p.413
9. D. Mazzaresse, A. Tripathi, W. C. Conner, K. A. Jones, L. Calderon, and D. W. Eckart, J. Elect-

표 3. 반도체 레이저 성능 현황

	AlGaAs/GaAs	InGaAsP/InP	InGaAs/AlGaAs
J_{th} density(A/cm ²)	121(MOVPE) ³¹ 93(MBE) ³²	830(MOVPE) ³³ 1500(CBE) ³⁴	152(MOVPE) ³⁵ 174(MBE) ³⁶
I_{th} (mA)	2.4(MOVPE) ³⁷	5(MOVPE) ³⁸	17(MOVPE) ³⁵ 12(MBE) ³⁶

표 4. MODFET 성능 현황

	AlGaAs/GaAs	InAlAs/InGaAs	AlGaAs/InGaAs
Transconductance (mS/mm)	280(MOVPE) ³⁹ 1810(MBE) ⁴⁰	700(MOVPE) ⁴¹ 1160(MBE) ⁴²	760(MBE) ⁴³
f_T (GHz)	18(MBE) ⁴⁴	210(MBE) ⁴² 78(MOVPE)	52(MBE) ⁴⁵

- ron, Mater. 18(1989), p.369
10. Alfa CVD catalog
 11. P. D. Dapkus, H. M. Manasevit, K. L. Hess, T. S. Low, and G. E. Stillman, J. Cryst. Growth 55 (1981), p.10
 12. L. J. Giling, J. Electrochem. Soc. 129(1989), p. 634
 13. D. H. Reep and S. K. Ghandhi, J. Electrochem. Soc. 130(1983), p.675
 14. Watanabe, Jpn. J. Appl. Phys. 20(1981), p.429
 15. Abei, Appl. Phys. Lett. 44(1984), p.1056
 16. J. P. Duchemin, M. Bonnet, F. Koelsch, and D. Huyghe, J. Electrochem. Soc. 126(1979), p.1134
 17. A. Taguchi and S. Yamada, J. Appl. Phys. 61(1987), p.2412
 18. M. Bazaquen, K. Mazuruk, D. Walsh, A. J. Springthorpe, and C. Miner, J. Electron Mater. 16 (1987), p.111
 19. B. J. Skromme, T. S. Low, T. J. Roth, G. E. Stillman, J. K. Kennedy, and J. K. Abrokaw, J. Electron Mater, 12(1983), p.433
 20. B. J. Skromme, G. E. Stillman, J. D. Oberstar, and S. S. Chan, J. Electron, Mater. 13(1984), p. 463
 21. K. Hess, N. Stath and K. W. Benz, J. Electron-chem. Soc, 121(1974), p.1208
 22. W. G. Jeong, Ph. D. Dissertation, University of Southern California, USA(1990)
 23. T. Fukui and Y. Horikoshi, Japan, J. Appl. Phys. 19(1980), L395
 24. G. B. Stringfellow, J. Cryst. Growth 70(1984), p.133
 25. M. L. Ludowise, J. Appl. Phys. 58(1985), R31
 26. W. Kern and V. S. Ban, in Thin Film Process, edited by J. Vossen, W. Kern, Academic Press (1978), p.257
 27. M. Razeghi and J. P. Duchemin, J. Vac. Sci. Technol. 1(1983), p.265
 28. R. M. Biefeld J. Cryst. Growth 56(1982), p.382
 29. N. Holonyak, Jr., W.D. Laidig, M. D. Camras, K, Hess, M. S. Burroughs, J. J. Coleman, and P. D. Dapkus, J. Appl. Phys. 52(1981),p.6777
 30. S. J. Jeng, C. M. Wayman, G. Costrini, and J. J. Coleman, Mater, Lett.2(1984), p.359
 31. S. D. Hersee, M. Baldy, P. Assenat, B. de Cre-mont, and J. P. Duchemin, Electron Lett. 18(1982), p.870
 32. H. Z. Chen, A. Ghaffari, H. Morkoc and A. Yar-iv, Electron. Lett. 23 (1987), p.1334
 33. R. W. Glew, B. Garrett, and P. D. Greene, Electron. Lett.23(1987), p.1103
 34. W. T. Tsang, Appl. Phys. Lett.49(1986), p.1010
 35. S. E. Fischer, D. Fekete, G. B. Feak, and J. M. Ballantyne, Appl. Phys. Lett. 50(1987), p.714
 36. S. D. Offsey, W. J. Schaff, P. J. Tasker, H. En-nen, and L. F. Eastman, Appl. Phys. Lett. 54(1989), p.2527
 37. A. Kurobe, H. Furuyama, S. Naristsuka, Y. Ko-kubun, and M. Nakamura, Electron. Lett. 22(1986), p.1117
 38. M. Kakowski, D. Rondi, A. Talneau, Y. Combe-male, G. Chevalier, F. Deborgies, P. Maillot, P. Richin, R. Blondeau, L. D. Auria, and B. Gre-moux, IEEE J. Quantum Electron. 25(1989), p. 1346
 39. H. Takakuwa, K. Tanaka, Y. Mori, M. Arai, Y. Kato and S. Watanabe, IEEE Trans, Electron Devices 33(1986), p.595
 40. N. C. Cirillo, Jr., M. S. Shur, and J. K. Abrok-wah, IEEE Electron Devices Lett. 7(1986), p.71
 41. W. P. Hong, G. K. Chang, R. Bhat, W. Chan, B. van der Gaag, P. Lin and J. H. Abeles, Electron Lett. 25(1989), p.580
 42. U. K. Mishra, A. S. Brown, M. J. Delaney, P. T. Greiling and C. F. Krumm, IEEE Trans, Elect-ron Devices 37(1989), p.1279
 43. P. Saumier, R. J. Matyi and K. Bradshaw, IEEE Electron Devices Lett. 9(1988), p.397
 44. H. Chau, D. Pavlidis, J. Cazaux, and J. Graffeuil, IEEE Trans. Electron Devices 36(1989), p.2288
 45. G. W. Wang, Y. K. Chen, D. C. Radulescu, and L. F. Eastman, IEEE Electron Devices Lett. 9 (1988), p.4