

화학적 빔 에피탁시에 의한 평면구조에서의 InP/InGaAs 다층구조의 선택적 영역 에피 성장

한일기* · 이정일

한국과학기술연구원, 나노소자연구센터, 서울 136-791

(2009년 10월 9일 받음, 2009년 11월 3일 수정, 2009년 11월 3일 확정)

Chemical beam epitaxy 성장법으로 InP/InGaAs 다층구조의 선택적 영역 에피성장 (selective area epitaxy)을 하였다. <011> 방향에 평행한 직선패턴에서는 선풍이 작아지고, <01-1> 방향에 평행한 직선패턴에서는 선풍이 증가하는 현상이 나타났다. 이는 InGaAs의 <311>A와 B면이 <01-1> 방향에 평행한 직선패턴에서 성장되었기 때문으로 설명되었다. 성장속도가 1 $\mu\text{m/hr}$ 인 조건에서 5족 가스의 압력이 감소할수록 (100) 면 위에서 평평한 에피층이 성장되었는데 이는 5족 가스의 과포화현상에 의한 3족 원소의 표면이동으로 설명하였다.

주제어 : 화학적 빔 에피탁시, 선택적 영역 에피성장, 화합물반도체, 성장 메카니즘

I. 서 론

최근 화학적 빔 에피탁시 (Chemical Beam Epitaxy, CBE)에 의한 화합물반도체 에피성장이 다시 주목받고 있다 [1-6]. 최근의 연구는 크게 2가지 분야로 나눌 수 있는데 하나는 에너지 밴드갭이 1.0-1.2 eV 범위에 있는 (In)GaAsN 에피층을 성장하는 분야라 할 수 있다 [1]. (In)GaAsN 에피층은 기존의 3중접합 태양전지를 4중접합 태양전지로 확대시키기 위한 제 4번째 에피층으로 사용된다는 점에서 많은 관심의 대상이 되고 있기 때문이다. 두 번째는 CBE를 이용한 III-V 나노선 성장분야라 할 수 있다. 주로 GaAs (111)B 기판 위에 GaAs 나노선 [2], InAs (111)B 기판 위에 InAs 나노선 [3], 또는 Si 기판 위에 III-V 나노선 [4] 등을 성장하는 연구가 발표되었는데 주요 목적은 무결함 고품위 나노선 성장을 통하여 전자소자, 센서, 또는 태양전지 등에서 성능을 향상시키기 위한 것이라 할 수 있다.

본 연구에서는 CBE를 이용한 선택적 영역 에피성장 (selective area epitaxy, SAE) 연구 결과를 보고한다. SAE는 SiO₂를 기판 위에 증착시킨 후 패턴을 형성하고 i) 노출된 기판 표면 위에 바로 성장하는 planar 구조, ii) 노출된 기판 표면을 식각 하고 식각된 표면 위에 성장하는

embedded 구조, iii) 노출된 기판 표면을 식각하고 SiO₂를 제거한 후 성장하는 non-planar 구조 등으로 구분된다. 본 연구에서는 planar 구조를 사용한 SAE에 대한 연구결과만을 보고하고자 한다. 기판의 결정방향에 따라 성장 메카니즘이 다른 양상이 나타났는데 이와같은 결과는 CBE에 의한 성장 메카니즘을 이해하는데 도움이 될 뿐만 아니라 GaAs (111)B 기판 위에 나노선을 성장하는 것과 같이, 즉 결정방향이 다른 기판을 이용하여 나노선을 성장하는 것과 같은 새로운 시도로 연구되는 분야에 도움이 될 것으로 판단된다.

II. 실험

SAE를 위한 마스크 패턴은 직선 형태로 하였다. 마스크로는 플라즈마 강화 화학 기상 증착 (plasma enhanced chemical vapor deposition, PECVD) 법에 의하여 약 0.1 μm 두께로 성장된 SiO₂ 박막을 이용하였다. 표준 포토레지스트 공정으로 SiO₂ 패턴을 형성하였다. 노출된 SiO₂ 표면은 buffered HF 용액으로 제거되었고, 사용된 포토레지스트는 아세톤을 이용하여 제거되었다. 기판은 InP (100) 면을 사용하였는데 기판의 방향에 따른 성장 메카니즘을 연

* [전자우편] hikoel@kist.re.kr

구하기 위하여 직선 패턴은 <011> 또는 <01-1> 방향과 평행하게 형성되도록 하였다. SiO₂ 마스크가 형성된 기판은 성장 챔버로 장입되기 전에 아세톤-메탄올-DI water 순으로 표준 세척된 후 SiO₂ 표면 위에 남아있을 수 있는 잔여 포토레지스트 제거를 위하여 진한 황산 용액에 3-5분 담기어졌다. 성장을 위한 에피구조는 InP와 InP와 격자정합된 In_{0.53}Ga_{0.47}As가 각각 0.1 μm의 두께로 3번 또는 5번 반복된 구조였으며 패턴 위에 성장 (선택적 성장)된 에피의 특성은 기준시료 (즉 패턴을 형성하지 않은 동일한 기판이며 선택적 성장시료와 동시에 성장시킨 시료)와 함께 두께를 비교하였다. 성장된 에피의 두께는 SEM을 이용하여 측정하였는데 InP와 InGaAs의 구분을 위하여 KOH/K₃Fe(CN)₆/H₂O (12g/9g/75cc) 용액으로 수 초 동안 선택적 식각 한 후 SEM으로 관찰하여 분석하였다.

III. 결과 및 논의

1. 선택적 성장 단면 연구

Fig. 1과 Fig. 2는 각각 <011>과 <01-1> 방향에 평행한 직선패턴 위에 InP/InGaAs=0.1μm/0.1μm를 5번 적층성장시킨 시료의 SEM 단면 모습을 나타낸 것이다. InP 성장에서는 PH₃ 1,000 Torr, Trimethylindium (TMI) 2.25 Torr의 조건에서 약 0.5 μm/hr의 속도로 성장하였고, InP에 격자정합된 InGaAs 성장에서는 AsH₃ 1,000 Torr, Triethylgallium

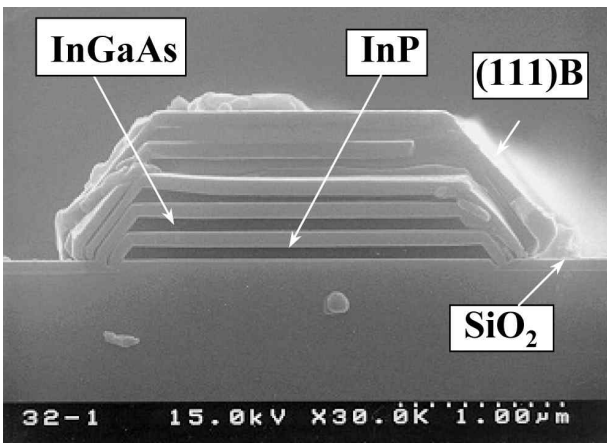


Figure 1. SEM cross-sectional view of multiple-stacked InGaAs/InP SAE grown on the stripe line which is parallel to the <011> direction.

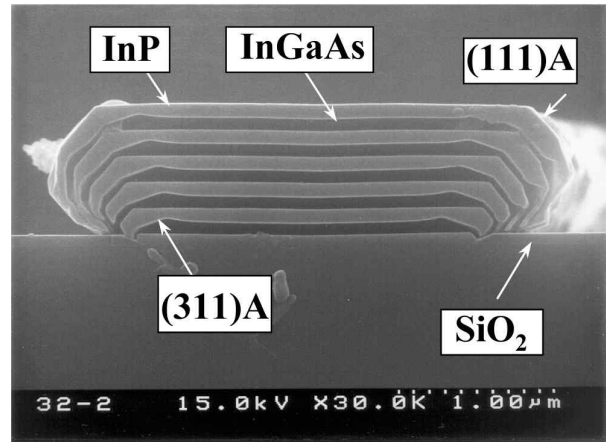


Figure 2. SEM cross-sectional view of multiple-stacked InGaAs/InP SAE grown on the stripe line which is parallel to the <01-1> direction.

(TEG) 1.65 Torr, In 1.29 Torr의 조건에서 역시 0.5 μm/hr의 속도로 성장하였다. 성장시 기판 온도는 약 567 °C가 되도록 유지하였다. <011>과 <01-1> 양 방향에 대하여 (100)면이 평탄하게 성장되었음을 확인 할 수 있다. (100)면에서의 InP 및 InGaAs 에피층의 두께는 <011>과 <01-1> 사이에 별 차이가 없는 것을 알 수 있다. 그러나 성장된 단면 모습을 관찰하면 양 방향이 대단히 다르게 성장되었음을 알 수 있으며 다음과 같이 요약된다.

1) <011>에 평행한 직선패턴에서는 성장이 이루어질수록 직선의 선포이 감소하는 반면, <01-1>에 평행한 직선패턴에서는 성장이 이루어질수록 직선의 선포이 증가하는 경향이 나타났다.

2) InP의 경우 (111)B 면에 성장된 InP의 두께는 층당 약 72 nm로서 (100)면에 성장된 InP의 층당 두께 약 96 nm 보다 약간 적게 성장된 반면, (111)A 면에 성장된 InP의 두께는 층당 약 125 nm로서 (100)면에 성장된 InP의 층당 두께 약 94 nm 보다 약간 많이 성장된 것으로 보인다. Kayser [7] 등에 의한 metal organic molecular beam epitaxy (MOMBE) 법에 의한 SAE 연구에 의하면 TMI 플럭스가 작은 경우 InP의 성장률은 기판의 방향에 의존하지 않은 반면, TMI 플럭스가 큰 경우에는 기판의 방향에 의존한다고 한다. InP의 성장률이 (111)A와 B 면에서 각각 포화상태에 도달하는 TMI 플럭스 영역이 있고, (111)A 면 보다는

(111)B 면의 경우 더 작은 TMI 플럭스에서 포화상태에 도달하게 된다고 한다. (111)B보다 (111)A 면에서 InP의 두께가 더 두꺼운 본 연구에서의 특성은 (111)B가 (111)A 면보다 더 작은 TMI 플럭스에서 포화상태가 이루어졌다는 것을 의미하며 이는 Kayser의 관점과 일치한다.

3) $\langle 011 \rangle$ 방향과 평행한 직선패턴의 경우, InGaAs는 InP (111)B 면 위에서는 거의 성장이 되지 않은 반면 InP (100) 면 위에서는 InGaAs가 층당 약 96 nm의 두께로 성장되면서 양 끝에 InGaAs (111)B 면을 형성하였다. InGaAs 에피의 성장률은 GaAs와 InAs 각각의 성장률과 관련되어 있다. Kayser [7] 등에 의하면 MOMBE에 의한 InAs 성장률은 (100) 면과 (111)A 면에서 차이가 거의 없는 반면에 (111)B 면에서는 InAs의 성장률이 감소한다고 하였다. 또한, (111)B 면에서 GaAs 화합물을 만들기 위한 Ga과 As의 반응률은 매우 느리므로, (111)B 면에 주입되는 Ga은 상당히 비반응성을 나타낸다고 보고된 바 있다 [8]. $\langle 011 \rangle$ 방향과 평행한 직선패턴에서의 InGaAs의 이와 같은 특성은 MOMBE를 이용한 SAE의 선행 연구와 일치하며 Fig. 1에 나타난 바와 같이 성장이 진행되면서 직선패턴의 선풍을 감소시키는 원인이 된다. 참고로 Fig. 1에서 InGaAs의 3번째 층이 작게 형성된 것으로 보이는 것은 SEM 사진을 현상하기 위한 InP/InGaAs 선풍식각에서 3번째 InGaAs 층의 식각이 특히 더 많이 일어난 상태에서 바로 위 InP 층이 함몰되었기 때문인 것으로 판단된다. 비록 3번째 InGaAs 층이 SEM 사진상 적게 성장된 것처럼 보이더라도 전체적인 층의 두께가 일정한 것은 3번째 InGaAs 층이 정상적으로 성장되었다는 것을 의미한다.

4) $\langle 01-1 \rangle$ 방향과 평행한 직선패턴의 경우, InGaAs는 InP (111)A 면 위에서 InP 두께의 약 20% 정도에서 InGaAs (111)A 면이 형성된 반면, InP (100) 면 위에서는 선풍의 양 끝단에서 InGaAs (311)A 및 (311)B 면이 형성되었다. 그런데 이 InGaAs (311)A와 B 면은 (100) 방향으로 성장된 InP에 의하여 평탄화 된 것을 알 수 있다. InP에 의한 InGaAs (311)A와 B 면의 평탄화는 InP가 (111)A 면으로 성장하려는 성향이

강하거나 또는 (100) 방향으로의 InP의 성장은 방향성에 영향을 거의 받지 않는 특성이 있다고 이해할 수 있고 이 과정에서 직선패턴의 선풍이 넓어지게 된다.

5) 한편 (111)A 및 (111)B 면에서 InP와 InGaAs의 성장 특성이 상이한 것을 알 수 있으며, 이는 5족 원소인 As 과 P에 따른 선풍성에 따른 것으로 추측할 수 있겠으나 이에 대한 보다 심도있는 논의는 보완 연구를 통하여 추후 발표하고자 한다.

2. 가스 압력에 따른 특성 연구

Fig. 1과 Fig. 2에서처럼 선풍적 성장시 언제나 평평한 (100) 면이 성장되는 것은 아니다. 사용된 5족 가스의 압력에 의존하여 (100) 면이 변화하는 것을 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3은 3족 가스의 압력을 일정하게 하고, 5족 가스의 압력을 (a) 1,000 Torr, (b) 700 Torr, 그리고 (c) 500 Torr로 변화시키면서 InP/InGaAs 층을 3번 반복해서 선풍적으로 성장했을 때의 SEM 단면 사진이다. 직선패턴은 모두 $\langle 011 \rangle$ 방향에 평행한 방향으로 형성되었다. Fig. 1과 Fig. 3(a) 사이에서 가장 큰 차이점은 Fig. 1의 경우에 성장속도는 $0.5 \mu\text{m/hr}$ 인 반면 Fig. 3(a)에서의 성장속도는 $1 \mu\text{m/hr}$ 이라는 것이다. 즉, 동일한 5족 압력에서 성장속도가 증가함으로써 Fig. 3(a)에 나타난 바와 같이 (100)면에 “spill-over” (또는 rabbit ear) 현상이 나타나고 있음을 알 수 있다. 이와 같은 spill-over 현상은 5족 가스의 압력을 감소시킴으로서 다시 평평한 (100) 면으로 돌아오고 있음을 Fig. 3의 (b)와 Fig. 3(c)를 통하여 알 수 있다. 여기에서 주의하여야 할 점은 Fig. 3의 (a)부터 Fig. 3(c)로 가는 단계 즉 5족 가스의 압력 감소에 따라 평평한 (100) 면으로 돌아오는 과정에서 (111) B 면 위에서 InP가 성장되고 있다는 것이다. 이는 (111) B 면 위에서의 InP 성장이 (100) 면을 평평하게 하는 것과 밀접한 관계가 있음을 의미한다.

Chiu 등은 CBE에 의한 GaAs 성장에서 AsH_3 의 압력이 높을 경우 표면에 As-As 결합으로 인한 As 과포화현상이 일어나 TEG의 열분해를 만들어 줄 자리를 감소시키고 그 결과 GaAs의 성장속도가 오히려 감소한다고 보고한 바 있다 [9]. 따라서 높은 AsH_3 압력에서의 As 과포화현상처럼 PH_3 가스의 압력이 높을 때 P-P 결합으로 인한 과포화 현

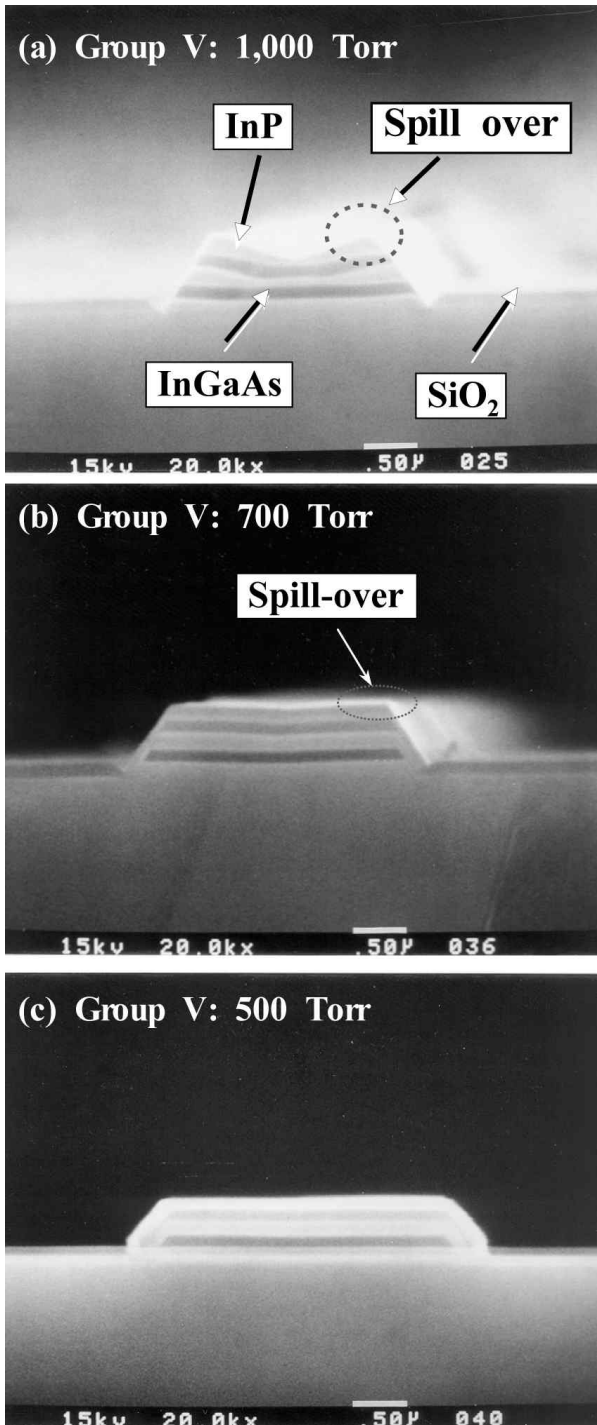


Figure 3. SEM cross-sectional view of 3 time repeated InP/InGaAs SAE grown on the stripe line which is parallel to the $\langle 011 \rangle$ direction (growth rate = 1 $\mu\text{m/hr}$).

상이 표면에 나타난다고 생각할 수 있다. 압력의 증가는 As-As 결합 또는 P-P 결합 등으로 인한 3족 원소의 열분해를 작게 하므로 결과적으로 성장물의 감소를 가져올 것

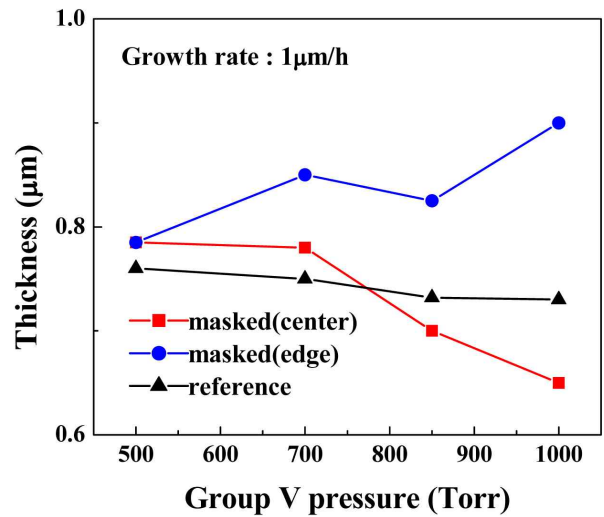


Figure 4. Thickness of SAE at the center and edge of stripe line as a function of Group 5 gas pressure (growth rate = 1 $\mu\text{m/hr}$).

이며 따라서 성장에 참여하지 못한 TEG 또는 TMI는 탈착하거나 표면을 따라서 이동하여야 하는데 TEG 또는 TMI의 탈착 가능성은 대단히 희박하므로 결국 반응에 참여하지 못한 TEG 또는 TMI는 다른 표면으로 이동하게 될 것이다. 즉 TEG 또는 TMI는 (100) 면에서 (111)B 면으로 또는 (111)B 면에서 (100) 면으로 이동하게 될 것이다. 만일 In 또는 Ga의 이동거리가 (100) 면의 전체거리를 통과할 만큼 길지 않다면 (a)와 같은 “spill-over” 현상이 나타나고, 압력이 작아지면서 P 또는 As의 과포화 현상은 적게 나타날 것이므로 (b)와 같이 “spill-over”는 작아지게 되고 압력이 더욱 작아지게 되면 결국 (c)와 같이 평평한 (100)면과 (111)B에서의 성장이 이루어 질 것이다. 다시 Fig. 1과 Fig. 3(a)를 비교할 때 동일한 압력의 5족 가스조건에서 TMI 및 TEG의 양이 감소하면, 즉 Fig. 3(a)조건에서 Fig. 1의 조건이 되면, 과포화상태에서 이동해야 할 TEG 또는 TMI의 양이 감소하므로 spill-over 현상이 일어나지 않은 것으로 이해할 수 있다.

Fig. 4는 5족 가스의 압력의 변화에 대한 선택적으로 성장된 에피층의 두께 변화를 나타낸 것이다. 모든 시료는 $\langle 011 \rangle$ 방향과 평행한 직선패턴 위에 성장되었다. 기준시료 (그림에서 reference로 표시된 것)의 경우 5족 가스의 압력이 증가함에 따라 에피층의 두께가 감소하는 것을 볼 수 있다. 유사한 결과가 Chiu 등 [9]에 의한 CBE 법에 의한 GaAs 성장 연구에서 보고되었다. 다시 Fig. 4에서 기준시

료와 선택적으로 성장된 시료 (masked sample) 사이의 에피층의 두께가 5족 가스의 변화에 따라 뚜렷하게 차이가 남을 알 수 있다. 5족 가스의 압력이 증가하면서 spill-over에 의한 masked edge의 두께는 증가하고 반면 masked center의 두께는 감소하는데 이는 Fig. 3에 나타난 현상과 일치한다.

IV. 요약

CBE 성장법에 의하여 평면구조에서 선택적 에피성장을 하였다. <011> 방향과 <01-1> 방향에 각각 평행하게 형성된 직선패턴 위에 성장된 다층구조의 InP/InGaAs 구조의 단면과 두께를 분석하고 성장 메커니즘을 이해하였다. <011> 방향에 평행하게 형성된 직선패턴에서는 선풍이 좁아지는 방향으로 성장이 이루어졌으며, <01-1> 방향에 평행하게 형성된 직선패턴에서는 선풍이 넓어지는 방향으로 성장이 이루어졌다. 방향에 따른 이와 같은 단면 모양의 차이는 <011>에 평행한 직선패턴에서와는 달리 <01-1>에 평행한 직선패턴에서는 InGaAs (311)A와 B 면이 성장되었을 뿐만 아니라, InP가 (111)A 면으로 성장하려는 특성이 함께 반영된 결과로 이해할 수 있었다. 한편 5족 가스의 압력이 높을 때에는 (100) 면 위에서 spill-over 현상과 함께 (111) B 면에서 InP 및 InGaAs의 성장이 이루어지지 않은 반면 5족 가스의 압력이 낮아지면서 spill-over 현상이 사라지고 대신 (111) B 면에서 InP 에피층의 성장이 이루어짐을 확인하였다. 이와 같은 현상은 높은 5족 가스 압력의 조건에서는 표면에 As과 P의 과포화현상이 나타나기 때문이라고 이해하였으며, 5족 가스 압력에 따른 두께 감소를 관측함으로써 표면 과포화현상이 나타남을 확인하였다.

감사의 글

본 논문은 2009년도 지식경제부 IT 산업원천기술개발

사업 (2M23780)의 지원과 2009년 과학기술부의 재원으로 국제과학기술협력재단의 GRL 사업 (2U03860)의 지원과 KIST 기관고유 사업 (2E21443)의 지원을 받아 수행된 연구 결과이며 이에 감사드립니다.

참고문헌

- [1] A. Freundlich, A. Fotkatzikis, L. Bhusal, L. Williams, A. Alemu, W. Zhu, J. A. H. Coaquira, A. Feltrin, G. Radhakrishnan, and G. J. Vacuum Sci. Technol. **B**, *25*, 987 (2007).
- [2] E. G. P. de Jong, A. Hu, Y. N. Zhou, and J. Z. Wen, Material Science & Technology 2009, Oct. 25-29, Pittsburgh, USA.
- [3] L. E. Jensen, M. T. Bjork, S. Jeppesen, A. I. Persson, B. J. Ohlsson, and L. Samuelson, Nano Lett. **4**, 1961 (2004).
- [4] G. Radhakrishnan, A. Freundlich, and B. Fuhrmann, J. Crystal Growth **311**, 1855 (2009).
- [5] R. Munden, A. Vacic, E. Castiglione, W. Guan, C. Broadbridge, and M. Reed, 2009 APS March Meeting, March 16-20, 2009, Pittsburgh, USA.
- [6] Y. Gao, S. Godefroy, J. L. Benchimol, F. Alaoui, F. Alexandre, and K. Rao, Surface and Interface Analysis **16**, 36 (2004).
- [7] O. Kayser, J. Crystal Growth **107**, 989 (1991).
- [8] M. S. Kim, C. Caneau, E. Colas, and R. Bhat, J. Crystal Growth **123**, 69 (1992).
- [9] T. H. Chiu, J. E. Cunningham, and A. Robertson, J. crystal Growth **95**, 136 (1989).

Selective Epitaxy Growth of Multiple-Stacked InP/InGaAs on the Planar Type by Chemical Beam Epitaxy

Il Ki Han* and Jung Il Lee

Nano Device Research Center, Korea Institute of Science and Technology Seoul 136-791

(Received October 9, 2009, Revised November 3, 2009, Accepted November 3, 2009)

Selective area epitaxy of multiple-stacked InP/InGaAs structures were grown by chemical beam epitaxy. The width of top of the multiple-stacked InP/InGaAs layer which were selectively grown on the stripe lines parallel to the $\langle 011 \rangle$ direction was narrowed, while the width of top of the multiple-stacked InP/InGaAs layer on the stripe lines parallel to the $\langle 01\bar{1} \rangle$ was widen. This difference according to the $\langle 011 \rangle$ and $\langle 01\bar{1} \rangle$ direction was explained by the growth of InGaAs $\langle 311 \rangle$ A and B faces on the (100) InP surface on the stripe lines parallel to the $\langle 01\bar{1} \rangle$ direction. Under growth rate of $1 \mu\text{m/h}$, top of the multiple-stacked InP/InGaAs was flattened as the pressure of group V gas was decreased. This phenomenon was understood by the saturation of group V element on the surface.

Keywords : Chemical beam epitaxy, Selective area epitaxy, Semiconductor, Growth mechanism

* [E-mail] hikoel@kist.re.kr