การปลูกชั้นผลึกแกลเลียมอาร์เซไนด์และสารประกอบที่เกี่ยวข้อง ด้วยลำโมเลกุล แบบเลือกเฉพาะที่ โดยเทคนิคหน้ากากเงา

นาย สุวัฒน์ โสภิตพันธ์

วิทยานิพนธ์นี้ เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรดุษฎีบัณฑิต
สาขาวิชาวิศวกรรมไฟฟ้า คณะวิศวกรรมศาสตร์
บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2539

ISBN 974-636-575-4

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

i 17121176

SELECTIVE MOLECULAR BEAM EPITAXY OF GaAs AND RELATED COMPOUNDS BY SHADOW MASK TECHNIQUE

Mr. Suwat Sopitpan

A Dissertation Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Doctor of Engineering
Faculty of Engineering
Graduate School
Chulalongkorn University
Academic year 1996

ISBN 974-636-575-4

Dissertation Title	Selective Molecular Beam Epitaxy of GaAs and Related Compounds by Shadow Mask Technique
By	Mr. Suwat Sopitpan
Department	Electrical Engineering
Dissertation Advisor	Professor Dr. Somsak Panyakeow
Dissertation Co-Advisor	Professor Dr. Ignaz Eisele, Dr. Somchai Ratanathammaphan

Accepted by the Graduate School, Chulalongkorn University in Partial Fulfillment of the Requirements for the Doctor's Degree.

..... Dean of Graduate School

(Professor Supawat Chutivongse , M.D.)

Dissertation Committee

..... Chairman

(Professor Dr. Virulh Sa-yakanit)

..... Dissertation Advisor

(Professor Dr. Somsak Panyakeow)

..... Dissertation Co-Advisor

(Professor Dr. Ignaz Eisele)

..... Dissertation Co-Advisor

(Dr. Somchai Ratanathammaphan)

..... Member

(Associate Professor Dr. Montri Sawadsaringkarn)

..... Member

(Dr. Bancherd DeLong)

พิมพ์ต้นฉบับบทคัดย่อวิทยานิพนธ์ภายในกรอบสีเขียวนี้เพียงแผ่นเดียว

สุวัฒน์ โสภิตพันธ์ : การปลูกชั้นผลึกแกลเลียมอาร์เซไนด์และสารประกอบที่เกี่ยวข้องด้วยลำโมเลกุล แบบเลือกเฉพาะที่ โดยเทคนิคหน้ากากเงา (SELECTIVE MOLECULAR BEAM EPITAXY OF GaAs AND RELATED COMPOUNDS BY SHADOW MASK TECHNIQUE) อ. ที่ปรึกษา : ศ. ดร. สมศักดิ์ ปัญญาแก้ว, อ. ที่ปรึกษาร่วม : Prof. Dr. Ignaz Eisele, อ. ดร. สมชัย รัตนธรรมพันธ์, 68 หน้า. ISBN 974-636-575-4.

หอสมุดกลาง สถาบันวิทยบริการ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาการปลูกชั้นผลึกเฉพาะที่ของแกลเลียมอาร์เซไนด์บนผลึกฐานสองชนิด ได้แก่ แกลเลียมอาร์เซไนด์ และซิลิคอน ด้วยลำโมเลกุล ชั้นซึ่งซ้อนกันของ $Al_{0.58}Ga_{0.42}As$ / GaAs (กรณีของผลึกฐานแกลเลียมอาร์เซไนด์) และ SiO_2 / Si_3N_4 (กรณีของผลึกฐานซิลิคอน) ถูกนำมาสร้างเป็นหน้ากากเงาด้วยการกัดแบบเลือกเฉพาะทางเคมี ในการทดลองส่วนใหญ่ ช่องที่เปิดเป็นหน้ากากเงามีลักษณะเป็นเส้นตรงขนาดกว้าง 5 ไมครอน ชั้นผลึกเฉพาะที่ของแกลเลียมอาร์เซไนด์ ที่ปลูกผ่านหน้ากากเงาด้วยลำโมเลกุล จะต้องมีการควบคุมเงื่อนไขให้เหมาะสม

ชั้นผลึกเฉพาะที่ของแกลเลียมอาร์เซไนด์เหล่านี้ถูกประเมินคุณภาพ ด้วยการวัดโฟโตลูมิเนสเซนซ์ที่อุณหภูมิ 10 เคลวิน โดยใช้เลเซอร์อาร์กอนขนาด 50 มิลลิวัตต์เป็นตัวกระตุ้น ตัวอย่างที่ใช้วิเคราะห์ในงานทดลองนี้ มีโครงสร้างแบบมัลติควอนตัมเวลล์ ลักษณะสมบัติเชิงสเปกตรัมของโฟโตลูมิเนสเซนซ์ที่วัดได้ สะท้อนให้เห็นถึงโครงสร้างของควอนตัมเวลล์ รวมถึงคุณภาพของชั้นผลึกที่ปลูกผ่านหน้ากากเงา ได้ตรวจพบสัญญาณโฟโตลูมิเนสเซนซ์ที่มีความแรงและคมชัด ที่ความยาวคลื่น 818 นาโนเมตร จากตัวอย่างที่มีขนาดเวลล์กว้าง 60 ชั้นโมเลกุล และได้กัดลอกหน้ากากเงาทิ้งแล้ว สัญญาณโฟโตลูมิเนสเซนซ์ของตัวอย่างที่ได้กัดลอกหน้ากากเงา ซึ่งมีความกว้างของสเปกตรัม 14 นาโนเมตรที่ครึ่งของความสูง มีขนาดมากกว่า 2.5 เท่า เมื่อเทียบกับสัญญาณที่ได้จากโครงสร้างมัลติควอนตัมเวลล์แบบปลูกเต็มหน้า ด้วยวิธีปกติ บนระนาบ (100) ของผลึกแกลเลียมอาร์เซไนด์

ชั้นผลึกเฉพาะที่ของแกลเลียมอาร์เซไนด์ ถูกปลูกผ่านหน้ากากเงาลงบนผลึกฐานซิลิคอน พบว่าอุณหภูมิที่ใช้ในการปลูกผลึก จะต้องไม่เกินกว่า 450 เซลเซียส เพื่อป้องกันการโก่งงอของหน้ากากไนไตรด์ ได้มีการตรวจดูจำนวนจุดบกพร่องบนผิวผลึกแบบเลือกปลูกเฉพาะที่ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน พบว่าเมื่อลดขนาดพื้นที่ของช่องที่เปิด จำนวนจุดบกพร่องจะลดลง และสามารถใช้สำหรับการสร้างสิ่งประดิษฐ์ไมโครอิเล็กทรอนิกส์ในอนาคต โดยการปลูกผลึกเฉพาะที่ผ่านหน้ากากเงา

ภาควิชา วิศวกรรมไฟฟ้า ลายมือชื่อนิสิต .....

สาขาวิชา วิศวกรรมไฟฟ้า ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา .....

ปีการศึกษา 2539 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม .....

พิมพ์ต้นฉบับบทคัดย่อวิทยานิพนธ์ภายในกรอบสีเขียวนี้เพียงแผ่นเดียว

C418078 : MAJOR ELECTRICAL ENGINEERING
KEY WORD: Molecular Beam Epitaxy / Selective Growth / Shadow Mask

SUWAT SOPITPAN : SELECTIVE MOLECULAR BEAM EPITAXY OF GaAs AND RELATED COMPOUNDS BY SHADOW MASK TECHNIQUE. DISSERTATION ADVISOR : PROF. SOMSAK PANYAKEOW, D. Eng. DISSERTATION CO-ADVISOR : PROF. IGNAZ EISELE, Ph.D. , SOMCHAI RATANATHAMMAPHAN, D. Eng.
68 pp. ISBN 974-636-575-4.

The selective growth of GaAs epitaxial layers on two kinds of substrates, i.e., GaAs and Si, by molecular beam epitaxy (MBE) was studied. The sandwich layers of $Al_{0.58}Ga_{0.42}As$ / GaAs (in case of GaAs substrate) and SiO_2 / Si_3N_4 (in case of Si substrate) were used in fabricating shadow masks by selective chemical etching. Shadow masks with line pattern of 5 μm width were prepared in most of the experiments. The selective GaAs molecular beam epitaxial layers were grown through the shadow masks under appropriate conditions.

These selective GaAs epitaxial layers were evaluated by photoluminescence (PL) measurements at 10 K using a 50mW argon laser as the excitation source. The samples having multi-quantum well (MQW) structures were analyzed in the experiments. The PL spectrum characteristics reflect the quantum well structure as well as the crystal quality of shadow masked epitaxial layers. The strong and sharp PL peak at 818 nm was clearly detected from a stripped-off sample having 60 monolayer well width. The PL peak of the stripped-off sample having full width at half maximum (FWHM) of 14 nm was > 2.5 times stronger than that obtained from conventional MQW grown on a plain surface (100) GaAs sample.

The selective epitaxy of GaAs on silicon substrates has been grown through the shadow masks. It was found that the growth temperature should not exceed 450 °C to avoid the nitride mask bending. The number of point defects on selective surface was observed by a scanning electron microscope (SEM). Fewer defects on a smaller opening area could be applied for future microelectronic device fabrication by selective growth through the shadow mask technique.

ภาควิชา วิศวกรรมไฟฟ้า ลายมือชื่อนิสิต .....
สาขาวิชา วิศวกรรมไฟฟ้า ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา .....
ปีการศึกษา 2539 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม .....

Acknowledgments

The author gratefully acknowledge helpful supervision of Professor Dr. Ignaz Eisele during initial research investigated at Universität der Bundeswehr München, Germany and at Max-Planck-Institut für Festköperforschung, Stuttgart, Germany under Dr. Karl Eberl's advice with the scholarship support from Deutscher Akademischer Austauschdienst (DAAD) sandwich program.

Special thanks are due to Japan International Cooperation Agency (JICA) for providing the molecular beam epitaxy system and accessories that were used in this research.

The research work was financially supported by the Royal Thai Government Research Fund and the National Science and Technology Development Agency of Thailand (NSTDA).

The author would like to acknowledge the Research Division, Academic Division, Semiconductor Device Research Laboratory for the financial supports during the study. Parts of the research have been internationally presented with the support of the Graduated school, Chulalongkorn University and Sid Kon Kudti Program.

The author is indebted to Professor Dr. Somsak Panyakeow for many helpful guidance and encourage from the start of study. The author also would like to express the appreciation to all staff of SDRL for useful advices and recommendations.

The author wish to make deep acknowledgement to the members of the dissertation committee : Professor Dr. Virulh Sa-yakanit (Chulalongkorn University : CU), Professor Dr. Somsak Panyakeow (CU), Professor Dr. Ignaz Eisele (Universität der Bundeswehr München), Associate Professor Dr. Montri Sawadsaringkarn (CU), Dr. Somchai Ratanathammaphan (CU) and Dr. Bancherd DeLong (Submicron Technology) for their critical reading and making a number of helpful suggestions.

Contents

page

Abstract (Thai) iv

Abstract (English) v

Acknowledgments vi

Contents vii

List of Tables ix

List of Figures x

Chapter

1 Introduction 1

1.1 Background 1

1.2 Objective 3

1.3 Dissertation Contents 5

2 Molecular Beam Epitaxy 6

2.1 MBE System 6

2.2 Fundamental of The MBE Growth 10

2.3 Reflection High-Energy Electron Diffraction 12

3 GaAs on GaAs by MBE 16

3.1 Preparation of GaAs Substrate 16

3.2 Epitaxial Growth of GaAs Bulk 17

3.3 Epitaxial Growth of AlGaAs/GaAs Quantum Well 17

3.4 Photoluminescence Technique 19

3.5 Photoluminescence of Bulk Materials 21

3.6 Photoluminescence of Multi-Quantum Well Structures 25

Contents (continued)

Chapter page

4 Selective growth of GaAs by shadow mask technique 29

4.1 Preparation of Shadow Mask 29

4.2 Growth of Multiple Quantum Well through Shadow Mask 34

4.3 Photoluminescence Results 37

5 GaAs on Si by MBE 44

6 Selective Growth of GaAs on Si by MBE 48

6.1 Preparation of Shadow Masks on Si Substrates 48

6.2 Growing of GaAs by Shadow Masks 50

7 Applications of the Shadow Mask Technique 59

8 Conclusions 61

References 62

Appendix 65

Biography 68

List of Tables

Table page

5.1 Some important data of Si and GaAs at 300 K 45

6.1 List of samples for the experiment 51

List of Figures

Figure page

1.1 Mesa structure fabricated by conventional etching process (a) comparing with an idea of shadow mask technique (b) 4

2.1 Schematic illustration of the RIBER 32 P MBE system 7

2.2 Diagram of the MBE growth chamber 8

2.3 The first MBE system in Thailand installed at SDRL Chulalongkorn university 9

2.4 Model illustrates of the Ga and As_4 reaction and surface migration processes occur on (100) GaAs substrate surface 10

2.5 Geometric arrangement of RHEED *in situ* analytical tool 13

2.6 Transmission-reflection diffraction on rough surface (a) and True reflection diffraction on smooth surface (b) 13

2.7 RHEED spotty-pattern of the oxide surface GaAs substrate 14

2.8 RHEED streaky (2x4) pattern of the GaAs clean surface 15

3.1 Schematic diagram of the 4 types of MQW for the experiment 19

3.2 Diagram of the photoluminescence measurement system 21

3.3 PL spectrum from GaAs substrate at 77 K 22

3.4 PL spectrum from Si-doped GaAs layer at 77 K 23

3.5 PL spectrum from Be-doped GaAs layer at 77 K 23

3.6 PL spectrum from Si-doped $Al_{0.13}Ga_{0.87}As$ layer at 77 K 24

3.7 PL spectrum from Si-doped $Al_{0.35}Ga_{0.65}As$ layer at 77 K 25

3.8 PL spectrum from the sample 2 MQW 26

3.9 PL spectrum from the sample 12 MQW 26

3.10 PL spectrum from the sample 4x6 MQW 27

3.11 PL spectrum from the sample 10 MQW 27

List of Figures (continued)

Figure page

4.1 The DCXRD rocking curve pattern from the $Al_{058}Ga_{0.42}As$/GaAs epitaxial grown on the GaAs substrate 30

4.2 The SEM image of the MBE growth $Al_{0.58}Ga_{0.42}As$ and GaAs layers on the GaAs substrate used for preparing shadow mask 30

4.3 Shadow mask preparing process diagram 31

4.4 Optical microscope cross sectional view after mask layer etching process 32

4.5 Optical microscope cross sectional view after spacer layer etching process 33

4.6 Optical microscope cross sectional view of the sample #3 after 10MQW structure grown 35

4.7 SEM micrograph of the sample #2 35

4.8 Optical microscope cross sectional view of the sample #3 after strip-off process . 36

4.9 Comparison of the PL spectrum from sample #1 as a reference and sample #2 38

4.10 The PL spectrum from sample #3 39

4.11 The PL spectrum from sample #3 after strip-off process 41

4.12 The comparison of all samples with same scaling 42

(a) Sample #1 : plain 60 ML quantum well width, as the reference
(b) Sample #2 : Shadow mask 7 μm width, 30 ML quantum well width
(c) Sample #3 : Shadow mask 5 μm width, 60 ML quantum well width
(d) Sample #3 : After the strip-off process

4.13 Cross-sectional view SEM of the shadow mask after MBE growth with As_4 increasing 43

4.14 Perspective view SEM micrograph, surface morphology of the shadow masked mesa was relatively improved 43

5.1 Antiphase boundary formaton in the zinc-blende structure 46

6.1 Processing of the shadow mask and GaAs deposition 49

6.2 SEM picture of SiO_2/Si_3N_4 shadow mask on Si substrate 50

List of Figures (continued)

Figure page

6.3 Effect of growth temperature on mask bending 52

(a) Sample #9581

(b) Sample #9594

6.4 Comparing the effect of substrate misorientation 53

(a) Sample #9562

(b) Sample #9614

6.5 Surface morphology of epitaxy 55

(a) after MEE and annealing at 400 °C (sample #9613)

(b) continuing growth with normal MBE at 400 °C (sample #9614)

6.6 Surface morphology of different local epitaxial structures (sample#9614) 57

(a) 200x200 μm^2

(b) 10x10 μm^2

6.6 (continued) 58

(c) 5x5 μm^2

(d) line of 2 μm width

7.1 Array of dot pattern of GaAs on Si using shadow mask 59

7.2 SEM picture of X-pattern GaAs/AlGaAs shadow mask 60