

熱處理가 GaAs의 特性에 미치는 影響

Effect of Heat Treatment on Electrical Properties of GaAs

崔 柄 斗* · 金 基 秀**

(Choe, Byung Doo and Kim, Key Soo)

要 約

GaAs을 여러가지 As의 증기압하에서 열처리를 하여 그의 특성이 어떻게 변했는가를 조사하였으며 열처리 과정에서 생기는 결함들이 어떤것이며 그의 성질이 어떤것인가를 알아 보았다. 아울러 As GaAs의 P-N 접합을 만들어 그의 I-V 특성을 측정하였다.

Abstract

Investigation of the electrical properties of GaAs after the heat treatment at various As vapor pressure have been carried out.

Hall coefficient measurements were utilized to study the cause of the effect on the electrical properties of GaAs by the heat treatment. Various defects possibly created by the heat treatment were discussed. Also, p-n GaAs diodes were fabricated and the I-V characteristic curves were presented.

1. 序 論

여기서 취급되고 있는 전자재료인 GaAs는 III-V족에 속하는 화합물반도체로서 지금까지의 대표적 반도체인 Ge이나 Si이 갖지못한 우수한 전기적 광학적 특성을 가지고 있음이 밝혀지게 되어 이 재료에 대한 연구는 1960년대에 들어와 대단한 활기를 띠게 되었다.

이 GaAs는 그의 band gap이 약 1.5eV로써 Si보다 1.5배의 크기를 갖고 있어서 비교적 고온에서의 동작이 가능하여 大電力素子로써 적합할 뿐만 아니라 그의 전자 mobility 및 유전율이 매우 커서 고주파용素子の 재료로써 그 어느 재료보다

우수하다는 것을 알 수 있다. 또 그의 band 구조에 있어서 Si과 Ge이 indirect transition형인데 반해서 GaAs는 direct transition형으로 그의 發光을 수반하는 transition의 확률이 대단히 커서 (Si의 약 300배) 발광효율이 좋은 發光素子로써 매우 유리한 帶구조를 하고 있다. 뿐만 아니라 Γ 점에 main band보다 약 0.35eV 높은 또 하나의 전도대의 극소부가 있어서 이러한 묘한 帶구조로 인해서 負저항의 현상을 나타내게 되는데 이러한 특성을 살려 만든 것이 Gunn diod인 것이다. 이와같이 여러가지 우수한 특징을 한 몸에 지니고 있어서 일반적인 素子로써는 물론 FET, 초고주파용 素子, 發光素子 그리고 optoelectronics用的 Laser diode 등 수 많은 素子들이 개발되어 왔다.

그러나 이 GaAs는 Si이나 Ge와 같이 單元素로 되어 있지가 않고 二元素의 화합물인 까닭에 그 구조가 복잡하여 생각과 같이 그리 쉽게 순조

* 正會員 서울大學校 工科大学 應用物理科
Dept. of Applied Physics, College of Engineering
Seoul National University

** 正會員 韓國原子力研究所 光電裝置研究室,
Korean Atomic Energy Research Institute
接受日字: 1973年 11月 23日

로운 발전을 하고 있지는 못하다. 순조로운 발전을 저해하는 요인으로써 여러가지를 생각 할 수가 있겠으나 그 중에서 가장 핵심적인 문제는 완전한 單結晶을 얻기가 힘들다는데 있다고 봐야 한다. 그동안 이 문제를 해결하기 위해서 용해成長法을 비롯하여 氣相 또는 液相成長法등 여러가지 방법을 구사 하면서 많은 노력을 경주하여 그동안 크게 진전이 있었던 것도 사실이나 아직도 완전한 결정을 얻기까지는 요원하다고 보여진다. 이와 같은 어려움을 가져오는 가장 근원적인 요인은 GaAs가 Ga 또는 As 과잉상태 즉 이른바 nonstoichiometry 상태로 존재할 수가 있다는 데 있다. 뿐만아니라 각종 결함이 존재하며 이들이 불순물과도 관련을 갖게 되어 더한층 문제를 복잡하게 하고 있는 것이다. 이와같은 결함들은 전기적으로 민감하게 영향을 미치게 되는 것으로 素子 제작상에 대단한 영향을 미치게 된다.

본 논문에서는 이런 非화학당량적조성으로 나타나는 결함이 어떤 성질을 띄는 가를 알아 내려는 데에 目的이 있다. 그러기 위해서 As의 증기압을 바꾸어 가면서 장시간 열처리를 하여 그의 전기적 성질이 어떻게 변하는 가를 알아 본 것이다.

7) 열 처리 과정

열처리에 사용된 시료는 주로 일본 경금속회사의 제품으로 0.5mm 두께의 {100}면의 wafer를 사용하였다. 열처리 전의 시료의 처리로 우선 Alumina (약 4000番)로 mechanical 연마를 한 다음 $H_2SO_4 : H_2O_2 : H_2O = 4 : 1 : 1$ 의 etching 액으로 상온에서 약 3分 etching하여 증류수로 초음파 세척기를 이용하여 잘 세척한 다음 특급의 에틸 알콜에 담가 두었다가 사용하였다. 석영관은 內徑 1cm의 것으로 이것은 사전에 王水에 최소 24시간 담가 두었다가 증류수로 매우 조심성있게 씻은 다음 사용하였다. 또 As은 日本의 三菱會社에서 구입한 99.9999% (6N)의 것을 사용하였다.

우선 잘 세척된 석영관을 진공배기하여 $\sim 10^{-5}$ mmHg 이하가 되었을때 약 $1000^{\circ}C$ 정도의 온도로 1시간 이상 baking을 하여 불순물을 제거한 다음 여기에 사전 처리된 시료인 GaAs wafer와 As을 소량넣고 이것을 다시 배기시켜 약 1×10^{-5} mmHg에서 봉하여 ampoule을 만들었다. 여기서 석영관을 봉하기에 앞서서 As의 부분을 $350^{\circ}C$ 로 약 5分정도 가열하여 As표면의 산화막을 완전히 제거 하였다. 열처리에 사용된 전기로는 2 zone 전기로로써 그림 (1)에 그의 약도를 제시하였다. As쪽의 온도를 $300^{\circ}C$ 에서 $750^{\circ}C$ 까지 변화시켜

2. 실험방법

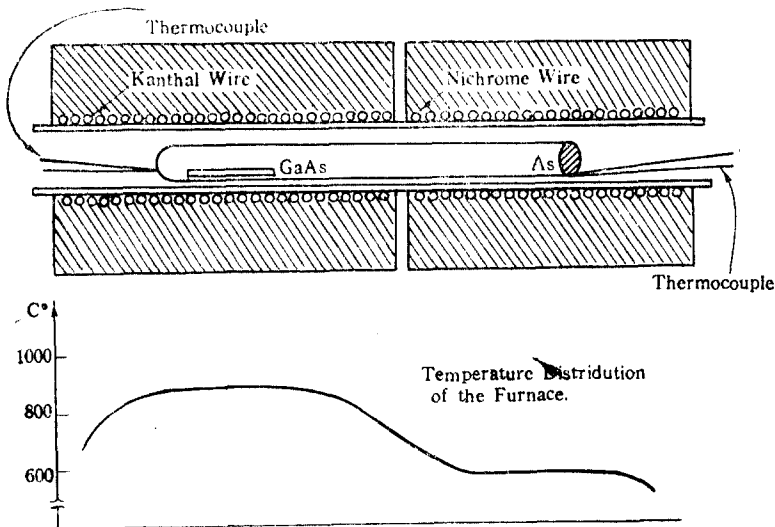


그림 1. 로의 구조와 온도 분포

Fig. 1. Structure of Furnace and Its Temperature Profile

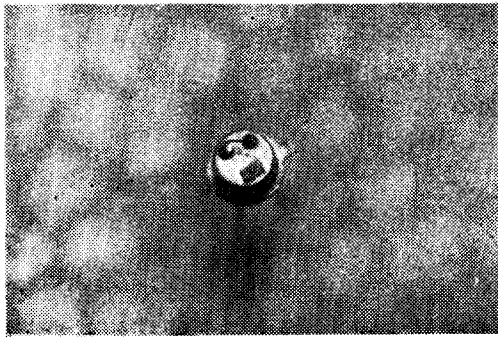


사진 1. Diode의 겉모양
Photo 1. Feature of GaAs Diode

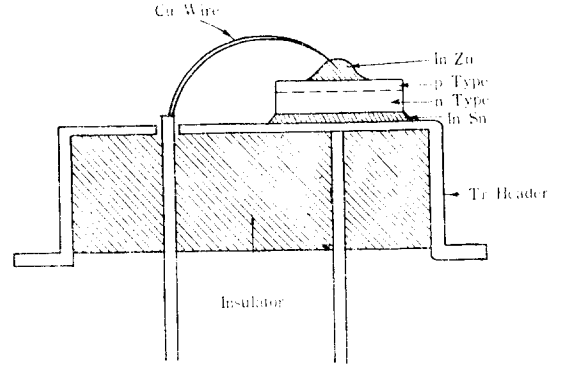


그림 2. GaAs Diode의 구조
Fig. 2. Structure of GaAs Diode

표 1

열처리온도 950°C
열처리시간 65시간

시료번호	열처리조건 As의 온도(C°)	형	Hall 계수 cm ³ /coul	Mobility cm ² /V. sec	Carrier Conc. (cm ⁻³)	비저항 Ohm-cm
A ₀	0	n	1.6×10 ¹	3.4×10 ³	2.4×10 ¹⁷	7.6×10 ⁻³
A ₃	300	n	4.4×10 ¹	3.9×10 ³	1.4×10 ¹⁷	1.2×10 ⁻³
A ₄	400	n	1.7×10 ²	4.5×10 ³	3.6×10 ¹⁶	3.8×10 ⁻²
A ₂	500	p	6.6×10 ³	1.4×10 ¹	9.5×10 ¹⁵	4.8×10 ¹
A ₆	600	p	?	?	?	?
B ₀	0	n	1.0×10 ¹	2.5×10 ³	6.1×10 ¹⁷	4.0×10 ⁻³
B ₄	400	n	1.3×10 ¹	3.7×10 ³	4.7×10 ¹⁷	3.6×10 ⁻³
B ₅	500	n	3.2×10 ²	1.1×10 ³	1.9×10 ¹⁸	2.9×10 ⁻³
B ₆	600	n	1.5×10 ²	1.1×10 ³	4.1×10 ¹⁸	1.3×10 ⁻³
B ₇	750	n	1.7×10 ²	1.2×10 ³	3.8×10 ¹⁸	1.4×10 ⁻³
C ₀	0	n	1.2×10 ⁰	4.7×10 ³	5.0×10 ¹⁶	2.7×10 ⁻²
C ₃	300	p	2.0×10 ²	3.2×10 ²	3.1×10 ¹⁶	6.2×10 ⁻¹

As의 증기압을 변화시켜 가면서 열처리를 하였으며 열처리 시간은 시료 wafer가 균일해질때까지의 시간을 고려하여 각각 65시간을 계속하였다. 이때의 GaAs wafer의 온도는 950°C로 고정시켰다.

열처리가 끝나면 즉시 ampoule을 전기로 밖으로 끌어내어 급냉각시켰다. 이상과 같이 열처리가 끝난 시료는 그의 전기적 특성을 조사하기 위해서 Hall 계수 및 비저항을 측정하였다.

ㄴ) 전기적 특성 측정과정

열처리된 시료는 우선 그의 표면을 30μ정도 갈아내고 대략 2.5mm×10mm의 크기로 잘라내어 여기에 6개의 ohmic contact를 만들어 Hall 계수

를 측정하였다. ohmic contact를 만들때 n형에 대해서는 In-Sn (약 6:4비율)로 합금을 만들어 사용하였으며 P형에 대해서는 In-Zn (약 10:2비율)로 합금을 만들어 납 인두로 부친 다음 그의 contact를 좋게 하기 위해서 진공중에서 약 300°C로 약 5분동안 열처리를 하여 완성시켰다. 이렇게 해서 완성된 시료를 가지고 상온에서 액체 질소 온도에 이르는 온도구간에서의 Hall 계수를 측정하였다. 이 측정에서 사용된 자장의 세기는 1.5 KG이다.

ㄷ) Diode의 제작과정

Diode는 Zn의 확산으로 제작하였다. 이때 사용된 석영관과 GaAs wafer의 사전 처리는 열처

리과정에서의 방법과 같으며 diffusion에 사용된 Zn의 순도는 99.999% (5N)이다.

우선 GaAs wafer를 소량의 Zn와 같이 석영관에 넣고 배기하여 $\sim 10^{-5}$ mmHg에서 봉하여 ampoule을 만들어 이것을 2 zone 전기로에 넣어 GaAs 쪽을 950°C로 그리고 다른 한 쪽을 750°C

로 약 3시간 가열하여 약 30~50 μ 정도의 p형층을 표면에 만들었다. 이 P형층의 두께는 각도연마를 한 다음 staining technique (여기서 사용된 staining액은 HNO₃, HF, H₂O용액이다.)으로 착색하여 현미경으로 측정하는 방법과 표면의 P층을 연마하여 가면서 열기전력을 측정하여 열

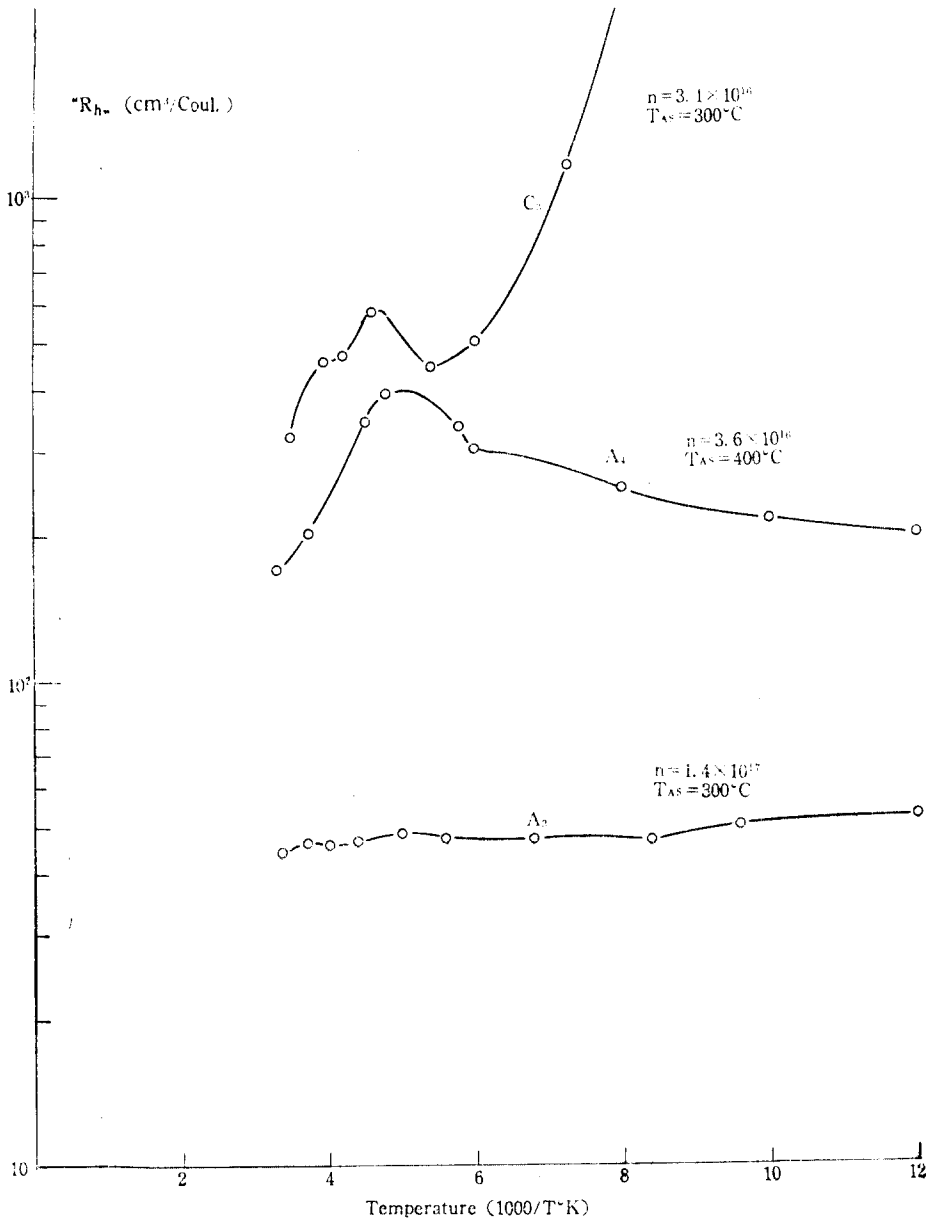


그림 3. Hall 계수의 온도의존성
 Fig. 3. Temperature Dependency of Hall Coefficient

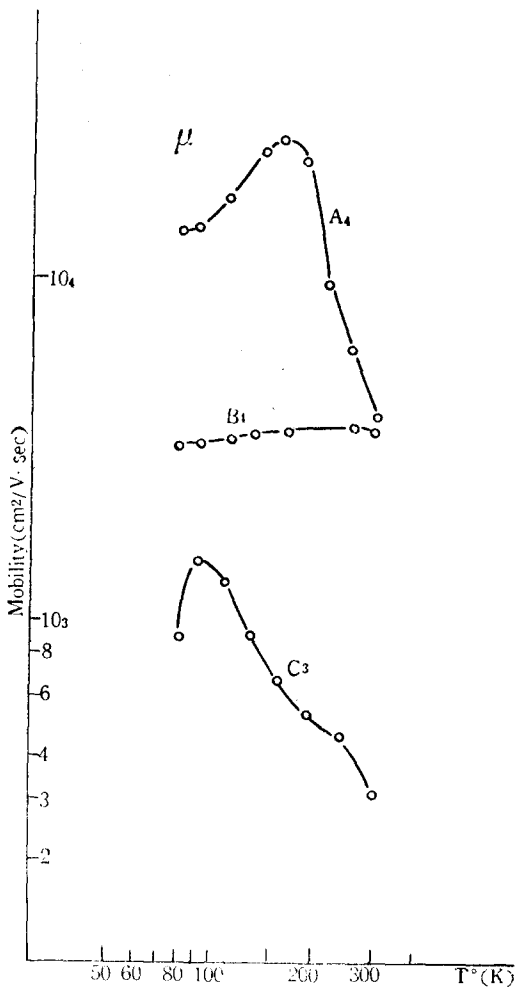


그림 4. Hall Mobility 의 온도의존성
Fig. 4. Temperature Dependence of Hall Mobility.

기전력이 반전되는데까지의 두께를 재는 방법을 사용하였다. diode의 chip을 만들때는 주로 GaAs의 {110}면의 벽개면을 이용해서 대략 0.6×0.5 mm 내외의 크기로 쪼개어 만들었으며 경우에 따라서는 간이하게 제작한 wire cutter로 잘라서 만들었다. 이렇게 해서 만들어진 chip의 n형쪽은 In-Sn으로 p형쪽은 In-Zn로 ohmic contact를 형성시켜 transistor用 header에 부착시켜 diode를 만들었다. (그림 (2), 사진 (1) 참조) 여기서 header에 부착시키기 전에 ohmic contact를 좋게 하고 annealing 효과를 얻고자 일단 납땀인두로 ohmic contact를 시킨 다음 진공 중에서 (약 ~

10⁻²mmHg) 250°C 정도로 약 5분간 열처리를 하였다.

3. 실험결과

ㄱ) As 壓의 효과

열처리 前의 結晶은 다음과 같은 성질의 것으로 모두 {100}面을 사용 하였다. 상온에서

sample A : (日本輕金屬社製)

전자농도 2.4×10¹⁷cm⁻³

전자mobility 3.4×10³ cm²/V·sec

sample B : (日本輕金屬社製)

전자농도 6.1×10¹⁷cm⁻³

전자 mobility 2.5×10³ cm²/V·sec

sample C : (美國 monsanto 社製)

전자농도 5.0×10¹⁶cm⁻³

전자 mobility 4.7×10³cm²/V·sec

As의 온도를 300°C에서 750°C까지 변화시키면서 열처리를 한 다음의 전기적 성질의 변화를 측정 한 결과를 표 1에 제시 하였다. 아직 충분한 data라고는 할수가 없기 때문에 구체적인 검토를 하기는 어려우나 우선 As의 증기압이 GaAs의 전기적 성질에 매우 크게 영향을 미치고 있음을 알수 있다.

data에 나타난 특징을 간추려 보면 다음과 같다.

1) 일반적으로 Hall 계수가 As의 증기압이 증가함에 따라 증가 하고 있다(sample A와 C)

2) Mobility는 As의 증기압이 증가함에 따라 일단 증가를 보였다가 감소하고 있으며 sample A와 C에서 p형으로 반전 된다. sample B에서는 p형으로의 반전은 나타나지 않았다. 몇가지 특징이 있는sample에 대한 Hall 계수와 mobility의 온도 의존성을 그림 (3)과 (4)에 제시 하였다

그림 (3)에서 보면 세가지 전형적인 특징을 갖고 있음을 알수 있다. 즉 Hall 계수가

- 1) As의 온도가 높아질수록 감소하는 경우
- 2) 中間에서 극대치를 갖는 경우
- 3) 거의 변화가 없는 경우

이다. 이것은 sample A와 C에서 볼수 있는 것이나 sample B는 As壓에 관계 없이 Hall계수의 온도에 대한 변화는 거의 없었다.

ㄴ) Diode의 特性

Sample A(열처리전)과 sample B (열처리전)로 만든 diode의 I-V 특성곡선을 사진 (2) a, b,에 제시 하였고 그의 구조와 결모양을 그림 (2)와 사진 (1)에 제시하였다. 순방향의 특성은 대략 1.5Volt 부터 전류가 급격히 증가 하고 있으며 逆方向의 耐壓은 대략 10 Volt임을 나타내고 있다. Sample A와 B를 비교할때 sample B측이 보다 좋은 특성을 보이고 있다. 여기서 시도한 diode의 제작은 좋은 diode를 만들려는데 목적이 있는것이 아니고 앞으로 이 diode의 electroluminescence의 光學的 측정으로 이 재료의 發光中心을 알아내어 不純物 또는 여러가지 결함의 준위 및 기구를 알기 위한 것이다. 즉 原材料의 특성을 알기 위한것이나 그의 첫과정으로 diode 제작상의 결함이 없는지를 알아 본것이다.

4. 검토 및 결과

1. 열처리 효과

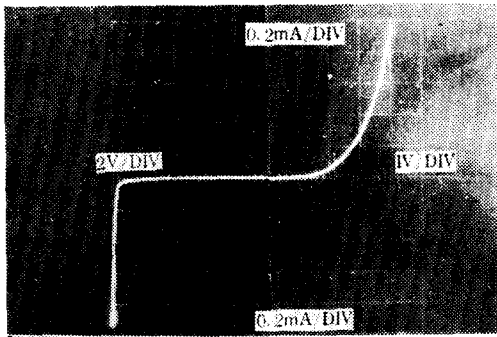
GaAs에서 특히 문제가 되는것은 이미 기술한 바와 같이 不純物상태 보다도 非化學當量的 組成 (nonstoichiometry)에 기인하는 격자 결함이다. 여기서 가능한 격자결함을 생각해 본다면

- 1) Ga 또는 As Vacancy
- 2) Interstitial atoms
- 3) Misplaced atoms

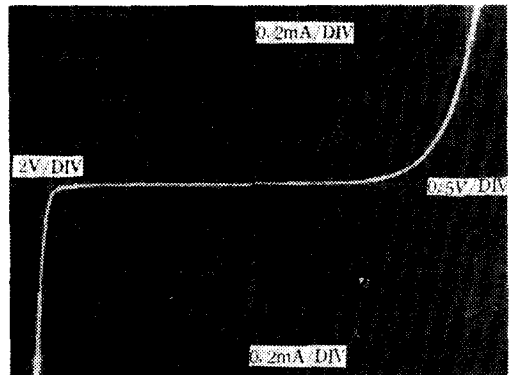
4) 以上の 결함들의 복합체 등을 들수 있다.

표 1에서 우선 눈에 띄는것은 열처리로인한 n, p 발전현상이다. 이러한 현상은 Muñoz⁸⁾ 등의 보고서를 비롯하여 여러곳에서 보고 되어있다. sample A에서 Hall 계수는 계속해서 As의 증기압이 증가 함에 따라 증가 하며 mobility는 As의 온도가 400°C일때까지 증가 하다가 n, p 反轉이 이어나면서 갑자기 작아지고 있다. 그리고 Hall 계수의 온도의 존성에서 (그림 (3) 및 (4) 참조) As온도 400°C에서 중간에 극대치를 갖는다. 이것은 2 carrier에 의한 傳導의 특성과 같은것으로 電子와 正孔에 의한 電流가 같을때 극대치를 갖게 된다. 이런 현상은 주로 불순물에 의한 전도에서 이어나는것이나 여기서는 이것이 반듯이 不純物에 의한 것인지는 알수 없다.

그리고 As의 압력이 높을수록 P형으로의 반전이 이어나기 쉽고 또한 電子농도의 감소가 많아진다. 이런 현상은 As rich의 GaAs에서 As의 증기압이 낮을수록 과잉 As의 이탈이 쉽게되고 As의 증기압이 어느 값 이상에서는 Ga의 Vacancy가 생성된다고 보면 일단 설명이 가능하며 이것은 Muñoz⁸⁾나 Fuller¹⁰⁾ 등의 견해와 그 경향에 있어서 일치 한다. 그러나 Pott's⁹⁾ 등에 의하면 대단히 높은 As 증기압 하에서도 As의 Vacancy가 生成된다는 실험결과가 있으며 그 위



(a)
 $n=2.4 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$



(b)
 $n=6.1 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$

사진 2. GaAs diode의 I-V 특성곡선
Phot 2. I-V Characteristics of GaAs Diode

에 As Vacancy가 과연 donor 로써 작용하는지 Acceptor로 작용하는지도 아직 확실히 알려지지 않아 무엇이라 결론지을수는 없다. sample B에서는 특별한 특징이 보이지 않으나 sampel C에서 그림 (2)의 Hall 계수의 온도 존성을 보면 Hall 계수가 온도증가와 반대로 계속 감소하고 있어서 열처리 과정에서 acceptor가 형성되고 있음을 알수 있다. 이것은 sample A에서도 같은 현상이 이터난다고 볼수 있는것으로 열처리 과정에서 acceptor의 Level이 생성된다는것은 확실하다. sample B에서 좀 다른 현상이 나타나 있는것은 母體結晶의 結晶生長時의 조건이 다른데서 기인 하는것으로 해석 된다.

ㄴ) Diode의 전기적 특성

一次的으로 diode의 제작상의 결함은 없는것으로 보이며 그의 I-V 특성은 비교적 좋은편으로 보이며 순방향의 전류가 GaAs의 band gap인 약 1.5Volt에서 급격히上昇하고 있음을 나타내고 있다. sample A와 B를 비교할때 그의 특성이 sample B쪽의 것이 우수하게 나타나 있는데 이것은 sample B의 電子농도가 sample A보다 높다는것으로 미루어 예측할수 있는 일이다. 전술한바 여기서 시도한 diode의 시작은 그의 E.L. spectrum을 측정하기 위한 준비과정으로 현재 단계로써 충분히 E.L. spectrum의 측정에는 손색이 없다고 보여 진다.

5. 결 론

아직 충분한 data라고는 볼수 없겠으나 지금까지의 결과로 알수 있는것을 추려 보면

- 1) 열처리에 의해서 n, p 반전이 이터나며 電子 농도의 감소가 이터난다.
- 2) Acceptor Level이 형성된다.
- 3) As과 Ga의 Vacancy가 생긴다.
- 4) Vacancy는 Acceptor 作用을 하고 있다.

5) 열처리 효과는 結晶成長時의 조건에 따라 달라질수 있다.

이상과 같이 열처리에 의해서 생긴 결함의 거동은 매우 복잡하고 더욱이 이것의 stiochiometry와의 관계는 아직 알길이 막연하다. 더욱 많은 data의 축척이 요망된다

참 고 문 헌

1. L. J. Viel: J. Phys. Chem. Solids **18** 256 (1965).
2. J. Nishizawa: Japanes J. Appl. Phys. **8** 682 (1969).
3. C. J. Hwang: J. Appl. Phys. **39** 1654 (1968).
4. M. Ehrenreich: Phys Rev. **120** 1951(1960).
5. D. J. Oliver: Phys. Rev. **127** 1045 (1962).
6. Herbert W. Allison: J. Appl. Phys. **34** 231 (1963).
7. R. N. Hall, et al: Phys. Rev. Letter **9** 360 (1962).
8. E. Munoz, W. L. Snyder, J. L. Moll: Appl. Phys. Letter **16** 262 (1970).
9. H. R. Potts, G. L. Pearson: J. Appl. Phys. **37** 2098(1964).
10. C. S. Fuller, K. B. Wolfstien: J. appl. phys. **34** 2287 (1963).
11. J. S. Harris, Y. Nannich: J. Appl. Phys. **40** 4575 (1969).
12. T. Izuka: Japanese J. Appl. Phys. **7** 490 (1968).
13. S. Toyama: Japanese J. Appl. Phys. **8** 1000 (1969).

* 본 연구는 과학기술처의 지원으로 이루어졌음을 밝히며 그에 대해 감사를 드립니다