

고농도로 탄소 도핑된 높은 밀러 지수 GaAs

손창식[†]

신라대학교 공과대학 광전자공학과

Heavy Carbon Incorporation into High-Index GaAs

Chang-Sik Son[†]

Department of Photonics, Silla University, Busan 617-736

(2003년 9월 6일 받음, 2003년 10월 8일 최종수정본 받음)

Abstract Heavily p^+ -typed ($>10^{20} \text{ cm}^{-3}$) GaAs epilayers have been grown on high-index GaAs substrates with various crystallographic orientations from (100) to (111)A by a low-pressure metalorganic chemical vapor deposition. Carbon (C) tetrabromide (CBr_4) was used as a C source. At moderate growth temperatures and high V/III ratios, the hole concentration of C-doped GaAs epilayers shows the crystallographic orientation dependence. The bonding strength of As sites on a growing surface plays an important role in the C incorporation into the high-index GaAs substrates.

Key words carbon, GaAs, hole, high-index, MOCVD, van-der pauw Hall

1. 서 론

탄소는 p 형 도판트(dopant)로서 기존에 사용해 왔던 Zn, Be 및 Mg 보다 덜 유독하고, 낮은 기억효과(memory effect) 및 낮은 확산계수($D_{\text{Zn}}=6 \times 10^{-14}$, $D_{\text{Be}}=1 \times 10^{-15}$, $D_{\text{Mg}}=2.4 \times 10^{-15}$, $D_{\text{C}}=1.04 \times 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{s}$)를 가지기 때문에, III-V족 반도체에서 유망한 p 형 도판트로서 활발히 연구되고 있다.^{1,2)} 높은 신뢰도를 가지는 InGaP/GaAs 및 AlGaAs/GaAs HBTs(heterojunction bipolar transistors)를 제작하기 위해서, 도핑 농도가 10^{20} cm^{-3} 이상인 고농도의 p 형 GaAs 에피층의 성장이 소자 제작에서 매우 중요한 변수로 요구되어 진다.^{3,4)} 또한 좋은 오믹 접촉 조건은 고농도의 도핑 수준(level)을 필요로 하므로, 역시 고농도로 도핑된 에피층의 성장이 필수적이다.^{5,6)}

최근 높은 밀러 지수(miller index)를 가지는 GaAs 기판이나, 이러한 면들로 이루어진 패터된 GaAs 기판 위에서 성장한 다양한 광전소자에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.^{7,8)} 높은 밀러 지수를 가지는 에피층으로 구성된 광전소자를 제작함으로써 수평 방향 p - n 접합, 수평방향으로의 구속된 전자가스 및 양자선 및 양자점과 같은 저차원 양자 나노구조와 같이 낮은 밀러 지수를 가지는 평탄한 기판에서는 얻을 수 없는 독특한 특성을 구현할 수 있다. 높은 밀러 지수의 GaAs 에피층에 대한 불순물 도핑에 관한 연구 결과에 의하면, 에피층의 결정학적 방향에 대해 다양한 정공 농도의 의존성을 보

인다.^{9,10)} 그리고 패터된 기판 위에서 다양한 결정학적 방향을 가지는 높은 밀러 지수의 GaAs 에피층들을 고농도의 p 형으로 성장하는 것은 어렵다. 내재적인(intrinsic) 탄소 원료를 사용하는 경우에는 성장 조건의 변화에 따라서 도핑 수준이 조절되기 때문에, 정공 농도의 조절이 에피층의 성장과 독립적으로 이루어지기 어렵다. 이와는 달리 외재적인(extrinsic) 탄소 원료를 사용한 탄소 도핑의 경우에는 외재적인 탄소 원료의 유량의 변화에 의해 도핑 수준이 쉽게 조절될 수 있고, 성장 변수의 선택에서 큰 유연성을 가질 수 있다. $\text{CH}_x\text{I}_{1-x}$, Cl_4 , $\text{CH}_x\text{Cl}_{1-x}$, CCl_4 , $\text{CH}_x\text{Br}_{1-x}$ 및 CBr_4 등과 같은 할로메탄(halomethane) 화합물($\text{CH}_y\text{X}_{1-y}$, $y=1-4$, $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)을 이용하면, 탄소 원료로부터 리간드(ligand)를 제거하기가 용이하여 도핑 농도를 향상시킬 수 있다.^{11,12)} 그 중에서도 CBr_4 는 다른 외재적인 탄소 원료보다도 탄소 도핑의 효율이 높은 원료여서, 다른 할로메탄 가스를 사용할 경우에 발생하는 성장 장치의 성장실 내부에 과도한 양의 도핑 가스의 유입에 의한 압력 상승을 억제할 수 있는 이점이 있다.

여러 가지 성장 기술 및 탄소 원료를 사용하여 탄소 도핑된 GaAs, AlGaAs 및 InGaAs의 결정학적 방향에 대한 정공 농도의 의존성에 관한 다양한 연구 결과가 있었다.^{7,8)} 그러나 높은 밀러 지수의 GaAs 기판 위에 성장한 고농도의 탄소 도핑된 GaAs 에피층에 관한 보고는 거의 없었다. 본 연구에서는, 저압 MOCVD와 CBr_4 가스를 탄소 도핑의 원료로 사용하여 고농도로 도핑된 p 형의 높은 밀러 지수의 GaAs 에피층의 성장에 관하여 고찰하였다.

[†]E-Mail : csson@silla.ac.kr

2. 실험

기판의 결정학적 방향에 따른 정공 농도의 의존성을 고찰하기 위해서, (100) GaAs 기판과 성장면이 (100)에서 [011] 방향으로 기울어진 순서대로 (511)A, (311)A, (211)A 및 (111)A인 모두 다섯 종류의 GaAs 기판을 사용하였다. Fig. 1은 (100) GaAs 기판의 원자배열의 단면도이다. 이 때 점선으로 표시된 (n11)A 기판은 (100) 기판에 대해 상대적인 표면 기울기각(offset angle)을 가진다. 사용된 (511)A, (311)A, (211)A 및 (111)A GaAs 기판의 기울기각은 각각 15.79, 25.23, 35.26 및 54.73°이다.

탄소 도핑된 GaAs 에피층은 탄소 원료로서 CBr_4 가스를 사용하여 수직 스테인레스스틸 반응관을 가진 저압 MOCVD에 의해 반절연 GaAs 기판 위에 성장되었다. 모두 다섯 종류의 기판을 한꺼번에 반응관에 넣고, 같은 성장조건에서 탄소도핑을 하였다. GaAs 에피층의 원료로 트리메틸갈륨(Trimethylgallium; TMG)과 비소가스(Arshine; AsH_3)를 사용하였다. 반응관 내의 압력은 76 torr를 유지하면서 기판을 400 rpm으로 회전시켰다. CBr_4 의 유량은 0.02 sccm(2.5×10^{-6} mol/min)으로 고정하였다. 이송 기체는 팔라듐(palladium) 필터로 정제한 고순도 수소를 사용하였고, 총 유량은 분당 4 리터였다. 성장 온도는 550°C에서 650°C 까지, V/III 비는 10에서 60까지 변화시켜서 성장 변수에 따른 전기적 성질의 변화를 고찰하였다. GaAs 에피층의 두께를 측정하기 위해 주사전자현미경(SEM; scanning electron microscope)을 사용하였다. 탄소 도핑된 GaAs 에피층을 약 1 μm 두께로 성장하여 상온에서 반데르포홀(Van der-pauw Hall) 방법으로 에피층의 전기적 성질을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

탄소 도핑된 GaAs 에피층의 전기적 성질은 GaAs 기판의 결정학적 방향에 크게 좌우되는 의존성을 보인다. Fig. 2는 탄소 도핑된 GaAs 에피층의 정공 농도를 기판의 결정학적 방향, 즉 기울기각의 함수로서 나타낸 것

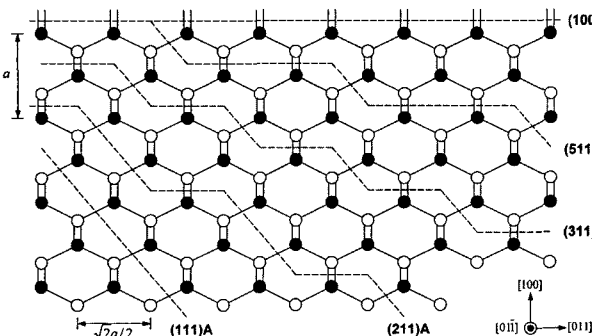


Fig. 1. Schematic diagram of the atomic arrangement of GaAs surface. Open and solid circles represent Ga and As atoms, respectively. (a is the lattice parameter of GaAs).

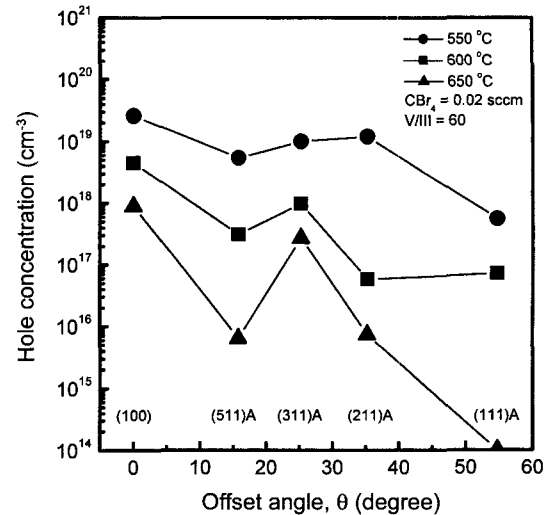


Fig. 2. Hole concentration of C-doped GaAs epilayers as a function of offset angle with varying growth temperature at the V/III ratio of 60.

이다. V/III 비와 CBr_4 가스의 유량은 각각 60과 0.02 sccm으로 고정하였고, 성장온도를 550에서 650°C 까지 변화시키면서 정공 농도의 변화를 고찰하였다. 정공 농도는 주어진 온도에서 기울기각이 증가할수록 (311)A에서 혹 모양을 이루며 크게 감소한다. 성장 온도가 변하더라도 의존성은 같은 경향성을 보인다. 탄소 도핑의 결정학적 방향에 대한 의존성은 성장면에서 탄소 함유물이 주로 As 자리에 부착되므로, As 자리와 탄소 함유물 사이의 원자간 결합 구조에 의해 정성적으로 분석될 수 있다.¹³⁾ 결정학적 방향에 대한 의존성의 열역학적인 양상은 탄소 도핑의 반응 경로를 좌우하는 열적 활성화 에너지를 분석함으로써 고찰할 수 있다. 각 기울기각에서의 활성화 에너지는 정공 농도를 온도의 역수의 함수로 나타낸 아레니우스(Arrhenius) 도표에서 구할 수 있다. Fig. 2에서 볼 수 있듯이, 주어진 기울기각에서 성장 온도가 증가할수록 정공 농도가 감소하므로, 아레니우스 도표에서 구한 활성화 에너지는 양의 값을 가진다. 양의 활성화 에너지는 탄소 도핑의 반응 경로가 CBr_4 의 열분해가 아니라 성장면에서 탄소함유물의 탈착에 의해 주도됨을 나타낸다.¹³⁾

탄소 도핑의 결정학적 방향에 대한 의존성은 GaAs 성장면에서 탄소 함유물이 부착되는 As 자리의 밀도 차이로부터 정성적으로 해석될 수 있다. Fig. 1에서 볼 수 있듯이, (100)에서 As 자리는 두 개의 부러진 결합에 의해 결합되어 있는 반면에, (111)A에서 As 자리는 한 개의 부러진 결합에 의해 결합되어 있다. (100)보다 (111)A의 As 자리가 더 약한 부착 자리인 것은, (111)A의 부러진 결합의 수가 (100)보다 더 작아서 (111)A에서의 탄소 함유물의 탈착율이 (100)보다 더 크기 때문이다. 정공 농도의 결정학적 방향에 대한 의존성에서, (311)A에서 혹 형태로 정공 농도가 증가하는 것은 (311)A에서 가장 높은 밀도를 가지는 킥(kink) 자리에 의해 설명될 수

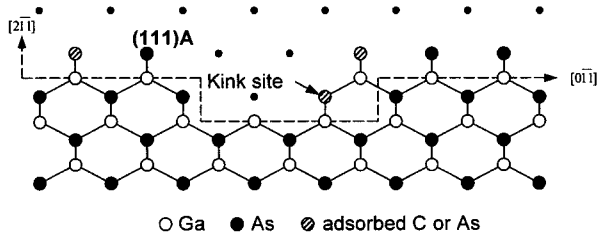


Fig. 3. Schematic diagram of the atomic arrangement of (211)A or (311)A GaAs surface with a kink site in a step. Open, solid, and striped circles represent Ga, As, and adsorbed C or As atoms, respectively. Dots show dangling bonds from (111)A plane.

있다.¹⁴⁾ Fig. 3은 계단(step)에 킹크 자리가 있는 (211)A 또는 (311)A GaAs 표면의 원자 배열의 개략도를 나타낸다. 킹크에서 As 자리는 두개의 부러진 결합에 의해 결합된다. 킹크에 더 많은 부러진 결합이 존재하기 때문에 킹크가 많을수록 성장면에서 탄소 함유물의 탈착율의 감소를 가져온다. 각 계단에 킹크가 동일하게 있다면, (n11)A 중에서 (311)A가 가장 큰 계단 밀도를 가지므로 킹크 밀도는 (311)A에서 가장 높다.¹⁵⁾ 따라서 (311)A에서 가장 높은 킹크 밀도에 의해 탄소 함유물의 탈착율이 감소하고, 이것은 (311)A에서 정공 농도의 증가를 가져와서 Fig. 2와 같이 (311)A 부근에서 흑 형태의 정공 농도의 증가를 나타낸다.

낮은 온도 및 낮은 V/III 비에서 주어진 모든 (n11)A GaAs 기판 위에 고농도($>10^{20} \text{ cm}^{-3}$)의 p형 GaAs 에피층을 성장할 수 있다. Fig. 4는 550°C에서 V/III 비를 변화시킬 때 기울기각의 함수로서 탄소 도핑된 GaAs 에피층의 정공 농도를 나타낸다. 낮은 성장 온도에서 정공 농도는 기울기각에 크게 의존하고, Fig. 2에서 설명했듯이 이때 탄소 도핑은 표면 동역학(surface kinetics)에 의

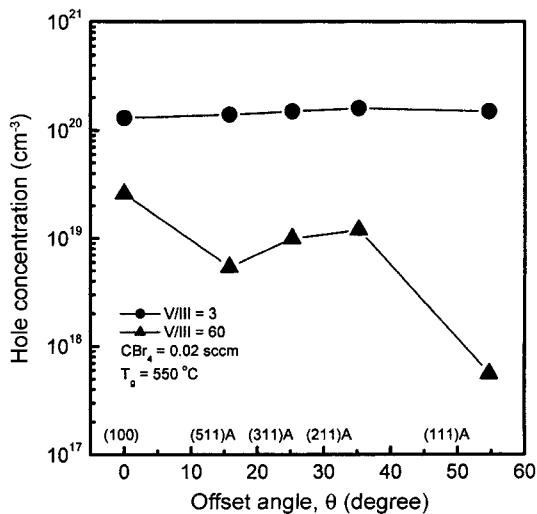


Fig. 4. Hole concentration of C-doped GaAs epilayers as a function of offset angle with varying V/III ratio at the growth temperature of 550°C.

해 제한받는 영역에 위치한다. 그러나 낮은 온도와 낮은 V/III 비에서 기판의 결정학적 방향에 대한 정공 농도의 의존성은 표면 동역학에 적은 영향을 받는다. 낮은 V/III 비에서 성장면에서의 AsH_x 함유물의 표면 농도는 감소할 뿐만 아니라, 높은 밀러 지수의 성장면에서 탈착율은 낮은 온도에서 감소된다. 이로 인해 높은 밀러 지수의 GaAs 에피층에서의 탄소 도핑이 크게 증가하게 된다. 성장 온도가 550°C이고 V/III 비가 3일 때, 탄소 도핑된 GaAs 에피층의 정공 농도는 주어진 모든 높은 밀러 지수의 기판에 대해서 10^{20} cm^{-3} 이상이다. 고농도의 p형 GaAs 에피층의 성장은 소자의 구조가 높은 밀러 지수로 이루어진 패턴된 기판 위에 성장되었을 때, 좋은 오픈 접촉을 위해서 뿐만 아니라, 높은 신뢰도를 가지는 HBT 소자의 베이스(base) 영역의 구성에 필수적이다. 패턴된 기판 위에 형성된 다양한 밀러 지수를 가지는 GaAs 에피층을 같은 성장 조건 하에서 동시에 고농도의 p형으로 탄소 도핑하는 것은 어렵다. 본 연구에서는, 고농도의 p형 GaAs 에피층이 기울기각에 좌우되지 않고, 같은 성장 조건 하에서 주어진 모든 높은 밀러 지수의 (n11)A GaAs 기판 위에서 성장된다. 우리가 아는 바로는 본 연구가 저압 MOCVD와 외재적인 탄소 원료인 CBr_4 를 사용하여 가장 고농도($>10^{20} \text{ cm}^{-3}$)의 p형 GaAs 에피층을 구현한 첫 번째 보고이다.

4. 결 론

높은 밀러 지수의 GaAs 기판 위에서 탄소 도핑된 GaAs 에피층의 결정학적 방향에 대한 정공 농도의 의존성에 관해 고찰하였다. 탄소 도핑된 GaAs 에피층의 정공 농도는 주어진 온도에서 기울기각이 증가할수록 (311)A에서 흑 모양을 이루며 크게 감소한다. 이것은 높은 밀러 지수의 기판 위에서 탄소 도핑은 표면 동역학이 중요한 역할을 한다는 것을 의미한다. 그러나 낮은 온도와 낮은 V/III 비에서 의존성은 표면 동역학에 적은 영향을 받는다. 저압 MOCVD와 CBr_4 를 사용하여 주어진 모든 (n11)A GaAs 기판 위에서 고농도($>10^{20} \text{ cm}^{-3}$)의 p형 GaAs 에피층을 성장할 수 있다.

참 고 문 헌

1. A. W. Nelson and L. D. Westbrook, *J. Crystal Growth*, **68**, 102 (1984).
2. S. A. Stockman, G. E. Hfler, J. N. Baillargeon, K. C. Hsieh, K. Y. Cheong and G. E. Stillman, *J. Appl. Phys.*, **72**, 981 (1992).
3. Y. Ashizawa, T. Noda, K. Morizuka, M. Asaka, A. W. Nelson and M. Obara, *J. Crystal Growth*, **107**, 903 (1991).
4. G. R. Moriarty, M. Murtagh, K. Cherkaoui, G. Gouez, P. V Kelly, G. M. Crean and S. W. Bland, *Mater. Sci. Eng.*, **B56**, 284 (2001).
5. H. S. Lee, W. Y. Han, Y. Lu, M. W. Cole, R. T. Lareau, L. Casas, R. J. Thompson, A. DeAnni, K. A. Jones and L.

- W. Yang, *Mat. Res. Soc. Sym. Proc.*, **240**, 467 (1992).
6. C. R. Abernathy, S. J. Pearton, F. Ren, W. S. Hobson, T. R. Fullowan, A. Katz, A. S. Jordan and J. Kovalchick, *J. Crystal Growth*, **105**, 375 (1990).
 7. L. Q. Guo and M. Konagai, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **35**, L 195 (1996).
 8. R. M. Lum, J. K. Klingert, D. W. Kisker, S. M. Alys and F. A. Stevie, *J. Crystal Growth*, **93**, 120 (1988).
 9. C. Anayama, H. Sekiguchi, M. Kondo, H. Sudo, T. Fukushima, A. Furuya and T. Tanahashi, *Appl. Phys. Lett.*, **63**, 1736 (1993).
 10. R. Bhat, C. E. Zah, C. Caneau, M. A. Koza, S. G. Menocal, S. A. Schwarz and F. J. Favire, *Appl. Phys. Lett.*, **56**, 1691 (1990).
 11. N. Y. Li, H. K. Dong, C. W. Tu and M. Geva, *Crystal Growth*, **150**, 246 (1995).
 12. N. I. Buchan, T. F. Kuech, G. J. Scilla and F. Cardone, *J. Crystal Growth*, **110**, 405 (1991).
 13. P. Kurpas, E. Richter, D. Gutsche, F. Brunner and M. Weyers, *Inst. Phys. Conf. Ser.*, **145**, 177 (1995).
 14. C. S. Son, S. I. Kim, Y. Kim, Y. K. Park, S. K. Min and I. H. Choi, *J. Appl. Phys.*, **82**, 1205 (1997).
 15. M. Kondo, C. Anayama, N. Okada, H. Sekiguchi, K. Domen and T. Tanahashi, *J. Appl. Phys.*, **76**, 914 (1994).