

저압 MOCVD로 CBr_4 가스를 사용하여 탄소도핑된 GaAs 에피층의 결정학적 방향에 따른 전기적 성질의 의존성

Crystallographic Orientation Dependence Of Electrical Properties of Carbon-doped GaAs Grown by Low Pressure Metalorganic Chemical Vapor Deposition Using CBr_4

손창식
(Chang-Sik Son)

Abstract

In order to elucidate the crystallographic orientation dependence of electrical properties of carbon (C)-doped GaAs epilayers, C incorporation into GaAs epilayers on high-index GaAs substrates with various crystallographic orientations from (100) to $\langle 111 \rangle_A$ has been performed by a low pressure metalorganic chemical vapor deposition using C tetrabromide (CBr_4) as a C source. The hole concentration of C-doped GaAs epilayers rapidly decreases with a hump at $\langle 311 \rangle_A$ with increasing the offset angle. Although the growth temperature and the V/III ratio are varied, the crystallographic orientation dependence of hole concentration show a same trend. The above behaviors indicate that 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, Doping, High-index GaAs, MOCVD, CBr_4

1. 서론

최근 높은 밀러 지수 (miller index)의 결정학적 방향을 가지는 극성의 GaAs 기판이나 이러한 면들로 이루어진 패턴 (pattern)된 GaAs 기판 위에서 성장한 III-V 족 화합물반도체의 에피층 (epilayer)에서, 양자선 (quantum wire) 및 양자점 (quantum dot)과 같은 양자 나노구조 (quantum nanostructure)가 자연스럽게 형성된다는 결과가 알려지면서 이에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다 [1-3]. 양자 나노구조의 형성은 높은 밀러 지수를 가지는 GaAs 기판 표면의 극성과, 부러진 결합 (broken bond 또는 dangling bond)의 차이에 기인

한다. GaAs 기판은 한 가지의 원자로 이루어진 비극성의 Si 기판과는 달리 Ga와 As의 두 가지의 원자로 이루어진 결정구조를 가지고 있기 때문에 결정학적 방향에 따라 극성을 가진 면들이 존재한다. (100) GaAs 기판에서 [001] 방향으로 기울어진 면들은 비극성을 유지하지만, [011] 방향으로 기울어진 면들은 Ga-과도 (-rich) 면이 되고, $[0\bar{1}1]$ 으로 기울어진 면들은 As-과도 면이 되면서 극성을 가진다. 이러한 극성의 차이는 리소그라피 (lithography) 작업 후의 식각 (etching)에 의해 GaAs 표면에 생긴 패턴에도 영향을 주어서 [011] 방향으로의 역삼각형 (dove tail) 형태의 패턴이 형성되고, $[0\bar{1}1]$ 방향으로는 V 홈 형태의 패턴이 형성된다. 또한 기판의 결정학적 방향이 다르면 표면에서의 부러진 결합의 밀도도 차이가 난다. 따라서 패턴된 기판 위에서 성장된 소자 구조의 전기적 성질을 분석 및 조절하기 위해서는 결정학적 방향에

신라대학교 광전자공학과, 극초단광전자연구소
(부산광역시 사상구 폐법동 산1-1,
Fax: 051-309-5652
E-mail: csson@silla.ac.kr)
2001년 10월 27일 접수, 2001년 11월 28일 1차심사완료,
2001년 12월 20일 2차심사완료

따른 도핑된 에피층의 전기적 특성에 대한 조사가 반드시 필요하다. 기판의 결정학적 방향에 따른 여러 가지 불순물들의 의존성에 대해서는 많은 연구가 있었다 [4-6]. 특히 불순물의 기판방향에 따른 특이한 의존성을 이용한 새로운 소자 구조의 형성도 보고되었다. 소자 제작을 위한 후속 공정 없이 성장 중에 형성된 수평방향으로의 전류차단구조 및 수평방향으로의 성장률의 증대 등의 중요한 특성들을 얻을 수 있었다 [4-6].

탄소는 GaAs, AlGaAs 및 InGaAs 에피층의 p 형 도판트(dopant)로서, Be과 Zn과 같은 기존의 p 형 도판트들보다 확산계수(diffusivity)가 작을 뿐만 아니라 도핑효율이 커서 고농도의 정공농도를 얻을 수 있는 매우 효과적인 도판트이다 [7-9]. 이와 같은 장점으로 인해 AlGaAs/GaAs와 InGaAs/GaAs구조를 이용한 HBT (heterojunction bipolar transistor) 등의 소자를 제작할 때 열처리 과정에서 발생하는 고농도로 도핑된 베이스(base) 영역에서의 도판트의 재분포(redistribution) 현상이 없는 우수한 소자를 제작할 수 있다 [10,11]. 기판 방향에 따른 탄소도핑의 의존성에 대해서 여러 연구가 있었다. 그러나 이들 연구는 에피층의 성장 중에 비의도적으로 도핑된 잔류 불순물로서 탄소의 농도를 줄이기 위해 여러 가지 기판을 사용하였거나, 기판 방향에 따른 의도적인 탄소 도핑일 지라도 제한된 결정학적 방향에서의 탄소도핑에 대한 연구였다. 탄소도핑을 위해서 V/III 비를 조절하거나 $\text{CH}_3\text{I}_{1-x}$, Cl_4 , $\text{CH}_2\text{Cl}_{1-x}$, CCl_4 , $\text{CH}_2\text{Br}_{1-x}$ 및 CBr_4 (carbon tetrabromide) 등과 같은 할로메탄(halomethane) 가스를 이용한 다양한 방법이 보고되었다 [8,9]. 최근에 저압 MOCVD (metalorganic chemical vapor deposition), MBE (molecular beam epitaxy) 및 가스원료(gas source) MBE로 CBr_4 가스를 사용하여 탄소 도핑된 GaAs 에피층에 대한 보고가 있었다 [12-14]. 특히, MBE 및 가스원료 MBE에서는 CBr_4 가스의 높은 도핑효율 때문에 작은 양의 원료의 사용으로도 큰 정공농도를 얻을 수 있다. 높은 도핑농도를 위해 CBr_4 가스를 이용하면, 다른 할로메탄 가스를 사용할 경우에 발생하는 성장실 내에 과도한 양의 도핑가스의 유입에 의한 압력 상승을 억제할 수 있는 이점이 있다 [12-14]. 그러나 결정학적 방향에 따른 에피층의 전기적 성질을 고찰하기 위해서 저압 MOCVD로 CBr_4 가스를 이용한 탄소도핑에

관한 연구는 거의 보고되지 않고 있다.

본 연구에서는 저압 MOCVD로 CBr_4 가스를 탄소도핑의 원료로 하여 탄소도핑된 GaAs 에피층에서, 기판의 결정학적 방향에 따른 정공농도의 의존성을 고찰하였다. 또한 성장온도 및 V/III 비의 변화에 따른 정공농도의 의존성의 변화를 고찰하였다.

2. 실험

탄소도핑된 GaAs 에피층은 수직 스테인레스스틸 반응관을 가진 저압 MOCVD에 의해 반절연 GaAs 기판 위에 성장되었다. 기판의 결정학적 방향에 따른 정공농도의 의존성을 고찰하기 위해서, (100) GaAs 기판과 성장면이 (100)에서 [011] 방향으로 기울어진 순서대로 (511)A, (311)A, (211)A 및 (111)A의 모두 다섯 종류의 기판을 한꺼번에 반응관에 넣고, 같은 성장조건에서 탄소도핑을 하였다. 그림 1은 (100) GaAs 기판의 원자배열의 단면도이다. 이 때 (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.

GaAs 에피층의 원료로 트리메틸갈륨(trimethyl-

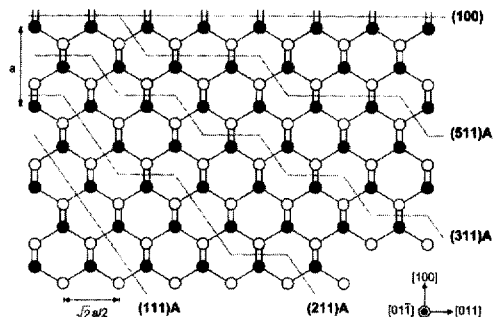


그림 1. (100) GaAs 기판의 원자배열의 단면도. 흰 원은 Ga 자리이고, 검은 원은 As자리이다.

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

galium; TMG)과 비소가스 (arsine; AsH₃)를 사용하였다. 탄소의 도핑을 위해 CBr₄ 가스를 사용하였고 유량은 0.02 sccm (2.5×10^{-6} mol/min)으로 고정하였다. 이송기체는 팔라듐 (palladium) 필터로 정제한 고순도 수소를 사용하였고, 총 유량은 분당 4 리터였다. 반응관 내의 압력은 76 torr를 유지하면서 기판을 400 rpm으로 회전시켰다. 성장온도는 550에서 650 °C까지, V/III 비는 10에서 60까지 변화시켜서 성장변수에 따른 전기적 성질의 변화를 고찰하였다. GaAs 에피층의 두께를 측정하기 위해 주사전자현미경 (scanning electron microscope)을 사용하였다. 탄소도핑된 GaAs 에피층을 약 1 μm 두께로 성장하여 상온에서 반데르포홀 (Van der-pauw Hall) 방법으로 에피층의 전기적 성질을 측정하였다. 대표적인 성장률은 0.38 μm/hr이었다.

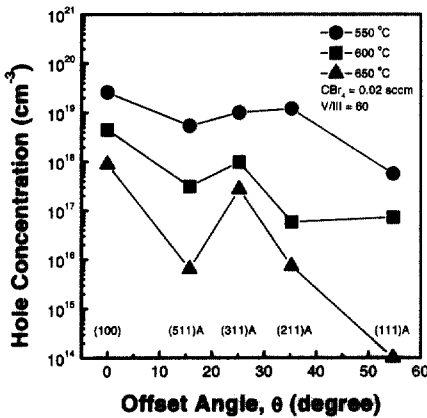


그림 2. 여러 가지 성장온도에서 기울기각의 함수로 나타낸 탄소도핑된 GaAs의 정공농도.

Fig. 2. Hole concentration of C-doped GaAs epilayers as a function of offset angle with varying growth temperature from 550 to 650 °C at a fixed V/III ratio of 60.

3. 결과 및 토의

그림 2는 탄소도핑된 GaAs의 정공농도를 기판의 결정학적 방향, 즉 기울기각의 함수로서 나타낸 것이다. V/III 비와 CBr₄ 가스의 유량은 각각 60과

0.02 sccm으로 고정하였고, 성장온도를 550에서 650 °C까지 변화시키면서 정공농도의 변화를 고찰하였다. 그림에서 보는 바와 같이 탄소도핑된 GaAs 에피층의 전기적 성질은 GaAs 기판의 결정학적 방향에 크게 좌우되는 경향성을 보였다. GaAs 기판의 기울기각이 커질 수록 모든 온도에서 정공농도는 크게 감소하였다. 이러한 경향성은 탄소함유물 (carbon-containing species)의 유입 (incorporation)의 자리가 되는 GaAs 표면에서의 As 자리의 밀도의 차로부터 해석할 수 있다. (100) 기판에서 As 자리는 두 개의 부러진 결합에 의해 결합되어 있는 반면에 (111)A 기판에서 As 자리는 한 개의 부러진 결합에 의해 결합되어 있다. 그림 1에서 기울기각이 (100)에서 (111)A 방향으로 기울어질 수록 (111)A의 성분이 커지므로 한 개의 부러진 결합에 의해 결합되는 As 자리의 표면 밀도가 커지게 된다. 따라서 기판의 기울기각이 클수록 As 자리로의 탄소 함유물의 유입율이 감소하고, 그 결과 (111)A 쪽으로 기판의 기울기각이 커질 수록 정공농도는 감소하게 된다. (100)과 (111)A에서의 정공농도는 아주 큰 차이를 보이는데, 특히 650 °C에서 (100)의 경우 정공농도가 약 10^{18} cm⁻³ 정도인데 비하여, (111)A의 정공농도는 약 만 배 이상 작았다. 이와 같은 특성을 이용하면 (100)면과 (111)A 면으로 패터닝된 GaAs 기판 위에 탄소도핑된 에피층을 성장시켰을 때, 성장 중에 에피층의 수평방향으로 p형과 절연층의 집합 (p-i 접합)을 형성할 수 있다. 이와 같이 한 번의 성장에 의해 수평방향으로 p-i 접합을 형성할 수 있으므로, 반도체 레이저와 같은 광전소자를 제작할 때 전류차단 구조를 후속공정 없이 매우 효과적으로 에피층 성장 중에 만들 수 있을 것이다 [4,6,15].

그림 2에서 (311)A 면에서의 정공농도는 흑모양을 이루며 증가한 다음 다시 감소하는 특성을 보인다. (311)A에서 정공농도의 흑모양의 증가는 (311)A 면에서 킥 (kink) 자리의 증가에 따른 탄소 유입율의 증가로 설명할 수 있다. GaAs 기판에서 스텝 (step)의 밀도는 (311)A 면에서 제일 크다 [9,15]. 그리고 킥 자리도 스텝의 자리에 비례한다고 할 수 있으므로 (311)A 면에서 역시 킥 자리도 제일 많다. 그림 3에서 볼 수 있듯이 킥 자리에서 As 자리는 두 개의 부러진 결합에 의해 결합되어 있다. 따라서 (311)A 면에서 많은 킥 자리는 부가적인 탄소 유입량의 증가를 가져오고, 이로 인해 정공농도가 (311)A에서 흑모양을 이루면

서 증가한다. 따라서 정공농도는 (100)에서 (111)A로 갈수록 감소하고 (311)A에서 폭 모양으로 증가하는 기울기각의 의존성을 가진다. 그러나 (211)A에서 성장온도의 변화에 따른 정공농도의 변화는 이러한 의존성과 편차를 보인다. 그림 3에서 볼 수 있듯이 (311)A뿐만 아니라 (211)A에서도 큰 밀도의 킥크 자리를 가진다 [9,15]. 따라서 (211)A에서

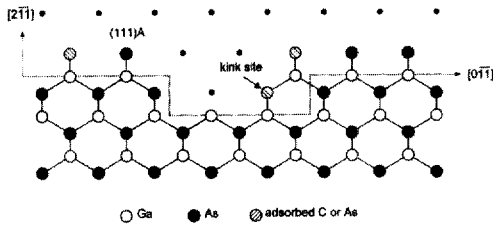


그림 3. (211)A 또는 (311)A GaAs 기판의 표면에서 나타나는 킥크 자리. 흰 원은 Ga 자리, 검은 원은 As 자리, 빗금 친 원은 As 또는 탄소 자리이다.

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, ad adsorbed C or As atoms, respectively. Dots show dangling bonds from (111)A plane.

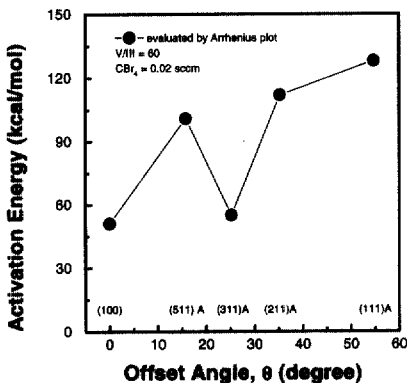


그림 4. 기울기각의 함수로 나타낸 탄소유입에 대한 활성화에너지.

Fig. 4. Activation energy as a function of offset angle.

는 많은 킥크 자리에 의한 탄소 유입량의 증가 효과와 (111)A에 가까울수록 As 자리의 감소에 의한 탄소 유입량의 감소 효과의 경쟁에 의해 다른 기울기 각에서 보다 성장온도에 따른 의존성의 변화가 크다.

탄소유입에 대한 반응경로는 에피층의 성장면에서 CBr_4 의 열분해 (pyrolysis)에 의한 탄소함유물의 흡착 (adsorption)과 탈착 (desorption)이 있는데, 탄소유입은 탈착에 의해 반응이 주도된다. 그림 4는 기울기각의 함수로서 탄소도핑에 대한 활성화 에너지를 나타낸 것이다. 각 기울기각에서의 활성화에너지는 정공농도를 온도의 역수의 함수로 나타낸 아레니우스 (Arrhenius) 도표에서 구한 값이다. 그림 2에서 볼 수 있듯이 주어진 기울기각에서 성장온도가 증가할수록 정공농도가 감소하므로, 아레니우스 도표에서 구한 활성화에너지는 그림 4에서 보듯이 양의 값을 가진다. 양의 활성화에너지는 탄소유입의 반응경로가 CBr_4 의 열분해가 아니라 성장면에서 탄소함유물의 탈착에 의해 주도됨을 나타낸다 [9]. (111)A에서의 활성화에너지 (128 kcal/mol)는 (100)에서의 활성화에너지 (51 kcal/mol)보다 약 2.5 배 이상 크다. (111)A에서의 큰 활성화에너지는 (111)A에서 탄소함유물의 탈착율이 크다는 것을 뜻한다. 즉, 기울기각이 클수록 탄소함유물이 더 쉽게 탈착된다는 것을 의미한다. 따라서 그림 2에서 기울기각이 커질수록 정공농도가 작아지는 것은 탄소함유물의 탈착율의 증가에 기인한다고 할 수 있다. (311)A에서 골짜기 모양의 활성화에너지 (54 kcal/mol)의 감소는 (311)A에서 탄소함유물의 탈착율을 감소시키는 부가적인 요인이 있음을 의미한다. 즉, 이러한 부가적인 요인은 앞에서 설명했듯이, (311)A에서 두 개의 부러진 결합에 의해 결합된 As 자리를 가지는 많은 수의 킥크 자리에 의한 것이다.

성장온도의 증가에 따른 정공농도의 감소는 고온에서 AsH_3 의 AsH_x 로의 열적 분해를 (thermal decomposition)의 증가에 의해서도 설명할 수 있다. 즉, 탄소함유물과 As 자리를 두고 경쟁하는 AsH_x 의 증가는 에피층의 성장면에서 탄소함유물의 탈착율을 증가시키고, 결과적으로 정공농도를 감소시킨다 [9]. 따라서 탄소함유물의 탈착의 반응경로는 AsH_x 의 표면농도의 증가에 의해 활성화될 수 있다. 그림 2에서와 같이 온도에 따른 정공농도

의 감소는 온도증가에 의해 성장면으로부터 탄소 함유물의 탈착율의 증가와 AsH_x의 표면농도의 증가에 의해 설명될 수 있다. AsH_x의 표면농도의 증가에 의한 탄소함유물의 탈착율의 증가는 V/III 비의 변화 즉, AsH_x의 표면농도의 변화에 대한 정공농도의 의존성을 나타낸 그림 5로부터 잘 알 수 있다.

그림 5는 여러 가지 V/III 비에서 측정된 탄소도핑된 GaAs의 정공농도를 기울기각의 함수로서 나타낸 것이다. 성장온도와 CBr₄ 가스의 유량은 각각 600 °C와 0.02 sccm으로 고정하였고, V/III 비는 10에서 60까지 변화시켰다. V/III 비가 증가할수록 AsH_x의 표면농도의 증가하여 정공농도가 감소한다. 정공농도는 GaAs 기판의 기울기에 따라서 (311)A 면에서는 기울기가 흑 모양을 이루고, 기판 기울기각의 증가에 따라서 정공농도가 크게 감소하는 경향성을 보인다. 또한 이러한 경향은 V/III 비의 변화에도 거의 변하지 않는다. (100)와 (111)A와의 정공농도의 차는 V/III 비가 작을수록 감소한다. V/III 비가 작아지면 탄소함유물과 As 자리를 두고 경쟁하는 AsH_x의 표면농도의 감소를 가져오므로 상대적으로 (111)A에서 탄소함유물의 탈착을 감소시키고, 따라서 (100)와 (111)A에서의 정공농도의 차가 감소한다.

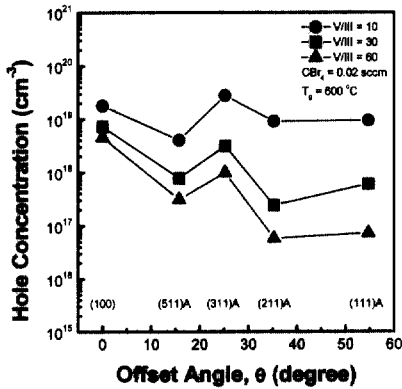


그림 5. 여러 가지 V/III 비에서 기울기각의 함수로 나타낸 탄소도핑된 GaAs의 정공농도.

Fig. 5. Hole concentration of C-doped GaAs epilayers as a function of offset angle with varying V/III ratio from 10 to 60 at a fixed growth temperature of 600 °C.

4. 결 론

저압 MOCVD를 이용하여 탄소도핑된 GaAs 에피층을 성장하여, GaAs 기판의 결정학적 방향에 따른 에피층의 전기적 성질의 의존성을 고찰하였다. GaAs 기판의 기울기각이 증가할 수록 탄소도핑된 GaAs 에피층의 정공농도는 크게 감소하였고, (311)면에서 정공농도가 흑 모양을 이루며 증가하였다. 성장온도와 V/III 비가 주어진 범위에서 변하여도 정공농도의 결정학적 방향에 따른 의존성은 변하지 않았다. 정공농도의 기판의 결정학적 방향에 따른 의존성은 탄소함유물의 유입의 자리가 되는 GaAs 표면에서의 As 자리의 밀도의 차로부터 해석할 수 있다.

감사의 글

본 연구는 2001년도 무량화학술연구지원비에 의해 수행되었습니다.

참고 문헌

- [1] K. Kim, C. Park, I. Bae, J. Son, B. Moon, and J. Lee, "A study on electrical and optical characteristics of InAs/GaAs self-organized quantum dots", J. KIEEME, Vol. 14, p. 99, 2001.
- [2] J. Lee, K. Kim, J. Son, I. Bae, I. Kim, and S. B. Park, "Surface photovoltage of Al_{0.3}Ga_{0.7}As/GaAs multi-quantum well structures", J. KIEEME, Vol. 13, p. 21, 2001.
- [3] H. Lee, "Structural analysis of low temperature processed Schottky contacts to n-GaAs", J. KIEEME, Vol. 7, p. 533, 2001.
- [4] C. Anayama, H. Sekiguchi, M. Kondo, H. Sudo, T. Fukushima, A. Furuya, and T. Tanahashi, "One step metalorganic vapor phase epitaxy grown AlGaInP visible laser using simultaneous impurity doping", Appl. Phys. Lett., Vol. 63, p. 1736, 1993.
- [5] R. Bhat, C. Caneau, C. E. Zah, M. A. Koza, W. A. Bonner, D. M. Hwang, S. A. Schwarz, S. G. Menocal, and F. J. Favire, "Orientation

- dependence of S, Zn, Te, and Sn doping in OMCVD growth of InP and GaAs: application to DH lasers and lateral p-n junction arrays grown on non-planar substrates", *J. Crystal Growth*, Vol. 107, p. 772, 1991.
- [6] R. Bhat, C. E. Zah, C. Caneau, M. A. Koza, S. G. Menocal, S. A. Schwarz, and F. J. Favire, "Orientation dependent doping in organometallic chemical vapor deposition on nonplanar InP substrates: Application to double-heterostructure lasers and lateral p-n junction arrays", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 56, p. 1691, 1990.
- [7] T. F. Kuech and J. M. Redwing, "Carbon doping in Metalorganic Vapor Phase Epitaxy" *J. Crystal Growth* 145, p. 382, 1994.
- [8] C. S. Son, S. I. Kim, Y. Kim, M. S. Lee, M. S. Kim, S. K. Min, and I. H. Choi, "Properties of carbon-doped InGaAs grown by atmospheric pressure metalorganic chemical vapor deposition using CCl_4 ", *J. Crystal Growth*, Vol. 165, p. 222, 1996.
- [9] C. S. Son, S. I. Kim, Y. Kim, Y. K. Park, E. K. Kim, S. K. Min, and I. H. Choi, "Dependence of carbon incorporation on crystallographic orientation of GaAs and AlGaAs grown by metalorganic chemical vapor deposition using CBr_4 ", *J. Appl. Phys.*, Vol. 82, p. 1205, 1997.
- [10] Y. M. Houng, S. D. Lester, D. E. Mars, and J. N. Miller, "Growth of high-quality p-type GaAs epitaxial layers using carbon tetrabromide by gas source molecular-beam epitaxy and molecular-beam epitaxy", *J. Vac. Sci. Technol. B*, Vol. 11, p. 915, 1993.
- [11] R. Driad, F. Alexandre, J.L. Benchimol, B. Jusserand, B. Sermage, M. Juhel, and P. Launay, "Improved stability of C-doped GaAs grown by chemical beam epitaxy for heterojunction bipolar transistor", *J. Crystal Growth*, Vol. 158, p. 210, 1996.
- [12] T. J. de Lyon, N. I. Buchan, P. D. Kirchner, J. M. Woodall, G. J. Scilla, and F. Cardone, "High carbon doping efficiency of bromomethanes in gas source molecular beam epitaxial growth of GaAs", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 58, p. 517, 1991.
- [13] K. Zhang, W. Y. Hwang, D. L. Miller, and L. W. Kapitan, "Carbon doping of GaAs and (In,Ga)As in solid source molecular beam epitaxy using carbon tetrabromide", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 63, p. 2399, 1993.
- [14] R.A. Hamm, S. Chandrasekhar, L. Lunardi, and M. Geva, "Characteristics of carbon doped InGaAs using carbontetrabromide by metalorganic molecular beam epitaxy", *J. Crystal Growth*, Vol. 148, p. 1, 1995.
- [15] M. Kondo, C. Anayama, N. Okada, H. Sekiguchi, K. Domen, and T. Tananashi, "Crystallographic orientation dependence of impurity incorporation into III-V compound semiconductors grown by metalorganic vapor phase epitaxy", *J. Appl. Phys.*, Vol. 76, p. 914, 1994.