

성장 온도에 따른 GaAsP/GaP Epitaxial Layer의 특성

°이은철, 라용춘, 엄문중, 이철진, 성만영*

*군산대학교 전기공학과, °고려대학교 전기공학과

lbige@chollan.net

The Characteristics of GaAsP/GaP Epitaxial Layer on the epitaxial growth temperature

°Eun Cheol Lee, Yong Choon Ra, Moon Jong Eom, Cheol Jin Lee and Man Young Sung*

*Department of Electrical Engineering, Kunsan National University

**Department of Electrical Engineering, Korea University

Abstract

We have studied the properties of GaAs_{1-x}P_x epitaxial films on the GaP using VPE method by CVD. The surface carrier concentration and PL power increased with increasing the epitaxial temperature while PL wave length decreased. The Power out of the LED with GaAs_{1-x}P_x/GaP structure decreased with increasing the epitaxial temperature while the forward voltage of the LED increased. Specially, The LED of GaAs_{1-x}P_x/GaP structure represents good electrical and optical properties when the GaAs_{1-x}P_x layer was epitaxially grown at 810°C.

1. 서 론

근래에 각종 전자기기의 성능이 향상되면서 마이크로칩을 사용하여 동작되는 복잡한 장치의 다양한 기능에 대한 Man-Machine 인터페이스의 필요성이 크게 대두되고, 또한 고도 정보화사회에 따른 고성능 집적형 표시소자의 요구가 확대됨으로서 1990년대에 접어들어 LED(Light Emitting Diode) 산업은 급속하게 발전하기 시작하였다. 따라서 다양한 칼라와 정보를 제공할 수 있는 LED 전광판, 교통 신호등, 자동차의 표시장치, 팩시밀리와 스캐너, 프린터 등의 기록장치용 광원, LCD(Liquid Crystal Display)의 Backlight, 시계와 전화기 등의 각종 응용제품에 적용됨으로서 LED의 용도는 크게 확대되고 있다. 그런데 LED 소자의 응용 확대는 LED 소자제작에 필수적인 웨이퍼 성장 기술의 급속한 발전을 통해서 LED 소자의 고품질화가 달성됨으로서 더욱 가속화 될 수 있었다. 종래에는 화합물반도체의 성장 방법으로서 LPE(Liquid Phase Epitaxy)법이 주종을 이루어 왔으나, 근래에는 에피막의 고품질화와 양산성 관점에서 VPE(Vapor Phase Epitaxy)법이 크게 주목을 받게 되었다. 특히 green에서 red 파장에 걸쳐서 발광 특성을 갖는 GaAs_{1-x}P_x 에피막을 성장시키기 위해서는 VPE법이 적절한 것으로 평가되고 있다. [1][2] VPE법을 사용하여 GaP 기판위에 GaAs_{1-x}P_x 에피막을 성장시킬 때, 성장되는 에피막의 조성 x를 0에서 1까지 변화시키면 green에서 red 파장까지의 LED 소자를 제작하는 것이 가능하다. 그러나 GaP를 기판위에 성장시킨 GaAs_{1-x}P_x는 간접천이형 반도체로서 발광효율이 직접천이형 반도체에 비해서 낮은 단점

을 가지고 있기 때문에 발광출력을 향상 시키기 위한 연구가 여러 가지로 추진되고 있다.[3] 한편 이러한 단점에도 불구하고 GaAs_{1-x}P_x/GaP 반도체는 630[nm] 파장대의 오렌지 발광특성을 나타내는 LED 소자의 제작에 유리한 것으로 되어있다.

본 연구에서는 VPE 성장법을 이용해서 GaP 기판위에 GaAs_{1-x}P_x 에피막을 성장시킬 때, 에피막의 성장온도에 따른 캐리어 농도와 PL(Photoluminescence)특성을 평가하였다. 아울러 GaP 기판위에 성장된 GaAs_{1-x}P_x 에피막에 P형 불순물인 Zn을 확산시켜서 PN Junction을 형성시킨 후, LED 소자를 제작하여 GaAs_{1-x}P_x 에피막의 성장온도가 LED 소자의 휘도특성(Power out)과 Forward voltage(V_F)특성에 미치는 영향을 평가하였다.

2. 실험 방법

본 연구에 의한 GaAs_{1-x}P_x 에피막의 성장은 아래와 같은 방법으로 진행시켰다. 먼저 VPE 장치의 반응로에 있는 웨이퍼 Holder에 GaP 기판을 올려놓은 후, 1차 가스 라인에서 H₂ 가스를 캐리어가스로 이용해서 반응가스인 PH₃, AsH₃과 dopant 가스인 H₂S와 DETe를 흐르게 한다. 2차 가스 라인에는 캐리어 가스인 H₂와 소오스가스인 HCl이 액상의 Ga이 존재하는 Ga zone을 통과하여 흐르게 한다. 반응로에 주입된 가스는 반응에 참여하고 나머지 가스는 Burning을 실시한 후 외부로 배출시킨다. 이때 GaAs_{1-x}P_x 에피막은 온도를 810°C, 830°C, 850°C로 변화시키면서 성장시켰다.

이때 GaP 기판위에 성장된 GaAs_{1-x}P_x 에피막의 구조를 그림 1에 나타냈다. 먼저 GaP 기판위에 양질의 Epitaxy층을 성장시키기 위하여 GaP Homo층을 성장시켰다. 이어서 GaP Homo층과 x=0.65인 GaAsP Epi층과의 격자상수의 차이에 의한 웨이퍼의 결합과 스트레스를 최소화 시키기 위해 GaAs_{1-x}P_x Grad층을 x=0에서부터 x=0.65까지 x값을 연속적으로 증가시키면서 성장시켰다. 다음으로 Buffer층인 GaAs_{0.35}P_{0.65} constant층을 성장시키고 마지막으로 NH₃-GaAs_{0.35}P_{0.65} 에피막을 성장시켰다. 여기에서 NH₃ 가스 도핑은 GaAs_{1-x}P_x 에피막내에서 deep level을 형성시킨으로서 간접천이형의 반도체를 직접천이형으로 바꾸어주는 역할을 하게되며 이러한 공정에 의해서 GaAs_{1-x}P_x 반도체의 발광 효율이 증가되는 효과가 있다.[4][5][6] 이때 GaP Homo층과

GaAs_{1-x}P_x Grad층 그리고 GaAs_{0.35}P_{0.65} constant층을 성장시킬 때 H₂S 도핑가스를 in-situ로 확산시켜 S 불순물 도핑을 실시하고 NH₃-GaAsP층의 불순물 도핑은 DETe 가스를 역시 in-situ로 확산시켜 Te 불순물을 도핑시켰다.

NH ₃ - GaAs _{0.35} P _{0.65} 층	: Te
GaAs _{0.35} P _{0.65} Constant층	: S
GaAs _{1-x} P _x Grad층	: S
GaP Homo층	: S
GaP sub	

그림 1. GaAs_{1-x}P_x/GaP Epitaxial Layer 구조도

성장된 GaAs_{0.35}P_{0.65} 에피막의 표면 캐리어농도는 C-V법을 사용하여 측정하였고 에피막 표면의 발광파장과 Power는 PL 측정장비(Ar Laser 514nm)를 이용하여 측정하였다. 여기에서 PL Power는 Laser Energy를 표면에 입사시켜 에피막의 표면발광을 유도한 후, 이 표면발광을 PMT(Photo Multiplier Tube)의 센서에 의해 감지하여 측정된 값들이며, PL 파장은 Monochrometer에서 grating을 이용해서 측정된 값들이다. 또한 GaAs_{0.35}P_{0.65} 에피막의 성장온도가 LED 소자의 휘도특성(Power out)과 Forward voltage(V_f) 특성에 미치는 영향을 평가하기 위하여 그림 2와 같은 공정을 실시하여 LED 소자를 제작하였다.

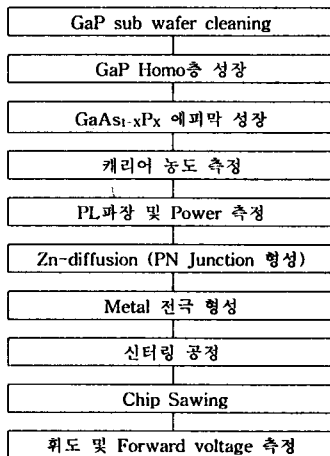


그림 2. 시료 제작 및 측정 순서도

즉 GaP 기판위에 성장된 GaAs_{0.35}P_{0.65} 에피막에 P형 불순물인 Zn을 확산시켜서 PN Junction을 형성시킨 후, 금속막을 증착시킨 다음, 신터링공정을 실시하여 Ohmic contact을 형성시켰다. 이어서 Sawing공정을 거쳐서 chip을 만든 후 LED 소자의 휘도특성과 Forward voltage 특성을 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

GaP 기판위에 VPE법으로 GaAs_{1-x}P_x 에피막을 성장시킨 후,

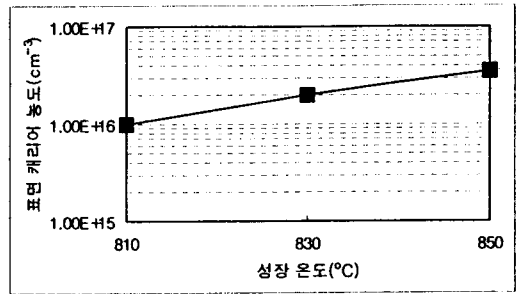


그림 3. 성장온도에 따른 GaAs_{0.35}P_{0.65} 막의 캐리어농도 특성

에피막의 특성을 평가하였다. 그림 3은 GaAs_{0.35}P_{0.65} 에피막의 성장온도에 따른 에피막에서의 캐리어 농도 변화를 보여주고 있다. 성장온도가 증가함에 따라서 표면의 캐리어 농도가 증가하는 것을 알 수 있다. 이러한 특성은 성장온도가 올라갈수록 GaAs_{1-x}P_x 에피막 내에서의 Te 불순물 도핑농도가 증가하는 것을 의미하고 있다. 표면 캐리어 농도가 높을 경우에는 Zn를 확산시켜 PN Junction을 형성시킬때 고농도의 P형 불순물 doping이 어렵기 때문에 가능하면 N형 GaAsP 에피막의 표면 캐리어농도는 낮게 유지시키는 것이 유리하다.[7]

그림 4는 성장온도에 따른 GaAs_{0.35}P_{0.65} 에피막의 PL 특성을 나타내고 있다. 성장 온도가 증가함에 따라서 PL Power도 증가하는 경향을 보인다. 그러나 반대로 PL 파장은 성장온도가 증가할수록 짧아지는 경향을 보인다. PL Power의 경우는 측정시 에피막의 표면 캐리어 농도에 의해서 나타나는 주입 Laser의 에너지 효율로서, 표면의 캐리어가 농도가 높을수록 PL Power도 높게 나타난다. 실제로 LED 소자에서 휘도 특성에는 직접적인 영향을 미치지 않는다. 에피막 성장온도에 따른 이러한 PL Power 특성은 그림 3에 언급한 에피막의 캐리어 농도 특성과 잘 일치하는 것을 보여준다. PL 파장은 NH₃의 확산에 의한 질소 불순물 도핑에 의해 형성되는 deep level에 의해서 크게 영향을 받게 되는데, 온도가 증가함에 따라서 질소 불순물에 의한 불순물 준위가 밴드갭의 중심에서 전도대 쪽으로 이동하게 되어 불순물 준위의 에너지가 증가 함으로써 결국 파장은 짧아지게 된다. 이러한 PL 파장은 LED 소자의 칼라를 결정하는 중요한 의미를 갖는 특성으로서, GaAsP/GaP LED 소자에서는 GaAsP막의 성장시 in-situ로 실시하는 NH₃ 불순물 도핑에 의해 크게 좌우된다. [4][5][6]

NH₃-GaAs_{0.35}P_{0.65} 에피막을 성장시킬 때 성장온도를 각각

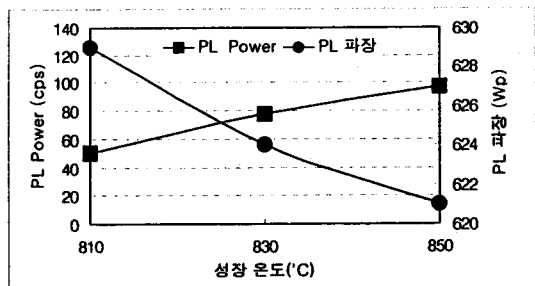


그림 4. 성장온도에 따른 GaAs_{0.35}P_{0.65} 에피막의 PL 특성

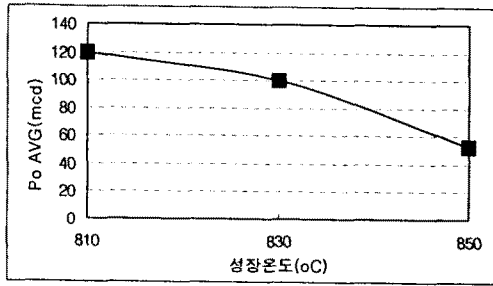


그림 5. GaAs_{1-x}P_x/GaP 구조인 LED 소자의 휘도특성

르게 하여 에피막을 성장시킨후 P형 불순물로 작용하는 Zn를 확산시킴으로써 PN Junction을 형성시켜서 LED 소자를 제작하였다. 그림 5는 이러한 소자들에 대한 평균 휘도특성을 보여주고 있다. 휘도(Power out)는 Forward current(I_F)를 20[mA]로 인가하면서 LED 소자의 Power out을 측정 한 값들의 평균값이다. LED 소자에서는 휘도가 아주 중요한 특성으로서 휘도가 높을수록 우수한 특성을 나타내는 것으로 평가할 수 있다. 이러한 휘도 특성은 Zn 불순물 확산에 의한 PN Junction형성에 의해 크게 영향을 받지만, GaAs_{0.35}P_{0.65} 에피막의 결정성과 결함상태에 의해서도 영향을 받게 된다. 그림 5에 의하면 GaAs_{0.35}P_{0.65} 에피막의 성장온도가 810°C인 조건에서 휘도가 가장 높게 나타난 것을 알 수 있다. 이러한 현상은 GaAs_{0.35}P_{0.65} 에피막 성장온도가 낮아질수록 GaAs_{0.35}P_{0.65} 에피막내의 N형 불순물 도핑농도가 낮아지기 때문에 결과적으로 P형 반도체 형성을 위한 Zn 불순물 확산 공정이, GaAs_{0.35}P_{0.65} 에피막내로 고농도 Zn 불순물 도핑이 가능하기 때문에 일어나는 것으로 사료된다.[8]

그림 6은 성장온도를 다르게 하여 성장시킨 GaAs_{0.35}P_{0.65} 에피막으로 제작한 LED 소자의 Forward voltage(V_F)특성을 나타내고 있다. 이 경우 Forward voltage는 Forward current(I_F)를 20[mA]로 인가하면서 측정 한 값이다. LED 소자에서 Forward voltage는 캐리어가 집합을 넘어 이동하기 위해 소요되는 전압으로서 빛을 방출하기 위해서 필요한 전압값이다. 따라서 LED 소자에서는 Forward voltage가 낮을수록 우수한 특성을 나타낸다고 평가할 수 있다. 810°C에서 850°C까지 온도를 변화시키에 따라서 평균 Forward voltage가 1.94[V]에서 1.98[V]로 변화하였는데 이러한 값은 성장온도가 낮은 조건에서 V_F특성이 더 우수한 것을 알 수 있다. 이러한 경향은 낮은 온도 조건에서 에피막을 성장시킬 경우 N형 표면 캐리어 농도가 낮게 형성되므로 결국 Zn 확산시 P형 불순물 주입이 상대적으로 증가하는 효과를 얻

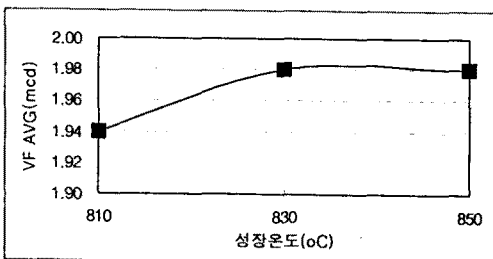


그림 6. GaAs_{1-x}P_x/GaP 구조인 LED 소자의 V_F특성

게 되어서 일어나는 현상으로 생각할 수 있다.[8]

4. 결 론

630nm 파장의 Orange 색깔을 나타내는 LED 소자에 적용하기 위해서 VPE법에 의해 성장시킨 GaAs_{0.35}P_{0.65} 에피막에 대하여 성장온도에 따른 특성을 평가하였다. 그 결과 성장온도가 상승함에 따라서 표면 캐리어 농도는 증가하였고, PL 파장은 낮아졌지만 반면에 PL Power는 높아지게 되었다. 또한 GaAs_{0.35}P_{0.65} 에피막을 사용하여 제작한 LED 소자의 휘도 값은 낮아지고 Forward voltage(V_F) 값은 높아지는 경향을 나타냈다. 본 연구 결과에 의하면 810°C에서 성장시킨 GaAs_{0.35}P_{0.65} 에피막이 가장 우수한 특성을 나타내는 것을 알 수 있었는데, 810°C에서 성장시킨 GaAs_{1-x}P_x/GaP 구조의 LED 소자는 표면 캐리어 농도가 1x10¹⁶이고, PL 파장은 평균 628[nm] 이었으며, 휘도값은 120[mcd]이고, Forward voltage는 1.94[V]로서 안정되고 우수한 특성을 얻을 수 있었다.

참고문헌

1. J. W. Burd, "A multi-wafer growth system for the epitaxial deposition of GaAs and GaAsP," Trans. Met. Soc. AIME, vol. 245, pp 571-576, Mar. 1969.
2. A. H. Herzog, W. O. Groves, and M. G. Craford, "Electroluminescence of diffused GaAsP diodes with low donor concentrations," J. Appl. Phys., vol. 40, pp. 1830-1838, Mar. 1969
3. M. G. Craford, "Properties and electroluminescence of the GaAs_{1-x}P_x ternary system" to be published in Progress in Solid State Chemistry, vol. 8. New York: Permon, 1973
4. W. O. Groves, A. H. Herzog, and M. G. Craford, "The effect of nitrogen doping on GaAsP electroluminescent diodes," Appl. Phys. Lett., vol. 19, pp. 184-186, Sept. 1971
5. M. G. Craford, R. W. Shaw, W. O. Groves, and A. H. Herzog, "Radiative recombination mechanisms in GaAsP diodes with and without nitrogen doping," J. Appl. Phys., vol. 43, pp. 4075-4083, Oct. 1972
6. M. G. Craford, D. L. Keune, W. O. Groves, and A. H. Herzog, "The luminescent properties of nitrogen doped GaAsP light emitting diodes," J. Electron. Mater., vol. 2, pp. 137-158, Jan. 1973
7. W. O. Groves, "The effect of growth orientation on the impurity content of epitaxially grown gallium phosphide" in Crystal Growth (J. Phys. Chem. Solids, Suppl.) H. Peiser, Ed. (Proc. Int. Conf. Crystal Growth, Boston, Mass., June 20-24, 1966). New York: Pergamon, 1967, pp. 669-672
8. A. H. Herzog, D. L. Keune, and M. G. Craford, "High-efficiency Zn-diffused GaAs electroluminescent diodes," J. Appl. Phys., vol. 43, pp. 600-608, 1972