

In-situ NH₃ doping에 따른 GaAs_{0.35}P_{0.65} 에피막의 특성

°이은철, 이철진
 °군산대학교 전기공학과

**The Characteristics of GaAs_{0.35}P_{0.65} Epitaxial Layer
 According to in-situ doping of NH₃ gas**

°Eun Cheol Lee, Cheol Jin Lee
 Department of Electrical Engineering, Kunsan National University

Abstract - We have studied the properties of GaAs_{0.35}P_{0.65} epitaxial films on the GaP according to doping of NH₃ gas using VPE method by CVD. The efficiency of GaAs_{0.35}P_{0.65} epitaxial films found to be greatly enhanced by the according of nitrogen doping. The diodes were fabricated by means of Zn diffusion into vapor grown GaAs_{0.35}P_{0.65} epitaxial films doped with N and Te. The effects of nitrogen doping on carrier density of epitaxial films, PL wavelength and the power out, forward voltage of diodes are discussed. In the end, The effect of electrical and optical properties is influenced by the deep level and deep level density of nitrogen doping.

2. 실험 방법

본 연구에 의한 GaAs_{1-x}P_x 에피막의 성장은 다음과 같은 방법으로 진행시켰다. 먼저 VPE 장치의 반응로에 있는 웨이퍼 Holder에 GaP 기판을 올려놓는다. 1차 가스 라인에서 H₂ 가스를 캐리어가스로 이용해서 반응가스인 PH₃, AsH₃과 n형 dopant 가스인 H₂S, DETe(Diethyle Tellurium), NH₃를 흐르게 한다. 2차 가스 라인에는 캐리어가스인 H₂와 소오스가스인 HCl이 액상의 Ga이 존재하는 Ga zone을 통과하여 흐르게 하여 GaCl₃ 가스를 만든다. 반응로에 주입된 가스는 반응에 참여하고 나머지 가스는 배기구를 통해서 Burning공정을 거쳐서 외부로 배출된다. 먼저 GaP 기판위에 양질의 에피층을 반응가스인 GaCl₃과 PH₃가스 그리고 도핑가스인 H₂S를 사용하여 GaP Homo층을 10~15(um) 두께로 성장시켰다. 이어서 GaP Homo층과 조성비(x)가 0.65인 GaAs_{1-x}P_x 에피층과의 격자상수의 차이에 의한 웨이퍼의 결함과 스트레스를 최소화시키기 위해 반응가스인 GaCl₃, PH₃과 AsH₃을 순차적으로 주입시켜서 조성비(x)를 0에서부터 0.65까지 연속적으로 증가시키면서 20~30(um) 두께로 성장시켰다. 이 성장층의 도핑가스도 H₂S를 사용하였다. 다음으로 완충층인 GaAs_{0.35}P_{0.65} constant층을 반응가스인 GaCl₃, PH₃, AsH₃과 도핑가스인 H₂S를 사용하여 10~15(um)정도 성장시키고, 마지막으로 NH₃ GaAs_{0.35}P_{0.65} 에피막을 반응가스인 GaCl₃, PH₃, AsH₃, NH₃와 도핑가스인 DETe를 사용하여 15~25(um)정도 성장시켰다. 그림 1은 이렇게 성장시킨 GaAs_{1-x}P_x/GaP 에피층의 구조를 나타내고 있다.

1. 서 론

VPE(Vapor Phase Epitaxy) 성장법을 이용하여 GaAs_{1-x}P_x 에피막을 성장시에 조성비(x)를 변화하면 green에서 red 파장에 걸쳐서 발광특성을 갖는 에피막을 성장시킬 수 있다.¹⁾²⁾ VPE법을 사용하여 GaP 기판위에 조성비(x)가 0.65인 GaAs_{1-x}P_x 에피막을 성장시킬 때 in-situ로 주입하는 NH₃ 가스유량을 조절하여 성장되는 에피막의 특성을 평가하였다. 630(nm) 파장의 에피막을 성장시키기 위해 GaP 기판위에 성장한 조성비(x)가 0.40 이상인 GaAs_{1-x}P_x는 간접천이형 반도체로서 발광효율이 직접천이형 반도체에 비해서 떨어지는 단점을 가지고 있기 때문에 발광출력의 향상을 위한 여러가지 연구가 추진되고 있다.³⁾ 본 연구에서는 발광출력 향상을 위한 방법으로서 GaAs_{1-x}P_x 에피막을 성장시킬 때 NH₃ 가스를 in-situ로 주입하는 방법을 적용하였다. 이 NH₃ 가스는 간접천이형 구조의 GaAs_{1-x}P_x 에피막에 깊은준위(deep level)로 작용함으로써 이 에피막을 직접천이형 구조로 변경시키는 특성을 갖고있다.⁴⁾⁵⁾⁶⁾

본 연구에서는 VPE 성장법을 이용해서 GaP 기판위에 GaAs_{1-x}P_x 에피막을 성장시킬 때, NH₃ 가스의 주입량에 따른 GaAs_{1-x}P_x 에피막의 캐리어농도 특성을 평가하고 또한 PL(Photoluminescence) 특성을 평가하였다. 아울러 GaP 기판위에 성장된 GaAs_{1-x}P_x 에피막에 P형 불순물인 Zn을 확산시켜서 PN 접합을 형성시킨 후, LED 소자를 제작하여 NH₃ 주입량의 변화에 따른 LED 소자의 휘도특성(Power out)과 순방향전압(Forward voltage) 특성을 평가하였다.

성장된 GaAs_{1-x}P_x 에피막의 특성을 평가하기 위하여 표면 캐리어농도는 C-V법을 사용하여 측정하였고 에피막 표면의 발광파장은 PL 측정장비(Ar Laser 514nm)를 이용하여 측정하였다. 여기에서 PL 특성은 레이저광을 표면에 주입시켜 에피막의 표면발광을 유도한 후, 이 표면발광을 Monochrometer의 grating을 이용하여 각 파장별로 분리해낸후 이 에너지를 PMT(Photo Multiplier Tube) 센서로 감지하여 센서로 감지하여 측정한다. 또한 GaAs_{1-x}P_x 에피막에 주입된 NH₃ 가스유량이 LED 소자의 휘도특성과 순방향전압 특성에 미치는 영향을 평가하기 위하여 GaAs_{1-x}P_x 에피막에 P형 불순물인 Zn을 확산시켜서 PN 접합을 형성시킨 후, 금속막을 증착시킨 다음, 열처리공정을 실시하여 오믹전극을 형성시켰다. 이어서 Sawing공정을 거쳐서 chip을 제작하였다. 이 LED chip을 제작한 후, 광도계를 사용하여 휘도특성을 평가하고 Curve tracer를 사용하여 순방향전압 특성을 평가하였다. 정을 거쳐서 chip을 제작하였다. 이 LED chip을 제작한 후, 광도계를 사용하여 휘도특성을 평가하고 Curve tracer를 사용하여 순방향전압 특성을 평가하였다.

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 Layer의 단면

3. 결과 및 고찰

GaP 기판위에 VPE법으로 GaAs_{1-x}P_x 에피막을 성장시킨 후, 에피막의 특성을 평가하였다. 그림 2는 in-situ로 주입되는 NH₃ 가스유량에 따라 성장시킨 GaAs_{1-x}P_x 에피막의 표면 캐리어농도 특성변화를 보여주고 있다. NH₃ 가스를 주입하지 않을 경우 표면 캐리어농도는 $6 \times 10^{16} [\text{cm}^{-3}]$ 이었으나 NH₃ 가스를 주입시키면 표면 캐리어농도가 감소하는 것을 알 수 있다. 이 경우 NH₃ 가스유량이 100[sccm] 이상일 경우에는 $2 \times 10^{16} [\text{cm}^{-3}]$ 에서 포화되는 것을 나타내고 있다. 이처럼 표면 캐리어농도가 감소하는 원인으로서는 NH₃ 가스를 주입함에 의해 깊은준위가 만들어지게 되며 이 깊은준위가 여기된 전자들을 포획하기 때문이다. 하지만 NH₃ 가스유량이 100[sccm] 이상 주입시에는 깊은준위 밀도가 포화됨으로서 깊은준위에서 여기전자들을 포획하는 정도가 포화되어 일정한 표면 캐리어농도를 유지하게 된다.⁹⁾

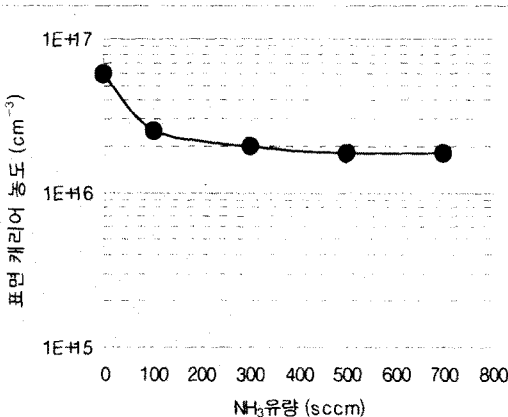


그림 2. NH₃ 가스유량에 따른 표면 캐리어농도 변화

그림 3은 in-situ로 주입되는 NH₃ 가스유량에 따른 GaAs_{1-x}P_x 에피막의 PL 특성을 나타내고 있다. NH₃ 가스가 주입되지 않는 경우에 비해 NH₃ 가스를 100[sccm]까지 증가시킬 경우 PL 파장은 급격히 증가

하였으나 NH₃ 가스유량을 더 증가시키게 되면 PL 파장은 서서히 증가하다가 포화되는 것을 알 수 있다. 이것은 NH₃ 가스에 의한 질소 불순물도핑에 의해 GaAs_{1-x}P_x 에피막에 깊은준위가 형성될 경우 캐리어의 결합이 전도대-가전자대 사이에서 이루어지는 것에 비해 깊은준위-가전자대 사이에서 더욱 많이 일어남으로서 재결합 에너지(E_g)가 작아지게 되고 따라서 파장은 짧아지게 되는 것이다. NH₃ 가스유량이 100[sccm] 이상 증가시에는 깊은준위 밀도가 일정한 값으로 포화됨으로서 그림 3에서 보는 것처럼 더 이상의 파장 증가가 이루어지지 않고 일정한 값으로 포화된다. 이러한 PL 파장은 LED 소자의 칼라를 결정하는 중요한 의미를 갖는 특성이다.⁴⁾⁵⁾⁶⁾

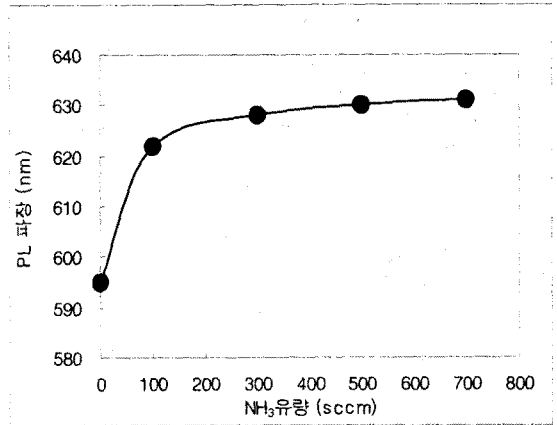


그림 3 NH₃ 가스유량에 따른 PL 파장 특성

그림 4는 GaAs_{1-x}P_x 에피막을 성장시킨 후 Zn를 확산시켜 제작한 LED 소자들에 대한 휘도특성을 보여주고 있다. 휘도특성은 순방향전류(Forward current)를 20[mA]로 인가한 후 광도계를 사용하여 LED 소자의 휘도를 측정된 값들이다. 일반적으로 LED 소자는 휘도가 높을수록 우수한 특성을 나타내는 것으로 평가할 수 있는데, 이러한 휘도특성은 Zn 불순물 확산에 의한 PN 접합형성이 중요한 요인으로 작용하지만, 또한 GaAs_{1-x}P_x 에피막의 결정성과 결합상태도 영향을 미치게 된다.¹⁰⁾ 그림 4에 의하면 NH₃ 가스가 100[sccm] 주입될 경우 휘도특성이 급격히 좋아지는 것을 볼 수가 있으며, 그 이상의 주입시 휘도특성은 서서히 증가하면서 일정한 값으로 포화되는 것을 알 수가 있다. 이러한 휘도특성 변화는 NH₃ 가스의 주입에 의한 깊은준위 형성과 밀접한 관계를 가지고 있다. 주입되는 NH₃ 가스 유량이 증가함에 따라서 깊은준위 밀도도 따라서 증가하게 되는데, 이때 전자트랩도 따라서 증가하게 되며 이로 인해서 GaAs_{1-x}P_x 에피막의 발광효율이 증가하게 된다. NH₃ 가스유량이 100[sccm] 이상 증가시에는 깊은준위 밀도가 일정한 값으로 포화되기 때문에 그림 4에서 보는 것처럼 휘도특성이 점차 증가하다가 일정한 값으로 포화하게 된다.

그림 5는 NH₃ 가스유량을 다르게 하여 성장시킨 GaAs_{1-x}P_x 에피막으로 제작된 LED 소자의 순방향전압 특성을 나타내고 있다. 이 경우 순방향전압은 순방향전류를 20[mA]로 인가하고 Curve tracer를 이용하여 측정된 값이다. LED 소자에서 순방향전압은 캐리어가 접합을 넘어 이동하기 위한 전압으로서 결국 빛을 방출하기 위해서 필요한 전압값이다. 따라서 LED 소자에서는 순방향전압이 낮을수록 우수한 특성을 나타낸다고 평가할 수 있다. NH₃ 가스유량이 증가할수록 순방향전압은 미세하게 감소하는 것을 나타내고 있으나, 실제 그 변화폭은 2.05[V]에서 2.00[V]로서 매우 적은 것을

알 수 있다. 이러한 순방향전압의 변화는 NH_3 가스유량의 변화가 순방향전압 특성에는 별로 영향을 미치지 못하는 것을 나타내고 있다. 이러한 이유로는 $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ 에피막내의 Zn 불순물을 확산시킬 때 캐리어농도가 약 $1.5 \times 10^{19} [\text{cm}^{-3}]$ 에서 포화되기 때문에 순방향전압은 거의 변화가 없이 포화되는 것으로 고려된다. 결국 순방향전압에 영향을 미치는 오믹 전극특성은 NH_3 가스유량 변화보다 Zn 불순물농도에 의해 크게 좌우되는 것으로 사료된다.

참고 문헌

1. M. Gerge. Craford and W. O. Groves, Proceedings IEEE., vol. 61, No. 7, pp. 862-880, July, 1973
2. James. J. Tietjen and James. A. Amick, J. Electro Soc., vol. 113, pp. 724-728, July, 1966
3. M. G. Craford, Progress in Solid State Chemistry., New York: Pergamon, 1973
4. W. O. Groves, A. H. Herzog, and M. G. Craford, A Phys. Lett., vol. 19, pp. 184-186, Sept. 1971
5. M. G. Craford, R. W. shaw, W. O. Groves, and A. Herzog, J. Appl. Phys., vol. 43, pp. 4075-4083, Oc
6. M. G. Craford, D. L. Keune, W. O. Groves, and A. Herzog, J. Electronic. Materials, vol. 2, pp. 137-15 1973
7. D. A. Grenning and A. H. Herzog, J. Appl. Phys., pp. 2783-2790, May, 1968
8. G. B. Stringfellow and P. E. Greene, J. Appl. Phys 40, pp. 502-507, Feb. 1969
9. V. S. Ban, H. F. Gossenberger and J. J. Tietjen, J. Appl. Phys., vol. 43, No. 5, pp. 2471-2472, May, 1972
10. S. Kishino, M. Ogirima, and K. Kurata, J. Electr Soc., vol. 119, pp. 617-622, May, 1972

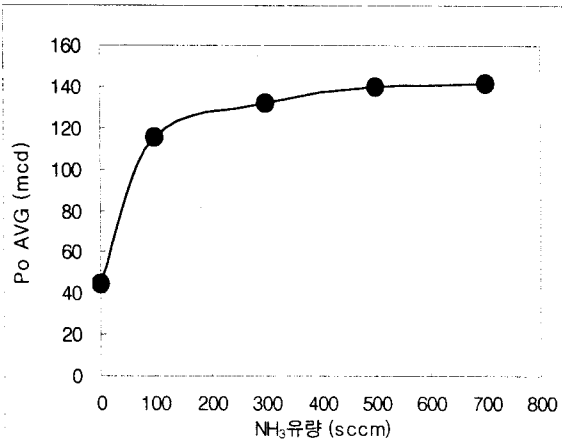


그림 4. $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x/\text{GaP}$ LED 소자의 휘도특성

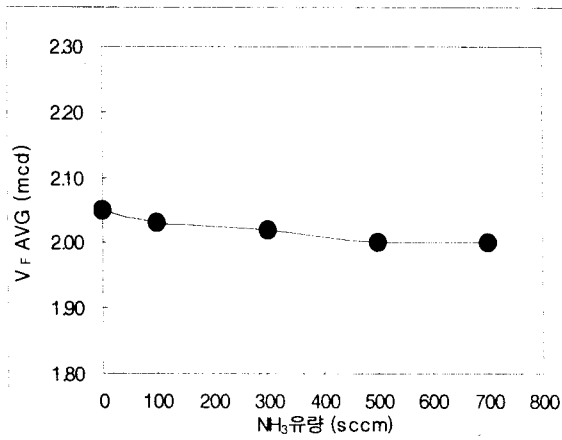


그림 5. $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x/\text{GaP}$ LED 소자의 Vf 특성

4. 결 론

630nm 파장의 오렌지 색깔을 나타내는 LED소자에 적용하기 위해서 VPE법에 의해 성장시킨 $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ 에피막에 대한 NH_3 가스유량에 따른 특성을 평가하였다. 그 결과 NH_3 가스유량을 증가시키면 표면 캐리어 농도는 감소하다가 포화되고, PL 파장의 경우는 NH_3 가스유량이 100(sccm)까지는 급격히 증가하지만 그 이후에는 포화되는 것을 알 수 있다. 다음으로 휘도특성은 NH_3 가스가 100(sccm) 이하일 경우에 급격히 증가하다가 서서히 일정한 값으로 포화되지만 순방향전압 특성은 NH_3 가스유량이 증가하여도 거의 변화가 없는 것을 알 수 있었다. 결국 이러한 특성변화는 NH_3 가스 주입에 의한 $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ 에피막내의 깊은준위 형성과 이 깊은준위 밀도에 의해 크게 영향을 받는 것으로 고려된다.