

## Control of carrier concentrations by addition of $B_2O_3$ in Si-doped vertical gradient freeze (VGF) GaAs single crystal growth

So-ik Bae<sup>†</sup> and Chang-Woon Han

Photizo Incorporation, Cheongwon 363-883, Korea

(Received January 23, 2009)

(Accepted February 5, 2009)

**Abstract** Si-doped GaAs single crystals were grown by vertical gradient freeze using PBN crucibles. The amount of oxide layer  $B_2O_3$  in PBN crucible was changed (0~0.2 wt%) and measured the concentration of carriers. The segregation coefficients of Si in GaAs melt decreased rapidly from initial 0.1 to 0.01 as the amount of  $B_2O_3$  increases. At the same time, concentration of carriers was shown to decrease. It is likely that the reaction between dopant Si and  $B_2O_3$  in GaAs melt results in the reduction of Si dopants (donor) while increase in the amount of boron (acceptor). The thin layer of  $B_2O_3$  glass in PBN crucible was proved to be a better way to reduce defect formation rather than the total amount of  $B_2O_3$ .

**Key words** GaAs, Si-doped, PBN, VGF,  $B_2O_3$ , Carrier concentration, Oxidation, Segregation coefficient

## 수직경사응고(VGF)법에 의한 Si 도핑 GaAs 단결정 성장시 $B_2O_3$ 첨가에 따른 캐리어 농도 변화

배소익<sup>†</sup>, 한창운

(주)포티조, 청원, 363-883

(2009년 1월 23일 접수)

(2009년 2월 5일 심사완료)

**요약** PBN 도가니를 이용하여 Si이 도핑된 GaAs 단결정을 수직경사 응고법으로 성장시켰다. PBN 도가니에 산화막인  $B_2O_3$ 의 양을 0~0.2 wt% 범위에서 변화시키면서, 성장 후 캐리어 농도를 측정하였다.  $B_2O_3$  첨가량이 증가함에 따라, 초기 0.1 정도의 Si 도판트의 편석계수는 0.01 부근까지 급격히 감소하고, 동시에 캐리어 농도도 감소하는 것을 알 수 있었다. 이는 성장도중 도판트인 Si이  $B_2O_3$ 과 반응하며 도너인 Si 양을 감소시키며, 동시에 억셉터인 B 양을 증가시키기 때문으로 보인다. 한편 PBN 도가니 내면에 얇은 유리질의  $B_2O_3$  층 형성이 용이한 고온 산화막 처리가 결함감소에 효과적임을 확인하였다.

### 1. 서론

GaAs 단결정은 III-V족 화합물 반도체(Compound Semiconductor)의 기관으로, 실리콘에 비해 전자이동 속도가 5~8배 빠르며, 초고주파에서도 전력소비와 잡음이 적고, 발광 특성이 우수하다. 이동통신, 광통신, 군수용, 자동차, 및 광학분야를 중심으로 다양한 제품의 기관 소재로 응용되고 있으며, 특히 우수한 발광특성을 이용하여 LED용 기관으로 활발히 응용되고 있다.

GaAs 단결정 결정성장법으로는 LEC(Liquid Encapsulated Czochralski) 법이 있으나, 큰 열 응력으로 인해 전위밀도가 높아, 고휘도 광소자용 기관으로는 사용이 제한되고 있다. 수직경사응고법(이하 VGF; Vertical Gradient Freeze)은 [1] 종래의 수직응고법(VB; Vertical Bridgman)과 달리 도가니와 발열체를 고정시키고, 성장로 각 부위의 온도 구배를 조절하여, 용액을 서서히 냉각하여 성장시키는 응고 방식이다. 이러한 VGF법은 낮은 온도 구배를 실현하여 저결함 GaAs 단결정 성장을 가능하게 해준다[2-5].

VGF 결정 성장용 도가니로 사용되는 PBN(pyrolytic Boron Nitride)은 GaAs와 직접 반응 하지 않으며 고온에서도 매우 안정되기 때문에 결정으로의 불순물 유입이

<sup>†</sup>Corresponding author

Tel: +82-43-216-5611

Fax: +82-43-216-5615

E-mail: sibae@photizo.co.kr

거의 없다[6]. 또한 석영 도가니와 비교하여 계면이 보다 평활한 이점이 있다[7]. 그러나 CVD 법으로 제조되는 적층구조의 PBN은 사용 횟수가 증가함에 따라 표면에 박리현상이 발생되고 이로 인해 각종 결함을 유발시킬 수 있다. 결정 결함 발생을 완화시키고, 단결정 수율을 향상시키기 위해 원재료 장입시  $B_2O_3$ 를 수%~수십% 첨가한다. 첨가되는  $B_2O_3$ 는 결정종자(seed)와 도가니 사이의 빈틈을 채워 결정성장 초기 용액이 고체인 결정종자 쪽으로 흘러내리는 것을 방지하며, 도가니 내부에 얇은 유리질 막을 형성하여 GaAs 용액과 도가니를 비젯음(non wetting) 상태로 만든다.  $B_2O_3$ 는 도가니 벽으로부터의 결함 발생을 완화시켜주는 장점이 있으나, 결정성장 중 GaAs 용액에 보론을 유입시켜 억셉터로 작용하며[8], 격자상수를 증가시켜 박막 성장시 에피층의 격자 불일치 (lattice mismatch) 를 유발시킨다[9]. 따라서 결정결함을 적게 하고 보론 오염을 최소화 하는 공정이 중요하게 되며, 목표로 하는 Si 농도를 얻기위한  $B_2O_3$  제어가 매우 중요하다. N형인 경우 Si을 도핑하고 있으며, 통상 편석 계수는(Segregation coefficient) 0.11~0.15라고 알려져 있으나, 이는 첨가하는  $B_2O_3$  양을 고려하지 않은 것이다.  $B_2O_3$ 를 첨가하게 되면 실리콘이  $B_2O_3$ 에 포획[8]되고 보론이 유입되는 등의 효과가 생겨나게 된다[10, 11]. 고품위의 GaAs 단결정을 성장시키기 위해서는 미량의  $B_2O_3$  첨가하여야 하나, 결정성장시 결함 발생 최소화과 보론 오염 최소화를 위한 적정  $B_2O_3$  첨가와 도판트에 의한 캐리어(carrier) 농도에 대해서는 알려진 바가 없다.

본 연구에서는 VGF 방식으로 단결정 GaAs를 성장시  $B_2O_3$  장입량에 따라 GaAs 웨이퍼의 carrier 농도 값 변화를 측정하였고, 이에 따른 편석 계수를 계산하여  $B_2O_3$ 의 장입량에 따른 캐리어 농도와 Si 도핑 농도 관계를 검토하였다.

## 2. 실험 방법

단결정 GaAs를 성장시키기 위하여 미리 세척하여, 진공 oven에 보관해 두었던 2500 g의 다결정 GaAs와 도판트로 사용되는 Si을 PBN 도가니(Fig. 1)에 장입하였다. GaAs 종자결정은 도가니의 하부에 위치하였다. 석영관 내에 산소나 수분 및 분진의 영향을 최소화하기 위하여  $10^{-6}$  torr의 진공 상태로 봉입하여 석영앰플(Fig. 1)을 제작하였다. 제작된 앰플을 VGF방식 전기로에 넣고 전기로 내부 Heater의 온도를 1200~1260°C 범위에서 10시간 유지하여 seed를 제외한 나머지 부분을 녹인다. 종자결정을 따라서 단결정이 성장되도록 0.1~1°C/시간의 속도로 냉각하였다. 성장이 완료되면 1000°C까지는 10~

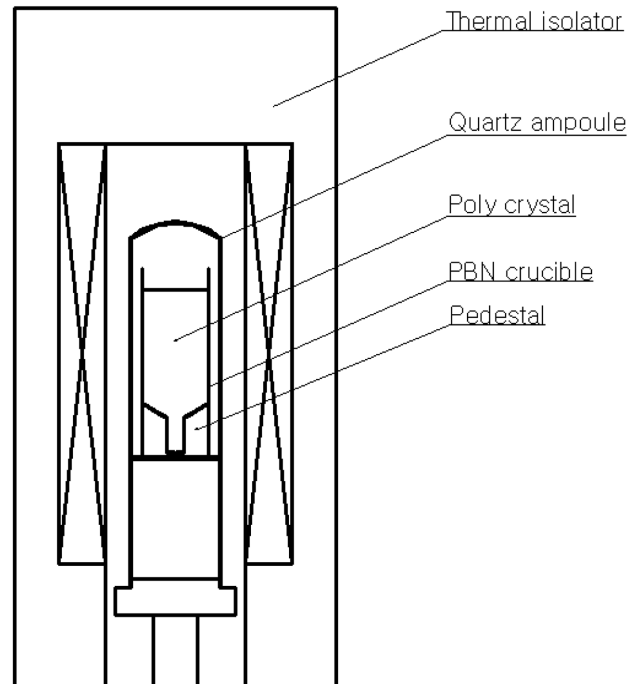


Fig. 1. Sketch of Vertical Gradient Freeze (VGF) furnace used in this experiment.

Table 1  
Sample treatments and conditions of PBN crucibles (total weight of GaAs melt was 2500 g)

Conditions	PBN treatment	Added amount of $B_2O_3$	Total amount of $B_2O_3$
A	Baking	5 g	5 g
B	Oxidation	2 g	2.9 g
C	Oxidation	0 g	0.9 g
D	Baking	0 g	0 g

70°C, 이후 상온까지는 100°C/시간으로 냉각하였다.

GaAs 결정 성장을 위한 앰플 제작 시 첨가하는  $B_2O_3$ 의 양은, A의 경우 5 g, B의 경우 2 g을 첨가하였고, C와 D의 경우는 첨가하지 않았다(Table 1 참조). PBN 도가니는 표면 산화막 형성에 의한  $B_2O_3$  거동을 평가하기 위해서 두가지 방법으로 열처리하였다. 첫번째 방법은 B와 C의 경우에 적용한 것으로 PBN 내부는 고순도의 산소가스를, 외부는 질소가스를 공급하면서, 1100도에서 10시간 동안 산화막 공정을 실시하였다. 두 번째 방법은 PBN 도가니를 고온의 질소가스 분위기에서 수 시간 가열하여 수분을 제거하였다. 동 방법은 A와 D의 경우에 적용하였다. 이후 성장된 ingot에서 실리콘 농도를 측정하고자 하는 부분의 웨이퍼를 400  $\mu$ m 두께로 절단한 후, 10×10 mm 크기로 시료를 채취하였다. 채취된 시료는 Van der Pauw 방법으로 Hall 효과를 측정, 웨이퍼 내의 캐리어 농도를 측정하였다.

### 3. 실험 결과 및 고찰

Fig. 2는 Si 도판트 양을 일정하게 하면서, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 처리 조건을 변화시킨 PBN 도가니로 성장된 GaAs 웨이퍼의 캐리어 농도를 측정된 결과이다. 1100도에서 10시간 동안 산화 처리 과정을 통하여 PBN 도가니 내부 벽에는 얇은 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 산화막이 형성되며, 무게로 환산시 약 1g의 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 된다. 따라서 PBN의 산화 효과까지 고려하면 실제로 A, B, C, D 실험 각각 첨가된 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 양은

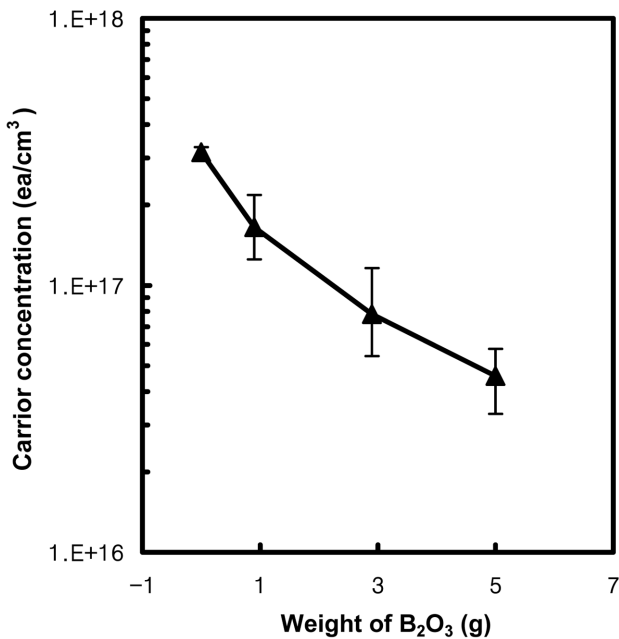


Fig. 2. Variation of carrier concentration as a function of total amount of B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

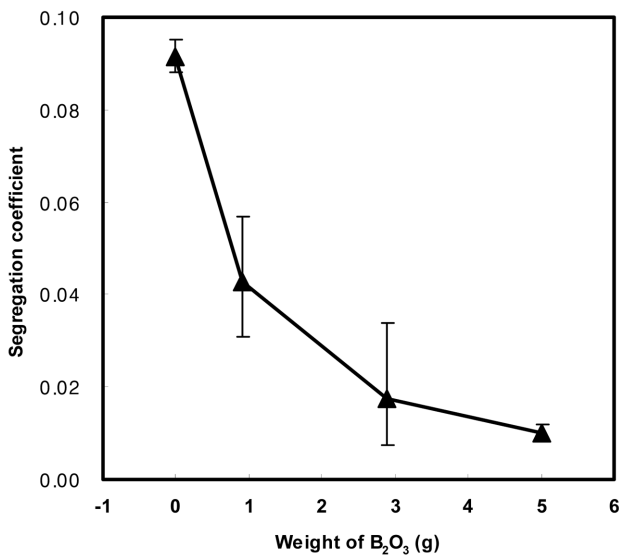


Fig. 3. Change of segregation coefficient k of Si in GaAs crystals by addition of B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

5 g, 3 g, 1 g, 0 g이 된다. 첨가되는 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 양이 증가하면 캐리어 농도가 감소하였다. 이로 미루어 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 양이 증가하면, 도너(donor)로 작용하는 Si의 역할을 상쇄시키는 억셉터(acceptor)의 양이 증가하여 캐리어 농도를 감소시킨 것으로 보이며, 이 과정에서 생성되는 억셉터는 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로부터 유입된 보론(Boron)에 의한 것으로 판단된다.

Fig. 3은 편석계수를 계산한 것이다. 편석계수(k)는

$$C_s = kC_0(1 - g)^{k-1} \quad (1)$$

여기서 C<sub>s</sub>는 응고 결정중의 도판트 농도, C<sub>0</sub>는 초기용액중의 도판트 농도, g는 응고분율이다. 각각의 실험마다 동일한 양의 도판트를 넣고 결정 성장 공정 진행 후 캐리어 농도를 측정하고 편석계수를 계산하였다. 평균 편석계수는 A의 경우 0.0098, B의 경우 0.019, C의 경우 0.043, D의 경우 0.091이었다. 즉, 투입되는 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 없는 D의 경우 (0g) Si 도판트의 편석계수는 최대 0.1 부근이었으며, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량이 증가함에 따라, 0.01 부근까지 급격히 감소하였다. VGF에 의한 GaAs 단결정에서의 Si의 편석계수는 0.1 부근으로 보고되고 있으나 [8,12], 본 실험으로 미루어 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 영향을 고려하지 않은 결과로 추정된다. 단결정 성장도중 (2)식과 같은 반응으로 인해 도판트인 실리콘과(Si) B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 반응하여 GaAs 단결정 내의 실리콘 양을 감소시키며, 동시에 보론(B) 양을 증가시키기 때문으로 보인다.



결국 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가는 캐리어를 생성하는 Si이 GaAs 결정에 효과적으로 도핑되는 것을 방해하며(편석계수는 감소), 캐리어 농도의 감소를 수반 함을 알 수 있다.

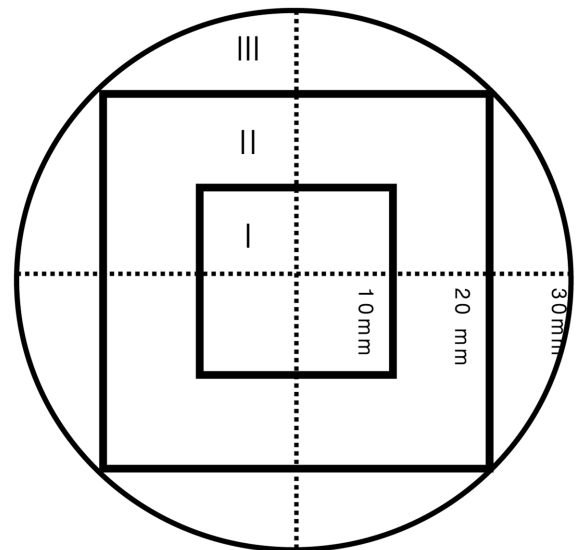


Fig. 4. Three sections (I, II, III) of wafer surface for EPD measurement.

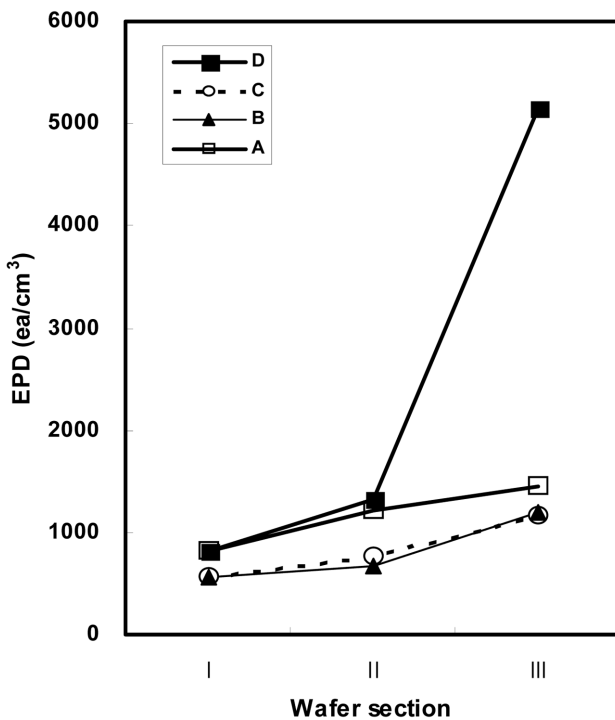


Fig. 5. Dependence of EPD on PBN treatments and sections of wafer surfaces.

Fig. 4는 결함밀도(EPD) 측정 부위를 도시한 것으로, 웨이퍼 중심으로부터 10 mm씩 장방향의 구역을 3개로 나누어 측정하였다. Fig. 5는 각 성장조건에 따른 결함 밀도를 영역별로 도시한 것이다. 웨이퍼 중앙에서 바깥으로 이동함에 따라 결함밀도는 증가하는 경향을 보이고 있다. 바깥쪽에 위치한 PBN 도가니의 열전도도가 용액인 GaAs의 열전도도에 비해 크기 때문에, (PBN: 62.2 W/mK, GaAs melt: 17.8 W/mK) 바깥으로 갈수록 수평 방향의 온도구배가 커지게 된다. 이러한 온도구배의 증가는 열응력을 증가시키며 그 결과 결함밀도가 증가되었다고 판단된다. 한편, 산화막 처리를 한 경우가(B,C) 산화막 처리를 하지 않은 경우(A, D)에 비해 결함밀도가 작았다. 산화막 처리를 한 경우 도가니 내부에 비교적 균일한 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>층이 형성되어 산화막 처리를 하지 않은 실험군에 비해 결함밀도가 낮은 것으로 보인다. B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>층이 전혀 생성되지 않은 D의 경우는 결정성장 중 용액과 도가니의 사이에서 발생하는 응력을 감소시키는 역할을 하는 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>층이 전혀 없어서 결함이 최대가 되었다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 VGF 방식으로 단결정 GaAs를 성장하여, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 장입량에 따른 캐리어 농도와 Si 도핑 농도 관계를 검토하였다. 연구 결과 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가에 따라 캐리어

를 생성하는 Si 도판트는 결정 성장시 도핑이 어려워지며(편석계수 감소), 캐리어 농도 역시 감소되는 것을 알 수 있었다. 이는 성장도중 도판트인 Si과 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 반응하여 GaAs 단결정 내의 n형 도판트인 실리콘(Si) 양을 감소시키며, 동시에 p형 도판트인 보론(B) 양을 증가시키기 때문으로 보인다. 한편 도가니 내면에 얇은 유리질의 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>층을 형성시키는 고온 산화막 처리가 결함감소에 효과적임을 확인하였다.

#### 참 고 문 헌

- [1] W.A. Gault, E.M. Monberg and J.E. Clemans, "A novel application of the vertical gradient freeze method to the growth of high quality III-V crystals", *J. Crystal Growth* 74 (1986) 491.
- [2] A.N. Gulluoglu and C.T. Tsai, "Dislocation generation in GaAs crystals grown by the vertical gradient freeze method", *J. Materials Processing Technology* 102 (2000) 179.
- [3] J. Amon, J. Härtwig, W. Ludwig and G. Müller, "Analysis of types of residual dislocations in the VGF growth of GaAs with extremely low dislocation density (EPD << 1000 cm<sup>-2</sup>)", *J. Crystal Growth* 198/199 (1999) 367.
- [4] E. Buhrig, C. Frank, C. Hannig and B. Hoffmann, "Growth and properties of semi-insulating VGF-GaAs", *Materials Science and Engineering B* 44 (1997) 248.
- [5] J. Amon, P. Berwian and G. Müller, "Computer-assisted growth of low-EPD GaAs with 3" diameter by the vertical gradient-freeze technique", *J. Crystal Growth* 198/199 (1999) 361.
- [6] L. Fischer, U. Lambert, G. Nagel, H. Rüfer and E. Tomzig, "Influence of pyrolytic boron nitride crucibles on GaAs crystal growth process and crystal properties", *J. Crystal Growth* 153 (1995) 90.
- [7] S.-H. Hahn, H.-T. Chung, Y.-K. Kim and J.-K. Yoon, "The effect of the system factors on the shape of the S/L interface in GaAs single crystal grown by VGF method", *J. Korean Association of Crystal Growth* 4[1] (1994) 33.
- [8] A. Flat, "Silicon incorporation anomaly in LEC grown GaAs", *J. Crystal Growth* 109 (1991) 224.
- [9] I.C. Bassignana, D.A. Macquistan, G.C. Hillier, R. Streater, D. Beckett, A. Majeed and C. Miner, "Variation in the lattice parameter and crystal quality of commercially available Si-doped GaAs substrates", *J. Crystal Growth* 178 (1997) 445.
- [10] C. Hannig, G. Schwichtenberg, E. Buhrig and G. Gärtner, "Study of silicon-doped VGF-GaAs by DSL-etching and LVM spectroscopy and the influence of B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coating", *Materials Science and Engineering B* 66 (1999) 97.
- [11] K. Hashio, S. Sawada, M. Tatsumi, K. Fujita and S. Akai, "Low dislocation density Si-doped GaAs single crystal grown by the vapor-pressure-controlled Czochralski method", *J. Crystal Growth* 173 (1997) 33.
- [12] P.D. Greene "Growth of GaAs ingots with high free electron concentrations", *J. Crystal Growth* 50 (1980) 612.