

GaN의 박막증착과 열역학적 해석

박범진, 오태효, 박진호*, 신무환

명지대학교 무기재료공학과

*영남대학교 화학공학부

초록

광전소자 및 새로운 개념의 전력소자 응용을 위하여 Wide Bandgap 반도체에 대한 관심이 급증되고 있다. 특히 직접천이형인 GaN는 청색 발광소자 응용 및 고출력, 고주파용 전력소자 응용에 이상적인 전자물성을 갖고 있다. 따라서 본 연구에서는 GaCl₃와 NH₃를 source gas로 하는 CVPE법을 사용하여 (0001) sapphire 기판위에 GaN 박막을 증착시킨 후 그 특성을 분석하였고, 이를 열역학 모사 결과와 비교하였다. 기판의 증착온도 1040°C에서 source gas의 III/V flow rate를 2로 하여 45분간 성장시킨 경우 그 증착속도는 약 40 μm/hr 정도였으며, 이 때 XRD 분석결과는 (0002) peak에서 FWHM이 0.32 (deg.)를 나타내었다. 박막의 특성을 향상시키기 위하여 증착이전에 기판의 표면에 증착온도에서 NH₃를 이용한 nitridation 처리를 하였으며, 그 처리시간이 3분일 때 XRD의 FWHM 특성이 가장 우수하였다. CVPE 법에 의해 성장된 GaN 박막의 광학적 특성을 PL를 사용하여 조사한 결과 363 nm에서 peak가 검출되었다. 본 연구에서는 양질의 GaN 박막성장을 위한 증착조건 인자중 source gas의 flow rate가 가장 중요한 변수임을 알 수 있었다. 한편 GaN 박막성장에 관한 열역학 모사 결과, GaN 박막의 증착 적정 온도 범위가 750°C 근처로 조사되었다. 실험과 모사결과의 박막 증착 최적온도의 차이는 GaN 증착시의 반응 kinetics가 느리기 때문인 것으로 해석된다.

서론

GaN는 밴드갭이 약 3.4 eV로 직접천이형 밴드를 갖는 III-V족 질화물 중 대표적인 재료로서 높은 광도, 발광출력 및 우수한 외부양자효율을 나타내고 있어서 청색 LED 및 LD 소재로서 이의 개발이 활발히 진행되고 있다. 한편 GaN가 가지고 있는 독특한 물성 때문에 고온 및 고주파용 전력소자로서도 우수한 재료이다. 본 연구에서는 수평로내에서 GaCl₃와 NH₃의 반응을 이용한 새로운 CVPE 성장법에 의하여 GaN 박막을 성장시켰고, 그 증착조건을 제시하였다. CVPE 법에 의해 성장된 GaN 박막은 일반적으로 증착속도가 빠른 반면 표면 거칠기가 크고 박막내의 결함이 많은 것으로 알려져 있으나, 여러 증착변수의 효율적인 응용으로 이러한 문제점을 극복할 수 있다. 본 실험에서는 (0001) sapphire 기판을 사용하여 GaCl₃와 NH₃ gas를 각 source로 하고 기판 증착온도와 source gas의 유도기구를 통해 반응지역으로 적절히 주입시킴과 동시에 증착변수를 효과적으로 조절하여 양질의 GaN 박막을 증착하였다. 성장된 GaN 박막은 XRD, SEM, PL을 이용하여 분석하였다. 한편 증착된 GaN 박막을 열역학적으로 해석함에 있어서 열역학 simulation program을 이용하였다. 혼합물의 평형을 수치 해석적으로 계산하는 방법에는 stoichiometric algorithm과 nonstoichiometric algorithm이 있는데, 이중 nonstoichiometric algorithm은 어떤 특정한 화학 반응식을 가정하지 않고 system의 total Gibbs 에너지를 직접 최소화시키는 방법을 사용하고, stoichiometric algorithm은 화학 평형 상태에서 독립적으로 존재할 수 있는 화학 반응식들을 구

성하여 관계되는 반응평형 상수들을 각 생성 반응의 Gibbs 에너지 변화로부터 구하는 방법을 사용한다. 여기서 stoichiometric algorithm은 선형화된 Gibbs 에너지 함수가 필요하지 않고 반응 평형 조건들을 만족하기 위해 dilute component들이 요구된다는 점에서 nonstoichiometric algorithm에 비해 뛰어나다. 따라서 본 연구에서는 stoichiometric algorithm을 사용하였다.

실험방법

기판은 (0001) sapphire를 사용했으며 그 표면처리는 $H_2SO_4 : H_2PO_4$ (3 : 1) 용액에 $160^\circ C$ 에서 15분정도 처리한 후 DI Water로 10분 동안 세척하여 수평로 내부에 장입하였다. 증착이전에 reactor내부를 N_2 로 4~5회정도 purge시켰다. 수평로 내부압력은 상압을 유지하였고, 유도기구를 통하여 각 source의 이동 및 반응효율을 향상시켰다. Source로서 $GaCl_3$ 와 NH_3 를 사용하였고, $GaCl_3$ 의 증기압은 온도에 따라 지수적으로 변화하므로 이점을 고려한 carrier gas(N_2)의 유량조절로 유량비를 변화시켰다. 각 source의 $GaCl_3 / NH_3$ flow rate는 1~3으로 시행하였다. 또한 Nitridation 처리효과를 관찰하기 위해 증착이전에 성장온도에서 NH_3 gas로 기판의 표면에 Nitridation 처리를 하였다. 한편 열역학 계산은 stoichiometric algorithm을 사용하여 열역학 simulation program을 이용했다. Main program은 (1) 배열의 차원과 변수의 형선언 (2) 부 프로그램의 호출 (3) Data의 입출력을 수행할 수 있는 부분들로 구성되어 있으며 온도, 압력, 조성에 따른 반복계산 loop와 화학 평형 조성의 결정을 위한 반복계산 loop도 포함하고 있다. 초기조건은 압력 1 atm, 온도범위 300~1300 K, $N_2 / [NH_3 + GaCl_3]$ 에서 수행되었다. Simulation을 통해 N-H-Ga-Cl system의 모든 기상종들을 온도에 따른 기상종들의 몰분율의 함수로서 나타내었다. 이 때, 반응기 내부의 압력은 1 atm이며 $N_2 / [NH_3 + GaCl_3] = 5.0$, $NH_3 / [NH_3 + GaCl_3] = 0.4$ 로 본 실험 조건을 근거로 계산되어졌다. 그리고 system내에서 NH_3 의 몰분율이 증가함에 따라 주어진 온도범위에서 생성될 수 있는 화학종들을 phase diagram화 하였다. 이 phase diagram을 통해 주어진 온도 범위에서 $NH_4Cl(S) + GaCl_3(S)$, $GaN(S) + NH_4Cl(S) + GaCl_3(S)$ 의 수율을 계산하였으며 이 계산결과를 통해 결국 $GaN(S)$ 의 증착수율을 얻을 수 있었다.

결과 및 고찰

본 연구의 성장온도 범위는 $970 \sim 1040^\circ C$ 에서 수행했으며, 온도가 증가하면서 증착속도가 증가함을 SEM을 이용해 확인했으며, 최적의 증착온도는 $1040^\circ C$ 였다. 저온에서는 GaN 박막이 성장되기는 하였으나 결정성이 미흡하고 증착된 박막의 평활도가 우수하지 못하며 얇은 층을 이루었다. 그림 .1은 $1040^\circ C$ 에서 III/V 유량비를 2로 하여 45분간 성장시킨 GaN 박막을 실온에서 325 nm 파장의 He-Cd PL를 이용하여 측정된 결과이다. 육방정계 GaN Bandgap energy 3.4 eV와 일치하는 363 nm에서 spectrum상의 강한 peak를 나타내고 있다. 다른 성장법에서 증착된 박막과는 달리 노란색 광대역에서의 넓고 낮은 peak가 나타나지 않고 있다. 그림 .2는 증착시간에 따른 박막의 두께변화를 나타내고 있다. 증착시간에 따라 박막의 두께가 증가함을 알 수 있었고, 증착 시간을 늘린다면 양질의 후막성장도 기대할 수 있다. 그림 .3은 III/V 유량비 변화에 따른 박막의 두께 변화를 나타내고 있다. 최적의 유량비는 2이며, 그 이상의 유량비에서는 박막의 두께가 감소함을 보여주고 있다. 그 이유는, 한 source의 과도한 유입은 과포화 현상을 유발시켜 증착속도의 저해요소가 된다고 사료된다. 그림 .4는 nitridation 처리시간 변화에 따른 박막의 두께변화이다. 약 3분이 최적의 처리시간이었다. 처리시간이 길면 기판 표면에 buffer층이 형성되지만 평활도 감소와 표면 거칠기를 증가시킬 수 있다. 그림

.5는 압력 1 atm, $N_2 / [NH_3 + GaCl_3] = 5.0$, $NH_3 / [NH_3 + GaCl_3] = 0.4$ 에서 기상 중의 물분율을 온도의 함수로서 나타내었다. N_2 gas의 물분율은 온도에 거의 무관하다는 것을 알 수 있다. 약 480 K 부근에서 NH_3 가 분해되고 HCl의 양이 증가함을 알 수 있다. 그림 .6은 $NH_3 / [NH_3 + GaCl_3]$ 의 물분율을 온도의 함수로서 나타낸 phase diagram이다. GaN(S)의 형성 온도범위는 약 300~740 K임을 알 수 있고, 약 740 K 이상에서는 기상으로만 존재한다는 것을 알 수 있다. 이렇듯 열역학 결과와 본 실험결과의 차이는 반응속도(Kinetics), 즉 Arrhenius 방정식(속도 = $A \cdot \exp[-\Delta E^*/KT]$)에 의해 설명될 수 있다. 여기서 ΔE^* 는 활성화 에너지이고 K는 Boltzmann 상수이다. 그림 .7은 온도에 따른 GaN의 증착수율을 나타낸 것인데 약 300~480K 까지 온도가 증가함에 따라 증착 수율이 감소하며 480K 이상에서 온도가 증가함에 따라 증착수율이 증가함을 알 수 있다. 이 원인은 NH_3 가 표면위에서 Ga sites를 침입한다라고 가정한다면 competitive adsorption 즉 site blocking으로 설명 할 수 있다. NH_3 는 표면위에서 흡착되고 분해된다. 따라서 우리는 다음과 같은 가설을 설정한다. i) NH_3 는 표면위에서 강하게 흡착된다. ii) 또한 NH_3 는 Ga sites 위에 흡착된다. 반응은 표면위에서의 Ga과 NH_3 의 반응으로 간주하면 growth rate, $G = \alpha P_{Ga} \cdot P_{NH_3} \cdot N_{s2}$ --(1)로 나타낼수 있다. 여기서 N_{s2} 는 반응 sites의 면적의 밀도이고 P_{Ga} , P_{NH_3} 는 반응물의 분압이다. 흡착된 NH_3 는 주로 표면을 덮고 있고 Ga의 sites를 침입한다라고 가정하면 $G(\text{growth rate}) = \gamma P_{Ga} \cdot P_{NH_3} \cdot (N_0 \cdot N_{NH_3}^{(ad)})$ --(2)로 나타낼 수 있다. 여기서 N_0 는 흡착 sites의 총면적 밀도이고 $N_{NH_3}^{(ad)}$ 는 흡착된 NH_3 의 면적 밀도이다. NH_3 는 주어진 온도범위에서 흡착과 탈착 사이에 정상상태(steady state)에 이르게 되며 흡착 동온선에 의해 다음과 같이 나타낼 수 있다. $N_{NH_3}^{(ad)} = K(T) \cdot P_{NH_3} \cdot (N_0 \cdot N_{NH_3}^{(ad)})$ --(3)이며, 여기서 $K(T)$ 는 흡착과 탈착과정 사이의 균형을 의미하며, $K(T) = K_0 \cdot e(-E_a/KT)$ --(4)으로 나타낼 수 있다. 표면으로부터 종(species)의 탈착은 열적으로 활성화 되었다는 것으로 해석될 수 있고, 식 (2)와 (3)을 정리하면 $G(\text{growth rate}) = \gamma P_{Ga} \cdot P_{NH_3} \cdot [N_0^2 / (1+K(T)N_{NH_3})^2]$ 가 된다. 따라서 온도가 낮으면 열적 탈착율이 낮고 표면위에서 NH_3 의 흡착율은 높게된다. 그림 .8과 그림 .9는 온도에 따른 $NH_4Cl(S)+GaCl_3(S)$, $GaN(S)+NH_4Cl(S)+ GaCl_3(S)$ 의 수율을 계산한 것이며 이에 따라 그림 .6의 GaN 증착수율을 계산할 수 있다. 이와 같이 GaN 박막 증착의 열역학적 해석과는 달리, 본 실험에서는 1040°C의 고온에서 박막이 증착되었다. 이 원인은 GaN 증착시 반응속도가 느리기 때문인 것으로 해석된다.

결론

본 실험에서 GaN 박막 증착온도는 1040°C였으며, 증착온도에서 III/V 유량비는 2가 적정비였으며 그 증착속도는 40 $\mu\text{m/hr}$ 로서 homoepitaxy를 위한 후막증착의 가능성을 보여준다. Nitridation 처리를 함으로서 증착속도는 감소하였지만 결정성의 증가와 균일도를 향상시키는 효과가 있었다. 그리고 열역학 해석결과와 본 실험 결과와의 차이는 반응속도(kinetics)에 의해 설명될 수 있었다.

Acknowledgments

본 논문은 과학재단의 특정기초 연구비 지원(과제번호: 96-0300-14-01-3)에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

References

1. Hultgren. R., Desia, P. D., Hawkins. D. T., Gleiser, K., Kelly, K. K. and Wagman, D. D., "Selected Values of the Thermodynamic Properties of the Elements", Am. Soc. Metal Park, Ohio (1973)
2. JANAF Thermochemical Tables, National Standard Reference Data Series. 37, U. S. Bureau of Standards, Washington, D. C. (1971)
3. Report CODATA Task Group, J. Chem. Thermodynamics, 8. p.603 (1973)
4. Aithou, A., Ph.D. Thesis. Chimie Appliquee. Univ. of Claude Bernard Lyon I (1986)
5. JANAF Thermochemical Tables, J. Phys. Chem. Ref. Data, 3, p.311 (1974)
6. Defoort, F., Ph.D. Thesis, Metallurgie, Institute of National Polytechnique of Grenoble (1986)
7. Thermochemical Data of Pure Substances, Eds. I. Barin, F. Sauert, E. Schultze-Rhonhof, W. S. Sheng, VCH (1993)
8. JANAF Thermochemical Tables, J. Phys. Chem. Ref. Data, Vol. 14 (1985)
9. Albert V. Davydov and Timothy J. Anderson, "An assessment of thermochemical and phase diagram data in Ga-N system
10. Craig R.Barrett, William D. Nix, Alan S. Tetelman "The Principles of Engineering Materials" (1983)
11. O. Briot, J. P. Alexes, B. Gil and R. L. Aulombard, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 395 (1996)
12. D. K. Gaskill, et al., "Some aspect of GaN electron transport properties", Inst. Phys. Conf . Ser. No 141 ; Chap.4, p. 425, (1995)

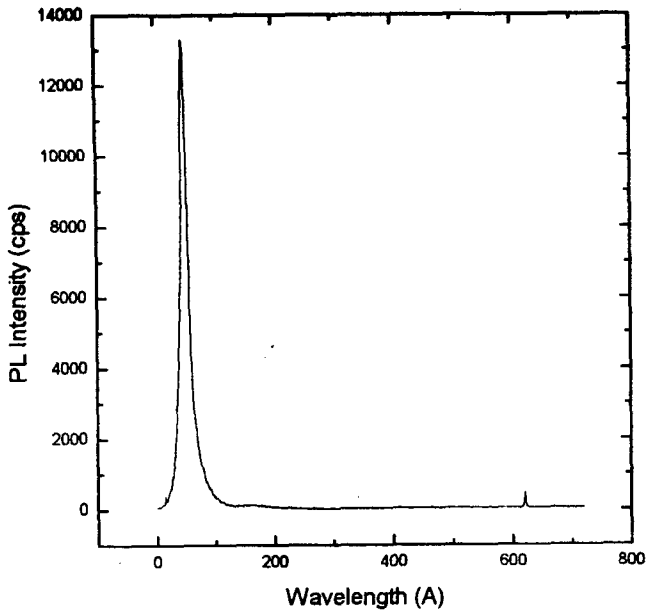


그림 .1 GaN 박막의 He-Cd PL Spectrum

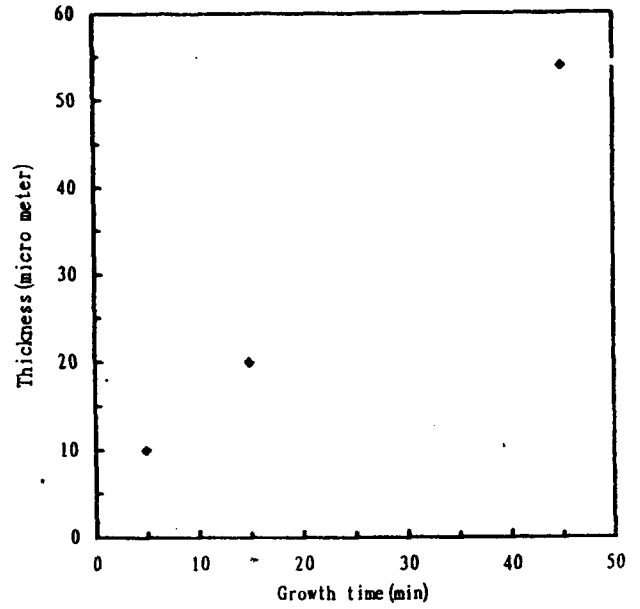


그림 .2 증착시간에 따른 박막두께 변화

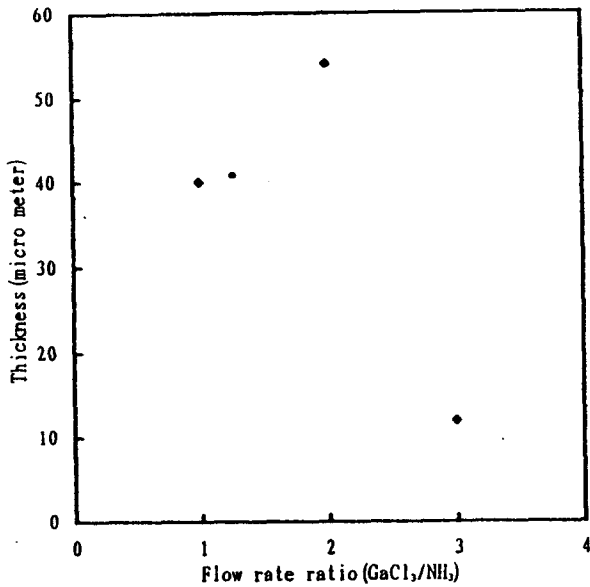


그림 .3 Source gas의 III/V 유량비에 의한 박막두께 변화

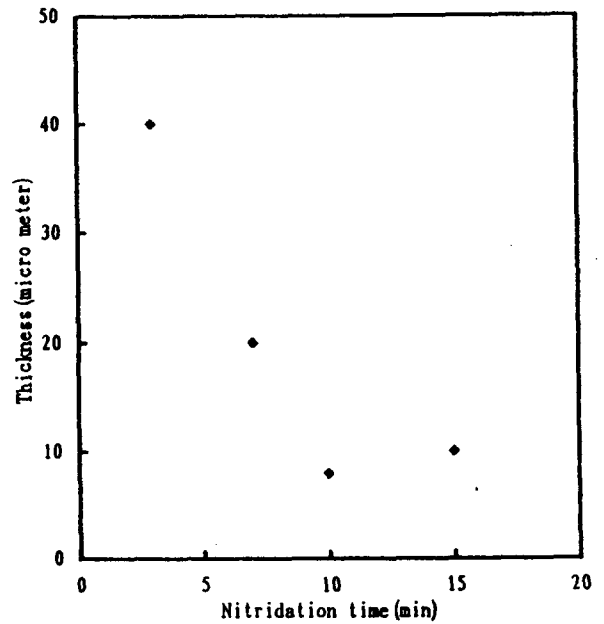


그림 .4 Nitridation 처리시간에 따른 박막두께의 변화

154 GaN의 박막성장과 열역학적 해석

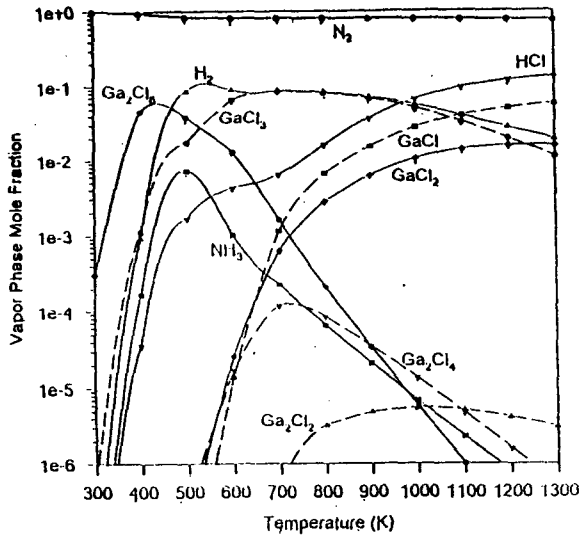


그림 .5 N-H-Ga-Cl system의 온도에 따른 기상 물분율

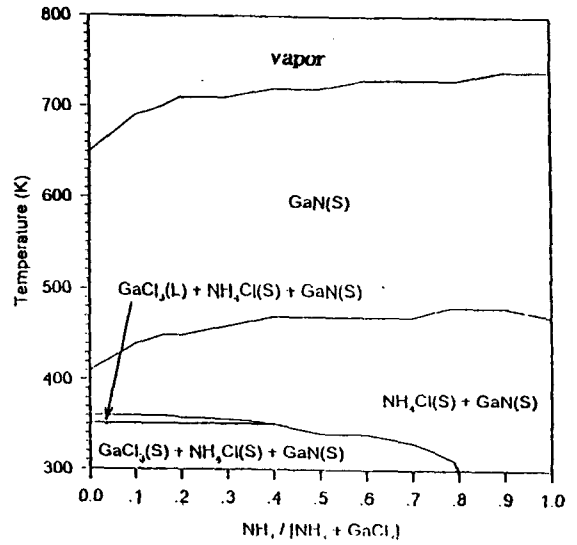


그림 .6 GaN의 온도에 따른 phase diagram

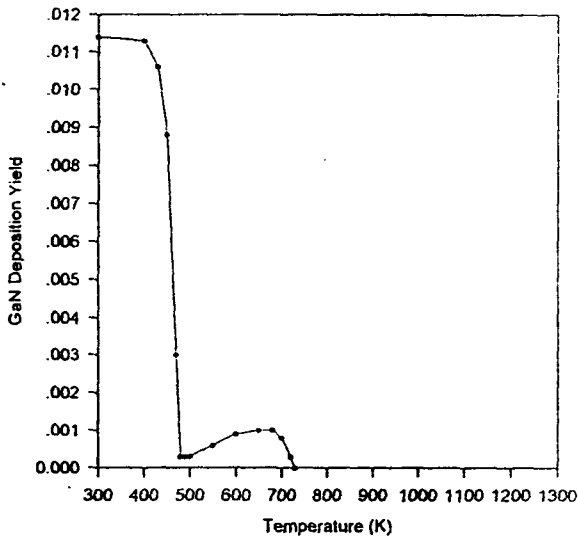


그림 .7 온도에 따른 GaN 증착수율

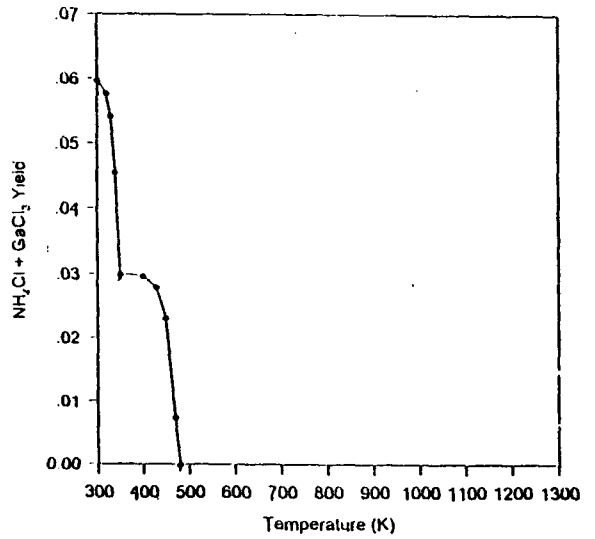


그림 .8 온도에 따른 NH₄Cl(S)+GaCl₃(S)의 수율

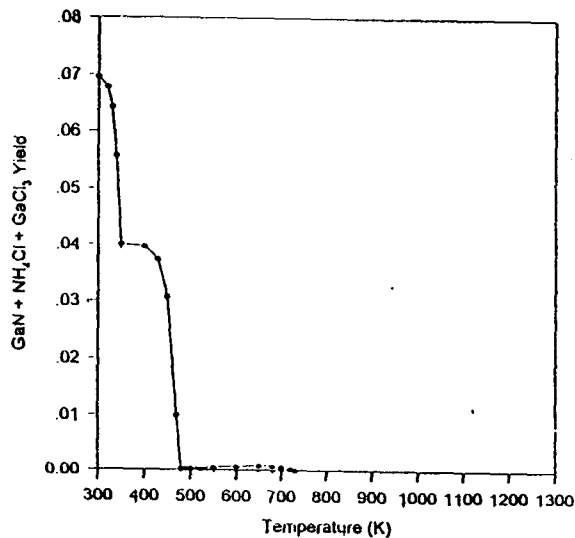


그림 .9 온도에 따른 GaN(S) + NH₄Cl(S) + GaCl₃(S)의 수율