

## HVPE에 의한 불순물이 첨가된 GaN 박막의 제작 (The preparation of the doped GaN thin films by HVPE )

\*정성훈 광운대학교 전자재료공학과  
송복식 광운대학교 전자재료공학과  
문동찬 광운대학교 전자재료공학과  
김선태 대전산업대학교 재료공학과

\*Sung-Hoon Chung Dept. of Electronic Material Eng., Kwangwoon University  
Bok-Sik Song Dept. of Electronic Material Eng., Kwangwoon University  
Dong-Chan Moon Dept. of Electronic Material Eng., Kwangwoon University  
Sun-Tae Kim Dept. of Material Eng., Taejon National University of Technology

### Abstract

The p-GaN films doped with the impurity of Zn were grown on n-GaN films to prevent the defects from the lattice mismatch with sapphire substrates by HVPE. For growth of the high quality n-GaN, the optimized conditions were at first deduced from the results of various HCl gas flow rates and growth temperatures. On the basis of these conditions, p-GaN films were grown and investigated of the characteristics. The FWHM of the double crystal rocking curve of n-GaN was decreased and the hexagonal phases on the surface of GaN films were tend to be vivid with the increment of HCl gas flow rates. Finally the n-type GaN films with FWHM of 648arcsec were obtained at 10cc/min of HCl gas. As the GaN films were grown with the above conditions, Zn was introduced in the form of vapor as a dopant for p-GaN films. But when Zn vaporized at 700°C was doped to the films, the crystallites of Zn were distributed uniformly on the surface of the GaN film due to the over-doped.

### 1. 서 론

GaN는 넓은 직접천이형 에너지 밴드갭( $E_g \approx 3.4\text{eV}$ )을 지닌 반도체 재료로서 청색과 자외 분광영역의 발광 다이오드에 사용되고 있으며<sup>[1]</sup>, 낮은 누설전류 및 암전류, 높은 캐리어 속도, 낮은 유전상수등의 우수한 전기적특성을 지니고 있다. AlN, InN함께 3원 화합물을 구성할 수 있으며 넓은 영역의 밴드갭( $E_g=1.9\text{eV}\sim 6.2\text{eV}$ ) 변화가 가능하므로 광대역, 분광영역의 광소자에 적용이 가능하다.

특히 GaN는 높은 물리적강도와 내열성,

내방사성 및 내화학성을 지니고 있기 때문에 고온과 열악한 환경에서의 작동을 요구하는 전자소자에 적용될 수 있으며 넓은 밴드갭은 소자의 잠음신호를 감소시켜 광검출기에 적용시킬 수 있으며 또한 청색, 녹색, 자외영역에서 높은 발광효율을 기대할 수 있으므로 광기록 매체의 저장밀도를 현저히 증가시킬 수 있는 단파장 레이저 다이오드 재료로서 가장 유망하다. 이와 같은 많은 적용가능성을 지닌 GaN의 제작을 위해서는 분해 방지를 위해서 라디칼 또는 단원자 상태의 질소의 높은 분압을 유지해야 하고 막 성장시에는 고온(700~1400°C)이 필요하다. 이와 같은 조건에 따라 1969

1400℃)이 필요하다. 이와 같은 조건에 따라 1969년에 Maruska와 Tietjen<sup>[2]</sup>에 의해 최초로 GaN 에피택셜층이 성장 되었으며 이후 많은 연구자들이 반응로 내부를 변형하여 양질의 에피택셜 층을 형성한 바 있다.<sup>[3]</sup> 최근에는 금속유기화학 기상증착법(MOCVD)을 이용하여 완충층상에 GaN박막을 성장시켜 결정질을 현저히 향상시킨 바 있으며 특히, 높은 p형 전도성 GaN 에피택셜 박막성장이 이루어짐으로써 동종 p-n 접합을 통한 GaN의 광소자 응용이 가능하게 되었다. 1980년대말까지 p형 불순물의 첨가는 주로 GaN의 높은 저항성을 낮추기 위해 시도되었으나 이후에 Akasaki등에 의해 성장 후 처리과정을 도입함으로써 p형 전도성을 지닌 GaN 에피택셜층이 실현되었으며<sup>[4]</sup> Nakamura등에 의해 MOCVD방법을 이용한 고농도의 캐리어 및 저저항성을 가진 p-GaN 에피택셜층 성장이 실현되었다<sup>[5]</sup>

본 실험에서는 제작비가 저렴하고 성장률이 높으며 양질의 에피택셜층을 재현성있게 성장할 수 있는 HVPE 방법을 이용하여 p-GaN 에피택셜층을 성장하고 성장된 막의 후처리에 따른 특성변화를 조사하여 전도성 향상을 꾀하고 본 방법에 의해 제작된 동종 pn접합의 광소자에 대한 응용 가능성에 대해 알아보려고 한다.

## 2. 실험 방법

p형 불순물이 첨가된 GaN을 성장하기 위한 관으로 HVPE 장치를 제작하기 위해 그림1과 같이 2단전기로 내에 내경 70mm의 석영관을 반응관으로 설치한다. 반응관 내부에는 NH<sub>3</sub>와 GaCl 가스가 수평 흐름을 유지하여 기관상의 넓은 면적에 걸쳐 혼합됨으로써 균일한 GaN가 형성되도록 한다. 이때 주입되는 NH<sub>3</sub>는 성장영역에서 단원자 질소(N)와 수소(H) 및 수소분자(H<sub>2</sub>)로 분해된 후 단원자 질소(N)는 GaCl과 반응하여 사파이어 기관위에

GaN를 형성하게 된다. 성장되는 동안 저온영역으로의 역흐름을 방지하기 위해 고순도의 질소가스(N<sub>2</sub>)를 주입하여 반응가스와 생성물을 주배출구로 밀어내게 된다. 이와 같은 방법으로 표.1과 같이 Ga이 위치하는 온도와 HCl의 유량 및 성장온도를 변수로 하여 불순물이 첨가되지 않은 n-GaN를 최적의 성장조건에서 성장한 후 p형 불순물을 주입함으로써 p-GaN를 상위층으로 성장하여 pn접합을 시도한다. 이때 p형 불순물의 주입구는 NH<sub>3</sub>와 GaCl의 주입구와 평행하게 유지하되 두 반응가스의 흐름에 영향을 주지않도록 충분한 간격을 두고 설치해야한다. p형 불순물은 그림(1)과 같이 고상의 불순물이 담긴 석영그릇을 GaN 막 성장시 평탄하게 온도구배된 위치에 밀어넣어 질소가스의 유량과 전기로내의 불순물위치변화에 의해 양을 조절하여 반응관 내부에 유입시키는 방법으로 GaN에 첨가한다.

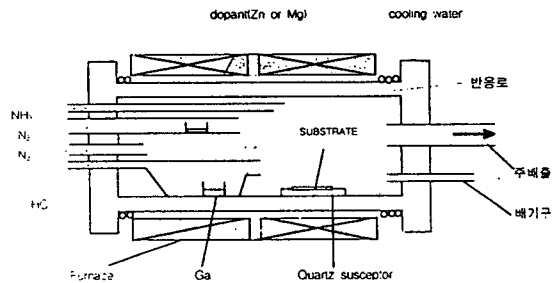


Fig. 1. Schematic drawing of HVPE system

기관으로 사용되는 (0001)방향의 사파이어(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)는 막 성장전에 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> : H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> : H<sub>2</sub>O = 5 : 1 : 1의 수용액내에서 표면을 화학적으로 에칭하고 고순도 질소로 건조시킨 후 반응관 내에 수평이 되게 위치시켜 GaN막이 성장되도록 한다. 성장된 p-GaN 층의 불순물 활성을 위해 600~900℃의 온도로 열처리하고 질소 vacancies의 발생을 방지하

기 위해 시편 표면상에서 고순도의 질소가스를 균 일한 흐름을 갖도록 주입한다.

성장된 막은 이중결정 X선 회절법을 사용하여 n형 및 p형 전도성 GaN 에피택셜층의 결정성 과 기판과의 결정방향 일치성을 조사하고 전자현 미경으로 표면을 분석하여 전기적 특성과 함께 GaN에 대한 최적의 p형 전도성 불순물을 결정한다. p-GaN막의 광 루미네센스로 재결합방출시의 광자파장을 조사하여 불순물 종류에 따른 파장영 역을 결정한다. 성장조건 및 불순물 첨가조건에 따 른 흡수계수를 조사하여 금지대역역내의 특히, 앞 은 준위에서의 불순물 및 결합상태를 조사함으로 써 효율적인 광소자재료로서의 사용가능성을 알아 본다.

### 3. 결과 및 고찰

#### (1) HCl양에 따른 막 표면의 변화

불순물을 첨가하지 않은 GaN 막은 반응되는 HCl 의 양이 증가함에 따라 표면을 형성하는 육각상의 3차 원 성장이 뚜렷하게 나타난다. 사진 1(a)와 같이 50cc의 경우 Ga이 과잉 운반되어 막의 투명성이 약화되었는데 이는 형성된 막이 에피택시 성장되지 않았음을 의미한 다. 또한 HCl양이 감소함에 따라 사진 1(d)와 같이 경면 의 투명한 막이 형성되었다. 그러나 성장된 막의 전면에 걸쳐 갈라지는 현상을 확인할 수 있는데 이는 기판과의 격자 부정합에 기인한 것이다. 투명한 양질의 에피택셜 막은 NH<sub>3</sub> 출구로부터 8~10cm 거리에서 얻어졌는데 이 는 GaN 막이 GaCl와 NH<sub>3</sub>와의 충분한 반응후에 형성되 기 때문으로서 < 8 cm 에 위치한 기판에 형성되는 연 황색의 막은 불완전 반응에 의해 Ga이 과다하게 포함된 막으로 생각된다. 이상의 실험에 의해 불순물이 첨가되 지 않았을 때의 최적 GaN 성장조건에 제작된 막에 Zn 온도 700℃, 캐리어 가스 50cc의 조건에서 첨가를 시도 한 결과, 사진 2와 같이 막의 표면에 Zn 과잉첨가에 따른 석출상이 나타났다.

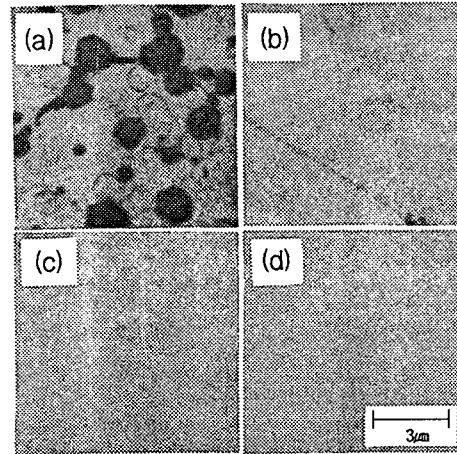


Photo. 1. The mophology variations of undoped GaN films HCl flow rates(cc/min) (a) 60 (b) 30 (c) 15 (d) 10

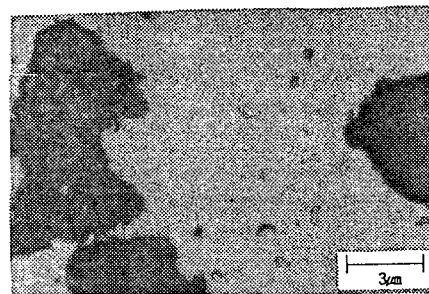


Photo. 2. The surface mophology of Zn doped GaN

#### (2) HCl양에 따른 결정질의 변화

HCl의 양이 증가함에 따라 이중결정 x선 rocking curve의 반치폭이 그림 2와 같이 증가하는 경 향을 나타내었다. 이와 같은 현상은 결정질의 저하를 의 미하는데 즉, Itoh와 Okamoto에 의하면 에피택셜 막 에 모자이크 구조가 나타나거나 격자의 간격이 불균일 하면 x선 rocking curve의 반치폭이 증가한다고 보고하 고 있다.<sup>[6]</sup> 결정질 저하는 금속 현미경에 의해 확인된 표면의 부분적인 3차원적 성장 경향에 의한 표면불량과 도 관계된다.

차원적 성장 경향에 의한 표면불량과도 관계된다.

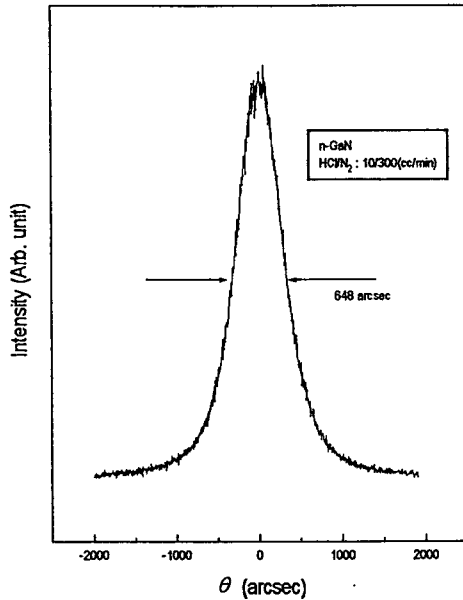


Fig. 2. The DCRC of the high quality n-GaN film

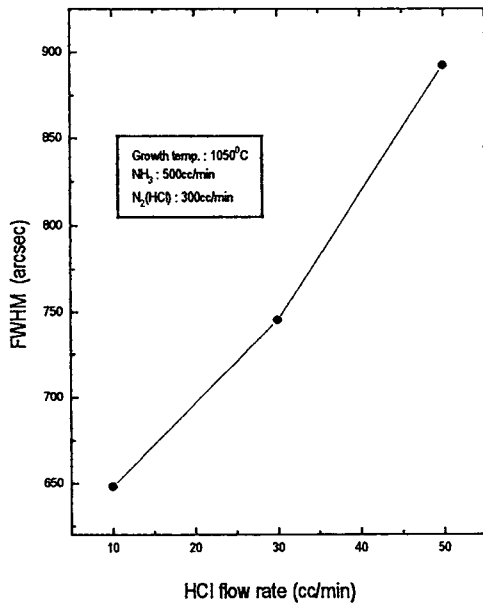


Fig. 3. The dependence of FWHM of DCRC on HCl flow rate

#### 4. 결 론

HVPE방법에 의해 불순물이 첨가되지 않은 GaN 막과 Zn 불순물이 첨가된 GaN 막을 성장하였다. 불순물이 첨가되지 않은 GaN막의 최적성장조건은 성장온도 1050 °C, HCl 10cc/min, NH<sub>3</sub> 500cc 이었다. 이중결정 x선 rocking curve에 의해 HCl이 증가할수록 반치폭이 증가하므로 결정질이 저하됨을 알 수 있었다. 위의 최적조건에서 700°C에 위치한 Zn불순물을 첨가한 결과 Zn과잉에 의해 표면에서 석출상이 나타남을 확인할 수 있었다.

#### 참 고 문 헌

- [1] S. N. MOHAMAD, ARNEL A. SALVADOR, AND HADIS MORKOC, "Emerging Gallium Nitrides Based Devices", PROCEEDING OF THE IEEE, vol.83, No.10, pp.1305-1355 (1995).
- [2] H. P. Maruska and J. J. Tietjen, "The preparation and properties of vapor-deposited single crystalline GaN", Appl. Phys. Lett. vol.15, pp.327 (1969)
- [3] J. I. Pankove, J. E. Berkeyheiser, H. P. Maruska, and J. Wittke, "Luminescence properties of GaN.", Solid state Column. vol.8, pp.1051 (1970)
- [4] H. Amano, M. Kito, K. Hiramatsu, and I. Akasaki., "p-type conduction in Mg-doped GaN treated with low-energy electron beam irradiation (LEEBI)", Jpn. J. Appl. Phys. vol.28, pp.L2112-2114 (1989)
- [5] S. Nakamura, N. Iswa, M. Seno, and T. Mukai, "Highly p-typed Mg-doped GaN films grown on GaN buffer layers," Jpn. J. Appl. Phys. vol. 30. pp.L1708 (1991)
- [6] Isamu AKASAKI, Hiroshi AMANO, Yasuo KOIDE, Kazumasa HIRAMATSU and Nobuhiko SAWAKI, "EFFECT OF AlN BUFFER LAYER ON CRYSTALLOGRAPHIC STRUCTURE AND ON ELECTRICAL AND OPTICAL PROPERTIES OF GaN AND Ga<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>N(0<x≤0.4) FILMS GROWN ON SAPPHIRE SUBSTRATE BY MOVPE", Journal of Crystal Growth, vol.98, pp.209~219 (1989)