

HVPE법으로 AlN/Si 기판 위에 성장한 Substrate-free GaN의 특성

(Properties of Substrate-free GaN Grown on AlN/Si by HVPE)

이영주* 대전산업대학교 재료공학과
김선태 대전산업대학교 재료공학과
정성훈 광운대학교 전자재료공학과
문동찬 광운대학교 전자재료공학과

Y. J. Lee* Dept. of Materials Eng., Taejon National University of Technology
S. T. Kim Dept. of Materials Eng., Taejon National University of Technology
S. H. Chung Dept. of Electronic Materials Eng., Kwangwoon University
D. C. Moon Dept. of Electronic Materials Eng., Kwangwoon University

Abstract

A hydride vapor phase epitaxy (HVPE) method was performed to prepare the thick-film GaN on AlN/Si substrates. We obtained substrate-free GaN. The full-width at half maximum of double crystal X-ray rocking curve from 350 μm thick substrate-free GaN was ~ 1000 arcsec. The photoluminescence spectrum (at 20 K) shows the narrow bound exciton (I_2) line and weak donor-acceptor pair recombination, however, there was not observed deep donor-acceptor pair recombination indicate the substrate-free GaN crystal prepared in this study are of high purity and high crystalline quality.

1. 서론

III-V족 반도체 GaN는 직접 천이형 반도체로서 실온에서 3.39 eV의 에너지 갭을 갖고, 굴절률이 580 nm의 파장에서 $n = 2.0$ 으로 다른 재료에 비해 작기 때문에 녹색 및 청색의 가시영역과 자외 파장의 빛을 방출하는 발광 소자를 제작하기에 적합한 재료이다.[1] 최근 고휘도 InGaN 청색·녹색 발광다이오드(LED)의 상용화와 GaN계 레이저 다이오드(LD)의 실온 펄스 발진의 성공은 이 분야의 연구에 많은 관심을 유도하였다.[2,3]

현재 GaN를 성장하는데 쓰이는 사파이어 기판은 GaN와 매우 큰 격자 부정합과 열팽창 계수 때문에 성장된 GaN내에 많은 결함이 존재하므로 전자 소자로서의 특성이 현저히 저하된다. 또한 사파이어 기판은 etching이 어려울 뿐만 아니라 부도체이기

때문에 현재 실용중인 GaN 디바이스는 많은 제약이 있다.

이 연구에서는 비교적 긴정 성장 속도가 빠른 HVPE(hydride vapor phase epitaxy)법으로 Si 기판 위에 GaN를 성장 하였다. Si 기판은 저가, 고순도, 대규모, 축적된 디바이스 프로세스 등 GaN에 대해서 heteroepitaxy의 기판으로서 많은 장점이 있다. 그러나 Si은 GaN와 높은 격자부정합을 가지고 있으므로 이를 완충 시키고자 RF 스퍼터링에 의해 AlN를 성장 시키므로 서 격자 부정합을 최소화 할 수 있었다. Si 기판 위에 성장한 GaN는 Si 기판을 화학적으로 에칭하여 제거함으로써 substrate-free GaN를 얻을 수 있었다. 이렇게 얻은 substrate-free GaN의 전기적, 광학적, 결정학적 특성을 평가 하였다.

2. 실험 방법

Si은 기판재료로서의 장점에도 불구하고 GaN를 직접 성장시키면 NH_3 와 Si이 반응하여 Si_3N_4 막이 형성되므로, 고 품질의 GaN를 성장하는 것이 곤란하다. 따라서 이 연구에서는 (001) Si 기판 위에 RF 스퍼터링 법으로 얇은 AlN 중간층을 성장시킨 후 HVPE 법으로 후막 GaN를 성장하였다.

Si 기판 위에 AlN를 스퍼터링하기 전에 Al target과 기판 사이에 shutter를 위치시킨 후, Ar 프라즈마로 Al target의 표면을 2.5시간동안 예칭하여 불순물과 산화물 막을 제거하였다. 이 후 질소를 약 10 %정도 혼합하여 1 시간 동안 별도의 Al target 표면을 예칭 하였으며, 이 상태에서 shutter를 열어 Si 기판 위에 AlN를 스퍼터링 하였다. AlN를 스퍼터링하기 위한 RF power는 40 ~ 140 W/1.1 ~ 1.8 kV의 범위에서 변화 시켰고, Ar에 대한 질소의 비율을 0 ~ 100 %범위에서 변화 시켰으며, 스퍼터링 시간은 1 ~ 4시간동안 행하였다.

GaN 결정성장에는 수평형 대기압 HVPE 장치를 사용하였다. 이 실험에 사용된 수평형 대기압 HVPE 장치의 개략도와 온도 구배를 그림 1에 나타내었다.

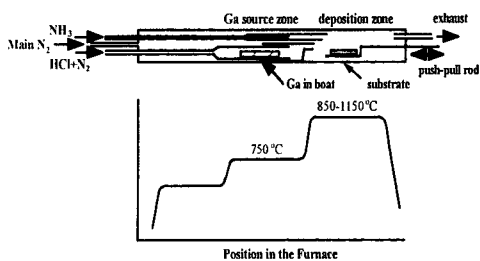


그림 1. HVPE 장치 및 온도 구배 곡선

석영·반응관의 내경은 48 mm 이었으며, 반응관 내 각 반응가스의 도입은 석영관으로 하였다. 1030 °C로 유지된 고온 영역에는 AlN가 스퍼터링된 Si 기판을 석영 판에 얹어 위치시켰다. 반응관 내부를 10^{-3} torr로 진공배기 한 후, 전기로의 온도를 상승하는 동안 AlN가 열적으로 분해되는 것을 방지하고자, 600 °C의 온도에서부터 N_2 와 NH_3 를 흘려주었다. 전기로의 온도가 성장온도에 다르면 금속 Ga을 담은 석영 보트부분의 온도를 850 °C로 유지하였고, HCl을 캐리어가스 N_2 와 함께 금속 Ga 위로 통과시켜 GaCl을 생성하고, C(0001)면의 사파이어 기판이 놓인 결정 성장부에서 NH_3 와 함께 반응하여 GaN가 합성되도록 하였다.

성장된 GaN의 두께와 표면 상태를 금속 광학 현미경으로 조사하였으며, 이중 결정 X선 회절장치를 이용하여 결정의 품질을 평가하였다. 광학적 성

질은 He-Cd 레이저를 이용하여 실온에서 광루미네센스를 측정하여 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 2는 서로 다른 두께의 AlN 중간층 위에 6시간 동안 성장된 후막 GaN의 상태를 나타낸 것이다.



a) 500 Å b) 1000 Å c) 2000 Å

그림 2. 서로 다른 두께의 AlN 중간층 위에 6시간 동안 성장된 GaN의 표면상태.

Si 기판 위에 RF 스퍼터된 AlN의 두께가 500 Å과 1000 Å인 경우에는 그림 2의 a)와 b)에서와 같이 AlN 중간층의 두께가 얇은 관계로 반응가스와 Si 기판사이의 반응에 의하여 표면에 회색 빛의 분말들이 응집되어 분포하였으며, 부분적으로 Ga이 Si과 반응하여 Si 기판 위에 금속성분의 덩어리들이 형성되었다.

따라서, 그림 2-c)에 보인 시료를 HCl + HNO_3 용액으로 화학적으로 예칭하여 Si 기판을 제거한 후, $10 \times 10 \text{ mm}^2$ 의 크기로 절단하여 wafer를 제작하고 기계적으로 경면 처리 하였다. 이와 같이 제작된 GaN 기판을 그림 3에 나타내었다

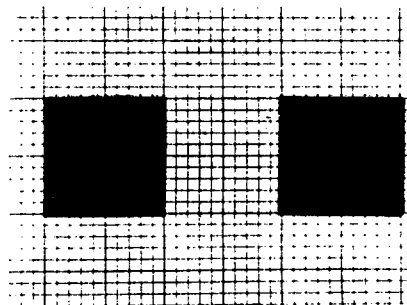


그림 3. 제작된 substrate-free GaN 기판

제작된 기판은 옅은 황색을 띠는 투명한 상태로서 결정성이 어느 정도 양호하였다. 이와

같은 GaN 기판에 대하여 X-선 회절곡선을 그림 4에 나타내었다.

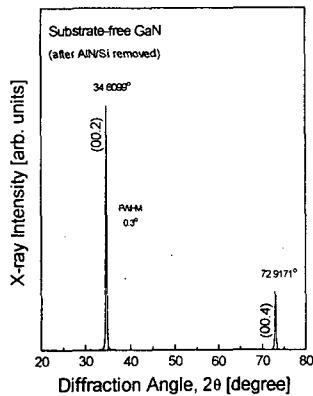
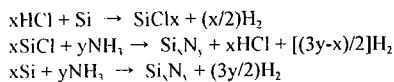


그림 4. 제작된 GaN 기판의 X-선 회절패턴

그림 4에서 알 수 있듯이 GaN의 기저면에 해당하는 c-축으로부터 주된 회절에 의하여 (00.2)면과 (00.4)면에 의한 회절피크가 34.61°와 72.92°에서 나타났다. (00.4)면으로부터의 회절 각과 Bragg의 회절 공식으로부터 구한 c축의 격자 상수는 5.815 Å로서 문헌의 값과 잘 일치한다.[4] 또한 (00.2)회절피크의 반치 폭은 약 0.3°로서 다소 크게 나타났다. 이와 같은 X-선 회절특성으로부터 Si 기판 위에 AlN 중간층을 형성한 후, HVPE법으로 성장한 GaN는 c-축으로 강하게 배열된 결정성을 가지고 있었다. 그러나, AlN 중간층의 두께가 2000 Å인 경우에는 그림 2-c)에서와 같이 같은 시간동안 성장하여도 이와 같은 현상은 발생 하지는 않았으나, Si 기판으로부터 GaN가 부분적으로 균열이 발생하여 격리되었으며, 심한 경우에는 완전히 기판으로부터 이탈되었다. 이와 같은 현상이 발생하는 원인으로는 우선 AlN 중간층의 치밀성이 결여되어 핀홀이나 크랙이 존재하는 부분에서



의 반응과정으로 Si 기판 위에 성장된 GaN의 표면에 분말을 형성시키고, 또한 $2\text{GaCl} + 2\text{Si} \rightarrow 2\text{SiGa} + \text{Cl}_2$ 의 과정으로 금속당어리를 형성하여 Si 기판을 관통하는 거대화된 핀홀을 만드는 것으로 여겨진다.[5]

제작된 GaN 기판에 대하여 20 K의 온도에서 측정된 PL 스펙트럼을 그림 5에 나타내었다. 3.4894 eV에서 반치 폭이 95.6 meV인 강한 강도의

발광이 나타났으며, 결정결함과 관련하여 2.2 eV 부근에서 종종 관찰되는 깊은 준위에 의한 발광은 전혀 검출되지 않았다. 통상적으로 불순물이 첨가되지 않은 GaN의 저온 PL 스펙트럼은 에너지 갭 부근에서 수~수십 meV의 좁은 반치 폭을 갖는 여기자와 관련된 강한 강도의 발광과 얇은 준위의 도너-억셉터 쌍 사이의 재결합과 이의 LO 포논 복제에 의한 3.27 eV 부근의 발광 및 깊은 준위와 관련된 2.2 eV 부근에서의 발광으로 구성 되어진다.

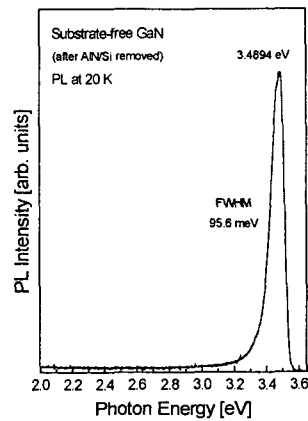


그림 5. 제작된 GaN 기판의 20K의 온도에서 측정된 PL 스펙트럼

일반적으로 GaN의 중성 도너에 속박된 여기자와 관련된 발광은 사파이어 기판 위에 성장된 GaN의 두께가 수 μm로 얇은 경우 3.471 eV 부근에서 나타나고,[6] 기판과 GaN 사이의 물리적 성질의 차이에 의하여 발생하는 응력으로부터 충분히 이완된 경우(>100 μm)와 벌크 GaN 결정의 경우에는 3.468 ~ 3.469 eV 부근에서 관찰되고 있다.[7] 또한 GaN의 자유여기자 A, B, C와 관련된 발광은 중성 도너에 속박된 여기자 관련 발광보다 높은 에너지 쪽에서 약한 신호로 관찰되고 있다.

그러나, 그림 5에 보인 PL 스펙트럼의 주된 발광은 반치 폭이 넓은 사실로부터 자유 여기자 관련으로 생각할 수는 없으며, 중성 도너에 속박된 여기자와 관련되었을 것으로 판단되지만 발광 피크의 위치가 알려져 있는 중성 도너에 속박된 여기자 관련 발광보다 높은 에너지 쪽에서 관찰되었는데, 이 같은 원인에 대해서는 현재 검토 중에 있다.

한편 실온에서 측정된 PL 스펙트럼에서는 에너지 갭 부근에서의 캐리어 재결합에 의하여 3.417 eV에서 반치 폭이 132 meV인 발광이 나타났고, 결정 결함과 관련된 깊은 준위의 발광은 나타나지 않았다. 이와 같은 PL 특성으로부터 Si 기판 위에 AlN 중간층을 형성한 후, HVPE법으로 성장하여 제작한 GaN 기판의 저온 PL 스펙트럼은 에너지 밴드

갭 부근에서의 발광만이 검출된 사실로부터 불순물의 오염이 적고, GaN의 광학적 성질과 관련된 결정성이 비교적 양호한 상태의 것임을 알 수 있다.

제작된 GaN 기판에 대하여 실온에서 van der Pauw 법에 의한 Hall효과를 측정한 결과, 전기 전도형은 n형이었고, 전기 비저항, 이동도 및 캐리어 농도는 각각 0.11 $\Omega\text{-cm}$, 42.34 $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ 및 $1.30 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 이었다.

4. 결론

수평형 대기압 HVPE장치를 사용하여 AlN가 스퍼터링된 Si 기판 위에 GaN를 성장한 후 Si 기판을 제거하는 방법으로 substrate-free GaN를 제작하였다.

GaN의 기저면에 해당하는 c-축으로부터의 주된 회절에 의하여 (00.2)면과 (00.4)면에 의한 회절이 34.61°와 72.92°에서 나타났다.

3.4894 eV에서 반치 폭이 95.6 meV인 강한 강도의 발광이 나타났으며, 결정결합과 관련하여 2.2 eV 부근에서 종종 관찰되는 깊은 준위에 의한 발광은 전혀 검출되지 않았다. 한편, 제작된 GaN 기판의 전기 전도형은 n형 이었고, 전기 비저항, 이동도 및 캐리어 농도는 각각 0.11 $\Omega\text{-cm}$, 42.34 $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ 및 $1.30 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 이었다.

이와 같이 제작된 GaN 기판은 c-축으로 잘 배향된 단일상의 결정구조를 가지며, 불순물의 혼입이 거의 없으며, 전기적으로도 비교적 양호한 특성을 가지므로 MOCVD법에 의한 GaN의 homo-epitaxy를 위한 기판으로 사용 가능하다고 판단 된다.

참고 문헌

1. S. N. Mohammad, A. A. Salvador, and H. orkoc, Proc. IEEE, 83, 1306 (1995)
2. S. Nakamura, T. Mukai, and M. Senoh, Appl. Phys. Lett, 64, 1687 (1994)
3. S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Isawa and T. Yamada, Jpn. J. Appl. Phys, 35, L74 (1996)
4. JCPDS card # 2-1078
5. R. Perkin, M. N.Horton, D. Zhi, R.j. Martyi, Z. Z. Bandic, T. C. McGill and T. F. Kuech, MRS Res. Symp. Proc, 423, 287 (1996)
6. R. Dingle and M. Ilegems, Solid State Commun, 9, 175, (1971)
7. L. Eckey, J. C. Holst, P.Maxium, R. Heitz, J. Appl. Phys, 61, 4589, (1987)