

HVPE법에 의한 GaN의 성장과 특성

김선태 · 문동찬* · 홍창희**

대전산업대학교 재료공학과

*광운대학교 전자재료공학과

**LG전자기술원 소재재료1실

Growth and Properties of GaN by HVPE Method.

S.T. Kim, D.C. Moon and C.H. Hong

Dept. of Material Eng., Taejon National University of Technology, Taejon 300-717

**Dept of Electronic Materials Eng., Kwangwoon University, Seoul 139-701*

***Device and Materials Lab., LG Electronic Research Center, Seoul 137-140*

초 록 HVPE(hydride vapor phase epitaxy)법을 이용하여 C(0001)면의 사파이어 기판위에 GaN 박막을 성장하였다. 1100°C의 온도에서 박막의 성장율은 120 $\mu\text{m/hr}$ 이었고, 사파이어 기판과 GaN사이의 격자상수와 열팽창계수차로 인하여 많은 크랙이 존재하였다. 두께가 20 μm 인 GaN의 (0002)면에 대한 X-선 회절피크의 반치폭은 576초 이었다. 10K의 온도에서 측정된 광루미네선스 스펙트럼에서는 강한 강도의 속박여기자에 의한 피크(I_2)와 약한 강도의 도너-억셉터 쌍 사이의 재결합에 의한 피크가 나타났으며, 깊은 준위로부터의 발광은 검출되지 않았다. GaN박막의 전기전도형은 n형 이었고, 전하이동도와 캐리어농도는 각각 72 $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ 와 $6 \times 10^{18}\text{cm}^{-3}$ 이었다.

Abstract Hydride vapor phase epitaxy(HVPE) method is performed to prepare the GaN thin films on C-plane sapphire substrate. The growth rate of GaN films at 1100°C was 120 $\mu\text{m/hr}$ and it has many microstructural cracks originated from large lattice mismatch and difference in thermal expansion coefficient between sapphire and GaN. The X-ray rocking curve showed that the full-width at half maximum from (0002)-plane of 20 μm -thick GaN was 576 arcsecond. The photoluminescence spectrum measured at 10K shows the narrow bound exciton(I_2) line and weak donor-acceptor pair recombination peak, however deep level emission was not observed. The GaN layer is n-type conducting with electron mobility of 72 $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ and with carrier concentration of $6 \times 10^{18}\text{cm}^{-3}$.

1. 서 론

III-V족 질화물반도체 GaN는 실온에서의 직접전이형 에너지갭이 3.4eV로 크고, 높은 열전도도와 큰 전자포화속도를 갖고 있다. 따라서, 최근 GaN를 중심으로하는 Al_xGa_{1-x}In_yN계 질화물반도체를 적극적으로 이용하여 청색과 자외파장 영역에서 동작하는 발광·수광소자의 제작과 고온동작소자 및 고출력 microwave소자 등에서의 응용이 검토되고 있다¹⁾.

지난 1970년대부터 시작된 GaN의 박막 결정성장에 있어 대두되었던 커다란 문제점은 GaN와 격자정합을 이루는 기판이 없는 관계

로 열팽창계수와 격자부정합도가 각각 ~16%와 ~25% 정도로 비교적 큰 사파이어를 기판재료로 채택할 수 밖에 없었고, 이로 인하여 결정의 품질 개선은 물론 전자소자의 제작도 성공적이지 못하였다¹⁾. 그러나 1980년대 중반에 들어서면서부터 유기금속기상성장(MOVPE)법을 이용한 GaN의 결정성장에 있어 AlN 혹은 GaN를 완충층을 사용함으로써 결정의 품질을 현저하게 개선할 수 있었으며^{2, 3)}, 아울러 낮은 에너지 전자선조사(LE EBI) 및 열처리에 의하여 p형 전도성 박막을 성공적으로 얻을 수 있게 되었다^{4, 5)}. 이와 같은 연구를 토대로 GaIn를 활성층으로 채택한 이

중이종접합구조 및 양자우물구조의 소자제작이 가능해짐으로써 최근 고효율, 고휘도의 청색 발광다이오드가 실용화되기에 이르렀다⁶⁾.

GaN의 박막 결정성장에 있어 아직까지 해결되지 않고 있는 커다란 문제는 기판으로 사용되고 있는 사파이어와 GaN사이의 격자부정합과 열팽창계수차에 의하여 성장된 박막내에 약 $10^8 \sim 10^{10} \text{cm}^{-2}$ 정도의 많은 결함이 존재하는 것이다⁷⁾. 이를 해결하기 위해서는 벌크 형태의 단결정 GaN를 성장시켜 기판을 제작하여 사용하는 것이 가장 유리하지만, GaN은⁸⁾ 융점이 2400°C 이상이고 N의 분해압이 1200°C 에서 약 1000atm 정도로 매우 높아 통상적인 방법으로는 단결정 성상이 곤란하다. 최근 고온, 고압하에서의 GaN 단결정 성장이 시도되고 있었다. 그러나 10kbar 의 고압에서 1500°C 의 온도를 유지하며 20시간동안 성장하더라도 수 mm정도 크기의 판상결정이 얻어지고 있는 실정이다⁹⁾.

이 연구에서 다루고자 하는 HVPE(hydride vapor phase epitaxy)법은 GaCl과 NH_3 를 열분해시켜 양질의 GaN박막을 비교적 쉽게 성장할 수 있는 방법이다. 이방법을 이용하여 상대적으로 두꺼운 GaN결정을 성장함으로써 GaN의 박막결정성장을 위한 기판재료로 사용할 수 있을 뿐만 아니라 지금까지 잘 알려지지 않고 있는 GaN의 기본적인 물성을 보다 정확하게 규명하는 것이 가능하다고 판단된다.

따라서 이 연구에서는 HVPE법으로 C면의 사파이어 기판위에 GaN박막을 성장시켜 결정성장조건에 따른 결정학적, 광학적 및 전기적 특성 등을 평가하였다.

2. 실험 방법

HVPE법으로 GaN를 성장시키기 위한 수평형 대기압 HVPE장치의 개략도와 온도구배를 Fig. 1에 나타내었다. 석영반응관의 내경은 48mm 이고, 각 반응가스의 도입은 석영관을 사용하였다. 반응관내에 금속 Ga와 기판을 위치시킨 후 반응관 내부를 10^{-3}torr 의 진공으로 배기한 후 N_2 가스를 주입하면서 전기로의 온도를 상승시켰다. 금속 Ga를 담은 석영보트부분의 온도를 750°C 로 유지하였고, 사파이어 기판이 놓이는 부분의 온도는 $850 \sim$

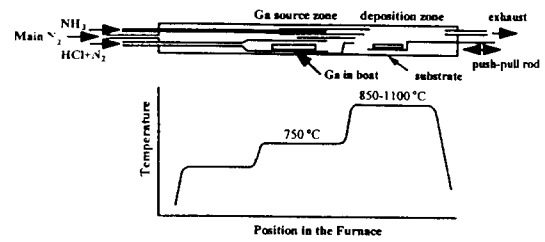


Fig. 1. Schematic diagram of growth system and temperature profile in the furnace.

Table 1. The gas flow rates for HVPE system.

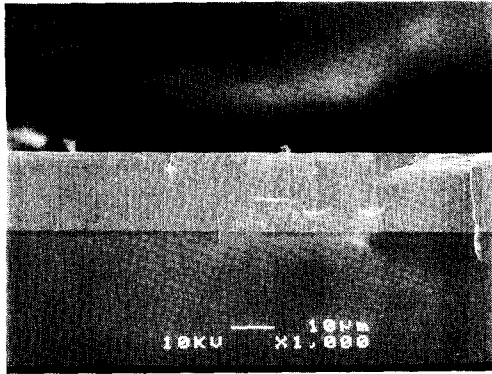
Flow rate (ml/min.)			
NH_3	HCl	diluent N_2	Main N_2
500	20	500	3,000

1150°C 를 유지하였다. 전기로의 온도가 설정 온도에 도달하면 30분정도 유지하여 전기로의 온도를 안정화 시킨 후 HCl을 캐리어가스 N_2 와 함께 금속 Ga위로 통과시켜 GaCl을 생성하고, C(0001)면의 사파이어 기판이 놓인 결정성장부에서 NH_3 와 함께 반응시켜 GaN가 합성되도록 하였다. 결정성장시간이 경과되면 HCl의 공급을 차단 한 후 전기로의 온도가 600°C 까지 냉각 되는 동안 NH_3 를 계속 주입하여 성장된 GaN가 재분해되는 것을 방지하였다. 이 실험에 있어 각 가스의 유량은 유량계를 사용하여 조절하였으며, GaN의 결정성장에 적용된 각 가스의 대표적인 유량은 Table 1과 같다.

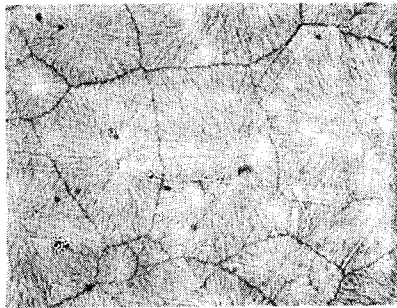
성장된 GaN박막의 두께와 표면상태를 금속광학현미경과 전자주사현미경으로 조사하였고, 이중결정 X-선회절장치를 이용하여 결정의 품질을 평가하였다. 광학적 성질을 평가하기 위하여 발진과장파 출력이 각각 325nm 와 90mW 인 He-Cd레이저를 이용하여 10K 의 온도와 실온에서 광루미네선스를 측정하였으며, 전기적 성질을 평가하기 위하여 $5 \text{mm} \times 5 \text{mm}$ 크기의 시료 네모서리에 In으로 전극을 형성한 후 van der Pauw법에 의한 Hall효과를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

HVPE법을 이용한 GaN의 결정성장에 있어 결정의 질은 성장온도에 의하여 크게 영향을 받았다. 900°C 보다 낮은 온도에서는 3차원성



(a) x1,000



(b) x200

Fig. 2. Cross-section (a) and surface (b) view of HVPE grown GaN on sapphire substrate at 1100°C for 10min.

장이 지배적으로 이루어짐으로써 평탄한 표면을 얻을 수 없었고, 1150°C 이상의 온도에서 성장된 GaN 표면에서의 재분해에 의하여 표면의 평활성이 나빠지는 경향을 나타내었다. 또한 낮은 온도에서 성장된 GaN 박막은 암갈색을 띄었으며, 성장온도가 높아짐에 따라 GaN 표면이 점차 투명하게 되었다.

Fig. 2의 a)와 b)는 각각 1100°C의 온도에서 10분동안 성장된 GaN 박막의 단면사진과 표면사진을 나타낸 것이다. 성장된 박막의 두께는 20µm로서 성장율은 120µm/hr이었다. 사파이어 기판과 성장된 GaN 박막 사이의 계면은 매우 평탄하였고 표면의 평활도도 우수하였다. 그러나 사파이어 기판과 GaN 사이의 커다란 격자부정합과 열팽창계수 차에 의하여 성장된 GaN 박막 내에는 크랙이 존재하였으며, 표면은 mosaic 구조를 갖고 있음을 알 수 있다.

1100°C 온도에서 10분동안 성장된 GaN 박막

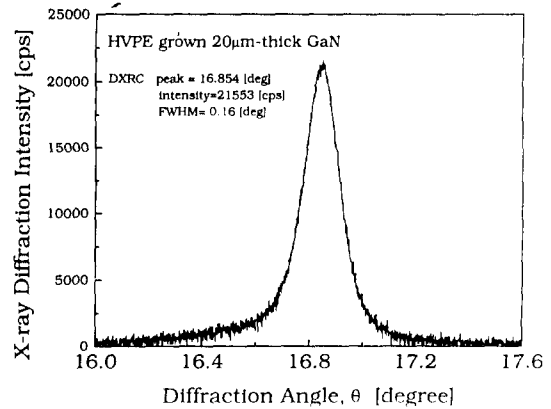


Fig. 3. Double crystal X-ray rocking curve for (0002) diffraction from HVPE grown 20µm-thick GaN.

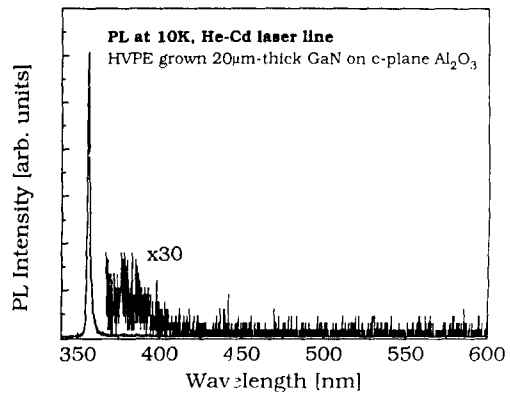


Fig. 4. Photoluminescence spectrum measured at 10K for HVPE grown GaN at 1100°C for 10min.

의 (0002)면 방향에 대하여 측정된 이중결정 X-선 회절도를 Fig. 3에 나타내었다. $2\theta = 34.57^\circ$ 에서 회절피크의 반치폭은 576초 이었다. 이와 같은 결과는 Shintani 등¹⁰⁾이 HVPE법으로 성장한 GaN에 대하여 보고한 720초에 비하여 작은 값이다. 그러나 ZnO 완충층 위에 성장한 경우의 반치폭 177초에 비하여 약 3배 이상 큰 값을 보이고 있다¹¹⁾.

Fig. 4는 1100°C의 온도에서 10분동안 성장된 GaN에 대하여 10K의 온도에서 측정한 광루미네선스 스펙트럼이다. 3.4788eV의 위치에서 중성도너에 속박된 엑시톤 소멸에 의한 강한 강도의 발광피크(I₀ line)가 나타났으며, 약 3.28eV의 위치에서 도너-엑셉터 쌍 재결합에 의한 약한 강도의 피크가 나타났다. 그러나 HVPE법 또는 MOVPE법으로 성장된 GaN에서 질소의 공격자점(vacancy)에 의하여 나타나

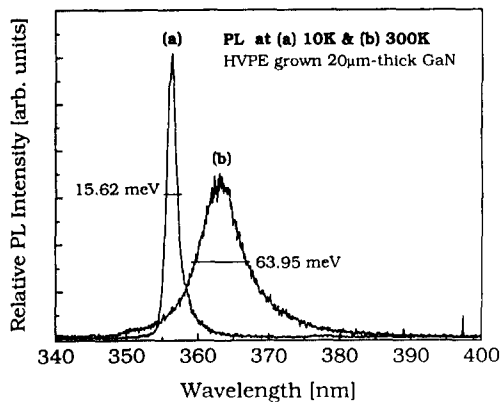


Fig. 5. Near band edge photoluminescence spectra measured at 10K (a) and 300K (b), respectively.

는¹²⁾ 550nm의 파장대에서 관찰되는 깊은준위에 의한 발광은 검출되지 않았다. Fig. 5는 10K의 온도와 300K의 온도에서 측정된 에너지 갭부근에서의 광루미네선스 스펙트럼을 비교하여 나타낸 것이다. 10K의 온도에서 측정된 발광피크의 반치폭은 15.62meV이었고, 실온에서는 3.4154eV의 위치에서 반치폭이 63.95meV인 에너지갭 부근에서의 캐리어 재결합에 의한 피크가 나타났으며, 질소의 공격자점과 관련된 깊은 준위로부터의 피크는 검출되지 않았다. 이와 같은 광루미네선스 특성으로부터 HVPE법으로 성장한 GaN는 원하지 않는 불순물의 혼입이나 질소의 공격자점이 존재하지 않음을 알 수 있다.

한편, 최적의 조건에서 성장한 GaN박막의 전기전도형은 n형이었고, 실온에서의 전자이동도는 $72\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$, 전자농도는 약 $6 \times 10^{18}\text{cm}^{-3}$ 이었다. 이와 같은 결과는 Gillessen등이¹³⁾ HVPE법으로 성장한 GaN에 대하여 얻은 전자농도($10^{19} \sim 10^{20}\text{cm}^{-3}$)에 비하여 작은 값이며, 이동도는 2~3배정도 큰 값이다. 그러나 ZnO완충층을 이용하여 성장한 GaN에 비하여 전자이동도와 전자농도는 매우 커다란 차이를 보이고 있다¹¹⁾. 이와 같은 사실로부터, 전기적 특성을 보다 향상시키기 위해서는 사파이어 기판과 GaN사이의 커다란 격자부정합 열팽창계수 차를 이완시키기 위한 완충층의 역할이 매우 중요함을 알 수 있다.

4. 결 론

이 연구에서는 HVPE법을 이용하여 양질의 GaN박막 결정을 C(0001)면의 사파이어 기판 위에 성장하였고, 그 결정학적, 광학적 및 전기적 특성을 조사하였다.

HVPE법으로 성장된 GaN결정은 사파이어 기판과 GaN사이의 열팽창계수차에 의하여 성장된 박막내에는 많은 크랙이 존재하였고 이로 인하여 X-선 회절피크의 반치폭이 완충층을 사용한 경우에 비하여 넓게 나타났다. 그러나, 10K의 온도에서 측정된 광루미네선스 스펙트럼으로부터 HVPE법으로 성장된 GaN결정은 불순물의 혼입이 없으며, 질소의 공격자점 발생도 다른 결정성장방법에 비하여 상당히 억제되었다. 아울러, 전기적 성질은 초기 연구에 비하여 다소 개선되었으나, 완충층을 사용한 경우에 비해서는 커다란 차이를 보였다.

따라서 HVPE법을 이용한 GaN의 결정성장에 있어 완충층의 역할은 매우 중요하며, 아울러 GaN와 격자정합을 이루는 새로운 기판 재료의 개발도 선행되어야 할 과제이다.

후 기

이 연구는 1995년도 대전산업대학교 기성회 학술연구조성비에 의하여 이루어졌음.

참 고 문 헌

1. H. Morkoc, S. Strite, G.B. Gao, M.E. Lin, B. Sverdlov, and M. Burns, *J. Appl. Phys.*, **76**, 1363(1994).
2. H. Amano, N. Sawaki, I. Akasaki, and Y. Toyoda, *Appl. Phys. Lett.*, **48**, 353 (1986)
3. S. Nakamura, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30**, L1705 (1991)
4. H. Amano, M. Kito, K. Hiramatsu, and I. Akasaki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **28**, L2112 (1989)
5. S. Nakamura, T. Mukai, M. Senoh, and N. Isawa, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31**, L139 (1992)
6. S. Nakamura and N. Iwasa, and S. Nagahama, *Appl. Phys. Lett.*, **67**, 1868 (1995)

7. S. Chadda, M. Pelcynski, K. Malloy, and S. Hersee, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **326**, 353 (1994)
8. C.D. Thurmond and R.A. Logan, *J. Electrochem. Soc.*, **119**, 622 (1972)
9. I. Gezegory, J. Jun, S. Krukowski, M. Bockowski, and S. Porowski, *Physica B*, **185**, 99 (1993)
10. A. Shintani, Y. Takano, S. Minagawa, and M. Maki, *J. Electrochem. Soc.*, **125**, 2076 (1978)
11. T. Detchprohm, K. Hiramatsu, H. Amano, and I. Akasaki, *Appl. Phys. Lett.*, **61**, 2688 (1992).
12. T. Ogino and M. Aoki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **19**, 2395 (1980)
13. K. Gillessen, K.H. Schuller, and B. Struck, *Mat. Res. Bull.*, **12**, 955 (1977)