

CVPE(Chloride Vapor Phase Epitaxy) 법에 의한 GaN 박막성장 연구

오태호 · 박범진 · 김인희 · 신무환
명지대학교 무기재료공학과

GaN Thin Films Grown by CVPE (Chloride Vapor Phase Epitaxy) Method

Tae Hyo Oh, Bum Jin Park, In Hae Kim and Moo Whan Shin

Department of Inorganic Materials Engineering, Myong-Ji University, Yongin, 449-728, Korea

요 약

GaN와 NH₃를 source gas로 사용하여 (0001) sapphire 기판에 CVPE(Chloride Vapor Epitaxy) 방법으로 GaN 박막을 성장시킨후 그 특성을 조사하였다. 성장온도 970°C부터 1040°C 영역에서 source gas의 유량비를 변화하면서 최적증착조건을 구현하였고, GaN 증착이전에 NH₃ 가스로써 질화처리처리를 하였다. 수행된 실험조건범위내에서 최적증착조건은 증착온도 1040°C에서 질화처리 3분으로 III/V source gas의 유량비율이 2일 때였으며, 이때의 XRD 분석에서의 FWHM값은(0002) peak에서 약 0.32 deg를 나타내었다. GaN박막성장속도는 이때 약 40 μm/hr 였다.

Abstract

We investigated the CVPE grown of GaN thin films on (0001) sapphire using the GaCl₃ and NH₃ as source gases. The growth temperatures are ranged 970 to 1040°C with the various flow rate ratio of source gases. The nitridation treatment was performed using the NH₃ gas before the GaN deposition. The optimal growth conditions were determined to be; growth temperature of 1040°C, III/V flow rate ratio of 2, nitridation time of 3 min. The FWHM at the (0002) peak from the XRD analysis was shown to be 0.32 deg. for the sample grown under those conditions. The growth rate was about 40 μm/hr at 1040°C.

1. 서 론

최근에 Si이나 GaAs보다 에너지 갭(Eg)이 큰 Wide Bandgap 반도체에 대한 관심이 고조되고 있다. 이는 급증하는 정보전달수단의 고급화, 다양화에 따르는 새로운 개념의 전력소자 및 광전소자의 개발이 절실히 요구됨에 따라 그 중요성이 확대되고 있기 때문이다. 특히 직접천이형인 GaN는 높은 광도, 발광출력 및 우수한 외부양자효율을 나타내는 Blue LED 및 LD 소재로서 전세계적으로 이의 개발이 활발히 진행되고 있다. 뿐만 아니라 GaN가

갖추고 있는 독특한 전자 물성 때문에 고주파용 전력소자로서도 우수한 재료이다.

GaN은 현재 활발한 연구의 대상이 되고 있지만 Si이나 GaAs보다 소재의 물성에 대하여 알려진 것이 별로 없는 실정이다. 아직 Homoepitaxy를 위한 기판이 확보되지 않은 상태에서 주로 Sapphire가 Heteroepitaxy를 위한 기판으로 사용되는데 이는 고온에서 안정성, Hexagonal symmetry 특성 뿐만 아니라 사용전 세척이 쉬운 잇점 때문이다.

GaN 박막성장법에는 MOCVD(Metal Organic Chemical Vapor Deposition), MBE(Molecular

Beam epitaxy), HVPE(Hydride Vapor Phase Epitaxy), 그리고 ALE(Atomic Layer Epitaxy)를 이용한 양질의 GaN 박막성장이 보고되고 있으나, 본 연구에서는 수평로내에서 GaCl₃와 NH₃반응을 이용한 새로운 CVPE법에 의하여 GaN 박막을 성장시키고, 그 증착조건을 제시하였다. CVPE법에 의해 성장된 GaN 박막은 일반적으로 증착속도가 빠른 반면에 표면 거칠기가 크고 박막내의 defect가 많은 것으로 알려져 있으나, 여러 증착변수의 최적화와 연계기술의 사용으로 기관용 단결정성장가능성이 타진되어 오고 있다.

따라서 본 연구에서는(0001) Sapphire 기판을 사용하여 GaCl₃와 NH₃ gas를 각 source로하고, 기관 증착온도와 source gas의 유도기구를 통한 reaction region으로의 효과적인 유도 등의 증착변수를 적절히 조절하여 양질의 GaN 박막을 증착하였다. 뿐만아니라 III/V flow rate 비율을 조절하기 위해서 GaCl₃의 carrier gas로 N₂을 사용하였으며 그 유량은 GaCl₃의 온도에 따른 Vapor pressure를 고려하여 시행하였다. 성장된 GaN 박막의 증착속도 및 광학적 특성은 SEM, XRD, 그리고 PL을 이용하여 분석하였다.

2.실험 방법

Fig. 1은 본 연구에서 사용한 CVPE장치의 개략

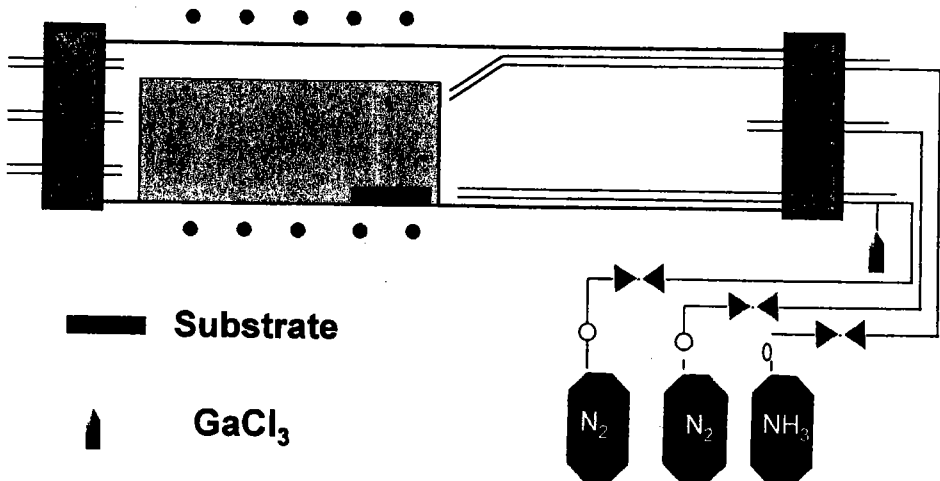


Fig. 1. Schematic of CVPE System.

도이다. 반응관 및 내부 gas 주입관은 고온 기상 반응을 고려하여 Quartz로 제작하였고 전체 반응관의 내경은 100 mm이며 실제 GaCl₃+NH₃ → GaN+HCl+H₂의 반응이 일어나는 반응관의 내경은 70 mm이다. NH₃ 유입관의 끝부분은 반응관 내부로의 효율적인 유입을 위해 반응관쪽으로 기울어져 있으며, Hot Zone 부분과의 온도구배에 의한 back-diffusion을 방지하기 위해서 N₂ gas(carrier 용) 이외의 또 다른 N₂ gas를 주입하였다. One-side polished된(0001) sapphire 기관은 Organic solvent로 2회 세척하였다. 표면처리는 H₂SO₄:H₃PO₄(3:1) 용액에 160°C에서 15분 정도처리하였으며, 그 이후에 다시 DI water로 10분동안 세척하여 수평로 내부에 장입하였다. 증착하기 이전에 reactor 내부를 N₂ gas를 이용하여 4-5회 정도 purge 시켰으며, 기관과 각 source 사이에 일정거리를 유지하여 온도구배에 따른 열분해 및 고효율반응을 유도하였다.

수평로의 내부압력은 상압을 유지하였고, 유도기구를 통하여 각 source의 이동 및 반응효율을 향상 시켰다. 박막을 증착할 때의 기관의 온도는 1040°C였으며, 내부의 안정화를 위해서 600°C에서 30분동안 예열을 하였다. Ga source는 GaCl₃, N source로는 NH₃를 사용하였으며, GaCl₃는 Vapor pressure가 온도에 민감하므로 이점을 고려한 carrier gas(N₂)의 유량조절로 flow rate 비율을 변화시켰다. 각 source의 GaCl₃/NH₃ flow rate 비율은 1:3으로

시행하였다. 또한 Nitridation 처리효과를 관찰하기 위해 증착이전에 성장온도에서 NH_3 gas로 기판의 표면에 질화 처리를 하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. XRD 분석

Fig. 2와 Fig. 3는 1040°C 에서 5분, 15분, 45분 증착을 시행한 후의 XRD 결과 및 반가폭(FWHM)의 변화를 나타낸 것이다. 세가지 경우 모두 GaN의 (0002) peak을 나타내고 있으나, 증착 시간이 증가함에 따라 Intensity가 증가하였고, 그와 비례하여 FWHM은 감소함을 알 수 있다. 증착시간이 45분일 때 FWHM은 $0.32(\text{deg})$ 를 나타냈으며, 이 때의 III/V flow rate 비율은 2이다.

Fig. 4, Fig. 5는 1040°C 에서 III/V flow rate 비율을 1:3으로 변화시켰을 때 XRD결과 및 반가폭의 변화를 나타내었다. (0002)의 방향성을 보여주고 있고, 비율이 2인 경우가 3인 경우보다 Intensity 낮

지만 FWHM 값이 0.32 deg. 로써 가장 낮은 값을 보여 주었는데, 이것은 그 비율이 2일 때 결정성이 가

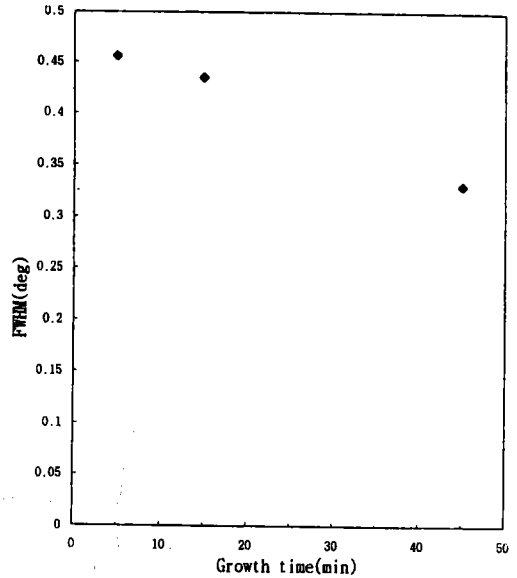
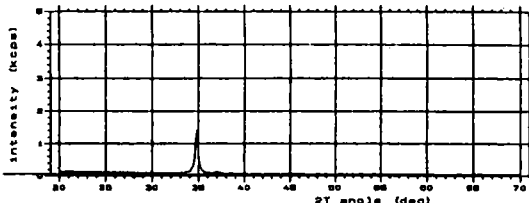
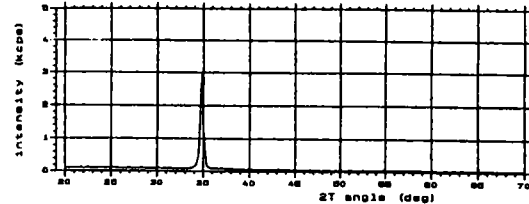


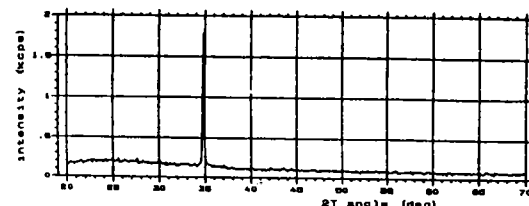
Fig. 3. Effect of the Deposition Time on FWHM of GaN (0002) peak.



(a)

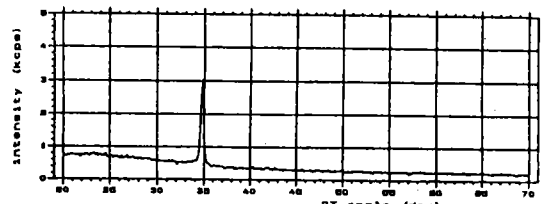


(b)

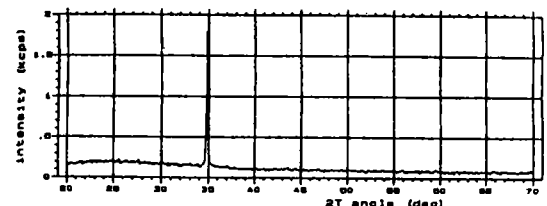


(c)

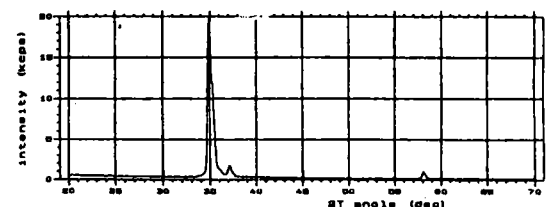
Fig. 2. The X-ray diffraction data: Deposition For (a) 5 min, (b) 15 min, (c) 45 min.



(a)



(b)



(c)

Fig. 4. The X-ray diffraction pattern: Dependence of the III/V flow rate ratio. (a) 1, (b) 2, (c) 3.

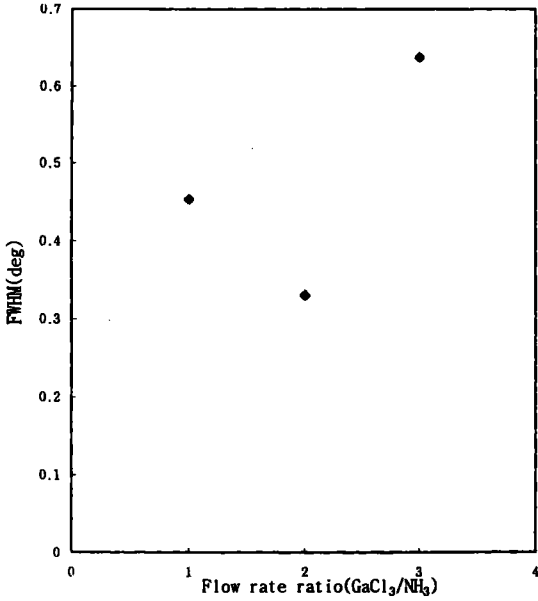


Fig. 5. Effect of the III/V flow rate ratio on FWHM of GaN (0002) peak.

장 우수하다는 것을 나타낸다. 즉, III/V flow rate 적정비율은 2임을 입증하고 있다.

Fig. 6와 Fig. 7은 1040°C에서 III/V flow rate 비율을 2로 하고 Nitridation을 했을 경우, 그 처리 시간에 따른 XRD 결과 및 반가폭의 변화를 나타내었다. 약 3분인 경우에 FWHM은 0.32(deg)로써 가장 낮은 값을 나타내었다. 이것은 과도한 질화처리는 오히려 박막성장의 저해요소가 되며 평활도 감소와 표면거칠기를 증가시킬 수가 있다라는 것을 의미하며, 본 실험에서 적정 처리시간은 약 3 min 이었다.

3-2. SEM 분석

Fig. 8은 1040°C에서 III/V flow rate 비율을 2로 하여 증착시간을 5분, 15분, 45분 시행한 결과이며 sapphire 기판위에 GaN 박막성장의 변화 과정을 표면적으로 나타내고 있다. 성장초기인(a)에서는 Island 형태의 작은 pitch를 이루다가 점차적으로 판상을 이루며, (c)에서 다시 육방형태의 보다 큰 pitch가 형성되고 있다. (a)보다 (c)의 입자크기가 보다 크게 성장되고 있는데 이는 증착시간이 증가함에 따라 성장속도가 비례적으로 증가하고 있으며, 박막이 다결정립으로 성장되고 있음을 보여주고 있다. 이 때에 고온에서의 GaN 박막 재분해에

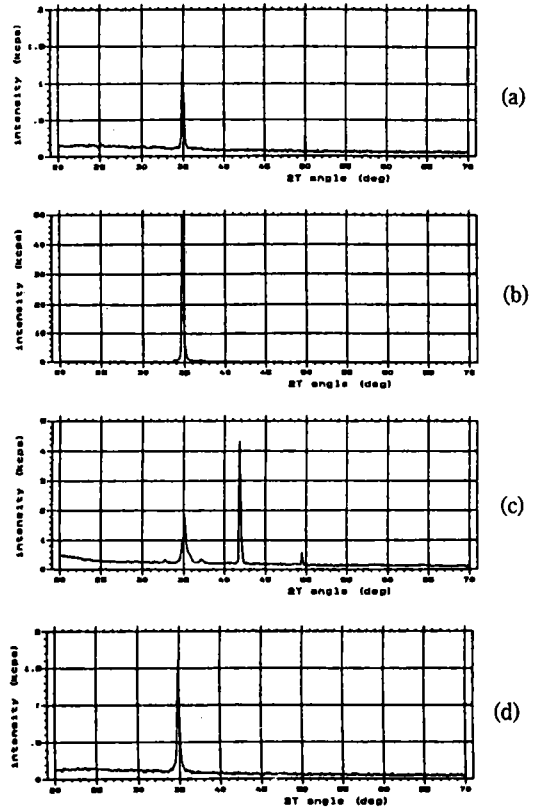


Fig. 6. The X-ray Diffraction pattern: Effect of the Nitridation Time. (a) 3 min, (b) 7 min, (c) 10 min, (d) 15 min.

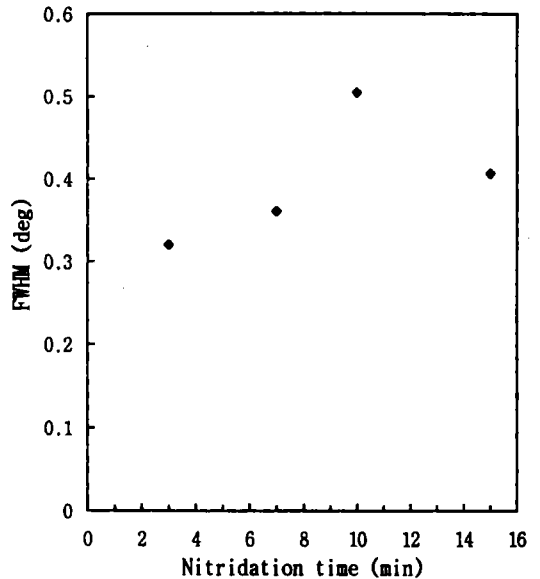
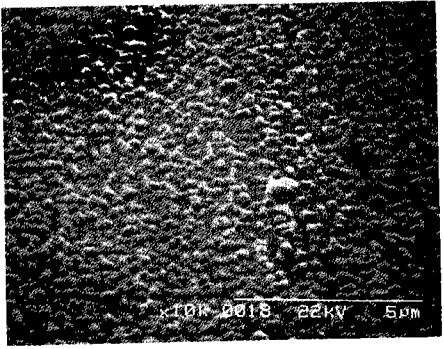
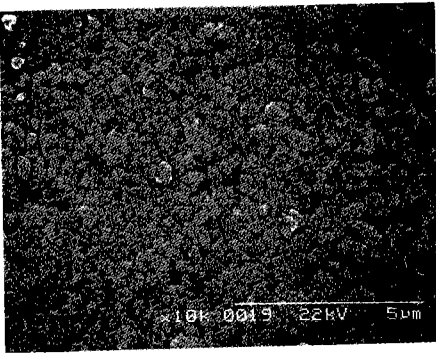


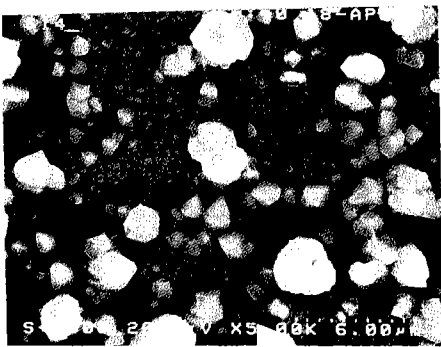
Fig. 7. Effect of the Nitridation Time on FWHM of GaN (0002) peak.



(a)



(b)



(c)

Fig. 8. The SEM image for H-GaN: the Deposition For (a) 5 min, (b) 15 min, (c) 45 min.

의한 결함발생 방지가 중요하다. 재분해는 반응기 내부의 온도안정화와 성장후 냉각시에 일정온도까지 NH₃ 및 N₂ gas를 흘려주어 성장 분위기를 지속시켜 줌으로써 방지할 수 있다. 또한 단결정 성장을 위해서는 우선 다결정립의 크기가 증대되어야 하며 격자 부정합과 결함이 감소되어야 한다. 이를 위해서 기판의 표면 개선과 접합성의 향상을 위한 방법으로 Nitridation 처리를 하여 buffer층을 응용한 박막성장을 시도하였다. Fig. 9는 성장온도 1040°C, 증착시간 45 min에서 Nitridation 처리를 한 후의

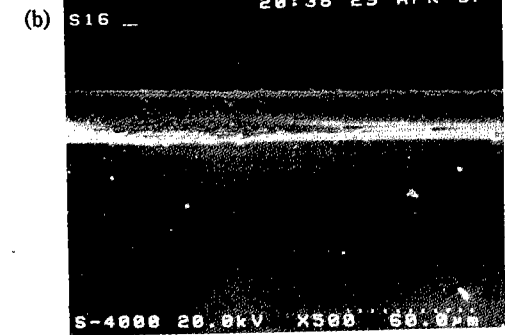
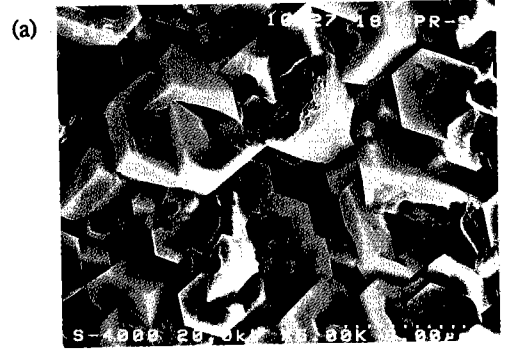


Fig. 9. Nitridation effect: (a) Surface microstructure, (b) Cross Section.

박막의 표면 및 단면미세구조를 나타낸 그림이다. 표면미세구조에서 Hexagonal의 형태가 잘 나타나 있으며 이는 Nitridation 처리를 함으로써 박막의 결정립이 증가하였다 라는 것을 알 수 있다. 또한 단면미세구조에서는 그 성장속도가 감소되었지만 균일도는 매우 향상되었는 것을 볼 수 있다. 이러한 Nitridation 처리 후 그 특성 분석에서 결정립의 증가는 단결정 성장의 기초적인 조건의 구현임과 동시에, 또한 균일도의 향상은 박막제면의 개선을 의미하며 Homoepitaxy를 위한 기판의 응용 및 특성 파악에 매우 유효하다는 것을 알 수 있었다.

Fig. 10은 III/V flow rate 비율을 1-3으로 변화시킬 경우의 그 단면을 나타낸 결과이다. 박막의 결정 구조 뿐만아니라, 증착속도 또한 유량비가 2일 때 약 40 μm 이상으로써 가장 우수하였다. 비율이 1, 3일 때도 GaN 박막이 증착되었지만 증착속도가 낮고, 균일도가 2에 비해 우수하지 못하다. 특히 그 비율이 1일 경우 박막 표면은 옅은 노란색을 나타내었는데 이는 GaCl₃에 비하여 NH₃ gas의 과다현상이라 사료된다.

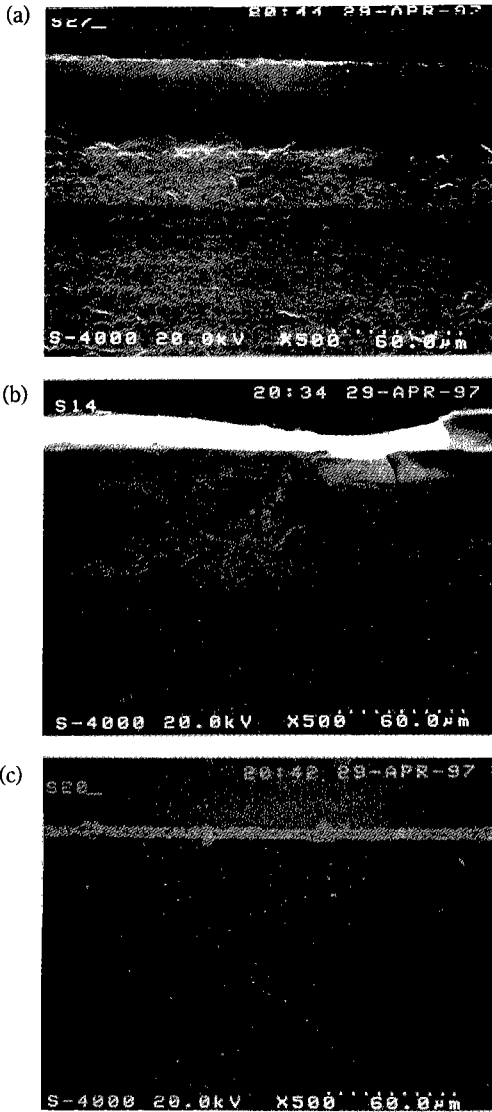


Fig. 10. The SEM image for H-GaN: the Dependence of the III/V flow rate ratio (a) 1, (b) 2, (c) 3.

3-3. PL 분석

Fig. 11은 1040°C에서 III/V flow rate 비율을 2로 하여 Nitridation 처리를 한 PL 측정 결과이다. III/V 유량비를 2로 하여 45분간 성장시킨 GaN 박막을 실온에서 325 nm 파장의 He-Cd PL를 이용하여 측정하였다. 육방정계 GaN Bandgap energy 3.4 eV와 일치하는 363 nm에서 spectrum상의 강한 peak를 나타내고 있다. 다른 성장법에서 증착된 박막과는 달리 노란색 광대역에서의 넓고 낮은 peak

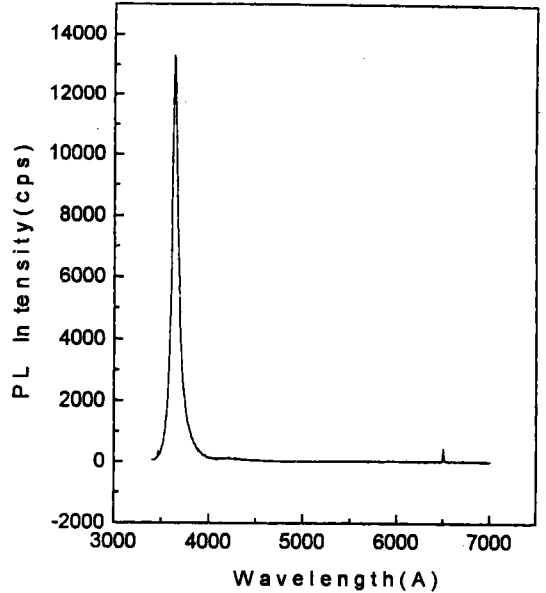


Fig. 11. The PL spectra measured at RT: CVPE H-GaN epilayer grown at 1040°C with III/V ratio of 2.

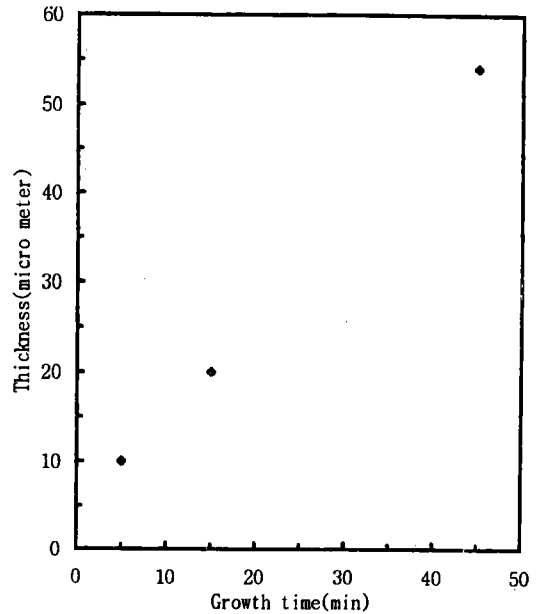


Fig. 12. The Thickness of H-GaN films vs the Deposition time.

가 나타나지 않고 있다.

Fig. 12, Fig. 13, Fig. 14는 증착시간, III/V flow rate 비율, 그리고 Nitridation 처리시간에 따른 박막의 두께변화를 나타낸 그림이다. 각 조건의 경우

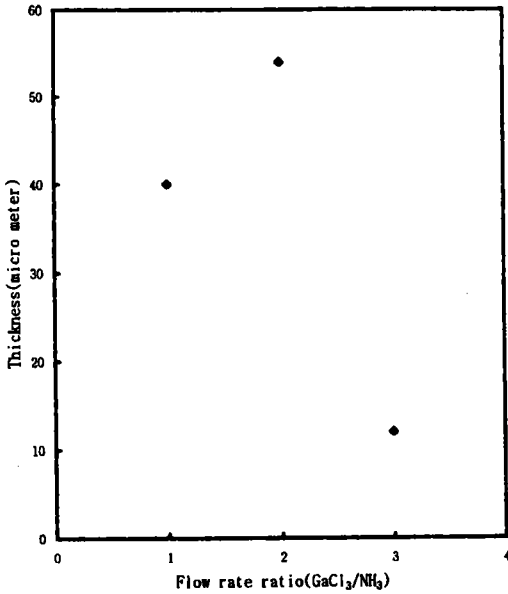


Fig. 13. The Thickness of H-GaN films vs the III/V Flow rate ratio.

에 증착속도를 비교하고, 여러 변수들을 변화시킨 결과, 증착온도는 1040°C, Nitridation 처리시간은 3분, 그리고 III/V flow rate 비율은 2일 때 양질의 GaN의 박막증착속도가 가장 우수하는 것을 알 수 있었다. 특히, Nitridation 처리는 NH₃ gas 층이

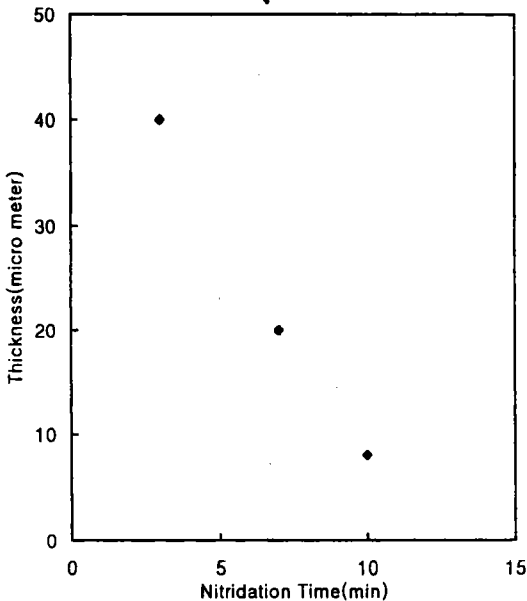


Fig. 14. The Thickness of H-GaN films vs the Nitridation time.

buffer layer를 형성하여 sapphire와 GaN간의 mismatch를 감소시켜 박막의 질을 향상시켰다.

따라서, 본 실험에서 얻은 성장조건을 최적화하여 표면거칠기를 감소시키고, 박막내의 결함을 최소화 한다면 Homoepitaxy를 위한 후막성장이 가능 하리라 사료된다.

4. 결 론

본 연구에서는 GaCl₃와 NH₃를 source로 하여 CVPE법에 의한 GaN 박막증착을 시도하였으며 다음과 같은 결론을 얻을 수 있다.

1. 증착온도가 1040°C에서 GaN 박막증착이 이루어졌으며, 그 이하의 온도에서는 박막증착이 난이함을 알 수 있었다.

2. 증착시간을 5분, 15분, 45분으로 시행하였을 때 GaN 박막의 성장과정을 알 수 있었다. 성장 초기에는 작은 Pitch을 이루었으며 점차로 박막층이 형성됨을 알 수 있었다.

3. 각 source의 III/V flow rate 비율은 2가 적정 비였으며, 이 때 증착속도는 약 40 μm/hr 이상이었다. 이것은 CVPE법이 다른 성장법에 비해 성장속도가 빠른 결과이며, Homoepitaxy를 위한 후막증착의 가능성을 보여준다.

4. Nitridation 처리는 증착속도는 감소시켰지만 결정립의 증가와 균일도를 향상시키는 효과가 있었다. 즉, Nitridation 처리로 인하여 양질의 GaN 박막이 증착될 수 있도록 buffer layer층이 형성되었다.

감사의 글

본 연구는 1996년도 교육부 학술연구 조성비(신소재 분야)의 지원으로 수행되었음

References

- 1) D. K. Gaskill, *et al.*, "Some aspects of GaN electron transport properties", Inst. Phys. Conf. Ser. No 141; Chap. 4, pp. 425, 1995.
- 2) M. S. Shur, A. Khan, B. Gelmont, R. J. Trew and M. W. Shin, "GaN/Al GaN FET for High Temperature Applications", Inst. Phys. Conf.

- Ser. No 141; Chap. 4, pp. 419, 1995.
- 3) Nakamura *et al.*, 1994. Spring MRS Mtg. San-fransisco, 1994.
 - 4) S. Nakamura, T. Mukai and M. Senon, "High-power GaN p-n Junction Blue-light-Emitting Diodes", Jpn. J. Appl. Phys, 30(12A), 1991.
 - 5) Binary. *et al.* "D.C, Microwave and High Temperature Charactristices of GaN FET structure", Inst. Phys. Conf. Ser. No 141; Chap. 4, pp. 459, 1995.
 - 6) M. Asif Khan, *et al.*, "Metal semiconductor FET based on single crystal GaN"., Appl. Phys. Lett. 62(15), 1993.
 - 7) S. Nakamura, T. Mukai and M. Senoh, Appl. Phys. Lett., 64, pp. 1687, 1994.
 - 8) X. Zhang, P. Kung, A. Saxler, D. Walker, T. C. Wang, and M. Razeghi, Appl. Phys. Lett., 67, pp. 1745, 1995.
 - 9) T. Detchprohm, K. Hiramatsu, N. Sawaki, and I. Akasaki, J. Crystal Growth, 137, pp. 170, 1994.
 - 10) N. R. Perkin, M. N. Horton, Z. Z. Bandic, T. C. McGil, and T. F. Kuech, MRS Symp. Proceed, 395, pp. 243, 1996.
 - 11) K. Shenai, R. S. Scott, and B. J. Baliga, "Optimum semiconductors for high-power electronics," IEEE Trans. Electron Devices, Vol. 36, No. 9, pp 1811-1823, 1989.
 - 12) E. O. Johnson, RCA Rev., pp 163, 1991.
 - 13) M. W. Geis, Proc. IEEE, Vol. 79, No. 5, pp. 669, 1991.
 - 14) M. W. Shin, R. J. Trew, G. L. Bilbro, D. L. Dreifus, and A. J. Tessmer, J. Mater. Sci.: Mater. in Electron., vol. 6, pp. 111, 1995.
 - 15) M. A. Khatibzadeh and R. J. Trew, IEEE Trans. Electron Devices, Vol. 40, No. 6, pp. 545, 1976.
 - 16) N. Fujimori, H. Nakahata, and T. Imai, Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 29, pp. 824, 1990.