[논 문] 한국재료학회지
Korean Journal of Materials Research
Vol. 7, No. 6 (1997)

Hydride Vapor Phase Epitaxy를 이용한 Sapphire 기판 상에 GaN 후막의 성장특성에 관한 연구

이정욱 · 유지범 · 변동진* · 금동화**

성균관대학교 재료공학과
**고려대학교 재료공학과
*한국과학기술연구원 금속부

Study on the Growth Characteristics of Thick GaN on Sapphire Substrate Using Hydride Vapor Phase Epitaxy

JeongWook Lee, Ji-Beom Yoo, Dongjin Byun* and Donghwa Kum**

Department of Materials Eng. Sungkyunkwan University, 300 chunchun-dong, Jangan-ku, Suwon, Korea 440-746
*** Department of Materials Eng. Korea University, 5-ga anam-dong, Sungbuk-ku, Seoul, Korea 136-701*
* *Division of Metals, Korea Institute of Science and Technology, P. O. Box 131, Cheongryang, Seoul, Korea 130-650*

(1997년 2월 1일 받음, 1997년 4월 11일 최종수정본 받음)

초 록 HVPE를 이용하여 sapphire기판 위에서 후막 GaN의 성장특성을 조사하였다. 성장온도가 1000℃에서 1100℃로 증가하여도 성장속도는 영향을 받지않고 50~60㎛/hr의 성장속도를 나타내었으나 표면특성과 결정성은 향상되었다. 1100℃에서 성장된 후막 GaN는 DCXRD 측정결과 451arcsec의 반치폭을 나타내었으며, PL측정결과 10K에서 19meV의 반치폭을 나타내었다. Ga 공급원의 온도가 930℃에서 770℃로 감소하여도 성장속도는 영향을 받지 않았으나, 770℃의 온도에서 GaN의 결정성이 향상되었다. HCl의 양이 5sccm에서 20sccm으로 증가함에 따라 성장속도가 15㎛/hr에서 60㎛/hr으로 증가하였으며, 표면특성도 향상되었다.

Abstract We investigated the growth characteristics of thick GaN on the sapphire substrate using Hydride Vapor Phase Epitaxy. As the growth temperature increased from 1000℃ to 1100℃, the growth rate remained almost constant of 50~60㎛/hr but, the surface morphology and crystallinity improved. The GaN grown at 1100℃ showed the FWHM of 451 arcsec in Double crystal X-ray diffraction and the FWHM of 19meV in Photoluminescence at 10K. The change in Ga source temperature from 770℃ to 930℃ did not make any effect on the growth rate, but the surface morphology improved at 770℃. As the flow rate of HCl increased from 5sccm to 20 sccm, the growth rate increased linearly and the surface morphology enhanced.

1. 서 론

GaN는 3.39eV의 직접천이형 밴드갭을 가지는 광대역반도체(wide bandgap semiconductor)로서 70년대 초부터 청색 발광 소자를 비롯한 다양한 광전소자와 보호박막 등의 응용을 목적으로 연구되어왔던 물질로서[1~3], 일본 Nichia chemical사 Nakamura 그룹에 의해 1992년에 청색 LED가, 1995년에 LD의 개발이 보고된 이후 세계적으로 활발하게 연구되고있는 유용한 물질이다[4~6]. GaN는 InN(Eg=1.92eV)나 AlN(Eg=6.2eV)와 같은 Ⅲ-Ⅴ계 질화물 반도체와 연속적인 고용도를 가지므로 $In_xGa_{1-x}N$나 $Ga_xAl_{1-x}N$ 같은 삼원계질화물 전율고용체를 형성하는데, 이들 삼원계질화물의 밴드갭은 조성에 따라 1차함수로 변화하기 때문에, 이들 Ⅲ-Ⅴ 질화물의 적절한 조합에 의하여 적색에서 자외선의 전 가시영역 구간을 포함하는 발광, 수광 소자를 제작할 수 있다.

GaN를 이용한 청색파장의 광소자는 기존에 개발된 GaAs 및 InP계 화합물 반도체를 이용한 녹색과 적색 광소자와 함께 디스플레이의 총천연색 화를 가능케 하여, 이를 이용한 다양한 전자기기의 계기관과 같은 영상단말기 및 그래픽 관련 분야와 같은 응용분야를 가진다. 또한 초고속 광대역 정보통신망의 개발과 광가입망의 확대로 인한 광대역 대용량 정보의 전송 및 처리의 필요성이 더욱 요구되는 정보 통신 분야에서 GaN를 이용한 청색 및 자외선 영역의 단파장 반도체 레이저가 개발될 경우, 광정보 처리 용량을 크게 증대시킬 수가 있으므로 정보통신 분야에 있어도 응용성이 매우 크다. 이들 응용분야 이외에도 GaN는 용융점이 높고 화학적으로 안정하며 물리적으로 높은 경도를 가지므로 고온동작을 요구하는 자동차 및 항공기 엔진제어용 반도체 소자에 활용될 수 있으며, 큰 밴드갭으로 인하여 방사능(radiation)에 대한 저항력이 좋아서, 위성통신용 소자 및 광전소자 보호막으로 크게 활용될 수 있다[3].

이와 같이 많은 응용분야를 가지고 있는 GaN 박막의 성장 및 이를 이용한 소자의 연구개발은 그 중요성이 오래 전

부터 인식되어 진행되어 왔으나, 양질의 GaN 박막을 성장시킬 수 없다는 문제로 인하여 크게 발전하지 못하였다. 양질의 GaN 박막 성장을 위해서는 고품위 GaN 단결정 기판이 필요한데, GaN는 융점이 2400℃ 정도이고, 5족 질소의 분압이 3족보다 훨씬 크기 때문에 GaN 단결정 기판을 성장시키기 위해서는 거의 40,000기압의 질소 압력이 필요하다고 보고된다[7]. 따라서 현재 Si이나 GaAs, InP와 같은 반도체 단결정 성장에서 개발된 기술로는 GaN 단결정 제조가 불가능하므로 GaN 단결정 기판의 확보가 불가능 할 뿐만 아니라 GaN와 비슷한 격자상수와 열팽창계수를 갖는 기판 물질이 존재하지 않아 소자 제작을 위한 양질의 단결정 박막 성장과 이를 이용한 광전소자 개발이 어려웠다.

적합한 기판 물질의 부재로 인한 GaN 에피 성장 및 이를 이용한 소자 제작 기술상의 문제를 해결하기 위해 GaN 기판을 제작하거나 GaN와 유사한 격자상수와 열팽창계수를 갖는 물질의 개발에 관한 연구가 많이 진행되고 있지만, 그 중에서도 빠른 성장속도를 갖는 에피 성장법을 이용하여 이종 기판 위에 후막 GaN를 성장한 후, 이종 기판을 제거하여 단결정 GaN 기판을 제작하려는 방법과 이종 기판의 영향이 작용하지 않을 정도의 후막 GaN(200~300㎛)를 성장하고 그 위에 소자를 성장하려는 방법이 제안, 연구되고 있다[9].

후막 GaN의 성장은 에피 성장속도가 매우 빠르다고 (>100㎛/hr) 알려진 HVPE(Hydride Vapor Phase Epitaxy)법을 이용하여 이루어질 수 있는데, HVPE 성장법은 빠른 에피 성장속도 이외에도 박막 성장시 불순물 농도가 매우 낮은 고순도의 에피층을 성장시킬 수 있으며, 장치 제작이 MOCVD(Metalorganic Chemical Vapor Deposition)이나 MBE(Molecular Beam Epitaxy) 등 보다 상대적으로 간단하다는 장점을 가지고 있다.

본 연구에서는 후막 GaN를 이용한 GaN 기판의 확보 및 동종에피성장(homoepitaxy)용 기판의 제작을 목적으로 HVPE를 사용하여 후막 GaN의 성장특성을 조사하였다. HVPE를 이용한 GaN 성장시 성장온도, Ga 공급원의 온도 및 유량, V/Ⅲ 비와 같은 성장변수가 GaN의 성장 특성에 큰 영향을 미치므로 이들 성장변수의 영향을 조사 분석하였다.

2. 실 험 방 법

후막 GaN의 성장을 위해 본 연구에서 사용한 HVPE 시스템은 자체 제작된 것으로 그림 1에 제작된 HVPE 시스템(a)과 반응기 내부(b)가 개략적으로 나타나있다.

HVPE 시스템은 가스주입부, 반응기 및 반응가스 처리장치의 3부분으로 구성되어 있는데, 가스주입부는 HCl과 Ga 금속의 반응에 의해 Ⅲ족(Ga) 공급원으로 사용되는 GaCl를 기판에 공급할 수 있도록 반응기 안에 위치한 Ga 보트 안으로 HCl을 공급하는 라인과 V족(N) 공급원으로 기판에 NH_3를 직접 주입할 수 있는 NH_3 라인으로 구성되어 있다. 본 실험에서는 N_2에 희석된 10% HCl을 사용하였다. NH_3와 HCl 가스 이외에 N_2를 반응기로 주입하였는데 N_2

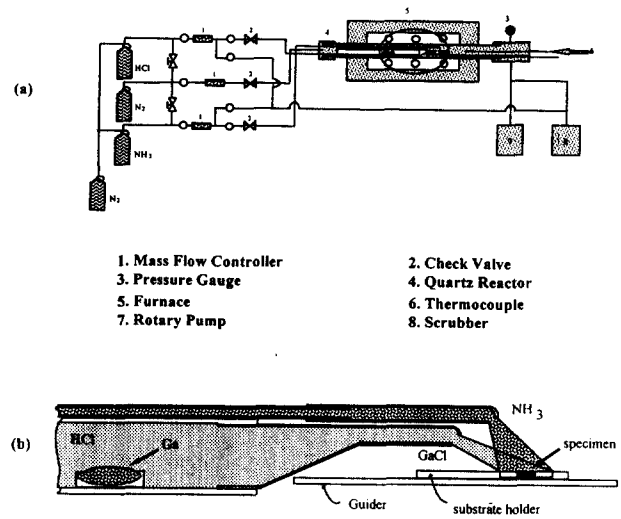

Fig. 1. Schematic diagram of HVPE system : (a) Overall view, (b) reactor

는 GaN 성장시 형성된다고 알려진 NH_4Cl 입자가 반응기에 축적되지 않고 배기구로 쉽게 빠져 나가도록 하는 목적과 주입된 가스가 반응기내에서 원활한 흐름을 형성하여 GaN 에피 성장이 잘 이루어지도록 하는 목적으로 사용하였다. HVPE 시스템의 가열로로는 Lindberg사의 3 zone furnace(model LHTF347C)를 사용하였으며, 에피 성장시 정확한 성장온도를 알기 위하여 thermocouple을 반응기안에 장입하여 온도를 측정하였다. 반응기는 2″지름을 갖고 있는 quartz tube로 구성되며, 반응기 내부는 그림 1(b)에 나타난바와 같이 Ga 보트와 시편을 장착할 수 있는 수평의 susceptor로 구성되어 있는데, 최대 2×2㎝의 시편이 놓일 수 있도록 하였으며, 시편의 장입이 쉽도록 하기 위하여 시편 안내홈을 제작하여 시편 장입구 쪽에 위치시켰으며, 반응가스의 주입부 끝단(outlet)은 adaptor 형태로 만들어서 GaN 성장시 반응기내의 기하학적 구조가 성장에 미치는 특성을 쉽게 비교할 수 있도록 하였다. GaN 성장에 따른 반응생성물이 가스 주입부 끝단에 증착되어 에피 성장을 반복적으로 수행할 경우 성장조건이 변화하게 되므로, 주입부 끝단에 형성되는 반응생성물을 주기적으로 제거할 필요가 있는데, 이와 같은 반응기의 유지보수에 용이하도록 하였다. 반응후 잔류가스의 처리를 위해서 2단계의 처리과정을 갖는 아크릴재질의 wet scrubbing 시스템을 자체 제작하여 사용하였다.

GaN 후막 성장실험을 위하여, (0001) 방향의 사파이어 기판을 TCE, ACE, MeOH로 10분간 유기세척한 후, DI 증류수로 세척하고, H_2SO_4와 H_3PO_4를 3대 1로 혼합한 용액으로 80℃에서 10분간 에칭하고, 10% HF 용액으로 10분간 에칭한 뒤, DI 증류수로 충분히 세척한 뒤 사용하였다. 반응로의 온도를 성장온도로 setting한 후, 일정온도(보통 900℃)에 도달할 때까지 진공펌프로 반응기를 진공상태로 유지하는 일종의 진공 baking을 수행하였다. 성장온도보다 100℃정도 낮은 온도에 도달하면 반응로에 질소를 불어 넣어 상압이 되도록하고 성장온도에 도달할 때까지

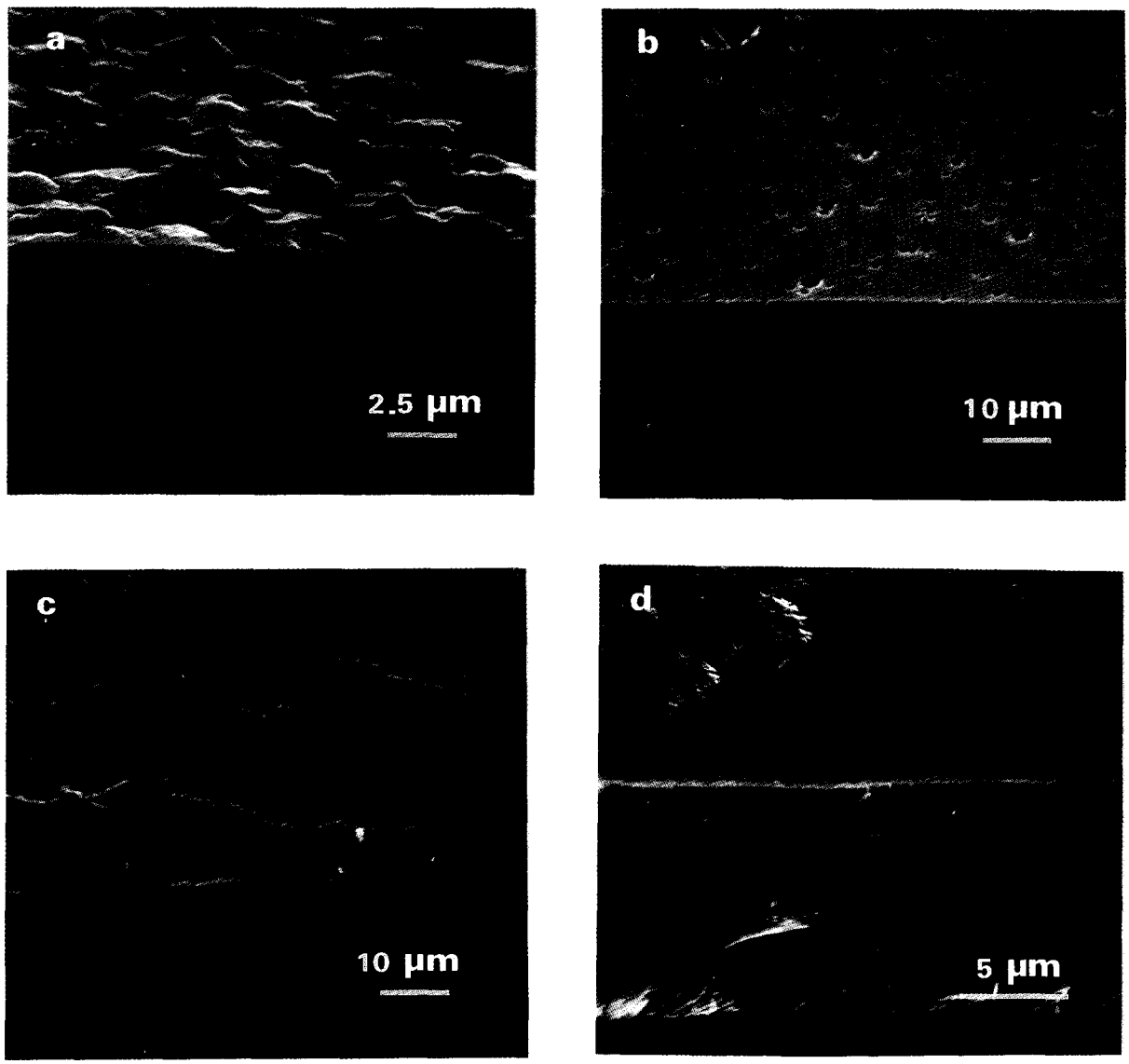

Fig. 2. Effects of growth temperature on surface morphology and growth rate of GaN : (a) 1000℃, (b) 1030℃, (c) 1050℃, (d) 1100℃

질소로 purging을 하였다. 시편이 고온에 노출되는 시간을 최소화하기 위하여, HCl 가스를 bypass mode로 흘려주어 유량이 안정화되도록 하고, 시편을 증착부에 위치시킨 다음, NH_3가스를 일정량까지 천천히 증가시키도록 한다.

성장을 위한 준비가 끝나면 HCl을 반응기 내로 주입시킨다. 성장 후 HCl을 bypass mode로 놓고, NH_3가스를 잠그고 반응로의 전원을 끈 다음 질소 purging을 하고, 일정시간 경과후 시편을 꺼냈다.

XRD(X-ray diffractometer)를 이용하여 GaN의 성장을 확인하였으며, GaN의 결정성은 DCXRD(Double crystal x-ray diffractometer)를 사용하여 분석하였다. 성장된 GaN의 표면 특성은 광학현미경과 주사전자현미경(SEM)을 이용하여 관찰하였으며, 광학적 특성은 He-Cd laser(λ=325nm)를 이용한 PL(photoluminescence)를 사용하였고, 전기적 특성은 Hall measurement를 사용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

성장온도를 1000℃에서 1100℃로 변화시켜가면서 성장온도가 GaN의 성장 특성에 미치는 영향을 조사하였다. 그림 2에 성장온도를 변화시켜감에 따라 성장된 GaN의 표면 및 단면사진을 나타내었다. 이때 사용한 주입가스의 양은 HCl(10%) : 200sccm, NH_3 : 1000sccm, N_2 : 2.5slm였으며, Ga 보트의 온도는 1100℃의 성장온도에서는 930℃였고 그외의 성장온도에서는 730±10℃였다. 그림 2에서 볼 수 있듯이 20분의 성장시간 동안 약 16~20㎛정도의 후막 GaN가 성장되었으며, 성장속도는 주어진 성장조건 하에서는 성장온도에 영향을 받지 않음을 알 수 있었다. 이러한 결과로부터 조사된 성장온도 영역에서는 HVPE를 이용한 GaN의 성장반응이 반응기에 유입된 HCl 가스중 미반응 잔류가스와 GaN 형성반응으로 생성된 HCl에 의한 GaN의

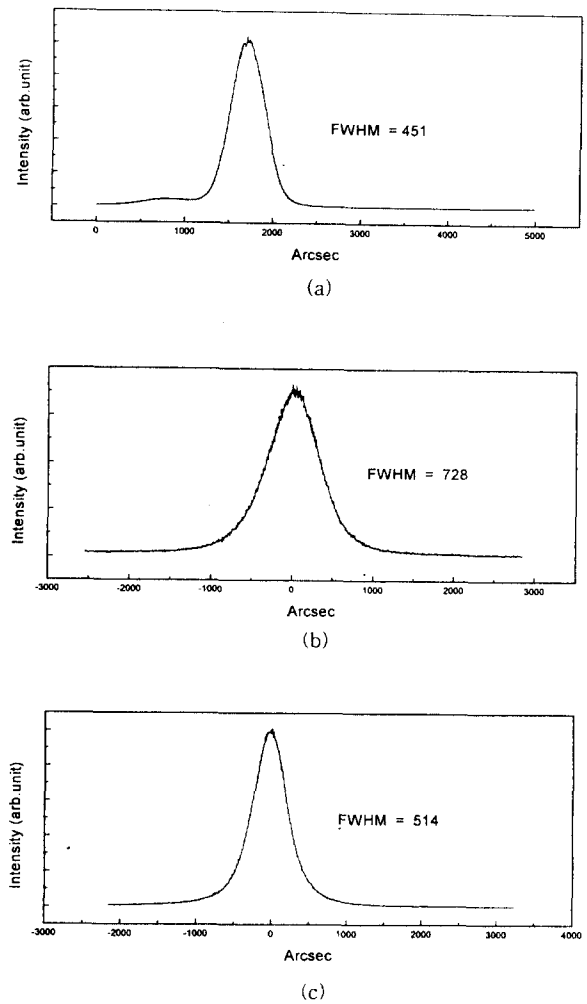

Fig. 3. Effects of growth temperature on crystal quality of GaN : (a) 1100℃, (b) 1050℃, (c) 1000℃

분해반응보다 활발히 진행되어 동일한 HCl 유량에 대해서 GaN의 성장이 일정한 속도로 진행됨을 알 수 있었다. 그림 2로부터 1000℃에서 1100℃로 성장온도가 증가함에 따라 표면특성 즉 표면 거칠기가 향상되는 것을 볼 수 있었는데 이는 NH_3의 분해반응에 의해 성장계면으로 공급되는 활성화된 질소의 공급이 충분한 상태에서 온도의 상승에 따른 반응물질의 표면 이동도가 향상되는데 기인한다고 판단된다. 성장된 GaN의 표면은 테라스형태의 물결무늬를 나타내었는데 이는 2차원 성장이 지배적으로 진행되며, 이와같은 평탄한 표면특성은 성장된 후막 GaN가 동종 에피 성장(Homoepitaxy)에 활용되어 소자제작에 이용될 수 있음을 보여준다. 성장온도에 따른 성장된 GaN의 결정성을 DCXRD를 이용하여 측정하고 그 결과를 그림 3에 나타내었다. 성장온도가 증가함에 따라 결정성이 향상됨을 알 수 있었다. 즉 1100℃에서 상술한 성장조건을 이용하여 성장된 GaN는 451arcsec의 반치폭을 나타내었는데 이는 MOCVD를 이용하여 성장된 GaN에서 보고되는 최고의 값보다는 상대적으로 큰 값이지만 HVPE를 이용하여 성장된 GaN의 값으로는 좋은 특성이며, 성장조건의 최적화를 통해 향상될 수 있을 것으로 생각된다.

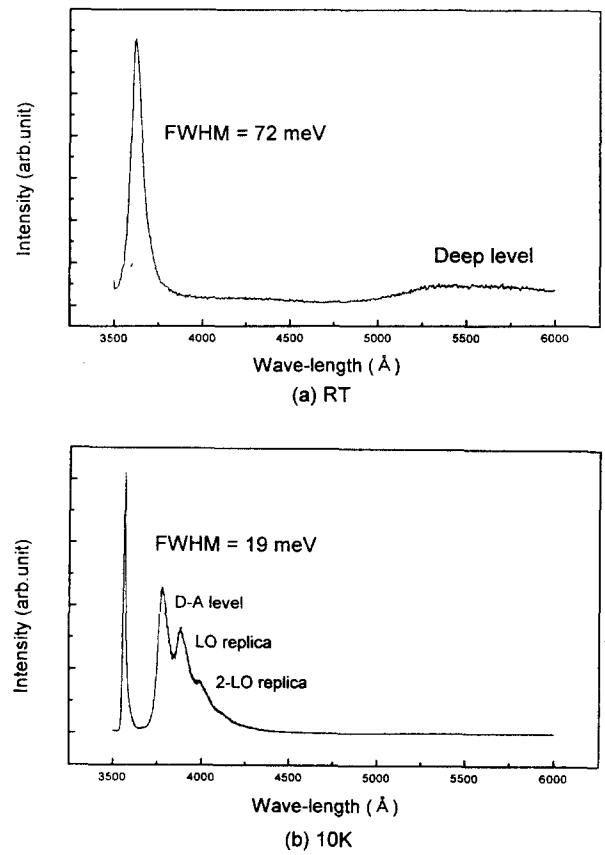

Fig. 4. Optical property of GaN film grown on sapphire under the condition : HCl(10%) : 200sccm, NH_3 : 1000sccm, N_2 : 2.5slm, Growth time : 20min, Ga boat temperature : 930℃, Growth temperature : 1100℃

그림 4에 1100℃에서 성장된 GaN의 광학적 특성이 나타나있다. PL 측정시 광원으로는 파장이 325nm인 He-Cd레이저를 사용하였다. 그림 4에서 볼 수 있듯이 성장된 GaN는 10K의 저온에서 357nm의 파장에서 최대피크를 나타내었고 반치폭은 19meV였다. 저온에서의 나머지 피이크는 도너-억셉터준위의 피이크라고 알려져 있다[3,8]. 또한 상온에서는 363㎚의 파장에서 최대피이크를 나타내었으며 반치폭은 72meV였다. 상온에서는 주피이크 이외에, 저온에서는 관찰되지 않았던 깊은 준위 불순물에 의한 yellow 영역에서의 broad한 피크가 관찰되었는데 이로부터 성장된 GaN에 많은 불순물이 존재하고 있음을 확인할 수 있었으며, 이들 불순물에 의한 피이크는 성장조건의 최적화를 통하여 제거 될 수 있을 것으로 판단된다.

그림 5에 Ga보트의 온도를 830℃에서 770℃로 감소시킬 때 성장되는 GaN의 표면특성의 변화가 나타나있다. 이때 사용한 주입가스의 양은 HCl(10%) : 200sccm, NH_3 : 1000sccm, N_2 : 2.5slm이었고 성장시간은 20분이었으며, Ga 보트의 온도를 낮추기 위하여 GaN 증착부와 Ga 보트부 사이에 단열재를 사용하였다. 그림 5에서 볼 수 있듯이 Ga 보트의 온도가 감소하더라도 성장된 GaN의 두께가 크게 변하지 않음을 알 수 있는데, 이는 700℃ 이상의 Ga 보트 온도에서는 HCl(g)와 Ga(s)의 반응에 의한 GaCl 형성

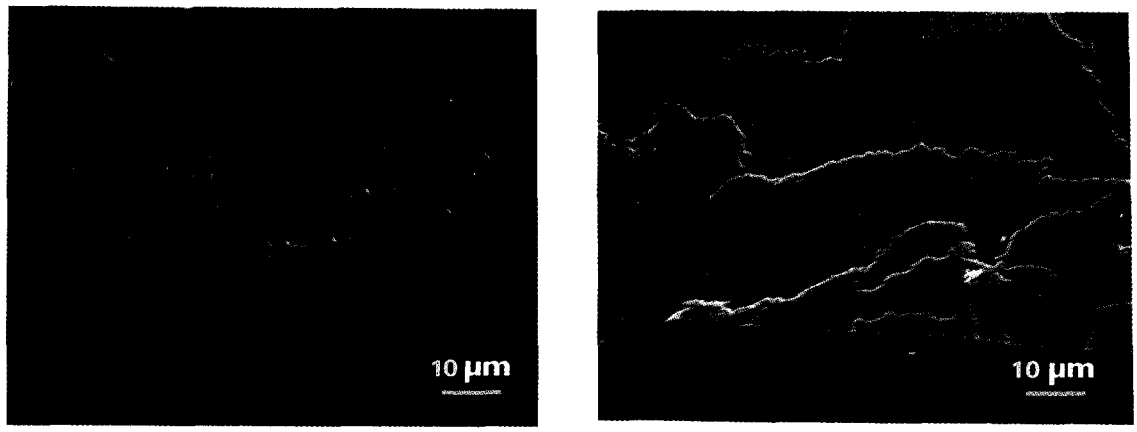

Fig. 5. Effects of Ga boat temperature on surface morphology and growth rate of GaN :(a) 830℃, (b) 770℃

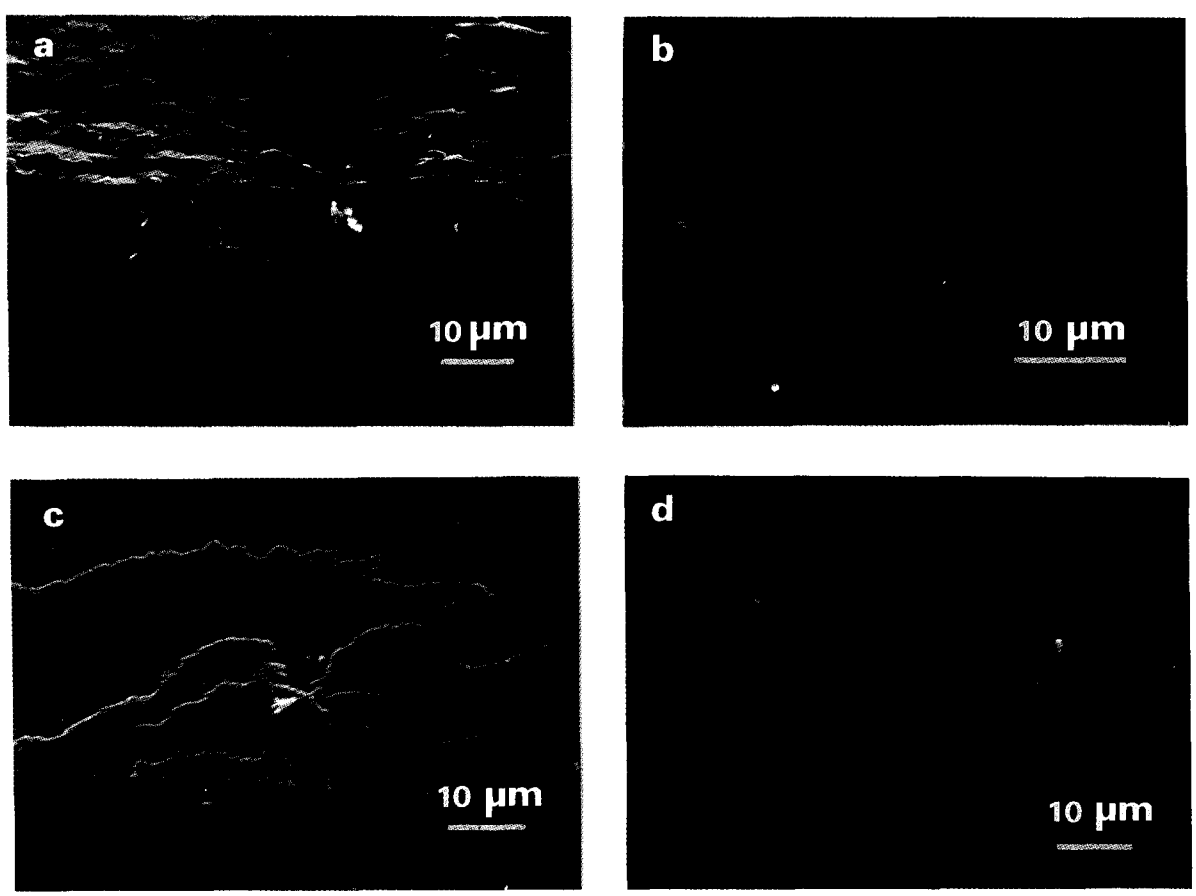

Fig. 6. Effects of flow rate on surface morphology and growth rate of GaN : (a) 5sccm, (b) 8sccm, (c) 10sccm, (d) 20sccm.

반응이 주입된 HCl 가스에 대해 완전히 이루어지게 되어 GaN의 성장부에 주입되는 GaCl의 양이 HCl 양에 의해 결정됨을 나타내며, 700℃ 이상에서 HCl(g)+Ga(s)이 GaCl(g)로 완전히 전환된다는 보고와 일치한다[9]. 이러한 결과는 Ⅲ-Ⅴ 화합물 반도체의 성장은 3족 원소의 공급속도에 따라 결정된다는 일반적인 사실과 일치한다. Ga 보트의 온도가 950℃로 증가한 경우에서도 HCl 유량이 일정하면 Ga 보트의 온도가 성장속도에 영향을 주지 않음을 확인할 수 있다. 또한 Ga 보트의 온도가 830℃에서 770℃로 감소함에 따라 GaN의 표면특성이 향상됨을 알 수 있었다.

그림 6에 반응기에 주입되는 HCl의 양을 5sccm부터 20sccm으로 증가시킴에 따른 성장된 GaN의 표면 및 단면 사진이 나타나있다. 성장조건은 성장온도 : 1050℃, NH_3 : 1000sccm의 조건에서 전체유량을 3.7slm으로 일정하

게 유지하기 위하여 N_2 유량을 조절하였으며 성장시간은 HCl이 5sccm일 경우에만 1시간으로 하였고 다른조건에서는 20분으로 하였다. 그림 6에서 볼 수 있듯이 HCl의 유량이 증가함에 따라 GaN의 성장속도가 15㎛/hr에서 60㎛/hr으로 증가함을 알 수 있는데, HCl의 유량이 증가할수록 GaCl의 공급이 증가하여 성장속도가 향상되는 것으로 해석될 수 있다. HCl의 양은 성장속도뿐만 아니라 성장되는 GaN의 특성에도 영향을 주었는데, HCl의 유량이 5sccm일 경우 표면특성이 매우 나빠짐을 알 수 있었다. 따라서 HVPE를 이용한 후막 GaN의 성장을 위해서는 NH_3의 공급이 충분한 V/Ⅲ 한도내에서는 HCl의 유량을 증가시키는 것이 유리함을 알 수 있었다.

4. 결 론

HVPE를 이용하여 sapphire기판 위에서 후막 GaN의 성장특성을 조사하였다. 성장온도가 1000℃에서 1100℃로 증가하여도 성장속도는 영향을 받지않고 50~60㎛/hr의 성장속도를 나타내었으나 표면특성과 결정성은 향상되었다. 1100℃에서 성장된 후막 GaN는 DCXRD 측정결과 451arcsec의 반치폭을 나타내었으며, PL측정결과 10K에서 19meV의 반치폭을 나타내었다. Ga 보트의 온도가 930℃에서 770℃로 감소하여도 성장속도는 영향을 받지 않았으나, 770℃의 온도에서 GaN의 표면특성이 향상되었다. HCl의 양이 5sccm에서 20sccm으로 증가함에 따라 성장속도가 15㎛/hr에서 60㎛/hr으로 증가하였으며, 표면특성도 향상되었다.

감사의 글

본 연구는 한국과학기술연구원 KIST 2000 program과 정보통신연구관리단의 '95대학기초연구사업의 지원으로 이루어졌습니다.

참 고 문 헌

1. J. I. Pankove, J. Lumin. **7**, 114 (1973)
2. J. I. Pankove, Mater. Res. Soc. Symo. Proc. **97**, 409 (1987)
3. S. Strite and M. Morkoc, J. Vac. Sci & Technol. **B10 (4)**, 1237 (1992)
4. S. Nakamura, T. Mukai and M. Senoh, Jpn. J. Appl. Phys., **30**, No.12A, L1998 (1991)
5. I. Akasaki, H. Amano, H. Hiramatsu, J. Crystal Growth **128**, 379 (1993)
6. S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita, H. Kiyoku and Y. Gugimoto, Jpn. J. Appl. Phys., **35**, No.1B, L74 (1996)
7. J. Karpinski, J. Jun and S. Porowski, J. Crystal Growth, **66**, 1 (1984)
8. T. Detchprohm, H. Amano, K. Hiramatsu and I. Akasaki, Appl. Phys. Lett, **61**(22) (1992)
9. T. Detchprohm, K. Hiramatsu, N. Sawaki and I. Akasaki, J. Crystal Growth, **137**, 170 (1994)
10. J. E. Andrew, J. Electrochem. Soc., **122**, 1273 (1975)
11. S. S. Lin, D.A Stevenson, J. Electrochem. Soc., **125**, 1165 (1978)
12. T. Detchprohm, H. Amano, K. Hiramatsu and I. Akasaki, J. Crystal Growth, **137**, 170 (1993)
13. R.L. Molnar, E. Brown, W. Gotz, L.T. Romano and N.M. Johnson, '96 Mater. Res. Soc. Symp. April, SanFrancisco (1996)
14. Heon Lee, M. Yuri, J. Harris Jr and T. Ueda, '96 Mater. Res. Soc. Symp. April, SanFrancisco (1996)