

이온화된 N-source를 사용한 GaN박막의 성장과 특성

김 선 태 · 이 영 주
대전산업대학교 재료공학과

Growth and Properties of GaN Thin-Films Using Ionized N-Source

S. T. Kim and Y. J. Lee

Department of Materials Engineering, Taejeon National University of Technology, Taejeon 300-717

(1997년 11월 27일 받음, 1998년 1월 7일 최종수정본 받음)

초 록 열적으로 이온화된 N과 증기상태의 Ga을 300~730°C의 온도 범위에서 직접 반응시켜 (001) Si과 (00.1) 사파이어 기판 위에 GaN박막을 성장하였다. GaN박막의 성장 초기 단계에서는 GaN의 성장률이 증가한 후, 결정 핵을 중심으로 수평방향으로의 성장과 합체에 의하여 성장률의 변화가 일정 값에 달하였다. 이 연구에서 성장한 GaN박막에 대한 XPS 분석 결과 낮은 온도에서 성장된 GaN박막은 진공 chamber 내의 산소가 성장된 박막 내에 많이 혼입되어 있음을 알 수 있었다. 낮은 온도, 짧은 시간 동안 성장된 표면은 Ga 덩어리들이 도포 되었다. 그러나, 기판온도와 성장시간이 증가함에 따라 이들은 피라미드 형태의 결정들로 성장된 후 원형고리 형태의 결정으로 합체되었다. 특히 N-소스의 공급이 충분한 경우에는 판상의 결정으로 성장되었다. 20K의 온도에서 측정된 PL스펙트럼에서는 3.32eV와 3.38eV에서 불순물과 관련된 발광이 관찰되었다.

Abstract We grew the hexagonal GaN films on (100) Si and (00.1) sapphire substrates in the temperature range of 300~730°C by the direct reaction between thermally ionized N-source and thermally evaporated Ga-source. The GaN growth rates are increased at the initial stage of GaN formation and it was saturated to some values by the coalescence of each crystallites. The oxygen signal was observed in XPS spectra for all the GaN films grown in this work, especially low-temperature grown GaN film may due to incorporation of the residual oxygen in the growth chamber. The surface of low-temperature and shorter time grown films covered only Ga-droplets, however, with increasing the both substrate temperature and the growth time GaN is growth to crystallites, and coalescence to ring-type crystallites. With sufficient supply of N-source, they were changed to platelets. In the PL spectrum measured at 20 K, we observed the impurity related emission at 3.32eV and 3.38eV.

1. 서 론

질화보론 (BN)을 제외한 III족 질화물 반도체 AlN, GaN, InN 및 이들의 혼정 AlGaInN는 육방정 (wurtzite) 결정구조를 갖으며, 전 조성영역에서 직접천이형 에너지 밴드구조를 갖는다. 이러한 측면에서 실온에서 에너지 밴드 갭이 3.4eV인 GaN는 AlN (6.2eV) 또는 InN (1.9eV)와 완전한 solid solution을 만들므로 가시영역으로부터 자외 영역에 이르기까지 소위 에너지 밴드 갭 공학에 의해 청색과 자외 파장의 빛을 방출하는 단파장 발광소자를 제작하기에 적합한 소재이다.¹⁾

최근 MOCVD (metal-organic chemical vapor deposition) 법으로 사파이어 기판 위에 GaN를 기본으로 하는 GaInN/GaN계 이중 이종접합 구조를 성장시켜 제작한 고 휘도 청색 발광다이오드와 실온에서 연속 발진하는 청색 반도체 레이저 다이오드가 발표되었다.^{2,3)}

한편, MOCVD법보다 상대적으로 낮은 온도에서 양질의 입방정 GaN를 성장시키고자 하는 연구가 이루어졌다. GaN는 준 안정상태에서 입방정 구조로 성장된다.^{4,5)} 입방

정 GaN는 육방정 GaN에 비하여 결정의 대칭성이 우수하여 phonon에 의한 산란이 적고, 에너지 갭, 불순물 준위 등 물리적 성질이 다를 것으로 여겨지며, 특히 p형 불순물 도핑 후 별도의 후처리 공정을 거치지 않고도 p형의 전도성이 얻어지므로⁶⁾ 소자 제조공정의 단순화가 기대된다.

이 연구에서는 저항가열에 의하여 증발하는 Ga과 NH₃를 열적으로 분해하여 생성시킨 이온화된 N을 사용하여 300~730°C의 온도범위에서 (001) Si기판과 (0001) 사파이어 기판 위에 GaN를 성장하였다. GaN의 성장을 위한 기판온도, 성장시간 및 NH₃의 이온화에 따른 GaN의 표면상태와 결정구조 및 광학적 성질 등을 조사하여 성장된 GaN박막의 특성을 평가하였다.

2. 실험 방법

그림 1은 NH₃를 열적으로 분해하여 생성한 이온화된 N과 저항가열에 의하여 증발하는 Ga을 기판부근에서 반응시켜 GaN박막을 성장하기 위한 장치를 개략적으로 나타낸 것이다. 결정성장장치는 액체질소트랩이 부착되어 유탄산 펌프에 의하여 10⁻⁶torr의 진공을 얻을 수 있는 진공증착기

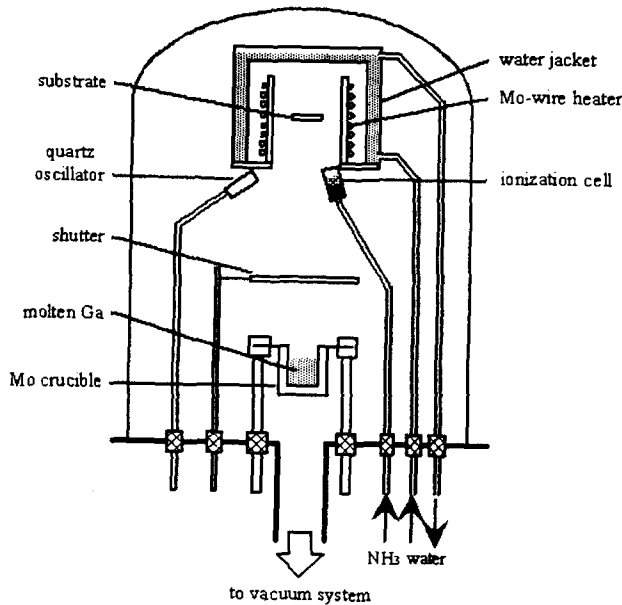


Fig. 1. Schematic diagram of reactive ionized beam epitaxy system for the GaN thin film growth.

(Edward, E306A)를 기본 진공계로 구성하였다.

Ga은 Mo-crucible에 전류를 인가하여 약 800℃의 온도로 가열시켜 증기상태로 공급하였다. V족 원소인 N을 효율적으로 공급하기 위하여 고순도 NH₃ (99.999%)를 열적으로 분해하여 이온화시키는 방법을 사용하였다. 이를 위하여 지름이 0.2mm인 W-wire를 coil형태로 감아 내경 6mm의 석영관의 내벽에 고정시킨 이온화 cell을 NH₃를 공급하는 외경 3.18mm인 스테인레스 관 끝에 설치하였다. W-wire에 인가하는 전력을 9Watt로 일정하게 유지하여 가열함으로써 이 cell을 통과하는 NH₃가 열적으로 분해된 후 기판부근에 도달하도록 하였다.

기판 가열장치는 60mm의 석영관에 Mo-wire를 감은 소형 전기로를 설치하고 그 안에 기판을 Mo-plate에 고정시켜 가열하였으며, 기판의 온도를 제어하기 위하여 기판의 뒷면에 Pt-(13%)PtRh 열전쌍을 접촉시켰다. 기판으로부터 NH₃ 이온화 cell까지의 거리는 3cm를 유지하였고, Ga cell까지의 거리는 12cm를 유지하였다.

(001)면의 Si기판을 12.5×12.5mm의 크기로 잘라 trichloroethylene, acetone, methanol순으로 각각 5분 동안 초음파 세척한 후, H₂O : HF = 10 : 1 용액으로 30초 동안 에칭하여 표면의 자연산화막을 제거하여 사용하였다. 비교를 위하여 Si기판 위에 GaN를 성장하는 조건과 동일한 조건에서 c-면 (00.1)의 사파이어 기판 위에 GaN를 성장하였다.

GaN의 성장에 앞서 진공 chamber 내부를 ~10⁻⁸mbar의 진공으로 배기 한 후, 기판의 온도가 일정온도에 다르면 Ga cell에 전류를 공급하여 일정 온도를 유지토록 하고 shutter를 이동시킴과 동시에 이온화 cell에 전류를 인가하여 NH₃를 열분해 시켰다. 기판의 온도는 300~730℃의 범위에서 변화시켰고, NH₃의 공급량은 진공 chamber 내

부의 압력이 2~5×10⁻⁴mbar의 범위에서 조절하였으며, 성장시간은 30~120분의 범위에서 변화시켰다.

GaN의 성장조건에 따른 박막의 성장률은 stylus-type Tencor α-step으로 두께를 측정하여 결정하였다. 성장된 GaN의 화학적 성분과 조성 및 결합상태를 XPS (X-ray photoelectron spectroscopy)를 이용하여 분석하였다. 15kV, 350mA의 조건에서 Mg kα X-ray파장을 갖는 target을 사용하여 측정하였다. 성장된 GaN 표면의 미세 구조를 전자주사현미경 (SEM)으로 20000배의 배율로 관찰하였다. 결정학적 특성은 X-선 회절장치 (XRD)를 이용하여 분석하였다. 광학적 성질은 18K의 온도에서 여기 광원으로 He-Cd 레이저, 초점길이가 75cm인 단색광분광기 및 PM-tube로 구성된 시스템으로 광루미네선스 (photoluminescence : PL)를 측정하여 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

가. GaN의 성장속도

열적으로 증발하는 Ga과 NH₃를 열적으로 분해하여 생성한 이온화된 N을 직접 반응시켜 Si기판 위에 성장한 GaN박막은 두께에 따라 기판과의 간섭효과에 의하여 서로 다른 색을 나타내었다. 또한 기판의 온도가 낮거나, 짧은 시간동안 성장된 GaN의 표면은 Ga덩어리들이 응집되어 금속성 광택을 나타내었으며, 물리적 힘에 의하여 표면이 쉽게 손상되었다.

그림 2는 성장시간과 GaN 두께 사이의 관계를 나타낸 것이다. 이온화된 N 또는 순수한 NH₃를 사용하여 온도가 700℃로 유지된 (001) Si기판 위에 성장한 GaN박막의 두

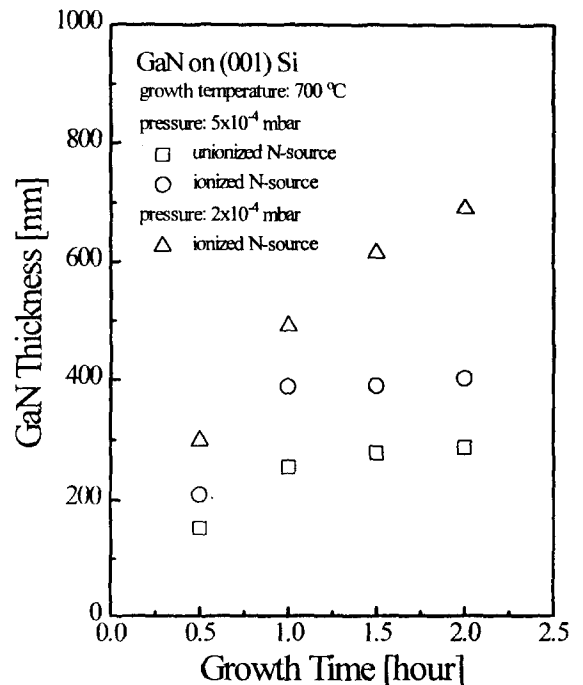


Fig. 2. Growth time dependence of GaN thickness under thermally ionized N and unionized NH₃ as nitrogen sources, respectively, for GaN deposition on Si substrate held at the temperature of 700°C.

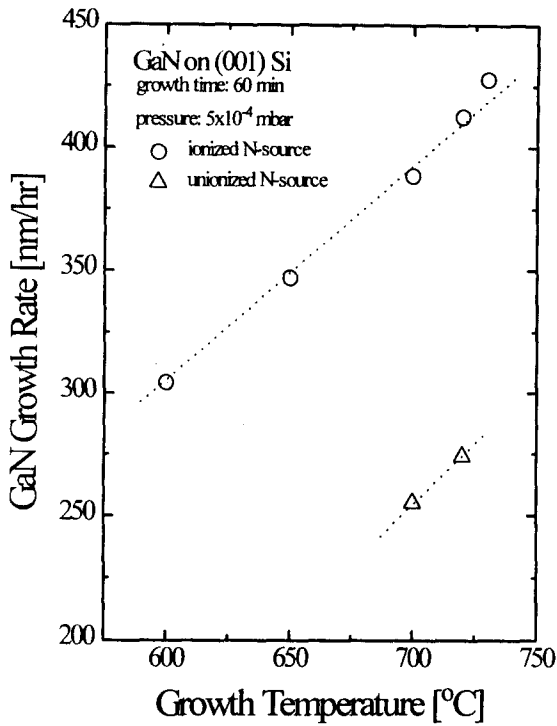


Fig. 3. Plot of the GaN growth rate as a function of growth temperature.

계는 성장초기에는 급격하게 증가한 후 임의의 시간 이후에는 서서히 증가하거나, 일정하게 유지되었다. 이와 같이 성장시간에 따라 GaN박막의 두께가 변화하는 것은 GaN의 성장 초기과정에 Si기판 위에 GaN 결정 핵이 형성된 후, 성장시간이 경과함에 따라 수직적인 성장에 의하여 성장속도가 증가하게 되며, 시간이 경과한 후에는 결정 핵을 중심으로 수평적 성장이 이루어짐으로써 GaN의 두께가 서서히 증가하거나 더 이상 증가하지 않은 것으로 여겨진다.

또한 GaN의 성장 중 NH₃의 분압을 5×10⁻⁴mbar로 유지하면서 열적으로 이온화된 N을 사용하여 성장시킨 GaN의 두께는 NH₃를 이온화하지 않고 성장시킨 GaN의 두께에 비하여 약 50 % 정도 증가하였다. 또한 분압이 5×10⁻⁴mbar에서 2×10⁻⁴mbar로 증가하면 같은 시간동안 성장된 GaN의 두께가 증가하였다.

이로부터 NH₃를 열적으로 분해하여 생성한 이온화된 N을 사용하는 것이 순수한 NH₃를 사용하는 것에 비하여 GaN의 결정성장에 관여하는 N-source를 보다 효율적으로 제공하며, 또한 GaN의 성장을 위하여 공급하는 N-source의 양이 GaN 결정의 성장속도를 결정하는 중요한 인자임을 알 수 있다.

그림 3은 GaN의 성장시간과 NH₃의 압력을 각각 60분과 5×10⁻⁴mbar로 일정하게 유지하고 Si 기판의 온도를 변화시켰을 때 GaN의 성장온도와 GaN의 성장률 사이의 관계를 나타낸 것이다. 열적으로 이온화된 N을 사용한 경우 성장온도가 600°C에서 730°C로 증가함에 따라 GaN의 성장률은 304nm/hr에서 427.8nm/hr로 증가하였다. 또한 동일한 조건에서 NH₃를 이온화시키지 않고 성장한 경우에 성장온도가 700°C에서 성장률은 255.1nm/hr이었고, 720

°C에서는 274nm/hr로 GaN의 성장률이 증가하였지만, 이온화된 N을 사용하였을 때에 비하여 온도에 따른 성장률의 변화가 작았다. 이는 이온화된 N을 사용하는 경우 N과 Ga 사이의 결합이 빠르게 진행되어 순수한 NH₃ 분위기에서의 성장보다 성장률이 증가하는 것으로 여겨진다. 또한 성장온도에 대하여 GaN의 성장률이 계속적으로 증가하는 것은 Si기판 위에 성장된 GaN는 실험 범위 내에서 열적으로 분해되지 않고 있음을 나타내고 있다.

나. GaN박막의 화학적 상태

열적으로 이온화된 N과 Ga를 직접 반응시켜 700°C의 온도에서 60분 동안 (001)면의 Si기판 위에 성장시킨 GaN과 c-면의 사파이어 기판 위에 성장시킨 GaN 및 이온화되지 않은 순수한 NH₃를 사용하여 Si기판 위에 성장시킨 GaN에 대한 XPS 스펙트럼을 비교하여 그림 4에 나타내었다. 또한 GaN의 표면을 5분 동안 스퍼터링 한 후에 측정된 화학적 성분을 표 1에 나타내었다. 이와 같은 화학적 성분을 결정하는데 있어 표준시편이 없는 관계로 측정값을 보정할 수 없었다. 따라서 성장된 GaN의 화학적 성분을 정량적으로 비교하기가 곤란하여 정성적으로만 평가하였다.

우선 모든 시편에서 Ga와 N에 대한 Ga3d와 N1s의 발광이 각각 23.50eV와 401.13eV에서 나타난 사실로부터 Si기판 위에 Ga와 N이 deposit되어 있음을 알 수 있다. 또한 세 종류의 시편에서 O의 주된 피크에 해당하는 O1s의 발광이 534.92eV의 위치에서 검출되었다. 이는 GaN박막의 성장과정 중 진공 chamber내에 잔류하는 산소가 유입

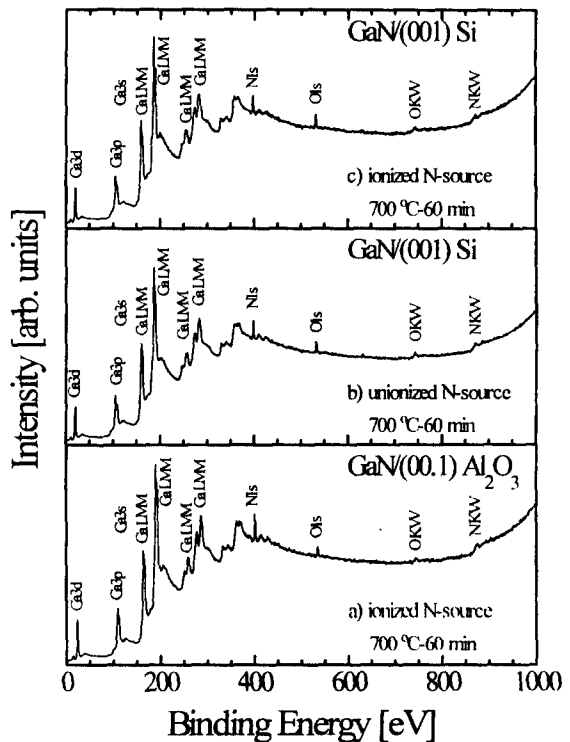


Fig. 4. XPS survey spectra of GaN films grown on Si and sapphire substrates using thermally ionized N and NH₃ as a nitrogen sources.

되어 성장된 GaN 내부에 불순물로 존재하거나, 시료의 표면이 대기 중에 노출된 상태에서 산소가 흡착하여 Ga 산화물을 생성하였기 때문이라 여겨진다.

표 1에서 알 수 있듯이 열적으로 이온화된 N을 사용하여 동일한 조건에서 사파이어 기판과 Si기판 위에 성장된 GaN박막의 Ga과 N의 화학적 조성은 거의 같았다. 그러나 순수한 NH₃를 사용하여 성장한 GaN의 경우에는 N의 성분이 열적으로 이온화된 N을 사용하였을 때에 비하여 상대적으로 작았다. 이로부터 NH₃를 열적으로 분해시켜 생성한 이온화된 N이 GaN의 성장에 보다 효율적으로 작용함을 알 수 있다.

Table 1. Compositions of GaN films grown on Si and sapphire substrates.

N-source	O	Ga	N	substrate
ionized	6.1	74.6	19.3	Al ₂ O ₃
unionized	7.4	76.3	16.3	Si
ionized	6.3	75.8	17.9	Si

표 2는 700℃의 온도에서 열적으로 이온화된 N을 사용하여 30분, 60분 및 120분 동안 성장시킨 각각의 시료에 대한 XPS 스펙트럼으로부터 결정된 화학적 조성을 나타낸 것이다. 30분 동안 성장된 GaN박막의 화학적 조성은 60분과 120분 동안 성장된 GaN에 비하여 상대적으로 Ga과 O의 양이 많고 N의 양이 적게 구성되었다. 또한 성장시간이 60분과 120분으로 Ga과 N의 결합이 이루어지기에 충분한 경우 상대적으로 N의 성분이 증가함과 동시에 Ga과 O의 성분이 감소하였다. 성장시간이 짧은 경우에는 Ga과 N사이의 반응이 충분하게 이루어지지 않음으로써 Ga의 양이 N에 비하여 많이 나타나게 되며, 아울러 이와 같은 상태로 기판의 표면에 deposit된 Ga은 진공 chamber 내에 잔류하는 O와 결합하거나 공기중의 O와 결합하게 되어 O의 성분이 N 성분에 비하여 높게 나타난 것으로 여겨진다.

열적으로 이온화된 N을 사용하여 300, 500, 700℃ 및 730℃의 기판온도에서 60분 동안 성장된 GaN박막의

Table 2. Compositions of GaN films grown on Si substrate with growth time.

growth time (min)	O	Ga	N
30	12.7	83.9	3.4
60	7.4	76.3	16.3
120	6.3	75.8	17.9

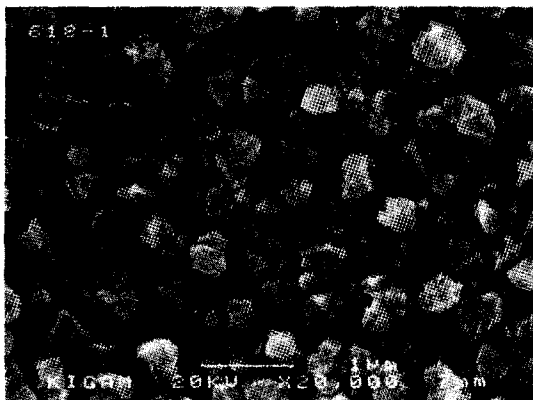
Table 3. Compositions of GaN films grown on Si substrate at the different substrate temperature.

growth temp. (°C)	O	Ga	N
300	15.2	83.6	1.2
500	29.3	68.1	2.6
700	7.4	76.3	16.3
730	6.3	77.9	15.8

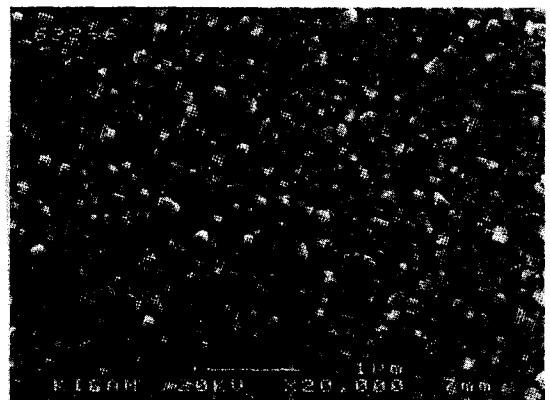
XPS 스펙트럼으로부터 결정된 화학적 조성을 비교하여 표 3에 나타내었다. 기판의 온도가 300℃에서 500℃로 증가함에 따라 Ga의 양이 감소함과 동시에 N과 O의 성분이 증가하였다. 이와 같이 기판의 온도가 낮은 경우에는 Si기판 위에 Ga이 deposit된 후 N과 결합하여 GaN를 형성하기에 충분한 열에너지를 얻지 못하여 금속 Ga상태로 존재하게 되며, 이들 Ga이 O와 결합하는 것으로 여겨진다. 또한 기판의 온도가 500℃의 경우 O의 성분이 300℃의 경우에 비하여 높게 나타나는 것은 이 온도에서 Ga-N의 결합보다 Ga-O의 결합을 이루는데 충분한 활성화에너지를 갖기 때문이다. 한편, 기판의 온도가 700℃에서 730℃로 증가함에 따라 N의 성분이 다소 감소하는 것을 알 수 있는데, 이는 기판의 온도가 증가함에 따라 이미 성장된 GaN가 열적으로 분해되어 상대적으로 Ga에 비하여 N의 성분이 부족한 상태가 되기 때문이다.

다. GaN박막의 미세구조

NH₃를 열적으로 분해시켜 생성한 이온화된 N와 Ga을 직접 반응시켜 700℃의 온도에서 60분 동안 (001) 면의



a)



b)

Fig. 5. SEM view of the surface of GaN films grown on Si using a) ionized N and b) NH₃ as a nitrogen sources, respectively.

Si 기판 위에 성장시킨 GaN과 c-면의 사파이어 기판 위에 성장된 GaN의 표면과 NH₃를 열적으로 이온화하지 않고 Si기판 위에 성장한 GaN의 표면의 미세구조를 그림 5에 비교하여 나타내었다.

이온화된 N을 사용하여 Si기판 위에 성장한 GaN의 표면은 그림 5-a)와 같이 입자의 크기가 약 0.3 μ m 정도의 결정들이 불규칙하게 분포되었다. 순수한 NH₃를 사용하여 Si기판 위에 성장한 GaN의 표면은 그림 5-b)와 같이 약 0.1 μ m 정도의 크기를 갖는 결정들이 불규칙하게 분포되었다. 그림 5-a)와 그림 5-b)를 비교하면, NH₃를 열적으로 분해시켜 생성한 N을 이용하여 성장시킨 GaN의 입자 크기가 순수한 NH₃를 사용하여 성장한 GaN의 입자 크기에 비하여 약 3배정도 큰 것을 알 수 있다. 이것은 NH₃를 열적으로 분해하여 생성한 이온화된 N을 사용함으로써 Ga과

N의 반응이 보다 효율적으로 이루어지고 있음을 나타낸다.

이온화된 N을 사용하여 300 $^{\circ}$ C부터 730 $^{\circ}$ C의 기판온도 범위에서 60분 동안 성장시킨 GaN의 표면상태를 그림 6에 나타내었다. 기판의 온도가 낮은 300 $^{\circ}$ C와 500 $^{\circ}$ C에서는 Ga과 N-source 사이의 반응이 원활하게 이루어지지 않은 관계로 구형의 Ga덩어리들이 표면에 존재하였으며, 온도가 높아짐에 따라 Ga덩어리의 크기가 감소하였다. 기판의 온도 600 $^{\circ}$ C에서부터 GaN 결정들이 성장되기 시작하였고, 기판 온도가 증가함에 따라 결정들의 크기가 증가하였다. 또한 이러한 결정들이 서로 합쳐져 부분적으로 끝이 뾰족한 영역을 형성하거나, 분화구 모양의 원형 결정으로 성장되었다.

NH₃의 분압을 5 $\times 10^{-4}$ mbar와 2 $\times 10^{-4}$ mbar로 하여 NH₃를 열적으로 이온화시켜 700 $^{\circ}$ C의 온도에서 각각 120분 동안 성장시킨 GaN의 표면을 그림 7에 나타내었다. 성

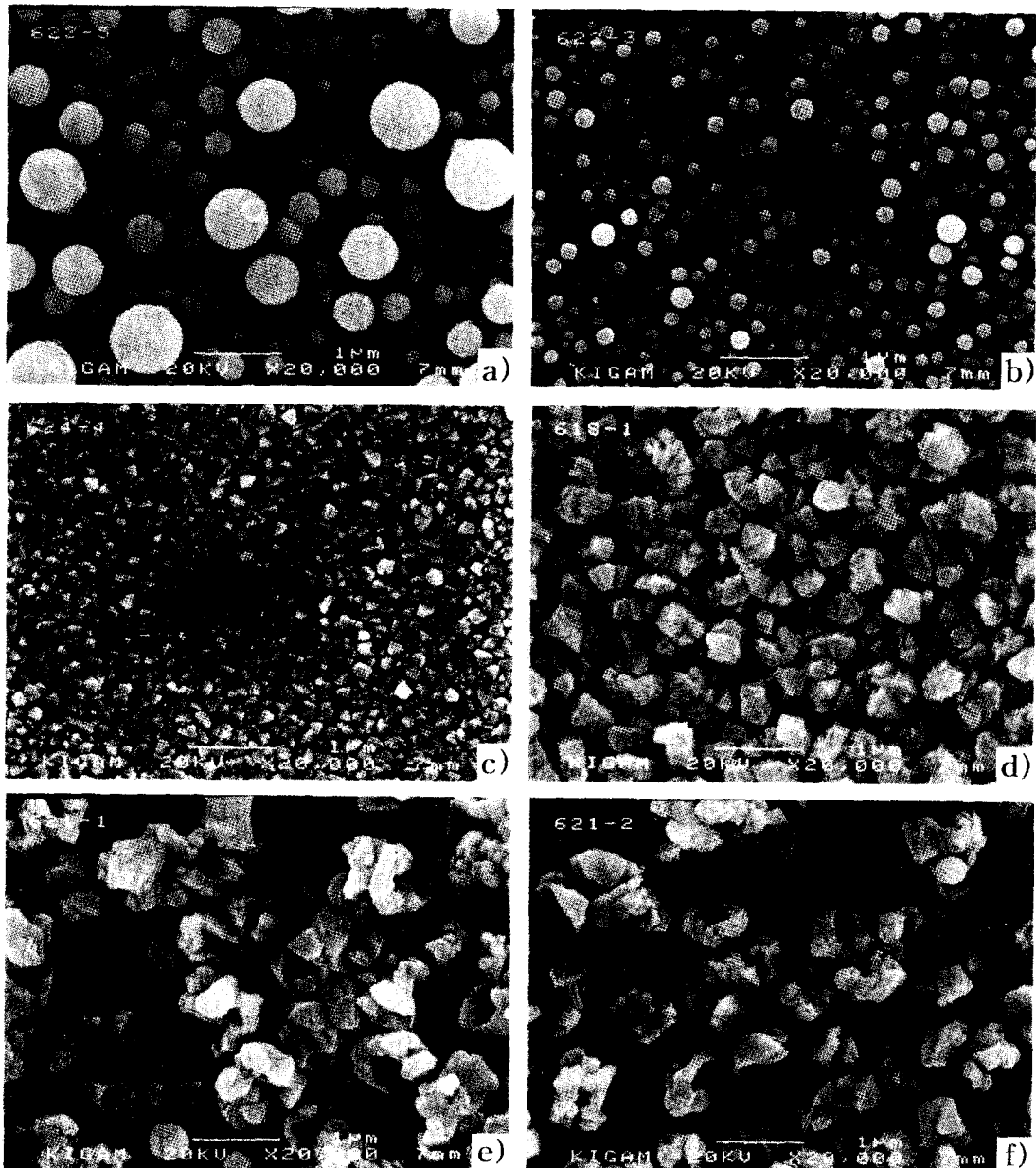


Fig. 6. SEM view of the surface of GaN films grown on Si substrate obtained using thermally ionized N as a nitrogen source at substrate temperature of a) 300, b) 500, c) 600, d) 700, e) 720, and f) 730 $^{\circ}$ C, respectively.

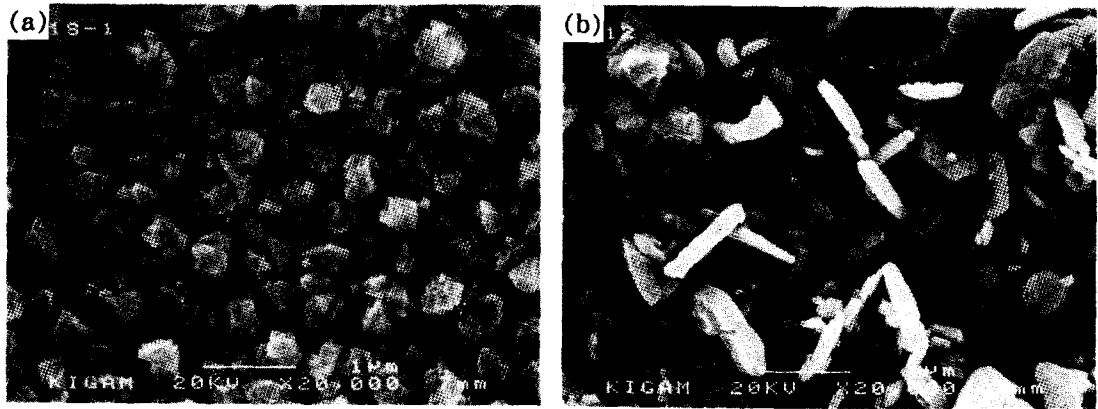


Fig. 7. SEM view of the surface of GaN films grown on Si substrate at the partial NH_3 pressure of a) 5×10^{-4} mbar and b) 2×10^{-4} mbar, respectively.

장시간이 증가함에 따라 GaN 결정들의 거대화가 진행되어 부분적으로 평탄한 표면이 형성되었다. 특히 NH_3 의 분압이 2×10^{-4} mbar인 경우에는 판상의 결정으로 성장되었다.

이상에서와 같이 (001) Si기판 위에 성장된 GaN 표면의 미세구조는 기판의 온도가 낮고, 성장시간이 짧은 경우에는 Ga과 N의 반응률이 낮아 GaN가 성장되지 않고 구형의 Ga이 표면에 존재하게 된다. 성장온도가 높아지거나 성장시간이 길어짐에 따라 GaN 결정들이 서로 합쳐지면서 끝이 뾰족한 표면을 형성하거나 환상의 결정으로 성장된다. 특히 열적으로 이온화된 N의 공급이 충분한 경우에는 판상 결정으로 성장된다.

박막결정의 경우 우선적인 성장방향은 결정면의 비 등방성적인 성장속도에 의하여 선택된다. 기판 위에 deposit된 박막의 주된 방향은 2차원적인 핵 생성에 의한 epitaxy 성장과, 불규칙하게 deposit된 작은 결정들이 기하학적인 선택에 의하여 커져 나아가 3차원적으로 성장한다. 초기에 deposit된 작은 결정들은 특정방향으로의 성장이 빠르게 진행되어 마지막까지 우세하게 된다. 특히 낮은 온도, 낮은 압력의 조건에서 성장되는 육방정 결정의 경우 주된 성장은 (10.0) 방향으로 진행되며, 이와 같은 경우 표면의 morphology는 피라미드 형태의 표면을 형성하게 된다. Roman과 Adriaansen⁷⁾은 낮은 온도와 낮은 압력 하에서 (10.1) 방향으로의 성장이 우세하게 이루어짐을 보고하였고, Goto 등⁸⁾은 온도에 관계없이 낮은 압력의 조건에서 이와 같은 방향으로의 선택적 성장이 진행됨을 보고하였다.

라. GaN의 결정학적 특성

그림 8은 열적으로 이온화된 N과 Ga를 700°C의 온도에서 60분 동안 직접 반응시켜 Si기판 위에 성장시킨 GaN와 사파이어 기판 위에 성장된 GaN 및 NH_3 를 이온화시키지 않고 Si기판 위에 성장시킨 GaN의 X-선 회절패턴을 비교하여 나타낸 것이다.

우선 사파이어 기판 위에 성장된 GaN에서는 육방정 GaN로부터 X-선의 회절이 가능한 (00.2), (10.1), (10.2), (11.0), (10.3), (11.2), (004), 및 (20.2) 면들로부터의 회절피크가 나타났으며,⁹⁾ 사파이어 기판의 (11.0) 면에 의한 회절이 $2\theta=42^\circ$ 부근에서 나타났다. 또한, 육방정

GaN의 X-선 회절에서 나타나는 (10.0) 면으로부터의 회절강도는 상대적으로 다른 면들로부터의 회절강도에 비하여 거의 검출할 수 없을 정도로 약하게 나타났다. c-축으로부터의 회절에 의한 (00.2)와 (00.4)의 회절강도 및 (10.0) 면에 의한 회절강도가 다른 면들로부터의 회절강도에 비하여 크게 나타나고 있는 사실로부터 사파이어 기판 위에 성장된 GaN는 c-축 방향으로 (00.1)면 방향으로 강하게 배향된 결정들과 (10.1)면 방향으로 배향된 결정들이 함께 존재하는 다결정체임을 알 수 있다.

그러나, Si기판 위에 성장시킨 GaN로부터의 X-선 회절강도는 사파이어 기판 위에 성장된 GaN에 비하여 매우 작게 나타났다. 이는 Si기판 위에 성장된 GaN의 입자크기가

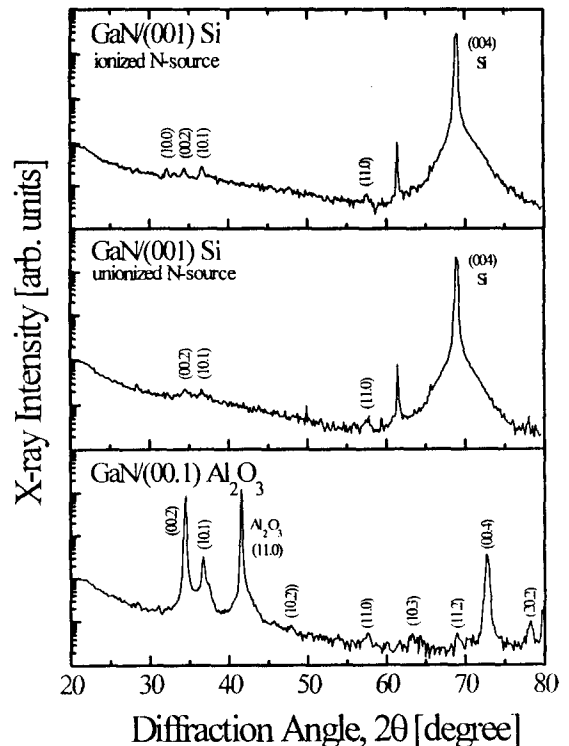


Fig. 8. XRD patterns of GaN films grown on Si and sapphire substrate using ionized N and NH_3 as nitrogen source, respectively.

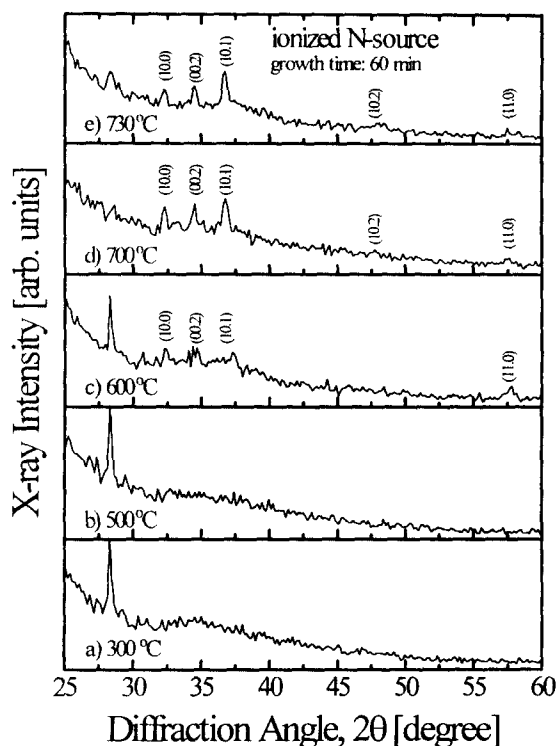


Fig. 9. XRD patterns of GaN films grown on Si substrate under thermally ionized N-source for 60 min at various substrate temperature.

1 μ m 이하의 작은 결정들이 불균일한 표면상태를 형성하고 있는 관계로 특정 면으로부터의 X-선 회절이 제한되었기 때문이라 여겨진다. 여하튼, 이온화되지 않은 순수한 NH₃를 사용하여 성장한 GaN의 경우 (그림 8-b)에 비하여 NH₃의 열분해에 의하여 이온화된 N를 사용하여 성장시킨 GaN (그림 8-c)에서 (10.0), (00.2), (10.1) 및 (11.0) 면으로부터의 X-선 회절 피크가 보다 확실하게 나타났다.

한편, Si기판온도를 300°C부터 730°C의 범위에서 변화시키며 NH₃의 열분해에 의하여 이온화된 N을 사용하여 60분 동안 성장시킨 GaN의 X-선 회절도를 그림 9에 나타내었다. 기판의 온도가 300°C와 500°C에서 성장된 GaN에 대해서는 2 θ =30~40°의 영역에서 GaN과 관련된 X-선 회절피크를 관찰할 수 없었고, ϵ -Ga₂O₃의 d=3.17 Å에 해당하는 회절피크가 2 θ =28.2°에서 나타났다¹⁰⁾. 따라서 이 온도범위에서는 Ga와 N의 결합이 이루어지지 않고 단지 금속 Ga만이 Si기판 위에 deposit되며, 이와 같은 Ga는 산소와 결합하여 Ga₂O₃의 산화물을 생성하게 된다. 기판의 온도가 600°C부터 GaN의 (10.0), (00.2), (10.1) 및 (11.0) 면에 의한 X-선 회절피크가 나타나기 시작하여 온도가 증가함에 따라 회절피크의 강도가 증가하였다. 이는 기판의 온도가 증가함에 따라 Si 기판 위에 성장된 GaN의 결정크기가 커지면서 결정성이 향상되어짐을 의미한다.

그림 10은 700°C의 온도에서 열적으로 이온화된 N을 사용하여 30분부터 120분까지 성장시간을 달리하여 성장시킨 GaN의 X-선 회절패턴으로서 성장시간이 30분의 경우에는 GaN로부터의 회절피크를 확실하게 구별할 수 없었으

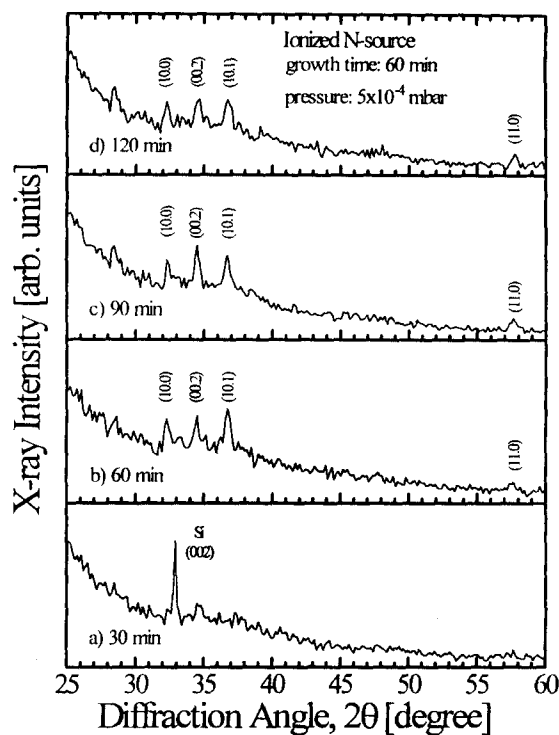


Fig. 10. XRD patterns of GaN film grown on Si substrate at the substrate temperature of 700°C for different growth time.

며, 성장시간이 60분 이상에서 GaN의 (00.1), (00.2) 및 (10.1) 면으로부터의 회절과 (11.0) 면으로부터의 회절이 나타났다. 이로부터 이온화된 N을 사용하여 GaN를 성장하는 초기단계에서는 우선 Ga이 deposit된 후 성장시간이 경과하면서 Ga와 이온화된 N 사이의 결합에 의하여 GaN로 변환되어짐을 알 수 있다.

이와 같은 X-선회절 실험으로부터 이 연구에서 NH₃를 열적으로 이온화시켜 생성한 N-source를 Ga와 직접 반응시켜 (001) 면의 Si기판 위에 성장한 GaN박막의 결정구조는 육방정형임을 알 수 있다. 여러 연구자들에 의하여 동일한 성장온도에서 Si기판 위에 입방정 GaN를 성장한 것과는 달리, 여기서 육방정의 GaN가 성장된 것은 상대적으로 N-source의 공급이 부족하여 아주 느린 속도로 Ga와 N의 결합이 이루어져 안정한 상태에서 GaN가 성장되었을 가능성이 높다.

마. GaN의 광학적 특성

열적으로 이온화된 N과 Ga를 직접 반응시켜 700°C의 온도에서 60분 동안 Si기판 위에 성장된 GaN와 사파이어 기판 위에 성장된 GaN 및 순수한 NH₃를 이용하여 성장한 GaN에 대하여 20K 온도에서 측정된 PL 스펙트럼을 비교하여 그림 11에 나타내었다.

우선 열적으로 이온화된 N을 사용하여 c-면의 사파이어 기판 위에 성장한 GaN의 PL 스펙트럼은 3.32eV 부근에서 반치폭이 약 300meV인 발광이 관찰되었고, (001) Si기판 위에 성장시킨 GaN에서는 약 3.38eV 부근에서 반치폭이 약 400meV인 발광이 관찰되었다. 한편, NH₃를 사용하여 Si기판 위에 성장시킨 GaN로부터의 PL 신호는 매우 약하

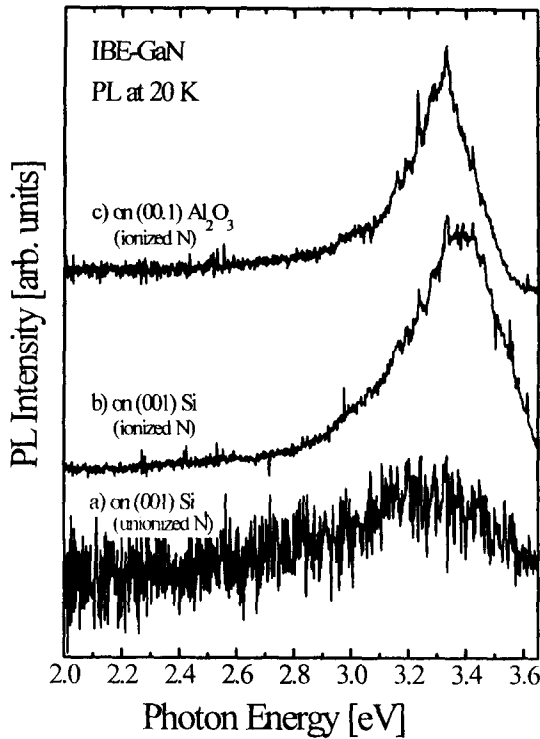


Fig. 11. PL spectra measured at 20 K for GaN films grown on Si and Al_2O_3 substrates using thermally ionized and NH_3 as nitrogen source.

였으며, 3.32eV 부근에서 매우 넓은 반치폭의 발광을 나타내었으나, 그 성질을 평가할 수 없었다. 또한 일반적으로 MOCVD법 또는 MBE법으로 성장한 GaN에서 결정결함과 관련하여 2.2eV 부근에서 관찰되는 “황색발광”은 세 종류의 시편 모두에서 관찰되지 않았다.

입방정 GaN에 대한 PL 특성은 그다지 많이 연구되지 않았으며, 저온에서 측정되는 PL 스펙트럼의 주된 발광피크는 3.82~3.22eV의 넓은 범위에서 관찰되었다. 그러나, 최근 들어 입방정 GaN에 대하여 낮은 온도에서 측정되는 에너지 갭 부근에서 캐리어의 재결합에 의한 발광은 대체적으로 3.27eV에서 강한 신호의 피크가 관찰되고 있다.¹¹⁾

여기에서 측정된 PL 스펙트럼에서는 입방정 GaN의 주된 피크 위치보다 높은 에너지 쪽에서 주된 발광이 나타나고 있으며, 또한 육방정 GaN의 에너지 갭 부근에서 관찰되는 특성 발광도 나타나지 않고 있다. 앞서 X-선 회절특성으로부터 확인한 바와 같이 열적으로 이온화된 N을 사용하여 성장시킨 GaN의 결정구조가 육방정형임에도 불구하고 에너지 갭 부근에서 관찰되고 있는 exciton과 관련된 발광이 관찰되지 않는 사실로부터, 여기서 성장한 GaN 결정의 품질은 MOCVD법 혹은 MBE법으로 성장한 결정의 품질에 비하여 나쁜 것을 알 수 있다. 즉, Ishibashi 등¹²⁾은 MOCVD법으로 사파이어 기판위에 buffer를 사용하지 않고 600°C의 온도에서 GaN를 성장하였을 때 성장된 GaN 표면의 morphology는 양호하지만 결정성이 나쁜 관계로 PL 스펙트럼을 거의 관찰할 수 없었다. Cho 등¹³⁾은 ECR-MBE법으로 (00.1) 사파이어 기판 위에 질소의 분압이 1

$\times 10^{-2}$ Pa로 높아지면 이 보다 낮은 질소 분압에서 성장된 GaN에서 관찰되던 밴드 갭 부근 발광과 2.2eV 부근에서 나타나는 깊은 준위에 의한 발광이 소멸하고, 376nm (3.29eV) 부근에서 매우 넓은 반치폭을 갖는 발광만이 나타났고, 이 발광은 질소 공격자점 도너와 Ga 공격자점이 만드는 엑셉터 쌍 사이의 재결합에 의한 발광으로 해석하였다.

한편 낮은 온도에서 측정되는 GaN의 PL스펙트럼에서 3.4eV 근방의 발광에 대하여 그 원인을 규명하기 위한 연구가 많이 이루어졌다. Chung과 Gershenzon¹⁴⁾은 MOCVD법으로 GaN의 성장과정 중에 H_2O 의 주입에 의하여 O가 도핑된 시료와 O를 이온 주입한 GaN에서 3.42eV에서의 발광이 나타나는 사실로부터, 3.42eV에서의 발광은 도너로 작용하는 O 원자에 속박된 전자와 가전도대의 자유 hole사이의 재결합에 의한 것으로 해석하였다. 한편, Vavilov 등¹⁵⁾에 의하면 8K의 온도에서 undoped GaN의 농도가 $4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 에서 $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 으로 증가함에 따라 3.4eV의 발광 피크가 낮은 에너지 쪽으로 이동함을 보였고, 이 밴드는 이온화 에너지가 110meV인 도너 불순물과 관련된 것으로서 O 혹은 Cl일 가능성을 제시하였다.

이와 같은 PL 특성으로부터, NH_3 의 열적인 분해방법으로 생성시킨 이온화된 N을 사용하여 Si기판과 사파이어 기판 위에 성장시킨 육방정 GaN는, 우선 결정성이 나쁜 관계로 exciton과 관련된 에너지 밴드 갭 부근의 발광은 나타나지 않았고, 질소 또는 Ga과 같은 결정결함과 관련된 발광 혹은 XPS분석에 의하여 확인된 것과 같이 상대적으로 높은 농도로 존재하고 있는 산소와 관련된 불순물에 의한 발광이 주되게 나타났음을 알 수 있다.

4. 결 론

이 연구에서는 III족 원소 Ga를 열적으로 증발시키고, V족 원소 N은 NH_3 를 열적으로 분해하여 이온화시킨 후 (001)면의 Si기판과 (00.1)면의 사파이어 기판 위에 300~730°C의 온도범위에서 직접 반응시켜 GaN를 성장하였다. 성장된 GaN박막의 표면 morphology, 화학적 상태, 결정구조 및 광학적 특성 등을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) GaN의 성장은 초기 핵생성 과정에서 박막의 두께가 급격하게 증가한 후, 성장시간이 경과함에 따라 결정핵을 중심으로 수평적 성장에 의하여 두께가 서서히 증가하거나 일정하게 유지되었다. NH_3 를 열적으로 분해시켜 생성한 이온화된 N이 순수한 NH_3 에 비하여 GaN 결정성장을 위한 V족 원소의 공급에 보다 효과적이었다.

2) GaN박막의 성장과정 중 산소가 유입되어 성장된 GaN 내부에 불순물로 존재하거나, 시료의 표면이 대기 중에 노출된 상태에서 산소가 흡착되었다. 특히 낮은 온도, 짧은 시간동안 성장된 GaN의 표면에서는 Ga과 N의 결합보다는 Ga과 O의 결합에 의하여 O의 성분이 다량 검출되었다.

3) GaN의 표면 morphology는 기판의 온도가 낮고, 성

장시간이 짧은 경우에는 Ga과 N의 반응이 이루어지지 않아 구형의 Ga이 표면에 deposit되었다. 성장온도가 높아지거나 성장시간이 길어짐에 따라 GaN 결정들이 서로 합쳐지면서 어느 정도 평탄한 면을 형성하거나 원형의 고리모양으로 성장되었으며, 열적으로 이온화된 N의 공급이 충분한 경우에는 판상 결정으로 성장되었다.

4) (001) Si기판과 (00.1) 사파이어 기판 위에 성장시킨 GaN의 결정구조는 육방정형이었다.

5) (001) Si기판과 (00.1) 사파이어 기판 위에 성장시킨 GaN는, 결정성이 나쁜 관계로 exciton과 관련된 에너지 밴드 갭 부근의 발광은 나타나지 않았고, 질소 또는 Ga과 같은 결정결함과 관련된 발광 혹은 산소와 관련된 불순물에 의한 발광이 3.32eV와 3.38eV 부근에서 나타났다.

감사의 글

이 연구는 1995년도 한국학술진흥재단 지방대육성과계 [01 E 0384]의하여 이루어진 것임을 밝히며, 이에 감사드립니다. 아울러 XPS 측정에 도움을 주신 LG 종합기술원의 홍창희 박사, SEM 촬영에 도움을 주신 한국자원연구소의 길대섭 씨께도 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. J.H. Edgar, Properties of Group III Nitrides, (INSPEC, London) 1994.
2. S. Nakamura, T. Mukai, and M. Senoh, Appl. Phys. Lett., **64**, 1687, 1994.
3. S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita, Y. Sugimoto, and H. Kiyoko, Appl. Phys. Lett., **70**, 868, 1997.
4. J. I. Pankove, J. Luminescence, **7**, 114, 1973.
5. W. Seifert and A. Tempel, Phys. Stat. Sol. (a), **23**, K39, 1974.
6. M.E. Lin, G. Xue, G.L. Zhou, J.E. Greene, and H. Morkoc, Appl. Phys. Lett., **63**, 932, 1993.
7. M.L. Yu and L.A. DeLouise, Surf. Sci. Rep., **19**, 285, 1994.
8. H. Schulz and K.H. Thiemann, Solid State Commun., **23**, 815, 1977.
9. Y.G. Roman and A.P.M. Adriassen, Thin Solid Films, **169**, 241, 1989.
10. JCPDS Card # 2-1078.
11. JCPDS Card # 6-0509.
12. H. Okumura, K. Ohta, G. Feuillet, K. Balakrishnan, S. Chichibu, H. Hamaguchi, P. Hacke, and S. Yoshida, J. Crystal Growth, **178**, 113, 1997.
13. A. Ishibashi, H. Takeishi, M. Mannoh, Y. Yabuuchi, and Y. Ban, J. Electronic Mater., **25**, 799, 1996.
14. S.H. Cho, K. Hata, T. Maruyama, K. Akimoto, J. Crystal Growth, **173**, 260, 1997.
15. B.C. Chung, M. Gershenson, J. Appl. Phys., **72**, 651, 1992.
16. V.S. Vavilov, S.I. Makarov, M.V. Chukichev, and I. F. Chetverikova, Sov. Phys. Semicond., **13**, 1259, 1979.