

사파이어를 기판으로 이용하여 HVPE법으로 제작한 Freestanding GaN의 특성

이 영 주 · 김 선 태

대전산업대학교 재료공학과

Properties of Freestanding GaN Prepared by HVPE Using a Sapphire as Substrate

Y. J. Lee and S. T. Kim

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

(1998년 2월 18일 받음, 1998년 5월 4일 최종수정본 받음)

초 록 이 연구에서는 HVPE법으로 두께가 $350\mu\text{m}$, 면적이 100mm^2 인 크랙이 없는 freestanding GaN 단결정 기판을 제작하고, 그 특성을 조사하였다. 제작된 GaN 기판의 격자상수는 $c_0=5.18486\text{ \AA}$ 이었고, 이중 X-선 회절피크의 반치폭은 650 arcsec 이었다. 10K 의 온도에서 측정된 PL 스펙트럼은 에너지 밴드 갭 부근에서 중성 도너와 중성 억셉터에 구속된 여기자 및 자유여기자의 소멸에 의한 발광과 결정 결함과 관계하는 깊은 준위에 의한 1.8eV 부근 발광으로 구성되었다. 또한 라만 $E_2(\text{high})$ 모드 주파수는 567cm^{-1} 로서 벌크 GaN 단결정의 값과 같았다. 한편, GaN 기판의 전기전도형은 n형이었고, 전기 비저항은 $0.02\Omega \cdot \text{cm}$ 이었으며, 캐리어 이동도와 농도는 각각 $283\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 와 $1.1 \times 10^{18}\text{cm}^{-3}$ 이었다.

Abstract In this work, the freestanding GaN single crystalline substrates without cracks were grown by hydride vapor phase epitaxy (HVPE) and its some properties were investigated. The GaN substrate, having a current maximum size of $350\mu\text{m}$ -thickness and 100mm^2 area, were obtained by HVPE growth of thick film GaN on sapphire substrate and subsequent mechanical removal of the sapphire substrate. A lattice constant of $c_0=5.18486\text{ \AA}$ and a FWHM of DCXRD was 650 arcsec for the single crystalline GaN substrate. The low temperature PL spectrum consist of three excitonic emission and a deep D-A pair recombination at 1.8eV . The Raman $E_2(\text{high})$ mode frequency was 567cm^{-1} which was the same as that of strain free bulk single crystals. The Hall mobility and carrier concentration was $283\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ and $1.1 \times 10^{18}\text{cm}^{-3}$, respectively.

1. 서 론

GaN계 전자소자를 제작하는데 있어 필요로 하는 적합한 크기의 freestanding GaN 단결정 기판을 제작하기 위하여 많은 연구가 이루어지고 있다. 현재 GaN 박막 결정성장에 있어 제기되고 있는 문제는 기판으로 널리 사용하고 있는 사파이어와 GaN 사이의 격자부정합과 열팽창계수차에 의하여 성장된 박막내에 약 $10^8 \sim 10^{10}\text{cm}^{-2}$ 정도의 많은 결함이 존재하고 있는 것이다.¹⁾ 이를 해결하기 위해서는 벌크 형태의 단결정 GaN를 성장시켜 기판을 제작하여 사용하는 것이 바람직하다. 그러나 GaN는 융점이 2400°C 이상이고 질소(N)의 분해압이 1500K 에서 약 1500bar 정도, 2000K 에서 25000bar 정도로 매우 높아 통상적인 방법으로는 단결정을 성장하기가 곤란하다.²⁾

Madar 등³⁾은 고온, 고압 용액성장 (solid solution growth) 법으로 GaN 단결정 성장을 시도하였다. 그러나, 1200°C 의 온도에서 8 kbar 의 압력을 유지하였을 때 Ga내에서 GaN의 용해도는 10^{-3} 몰분을 정도로 적고, 결정의 성장속도도 $1\mu\text{m}/\text{day}$ 로 낮기 때문에 GaN 단결정을 성장시키는데 성공적이지 못하였다. 한편 Poland의 Porowski 그룹⁴⁾에서는 지난 20여년 동안 $1400 \sim 1700^\circ\text{C}$ 의 온도에

서 $12 \sim 20\text{ kbar}$ 를 유지하면서 Ga과 N_2 를 직접 반응시켜 벌크 형태의 GaN 단결정 성장을 위한 연구가 이루어졌다. 그러나 최근까지도 벌크 형태의 결정은 성장되지 않고 있으며, 두께가 $100\mu\text{m}$ 정도이고, 면적이 $10\text{mm} \times 10\text{mm}$ 정도인 판상 결정이 성장되고 있다. 또한, Ga과 NH_3 를 고온에서 반응시켜 GaN 분말을 합성하고 이를 재 승화시켜 GaN 단결정을 성장시키고자 하는 연구가 이루어졌다. Chu 등⁵⁾은 Ga_2O 와 NH_3 를 1150°C 의 온도에서 반응시켜 GaN 분말을 합성한 후, 이를 1170°C 의 온도에서 360 시간동안 재 승화시켜 지름이 0.2mm 이고, 길이가 2mm 정도인 침상 단결정을 성장시켰다. 최근, Okada 등⁶⁾은 1100°C 의 온도에서 3시간 동안 GaN 분말을 재승화시켜 사파이어 기판 위에 지름이 지름과 높이가 각각 $200\mu\text{m}$ 인 육각 기둥 형태의 결정을 성장하였다.

한편, 다른 결정성장방법에 비하여 결정의 성장속도가 $\sim 100\mu\text{m}/\text{hr}$ 정도인 HVPE (hydride vapor phase epitaxy) 법으로 사파이어 기판 위에 GaN를 두껍게 heteroepitaxy 성장시킨 후 사파이어를 제거하여 GaN 기판으로 활용하고자 하는 연구가 있었지만 그다지 성공적이지 못하였다. Detchprhom 등⁷⁾은 사파이어 기판 위에 GaN와의 격자 부정합도가 2.2% 로 비교적 적은 ZnO를 RF 스퍼터링하고,

그 위에 HVPE법으로 400~800 μm 의 GaN를 성장한 후, ZnO 완충층을 에칭시켜 제거하는 방법으로 GaN 기판을 얻고자 하였다. 그러나, 사파이어와 GaN 사이에 있는 ZnO 완충층의 불완전한 에칭으로 인하여 4x4mm² 정도의 GaN를 얻는데 그쳤다. 최근 Melnik 등⁸⁾은 사파이어에 비하여 GaN와의 격자상수 차가 작은 SiC를 기판으로 사용하여 HVPE법으로 100 μm 두께를 갖는 7x6mm² 정도의 freestanding GaN를 제작하였다.

이와 같이 넓은 면적의 freestanding GaN 기판을 제작하는 것이 곤란하므로 최근에는 사파이어 기판 위에 수~수십 μm 의 GaN를 heteroepitaxy한 "GaN on sapphire" 기판이 상용화되었으며,⁹⁾ 또한 사파이어 기판 위에 SiO₂ mask를 제작한 후 SiO₂ 위에서 GaN를 "수평방향으로 성장" (ELOG: epitaxially lateral overgrowth) 시킨 기판을 사용하여 발광소자를 제작하였다.^{10,11)} 그러나, "GaN on sapphire" 기판이나 ELOG 기판 위에 homoepitaxy의 개념으로 결정결함 밀도가 낮은 GaN를 성장하는 것은 가능하지만, 사파이어 기판이 갖는 문제점 즉, 전기적으로 절연체인 것과 GaN와의 벽개 방향이 서로 다르다는 문제점을 피할 수 없다.

따라서 본 연구에서는 HVPE법으로 freestanding GaN 기판을 제작하기 위하여 지금까지 보고된 방법과는 달리 사파이어 기판 위에 일정 두께의 GaN를 성장하고 다시 GaN를 두껍게 성장하는 방법을 사용하였다. 이와 같은 방법으로 두께가 350 μm , 면적이 100mm²인 크랙이 없는 freestanding GaN 단결정 기판을 제작할 수 있었다. 제작된 freestanding GaN 기판의 결정학적, 광학적 및 전기적인 특성은 비교적 우수하여 GaN의 homoepitaxy에 사용할 수 있을 것으로 기대된다.

2. 실험 방법

GaN 결정을 성장하기 위하여 수평형 대기압 HVPE장치를 사용하였다.¹²⁾ GaN의 heteroepitaxy 성장을 위하여 두께가 350 μm 인 (00.1) 면의 사파이어 기판을 10x10mm² 크기로 절단한 후 유기 용매로 초음파 세척하여 사용하였으며, 완충층 없이 사파이어 기판 위에 직접 성장하였다.

수평형 3단 전기로의 850 $^{\circ}\text{C}$ 로 유지된 온도 영역에 Ga를 담은 석영 보트를 설치하였고, 1020~1040 $^{\circ}\text{C}$ 로 유지된 영역에는 사파이어 기판을 석영 판 위에 얹어 위치시켰다. 전기로의 온도가 성장온도에 도달하면 먼저 Ga이 놓여져 있는 영역에 HCl 가스를 주입하여 GaCl을 형성시킨 후 질소 가스와 함께 기판이 놓여져 있는 영역에 주입하였고, 별도의 석영관으로 NH₃를 주입하여 사파이어 기판 위에 GaN를 성장하였다. GaCl의 배출구로부터 기판의 위치 혹은 HCl의 유량을 조절하여 60~150 $\mu\text{m/hr}$ 의 범위내에서 GaN를 성장하였다. 성장시간이 경과되면 HCl의 공급을 중지하고 질소와 NH₃를 600 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도까지 공급하면서 전기로의 온도를 3~10 $^{\circ}\text{C/min}$ 의 속도로 냉각시켰다. 표 1은 HVPE법으로 GaN를 성장하기 위한 각 반응가스의 유량을 나타낸 것이다.

Table 1. The gas flow rates for HVPE system.

Flow rate (ml/min)			
NH ₃	HCl	dilute N ₂ for HCl	Main N ₂
200~500	20~50	300	3000

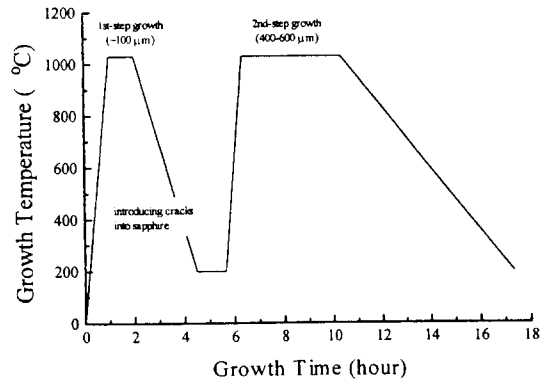


Fig. 1. Time chart for bulk-like thick-film GaN growth.

GaN를 두껍게 성장하기 위하여 우선 사파이어 기판 위에 약 100~150 μm 두께로 GaN를 성장한 후 전기로의 냉각속도를 조절하여 사파이어 기판 쪽에 크랙을 발생시키고, 다시 전기로의 온도를 상승시켜 400~600 μm 두께로 GaN를 성장시켰다. 그림 1은 HVPE법으로 GaN를 두껍게 성장시키기 위한 time-chart를 나타낸 것이다. GaN가 성장된 사파이어 기판은 다이아몬드 연마천을 사용하여 기계적인 방법으로 제거하여 substrate-free GaN를 제작한 후 GaN의 표면을 입경이 3 μm 와 1 μm 인 다이아몬드 slurry로 연마하여 freestanding GaN 기판을 제작하였다.

제작된 GaN 기판의 결정성을 알아보기 위하여 X-선 회절 실험을 하였고, 광학적 성질은 10K 온도와 실온에서 광루미네선스 (photoluminescence; PL)와 Ar 이온 레이저를 사용하여 라만 (Raman) 산란을 측정하여 평가하였으며, 실온에서 Hall 효과를 측정하여 전기적 성질을 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 2는 HVPE법으로 제작한 freestanding GaN 기판의 사진이다. 제작된 GaN 기판은 두께가 350 μm 면적이 10x10mm²이었으며, 연마된 표면에서 피트 (pits)와 크랙 (cracks)이 관찰되지 않았다. ZnO 완충층을 사용한 Detchprhom 등⁷⁾과 GaN와의 격자 부정합이 작은 SiC를 사용한 Melnik 등⁸⁾이 일정 면적의 GaN 기판을 제작할 수 없었는데, 여기서는 기판으로 사용한 10x10mm² 크기의 사파이어 기판 크기의 freestanding GaN 기판을 제작할 수 있었다. 이는 사파이어 기판 쪽에 크랙을 유도할 수 있을 정도의 두께로 GaN를 성장시킨 후 그 위에 연속적으로 GaN를 두껍게 성장함으로써 사파이어 기판과 GaN 사이의 열팽창계수 차이에 의하여 발생할 수 있는 크랙을 최소화할 수 있었기 때문으로 여겨진다. 또한 초기에 성장한

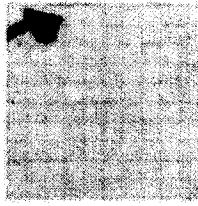


Fig. 2. Photograph of freestanding GaN substrates.

GaN의 표면이 상대적으로 평탄하고, 크랙과 피트가 없기 때문에 그 위에 GaN를 두껍게 성장시켜도 거대화된 크랙이 발생되지 않음을 알 수 있다.

그림 3은 제작된 GaN 기판의 X-선 회절도를 나타낸 것이다. X-선 회절은 34.730, 72.935 및 126° 부근의 위치에서 회절강도가 거의 같은 세 개의 피크가 나타났다. 이들 피크는 각각 육방정 GaN의 c축 방향에 해당하는 (00.2), (00.4) 및 (00.6) 면으로부터의 회절에 의한 것이다.¹³⁾ 또한 (00.6) 면의 회절선은 $k\alpha_1$ 선과 $k\alpha_2$ 선으로 분리되었다. 그림 3으로부터 제작되어진 GaN 기판은 c축 방향으로 배향된 단결정 상태임을 알 수 있다. 또한 (00.6) 면의 $k\alpha_1$ 선의 회절각으로부터 구하여진 격자상수는 $c_0=5.18486\text{ \AA}$ 으로서 벌크 GaN 단결정의 격자상수 $c_0=5.1856\text{ \AA}$ 과 비교된다.⁴⁾

그림 4는 제작된 GaN 기판의 (00.2) 면에 대한 이중 X-선 회절도를 비교하여 나타낸 것이다. X-선 회절 피크의 반치폭은 650 arcsec이었다. 이와 같은 반치폭 값은 벌크 GaN 단결정⁴⁾의 반치폭 30~40 arcsec에 비하여 매우 큰 것으로서 이는 HVPE법에 의한 GaN의 결정성장 속도가 벌크 결정의 성장속도에 비하여 빠르기 때문에 전위와 같은 결정결함이 존재하거나 misoriented된 결정들이 mosaic 구조로 존재하기 때문이라 여겨진다.

그림 5는 1단계 성장법으로 제작된 GaN 기판에 대하여 10K의 온도에서 측정된 PL 스펙트럼을 나타낸 것이다. PL 스펙트럼은 에너지 갭 부근에서 여기자 (exciton)와 관련된 발광과 1.8eV 부근에서의 깊은 준위에 의한 발광으

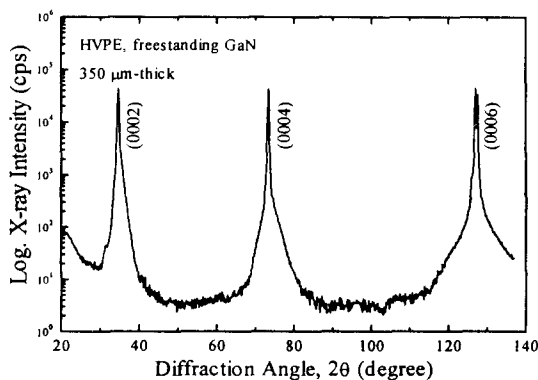


Fig. 3. X-ray diffraction pattern of freestanding GaN substrate.

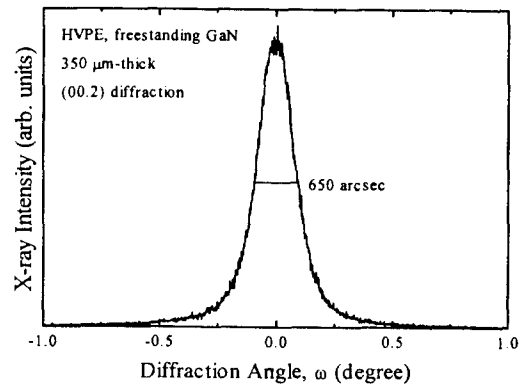


Fig. 4. Double crystal X-ray diffraction patterns of freestanding GaN substrate.

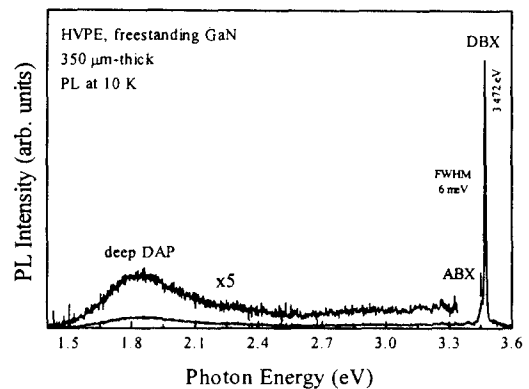


Fig. 5. PL spectrum measured at 10 K for freestanding GaN substrate.

로 구성되었다. 에너지 밴드 갭 부근에서 주된 발광 (DBX)은 3.472eV에서 나타났으며, 이 피크의 반치폭은 6meV이었다. 이는 중성 도너에 속박된 여기자의 소멸에 의한 발광으로서 벌크 GaN 기판 위에 homoepitaxy한 GaN에서 발광 에너지와 잘 일치한다.⁴⁾ 많은 연구자들에 의하여 GaN에서 중성 도너에 구속된 여기자와 관련된 발광이 3.470eV 부근에서 보고되었으며, 이 발광과 관련되는 도너는 결정 결함인 질소 공격자점 (vacancy)이라 여겨지고 있다.^{14~16)} 한편, 에너지 갭 부근의 PL 스펙트럼은 DBX보다 약 18meV 낮은 에너지에서 중성 엑셉터에 구속된 여기자와 관련된 재결합 발광 (ABX)과 DBX 보다 5.7meV 높은 에너지 쪽에서 자유여기자 A의 소멸에 의한 발광 (FXA)으로 세분되었다. 저온에서 GaN의 에너지 갭을 3.502eV로 하면,¹⁴⁾ 자유여기자 A의 결합에너지는 약 24meV가 된다. 또한 중성 도너에 구속된 여기자와 중성 엑셉터에 구속된 여기자의 결합에너지는 각각 6meV와 23meV이다. GaN의 결정 결함에 의하여 깊은 준위를 형성하고 있는 도너와 엑셉터 쌍 (DAP) 재결합 발광은 2.2eV 부근에서 나타나고 있으나,^{14~16)} 여기에서는 그림 5에서와 같이 10K의 온도에서는 1.8eV의 위치에서 관찰되었다. GaN의 PL 스펙트럼에서 1.8eV의 발광은 일반적으로 관찰되지 않으며, 그 원인에 대해서도 알려져 있지 않다. 단지 Khasanov 등¹⁷⁾이 불순물 원자를 이온주입하였을 때 1.7eV 부근에서

의 발광을 관찰하고, 이 발광은 결정결함과 관련이 있다고 설명하였다. 한편, 결정의 품질이 좋지 않거나 불순물이 첨가된 경우 3.27eV 부근에서 얇은 준위를 형성하고 있는 DAP 재결합에 의한 발광과 포논 복제에 의한 발광이 세분되어진다.¹⁴⁻¹⁶⁾ 그러나, 여기서 제작한 GaN 단결정 기판에서는 3.27eV 부근에서 특이한 발광이 나타나지 않았다. 이와 같은 광학적 성질, 즉 에너지 갭 부근에서 자유 여기자와 구속 여기자 관련 발광과, 얇은 준위의 DAP 재결합에 의한 발광이 나타나지 않은 사실로부터 HVPE법으로 제작한 freestanding GaN 기판은 광학적 성질과 관련되는 결정학적 성질이 비교적 양호한 상태의 것임을 알 수 있다.

그림 6은 제작된 GaN 기판에 대하여 실온에서 측정된 라만 스펙트럼을 나타낸 것이다. 육방정 GaN에서 가능한 5개의 모드가 각각 $A_1(TO) = 531.7$, $E_1(TO) = 558.1$, $E_2(\text{high}) = 566.8$, $A_1(LO) = 738.3$, 및 $E_1(LO) = 742.2\text{cm}^{-1}$ 에서 나타났다. 이들 중 $E_2(\text{high energy})$ 모드는 결정의 변형 또는 외부에서 인가하는 압력에 대하여 모드 주파수가 변화되며,¹⁸⁾ $A_1(LO)$ 모드는 불순물의 도핑량에 의하여 모드 주파수가 변화된다.¹⁹⁾ 제작한 freestanding GaN 기판의 E_2 모드 주파수는 567cm^{-1} 로서 벌크 GaN 단결정의 E_2 모드 주파수와 같은 값¹⁸⁾을 나타내었다. 이로부터 본 연구에서 HVPE법으로 제작된 GaN 기판은 벌크 GaN 단결정과 같이 응력이 존재하지 않는 상태임을 알 수 있다.

한편, 제작된 기판에 대하여 실온에서 Hall 효과를 측정한 결과 전기전도형은 n형이었고, 전기 비저항은 $0.02 \Omega \cdot \text{cm}$ 이었으며, 캐리어 이동도와 농도는 각각 $283\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 와 $1.1 \times 10^{18}\text{cm}^{-3}$ 이었다. 이와 같은 전기적 성질은 벌크 GaN의 캐리어 농도 $3 \sim 6 \times 10^{19}\text{cm}^{-3}$ 와 비교된다.⁴⁾ 이와 같이 HVPE법으로 제작한 GaN 기판의 캐리어 농도가 작게 나타난 것은 상대적으로 불순물의 오염이 작거나, 질소 공격자점의 발생이 억제되었기 때문이라 여겨진다.

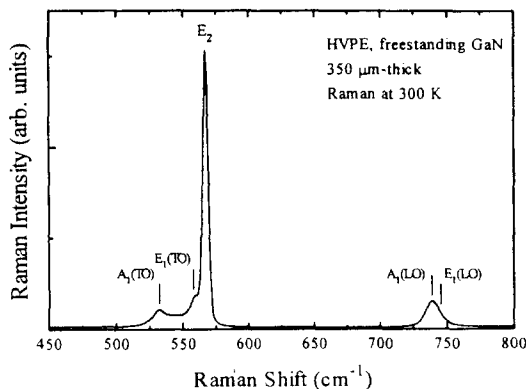


Fig. 6. Raman spectrum for freestanding GaN substrate.

4. 결 론

이 연구에서는 HVPE법으로 두께가 $350\mu\text{m}$ 이고, 면적이 $10 \times 10\text{mm}^2$ 이며, 크랙이 없는 freestanding GaN 단결정 기판을 제작하여 그 특성을 조사하였다. 제작된 GaN 기판은 c-축 방향의 격자상수는 $c_0 = 5.18486 \text{ \AA}$ 이었고, 이중

X-선 회절도의 반치폭은 650arcsec 이었다. 10K 온도에서 PL 스펙트럼은 에너지 밴드 갭 부근에서 중성 도너에 속박된 여기자의 소멸에 의한 발광, 중성 액셉터에 구속된 여기자와 관련된 재결합 발광, 자유여기자 A의 소멸에 의한 발광과 1.8eV 부근에서 깊은 준위에 의한 발광으로 구성되었다. GaN 기판의 라만 E_2 모드 주파수는 567cm^{-1} 로서 벌크 GaN 단결정의 E_2 모드 주파수와 같은 값을 나타내었다. 한편, 제작된 기판에 대하여 실온에서 전기전도형은 n형이었고, 전기 비저항은 $0.02\Omega \cdot \text{cm}$ 이었으며, 캐리어 이동도와 농도는 각각 $283\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 와 $1.1 \times 10^{18}\text{cm}^{-3}$ 이었다. 이와 같은 성질의 GaN 단결정 기판은 homoepitaxy에 의한 GaN 박막 결정 성장에 직접 사용될 수 있을 것으로 기대된다.

참 고 문 헌

1. J. I. Pankove, The Satellite Workshop of ICNS'97, Tokushima Japan (1997)
2. J. Karpinski and S. Porowski, J. Crystal Growth 66, 11 (1984)
3. R. Madar, G. Jacob, J. Hallais and R. Fruchart, **31**, 197 (1975)
4. a) S. Porowski, ICNS'97, Tokushima Japan, TH 2-1 (1997). b) S. Porowski, Mater. Sci. Eng. B, **44**, 407 (1997)
5. T. L. Chu, K. Ito, R. K. Smeltzer, and S. S. C. Chu, J. Electrochem. Soc, **121**, 159 (1974)
6. T. Okada, S. Kurai, Y. Naoi, K. Nishino, F. Inoko, and S. Sakai, Jpn. J. Appl. Phys, **35**, L1318 (1996)
7. T. Detchprohm, K. Hiramatsu, K. Itoh and I. Akasaki, Jpn. J. Appl. Phys, **31**, L1454 (1992)
8. Y. V. Melnik, K. V. Vassilevski, I. P. Nikitina, A. I. Babanin, V. Y. Davydov, and V. A. Dmitriev, MRS Internet Journal, **2**, article 39 (1997)
9. Compound Semiconductors, **3**, 10 (1997)
10. C. Sasaoka, H. Sunakawa, A. Kimura, M. Nido, and A. Usui, ICNS'97, Tokushima Japan, S-4 (1997)
11. S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita, H. Kiyoku, Y. Sugamoto, T. Kozaki, H. Umemoto, M. Sano, K. Chocho, ICNS'97, Tokushima Japan, S-1 (1997)
12. 김선태, 문동찬, 홍창희, 한국재료학회지, **6**, 457 (1996)
13. R. Juza and H. Hann, Zeitschr. Anorgan. Allgem. Chem. **239**, 285 (1938)
14. R. Dingle, D. D. Sell, S. E. Stokowski, and M. Illegems, Phys. Rev. B, **4**, 1211 (1971)
15. O. Lagerstedt and B. Monemar, J. Appl. Phys. **45**, 2266 (1974).
16. W. J. Choyke and I. Linkov, Inst. Phys. Conf. Ser.

- 137, 141 (1993)
17. I. S. Khasanov, A. V. Kuznetsov, A. A. Gippius, and S. A. Semiletov, *Sov. Phys, Semicons*, **17**, 187 (1983)
18. P. Perlin, C. J. Carillon, J. P. Itie, A. S. Miguel, I. Grezgory, and A. Polian, *Phys. Rev. B*, **45**, 83 (1992)
19. T. Kozawa, T. Kachi, H. Kano, Y. Taga, M. Hashimoto, N. Koide, K. Manabe, *J. Appl. Phys*, **75**, 1096 (1994)