

암모니아 역류형태의 반응로를 이용한 GaN 반도체 박막의 성장

김근주, 황영훈

울산과학기술대학교 반도체응용과, 울산, 680-749
(1999년 8월 6일 접수)

Crystal growth of GaN semiconductor films by counter-flow metal-organic chemical vapor deposition

Keunjo Kim and Young Hun Hwang

Department of Semiconductor Applications, Ulsan College, Ulsan 680-749 Korea
(Received August 6, 1999)

요 약 암모니아가스를 역류시키는 수평식 유기금속 화학기상증착장치를 제작하였으며, 유체흐름에 관한 레이놀즈 수 및 열 대류에 관한 레이리 수가 각각 4.5와 215.8이 되도록 하여 GaN 박막을 성장하였다. 이러한 특성변수에서 박막을 성장할 경우 비교적 양호한 박막의 결정특성, 전기적 특성 및 광학적 특성을 갖게 함을 확인하였다. 결정 내의 전위밀도는 $2.6 \times 10^8/\text{cm}^2$ 정도 이었고, Si로 도핑된 n-GaN 박막의 전자에 의한 운반자 농도와 이동도는 각각 $10^{17} \sim 10^{18}/\text{cm}^3$ 과 $200 \sim 400 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$ 의 범위를 갖으며 Mg를 도핑하여 후속열처리로 활성화시킨 p-GaN 박막은 정공에 의한 운반자 농도가 $8 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ 정도임을 확인하였다.

Abstract A counter-flow type horizontal reactor of metal-organic chemical vapor deposition was designed with the Reynolds and the Rayleigh numbers of $Re = 4.5$ and $Ra = 215.8$, respectively. The GaN thin films were grown and characterized by Hall measurement, double crystal X-ray diffraction analysis and photoluminescence measurement. The Si and Mg were also used for doping of GaN films. The dislocation density of $2.6 \times 10^8/\text{cm}^2$ was included in GaN films representing the geometrical lattice mismatch between sapphire substrates and GaN films. The Si doped n-GaN films provide the electron carrier density and mobility in the regions of $10^{17} \sim 10^{18}/\text{cm}^3$ and $200 \sim 400 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$, respectively. Mg doped p-GaN films were post-annealed and activated with the hole carrier density of $8 \times 10^{17}/\text{cm}^3$.

1. 서 론

GaN계 반도체박막 개발은 70년대에 H-VPE(Hydride-type vapor phase epitaxy) 방식으로 시작하였고[1, 2], 1980년대 중반부터 보급된 유기 금속원을 이용하는 화학기상 증착(metal-organic chemical vapor deposition: MOCVD) (또는 MOVPE) 방식의 채용과 알킬계 유기 금속원의 개발에 힘입어, 경사진 기판 표면에 많은 가스의 운동량을 가함으로써 결정박막 성장을 시도하였다. 또한 질화갈륨 기판이 존재하지 않기 때문에, 사파이어 기판위에 결정박막을 성장하였다. 사파이어 기판과의 GaN 박막의 격자 부정합이 16%로 기하학적인 준동형(pseudo-morphic) 구조가 불가능한 이종접합관계이며 박막의 성장이 용이하지 않았다.

GaN/Al₂O₃의 격자부정합을 완화시키기 위해 500°C 정도의 비교적 저온에서 AlN 완충 박막층을 먼저 증착하여

그 위에 GaN 단결정 박막을 고온에서 성장함으로써 박막 성장이 가능해졌으며, 또한 p형 GaN 박막을 저에너지 전자선(low energy electron beam: LEEB)으로 조사할 때 기판의 온도가 상승하여 Mg-H 복합체의 수소결합이 해리되면서 p형으로 활성화될 수 있고, p-n 접합을 형성함으로써 1989년에 청색발광이 가능해졌다[3, 4]. 이러한 성공적인 청색발광소자 개발의 가능성에 힘입어, Nichia사의 제품화의 연구노력으로 1995년에 결실을 맺게 되었다[5, 6]. 현재는 더블 헤테로 구조나 양자우물형 구조로 발광다이오드를 제작하고 있으며, 레이저다이오드뿐만 아니라 수광소자인 포토다이오드의 제작도 가능해졌다. 진공관에서 반도체소자의 전이에서 초고주파 영역의 반도체특성이 문제점으로 남아 있었는데, GaN 반도체는 초고주파특성이 매우 우수하여 SiC와 함께 고주파용 전자소자의 응용이 기대되고 있으며 연구가 활발히 진행되고 있다.

특히 질화갈륨 반도체박막의 주요 성장법인 MOCVD에 대한 연구와 성장 메커니즘이 밝혀지고 있으나, 실제로 양산장비를 이용한 결정박막 성장은 성장조건에 공정상의 여유 공차가 매우 좁아 높은 장비의존성을 보임에도 불구하고 일반적인 무차원 공정상수가 밝혀지지 않아 장비개발에 많은 어려움이 따르고 있다.

본 연구에서는 암모니아가스를 역류시키는 반응로를 갖는 2인치 직경 웨이퍼 양산용 MOCVD 장비에 의한 결정성장 조건을 확인하고 또한 성장한 GaN계 반도체 결정의 결정성, 광학적 및 전기적 특성을 평가 확인함으로써 GaN계 박막성장에 필요한 공정조건을 무차원수로 표현하려 한다. 본 연구 결과 암모니아가스를 역류시키는 수평식 유기금속 화학기상증착장치에서 반응가스의 레이놀즈 수 및 열 대류에 대한 레이리 수가 각각 4.5와 215.8인 장비 공정상태하에서 2인치 웨이퍼 전면에 GaN 박막을 성장할 수 있었다.

2. 실험 방법

MOCVD에 있어서의 열 화학 반응은 $TMGa/NH_3/H_2$ 의 혼합가스를 기판표면에서의 경계층의 열 유체 흐름으로부터 결정박막을 성장한다. 본 연구에서는 Fig. 1에서와 같이 경사진 형태의 수평식을 채택하여 GaN 박막성장을 수행하였으며, 특히 암모니아가스를 역류시키는 방식의 반응로를 도입하여 암모니아가스를 예열함으로써 분자상의 해리(dissociation)를 촉진하도록 설계하였다[7]. 유체역학적 특성평가 기준(criterion)으로서 레이놀즈 수(Reynolds number: Re)는 가스흐름의 점성력에 대한 운동역학적 관성력의 비로 나타내며 다음 식으로 표현된다[8-10].

$$Re = \rho \frac{Vd}{\eta} \tag{1}$$

여기서 ρ , V , d , η 는 각각 반응가스의 밀도, 평균속도, 사각형 튜브의 유효반경, 동 점성계수 등을 나타내며, 본 실험 수행에서 사용한 레이놀즈 수는 $Re = 4.5$ 로 매우 안정된 층류 흐름을 형성하였다. 또한 열역학적 열 전달 특성

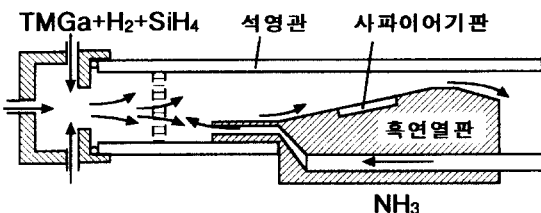


Fig. 1. The schematic diagram of the home made counter-flow MOCVD reactor.

평가 기준인 레이리 수(Rayleigh number: Ra)는 다음과 같이 표현된다[9, 10],

$$Ra = \frac{C_p \rho^2 g H^3 \Delta T}{k \eta T_m} \tag{2}$$

여기서 C_p , k 는 반응가스의 정압 비열, 열 전도도이며 g , H 는 중력가속도, 열판위로 흐를 수 있는 가스층의 높이이며, ΔT 와 T_m 은 열판과 상부 튜브 벽과의 온도차이 및 평균온도를 나타낸다. GaN 경우의 본 실험 수행에 필요한 레이리 수는 양산용 2인치 기판의 경우에 $Ra = 215.8$ 로 양호한 GaN 박막 특성을 보였다. 즉 GaN 박막은 암모니아가스의 열 대류효과가 매우 커서 레이리 수가 비교적 작아져야함을 알 수 있다. 참고로 GaAs는 $Re = 100$, $Ra = 1700$ 로 공정여유가 매우 큰 편이다[10].

Union-Carbide사의 $Al_2O_3(0001)$ 기판을 H_3PO_4 와 H_2SO_4 의 혼합용액으로 표면 식각을 수행한 다음 아세톤용액으로 세정 처리한다. 사파이어기판을 반응로에 장착한 후 고온에서 열적으로 수소가스분위기에서 식각하게 된다. Fig. 2은 반응로에서의 온도-성장시간 관계를 나타낸 것이다. 먼저 기판을 $1150^\circ C$ 고온에서 10분동안 표면 크리닝한 후 온도를 하강시키면서 암모니아 가스라인을 열어 흐름을 조절하면서 $520^\circ C$ 정도의 저온영역에서 GaN 완충층을 300 Å 두께로 성장한 다음, 다시 온도를 상승하여 $1100^\circ C$ 영역에서 GaN 단결정 박막을 성장한다. 완충층 및 단결정 박막을 성장할 때의 수소와 암모니아 유량은 각각 6, 4 liter/min였으며, TMGa 유량은 완충층 및 증착 박막층에 대해 각각 9 sccm, 40 sccm을 사용하였다. 성장압력은 도핑 하지 않은 GaN 박막의 전기적 특성을 고려하여 전자 이동도가 최대가 되는 400 Torr로 일정하게 유지하였다. Si를 GaN 박막에 도핑하기 위해 수소가스에 50 ppm 희석된 silane가스(SiH_4)를 이용하였으며, 유량은 2 nmol 이었다. GaN 박막에 Mg 도핑을 하기 위하여 Cp_2Mg 유량을 반응가스에 첨가하여 1~5 nmole의 범위에서 변화시켰

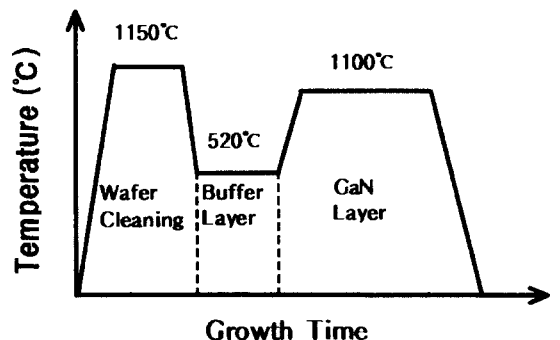


Fig. 2. The profile of growth temperature of GaN-based semiconductor thin films.

으며 다시 p형으로 활성화하기 위해 10분간 850°C의 진공상태에서 급속 열처리를 수행하였다.

3. 실험 결과

불순물 도핑없이 성장된 GaN 박막의 표면은 거울면처럼 표면형상이 양호하였으며, 성장된 결정의 특성을 조사하기 위해 X선 이중결정 회절방법(DCXD)을 도입하였다. Fig. 3에서와 같이 GaN(0002)면에서 회절된 빔의 세기를 관측하였다. 도핑하지 않은 GaN 박막시료에 대한 회절 반폭치(FWHM)는 320 arcsec이다. 결정 박막내의 전위(dislocation)는 반폭치가 커짐에 따라 증가하게 되는데 전위밀도는 다음 식으로 표현된다: [12]

$$\rho_D = \frac{\Delta^2}{9b^2}, \tag{3}$$

여기서 $\rho_D(\text{cm}^{-2})$ 는 전위밀도이고, Δ 는 반폭치(radian), b ($a/3[1120] = 3.19 \text{ \AA}$)는 선단형 전위(edge-type dislocation)의 Burgers 벡터이다. 박막내의 전위밀도는 각각 $2.6 \times 10^8/\text{cm}^2$ 로 질화를 반도체박막 특유의 높은 값을 나타내지만 국소화된 전위의 진행 및 전파가 매우 어려워 안정된 광소자 특성을 나타낸다[11].

Fig. 4는 투과형 전자현미경(TEM)으로 찍은 GaN 박막의 미세 원자구조이다. Fig. 4(A)는 bright field에서 30 nm 두께를 갖는 GaN 원층층을 사파이어기판(0001) 위에 형성한 후 안정된 GaN 박막이 성장됨을 알 수 있다. 또한 GaN 박막층위로 칼날형 전위가 표면상으로 솟구침을 알 수 있다. Fig. 4(B)는 GaN/사파이어기판 계면에서의 고분해능 투과 전자현미경 사진의 미세구조를 나타낸다. 계

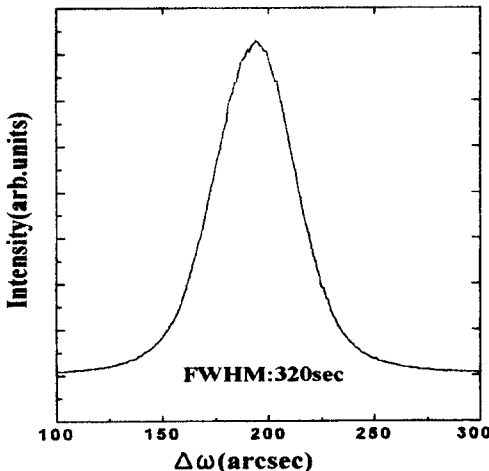


Fig. 3. DCXD spectrum of un-doped GaN(0002) thin film.



Fig. 4. (a) Bright field and (b) high resolution TEM image of interface of GaN/sapphire thin films with [1120] zone axis.

면의 양쪽 격자면에서 모두 뒤틀리는 양상을 보이며, 계면 위 부분의 Wurtzite GaN(0001)의 7개의 원자격자 간격이 계면 아래 부위의 Hexagonal 사파이어(0001)의 8개 원자격자와 기하학적으로 일치하고 있어 대략 격자 부정합이 16.1%로 매우 큰 값을 나타낸다.

Fig. 5는 GaN 박막의 계면에서 멀리 떨어진 표면부위에서의 고분해능 투과전자 현미경으로 찍은 미세 원자구조를 나타낸다. Wurtzite GaN 구조를 나타내며 곳곳에 적층결함으로 인한 contrast가 보임을 알 수 있다.

불순물 도핑하지 않은 박막의 광학적 특성을 확인하기

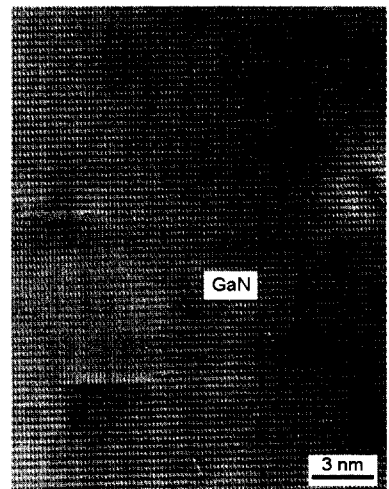


Fig. 5. High resolution TEM image of Wurtzite GaN (0001) epitaxial thin film.

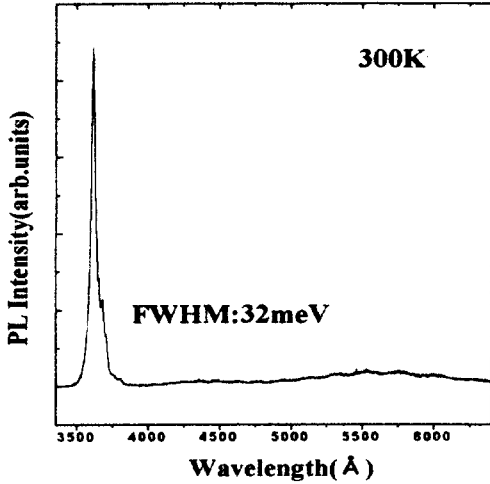


Fig. 6. PL spectrum of un-doped GaN thin film.

위해 상온에서 발광스펙트럼(photoluminescence)을 관측하였다. Fig. 6에서와 같이 도핑하지 않은 GaN 시료에서는 전도대아래 중성 도너(neutral donor)에 결합된 엑시톤의 가전자대로의 전이에 의한 발광(excitonic emission)이 364 nm(3.4 eV)의 파장에서 반폭치 32 meV로 관측되었다. 또한 전위센터에 관련된 깊은준위의 미소발광이 560 nm(2.2 eV) 파장영역에서 관찰되었다.

Fig. 7에서 Si 도핑하지 않은 GaN 시료에 대해 상온에서의 Hall 측정결과를 확인해 보면 전자운반자 농도 및 이동도가 각각 $2.1 \times 10^{17}/\text{cm}^3$, $450 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$ 이었다. 이는 도핑하지 않은 상태에서 GaN 박막은 n형을 띠게 되며, 내부적인 전위 결함주위에 Ga vacancy 등이 형성되어 전기적인 극성을 갖게 되며, Nichia사의 결과와

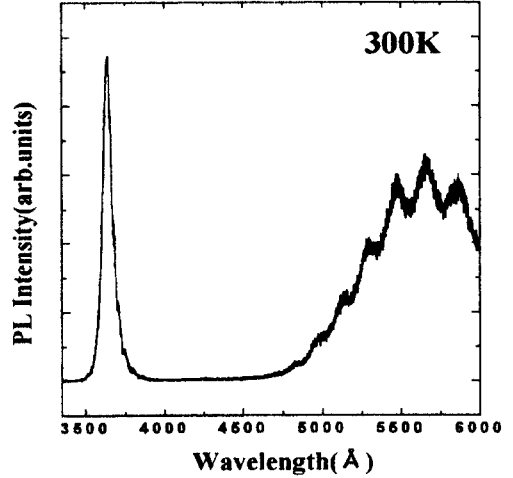


Fig. 8. PL spectrum on the Si doped GaN thin film.

비교할 때 이러한 결정표면 특성 및 전기적 특성은 밴드갭 공학의 소자응용에 이용될 수 있음을 알 수 있다[11]. 또한 Si 도핑원의 유량에 따라 전기적 특성의 전자 운반자와 이동도가 민감하게 변화되어진다. 서로 반비례 관계에 있는 운반자 농도와 이동도는 대략 각각 $10^{17} \sim 10^{18}/\text{cm}^3$ 과 $200 \sim 450 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$ 의 범위로 양호하다.

Fig. 8은 SiH_4 유량이 2 nmole인 경우의 Si 도핑된 시료에서도 같은 엑시톤 준위(3.4 eV)에서 발광하며 이때에는 도핑하지 않은 경우보다 반폭치가 47 meV로 조금 더 크며 상대적으로 전위에 관계된 560 nm 파장의 깊은 준위에 의한 영향이 커졌다[12]. 또한 여러 개의 분리된 peak은 질화물박막의 두께에 의한 PL 측정시 광학적인 간섭현상에 의한 것이다. 이는 기관의 색깔이 노란빛을 띠게 하며, 상대적으로 도핑에 의해 결정성이 나빠질 뿐만 아니라 발광 효율이 낮아짐으로써 박막특성이 Si 도핑에 의해 급변함을 알 수 있다. 또한 전위밀도가 집중된 부위의 Ga Vacancy를 Si가 점유됨에 따라 도너로서 작용하고 발광성 재결합에 참여함으로써, 엑시톤 경로에 의한 발광성 재결합과 비슷한 강도를 보인다. 이러한 결정성의 악화는 SiH_4 가스에 비해 NH_3 가스가 상대적으로 쉽게 열적 부력을 받고, Si 원소는 GaN 박막에 쉽게 고용되어짐을 알 수 있으며, 많은 전위를 수반하게 된다.

GaN 박막을 p형 도핑하기 위해 Mg 유기금속원인 Cp_2Mg 의 유량을 변화시켰으며 운반자 농도분포를 Fig. 9에 나타내었다. 비도핑 상태하에서 GaN 박막은 n형으로 전자에 의한 다수 운반자 농도 $2.1 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ 를 나타낸다. Cp_2Mg 유량이 비교적 적은 1.5 nmole 이하에서는 도핑하지 않은 상태의 GaN 박막이 n형으로 작용하는 배경도핑(background doping)에 의해 어느 정도 p형 도핑과 서로

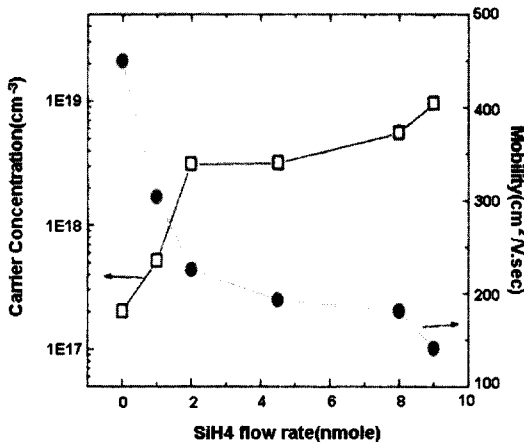


Fig. 7. Electrical property of Si doped GaN thin films for variable SiH_4 flow rates.

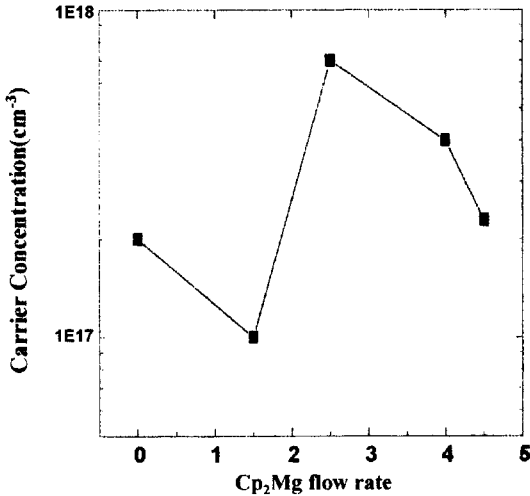


Fig. 9. Carrier concentration on various Cp₂Mg flow rates.

보상(compensation) 되어진다. 1.5 nmole 이상의 도핑에서 p형의 정공에 의한 다수 운반자 농도가 1.1×10¹⁷/cm³에서 8×10¹⁷/cm³ 정도의 분포범위를 형성함을 알 수 있었다. 특히 p형 GaN 박막내에서 양자입자로 작용하여 확산되어지는 수소원자가 Ga 격자위치의 Mg 원자와 결합되어 있는데에는 0.7 eV의 낮은 에너지장벽을 갖고 있어, 쉽게 Mg-H 복합체를 형성하게 된다. 이는 후속 열처리나 복사에너지를 공급함으로써 결정성장 중에 형성된 Mg-H 복합체의 결합을 해리시켜 활성화할 수 있다.

Fig. 10은 Mg를 도핑하여 850°C로 열처리하여 활성화시킨 시료의 발광특성을 나타낸다. 발광파장이 445 nm

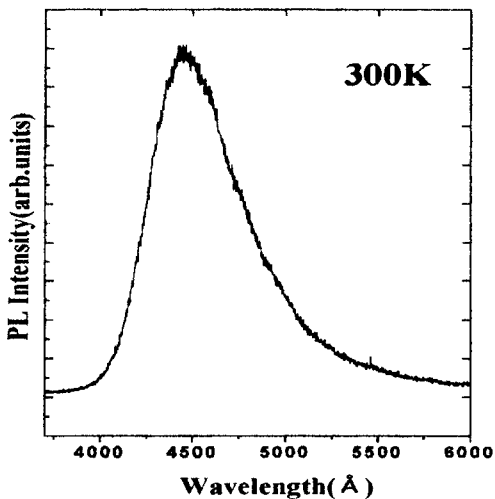


Fig. 10. PL spectrum on activated Mg doped p-GaN thin film.

(2.786 eV)로 GaN의 전도대 부근에서의 엑시톤(exciton)의 가전자대로의 발광재결합에 의해 362 nm(3.42 eV)의 파장보다 장파장쪽으로 이동되었음을 알 수 있다. 이는 가전자대로부터 0.65 eV 위에 존재하는 Mg의 역셉터(acceptor) 불순물준위의 형성에 의한 전도대 부근의 도너와 역셉터로의 재결합(recombination)에 의한 발광현상으로 상온에서 비교적 양호한 p-GaN 박막의 발광특성을 나타냄을 알 수 있다.

4. 결 론

암모니아가스 역류형 반응로를 갖는 수평식 유기금속 기상화학 증착장비로 질화물계 반도체박막을 성장하였다. 반응로의 열·유체역학적인 특성변수는 레이놀즈 수가 4.5이고, 레일리 수는 215.8에서 질화물계 반도체 박막을 사파이어 기판 위에 성장하였다. 성장된 박막의 표면은 양호한 거울면의 상태를 보였으며, 2인치 웨이퍼면 전체에 균일한 두께의 박막이 형성되었다. 먼저 사파이어기판을 고온상태의 수소가스분위기에서 열처리하여 표면 오염물질을 제거하였으며, GaN 완충층을 520°C의 저온에서 성장한 다음 양호한 GaN박막을 성장하였다. 또한 GaN 박막에 Si 도핑 및 Mg를 도핑하였다. GaN 박막은 대체로 전위밀도가 2.6×10⁸/cm²로 매우 높으며, Si 도핑된 n-GaN 박막의 전자 운반자 농도와 이동도는 각각 10¹⁷~10¹⁸/cm³과 200~400 cm²/V·sec의 범위를 나타내었다. 또한 p-GaN 박막의 후속열처리에 의한 활성화도 정공 운반자농도가 8×10¹⁷/cm³ 정도임을 알 수 있다. 결국, 레이놀즈 수가 10 이하일 때, 또한 레일리 수가 200 이하일 때 역류형 반응로에서 질화물계 박막이 효율적으로 성장될 수 있음을 확인하였다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부의 산업기반기술개발사업 과제지원(과제번호:997-429)의 일환으로 수행되었음.

참 고 문 헌

[1] J.I. Pankove, E.A. Miller and J.E. Berkeyheiser, RCA Rev. 32 (1971) 383.
 [2] J.I. Pankove, U.S. Patent No. 3683240 (1972).
 [3] H. Amano, M. Kito, K. Hiramatsu and I. Akasaki, Jpn. J. Appl. Phys. 28 (1989) L2112.
 [4] H. Amano, M. Kito, K. Hiramatsu and I. Akasaki, J. Lumin. 48 (1991) 666.

- [5] S. Nakamura, N. Isawa, M. Senoh and T. Mukai, Jpn. J. Appl. Phys. 31 (1992) L139.
- [6] S. Nakamura, T. Mukai and M. Senoh, Appl. Phys. Lett. 62 (1993) 2390.
- [7] C.-R. Lee, S.-J. Son, I.-H. Lee, J.-Y. Leem and S.K. Noh, J. Cryst. Growth 182 (1997) 11.
- [8] C.-Y. Soong, C.-H. Chyuan and R.-Y. Tzong, Jpn J. Appl. Phys. 37 (1998) 5823.
- [9] V.S. Ban, J. Electrochem. Soc. 125 (1978) 317.
- [10] H.H. Lee, Fundamentals of Microelectronics Processing (McGraw-Hill, Singapore 1990) p. 249.
- [11] S. Nakamura and G. Fasol, The Blue Laser Diode (Springer 1997) p. 36.
- [12] K. Kim and C.B. Park, Thin Solid Films 330 (1998) 139.