

MOCVD를 이용한 비평면구조 기판에서의 GaN 선택적 성장특성연구

이재인 · 금동화* · 유지범

성균관대학교 재료공학과

*한국과학기술연구원 금속부

A Study on the Selective Area Growth of GaN on Non-Planar Substrate by MOCVD

Jae-In Lee, Donghwa Kum* and Ji-Beom Yoo

Department of Materials Eng. Sungkyunkwan University, 300 chunchun-dong, Jangan-gu, Suwon 440-746

*Division of Metals, Korea Institute of Science and Technology, P. O. Box 131, Cheongryang, Seoul 130-650

(1998년 9월 12일 받음, 1998년 12월 30일 최종수정본 받음)

초 록 MOCVD를 이용하여 SiO₂로 패턴된 GaN/sapphire 기판상에서 NH₃ 유량과 성장온도가 GaN 성장의 선택성과 성장 특성에 미치는 영향을 조사하였다. NH₃ 유량을 500~1300sccm, 성장온도를 950~1060℃로 변화시켜 성장변수에 따른 영향을 주사전자현미경으로 관찰하였다. NH₃ 유량이 증가할수록 성장선택성이 향상되었으나 기판윈도우에서 성장되는 GaN 형상변화에는 큰 영향을 미치지 못하였다. 성장온도가 높을수록 GaN의 성장선택성이 향상됨이 관찰되었다. 패턴 모양을 원형, 선형, 방사선모양(선형 패턴을 30, 45°로 회전)으로 제작하여 GaN 성장을 수행한 후 관찰한 결과 {1101}으로 이루어진 Hexagonal 피라미트 형상과 마스크층 위로의 측면성장을 얻을 수 있었으며, 성장조건에 따른 <1100>와 <1210>의 방향으로의 측면성장속도의 차이를 관찰할 수 있었다.

Abstract The selective area growth of GaN by metal organic chemical vapor deposition has been carried out on GaN/sapphire substrate using SiO₂ mask. We investigated the effect of growth parameters such as flow rate of NH₃(500~1300sccm) and the growth temperature(950~1060℃) on the growth selectivity and characteristics of GaN using the Scanning Electron Microscopy(SEM). The selectivity of GaN improved as flow rate of NH₃ and growth temperature increased. But the grown GaN shapes on the substrate windows was independent of the flow rate of NH₃. On the pattern shapes such as circle, stripe, and radiational pattern(rotate the stripe pattern by 30°, 45°), we observed the hexagonal pyramid, the lateral over growth on the mask layer, and the difference of the lateral growth rate depending on growth condition.

1. 서 론

GaN는 광대역 반도체 물질로써 청색 및 자외선 영역의 LED나 LD와 같은 광전소자에 활용될 수 있으며, 특히 이미 개발된 적색 및 녹색영역의 발광소자와 함께 사용되어 디스플레이의 총전연색화를 가능하게 하고, 파장의 단파장화를 통하여 광정보 처리용량을 크게 증대시킬 수 있는 장점을 가진다. 최근에는 GaN 에피성장시 측면성장(ELOG : Epitaxially Lateral Over Growth)에 의한 격자 결함농도의 감소와 대형 표시기기로 각광을 받는 FED(Field Emission Display)의 emitter tip 제작 및 도파로의 형성과 이를 이용한 소자의 응용을 목표로 비평면구조 기판에서 GaN의 선택적 성장 특성에 관한 연구가 많이 진행되고 있다.^{1~3,5)} Sapphire 기판을 이용한 GaN 에피성장 에 있어 격자 및 열팽창계수의 차이에 의해 가장 문제시되고 있는 높은 결정결합농도를 줄이는 방법으로 선택적 에피 성장을 통하여 open된 기판 윈도우상에 수직으로 성장된 GaN가 마스크층 위로의 측면성장을 하여 GaN층을 형성할 경우 측면성장된 GaN 내에는 수직으로 성장된 GaN에

존재하는 전위의 진행이 이루어지지 못해서 매우 낮은 전위 밀도를 가지게 된다고 보고되며, 이를 이용하여 결함이 적은 에피층을 성장하고 이위에 소자를 제작하여 성능을 향상시킬 수 있다.¹⁾ 또한 Hexagonal 구조를 가지는 GaN는 비평면구조의 기판을 이용한 선택적 성장을 통하여 {1101}면으로 이루어지는 육각피라미트의 형상 성장이 가능하므로 식각공정 없이 FED의 tip 제작이 가능하다. 특히 GaN는 emitter tip 물질로써 요구되는 높은 전도 전자 밀도(conduction electron density)와 낮은 전기음성도를 가지며 화학적으로 매우 안정하고 높은 경도를 가지므로 낮은 인가 전압 하에서도 field emission에 의해 많은 전자들을 방출할 수 있는 장점을 가진다.⁶⁾

그간의 연구는 성장변수 등이 비평면 성장의 선택성과 성장 특성에 미치는 영향의 체계적인 연구보다는 응용분야에 중점을 두어 진행되어 왔다. 이에따라 본 연구에서는 상술한 다양한 응용분야를 갖는 비평면구조에서의 GaN 선택적 성장을 통하여 성장조건에 따른 우선성장면, 성장방향과 GaN hexagonal 구조를 조사, 분석하기 위하여 MOCVD를 이용하여 GaN의 선택적 성장 연구를 수행하였다. 기판

으로는 사파이어(0001) 상에 GaN를 1 μ m 두께로 에피 성장하여 기판으로 사용하였다. 기판위에 선택적 성장을 위하여 마스크 물질로 SiO₂를 성장시켜 패턴을 제작하였다. 패턴의 모양은 다양한 크기의 원형, 선형 형태를 채택하여 성장특성을 분석하였다. V/III비에 따른 GaN의 성장특성을 알아보기 위하여 TMGa의 유량을 고정하고 NH₃의 유량의 변화와 성장온도 변화에 따른 GaN의 성장선택성과 성장특성에 미치는 영향을 조사, 분석하였다.

2. 실험장치 및 분석방법

본 연구에서는 Ga의 공급원으로 TMGa를, N의 공급원으로 NH₃를 사용한 MOCVD를 이용하여 GaN 선택적 성장실험을 수행하였다. 그림 1(a)에 실험에 사용한 MOCVD 장치의 전체개략도를 나타내었다. TMGa의 양은 이송 가스인 N₂의 유량과 버블러의 온도 및 압력으로 제어하였고, 반응기내에서 반응가스의 유속을 일정하게 하기 위하여 balance 가스로 N₂를 사용하였다. NH₃와 TMGa의 주입은 석영관 튜브를 가공하여 그림 1(b)와 같이 분리하여 주입함으로써 기판에 도달하기 전에 반응가스들의 반응을 최대한 억제하였다. 그림 1(b)에서 보는 바와 같이 주입되는 공급원들이 기판표면에 최대한 많이 공급되도록 하며 가스의 흐름을 원활히 하기 위하여 흑연의 susceptor를 45°의 경사로 전면을 가공하고 IR 램프로 가열하였다.

실험에 사용한 기판은 (0001) sapphire 기판위에 MOCVD를 이용하여 GaN를 1 μ m의 두께로 성장시켜 사용하였고, 선택적 성장을 위하여 마스크 물질로 SiO₂를 PECVD로 2000 Å 증착한 후 photolithography법과 HF

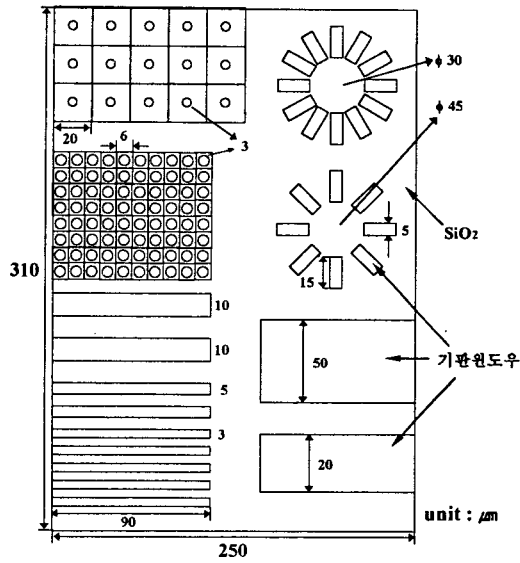


Fig 2. Schematic diagrams of pattern for GaN selective growth

용액을 이용하여 패턴을 형성하였다. 그림 2에 본 연구에서 이용한 패턴의 모양을 나타내었다. GaN의 피라밋 형상을 관찰하기 위하여 원형 패턴을 형성하였고, 간격변화에 따른 성장선택성을 조사하기 위하여 형성된 패턴의 모양은 원형과 선형으로 구성하였는데, 원형 패턴은 직경이 3 μ m이고 간격을 6과 20 μ m로 하였으며, 선형 패턴의 경우 폭과 간격을 3~10 μ m로 하였다. 특히, 선형패턴의 경우 기판 윈도우와 마스크의 폭을 조절하여 선택성에 미치는 영향을 조사하고 마스크 위로의 측면성장을 관찰하였다. 방사선 모양을 가지는 선형패턴을 15 μ m의 길이, 5 μ m의 폭으로 30, 45°의 간격으로 회전시켜 성장조건의 변화에 따른 결정방향의 성장특성 변화를 조사하였다.

GaN 선택적 성장을 위하여 패턴이 형성된 GaN/sapphire 기판을 TCE, Acetone, Methanol로 각각 10분간씩 유기세척한 후, 상압에서 30분간 성장을 수행하였다. 선택적 성장실험에서 NH₃의 유량과 성장온도를 변화시켜 가며 성장변수에 따른 성장 선택성과 각 기판 윈도우에서 성장되는 GaN의 형상을 조사하였다. V/III비에 따른 성장 변화를 관찰하기 위하여 TMGa 주입을 위한 N₂의 유량은 1.714sccm으로 고정한 상태에서 NH₃의 유량을 500~1300sccm (V/III비는 300~750임)로 변화시켰고, 주입되는 총유량에 의한 영향을 배제하기 위하여 balance 가스인 N₂를 NH₃의 유량에 따라 조절하여 전체유량을 2300sccm으로 유지하였다. 성장온도는 950~1060°C로 변화시켜 성장온도에 따른 윈도우와 마스크간의 성장선택성을 조사, 비교하였다. 성장실험 후 GaN의 성장구조와 성장 선택성 및 온도에 따른 성장속도는 주사전자현미경 (SEM)을 이용하여 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

GaN/sapphire 기판위에 SiO₂를 마스크로 하여 패턴을 형성한 후 성장변수에 따른 GaN의 선택적 성장에 미치는

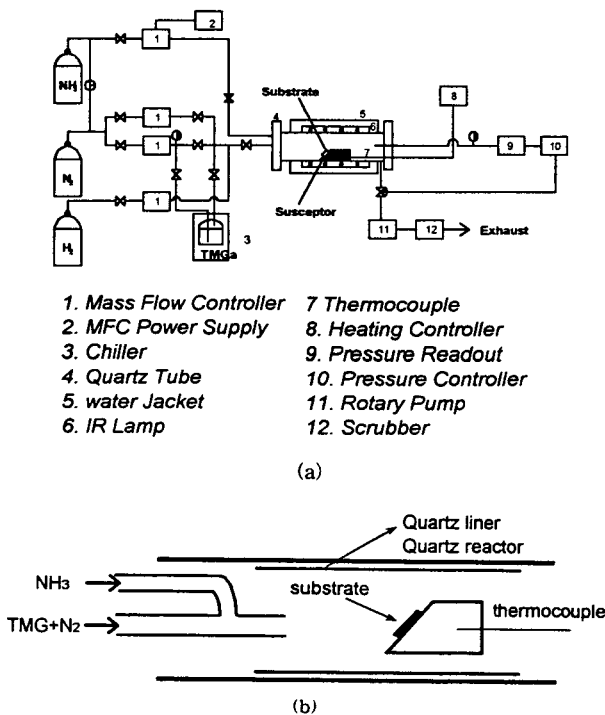
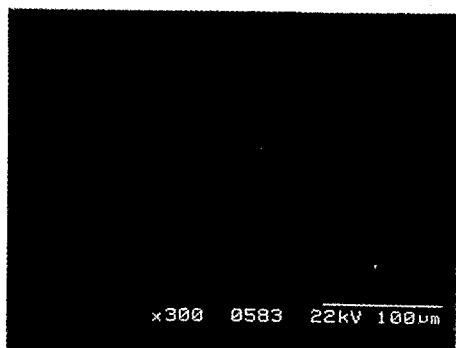
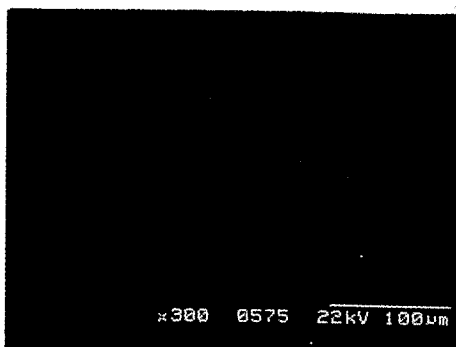


Fig. 1. Schematic diagram of MOCVD system (a) Overall view (b) Reactor



(a)



(b)



(c)

Fig. 3 Effect of NH_3 on GaN selective growth using SiO_2 mask (a) 500sccm (b) 1000sccm (c) 1300sccm

영향을 조사하기 위하여 V/III비(NH_3 의 유량 변화에 의 함)와 성장온도를 변화시켜 성장특성을 조사, 분석하였다.

NH_3 의 유량이 GaN의 선택적 성장 특성에 미치는 영향을 조사하여 그림 3에 나타내었다. 성장온도를 1020℃에서 TMGa 공급을 위한 N_2 의 유량을 1.714sccm으로 고정 한 후 NH_3 의 유량을 500~1300sccm으로 변화시키면서 30분간 GaN를 성장하였다. 그림 3에서 볼 수 있듯이 NH_3 의 유량을 증가시킬수록 기판윈도우와 마스크간의 GaN 선택성이 향상됨을 알 수 있었다. 그러나, NH_3 유량에 관계 없이 마스크가 없는 GaN기판 윈도우상에 성장된 GaN의 표면형상은 거의 동일하였다. 그림 3에서 보는 바와 같이 NH_3 의 유량이 500sccm일 경우에는 패턴 간격에 관계없이 마스크층위에도 GaN 성장이 이루어졌고, 1000sccm의 경

우 20 μm 간격을 갖는 원형패턴 영역에서 기판윈도우와 마스크층에 관계없이 GaN가 성장하는 것을 볼 수 있다. NH_3 유량을 증가시켜 1300sccm으로 하여 성장했을 때는 마스크층위에서는 GaN의 성장을 거의 관찰할 수 없었다. 따라서 GaN의 성장 선택성 관점에서 볼 때 NH_3 의 유량이 1300sccm일 경우 가장 좋은 결과를 나타내었고, NH_3 의 유량변화는 윈도우상에 성장되는 GaN의 특성에는 큰 영향을 미치지 못함을 알 수 있었다.

성장온도가 GaN의 선택적 성장에 미치는 영향을 조사하기 위하여 NH_3 의 유량을 1300sccm으로 고정하고, 성장온도를 950~1060℃로 변화하면서 실험을 수행하였다. 성장온도만의 영향을 조사하기 위하여 N_2 (TMGa 주입용)의 유량을 1.714sccm, balance 가스의 유량을 1000sccm으로 고정시키고, 성장시간은 동일하게 30분으로 하였다. 성장온도 변화에 따른 성장특성 결과가 그림 4에 나타나있다. 성장온도가 높아질수록 GaN의 성장선택성이 향상되나 1000℃와 1020℃일 경우에는 큰 변화가 없고 1060℃일 경우에는 마스크상에도 GaN가 성장됨을 관찰할 수 있었다. 선택성은 GaN 에피층의 성장시 주어진 온도에서 핵생성에 따른 부피 에너지의 감소와 표면에너지의 증가가 복합적으로 작용하여 이루어진다. 저온에서는 핵생성에 따른 부피에너지 감소가 주도적으로 작용하여 윈도우뿐만 아니라 마스크 상에서도 GaN 핵생성과 성장이 이루어지나, 성장온도가 증가함에 따라 부피 에너지 감소가 상대적으로 작아지게 되어 마스크 상에서 GaN의 핵생성과 성장이 어려워 지므로 성장온도의 증가에 따라 선택성의 향상이 이루어지는 것으로 생각된다. 또한 온도의 증가에 따라 표면에서 반응물질의 이동도가 증가하게 되므로 마스크 상보다는 GaN 상으로의 이동이 증가하고 이에 따라서 마스크 상보다는 GaN 윈도우상에서의 성장이 증가하여 선택성이 향상된다고 판단된다. 그러나 1020℃ 이상의 온도에서는 기상 상태에서 형성된 GaN가 기판으로 도달하여 마스크상에도 증착되므로 선택성이 저하되는 것으로 생각된다.

그림 5에서는 NH_3 :1300sccm, N_2 (TMGa):1.714sccm의 유량으로 1020℃에서 30분간 선택적 성장을 수행한 후 원형 패턴에서 성장한 GaN의 주사전자현미경 단면과 평면사진을 나타내었다. 그림 5에서 나타난 바와 같이 뾰족한 피라미트 형상이 육각뿔 형태를 이루고 있는데, 이는 GaN의 결정이 6-fold의 hexagonal임에 기인한다. 그림 5(b)에 나타난 GaN 육각뿔 형상에서 각변들의 길이 비를 이용하여 GaN 경사면이 기판과 이루는 각도인 θ 를 측정한 결과 62° 내외인 것을 확인하였고 이와 함께 open된 기판윈도우의 방향을 이용하여 각 경사면들을 분석한 후, 이론적인 hexagonal GaN 구조와 비교해 본 결과 {1101} 임을 알 수 있었다. 즉, {1101}면들이 우선성장면을 형성하여 성장하므로 육각뿔형태를 이루는 것이다. 이와 같이 선택적 성장에 의해 성장된 GaN가 뾰족한 피라미트 형상을 형성함으로써, 이를 이용할 경우 별도의 식각공정 없이 field emission display의 emitter tip을 제작할 수 있을 것이다.

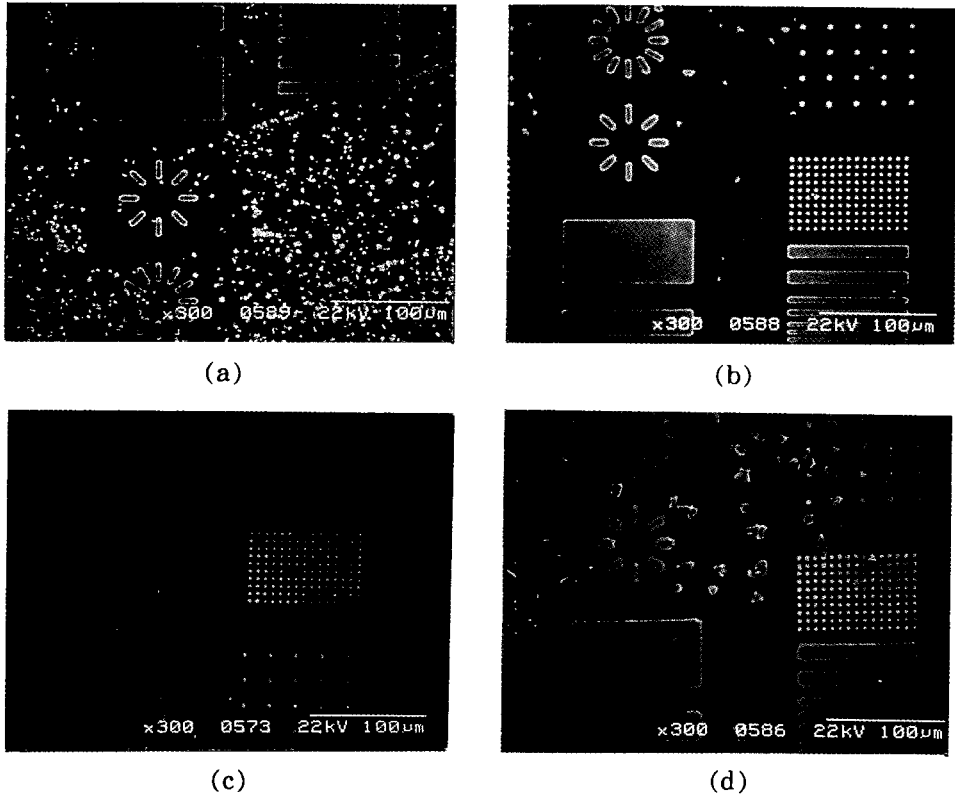
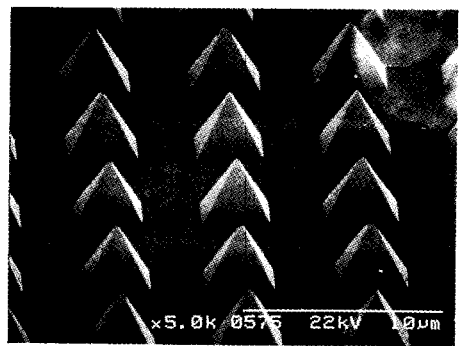
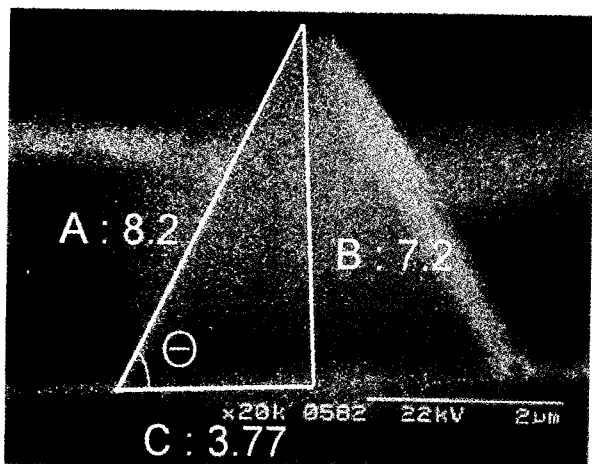


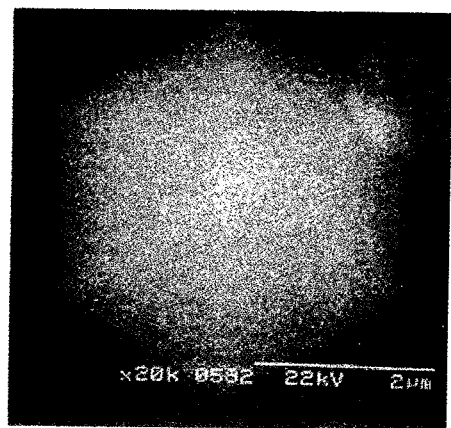
Fig. 4 Effect of growth temp. on GaN selectivity (a) 950°C (b) 1000°C (c) 1020°C (d) 1060°C



(a)



(b)



(c)

Fig. 5. SEM images of GaN hexagonal structure on the circle window (a) Overall (b) Cross-section (c) Plan view

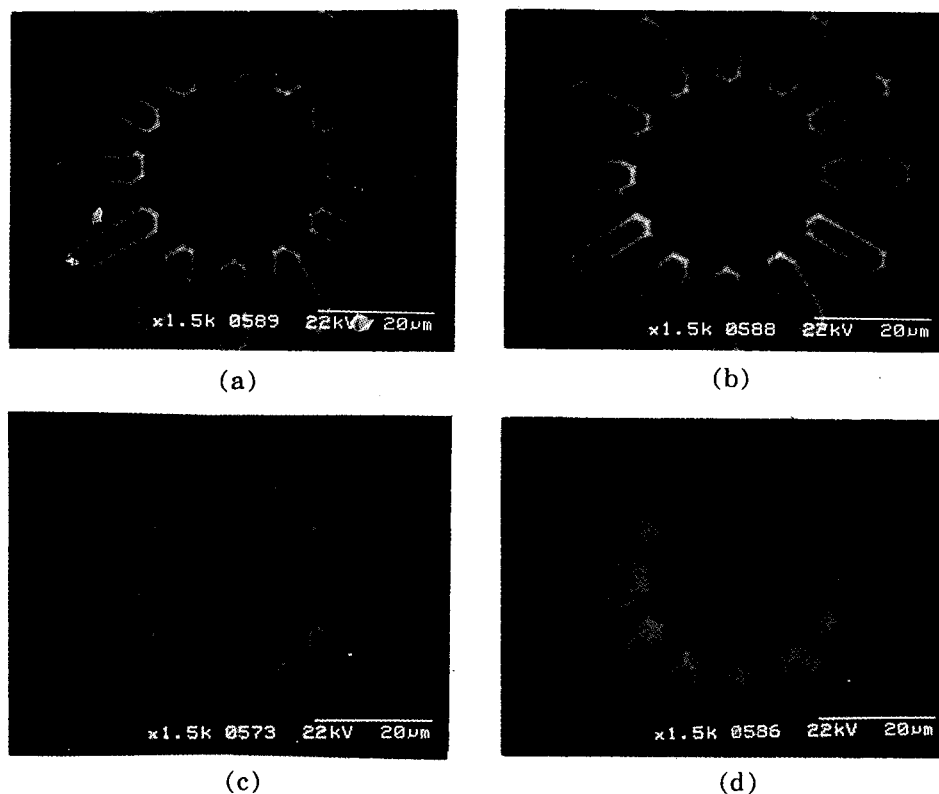


Fig 6. The effect of growth temperature on GaN selective growth on [1100] and [1000] windows (a) 950°C (b) 1000°C (c) 1020°C (d) 1060°C

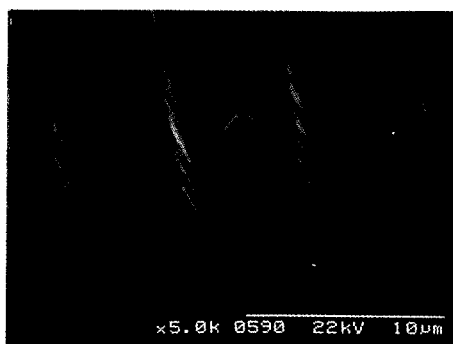


Fig. 7. The lateral growth on th mask as <1100>

성장조건에 따라 성장방향성에 따른 성장특성의 차이를 조사하여 그림 6에 나타내었다. 그림 6에서는 30° 간격으로 회전된 open된 선형패턴에서 성장된 GaN의 형상으로 GaN의 성장속도가 결정방향에 따라 달라짐을 보여준다. 그림에서 팔각형과 육각형형태의 GaN를 볼 수 있는데 각각 $[11\bar{0}0]$ 과 $[11\bar{2}0]$ 으로 open된 패턴에서 성장한 것이다. 성장온도가 950°C일 때는 $\{1101\}$ 면과 $\{2421\}$ 면의 측면성장속도가 거의 차이가 없지만 성장온도가 증가할수록 $\{2421\}$ 면의 측면성장은 증가하지 않고 $\{1101\}$ 면의 측면성장은 현격히 증가하여 1060°C일 경우 성장속도의 차이가 뚜렷이 나타난다. 이는 주어진 성장조건 하에서 GaN의 결정성에 따라 우선성장면이 존재하며 이러한 결정면간의

성장속도 차이를 이용하여 패턴 방향을 조절할 경우 결함감소를 위한 측면성장 (lateral growth)을 빠른 시간내에 수행할 수 있을 것이다.

그림 7에 폭과 간격이 3µm인 선형 패턴에서 성장된 GaN의 형상을 나타내었다. 성장조건은 $NH_3 : 1300\text{sccm}$, N_2 (TMGa) : 1.714sccm의 유량으로 1020°C에서 90분간 선택적 성장을 수행하였다. 패턴의 방향은 $GaN <1100>$ 과 일치하도록 하였다. 그림 7에서 보는 바와 같이 기판윈도우에서 성장한 GaN는 측면성장을 통하여 이웃한 윈도우에서 측면성장한 GaN와 마스크층위에서 서로 만나는 것을 볼 수 있다. 일반적으로 GaN 에피층 성장시에는 에피층과 기판사이에 생성되는 응력등으로 인하여 에피층내에 많은 결함들이 존재하게 되는데 최근 연구보고에 의하면 GaN의 선택적 성장을 통하여 마스크층 위로 측면성장을 할 경우 결정결함이 감소하고, 또한 결정결함감소로 인하여 양질의 GaN 에피층 성장을 이룰 수 있다고 알려져 있다.¹⁰⁾ 본 연구에서도 성장조건을 최적화를 이룰 경우 그림 7에서 보는 바와 같이 측면성장을 통한 결함감소가 가능할 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 MOCVD를 이용하여 GaN/sapphire 기판상에 GaN의 선택적 성장을 수행하여 V/III비, 성장온도에 따른 성장선택성과 각기 다른 모양의 패턴에서 성장

된 GaN의 구조를 조사, 분석하였다. GaN의 선택적 성장에 있어 NH₃ 유량에 의한 V/III비의 변화는 선택성에는 영향을 미치지 않지만, 기판원도우상에 성장되는 GaN의 구조 변화에는 큰 영향을 미치지 못하였다. 성장온도가 변화할 경우 온도가 증가함에 따라 GaN의 성장선택성이 향상됨을 확인하였다. 또한 성장온도가 증가함에 따라 {1101} 면과 {2421}면의 측면성장속도가 현격히 차이가 나는 것을 볼 수 있고, {1101} 면으로 구성된 hexagonal 피라밋 모양의 GaN 형상과 마스크 위로의 측면성장을 확인할 수 있었으며 이 결과 {1101}의 우선성장면을 가짐을 알았다.

감사의 글

본 연구 수행에 많은 도움을 주신 삼성종합기술원의 박용조 박사님께 감사드리며, 본 연구는 교육부 학술진흥재단 반도체사업 (ISRC-96-E-1058) 과 과학기술부 선도기술개발사업에 의해 지원되었습니다.

참고 문헌

1. T.S. Zheleva, O.H. Nam, M.D. Bremser and R.F. Davis, *Appl. Phys. Lett.*, **71**, 2472 (1997)
2. O.H. Nam, M.D. Bremser, B.L. Ward, R.J. Nemanich and R.F. Davis, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36**, L532 (1997)
3. Jaime A. Freitas, Jr., O.H. Nam, T.S. Zheleva, R.F. Davis, *J. Crystal Growth*, **189/190**, 92 (1998)
4. T. Akasaka, Y. Kobayashi, S. Ando, N. Kobayashi, M. Kumagai, *J. Crystal Growth*, **189/190**, 72 (1998)
5. H. Matsushima, M. Yamaguchi, K. Hiramatsu, N. Sawaki, *J. Crystal Growth*, **189/190**, 78 (1998)
6. B. Beaumont, P. Gibart, M. Vaille, S. Haffouz, G. Nataf, A. Bouille, *J. Crystal Growth*, **189/190**, 97 (1998)
7. Y. Kato, S. Kitamura, K. Hiramatsu, N. Sawaki, *J. Crystal Growth*, **144**, 133 (1998)
8. K. Yamaguchi, M. Ogasawara, and K. Okamoto, *J. Appl. Phys.*, **72** (12), 5919 (1992)
9. K. Yamaguchi and K. Okamoto, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32**, 1523 (1993)
10. O.H. Nam, T.S. Zheleva, M.D. Bremser, D.B. Thomson, and R.F. Davis, *MRS. Symposium Proceedings* **482**, 301, (1997)
11. M. Nagahara, S. Miyoshi, H. Yaguchi, K. Onabe, Y. Shiraki, and R. Ito, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **33**, 694 (1994)
12. T. Fukui, S. Ando, and Y.K. Fukai, *Appl. Phys. Lett.*, **57** (12), 1209 (1990)