

금속 갈륨과 암모니아의 직접반응에 의한 GaN 후막성장과 특성 연구

양승현 · 남기석* · 임기영** · 양영석***

전북대학교 화학공학부

**전북대학교 과학기술학부

***우석대학교 화학과

The Growth and Characterization of GaN Films by Direct reaction of Ga and NH₃

Seung Hyun Yang, Kee Suk Nahm*, Kee Young Lim**, and Yeong Seok Yang***

School of Chemical Engineering and Technology

*nahmks@moak.chonbuk.ac.kr

**School of Science and Technology, Chonbuk National University, Chonju 561-756

***Department of Chemical Engineering, Woosuk University, Wanju 565-701

(1999년 11월 8일 받음, 2000년 2월 18일 최종수정본 받음)

초 록 고온에서 증발된 금속 갈륨 (Ga)을 암모니아 (NH₃) 기체와 직접반응 시켜 사파이어 (α -Al₂O₃) 기판 위에 GaN 후막을 성장하였다. 성장된 GaN는 주로 [0002] 방향으로 성장하였으나 낮은 성장온도에서는 [10 $\bar{1}$ 1] 방향의 성장이 관찰되었으며 V-형태를 가진 매우 거친 표면을 보였다. 그러나 성장온도가 증가하면 [10 $\bar{1}$ 0]와 [10 $\bar{1}$ 1] 방향으로 성장이 관찰되었으며 피라미드면을 가진 육방정 결정이 성장되었다. 성장된 GaN의 두께는 온도가 증가할 수록 증가하였으나, 1270°C의 고온에서는 열분해를 일으켜 두께가 감소하였다. 공급된 NH₃의 유량이 증가할수록 GaN의 결정성과 광특성은 향상되었다. X-선 회절기 (X-ray diffraction)와 광루미네선스 (photoluminescence) 분석결과로 GaN 후막이 (10 $\bar{1}$ 0) 면으로 성장되면 황색발광이 증가됨을 관찰할 수 있었다.

Abstract Thick GaN films were grown on (0001) sapphire substrates using the direct reaction of gallium and ammonia. The GaN films grew dominantly along [0002] direction, but included the growth of GaN(10 $\bar{1}$ 0) plane with V-shaped faceted surfaces at low temperature. With increasing growth temperature, however, the growth of GaN(10 $\bar{1}$ 0) and (10 $\bar{1}$ 1) planes was appeared from the films, which gives rise to the growth of hexagonal crystal with pyramid-shaped surface. The growth rate of GaN films increased with increasing growth temperature, but decreased at 1270°C because the GaN films began to decompose into Ga and N at the temperature. It seemed that the crystal and optical qualities of the GaN films improve with increasing NH₃ flow rate. From X-ray diffraction (XRD) and photoluminescence (PL) measurements, it was observed that the yellow luminescence (YL) appeared to be significant as the peak intensity of (10 $\bar{1}$ 0) plane of XRD spectra increased.

Key words : chemical vapor deposition, X-ray diffraction, Raman spectroscopy, optical property

1. 서 론

GaN는 InN, AlN와 더불어 넓은 에너지 밴드갭과 직접 천이형 밴드갭을 갖으며, 경도와 열전도도가 크고, 열 및 화학적으로 안정하다는 우수한 특성을 가진 III-V족 질화물 반도체이다. 최근에는 InGaN/AlGaIn 이중이종접합구조 (doubleheterostructure)와 단일양자우물 (single quantum well) 구조를 이용하여 노란색에서 자외선까지 동작하는 발광다이오드 (light emitting diode, LED)와 레이저다이오드 (laser diode, LD)가 실현되었으며 III-V 질화물 반도체의 물리적 특성 등도 많은 연구가 진행되었다.¹⁾

그러나 기판용 GaN 결정 성장이 어려워 현재는 GaN 박막 성장용 기판으로 사파이어가 가장 많이 이용되고 있다.

그러나 사파이어는 GaN와 격자 부정합이 13%나 되어 고품위 GaN 박막을 성장하기가 어려운 실정이다.^{2,3)} 따라서 고품위 GaN를 성장하기 위해서는 GaN와 격자정합을 이루는 기판의 개발이 필수적이라 할 수 있겠다. 가장 좋은 기판은 GaN 이겠지만 아직도 GaN의 결정성장이 어려워 현재는 수소화물 증기상 에피성장 (HVPE, hydride vapor phase epitaxy) 법⁴⁾과 무정형 GaN 분말의 승화법⁵⁾, 금속 갈륨과 암모니아의 직접반응을 이용한 고온증기상 에피성장법⁶⁾ 등을 이용하여 GaN 후막을 성장하고자 하는 연구가 진행되고 있다. 지금까지 GaN 후막의 성장은 대부분 HVPE 또는 승화법을 이용하여 수행되었다.

본 연구에서는 갈륨과 암모니아를 직접 반응시켜 GaN 후막을 성장하였다. 성장변수로 성장온도와 암모니아의 유량을 변화시키면서 GaN을 성장하였다. 성장된 GaN는 다

양한 분석장비를 이용하여 구조 및 광특성을 조사하였다. 이렇게 측정된 GaN의 구조 및 광특성값의 상관관계를 연구하였다. 본 연구에서 사용한 직접반응은 기존의 수소화물 증기상 에피성장 또는 승화법과 비교하여 반응 원료인 금속 갈륨과 암모니아의 손실을 절감할 수 있으며, 공정 단순화의 이점이 있다.

2. 실험 방법

본 실험에서는 RF-유도가열 화학 기상 증착 반응기를 사용하여 사파이어 기판위에서 갈륨과 암모니아를 직접반응시켜 GaN 후막을 성장하였다. susceptor 는 두 부분으로 되어있어 있다. 갈륨은 하부에 판 홈에 놓고, 상부에는 사파이어 기판을 갈륨으로부터 수직으로 7mm의 거리에 위치하였다. 그림 1에 susceptor의 개략도를 나타내었다. 이 susceptor는 고순도 graphite로 제작되었으며 SiC로 표면을 코팅하여 사용하였다. 성장시 susceptor의 온도는 광온도계 (optical pyrometer)를 사용하여 측정되었으며, Pt/Ru 열전대로 온도를 정확히 보정하였다. 갈륨 원료로 금속 갈륨을 0.1g을 사용하였다. 사파이어 기판의 크기는 1×1cm²였다. 성장전 사파이어 기판은 아세톤으로 1시간 동안 초음파 세척하고, 금속성분과 산화막을 제거하기 위해 HCl과 HF에서 각각 20분과 5분 전처리함 후 N₂기체로 건조하였다. 시편을 반응기에 장착한 후 진공펌프 (rotary pump)로 30분 이상 감압하였으며, 기판표면을 수소 (H₂) 기체를 흘리면서 10min간 540℃에서 식각하였다. GaN 박막 성장온도로는 1070℃~1270℃ 범위로 변화시켰고, 압력은 760Torr로 일정히 유지하였다. 암모니아의 유량은 150~300sccm으로 변화를 시키면서 GaN을 성장시켰다. 암모니아는 공급관을 이용하여 susceptor에 직접 공급하여 사파이어 기판에서 갈륨과 반응하도록 하였다.

성장된 GaN는 X-선 회절기와 Raman을 이용하여 구조 특성을 조사하였고, 주사전자현미경 (scanning electron microscopy, SEM) 등을 이용하여 GaN의 단면과 표면을 관찰하였다. GaN의 광학적 특성은 여기 광원이 He-Cd 레이저로 325nm의 파장을 이용한 광루미네선스를 사용하여 실온에서 측정하였다.

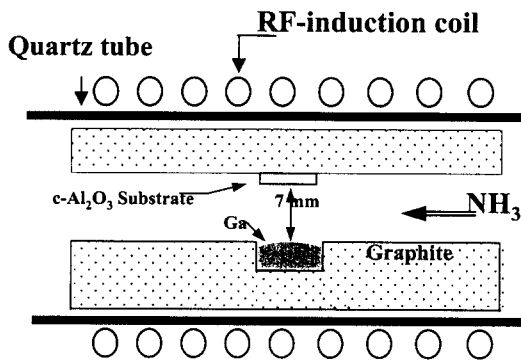


Fig. 1. A schematic diagram of RF-induction heated CVD reactor for the growth of GaN films by direct reaction of Ga and NH₃.

3. 결과 및 고찰

3.1 성장온도의 영향

그림 2는 암모니아 공급유량을 200sccm으로 고정된 후 1070℃~1270℃의 온도범위에서 성장한 GaN의 XRD 분석결과를 보여주고 있다. 1070℃와 1170℃에서 성장한 GaN의 경우 34.4°와 72.75° 위치에서 GaN(0002)와 GaN(0004) 면으로의 성장을 관찰할 수 있으며, 이는 성장된 GaN가 c-면으로 성장된다는 것을 나타내고 있다. 이에 반하여 1270℃에서 성장된 GaN는 GaN(0002)와 GaN(0004) 면으로의 성장이 매우 약하게 관찰되었다. 이는 1270℃의 고온에서는 GaN의 성장보다는 이미 성장된 GaN가 열분해되기 때문인 것으로 생각된다. 각 성장온도에서 관찰된 GaN(0002) 피크의 반폭치는 0.27~0.31° (972~1116 arcsec) 범위에 있었다. 또한 1070℃에서 성

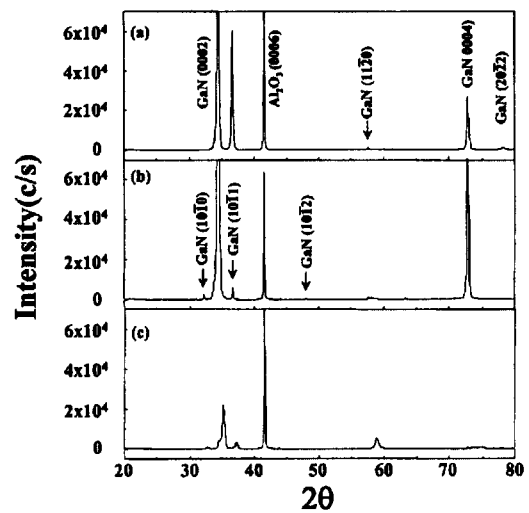


Fig. 2. XRD spectra for GaN films grown for 60 min with 200 sccm NH₃ at (a) 1070℃, (b) 1170℃, and (c) 1270℃.

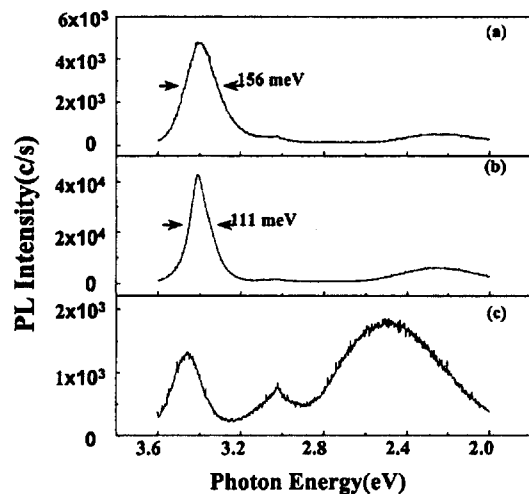


Fig. 3. PL spectra measured at room temperature for GaN films grown for 60 min with 200 sccm NH₃ at (a) 1070℃, (b) 1170℃, and (c) 1270℃.

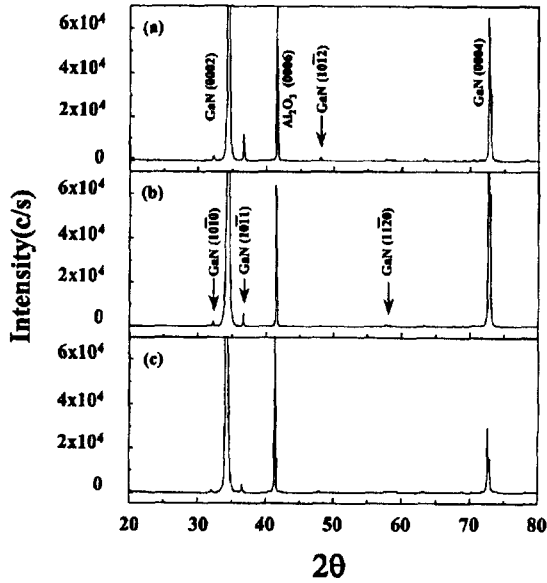


Fig. 4. XRD spectra for GaN films grown for 60 min at 1170°C with the NH₃ flow rates of (a) 150 sccm, (b) 200 sccm, and (c) 300 sccm.

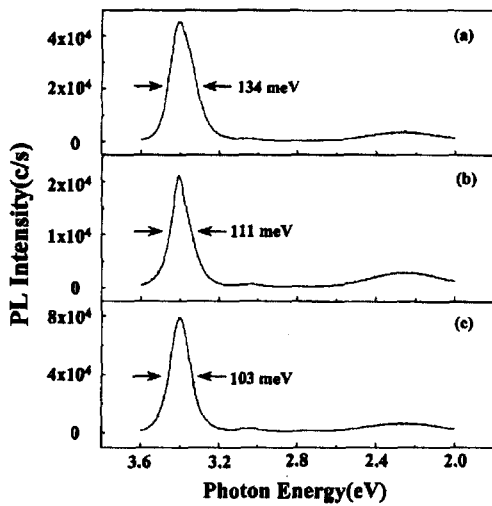


Fig. 5. PL spectra measured at room temperature for GaN films grown for 60 min at 1170°C with the NH₃ flow rates of (a) 150 sccm, (b) 200 sccm, and (c) 300 sccm.

장된 GaN는 36.7° 위치에서 GaN(10 $\bar{1}$ 1) 면이 크게 관찰되었으나, 32.25° 위치에서 관찰되는 GaN(10 $\bar{1}$ 1) 면은 성장되지 않았다. 1170°C에서 성장된 GaN의 경우에는 (10 $\bar{1}$ 0)와 (10 $\bar{1}$ 1), (10 $\bar{1}$ 2), (11 $\bar{2}$ 0) 면으로의 성장은 매우 약하게 관찰되었다.⁸⁾ 이는 GaN가 성장시 c-면으로만 성장되는 것이 아니라, 여러 결정방향으로 성장됨을 보여주고 있으며, 성장 온도가 높아질수록 다른 성장방향으로 GaN가 성장됨을 알 수 있다. (10 $\bar{1}$ 0) 면으로의 성장은 육방정계 구조의 GaN성장에서 주요 격자결함을 유발하며, 주로 nanopipe의 벽면에서 관찰된다. (10 $\bar{1}$ 1) 면으로의 성장은 nanopipe와 pinhole의 초기 단계에 V-형태의 가파른 V-표면을 이루는 격자결함을 유발하는 것으로 보고하고 있다.^{9~11)}

그림 3은 앞서 XRD를 이용하여 구조적 특성 분석을 한 GaN의 PL 분석 결과이다. 1070°C와 1170°C에서 성장된 GaN에서는 강한 청색발광이 관찰되었으나, 황색발광은 약하게 관찰되었다. 1070°C에서 성장된 GaN의 청색발광은 3.404eV에서 반폭치가 156meV인 강한 발광특성을 보이고, 1170°C에서 성장한 GaN의 경우는 3.394eV에서 반폭치가 약 111meV인 강한 발광 특성을 보이고 있다. 또한, 이들 시료에서 관찰되고 있는 황색발광은 1170°C에서 성장된 GaN가 1070°C에서 성장된 GaN보다 강하게 관찰되고 있다. 이는 Fig. 2에 보인 XRD의 분석 결과와 비교하면 성장되는 GaN가 c-면으로만 성장이 이루어지지 않고 다른 성장방향으로도 성장될 때 황색발광이 관찰됨을 알 수 있었다.

3.2 NH₃ 유량의 영향

그림 4는 성장온도를 1170°C로 고정한 후 암모니아 유량을 150~300sccm으로 변화시키면서 성장한 GaN의 XRD 분석 결과를 보이고 있다. 이 XRD 분석 결과는 그림 2-(b)에서 보인 XRD와 거의 비슷하게 보이나 자세히 살펴보면 GaN(0002) 피크의 강도는 각 유량에서 거의 비슷한 값을 보인 반면 GaN(10 $\bar{1}$ 0), (10 $\bar{1}$ 1), 및 (10 $\bar{1}$ 2) 면으로의 성장을 나타내는 피크의 강도는 약간 변화함을 알 수 있다. 각 유량에서 성장한 GaN(0002) 피크의 반폭치는 0.28~0.31° (1008~1116 arcsec)의 범위에 속하는 결정성을 보였다. 이로부터 암모니아의 공급유량이 성장된 GaN의 결정성에 큰 영향을 미치지 않는 것으로 판단된다.

암모니아의 공급유량이 성장된 GaN의 광특성에 미치는 영향을 관찰하였다. 그림 5는 그림 4에서 보인 XRD분석에서 사용한 GaN를 PL 분석 결과를 나타낸다. 모든 시료에서 황색 발광이 관찰되었으며, NH₃을 300sccm 공급하였을 때 청색 발광이 3.402eV에서 반폭치는 103meV로 200sccm일 때의 반폭치인 111meV보다 광특성이 향상됨을 보이고 있다. 또한, 이들 시료에서 황색 발광의 변화가 관찰되었는데 이들은 앞서 설명된 GaN의 결정 성장 방향에 영향을 받은 결과로 판단된다.

3.3 GaN의 성장방향이 YL에 미치는 영향

성장된 GaN의 결정 성장 방향과 황색 발광과의 관계를 규명하였다. 그림 6은 각 실험조건에서 성장된 GaN의 (10 $\bar{1}$ 0) 피크와 (0002) 피크의 강도비와 황색 발광과 청색 발광의 강도비 사이의 관계를 나타낸 그림이다. 성장온도의 변화와 암모니아 공급유량의 변화에 따라 성장된 GaN는 (10 $\bar{1}$ 0) 피크의 강도가 커질수록 황색 발광의 강도가 증가함을 보여주고 있다. 이로부터 GaN 성장시 결정 성장 방향이 광 특성에 큰 영향을 주고 있다는 것을 확인 할 수 있었다.

3.4 성장조건이 GaN 성장속도에 미치는 영향

성장온도와 암모니아 공급 유량 변화에 따라 성장된 GaN의 구조적 특성과 광학적 특성을 조사하였다. 이들 특성 분석을 통해 조사한 GaN의 성장두께와 단면분석을 위해 SEM 분석을 수행하였다. 그림 7에서 보여주는 성장 두께는 평균 성장 두께로 사파이어 기관 전역에 균일한 두께

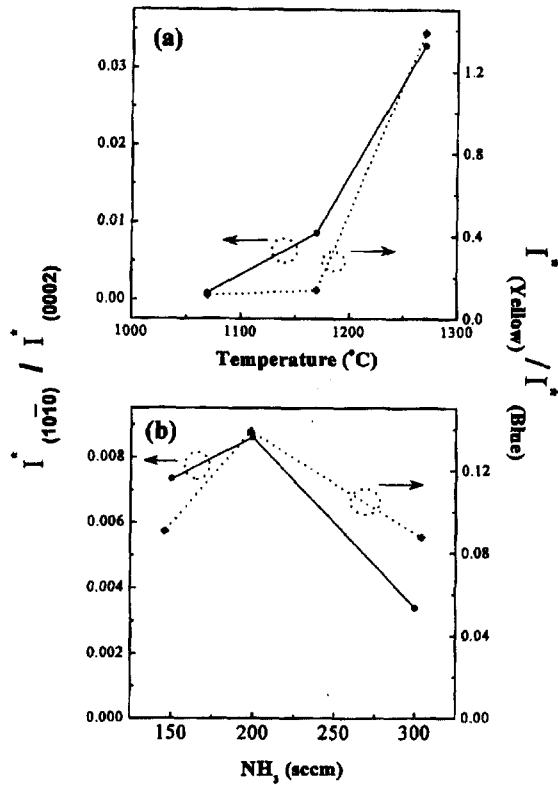


Fig. 6. The integrated peak intensity ratios of YL to BL and of (1010) to (0002) as functions of (a) growth temperature and (b) NH_3 flow rate.

로 성장되지는 않았다. 성장온도를 1070°C에서 1170°C로 증가하였을 때 GaN의 성장두께는 급속히 증가하였으며, 성장온도가 1270°C로 증가함에 따라 GaN의 성장 두께는 현저히 줄어들었다. 이는 높은 성장온도에서는 이미 성장된 GaN가 기판에 안정하게 증착 되지 않고 열분해 되었다고 판단된다. XRD 분석결과에서도 GaN의 특성 피크의 강도는 다른 성장온도에서 보다 낮은 값을 보였다. 또한 공급되는 암모니아의 유량에 따라 성장된 GaN 박막두께는 공급되는 암모니아가 150sccm에서 300sccm으로 증가할수록 성장 두께가 증가하였다. 이는 GaN의 성장을 위하여 공급하는 N 원료의 양이 GaN 결정의 성장속도를 결정하는 중요한 인자임을 알 수 있다. 본 연구에서 성장된 GaN의 표면은 XRD에서 알 수 있었듯이 1070°C의 낮은 온도에서는 (1011) 면으로의 성장 방향이 우세하여 V-형태의 표면을 가졌으며, 성장온도가 증가하면서 [1010], [1011] 방향으로 성장되어 피라미드면을 가진 육방정계 결정으로 성장됨을 확인하였다.

그림 8은 앞에서 XRD와 PL로 조사된 육방정계 구조를 가진 시료의 라만 스펙트럼을 나타낸다. 그림 8-(a)는 1170°C에서 성장된 GaN의 경우 (그림 2-b)의 라만 스펙트럼 분석결과이며, Fig. 8-(b)는 1170°C에서 암모니아 공급유량이 300sccm일 때 (그림 4-d) 성장된 시료의 라만 스펙트럼 분석결과이다. 각 시료에서 라만 신호가 569cm⁻¹에서 선명한 E₂ 피크와 740cm⁻¹ 위치에서 A₁

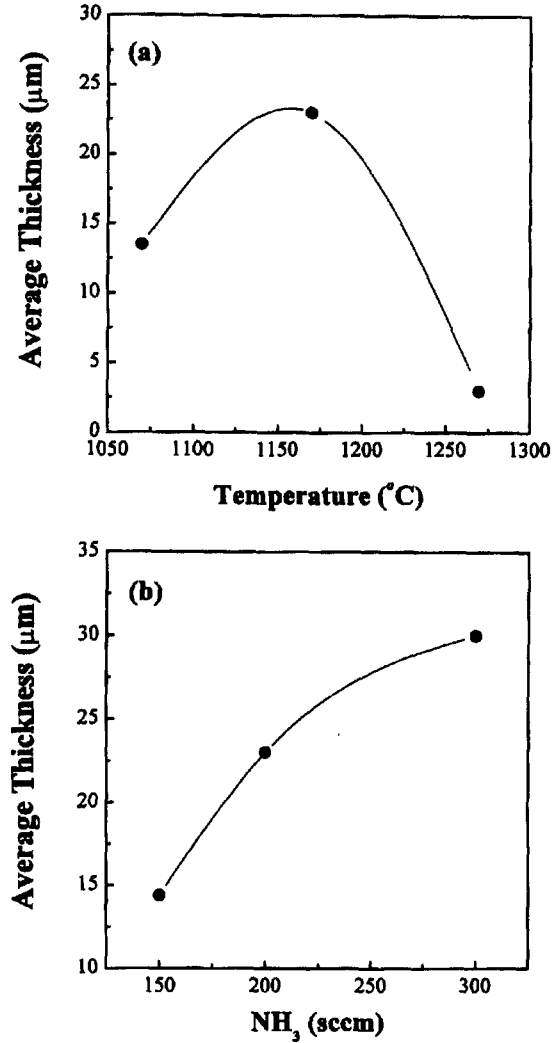


Fig. 7. The dependency of the average growth rate of GaN films on (a) growth temperature and (b) NH_3 flow rate.

(LO) 모드, 560cm⁻¹ 위치에서 E₁(TO) 모드, 532cm⁻¹에서 A₁(TO) 모드들의 완만한 피크들을 보여주고 있다.^{12,13)} 한편, 라만 스펙트럼에서 보여주는 선명한 E₂ 피크는 성장된 이들 GaN 시료가 육방정계 구조임을 나타내준다.

4. 결 론

본 연구에서는 화학 기상 증착 반응기에서 고온에서 증발된 갈륨과 암모니아를 직접 반응시켜서 [0001] 방향성을 갖은 사파이어 기판위에 1070°C~1270°C의 온도범위에서 GaN 후막을 성장하였다. 성장된 GaN의 XRD와 Raman 분석을 통해 GaN가 육방정 결정성을 갖음을 확인할 수 있었다. 성장되는 GaN 결정은 피라미드 면을 가진 판형의 형태로 성장되었다. 낮은 성장온도에서는 (1011) 면으로의 성장이 우세하여 V-형태의 표면의 거친 결정이 성장되었다. GaN(0002) 피크의 반폭치는 모든 시료에서 0.28~0.31°였으며, 청색 발광의 반폭치는 103~156meV의 값을 보였다. 특히, N 원료의 공급이 증가할수록 반폭치는 좋아지고 있었다. GaN의 황색 발광은 GaN가 (1010) 면으로

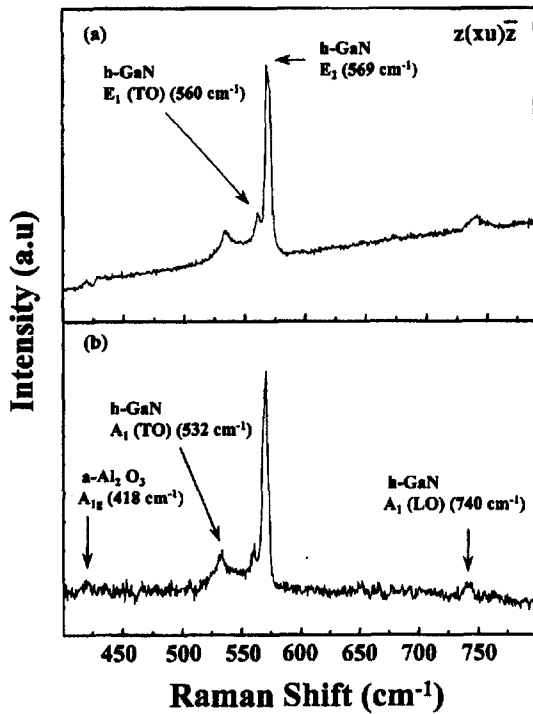


Fig. 8. A typical Raman spectrum for GaN films grown for 60 min at 1170°C with the NH₃ flow rates of (a) 200 sccm and (b) 300 sccm.

성장할 때 크게 증가하였다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단의 특정기초연구 (과제번호 : 1999-2-114-008-5) 지원으로 수행되었습니다.

참고 문헌

1. S. Nakamura, M. Senoh, N. Isawa, and S.

Nagahama, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **34**, L797 (1995).
 2. S. Nakamura, M. Senoh, N. Isawa, and S. Nagahama, *Appl. Phys. Lett.*, **67**, 1868 (1995).
 3. H. Morkoc, A. Botchkarev, A. Salvador, and B. Sverdlov, *J. Crystal Growth*, **150**, 887 (1995).
 4. T. Detchprohm, K. Hiramatsu, H. Amano, and I. Akasaki, *Appl. Phys. Lett.*, **61**, 2688 (1992).
 5. S. Kurai, T. Abe, Y. Naoi, and S. Sakai, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **35**, 1637 (1996).
 6. S. Fischer, C. Wetzel, W. L. Hansen, and E. D. Bourret-Courchesne, *Appl. Phys. Lett.*, **69**(18), 2716 (1996).
 7. K. C. Kim, H. W. Shim, E.-K. Suh, H. J. Lee, and K. S. Nahm, *J. Korean Phys. Soc.*, **32**(4), 558 (1998).
 8. JCPDS card #2-1078.
 9. Z. Liliental-Weber, Y. Chen, S. Ruvimov, and J. Washburn, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 2835 (1997).
 10. Y. Xin, S. J. Pennycook, D. Browning, P. D. Nellist, S. Sivanathan, B. Beaumont, J.-P. Faurie, and P. Gibart, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **482**, 781 (1998).
 11. W. Qian, M. Skowronski, K. Doverspike, L. B. Rowland, and D. K. Gaskill, *J. Crys. Growth*, **151**, 396 (1995).
 12. T. Azuhata, T. Sota, K. Suzuki, and S. Nakamura, *J. Phys., Condens. Matter*, **7**, L129 (1995).
 13. T. Kozawa, T. Kachi, H. Kano, Y. Taga, M. Hashimoto, N. Koide, and K. Manabe, *J. Appl. Phys.*, **75**, 1008 (1994).