

Hydride Vapor Phase Epitaxy 법으로 성장된 Free-Standing GaN 기판의 특성에 관한 연구

(Characteristics of Free-Standing GaN Substrates grown by Hydride Vapor Phase Epitaxy)

金華睦*, 崔準成**, 吳在應*, 劉泰京***

(Hwa-Mok Kim, Jun Sung Choi, Jae-Eung Oh, and Tae-Kyung Yoo)

요 약

Seed crystal 로 bare (0001) 사파이어 기판을 사용하여 hydride vapor phase epitaxy (HVPE)법을 이용하여 free-standing GaN 단결정기판을 성장시켰다. 일정한 두께의 GaN막을 성장한 후 사파이어 기판을 mechanical polishing 작업으로 제거하여 두께 200 μm , 10 \times 10 μm 크기의 free-standing GaN 기판을 얻을 수 있었으며, 성장 전 GaCl 전처리를 수행함으로써 crack이 없는 기판을 제작할 수 있었다. 이렇게 제작된 free-standing GaN 기판의 특성을 SiO₂ patterned sapphire위에 LEO (Lateral Epitaxial Overgrowth) 방법으로 성장된GaN박막과 double crystal x-ray diffraction (DC-XRD), cathodoluminescence (CL) 및 photoluminescence (PL) 방법으로 특성을 비교하였다.

Abstract

Free-standing GaN single crystal substrates have been obtained by growing thick GaN epitaxial layers on (0001) sapphire substrates using hydride vapor phase epitaxy (HVPE) method. After growing the GaN thick film of 200 μm , a free-standing GaN with a size of 10 mm \times 10 mm were obtained by mechanical polishing process to remove sapphire substrate. Crack-free GaN substrates have been obtained by GaCl pre-treatment prior to the growth of GaN epitaxial layers. Properties of free-standing GaN substrates have been compared with those of lateral epitaxial overgrowth (LEO) GaN films by double-crystal x-ray diffraction (DC-XRD), cathodoluminescence (CL) and photoluminescence (PL) measurements.

I. 서 론

GaN등 III-nitride 화합물 반도체는 광전 및 전자 소자의 응용에 있어서 가장 각광 받는 광역 밴드갭 (wide bandgap) 재료 중 하나로서, 이미 고효율의 청색 및 녹색 발광 다이오드 및 InGaN 다중 양자우물 (multi-quantum well, MQW) 레이저 다이오드의 제작에 성공적으로 적용되었다^[1]. 그러나, 이러한 성과에도 불구하고 성장된 GaN 박막의 결정성 향상은 여전히 풀어야 할 숙제로 남아 있다. Sapphire 기판 위에 성장된 GaN 박막의 경우 기판과 박막간의 격자상수 및 열 팽창 계

* 正會員, ** 學生會員, 漢陽大學校 電子工學科 (Department of Electronic Engineering, Hanyang Univ.)
*** 正會員, LG 電子綜合技術院 素子材料研究所 (Institute of Devices and Materials, LG Corporate Institute of Technology)
※ 본 연구는 1998년도 학술진흥재단 과학기술기초중점연구사업에 의한 연구비 지원으로 수행되었습니다.

接受日字:1999年11月8日, 수정완료일:2000年2月15日

수의 차이로 인하여 발생하는 기는 선 전위 (threading dislocation) 의 영향으로 양질의 GaN 박막 성장이 어렵다. 이러한 기는 선 전위를 줄이기 위해 완충층 (buffer layer) 이나 핵생성층 (nucleation layer) 을 사용하는 방법이 제안되었으나, GaN 박막의 광학적 특성 저하를 가져와 적용에 한계를 드러내고 있는 실정이다. 이러한 문제점들은 모두 사파이어나 탄화규소 (silicon carbide)와 같은 기판을 사용한 hetero-epitaxy에 의해 발생하는 것이므로, GaN 기판을 이용한 homo-epitaxy 가 가능하다면 이러한 문제점들은 모두 해결될 것이다. GaN 기판을 사용하여 homo-epitaxy 성장을 하게 되면, 전위의 생성 없이 2차원 성장이 가능하며, 더 이상 완충층이나 핵생성층의 성장과 같은 단계가 필요 없게 된다. 또한, homo-epitaxy의 다른 장점으로는 전기적으로 전도성이 좋은 기판의 제작이 가능하여 발광 다이오드 (light emitting diode, LED) 나 레이저 다이오드 (laser diode, LD) 소자 설계 및 공정의 간소화를 도모할 수 있다.

현재까지 벌크 GaN 결정을 성장시키기 위한 여러 가지 방법이 제안되어 왔다. Porowski 등^[2]은 고온 (1400~1600 °C), 고압 (15~20 kbar) 분위기 하에서 결정성이 우수한 GaN 벌크 결정의 합성에 성공하였다. 그러나, 결정의 크기가 아직도 10 mm×10 mm로 제한되어 있고, 성장 시간도 100~150 시간으로 매우 긴 시간을 필요로 한다. 또 다른 방법으로 GaN 분말의 승화를 이용해 후막을 성장시키는 방법이 있으나, 이 또한 결정의 크기가 수백 μm 정도로 매우 작다는 한계를 갖고 있다^[3]. 현재까지 제안된 방법 중에서 hydride vapor phase epitaxy (HVPE) 법을 이용한 GaN 후막 성장과 seed 기판의 분리를 이용한 GaN 기판 제작방법이 가장 효과적인 방법으로 알려져 있다. 이 방법으로는 시간당 100 μm 이상의 성장속도가 가능하며, 두께가 수백 μm 이상인 bulk-like GaN를 쉽게 얻을 수 있다. Detchprohm 등^[4]은 ZnO 완충층을 이용하여 사파이어 기판 위에 크기가 10 mm×10 mm 이하이고 두께가 수백 μm 인 매우 작은 GaN을 성장시켰다. 최근에 Usui 등^[5]은 2" SiO₂ patterned sapphire 기판 위에 lateral epitaxy overgrowth (LEO) 를 이용하여 crack 이 없고 mirror-like 표면을 갖는 수십 mm 두께의 GaN 박막의 성장이 가능함을 입증하였다.

본 연구에서는 HVPE법을 이용한 두께 200 μm , 크기 10 mm×10 mm인 free-standing GaN 기판의 제작

및 free-standing GaN 기판과 SiO₂ patterned 사파이어 기판 위에 LEO로 성장된 GaN 박막과의 특성을 double crystal x-ray diffraction (DC-XRD), cathodoluminescence (CL) 및 photoluminescence (PL) 등의 방법으로 비교 분석하였다.

II. 실험방법

그림 1 과 같은 수직 HVPE 장치를 이용하여 대기압 하에서 c-면 사파이어 기판 위에 GaN 층을 성장시켰다. Ga 소스 (source) 로 사용되는 GaCl 은 900°C에서 금속 Ga (99.9999 %) 과 HCl 가스 (99.999 %) 의 반응에 의해서 생성되었다. 질소 소스 가스로는 NH₃ (99.99994 %) 가 사용되었고, 캐리어 가스로는 질소 gas가 사용되었다. GaN 결정의 성장온도는 1050°C 이었으며, 성장속도는 100 $\mu\text{m}/\text{h}$ 를 유지하였다. GaN 성장 전 GaCl 을 사파이어 기판에 반응시키는 GaCl 전처리를 10분간 수행하였다. 최적의 성장조건으로 250 μm 두께의 GaN 후막을 성장시킨 후 사파이어 기판을 제거하기 위하여 입자크기가 100, 30 그리고 10 mm 인

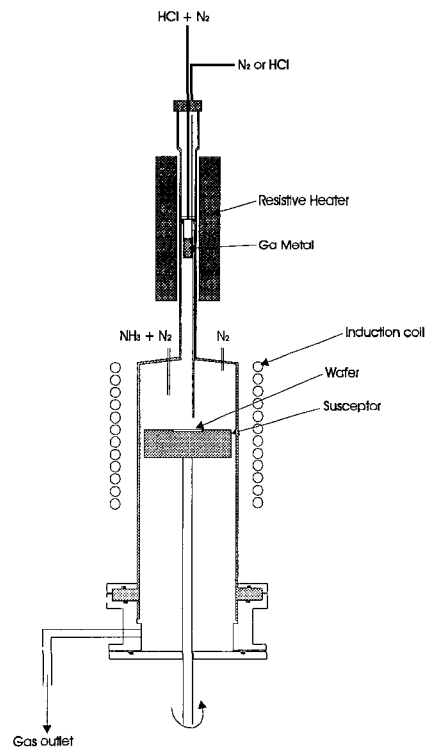


그림 1. 수직 HVPE 장치의 개략도

Fig. 1. Schematic diagram of vertical HVPE system.

SiC powder를 사용하여 래핑 (lapping) 을 한 후 diamond 입자크기가 30, 10, 3 μm 로 연마 (polishing) 하여 사파이어 기판을 제거하였다. 이때 mechanical polishing에 의한 GaN 후막내의 crack 유발을 방지하는 것이 아주 중요하다. Crack의 유발을 방지하기 위하여 자동 연마기의 push force를 약하게 조절하여 기판으로 가해지는 압력을 줄여 주면서 연마 작업을 진행하였다. 또한, as-grown surface의 roughness를 줄여 주기 위하여 diamond 입자크기를 3, 1 그리고 0.25 μm 로 연마한 후 0.25 μm 의 Al_2O_3 powder로 마무리하였다. 이러한 기계적 연마 작업을 통해 두께 200 μm , 10 mm \times 10 mm 크기의 free-standing GaN 기판을 얻을 수 있었다. LEO 를 이용한 성장을 위하여 PECVD SiO_2 를 3 μm spacing 으로 패터닝하여 같은 조건하에서 GaN 박막을 30 μm 두께로 성장하였다. 제작된 free-standing GaN 기판과 LEO sample에 대해 구조적인 특성을 측정하기 위하여 DC-XRD 를 수행하였다. 박막의 surface morphology 를 자계 방출 주사 전자현미경 (field emission-scanning electron microscope, FE-SEM) 으로 관찰하였으며, 박막의 결함을 관찰하기 위하여 cathodoluminescence (CL) 를 80 K의 저온에서 측정하였다. 또한, 10 K의 저온 photoluminescence (PL)의 경우 여기광원 (excitation source)으로 325 nm 의 He-Cd laser를 사용하였다.

III. 결과 및 고찰

그림 2는 HVPE법으로 성장된 free-standing GaN 기판 및 LEO GaN 박막의 DC-XRD 결과이다. Free-standing GaN 기판의 경우 (0002)면에 대한 반폭치 (full width at half maximum, FWHM)가 226.7 arcsec이었으며, LEG GaN 박막의 경우는 400 arcsec 이었다. 이것을 Vaudo등^[6]이 보고했던 두께에 따른 GaN 박막의 반폭치 변화에 대한 수식에 외삽 (extrapolation)한 결과는 그림 3과 같다. 그림에서 보는 바와 같이 free-standing GaN 기판의 경우 두께가 20~30 m내에서는 1200 arcsec부터 600 arcsec으로 급격히 감소하였으며, 두께가 두꺼워짐에 따라 지속적으로 감소하여 두께가 230 μm 에 도달하였을 때는 반폭치가 184 arcsec에 이르렀다. 또한, LEO GaN 박막의 경우 free-standing GaN 기판보다 특성이 더 좋아 두께가 230 μm 에 이르게 되면 반폭치가 50 arcsec로 감

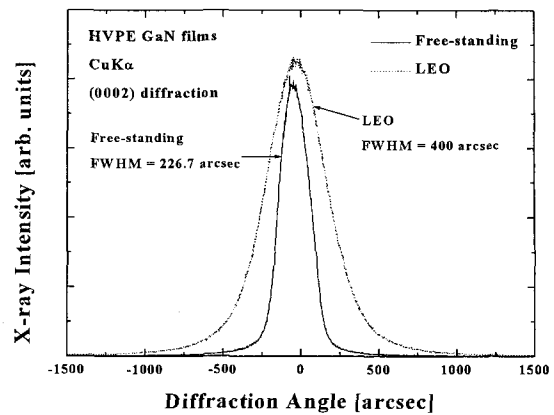


그림 2. 수직 HVPE 법으로 성장된 free-standing GaN 기판과 LEO 기판과 GaN 박막의 DC-XRD 측정 결과

Fig. 2. DC-XRD data of free-standing GaN substrates and LEO GaN thin films grown by vertical HVPE method.

소하였다. 이렇게 GaN 막의 두께가 증가함에 따라 x-ray rocking curve의 반폭치가 감소하게 된 원인은 GaN 박막의 단면을 TEM으로 관찰한 Vaudo의 결과^[7]로 설명이 가능하다. HVPE법으로 성장된 GaN 후막의 경우 성장초기 즉, GaN 박막의 두께가 수 μm 부터 30 μm 이내에서는 GaN와 사파이어 계면에 가는 선 전위 밀도가 $1 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$ 정도까지 존재하던 것이 두께가 증가함에 그 밀도가 감소하여 GaN 막의 두께가 300 μm 가 되면 $1 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$ 정도로 급격히 감소하게 된다. 이러한 가는 선 전위 밀도의 감소는 GaN 결정의 결정성을 향상시키게 된다는 사실을 확인할 수 있었다.

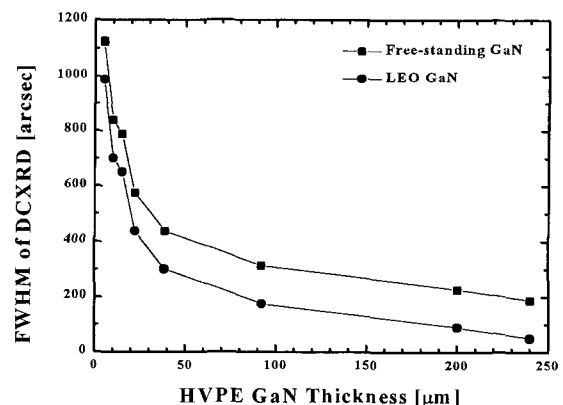


그림 3. Free-standing GaN 기판과 LEO GaN 박막의 두께에 따른 반폭치의 변화

Fig. 3. Variations of FWHM of free-standing GaN substrates and LEO GaN films.

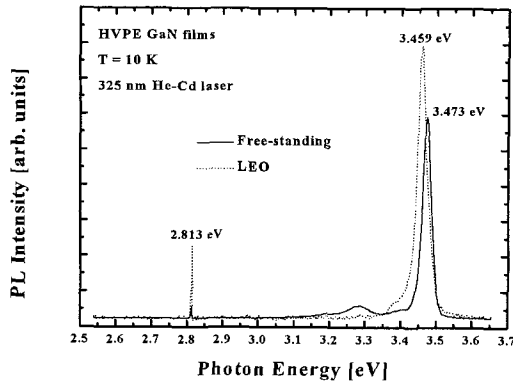
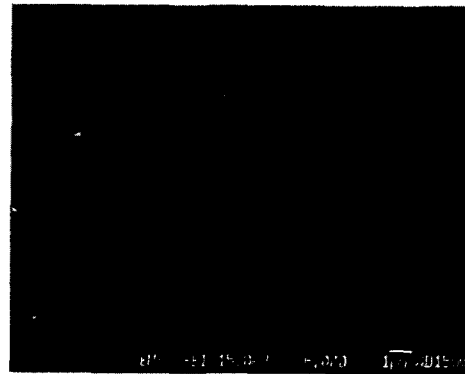


그림 4. Free-standing GaN 기판과 LEO GaN 박막의 PL 스펙트럼
 Fig. 4. PL spectra of free-standing GaN substrates and LEO GaN thin film.

그림 4 는 각각 10 K에서 측정된 free-standing GaN 기판과 LEO GaN 기판의 PL 스펙트럼을 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 PL 스펙트럼에서는 band-edge에서의 여기 방출을 나타낸다. Free-standing GaN 기판과 LEO GaN 박막의 경우 각각 3.473 eV와 3.459 eV 에서 강한 방출이 발생하는데, 이는 neutral donor bound exciton (D^0X)의 방출에 의해 나타나는 것이다. Free-standing GaN 기판과 LEO GaN 박막의 반폭치는 각각 12 meV와 12.5 meV 이었다. 여기서, free-standing GaN 기판의 D^0X 의 에너지가 LEO GaN 박막의 에너지보다 더 크게 나타난 것은 사파이어 기판이 제거되면서 GaN와 사파이어 계면에 존재하던 strain이 이완되면서 나타나는 것이다. 주로 PL 스펙트럼의 선폭은 결정의 결정성을 언급한다고 할 수 있겠지만, 다른 면으로는 unintentionally doped impurity의 농도에 의해 변화될 수도 있다. 본 측정에서 나타난 선폭은 일반적으로 나타나는 측정치에 비해 10배 정도 큰 편이었다. 이는 결정 내에 unintentionally doped impurity가 많이 존재하고 있다는 사실과 연관지어 설명할 수 있다. Free-standing 기판의 경우 Hall 측정 결과 도너 농도가 $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 정도로 높은 상태임이 확인되었고, LEO GaN 박막의 경우도 $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 정도로 높은 상태였지만 두께가 아직 얇은 상태이기 때문에 막의 두께가 증가함에 따라 농도가 낮아질 것을 예상할 수 있다.

그림 5 (a) 는 free-standing GaN 기판 표면의 SEM image이며, 그림 5 (b) 는 80 K에서 측정된 panchro-

matic CL image를 나타낸 것이다. 그림 5 (a) 에서 보는 바와 같이 GaN as-grown 표면은 기계적 연마 작업으로 표면의 거칠기가 많이 줄어들어 거의 평평한 상태였다. 이 부분에 대한 CL image를 관찰한 결과는 그림 5 (b)와 같다. 그림으로부터 알 수 있듯이 전반적으로 CL의 밝은 영역이 고르게 분포하고 있는 것으로 보아 기판 전반에 걸쳐 non-radiative center들의 수가 적음을 확인할 수 있었고, 이로 인해 성장된 free-standing GaN 기판의 광학적 특성이 좋을 수 있었다. 또한, 이 부분에 대한 CL 스펙트럼을 구한 결과 그림 7에서 보는 바와 같이 D^0X (UV band edge emission) 이 주 피크로 강하게 발생하는 것을 알 수 있었다.



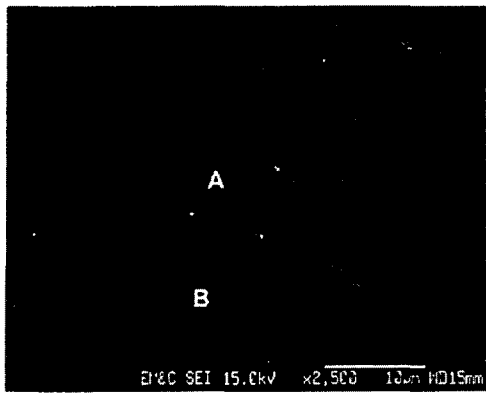
(a)SEM



(b) Panchromatic CL

그림 5. Free-standing GaN 기판의 (a) SEM image 및 (b) panchromatic CL image
 Fig. 5. (a) SEM image and (b) panchromatic CL image of free-standing GaN substrate.

LEO GaN 박막에 대한 SEM image 및 저온 panchromatic CL image와 스펙트럼을 관찰하였으며,



(a) SEM



(b) Panchromatic CL

그림 6. LEO GaN 박막의 (a) SEM image 및 (b) panchromatic CL image
Fig. 6. (a) SEM image and (b) panchromatic CL image of LEO GaN film.

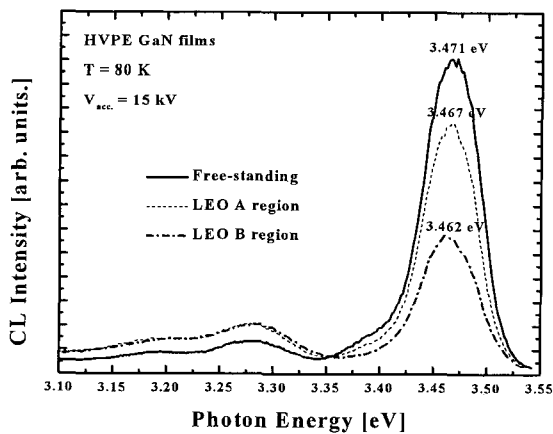


그림 7. 80K에서 측정된 free-standing GaN 기판과 LEO 박막의 CL 스펙트럼
Fig. 7. CL spectrum of free-standing GaN substrate and LEO GaN film at 80K.

그 결과는 그림 6, 7과 같다. 그림 6의 (a)는 LEO GaN 박막의 SEM image로 A 부분은 window 부분이며 B 부분은 mask 부분으로 window와 mask 모두 3 μ m의 크기를 갖고 있다. 그림으로부터 알 수 있듯이 window 영역에서 성장된 GaN 박막이 측면 성장을 하여 mask 부분에서 합체되고 있는 상태임을 확인할 수 있었으며, 표면은 거의 평평한 상태였다. 이 부분에 대한 CL image를 관찰한 결과 그림 6 (b)와 같은 결과를 얻을 수 있었다. 그림에서 보는 바와 같이 window 영역 (A) 은 밝게 나타났으며, mask 영역 (B)은 어둡게 나타났다. Window 영역과 mask 영역에 대한 CL 스펙트럼은 그림 7과 같다. Free-standing 시편의 경우와 마찬가지로 D⁰X 가 강하게 발생하였으며, window 영역과 mask 영역의 CL 차이는 파장이 서로 틀려서 나타나는 것이 아니라, non-radiative center들이 mask 영역 위에 성장된 GaN 박막쪽에 더 많이 존재함에 의한 것으로 나타났으며, 아직 GaN 박막의 합체가 이루어 지지 못하여 이러한 결과가 나왔지만, 합체가 다 이루어진 후에는 mask 영역 위에서 가는 선 전위의 휘어짐으로 인해 전위 밀도가 현저히 감소하게 되므로, GaN 박막의 결정성이 좋아져 CL이 더 밝게 나올 것으로 예상된다. 또한, 다른 문헌에서 언급했던 청색이나 황색에 대한 방출은 본 연구에서 성장된 GaN 박막에서는 거의 나타나지 않았다. 이상의 결과로부터 본 연구에서 성장된 free-standing GaN 기판과 LEO GaN 박막은 결정의 결정성 및 광학적 특성이 우수함을 알 수 있었다.

IV. 결 론

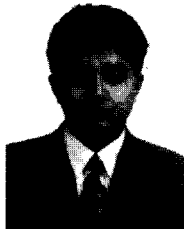
수직 HVPE 장치를 이용하여 free-standing GaN 기판과 LEO GaN 박막을 성장하였다. 사파이어 기판 위에 직접 성장된 GaN 후막은 기계적 연마 작업을 통해 두께 200 μ m, 크기 10 mm \times 10 mm의 free-standing GaN 기판으로 제작할 수 있었다. 또한, SiO₂ patterned sapphire 기판 위에 성장된 LEO GaN 박막은 두께가 30 μ m, 크기가 10 mm \times 10 mm 이었다. 결정성 측정을 위해 DC-XRD 측정이 이루어졌으며, free-standing GaN 기판과 LEO GaN 박막의 반폭치는 각각 226.7 arcsec과 400 arcsec이었다. 또한, 10 K에서 측정된 PL 스펙트럼에서는 free-standing GaN 기판의 경우 3.466 eV에서 D⁰X 가 발생했으며, 이때 반폭치는 12 meV 이

었고, LEO GaN 박막의 경우는 3.451 eV에서 반폭치 12.5 meV의 D^0X 가 발생하였다. 또한, CL 측정에 의해서 free-standing GaN 기판과 LEO GaN 박막 모두 non-radiative center 들의 분포가 적어 광학적 특성이 아주 좋은 상태임을 확인 할 수 있었다. 이상의 결과로부터 본 연구에서 제작된 free-standing GaN 기판과 LEO GaN 박막은 모두 레이저 다이오드와 같은 광전 소자 및 전자소자의 기판 재료로 활용될 수 있는 우수한 특성을 갖고 있음을 확인할 수 있었다.

참 고 문 헌

[1] S. Nakamura and G. Fasol, The Blue Laser Diode, Springer, Heidelberg (1997).
 [2] S. Porowski, Proceedings of The Second International Conference on Nitride Semiconductor, TH 2-1, p. 430-432 (1997).
 [3] T. Okada, S. Kurai, Y. Naoi, K. Nishino, F. Inoko, and S. Sakai, Jpn. J. Appl. Phys. 35, p. L1318 (1996).
 [4] T. Detchprohm, K. Hiramatsu, H. Amano, and I. Akasaki, Appl. Phys. Lett. 61, p.2688 (1992).
 [5] A. Usui, H. Sunakawa, A. Sakai, A. A. Yamaguchi, Jpn. J. Appl. Phys. 36, p. L899 (1997).
 [6] R. P. Vaudo, V. M. Phanse, M. C. Cattrell, and J. M. Redwing, , Proceedings of The Second International Conference on Nitride Semiconductor, p. 157 (1997).
 [7] B. J. Skromme, J. Jayapalan, R. R. Vaudo, and V. M. Phance, Appl. Phys. Lett. 74, p. 2358 (1999).

저 자 소 개



金 華 睦(正會員)

1969년 11월 30일생. 1992년 2월 광운대학교 전자재료공학과 졸업 (공학사, B.S.). 1994년 2월 광운대학교 전자재료공학과 졸업 (공학석사, M. S. E. E.). 1998년 8월 한양대학교 무기재료공학과 졸업 (공학박사, Ph. D.). 1998년 9월부터 현재 한양대학교 전자재료 및 부품 연구센터 Post Doctral fellow로 재직중. 주관심 분야는 화합물 반도체 재료 성장 및 고출력, 고주파, 고온 소자 제작, 비휘발성 메모리 소자 설계 및 제작, 양자 기능성 반도체 소자 설계 및 제작

崔 準 成(學生會員)

1973년 12월 23일생. 1999년 2월 한양대학교 전자공학과 졸업 (공학사). 1999년 3월부터 현재 한양대학교 전자공학과 석사과정 재학중. 주관심 분야는 GaN 단결정 성장 및 소자제작

吳 在 應(正會員) 第35卷 D編 第5號 參照

劉 泰 京(正會員)

현재 LG 종합기술원 소자재료연구소 광전자팀 팀장 재직중. 주관심 분야는 GaN 광전, 전자소자