

The synthesis and characterization of GaN micro-crystals

Cheong Hyun Roh***, Young Ju Park*, Eun Kyu Kim* and Kwang Bo Shim**†

*Semiconductor Materials Laboratory, KIST, Seoul 130-650, Korea

**Department of Ceramic Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

(Received March 3, 2001)

Abstract GaN micro-crystals were synthesized through the direct reaction of NH_3 with a Ga-melt. The bubbling technique in the atmospheric NH_3 ambient was employed and dark-gray-colored GaN micro-crystals with various sizes ranging from 0.5~30 μm were obtained. It was confirmed that product yield increased with increasing reaction temperature. The synthesized GaN micro-crystals were characterized by using a particle size analyzer, SEM, XRD and PL. The variation of reaction temperature from 850°C to 1150°C result in morphological change and in optical characteristics of GaN micro-crystals. Especially, GaN micro-crystals synthesized at 1050°C showed the highest crystallinity and low yellow band luminescence.

GaN 미세결정의 합성 및 특성 분석

노정현***, 박용주*, 김은규*, 심광보***†

*한국과학기술연구원 반도체재료연구실, 서울, 130-650

**한양대학교 세라믹공학과, 서울, 133-791

(2001년 3월 3일 접수)

요 약 Ga-melt 내에서 NH_3 기체를 직접 반응시켜 GaN 미세결정을 합성하였다. 약 1기압의 NH_3 기체 분위기에서 bubbling을 적용하였고, 0.5~30 μm 크기의 진회색의 GaN 미세결정을 합성하였다. 또한, 반응 온도를 증가시켰을 때 반응 수율이 증가함을 확인하였다. 합성된 GaN 미세결정을 입도분석, SEM, XRD 및 PL 측정 등으로 결정성을 분석하였다. 합성된 GaN 미세결정은 850~1150°C의 반응온도 변화에 따라 결정 형태와 광학적 특성이 변화함을 확인하였다. 특히, 1050°C에서 합성된 GaN 미세결정이 결정성이 우수하고, yellow band emission이 낮게 나타남을 확인하였다.

1. 서 론

GaN와 같은 III-Nitride 계 화합물 반도체는 청록색에서 자외선 파장영역에 걸쳐 작동하는 광전자 소자로서 매우 중요시되고 있다[1]. 이러한 III-Nitride 계 화합물 반도체 소자는 주로 metal-organic chemical vapor deposition (MOCVD) 법이나 molecular beam epitaxy(MBE) 법 등을 이용하여 개발되어 왔고[2, 3], 광전자 소자의 신뢰도는 에피층의 품질에 영향을 받기 때문에 에피층 내에 존재하는 전위나 다른 결함 등을 줄이기 위한 노력이 지속되어 오고 있다. 현재까지 GaN의 소자로서의 응용을 가로막는

주된 문제 중의 하나는 에피층 성장을 위한 적절한 기판이 없다는 것이다. 지금까지는 sapphire, SiC, GaAs 및 Si 기판 등이 GaN 에피층 성장을 위해 사용되고 있으나, 기판과 에피층의 격자상수의 불일치와 열팽창 계수의 차이로 인한 결함 등이 유발되어 문제시되고 있다[4]. 따라서, bulk GaN 결정 성장에 대한 요구가 날로 높아져 가고 있고, 이러한 bulk GaN 단결정 개발에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다[5, 6]. Bulk GaN 결정 성장을 위해서는 현재 HVPE(hydride vapor phase epitaxy) 법[7] 및 sublimation 법[8] 등이 주로 연구되고 있다. 이 두 가지 결정성장 방법은 공통으로 성장 기법이 용이하고 빠른 성장률을 갖고 있으나, 두 방법 모두 작은 면적을 갖는 단결정이 성장된다는 것이 단점으로 남아있다. 특히, HVPE 법의 경우에는 run cycle이 길고 계면이 sharp하지 못하며 sublimation 법의 경우에는 고품질의 GaN powder

†Corresponding author

Tel: +82-2-2290-0501

Fax: +82-2-2291-7395

E-mail: kbshim@hanyang.ac.kr

source가 요구된다는 문제점 등을 갖고 있다[9]. 따라서, 본 연구에서는 sublimation 법에 의한 bulk GaN 단결정 성장을 위한 원료 물질로서 고품질의 GaN 미세결정을 합성하고자 하였다. GaN 미세결정을 합성하기 위해서 Ga과 N₂ 기체는 상압하에서는 반응을 하지 않으므로, NH₃ 기체를 N-source로서 사용하였고, NH₃ 분위기에서 pyrolytic boron nitride(PBN) 반응용기에 담겨진 Ga-melt를 800°C 이상에서 가열하여 직접 반응에 의한 GaN 미세결정을 합성하여 특성을 조사하였다.

2. 실험 방법

GaN 미세결정은 Ga-melt와 NH₃ 기체의 직접반응법을 이용하여 합성하였다. GaN 미세결정 합성을 위한 장치의 개략도는 이미 보고된 바 있다[10]. 합성반응관은 전기로 안에 장입되고, 그 반응관 안에는 Ga-melt가 담겨있는 PBN crucible을 장입하였다. 반응관의 상부에는 N₂ 가스와 NH₃ 가스가 주입되는 가스관이 연결되어 있으며, 가스 및 진공을 뽑아내기 위한 pumping-out line과 vent line이 연결되어 있다. 이 직접 반응 장치에 의해 GaN 미세결정을 합성하였고, 반응식은 아래와 같다[11].

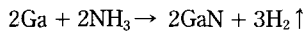


Fig. 1은 상기한 합성장치를 이용한 실험과정을 보여준다. 초기 출발 원료로서 순도 7N의 Ga를 20~40 g을 장입한 후 반응관을 진공 상태로 유지하고, N₂ 기체 분위기에서 온도를 상승시켰다. GaN 미세결정 합성을 위한 NH₃ 기체의 교환은 800°C에서 행하였다. 유지 시간 변화에 따른 미세결정립 성장의 거동을 밝혀내기 위하여 850°C, 950°C, 1050°C 및 1150°C로 반응온도를 변화시켰고, 각 온도에서의 합성시간을 1시간 혹은 3시간으로 변화하였다.

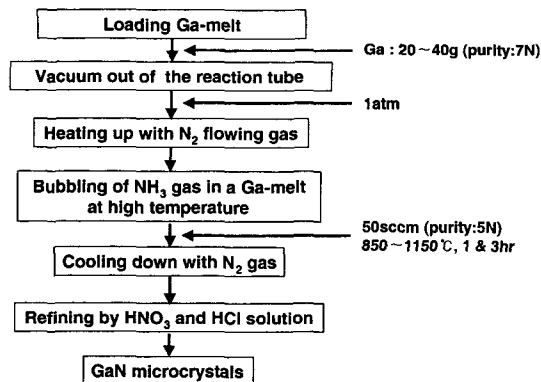


Fig. 1. The sequence for synthesizing GaN micro-crystals.

그리고, NH₃ 기체가 분해하여 생성되는 질소와 Ga-melt와의 반응 촉진을 위하여 Ga-melt에 침지된 NH₃ 기체 반응관을 제어하는 bubbling법을 적용하였다. 반응 합성이 완료된 후, 왕수(HNO₃:HCl=1:3)를 사용하여 미반응 Ga를 제거하였고, DI water로 수 차례의 정제 후에 순수한 GaN를 얻었다. 합성된 GaN 미세결정은 입도분석, XRD, SEM 및 PL 측정 등 특성평가를 실시하였다. 정확한 입도 분석을 위하여 미세결정을 DI water에 넣고 약 4분간의 초음파 분산 과정을 수행한 뒤 측정을 하였다. XRD 측정시 조건은 target 재료로서 Cu K_{α1}을 사용하였고, 40 kV의 전압 및 30 mA의 전류를 인가하여 측정하였다. Scan speed는 10°/min, scan step은 0.05°로 고정하였다. SEM 측정은 JSM-5900LV model을 이용하여 측정하였고, PL 측정은 He-Cd laser(λ = 325 nm)를 사용하여 상온에서 측정을 하였다.

3. 결과 및 논의

합성 과정이 완료된 후, PBN crucible 내에 합성되어진 GaN 미세결정의 모습을 보면, 850°C의 반응 온도에서는 GaN과 소량의 미반응 Ga이 혼합된 체로 반응이 완료되었으나, 950°C 이상에서는 잔존하는 Ga이 없이 대부분의 Ga이 NH₃ 가스와 반응을 한 모습이였다. Table 1은 GaN 미세결정 합성시의 공정 조건 및 수율을 나타낸 것이다. 온도 변화에 따른 수율을 보면, 850°C에서 1050°C까지는 온도가 증가함에 따라 급격히 수율이 증가하지만 1150°C에서는 그 증가 모습이 둔화됨을 알 수 있다. 즉, 1050°C에서 1150°C 사이의 온도 영역에서 합성 수율이 포화되는 경향이 보여진다. 그러나, 각 반응 온도에서의 유지 시간 변화에 따른 수율을 비교해 보면, 850°C의 경우는 합성 시간이 증가함에 따라 수율이 다소 증가한 모습을 보이지만 그 이상의 온도에서는 합성 시간이 증가하여도

Table 1
Processing parameter and product yield

Reaction temp.	Reaction time	Ga source	GaN synthesized	Product yield
850°C	1 hr	19.651 g	0.414 g	0.021
	3 hr	25.790 g	1.786 g	0.069
950°C	1 hr	19.651 g	1.421 g	0.072
	3 hr	38.740 g	2.376 g	0.061
1050°C	1 hr	19.161 g	4.006 g	0.209
	3 hr	40.175 g	7.818 g	0.194
1150°C	1 hr	32.729 g	7.795 g	0.238
	3 hr	30.550 g	6.568 g	0.215

*Product yield = the weight of GaN synthesized/that of Ga source.

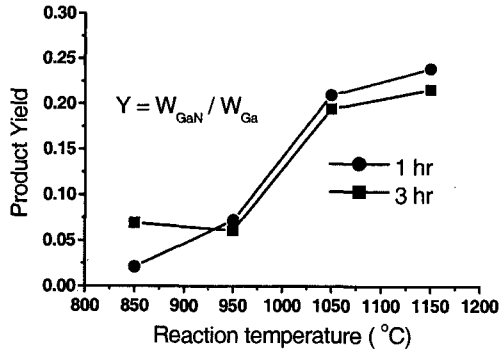


Fig. 2. The variation of product yield with the different reaction temperature and time.

수율이 크게 증가하지 않음을 알 수 있다. 즉, GaN 미세 결정의 합성 수율에 합성 온도가 가장 큰 변수라고 볼 수 있다. Fig. 2는 Table 1에서 보여준 시간과 온도 변화에 따른 수율을 도식화한 것이다.

Fig. 3은 합성 온도 및 유지 시간 변화에 따라 합성된 GaN 미세결정의 입도 분포를 보여준다. 반응 온도가 증가됨에 따라 GaN 미세결정의 크기가 증가하고 있음을 확인할 수가 있다. 850°C에서 합성된 GaN 미세결정의 입경이 0.5~11 μm의 분포를 보이고 있고, 1050°C에서는 그 분포

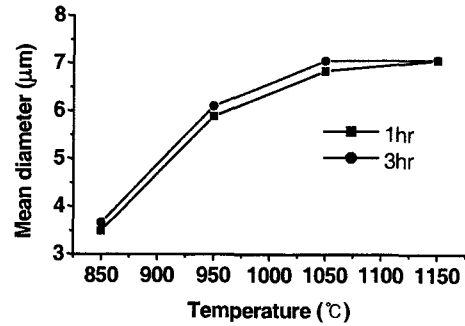


Fig. 4. The variation of average crystal size of GaN synthesized with the different reaction temperature and time.

가 0.5~31 μm에 이른다. 그러나 1050°C 이상에서는 더 이상 결정립이 성장하지 않음을 알 수 있다. 또한, 1시간과 3시간의 조건 변화에 따른 입도 분포의 모습은 차이가 없음을 보여주고 있다. Fig. 4는 시간과 온도 변화에 따라 합성된 미세결정의 평균 입경을 도식화 한 것인데, 온도가 1050°C까지 증가함에 따라 평균 입경이 약 3.5 μm에서 7 μm까지 증가하다가 그 이상의 온도에서는 더 이상 증가하지 않고 포화되고 있음을 알 수 있다. 따라서 합성된 미세결정의 크기에 영향을 미치는 주 요인은 온도 변수임을

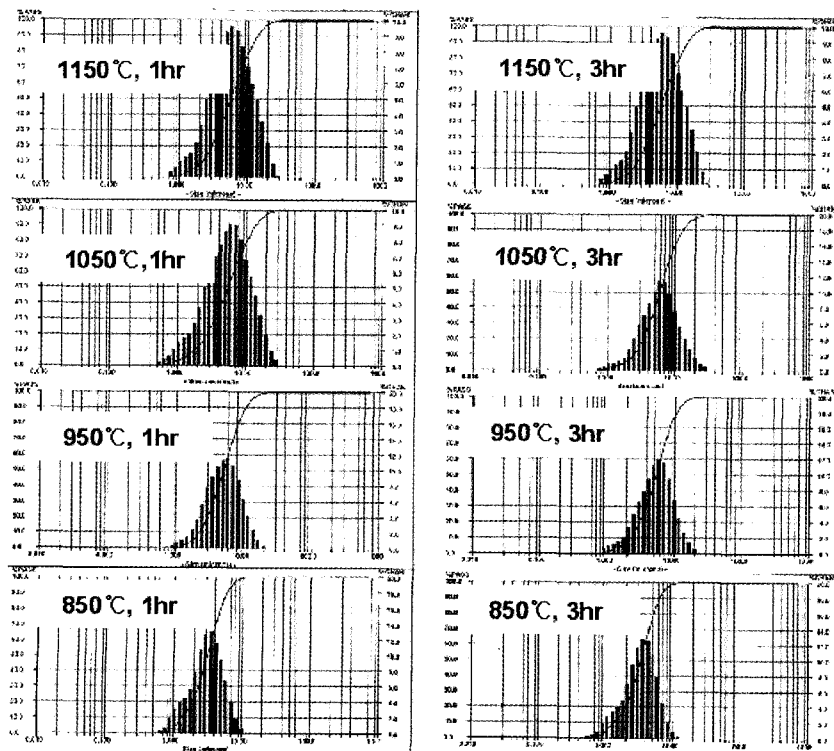


Fig. 3. The particle size distribution of GaN micro-crystals synthesized.

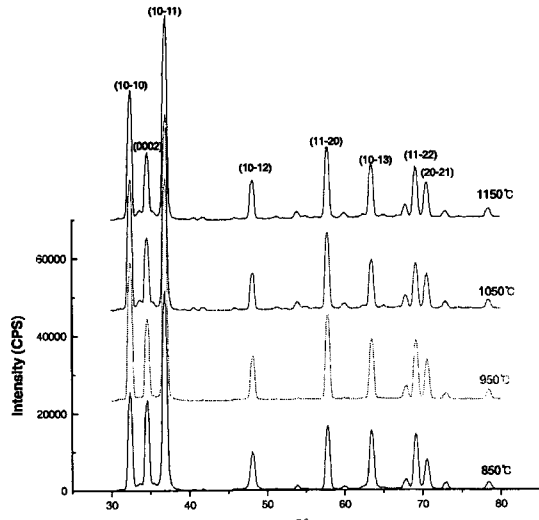


Fig. 5. X-ray diffraction pattern of GaN micro-crystals reacted at different reaction temperature for one hour.

확인할 수가 있었다.

Fig. 5는 각 온도 영역에서 1시간 동안 합성된 GaN 미세 결정의 X선 회절 결과이다. 합성된 미세결정은 전형적인 hexagonal 구조를 갖고 있으며 이 외의 상은 검출되지 않았다. 단, X선 피크 강도가 다소 broad한 것을 보이는 데, 이것은 GaN 미세결정이 sub- μm 크기의 미세한 결정질들을 포함하기 때문이다[12]. X선에 의한 상분석 결과 온도 변화 및 유지 시간 변화에 따른 X선 회절 피크의 차이는 없는 것으로 확인되었다. Senthil Kumar 등 [13]의 연구에 의하면, 950°C에서 4시간과 6시간의 합성 조건에서 Ga_2O_3 peak가 검출되었다고 보고한 바 있으나, 본 실험에서는 모든 온도 영역에서 Ga_2O_3 형성이 없는 순수한 GaN만의 결정질이 합성된 것으로 X선에 의한 상분석 결과에 의해 확인할 수 있었다.

Fig. 6은 시간과 온도 변화에 따른 합성된 GaN 미세결정에 대한 상 분석 PL 스펙트럼을 보여준다. 온도가 증가함에 따라 PL 피크 강도가 증가하는 경향이 있는데 1050°C에서 1시간 동안 합성되어진 GaN 미세결정의 PL 피크 강도가 가장 크고, 반치폭(FWHM)도 121 meV로 가장 좁은 값을 가짐을 알 수 있다. 또한, GaN의 band gap 내에 존재하는 깊은 준위 결합에 기인된 yellow band luminescence의 강도[14]도 가장 낮아, 1050°C에서 합성된 GaN 미세결정의 quality가 가장 좋은 것으로 보여진다. 한편 시간 변화에 따른 PL 강도 변화를 보면, 3시간의 경우가 1시간의 경우 합성된 미세결정 보다 상대적으로 큰 피크 강도와 좁은 반치폭을 갖음을 보여주고 있어, 유지 시간에 따라 광특성의 향상을 보여주는 것으로 나타나는데 이는 미약하나마 결정립의 크기 증가와 관련이 있는 것으

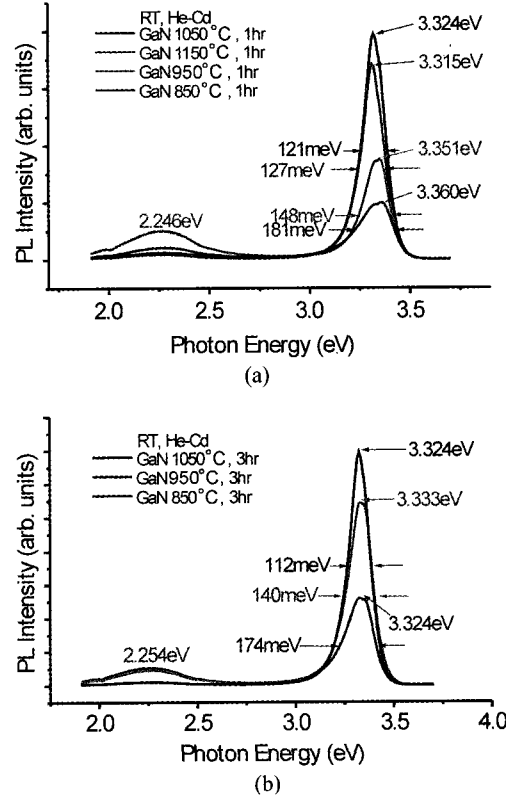


Fig. 6. PL spectra of GaN micro-crystals synthesized at different reaction temperature for (a) 1 hr and (b) 3 hr.

로 사료된다.

합성된 GaN 미세결정은 반응 온도의 변화에 따라 결정 형태가 변화하고 있음을 보여준다. Fig. 7(a)는 950°C에서 3시간 동안 합성한 GaN 미세결정의 전자현미경 사진이다. 약 0.2~2 μm 크기 분포를 가지며, 대체적으로 완전히 안정화된 육각형 구조로 발달되지 않은 모습을 보여준다. 한편, 1050°C에서 합성한 미세결정에서 거의 완전한 육각형 형태의 GaN 미세결정을 볼 수 있다. 이들은 결정간의 reorientation으로 적층되어 lateral 성장된 구조를 보여주기기도 하고 morphology로 보아 결정방향은 (0001)면 또는 (1010) 면으로 성장되는 것으로 판단된다(Fig. 7(b)). 또한, 이 GaN 미세결정의 외부에 육면체 구조의 결정들이 함께 붙어 있는데, 이러한 sub- μm 크기를 갖는 육면체 형태의 GaN 미세결정들이 GaN 미세결정에 부착되는 요인은 결정 성장 과정 중에 안정한 GaN 미세결정질에 흡착되어 crystal cluster를 형성하는 것으로 사료된다. 또한, A 부분에 hillock 구조가 관찰되고 있는데, 대체적으로 이러한 것은 {0001} 면에서 빈번히 관찰되는 구조라 할 수 있다[15]. Fig. 7(c)는 미세결정이 a축 방향으로 성장되며 적층되어 가는 미세

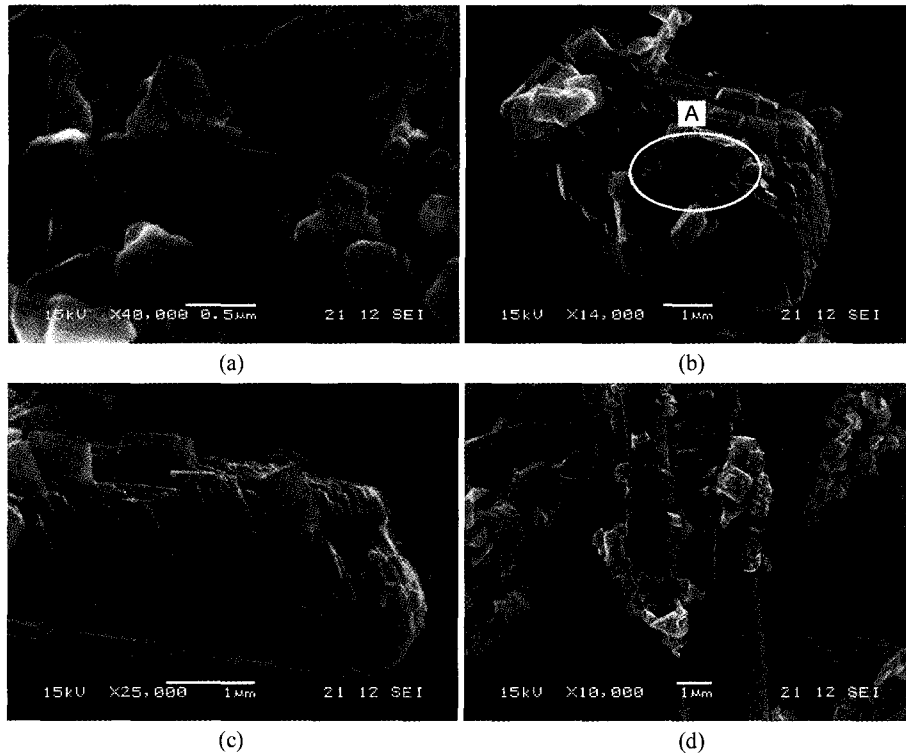


Fig. 7. SEM morphology of (a) GaN micro-crystals synthesized at 950°C and (b)-(d) GaN micro-crystals synthesized at 1050°C.

결정의 형상을 보여준다. 1050°C의 온도 조건에서는 완전히 육각기둥 형태로 발달된 GaN 미세결정상도 상당히 관찰되었는데, 이를 Fig. 7(d)에 나타내었다. Morphology를 통해 GaN의 성장축인 <0002>의 c축 방향으로 매우 잘 발달되고 뚜렷한 facet을 갖는 결정상을 관찰할 수가 있었다.

4. 결 론

GaN 미세결정이 Ga-melt와 NH₃의 직접 반응에 의해 합성되어졌다. 1050°C 온도 영역에서 합성된 미세결정이 장입한 Ga 양의 20% 정도의 최대 합성 수율을 보였고, 평균 미세결정립의 크기가 약 7 μm로 나타났다. 또한, 광 특성 분석에 의하여 이 온도 조건에서 가장 좁은 반치폭과 높은 PL 강도를 갖는 것으로 확인되었다. XRD 분석에 의해 전반적으로 각 공정 조건에서 합성된 미세결정이 전형적인 hexagonal 구조를 보임을 확인하였으며, SEM 분석 결과 1050°C에서 합성된 미세결정이 <0002> 방향으로 성장되었다고 판단되는 hexagonal 구조를 보여주었다. GaN 미세결정의 특성 분석을 통하여 미세결정에 영향을

주는 요인은 합성시의 온도 조건임을 알 수가 있었다.

감사의 글

본 연구는 산자부 중기거점사업(2M10011)의 지원하에 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- [1] S. Nakamura *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. 36 (1997) L1568.
- [2] T. Tokuda, A. Wakahara, S. Noda and A. Sasaki, J. Crystal Growth 173 (1997) 237.
- [3] R.L. Moon, J. Crystal Growth 170 (1997) 1.
- [4] A. Sakai, A. Kimura, H. Sunakawa and A. Usui, J. Crystal Growth 183 (1998) 49.
- [5] S. Porowski, J. Crystal Growth 166 (1996) 583.
- [6] X.L. Chen, Y.G. Cao, Y.C. Lan, X.P. Xu, J.Q. Li, K.Q. Lu, P.Z. Jiang, T. Xu, Z.G. Bai, Y.D. Yu, J.K. Liang, J. Crystal Growth 209 (2000) 208.
- [7] K. Naniwae, S. Itoh, H. Amano, K. Itoh, K. Hiramatsu

- and I. Akasaki, J. Crystal Growth 99 (1990) 381.
- [8] P.G. Baranov, E.N. Mokhov, A.O. Ostroumov, M.G. Ramm, M.S. Ramm, V.V. Ratinikov, A.D. Roenkov, Yu. A. Vodakov, A.A. Wolfson, G.V. Saparin, S. Yu. Karpov, D.V. Zimina, Yu. N. Makarov, Holger Juergensen, MRS Internet J. Nitride Semicond. Res. 3 (1998) 50.
- [9] Y.-S. Park, J. Korean Phys. Soc. 34 (1999) S199.
- [10] Y.J. Park, M.H. Son, E.K. Kim and S.-K. Min, J. Korean Phys. Soc. 32 (1998) 621.
- [11] H.D. Li, H.B. Yang, G.T. Zou, S. Yu, J.S. Lu, S.C. Qu and Y. Wu, J. Crystal Growth 171 (1997) 307.
- [12] M. Shibata, T. Furuya, H. Sakaguchi and S. Kuma, J. Crystal Growth 196 (1999) 47.
- [13] M. Senthil Kumar, P. Ramasamy and J. Kumar, J. Crystal Growth 211 (2000) 184.
- [14] S. Strite, J. Ruan, Z. Li, A. Salvador, H. Chen, D.J. Smith, W.J. Choyke and H. Morkoc, J. Vac. Sci. Technol. B9 (1991) 1924.
- [15] D. Elwell, R.S. Feigelson, M.M. Simkins and W.A. Tiller, J. Crystal Growth 66 (1984) 45.