

The effect of the processing parameters on the growth of GaN thick films by a sublimation technique

Cheong Hyun Roh, Young Ju Park*, Tae Gyoung Lee** and Kwang Bo Shim†

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

*Nano-device Research Center, Korean Institute of Science and Technology, Seoul 130-650, Korea

**Ceramic Materials Research Institute, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

(Received July 22, 2003)

(Accepted August 11, 2003)

Abstract The development of large area GaN substrates is one of important issues in expanding of GaN-based applications. In order to investigate the possibility, GaN thick films were grown by a sublimation technique, using MOCVD-GaN films grown on a sapphire as a seed-crystal substrate and a commercial GaN powder as a source material. The pressure in chamber under the fixed flow rate of N₂ gas and NH₃ gas was kept at 1 atmosphere and the effects of the various processing parameters such as the distance between source material and seed crystal, the temperature of top- and bottom heater and the growth time during the growth of GaN thick film were investigated. The growth feature and microstructure of the GaN thick films were observed by SEM and XRD. The optical bandgap properties and the defects were evaluated by the PL measurement. By these results, the growth conditions such as the distance between the GaN source and the seed substrate, the growth temperature and the growth time were determined for the satisfied growth of GaN thick films.

Key words GaN thick films, Sublimation technique, SEM, XRD, PL

승화법에 의한 GaN 후막성장시 공정변수의 영향

노정현, 박용주*, 이태경**, 심광보†

한양대학교, 세라믹공학과, 서울, 133-791

*한국과학기술연구원, 나노소자연구센터, 서울, 130-650

**한양대학교, 세라믹소재연구소, 서울, 133-791

(2003년 7월 22일 접수)

(2003년 8월 11일 심사완료)

요약 대면적 GaN 기판재료의 개발은 GaN 계열의 응용 가능성을 확대하기 위한 중요한 과제중 하나이다. 이러한 가능성을 조사하고자 본 연구에서는 seed 기판으로 MOCVD-GaN 박막과 소스 물질로서 상업용 GaN 분말을 이용하여 승화법에 의해 GaN 후막 성장을 시도하였다. 일정한 N₂ gas와 NH₃ gas 유량으로 성장실의 압력을 대기압으로 유지할 때 후막 성장에 대한 승화소스물질과 seed 기판 사이의 거리, 상·하부 히터의 온도, 성장시간 등의 영향들을 연구하였다. 성장된 GaN 후막은 SEM 및 XRD 등을 이용하여 후막성장 형태 및 구조를 관찰하였고 상온에서 PL 특성측정을 통하여 후막의 광학적인 밴드갭 및 결함 등을 조사하였다. 이로부터 양호한 GaN 후막 성장에 필요한 공정요소로서 소스와 seed 기판 간 거리, 상·하부 히터의 온도 및 성장시간 등의 조건들을 정할 수 있었다.

1. 서론

GaN와 같은 III-Nitride계 화합물 반도체는 직접 천이형 금지대 폭을 가지고 있고, 청록색에서 자외선 파장영역에 걸쳐 bandgap engineering이 용이하며 GaAs와 관

련된 III-V족 화합물 반도체에 비하여 고온에서 구조적으로 안정하여 laser diode(LD)나 light emitting diode(LED)와 같은 광소자 뿐 아니라 고온·고출력 전자 소자의 응용으로도 많은 관심을 받아오고 있다[1, 2]. 이러한 III-Nitride계 화합물 반도체 소자는 주로 유기금속기상증착법(MOCVD) 법이나 분자선에피택시(MBE) 법 등을 이용하여 개발되고 있지만[3, 4], 광전자 소자의 신뢰성은 에피층 품질의 영향을 받기 때문에 에피층 내에 존재하는 전위나 다른 결함 등을 줄이기 위한 많은 연구

†Corresponding author

Tel: +82-2-2290-0501

Fax: +82-2-2291-7395

E-mail: kbshim@hanyang.ac.kr

Table 1
Summary of the processing parameters and sample numbers

Sample no.	Temperature of top heater (°C)	Temperature of bottom heater (°C)	The distance between source material and seed crystal (mm)	Retaining time (hr)	Flow rate of N ₂ /NH ₃ gas (sccm)
1	1100	1200	10	2	100/30
2	1100	1200	12.5	2	100/30
3	1100	1200	15	2	100/30
4	1050	1150	12.5	2	100/30
5	1100	1150	12.5	2	100/30
6	1050	1200	12.5	2	100/30
7	1050	1200	12.5	0	100/30
8	1050	1200	12.5	0.5	100/30
9	1050	1200	12.5	1	100/30
10	1050	1200	12.5	2	100/30

가 진행되고 있다. GaN 재료의 소자 응용상 제약점 중의 하나는 단결정 GaN 기판이 제공되지 못하는 것이고, 이에 따라 일반적으로 대용 기판으로서 sapphire, SiC, ZnO 및 LiGaO₂ 기판 등이 GaN 에피층 성장을 위해 사용되고 있다. 그러나, 대용기판 사용으로 에피층의 격자 상수 불일치와 열팽창 계수의 차이 등으로 인한 결함 발생[5]의 문제점을 보완하는 측면에서 박막성장공정이 복잡화되는 경향이 있다.

일반적인 결정성장방법으로 대면적 GaN 단결정성장 기판재료는 현재까지 상용으로 제공될 만큼 충분한 개발이 되어있지 않다. 이에 따라 후막 성장에 대부분 집중되고 있고, 대표적인 GaN 후막 성장방법으로서 HVPE 기법[6]과 승화법[7] 등이 있다. 최근 많은 연구 그룹들[8-10]에 의해 GaN 기판 제조에 관한 연구가 증가하고 있으나, 아직까지는 상용화된 GaN 기판 제조에는 어려움이 따르고 있는 실정이다. 승화법은 기상반응성장법의 일종으로 비교적 낮은 성장온도, 대기압 하에서 간단한 구현 방법으로 결정 성장을 할 수 있다는 장점이 있다. 반면에 seed 기판 표면에 다결정 핵생성 등이 쉽게 발생하는 등의 문제는 승화법에 의한 결정성장시 제어될 필요가 있다.

본 연구에서는 N₂와 NH₃ 기체 유량을 고정하고, 승화법에 의한 GaN 후막성장시 소스와 기판간의 거리, 온도 구배 및 성장시간 등과 같은 공정 변수 변화에 의해 양질의 GaN 후막 결정을 성장하고자 하였다.

2. 실험 방법

GaN 후막 성장 장치는 자체 설계·제작한 승화장치를 사용하였다. 승화 장치는 상·하부 히터로 나뉘어서 독립적으로 온도를 제어할 수 있도록 하였고, 최대 온도는 1300°C 정도이고, 냉각수 순환 방식을 채택한 스테인리스 스틸 재질로 된 챔버로 구성되어있다. NH₃, N₂ 및

H₂ 가스 등 다양한 분위기 및 유량조절이 가능하고, 사용 가능한 seed 기판의 최대 직경은 2인치이며 1 cm×1 cm와 2 cm×2 cm 크기의 seed 기판도 사용이 가능한 홀더를 제작하였다. seed 기판으로 1 cm×1 cm 크기의 GaN 박막이 증착된 sapphire(상부 히터에 위치)를 사용하였고, 소스 물질(하부 히터에 위치)로서 상업용 GaN 분말(순도 : 4 N)을 사용하였다. 또한, GaN 후막 성장을 위해 N₂ 기체 분위기에서 온도를 상승시킨 뒤 약 700°C 부근에서 NH₃ 기체를 혼합하여 주입하였다. Table 1은 GaN 후막 성장시의 공정 조건에 따른 시편의 번호를 분류 나열한 것으로 시편 No. 1~3까지는 소스 물질과 seed 결정 사이의 거리, 시편 No. 4~6은 상부 및 하부 히터의 온도, 시편 No. 7~10은 성장시간 등의 공정조건들을 나타낸다. 이러한 공정 조건에 의해 성장된 GaN 후막결정은 SEM(JSM-5900LV, JEOL)으로 단면을 관찰하였고, X-선 회절 분석을 통해서 성장 구조를 평가하였고, 여기광원으로 He-Cd laser($\lambda = 325$ nm)를 이용한 발광 특성으로부터 광학적인 bandgap과 내부결함 등을 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 소스 물질과 seed 기판 사이 거리의 공정변수결정

승화법을 이용한 GaN 후막 성장시 중요한 변수 중의 하나인 소스 물질과 seed 기판 사이의 거리(이하 D_{ss}라 표기)에 따른 성장된 GaN 두께 변화를 분석해 보았다. 본 실험을 진행하기 전에 선행 연구로서 D_{ss}를 43 mm, 33 mm 및 22 mm 등으로 하여 GaN 후막 성장을 실시하였다. 그 결과 세 경우 모두 성장된 GaN 두께가 2~3 μ m 내외의 다결정 박막이 형성됨을 확인할 수가 있었다. 즉, 약 20 mm 이상의 D_{ss}를 갖는 경우에는 소스 GaN 분말이 승화되어 GaN 후막을 형성하기에는 적합하지

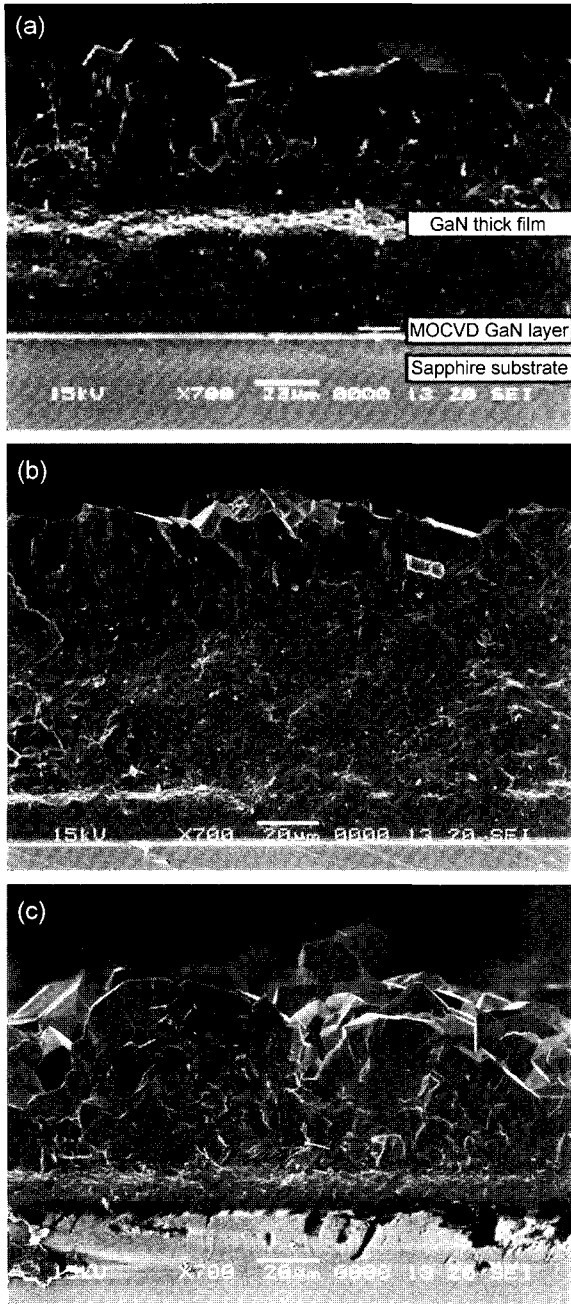


Fig. 1. The cross-sectional SEM images of GaN thick films grown by sublimation technique; (a) sample No. 1, (b) sample No. 2 and (c) sample No. 3.

못함을 확인하였고, 이에 따라 D_{ss} 변수를 15 mm 이하로 하여 공정을 진행하였다. Fig. 1은 D_{ss} 가 각각 10 mm, 12.5 mm 및 15 mm로서 나머지 공정 변수를 동일하게 하였을 때, 성장된 GaN 후막의 단면 SEM 이미지를 보여주고 있다. 이 때, 후막의 두께는 단면 SEM 측정에 의해 2시간의 유지 시간 동안 각각 약 94.6 μm , 101.8 μm 및 70.6 μm 정도가 성장됨을 확인할 수가 있었다. D_{ss} 가 12.5 mm인 경우에 GaN 후막성장속도가 최대이고, 상대적으로 균질한 후막이 형성됨을 확인할 수가 있었다.

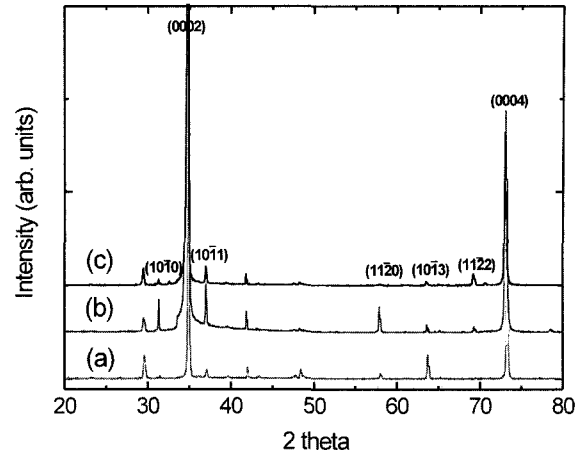


Fig. 2. XRD patterns of samples grown in the source-substrate distance of (a) 10 mm, (b) 12.5 mm and (c) 15 mm at the substrate temperature of 1100°C and the source temperature of 1200°C.

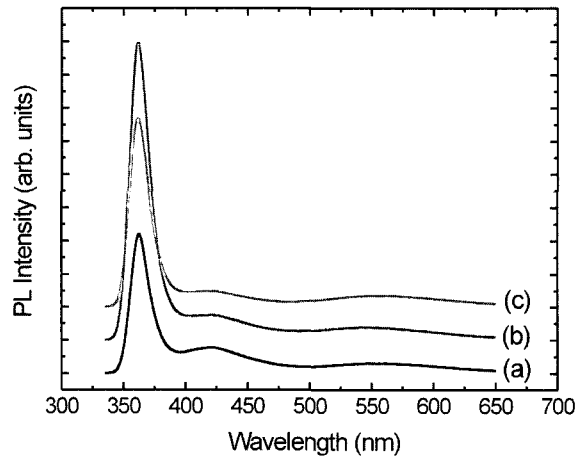


Fig. 3. The photoluminescence spectra of (a) sample No. 1, (b) sample No. 2 and (c) sample No. 3 measured at room temperature.

또한, Fig. 2의 XRD 분석 결과에서 모두 (0002)와 (0004)로 preferred orientation되어 있음을 확인하였고, SEM 이미지에서 관찰되는 것처럼 다결정화에 기인한 (1011)이나 (1120) 등의 피크들도 형성됨을 보였다. Fig. 3은 PL 측정 결과로서 세 가지 경우 모두 362 nm 부근에서 전형적인 GaN donor-acceptor pair 피크를 형성함을 보였고, 또한 불순물 침입 등에 따른 yellow luminescence는 상대적으로 낮음을 나타내었다. 이런 결과들로부터 D_{ss} 변수는 12.5 mm가 적합하다고 판단되었고, 이 값으로 고정하였다.

3.2. 상·하부 히터의 온도 변수 변화

Fig. 4에는 상·하부 히터의 온도를 조절하면서 성장된 GaN 후막의 단면을 관찰한 결과를 나타내었다. Fig. 4(a)

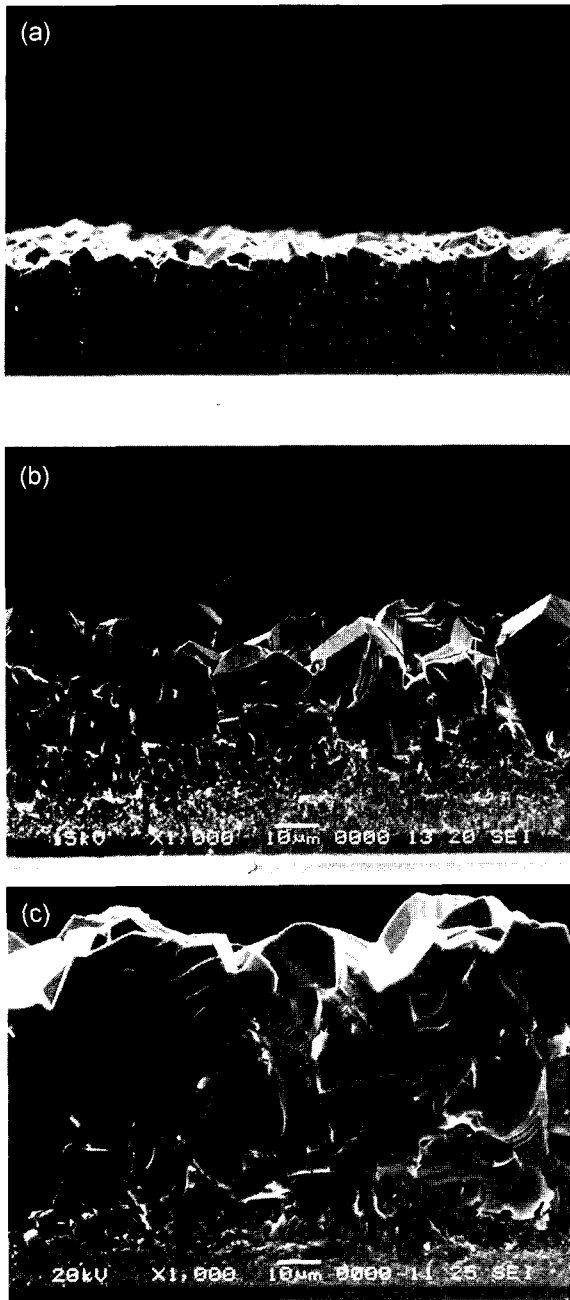


Fig. 4. The cross-sectional SEM images of GaN thick films grown by sublimation technique; (a) sample No. 4, (b) sample No. 5 and (c) sample No. 6.

는 상·하부 온도를 모두 50°C씩 낮춘 1050°C와 1150°C로, Fig. 4(b)는 source GaN 분말이 놓여있는 하부 히터만 50°C를 낮춘 1100°C와 1150°C로 그리고 Fig. 4(c)는 상부히터만 50°C를 낮춘 1050°C와 1200°C인 경우의 GaN 후막단면 모습이다. 그 결과로서 2시간 동안 성장한 경우 시편 4, 5 및 6의 두께가 각각 약 24.6 μm , 54.6 μm 및 106 μm 임을 확인하였다. 시편 4와 5의 경우에 성장된 GaN 후막의 두께를 보면, 상·하부 히터 온도를 모두 감소시켰을 때 후막 성장률이 작음을 알 수가

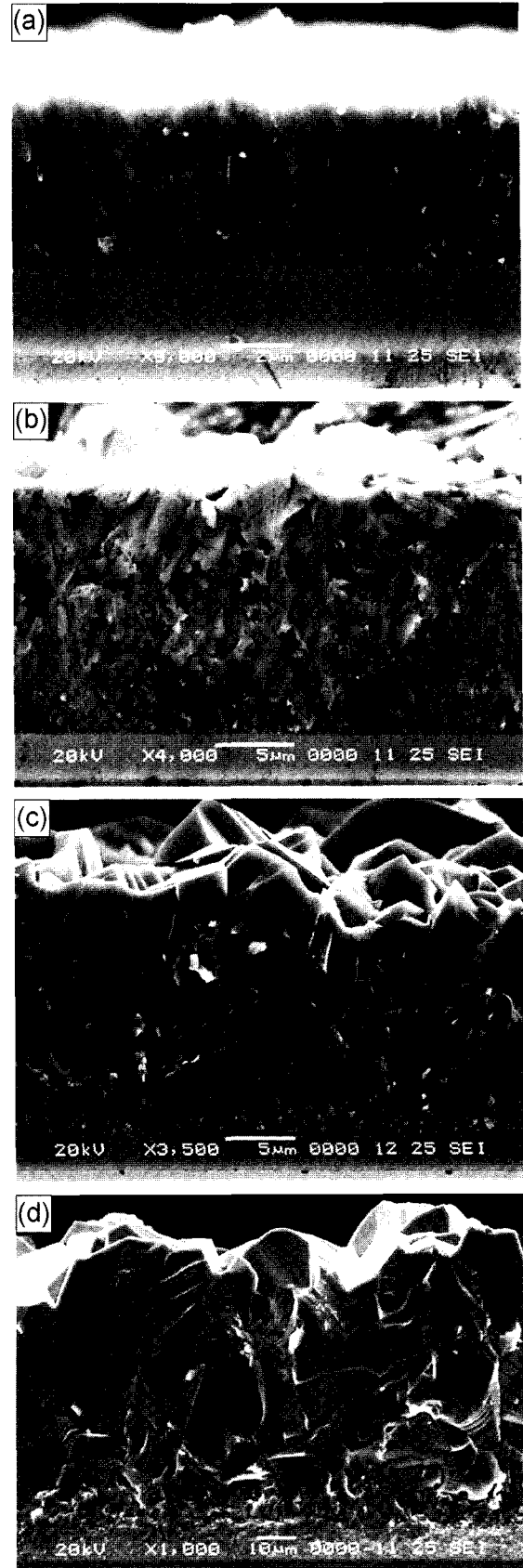


Fig. 5. The cross-sectional SEM images of GaN thick films grown by sublimation technique; (a) sample No. 7, (b) sample No. 8, (c) sample No. 9 and (d) sample No. 10.

있었고, 하부 히터 온도만의 감소에 의해 승화반응이 감소되는 경우도 역시 후막 성장률이 감소됨을 보여주었다. 그러나, 시편 6의 결과에 따르면, seed 기판의 조절온도 감소에도 불구하고 106 μm 의 두께로 성장한 것은 시편 2의 101.8 μm 의 성장 두께와 유사함을 보이는데, 이는 GaN 후막의 성장률을 결정짓는 요소로서 seed 기판의 온도 감소보다 source GaN 분말의 승화온도가 성장 두께에 보다 유효한 인자인 것으로 사료되어진다. 또한, XRD 분석 결과 Fig. 2와 같이 모두 (0002)와 (0004)로 preferred orientation을 하였고, SEM 이미지에서 관찰되는 것처럼 다결정화에 기인한 (10 $\bar{1}$ 1)이나 (11 $\bar{2}$ 0) 등의 피크들을 나타내었다. PL 측정 결과에서도 세 가지 경우 모두 362 nm 부근에서 전형적인 GaN donor-acceptor pair 피크를 형성함을 보였으며 또한, 불순물 침입 등에 따른 yellow luminescence는 상대적으로 낮음을 나타내었다.

3.3. 성장 시간에 따른 후막특성

GaN 후막 성장에서 초기, 중기, 후기 성장과정과 후막 성장이 얼마만큼 빠르게 진행되는 가를 알아보기 위해 성장시간에 따른 후막 형태를 관찰하는 것도 중요한 점 중의 하나이다. 성장 시간을 0시간, 0.5시간, 1시간 및 2시간 동안 유지한 경우 GaN 후막의 단면 SEM 이미지를 Fig. 5에 나타내었다. 시편 7은 상부 히터는 1050°C로 하부 히터는 1200°C까지 도달했을 때, 이 온도에서의 유지 시간을 갖지 않고 곧바로 상·하부 히터의 온도를 하강시킨 경우로 약 5 μm 내외의 GaN 막이 형성됨을 확인할 수가 있었다. 즉, 이것은 상·하부 히터 온도 상승 중에 GaN 분말이 승화되어 seed 기판에 증착이 된 것으로 보인다. 30분과 1시간 동안 성장한 시편 8과 9의 두께는 각각 약 17 μm 와 24 μm 가 되었다. 그리고

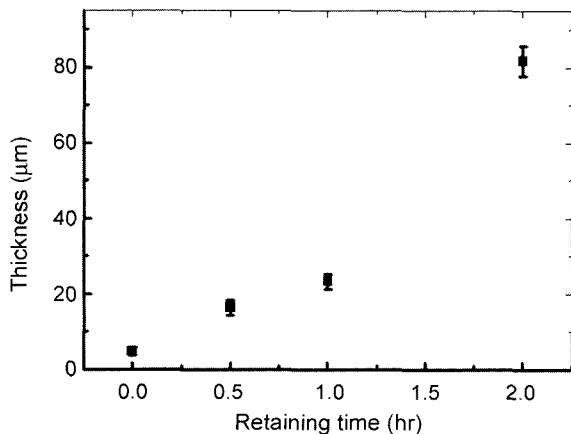


Fig. 6. Thickness of the grown GaN thick films as a function of growth time.

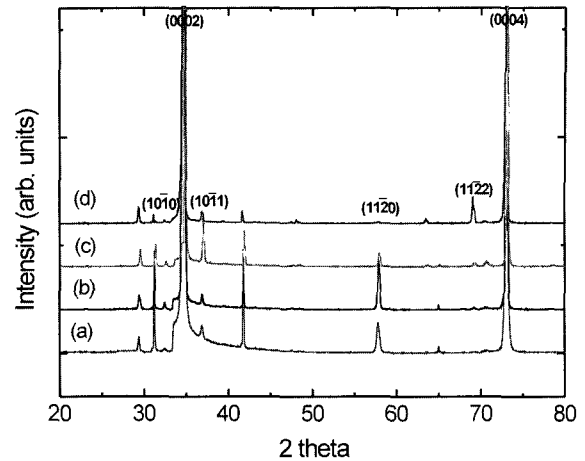


Fig. 7. XRD patterns of the GaN thick films after the growth for (a) 0 minute (b) 30 minutes (c) 1 hour and (d) 2 hours at the source temperature of 1200°C and the substrate temperature of 1050°C.

2시간 동안 성장한 시편 10의 경우 약 두께 82 μm 이상의 후막이 형성됨을 확인하였다. 이는 Fig. 6의 성장시간에 따른 두께에 대한 그래프에서 확인되는 것처럼 1시간에서 2시간 사이에 후막 성장이 급속히 진행되는 것을 보여주는 결과라 할 수 있다. 또한, 1시간과 2시간 동안 GaN 분말의 승화 반응 후 남은 GaN 분말의 양을 비교해 보았을 때, 1시간 동안 승화된 경우에는 다소 미반응된 GaN 분말이 남아 있었지만, 2시간 성장을 유지한 경우 거의 모든 GaN 분말이 승화되어 잔여물이 거의 존재하지 않았다. Fig. 5의 후막 단면 SEM 사진과 Fig. 7의 XRD 분석결과에서 후막성장이 1시간 이상 진행됨에 따라 결정립의 크기가 증가하면서 c 축 방향의 결정성장이 다소 우세해지고 1시간 이하의 초기 성장과

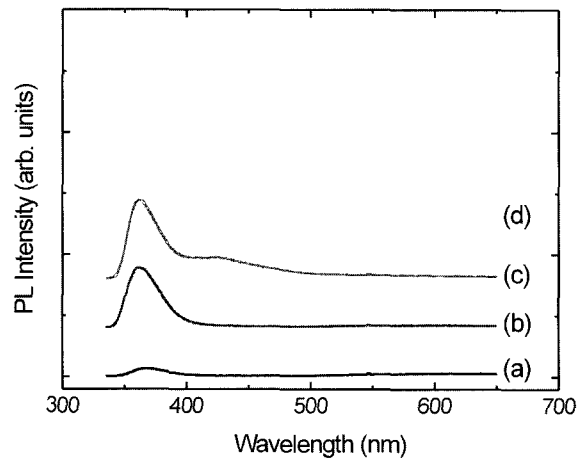


Fig. 8. The photoluminescence spectra of (a) sample No. 7, (b) sample No. 8, (c) sample No. 9 and (d) sample No. 10 measured at room temperature with the 325 nm excitation of He-Cd laser.

정에서는 미세 다결정의 GaN가 형성됨을 알 수 있다. Fig. 8은 이러한 후막들의 상온 PL 측정결과로서 성장시간이 길어짐에 따라 435 nm와 550 nm 근방의 emission band 들도 관측되는 바 성장된 후막이 granular 하다는 것과 그 외 불순물들의 효과들로 추정된다.

4. 결 론

소스 물질로서 GaN 분말과 seed 결정으로 MOCVD-GaN 박막을 이용하여 승화법에 의해 GaN 후막을 성장하였다. 후막 성장시 소스 물질과 seed 기판 사이의 거리(D_{ss}), 상·하부 히터의 온도, 후막성장시간 등의 공정 변수에 따른 후막 성장을 시도한 결과, D_{ss} 가 12.5 mm 일 때, 약 90 μm 이상의 GaN 후막이 성장됨을 보였고 GaN 후막 성장 두께를 결정짓는 요소로서 seed 기판이 위치한 상부 히터의 온도보다 승화될 source GaN 분말이 놓인 하부 히터의 온도 변수가 결정성장속도에 더 큰 요소로 작용함을 확인할 수가 있었다. 또한, GaN 후막 성장 과정에서 GaN 분말의 승화율이 1시간 이후부터 증가하여 1시간과 2시간 사이에서 GaN 결정성장속도가 증가함을 확인하였고, 90 μm 이상의 두께를 갖는 GaN 후막을 재현성 있게 성장시킬 수 있었다.

참 고 문 헌

[1] S. Nakamura, M. Senoh, N. Iwasa and S. Nagahama,

- “High-brightness InGaN blue, green and yellow light-emitting diodes with quantum well structures”, Jpn. J. Appl. Phys. 34 (1995) L797.
- [2] Q. Chen, M.A. Khan, J.W. Wang, C.J. Sun, M.S. Shur and H. Park, “High transconductance heterostructure field-effect transistors based on AlGaIn/GaN”, Appl. Phys. Lett. 69 (1996) 794.
- [3] T. Tokuda, A. Wakahara, S. Noda and A. Sasaki, “Plasma-excited organometallic vapor phase epitaxy of GaN on (0001) sapphire”, J. Crystal Growth 173 (1997) 237.
- [4] R.L. Moon, “MOVPE: Is there any other technology for optoelectronics”, J. Crystal Growth 170 (1997) 1.
- [5] A. Sakai, A. Kimura, H. Sunakawa, A. Usui, “Microstructure of GaN films on GaAs (100) substrates grown by hydride vapor-phase epitaxy”, J. Crystal Growth, 183 (1998) 49.
- [6] K. Naniwae, S. Itoh, H. Amano, K. Itoh, K. Hiramatsu and I. Akasaki, “Growth of single crystal gan substrate using hydride vapor phase epitaxy”, J. Crystal Growth 99 (1990) 381.
- [7] P.G. Baranov, E.N. Mokhov, A.O. Ostroumov, M.G. Ramm, M.S. Ramm, V.V. Ratnikov, A.D. Roenkov, Yu. A. Vodakov, A.A. Wolfson, G.V. Saparin, S. Yu. Karpov, D.V. Zimina, Yu. N. Makarov and Holger Juergensen, “Current status of GaN crystal growth by sublimation sandwich technique”, MRS Internet J. Nitride Semicond. Res. 3 (1998) 50.
- [8] http://www.sei.co.jp/sn/2002/07/feature_article.html.
- [9] http://www.samsungcorning.com/01_company/news_view.php?serial=3.
- [10] J. Newey, “Perfect substrate within reach for wide-band-gap materials”, Compound Semicond. 8 (2002) 45.