

## HVPE법으로 성장시킨 GaN의 극성 분석

정희구 · 정수진  
서울대학교 재료공학부

### Investigation of the Polarity in GaN Grown by HVPE

Hoe Ku Jung and Su Jin Chung

School of Materials Science and Engineering, Seoul National University, Seoul 151-744, Korea

#### Abstract

The crystals of group-III nitride semiconductors with wurtzite structure exhibit a strong polarity. Especially, GaN has characteristics of different growth rate, anisotropic electrical and optical properties due to the polarity. In this work, GaN epilayer was grown and the polarities of the crystals were observed by the chemical wet etching and SP-EFM. GaN thin films were deposited on c-plane  $Al_2O_3$  substrate under the variations of growth conditions by HVPE such as the deposition temperature of the buffer layer, the deposition time, the ratio of Group-V and III and the deposition temperature of the film. The adequate results were obtained under the conditions of 500°C, 90 seconds, 1333 and 1080°C, respectively. It is observed that the GaN layer grown without the buffer layer has N-polarity and the GaN layer grown on the buffer layer has Ga-polarity. Fine crystal single particles were grown on c-plane  $Al_2O_3$  and  $SiO_2$  layer. The external shape of the crystal shows  $\{10-11\}\{10-10\}(000-1)$  planes as expected in the PBC theory and anisotropic behavior along c-axis is obvious. As a result of etching on each plane, (000-1) and  $\{10-11\}$  planes were etched strongly due to the N-polarity and  $\{10-10\}$  plane was not affected due to the non-polarity. In the case of the crystal grown on c-plane  $Al_2O_3$ , two types of crystals were grown. They were hexagonal pyramidal-shape with  $\{10-11\}$  plane and hexagonal prism with basal plane. The latter might be grown by twin plane reentrant edge (TPRE) growth.

#### 1. 서 론

GaN, AlN 그리고 InN 등의 반도체 질화물은 광전자기기(송/수신기), 고효율, 고온의 전자부품에 효용성이 매우 뛰어난 재료로 각광받고 있다.<sup>1-2)</sup> 특히 GaN는 Wurtzite 구조(공간군  $P6_3mc$ , 격자상수  $a = 3.189 \text{ \AA}$   $c = 5.185 \text{ \AA}$ )를 갖는 질화물 반도체로서 가시광선의 청색 파장대에 해당하는 3.4 eV의 직접천이형 밴드갭을 가진다. 이런 특성에 의해 In, Al 등과 V족 원소와의 화합물에 의해 적색에서 UV 영역까지 자유롭게 광원의 파장을 조절할 수 있는 이점을 가지고 있어서 다양한 분야에 응용이 되고 있는 재료이다. 특히 단파장 GaN LD는 410~450 nm 정도의 청자색을 발산하기 때

문에 차세대 DVD 광원으로 쓰이는 청색 LD의 핵심소자로 사용할 수 있고 그 외 많은 전자 산업혁신에 기여할 것으로 기대된다.<sup>3)</sup>

기관용 단결정 GaN 및 소자용 GaN 생산에 있어서 원하는 특성을 가진 GaN 생산을 하기 위해서는 GaN의 성장과정에 대한 이해가 필요하다. 현재 각광받고 있는 HVPE법을 이용한 GaN 성장에 있어서 초기 성장외형에 대한 연구는 그다지 활발하게 연구되지 않고 있었다. 특히 GaN는 단일극축인 c축을 따라 극성이 나타나며 이는 전기적 광학적 물성 및 그 외에 여러 가지 물성에서의 이방성을 나타내게 된다.<sup>4)</sup> Ga면과 N면의 식각속도의 차이,<sup>5)</sup> 상이하게 나타나는 표면 재배열(Surface recombination)의 형태,<sup>6)</sup> 결함의 차이와 표면

표 1. 보고된 GaN 극성관찰

저자	성장 방법	제어변수	Polarity	Polarity 측정방법
L. Weyher <sup>9)</sup>	MOCVD	GaN buffer	Ga	Etching, quantitative electron diffraction
		No (bare)	N	
N. Grandjean <sup>10)</sup>	MBE	buffer 사용(Mg 첨가전)	Ga	RHEED pattern, CBED
		Mg 첨가	N	
B. J. Rodriguez <sup>11)</sup>	MOVPE	AlN buffer	Ga	Piezoresponce force microscopy (PFM)
		No (bare)	N	
P. Visconti <sup>12)</sup>	MBE	High Temp	AlN buffer	Etching
			GaN buffer	
		Low Temp	증착 속도에 따라	
Saki Sonoda <sup>13)</sup>	MBE	In film (600°C)	Ga	CAICISS
		In film (550°C) & Non-In film (600°C)	N & Ga(mixed)	
Takahiro Ito <sup>14)</sup>	MOCVD	AlN buffer (low Temp)	Ga	Morphology
		AlN buffer (High Temp): ->V/III 변화		
		AlN buffer (High Temp)	N	
D. Huang <sup>15)</sup>	RF-MBE	AlN buffer	Ga	Etching
		GaN buffer	N	
My Work	HVPE	GaN buffer	Ga	Etching, SP-EFM
		No (bare)	N	

형상의 차이,<sup>7)</sup> 그리고 표면 전위차이<sup>8)</sup> 등이 성장된 막의 극성이 결정되면서 이에 따라 나타나는 이방성에 의해 나타나는 대표적인 현상들이며 이는 소자 제작 및 그 특성에도 상당한 영향을 미치게 된다. 이런 이방성은 성장조건 및 방법 그리고 사용된 기판 등에 따라 막의 극성이 결정되며 이런 이방성에 의해 나타나는 막의 특성과 극성측정을 위한 연구가 활발히 연구 되고 있고 이를 표 1에 정리 하였다.

Vartuli<sup>16)</sup>에 의하면 3/5족 질화반도체의 경우 상온에서 KOH에 의해 식각이 효과적으로 일어난다고 보고하였고 Zhuang *et al.*<sup>17)</sup>의 경우 AlN 단결정에서 N(000-1)면의 경우 식각의 효과가 나타난 반면 Al(0001)면과 {1-101}면의 경우는 식각 후면의 변화가 없었고 식각된 면은 {1-101}면들로 둘러싸인 육각 hillock이 발견된다고 보고하였고 Stocker *et al.*<sup>18)</sup>는 {10-10}, {10-11}면의 경우 식각 효과가 두드러지게 나타난다고 보고하고 있다.

본 실험에서는 극축에 속하는 GaN가 가지는 이

방성이 성장에 미치는 영향을 알아보기 위해 c-면 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 막 위에서 여러 조건을 통해 막을 성장시켰다. 성장된 막의 극성을 판단하기 위해 극축 결정이 가지는 극성에 따른 화학적 이방성에서 기인하는 식각패턴의 차이를 분석하였고, 극성에 따라 표면 전위차를 가지는 SP(surface potential)-EFM(electric force microscopy) 측정 방법을 통해 극성을 측정 하였다. 또한 c-면 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 SiO<sub>2</sub> 막 위에 미소결정 입자를 성장시켜 결정형을 관찰하고 Twin Plane Reentrant Edge(TPRE)에 의한 성장기구를 관찰하였다.

## 2. 실험 방법

GaN 성장 장치로는 수평형 저항 가열식 HVPE 반응로를 사용하였으며, 실험과정은 사파이어 기판의 전처리와 암모니아 분위기하에서의 질화처리 및 완충층 성장 그리고 GaN 막성장 순으로 진행하였다. 본 실험에 c-면 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2인치 기판을 사

용하였고 SiO<sub>2</sub>막의 경우 PECVD를 이용하여 SiO<sub>2</sub>층을 증착시킨 막을 사용하였다. Ga와 N의 소스로 각각 GaCl<sub>3</sub>(99.999%)와 NH<sub>3</sub>(99.9995%)를 사용하였으며 이송 가스로 N<sub>2</sub>를 사용하였다. 기판 세척은 유기와 무기로 나누어 수행 하였는데 유기 세척은 TCE(Trichloroethylen), 아세톤, 메탄올, 순으로 초음파 세척기로 각각 10분씩 가열하면서 세척하였고 무기 세척은 인산과 황산 1:3 혼합물로 60°C에서 30분간 세척하고 건조를 시킨 후 반응기에 장착을 하였다.

전처리한 기판을 석영관 안에 넣어 가스 혼합출구로부터 2~3 cm 떨어진 위치에 장착하였다. 이 상태로 저온 GaN 완충층을 증착 시키는 온도까지 저항로를 승온 시켰다. 본 실험에서 완충층은 470~530°C에서 30°C씩 갭을 두어 증착을 하는데 이 온도까지 승온 시킨 후 N<sub>2</sub> 가스를 불어넣어 관 내부의 압력을 상압으로 승압, 유지 시켰다. 저온 GaN 완충층을 증착하기 전에 완충층의 핵생성을 용이하게 하기 위해 15~20분간 NH<sub>3</sub>를 흘려주며 질화처리를 하였다. 증착온도에 도달한 후 N<sub>2</sub>와 NH<sub>3</sub>를 먼저 주입하여 유량을 안정화 시키고 GaCl<sub>3</sub>를 50~130초까지 40초씩 갭을 두어 변화시키면서 불어넣었다. 저온 완충층 증착이후 다시 시간당 300°C로 950°C까지 승온 시킨 후 증착 온도까지 시간당 100°C로 승온 시켰다. 승온 시키는 동안에는 GaN의 열분해를 막기 위해 NH<sub>3</sub>를 계속 흘려주었다. 성장온도에서 완충층의 결정화를 위해 20~30분간 유지한 후 후막을 성장시켰다. 후막 성장은 1030~1130°C 온도에서 성장 시켰다. 후막 성장 이후 냉각 시에도 700°C 이하까지 NH<sub>3</sub>를 계속 흘려주어 열분해가 일어나지 않도록 유의하였다. 그림 1과 표 2에서 GaN 증착 과정과 증착시 변수에 대한 내용을 간략하게 나타내었다.

위에 언급한 조건을 변화 시켜주면서 성장 시킨 GaN 에피막의 최적 조건은 증착온도는 1080°C, V/III족의 비는 1333, 완충층의 증착 온도는 500°C, 완충층의 증착 시간은 90초, 증착 시간은 2시간 15분 동안이었으며 이를 토대로 완충층의 유무에 의한 극성 분석을 위해 완충층의 증착시간을 0, 50, 90, 130초씩 변수로 하여 막을 증착 시킨 후 식각 실험을 통해 극성을 고찰해 보았다.

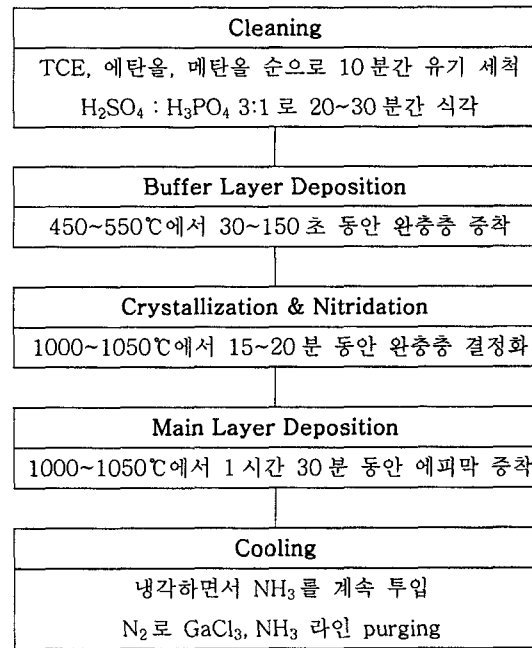


그림 1. 막증착 실험과정.

표 2. 막증착시 실험변수

변 수	실험구간	구간간격
완충층 증착온도(TB)	470~530°C	30°C
완충층 증착시간	50~130 sec	40 sec
에피막 증착온도(TG)	1030~1130°C	50°C
V/III족의 비	667~2666	667

증착한 GaN막은 결정학적 특성을 관찰하기 위해 HRXRD 회절분석법을 이용하였고 막의 표면 상태를 알아보기 위해서 SPM장비를 통해 AFM 모드로 측정하였다. 막의 두께, 표면 형성, etching 후 변화 등을 분석하기 위해 SEM을 통해 막을 관찰 하였고 SP-EFM과 습식식각을 통해 막의 극성을 판단하였다.

c-면 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 기판 위에서 미소 결정을 성장시키는 과정은 1080°C에서 10분간을 증착시킨 후 연속적인 공정으로 V/III비를 1000 이하로 낮추고 40분~1시간 30분간 성장 시켰고 SiO<sub>2</sub>막의 경우 1030°C에서 성장 시간은 40분, V/III비는 1000~2000의 범위에서 성장시켰다. 성장시킨 결정의 극성을 알아보기 위해 KOH 수용액에서 5~10동안 식각을 하였으며 TPPE 성장을 하는 결정의 경우

0.25  $\mu\text{m}$  다이아몬드 페이스트를 이용하여 폴리싱을 한 후 식각실험을 하였다.

### 3. 실험결과 및 토의

#### 3-1. GaN의 HRXRD 분석

최적의 증착 조건을 찾기 위해 그리고 결정의

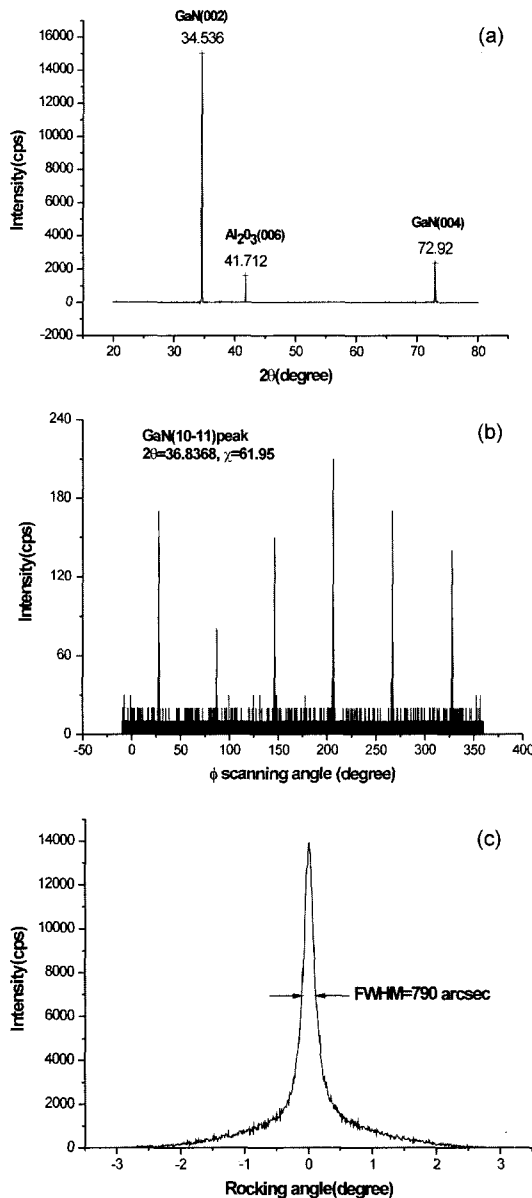


그림 2. (a) GaN막의  $\theta/2\theta$  scan (b) GaN (0002)면의 X-ray rocking curve (c) GaN (1011)면의  $\phi$ -scan.

결정학적 데이터를 얻기 위해 HRXRD 회절 분석법을  $\theta/2\theta$  스캔,  $\phi$ -스캔, (0002)에서의 락킹 커브(rocking curve)의 3가지 모드를 통해 분석하였다.

그림 2(a)는 GaN의  $\theta/2\theta$  스캔 모드를 나타낸 그림이다. c-면  $\text{Al}_2\text{O}_3$  위에서 성장된 막의 경우 나타나는 peak는 GaN (0002), (0004), {10-11}와  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (0006) 등이 나타난다. 그림에서 보듯이 GaN의 경우 (0002), (0004)과  $\text{Al}_2\text{O}_3$ (0006) peak이 나타남을 알 수가 있다. GaN의 {10-11}의 peak의 경우는 강도가 상대적으로 매우 작은 값을 가지기 때문에 본 그림의 스케일 내에서는 보이지 않는다. 이를 통해 우르자이트 결정상을 가지는 막이 형성되었음을 알 수가 있다.

그림 2(b)는 GaN의  $\phi$ -스캔을 통해 결정상이 잘 발달하였는지 알아보기 위해 측정된 그림이다.  $\phi$ -스캔은 {10-11}면이 나타나는 peak의 각도에서 (0001)과 이루는 면간각만큼 시편을 회전시킨 후  $360^\circ$  회전을 시켜 측정하였다. 그림에서 peak의 위치가  $60^\circ$ 를 이루며 나타나는 것을 볼 수가 있고 이를 통해 성장된 막의 GaN막은 육회전 대칭을 가짐을 알 수가 있다.

그림 2(c)는 GaN의 (0002)에서의 락킹 커브를 나타낸 그림이다. 락킹 커브를 통해 막의 결정질을 알 수 있는데 본 장비에서 최적의 조건에서 성장시킨 막의 경우 그림 2(b)에서 같이 (0002)에서의 락킹 커브는 다른 조건에서 성장시킨 결정에 비해 우수한 FWHM(반치폭) = 790 arcsec의 값을 나타내었다. 락킹 커브에서 퍼짐 현상은 screw & mixed TDs(threading dislocations)에 의해 많은 영향을 받는다고 보고 되었다.<sup>19)</sup> 본 실험에서는 연속적인 성장방법(Two-step Growth)을 통해 성장시킨 막은 비교적 이런 결함이 존재함을 정성적으로 알 수가 있다. 그림 2는 최적의 조건에 대한 HRXRD데이터이며 이는 그림 2(b)의 락킹 커브를 통해 결정 하였다. 최적 증착조건은 증착온도  $1080^\circ\text{C}$ , V/III족의 비 1333, 완충층의 증착 온도  $500^\circ\text{C}$  증착 시간 90초의 시편이었다.

#### 3-2. GaN의 극성분석

최적조건에서 완충층의 증착시간만 변수로 하여 즉 0초 50초 90초 130초씩 변화를 주며 GaN막

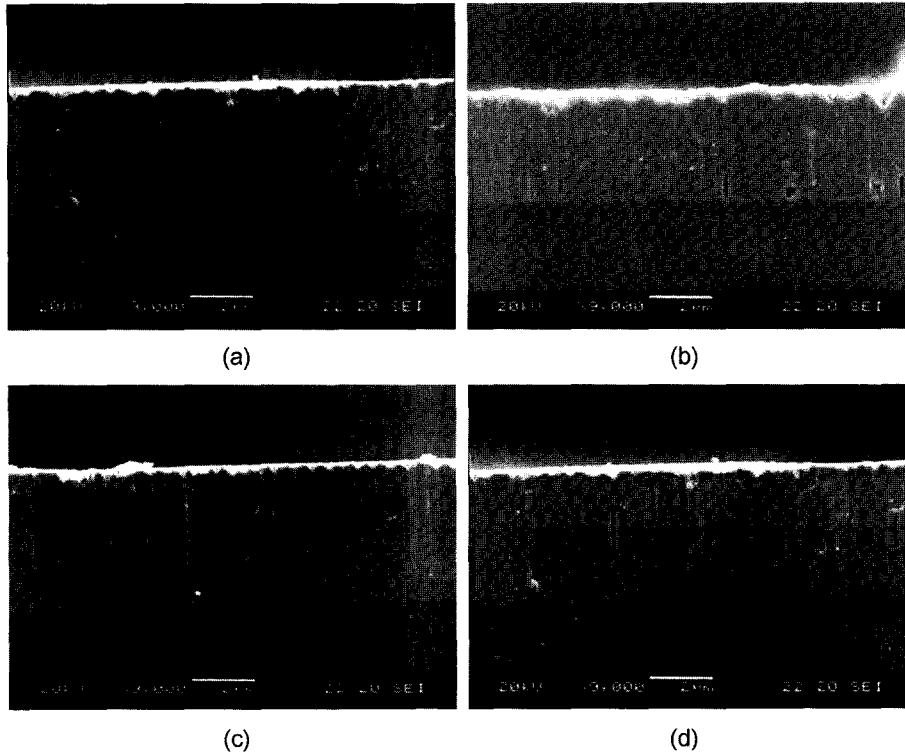


그림 3. 성장된 막의 측면 관찰: 완충층을 (a) 증착하지 않은 경우, (b) 50초 동안 증착, (c) 90초 동안 증착, (d) 130초 동안 증착.

을 성장 시켰다. 그림 3(a)의 완충층을 증착시키지 않은 막의 경우 표면의 상태가 고르지 못함을 알 수 있고 나머지 완충층을 증착한 후 성장시킨 그림 3(b)(c)(d) 막의 경우 전체적으로 매끄러운 막을 형성하고 있음을 알 수 있고 막의 두께는 4~7 μm 정도의 두께를 가짐을 알 수가 있다. 이와 같이 증착시킨 막 그림의 극성을 알아보기 위해 습식식각을 통해 극성을 알아보았다. 식각을 통해 나타나는 막의 현상은 Ga(0001)면의 경우 식각에 의해 거의 변화가 없고 단지 결함에 의한 etch pits 등이 형성되고 반면 N(000-1)면의 경우는 에천트에 의해 식각이 활발히 발생하여 식각 후 면의 변화가 뚜렷이 나타난다고 보고 되었다.<sup>5,20,21)</sup>

그림 4(a)는 90초 동안 완충층을 증착시킨 후 성장시킨 막의 식각 전의 그림이다. 그림에서 알 수 있듯이 막의 표면이 그림 4(b)의 완충층을 증착시키지 않은 막에 비해 표면 상태가 매우 매끈한 상태임을 알 수가 있고 또한 성장된 각각의

grain들에 의해 경계가 보이는 것을 알 수가 있다. 그림 4(b)의 경우는 완충층을 증착시키지 않은 막의 그림이다. 완충층을 증착시키지 않았기 때문에 표면의 거친기가 매우 심함을 알 수가 있다. 그림 4(c)는 그림 4(a)의 막을 식각 후의 그림을 나타내고 있는데 식각전과 큰 차이를 나타내지 않고 식각의 효과가 거의 발생하지 않았음을 알 수 있다. 완충층을 50초와 130초 동안 증착시킨 막의 경우도 같은 현상이 나타남을 알 수가 있었다.

반면 그림 4(d)의 경우 식각 하기 전 그림 4(b)와 비교하면 식각효과가 두드러지게 나타남을 알 수 있다. 시편을 식각한 후에 나타나는 현상과 앞에서 언급했던 즉 식각을 통해 Ga(0001)면의 경우는 식각에 의해 거의 변화가 없고 반면 N(000-1)면의 경우는 식각이 활발히 발생하여 식각 후 면의 변화가 뚜렷이 나타난다고 보고 보고된<sup>5,20,21)</sup> 내용을 바탕으로 완충층을 증착한 막의 경우는

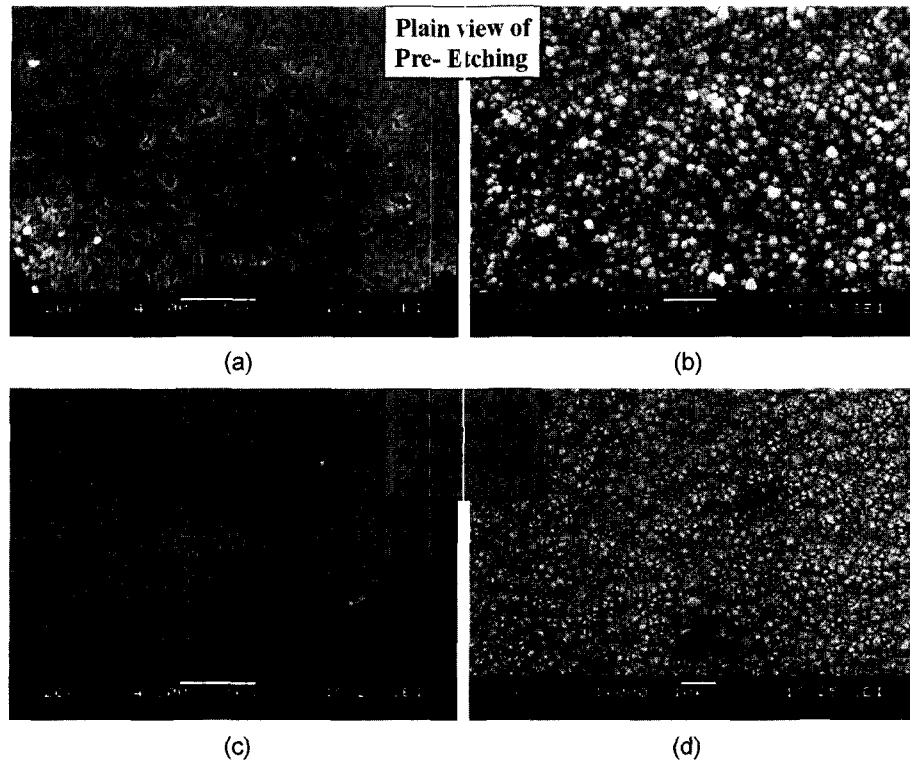


그림 4. 식각 전후의 면관찰 식각 전 (a) 90초 동안 완충층을 증착한 막 (b) 완충층을 증착하지 않은 막, 식각 후 (c) 90초 동안 완충층을 증착한 막 (d) 완충층을 증착하지 않은 막.

Ga(0001)면으로 성장함을 예상할 수 있고 반면 버퍼를 증착시키지 않은 막의 경우 N(000-1)면으로 성장됨을 추정할 수 있었다. 그리고 식각 효과가 두드러지지 않은 시편에 시간의 변수를 주어 완충층을 증착시킨 막의 경우에도 역시 그림 4(a) (c)에서 나타나는 현상을 보임을 알 수 있었다. 본 실험에서 증착시킨 시편의 경우 완충층을 증착시키지 않고 막을 증착시킨 경우는 N(000-1)면이 우세하게 성장되었다고 생각되어지고 완충층을 증착시킨 후 막을 증착시킨 경우에는 반대로 식각이 일어나지 않는 Ga(0001)면이 성장되었다고 판단된다.

위의 식각 실험을 통해 분석된 각 면에 대한 극성 분석을 뒷받침 해주기 위해 SP(surface potential)-EFM(electric force microscopy)을 측정을 하였다. 완충층을 증착시키지 않은 시편에 대해 다이아몬드 페이스트 0.25  $\mu\text{m}$ 를 이용하여 폴리싱을 한 후 표면의 형상과 함께 시편의 표면 전위를

알아보기 위해 그림 4(b)시편을 폴리싱 한 후 여러 위치에서 막의 전위차를 측정해 보았다. 그림 5(a), (c)는 표면의 AFM 형상을 나타내고 있고, 그림 5(b), (d)의 경우는 SP-EFM 형상을 나타내고 있다. 그림에서 알 수 있듯이 막 표면을 나타내는 AFM 형상의 경우 거칠기가 심하며 각각의 grain들의 형상이 나타나는 것을 알 수가 있다. 극성이 다를 경우 Jones *et al.*<sup>8)</sup>는 40~90 mV의 전위차가 존재한다고 보고 하고 있는데 이런 각각의 grain들이 같은 극성을 가진다면 전위차가 수십 (30 이하) mV 이내에서 존재할 것이고 그림 5(b), (d)에서 알 수 있듯이 potential 차이가 30 mV 이내임을 알 수가 있고 이를 통해 대부분 성장된 막의 경우 같은 극성을 가짐을 알 수가 있었고 이를 통해 앞서 식각 실험을 통해 대부분 N(000-1)면으로 성장 식각 효과가 두드러지게 나타났듯이 SP-EFM image를 통해 하나의 극성을 가지는 즉 N(000-1)면으로 형성되어 있음을 알 수가 있었다.

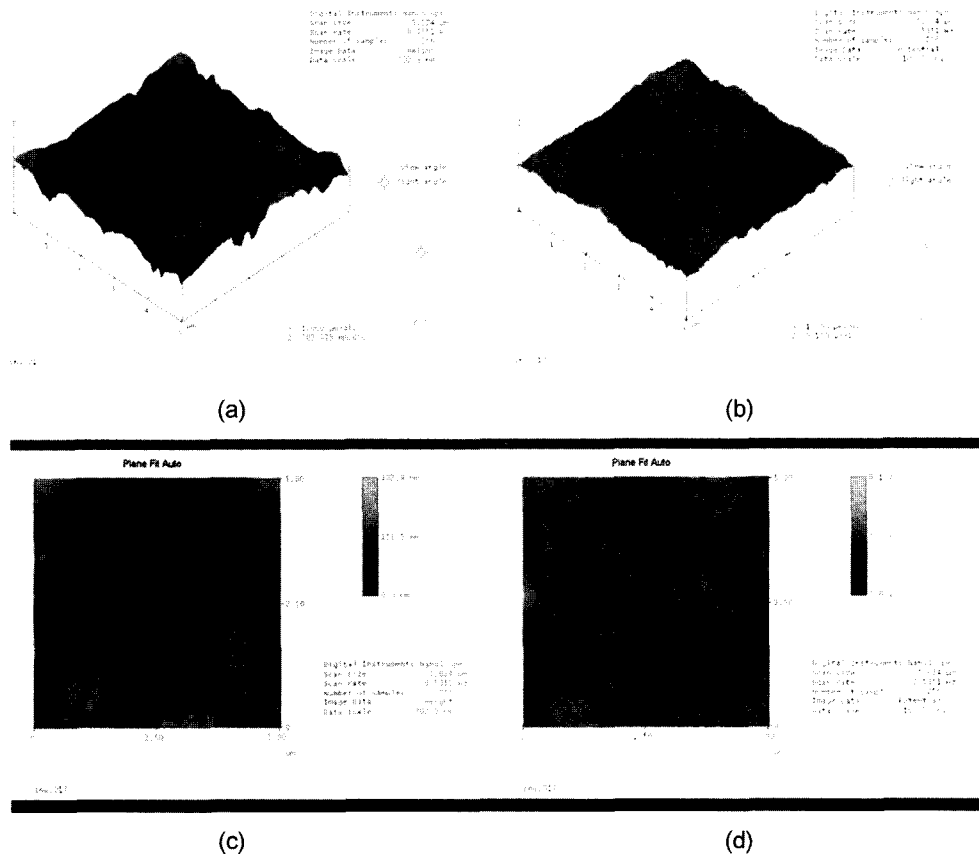


그림 5. 완충층을 증착시키지 않은 막의 AFM and SP-EFM 형상.

3-3. GaN 미소결정 입자의 외형과 TPRE(Twin Plane Reentrant Edge)성장

c-면 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>기판 위에서 성장된 GaN의 외형은 PBC(Periodic Bonding Chain)이론<sup>22-24</sup>에서 예상한 대로 {10-11}{10-10}(000-1)면들이 발달하였고

특히 c축방향으로 이방적인 성장을 함을 볼 수가 있었다. 이와 같이 성장된 결정에 대해 etching을 통해 극성을 확인해 보았다.

그림 6은 {10-11}면이 발달한 결정에 대한 식각 효과를 나타낸 그림이다. 식각을 하기 전 {10-11}

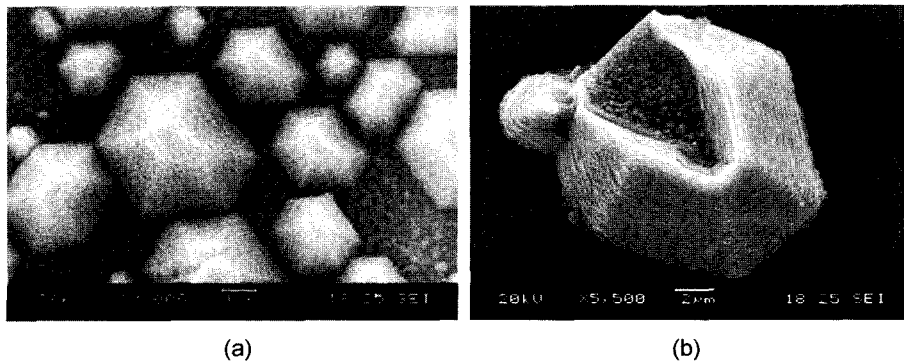


그림 6. {10-11}면의 식각 전후 관찰 (a) 식각 전 (b) 식각 후.

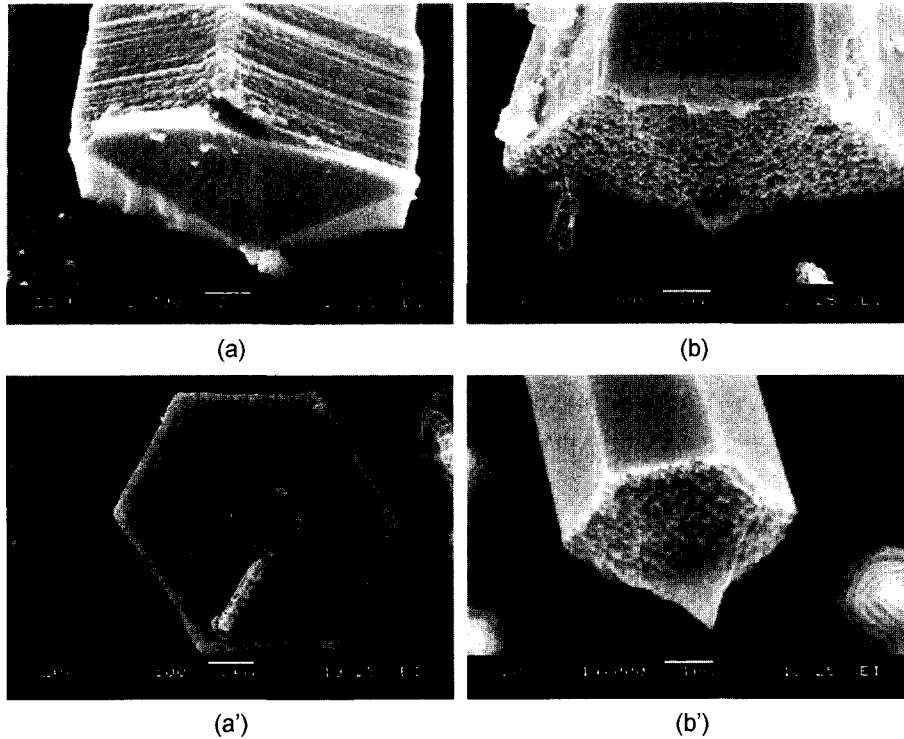


그림 7. (000-1)면의 식각 전후 관찰 (a) (a') 식각전 (b) (b') 식각 후.

면들은 매끈한 면을 가지며 성장을 하는 것을 알 수가 있는데 KOH에 의해 10분간 식각을 한 후에 그림에서 알 수 있듯이 {10-11}면들은 마치 실타래를 두른 듯한 층을 가지며 변화가 생긴 것을 알 수가 있었다. 어느 조건이든지 각각의 {10-11}면이 발달한 결정은 이와 같은 형태로 식각이 발생함을 알 수가 있었다.

그림 7은 N(000-1)면에 대한 식각효과를 알아보기 위해 기판위에서 성장한 결정에 대한 식각을 한 그림이다. Zhuang<sup>5)</sup>은 GaN와 같은 결정구조를 가지는 AlN 단결정을 통해 각각의 면에 대한 식각효과를 알아보았는데 (000-1)면의 경우 식각에 의해 육각 hillock이 많이 나타났다고 보고하고 있다. 본 실험에서는 (000-1)면에서 에칭 전 각 방위면에 따라 각을 이루며 면을 형성했던 평평하고 매끈한 면이 식각 후 점자 모양의 hillock이 생기면서 (000-1)면의 변화가 명확하게 발생함을 알 수가 있었다.

그림 8은 SiO<sub>2</sub> 막 위에서 성장시킨 {10-10}면의 식각효과에 대한 그림이다. c-면 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 위에서 성

장시킨 결정의 경우 명확하게 {10-10}면이 발달하지 못하여 SiO<sub>2</sub>막 위에서 성장시킨 후 식각 후 표면의 변화를 보았다. 이 역시 c-면 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 위에서 성장시킨 결정과 같은 조건에서 10분 동안 식각을 하였는데 식각 전후의 변화가 거의 없음을 알 수가 있었다.

위와 같이 GaN {10-11}(000-1){10-10} 결정면에 대한 서로 다른 식각효과는 GaN결정구조가 가지는 극성으로 설명이 가능하다. 즉 각각의 면은 극성을 가지게 되는데 그림 9의 결정구조 그림을 통해 (000-1)면과 같이 {10-11}면의 경우는 그림에서처럼 N-극성을 가짐을 알 수가 있고 반면 {10-10}면의 경우는 극성이 존재 하지 않음을 알 수가 있다.

c-면 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에서 성장된 결정의 경우 그림 10에서 크게 두 가지 형태의 결정으로 대부분 구성되어 있음을 알 수 있는데 특히 기판에 수직 방향으로 (000-1)면이 발달한 결정의 경우 (0001)방향으로 성장이 빠른 육각 피라미드 모양의 결정과 크기에서 큰 차이를 보인다. 일반적으로 c-면 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



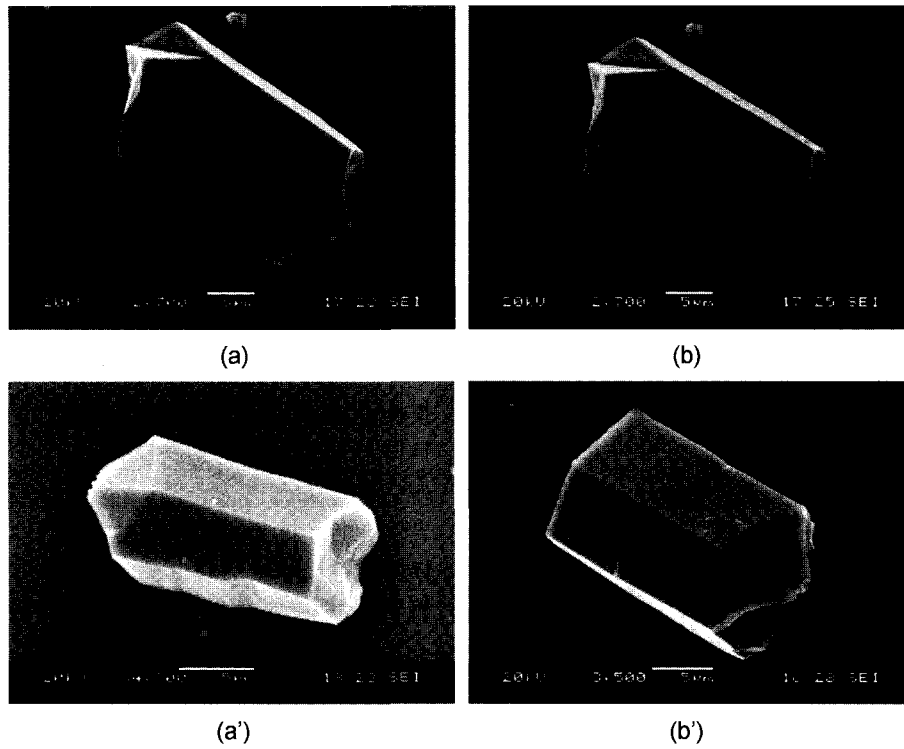


그림 8. {10-10}면의 식각 전후 관찰 (a) (a') 식각 전 (b) (b') 식각 후.

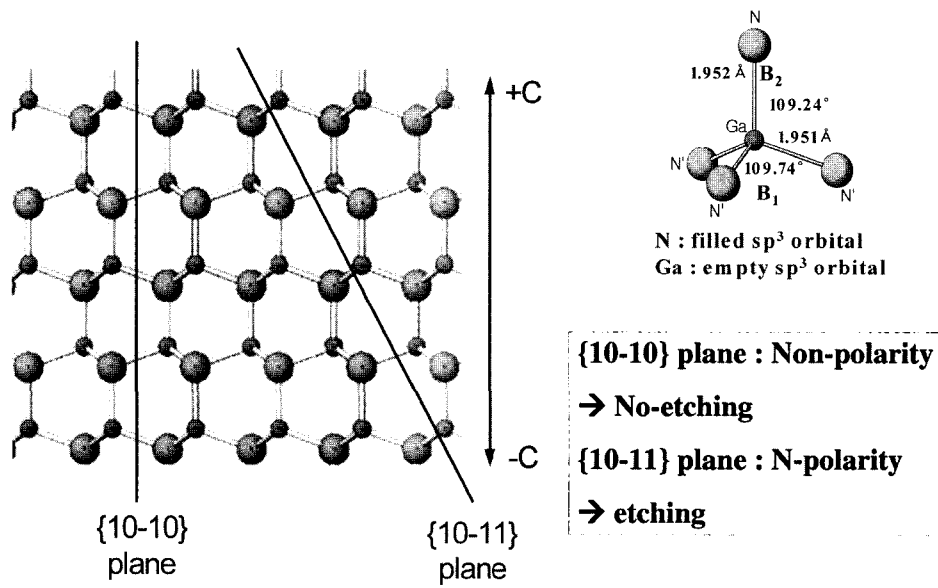


그림 9. 식각 현상을 설명하기 위한 개략적인 GaN의 원자구조.

에서 성장된 결정의 경우 (0001) 방향으로 성장이 빠른 육각의 결정이 형성될 것인데 (000-1)면이

발달한 결정의 경우 다른 성장 기구를 가질 것이라 생각되며 이에 대한 분석과 결과를 도출하기

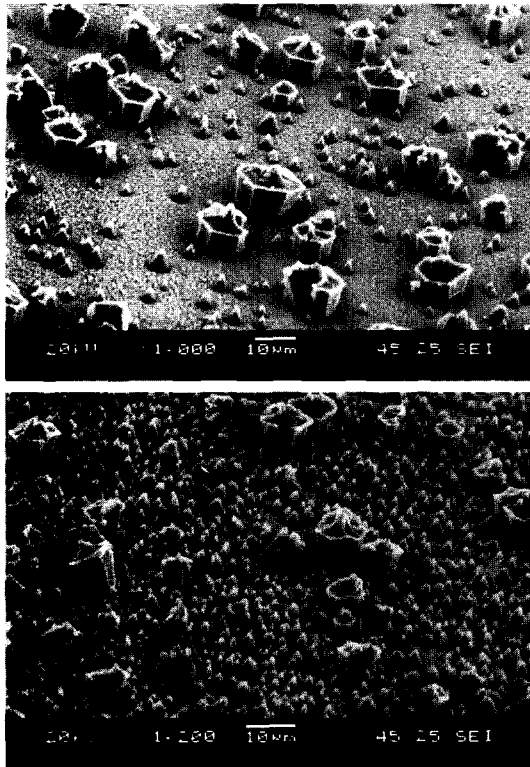


그림 10. c-면  $\text{Al}_2\text{O}_3$  위에 성장시킨 결정.

위해서 각각 결정의 결정면에 대한 식각 실험을 바탕으로 어떤 면으로 발달되어 결정을 형성하는 지에 대해 알아보았다.

우선 (000-1)면이 발달한 결정이 (000-1)면이 계속적으로 자란 것인지 아님 (0001)방향으로 성장한 육각 피라미드의 결정에서 파생되어 성장한 것인지 알아보기 위해 그림 10 결정을 성장시킨 조건에서 시간을 30분 길게 하여 좀더 조밀한 형태의 결정을 얻은 후 결정의 표면을 폴리싱에 의해 완전한 평면을 이루게 한 후 KOH 수용액에서 5~10분 동안의 식각실험과 함께 SP(surface potential)-EFM(electric force microscopy)측정을 하였다.

그림 11(b)는 (000-1)면이 발달한 결정의 그림 11(a)를 5분간 식각 한 후 찍은 SEM 사진이다. (0001)면과 (000-1)면으로 식각에 의해 각각의 극성면이 명확히 구분됨을 볼 수가 있었다.

그림 11(c)은 2-D의 AFM 형상의 경우이고 (d)는 SP-EFM 형상을 나타낸 그림이다. 이를 통해

본 시편의 전위를 측정하여 극성을 관찰하였다. Jones<sup>8)</sup>은 SP-EFM을 이용하여 GaN의 극성에 의해 나타나는 전위를 측정하였는데 Ga-극 GaN막의 경우 N-극 GaN막보다 40~90 mV 정도 높은 전위값을 가지며 이를 통해 inversion domains을 관찰하였다.

그림 11(c)의 표면형상을 나타내는 AFM 형상은 일정한 높이를 유지하는 반면 그림 11(d)의 SP-EFM 형상은 중앙에 신호가 크게 나오는 것을 알 수가 있다. 이 차이가 어느 정도인가를 명확히 알아보기 위해 그림 11(c) (d)은 line profile을 분석한 그림이다. 이를 통해 폴리싱 된 부분의 중앙은 Ga(0001)면을 이루고 있음을 알 수 있고 그 주변은 N(000-1)면을 가짐을 알 수가 있었고 이는 식각실험과 동일한 결과를 나타내고 있다. 따라서 (000-1)면이 발달한 결정의 경우 전위값의 차이를 통해 두개의 극성이 공존함을 알 수가 있었다. 식각에 의해 나타나는 형상의 결과는 다음과 같은 성장모델로 설명할 수 있다. 즉 (0001)방향으로 우선 성장한 육각 피라미드의 결정의 표면 즉 {10-11}면에서 핵생성이 발생하여 2D 성장을 한 후 인접 {10-11}면과 서로 요각을 이루게 되고 또한 이 요각 부분에서 요각 성장을 하게 되어 계속적으로 이런 과정을 거치면서 즉 Elwell *et al.*<sup>29)</sup>에 의해 논의된 Twin Plane Reentrant Edge(TPRE) 성장을 통해 그림 10에서 볼 수 있는 (000-1)면이 발달한 결정이 형성되고 TPRE 성장은 일반적인 성장보다 매우 빠른 성장 속도를 나타내기 때문에 (0001)방향으로 성장된 육각 피라미드 모양의 결정보다 큰 결정으로 자란 것을 볼 수가 있다.

#### 4. 결 론

성장조건, 즉 완충층의 증착온도, 증착 시간, V/III족의 비, 그리고 에피막 증착 온도등을 변화시켜 주면서 막을 증착 하였다. 완충층의 경우 증착 온도를 470~530°C의 범위, 증착시간은 50~130초, V/III족의 비는 667~2333, 에피막의 경우 1030~1130°C씩 변화를 주며 실험을 하였다. 성장 시킨 막의 결정학적 데이터를 얻기 위해 HRXRD 분석을 하였는데  $\phi$ -스캔을 통해 육회전 대칭을 가짐을

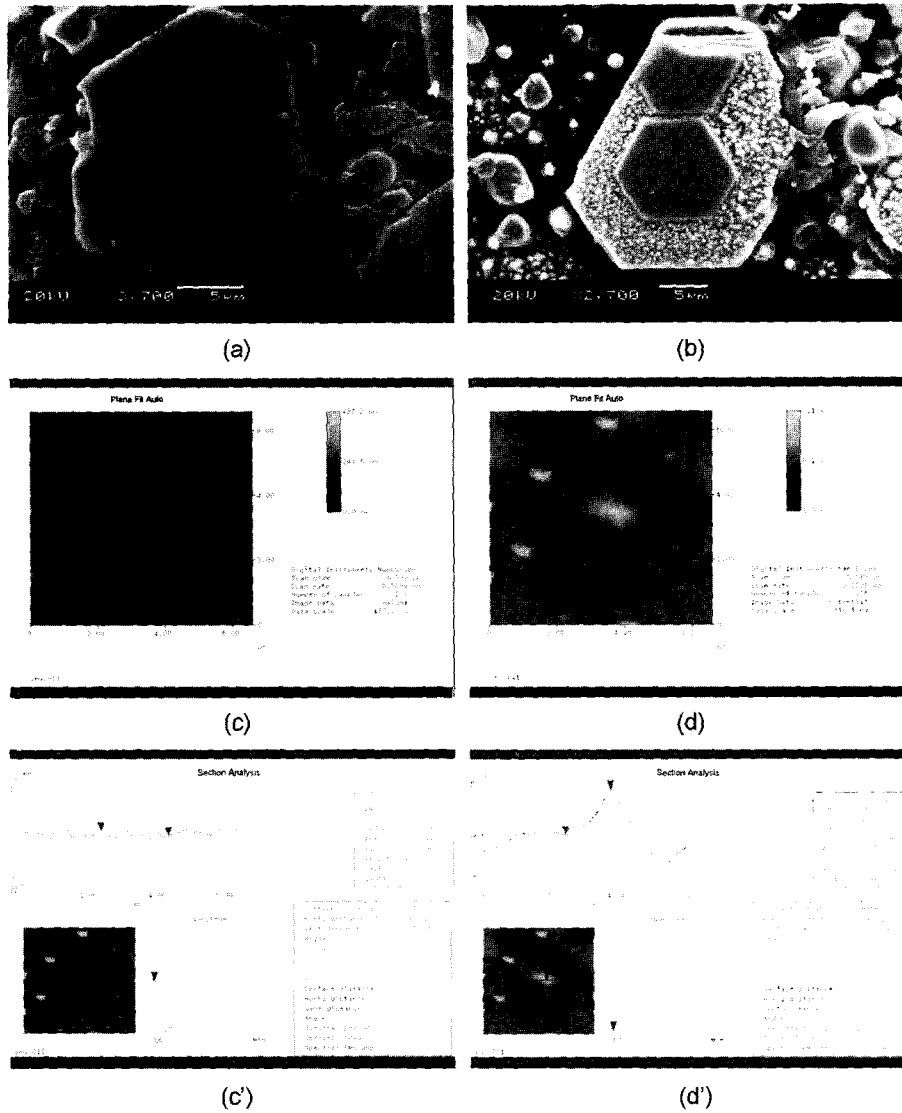


그림 11. (a) 폴리싱한 후의 결정 (b) 식각 후 결정 (c) (a) 결정의 AFM 형상 (d) (a) 결정의 SP-EFM 형상 (c') (c) 형상의 line profile (d') (d) 형상의 line profile.

알 수가 있었고 (0002)면 락킹 커브를 통해 790 arcsec 값을 측정하였다. 이를 통해 가장 최적의 성장조건은 완충층 증착온도 500°C, 증착시간 90 초, V/III족의 비 1333, 증착온도는 1080°C임을 알 수가 있었다. 락킹 커브의 커짐 효과와  $\phi$ -스캔에서 peak의 강도의 차이에 의해 평면에서 grain의 mis-orientation이 존재함을 알 수가 있었고 또한 막내의 결함이 TDs임을 예상할 수 있었다.

완충층을 변수로 하여 성장된 막을 습식식각과

SP-EFM 측정을 통해 극성을 측정하였다. 관찰한 결과 완충층의 유무에 따라 막의 극성이 달라짐을 알 수가 있었다. 즉 완충층이 있는 경우는 Ga-극을, 완충층이 없는 경우는 N-극을 가짐을 알 수가 있었다.

c-면 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 SiO<sub>2</sub>막 위에서 결정성장을 한 결과 극성에 의한 이방적인 성장을 함을 알 수가 있었다. 각각의 성장된 결정에 대해 습식식각을 한 결과 (000-1)면의 경우 막에서와 같이 식각에 의

해 표면의 변화가 급격히 일어남을 알 수가 있었고 {10-11} 면의 경우는 매끈한 면이 층을 지듯이 식각 효과가 나타남을 알 수가 있었다. 이는 각각의 면이 에피막에서처럼 N-극을 가지기 때문에 나타난다고 생각한다. 반면 {10-10} 면이 발달한 결정의 경우는 식각에 의해 거의 변화가 없음을 알 수가 있었고 이는 표면에 들어나는 면이 중성을 띄고 있기 때문이라고 생각된다. 이와 더불어 c-면  $Al_2O_3$  면위에서 성장된 결정의 경우 (10-11) 면이 발달한 육각 피라미드 모양의 결정과 (000-1) 면이 발달한 결정이 두드러지게 발견되었다. 특히 (000-1) 면이 발달한 결정의 경우 식각 실험과 SP-EFM 관찰을 통해 Twin plane reentrant edge (TPRE) 성장을 통해 형성이 됨을 예상할 수 있었다. 즉 {10-11} 면의 한 면에서 형성된 2-D 핵은 계속적으로 성장하여 다른 {10-11} 면과 만나 또다시 핵 성장을 하게 되고 이런 과정을 거치면서 쌍정면 {10-11} 면을 통해 쌍정요각 성장을 함을 알 수가 있었다.

### 참고문헌

- Morkoc, H., Nitride Semiconductors and Devices, Springer, Heidelberg (1999).
- Mohammad, S. N. and Morkoc, H., *Prog. Quantum Electron.*, **20**(5/6), 361 (1996).
- Development of High Quality Blue Light Emitting GaN Material, 한국화학연구소 (1996).
- Hellman, E. S., *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.*, **3**, 11 (1998).
- Weyher, J. L., Muller, S., Grzegory, I. and Porowski, S., *J. Cryst. Growth*, **182**, 17 (1997).
- Smith, A. R., Feenstra, R. M., Greve, D. W., Neugebauer, J. and Northrup, J. E., *Phys. Rev. Lett.*, **79**, 3934 (1997).
- Bridger, P. M., Bandic, Z. Z., Piquette, E. C. and McGill, T. C., *Appl. Phys. Lett.*, **74**, (1999).
- Jones, K. M., Visconti, P., Yun, F., Baski, A. A. and Morkoc, H., *Appl. Phys. Lett.*, **78**, 2497 (2001).
- Weyher, J. L., Macht, L., Tichelaar, F. D., Zandbergen, H. W., Hageman, P. R. and Larsen, P. K., *Mater. Sci. Eng.*, **B91-92**, 280 (2002).
- Grandjean, N., Dussaigne, A., Pezzagna, S. and Vennegues, P., *J. Cryst. Growth*, **251**, 460 (2003).
- Rodriguez, B. J., Gruverman, A., Kingon, A. I. and Nemanich, R. J., *J. Cryst. Growth*, **246**, 252 (2002).
- Visconti, P., Huang, D., Reshchikov, M. A., Yun, F., Cingolani, R., Smith, D. J., Jasinski, J., Swider, W., Liliental-Weber, Z. and Morkoc, H., *Mater. Sci. Eng.*, **B93**, 229 (2002).
- Sonoda, Saki, Shimizu, Saburo, Balakrishnan, Krishnan and Okumura, Hajime, *J. Cryst. Growth*, **209**, 364 (2000).
- Ito, Takahiro, Ohtsuka, Kohji, Kuwahara, Kazuhiro, Sumiya, Masatomo, Takano, Yasushi and Fuke, Shunro, *J. Cryst. Growth*, **205**, 20 (1999).
- Huang, D., Reshchikov, M. A., Visconti, P., Yun, F., Baski, A. A., King, T., Morkoc, H., Jasinski, J., Liliental-Weber, Z. and Litton, C. W., *J. Vac. Technol.*, **B20**(6), 2256 (2002).
- Vartuli, C. B., Pearnton, S. J., Abernathy, C. R., MacKenzie, J. D., Ren, J. C. Zolper, R. J. Shul, *Solid-State Electronics*, **41**, 1947 (1997).
- Zhuang, D., Edgar, J. H., Liu, Lianghong, Liu, B. and Walker, L., *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.*, **7**, 4 (2002).
- Stocker, D. A., Schubert, E. F. and Redwing, J. M., *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 2654 (1998).
- Heying, B., Wu, X. H., Keller, S., Li, Y., Kapolnek, D., Keller, B. P., DenBaars, S. P. and Speck, J. S., *Appl. Phys. Lett.*, **68**, 643 (1996).
- Rouviere, J. L., Weyher, J. L., Seilmann-Eggebert, M. and Porowski, S., *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 668 (1998).
- Hock, M. Ng, Nils G. Weimann, and Aref Chowdhury, *Appl. Phys. Lett.*, **94**, 650 (2003).
- Hartman, P. and Perdok, W. G., *Acta Cryst.*, **9**, 49 (1955).
- Hartman, P. and Perdok, W. G., *Acta Cryst.*, **9**, 521 (1955).
- Hartman, P. and Perdok, W. G., *Acta Cryst.*, **9**, 525 (1955).
- Elwell, D. and Scheel, H. J., Academic Press, New York, 222 (1975).