

Vapor Transport Epitaxy에 의한 GaN의 성장과 특성

이재범 · 김선태[†]
한밭대학교 신소재공학부

Growth and Properties of GaN by Vapor Transport Epitaxy

Jaebum Lee and Seontai Kim[†]

Department of Materials Science and Engineering, Hanbat National University, Daejeon, 305-719, Korea

(2006년 7월 3일 접수, 2006년 8월 3일 최종수정본 접수)

Abstract Highly c-axis oriented poly-crystalline GaN with a dimension of 1~3 μm was deposited on c-Al₂O₃ substrate by vapor transport epitaxy (VTE) method at the temperature range of 900~1150°C. XRD intensities from (00 \cdot 2) plane of grown GaNs were increased with reaction conditions which indicate the improvement of the crystal quality. In the PL spectra measured at 10 K, the spectrum composed with the neutral-donor bound exciton-related emission at 3.47 eV, crystal defect-related emission band at 3.42 eV and with its phonon replicas. The fact that intensity of I₂ were increased and FWHM were decreased with growth conditions means that the quality of GaN crystals were improved. With this simple VTE technology, we confirm that the GaNs were simply deposited on sapphire substrate and crystal quality related to optical properties of GaN grown by VTE were relatively good. PL emission without deep level emission in spite of polycrystalline structure can be applicable to the fabrication of large area and low cost optical devices using poly-GaN grown by VTE.

Key words GaN, vapor transport epitaxy, VTE.

1. 서 론

III-V족 진화물 반도체인 GaN는 AlN, InN와 더불어 직접천이형 반도체이면서 열 및 화학적으로 안정한 특성을 갖기 때문에 광전자소자와 전기소자에 대한 다양한 응용으로 큰 관심을 받고 있다.^{1,2)} 특히 GaN는 상온에서 3.4 eV의 넓은 에너지밴드갭을 갖기 때문에,³⁾ 근자외광상부터 가시광영역에 걸쳐 사용되는 고효율의 레이저 다이오드^{4,7)}와 발광다이오드^{5,8)} 및 우수한 전이이동도를 갖는 트랜지스터^{6,9)} 등을 제조하는 데 사용된다. 따라서 고품질의 GaN를 성장하기 위한 다양한 노력들이 계속되고 있으며, 기판으로 사용되는 사파이어와 GaN의 격자부정합과 열팽창계수의 차이를 해결하기 위한 후막 GaN의 성장에 관한 연구들이 최근까지도 진행되고 있다.¹⁰⁻¹²⁾

일반적으로 벌크 GaN를 성장하기 위하여서는 매우 높은 N₂ 압력을 유지하여 Ga내에 N원자를 용해시켜 성장하고 있으나, 고온·고압을 유지하는 실험장치의 복잡성과 공정제어의 어려움으로 크게 상용화 되고 있지 않다. 따라서 보다 간편한 방법으로 GaN를 성장시키는 방법이 필요하다.

이 연구에서는 액상의 Ga로부터 공급되는 기체상태

의 Ga과 암모니아가 사파이어 기판 위에서 반응하도록 하여 GaN를 성장하였다. 액상의 Ga과 기판을 근접시켜 반응시킴으로서 기존의 성장방법에 비해 반응원료인 Ga과 암모니아의 손실을 최소화 할 수 있는 장점이 있다. 성장조건을 달리하여 성장된 GaN에 대해 다양한 분석장비를 이용하여 구조적 및 광학적 특성을 조사하였다.

2. 실험 방법

액상의 Ga과 NH₃를 직접 반응시켜 GaN를 성장시키기 위한 VTE(vapor transport epitaxy) 장치의 개략도를 Fig. 1에 나타내었다. 수평형 전기로에 직경이 46 cm의 석영반응관을 설치하고, 전기로의 내부중심에 석영반응상치를 위치시켰다. 석영반응상치는 직경이 10 mm인 기판 홀더와 직경이 6 mm인 석영보트로 구성되어 있으며, 길이가 5 cm인 석영보트에 정제한 Ga을 0.1 g 담아 위치시켰다. 그리고 Ga의 표면에서부터 약 5 mm의 간격을 갖도록 사파이어기판을 기판홀더를 이용하여 장치하였다.

기판으로는 (00 \cdot 1)면의 사파이어기판을 10 \times 10 mm² 크기로 절단하여 유기용제를 이용하여 초음파세정한 후 사용하였다. 절정의 성장온도와 시간은 900~1150°C, 10~240분으로 각각 변화시켰다. 전기로의 온도가 성장온도까지 상승하는 동안은 250 sccm으로 N₂ 가스를 공급하

[†]E-Mail : stkim@hanbat.ac.kr

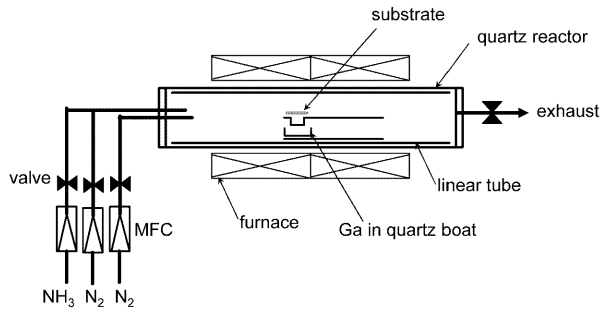


Fig. 1. Schematic diagram of VTE system for GaN crystal growth.

였으며, 결정성장시간동안은 NH_3 가스와 N_2 를 함께 공급하여 NH_3 를 희석시키고¹³⁾ 사파이어기판으로의 공급을 원활히 이루어지도록 하였다. 동시에 NH_3 의 유량을 50~200 sccm으로 변화시켜 유량에 따른 결정성장의 변화를 관찰하였으며, 반응이 종료된 후에 전기로의 온도가 600°C에 도달할 때까지는 성장된 GaN 결정이 재분해되는 것을 방지하기 위해서 NH_3 를 주입하였고, 이후부터는 N_2 를 흘려주면서 상온까지 냉각시켰다.

성장된 GaN 결정의 크기와 형태를 광학현미경과 주사전자현미경 (Scanning Electron Microscopy: SEM)을 이용하여 조사하였고, $\text{CuK}\alpha$ 선을 이용한 XRD 패턴으로부터 성장된 GaN의 결정구조를 파악하였으며, 성장된 결정의 광학적 특성을 확인하기 위하여 325 nm의 파장을 갖는 He-Cd 레이저를 여기광원으로 사용하여 저온(10 K)에서 PL 스펙트럼을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 암모니아의 유량과 반응시간을 각각 50 sccm과 1h로 고정한 후 900~1150°C의 온도범위에서 성장한 결정표면을 나타낸 SEM image이다. 900°C에서 성장한 결정의 형태는 Fig. 2(a)에서와 같이 기판 전체에 비교적 균일하게 분포된 다각형의 결정으로 이루어져 있으며, 결정의 크기는 $1\mu\text{m}$ 이하로 다른 성장온도에서의 결정들보다 미세하였다. 반면 1000°C에서 성장한 결정의 경우에는 900°C에서 성장한 결정들에 비해 결정의 크기와 형태가 크게 변화되었다. Fig. 2(b)에서와 같이 결정은 $1\mu\text{m}$ 정도의 크기를 갖으며, 결정과 결정들이 서로 연결되어 나선형의 모습으로 관찰되었다. 이와 같은 결정의 형태는 GaN의 성장이 1000°C의 온도에서는 기체상태의 Ga와 암모니아로부터 공급되는 N이 기판위에서 반응하면서 액상의 클러스터를 생성하고, 생성된 클러스터가 일종의 핵 역할을 하면서 추가로 공급되는 Ga와 N에 의해 결정이 성장하며, 성장된 결정 위에 또 다른 클러스터가 생성되면서 나타난 결과로 보여진다.

이와 같은 VLS(vapor-liquid-solid) 반응기구는 주로 GaN nanowire의 성장을 해석하기 위하여 제시되었다.¹⁴⁾ 본 연구에서는 공급되는 Ga와 기판의 거리가 매우 인접하여 있기 때문에, 다량의 Ga가 공급됨으로써 보다 큰 크기를 갖는 클러스터의 생성과 성장이 이루어진 것으로 사료된다. 또한 Fig. 2(c)에서와 같이 1100°C에서 성장된 결정은 Fig. 2(a)의 결정들을 압착시켜 놓은 형태를 보이며 결정의 크기는 약 $2\sim 3\mu\text{m}$ 이었다. 1000°C의 반응

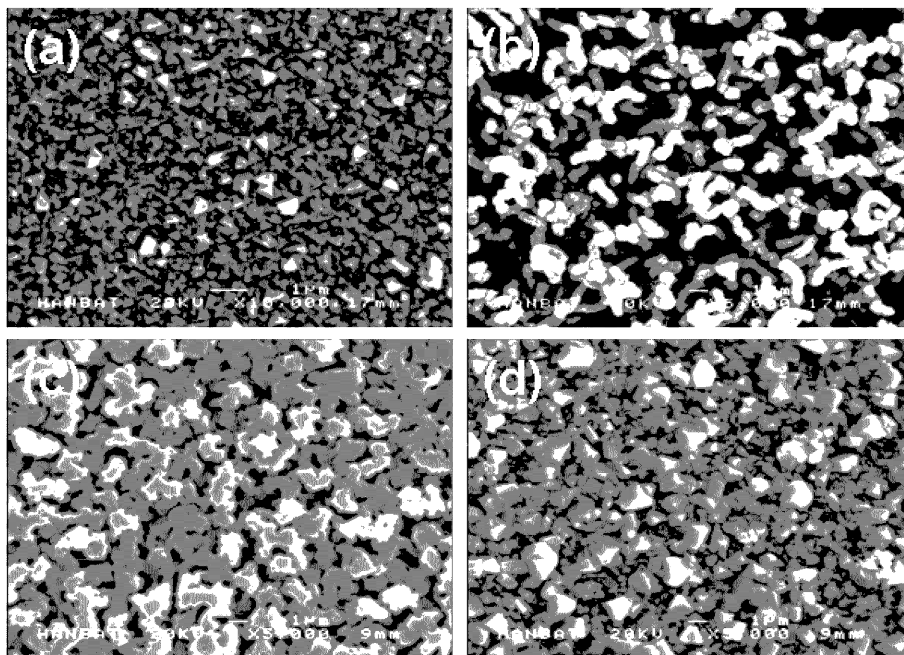


Fig. 2. SEM images of the GaN crystals grown at (a) 900°C, (b) 1000°C, (c) 1100°C and (d) 1150°C

온도에서와는 달리 1100°C의 더 높은 반응온도에서는 결정의 성장이 기판과 평행한 우선 성장방향을 가지면서 Fig. 2(b)에서 관찰되던 나선형의 형태를 가진 결정들의 분해와 함께 c-방향의 성장이 지배적으로 나타났기 때문이다. 반면 Fig. 2(d)에서와 같이 1150°C의 고온에서 성장한 결정의 형태는 약 1 μm 크기를 갖는 다각형의 결정이 주로 관찰되었는데, 이는 1150°C의 온도에서는 고온에 의한 성장된 결정의 열적분해가 주로 일어나면서 Fig. 2(c)에서의 c-면의 분해와 함께 다른 결정방향으로의 성장이 일어났기 때문이라고 여겨진다.

1000°C와 1100°C에서 성장된 결정의 단면 SEM image를 Fig. 3에 나타내었다. 나선형의 형태를 갖는 Fig. 2(b)의 단면형태는 Fig. 3(a)에서와 같이 기판과 인접하여 0.3 μm의 두께를 갖는 결정이 성장되었으며, 그 위로 다양한 크기를 갖는 나선형 형태의 결정이 불규칙하게 분포되었다. 그러나 Fig. 3(b)에서와 같이 1100°C에서 성장된 결정의 두께는 약 1 μm 정도로 기판과 비교적 평

행한 표면이 관찰되었다. 즉 1100°C의 반응온도에서는 GaN의 성장이 c-축으로의 우선방향성을 가지며 빠른 성장속도를 갖는다.

Fig. 2와 Fig. 3에서 관찰한 각각 1000°C와 1100°C에서 성장된 결정에 대하여 반응시간의 증가에 따른 결정형태의 변화를 관찰하기 위한 SEM images를 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 2(b)에서와 같은 나선형 형태의 결정들은 반응시간이 증가함에 따라 Fig. 4(a)에서와 같이 1 μm 이하의 크기로 미세화되었다. 반응시간이 증가하면 표면은 Fig. 4(b)에서와 같이 나선형 형태의 결정은 고온에 의해 분해되면서 기판과 평행하게 결합되어 Fig. 4(c)에서와 같이 약 1 μm 정도의 크기를 갖는 결정들로 성장되었다. 또한 Fig. 2(c)에서와 같이 2~3 μm 정도 크기의 평평한 면을 갖는 결정들은 반응시간이 증가함에 따라 Fig. 4(e)와 같이 결정의 크기가 증가하고 다양한 성장방향을 갖는 결정의 형태를 갖게 되며 반응시간이 더욱 길어지면서는 Fig. 4(f)에서와 같이 동일한 형태를 갖지

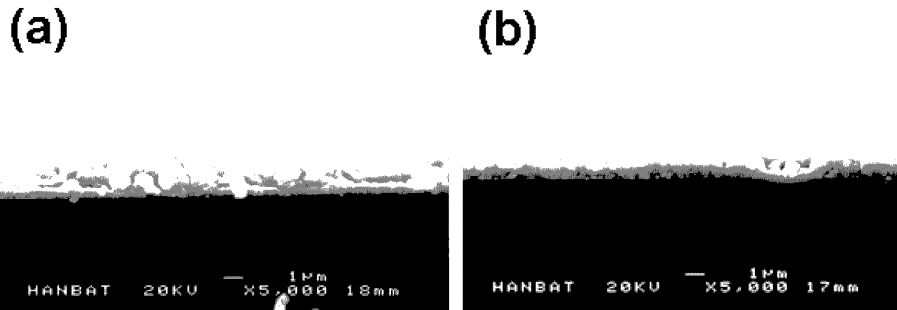


Fig. 3. Cross-sectional SEM images of grown GaN crystal : (a) 1000°C, 1 h and (b) 1100°C, 1 h.

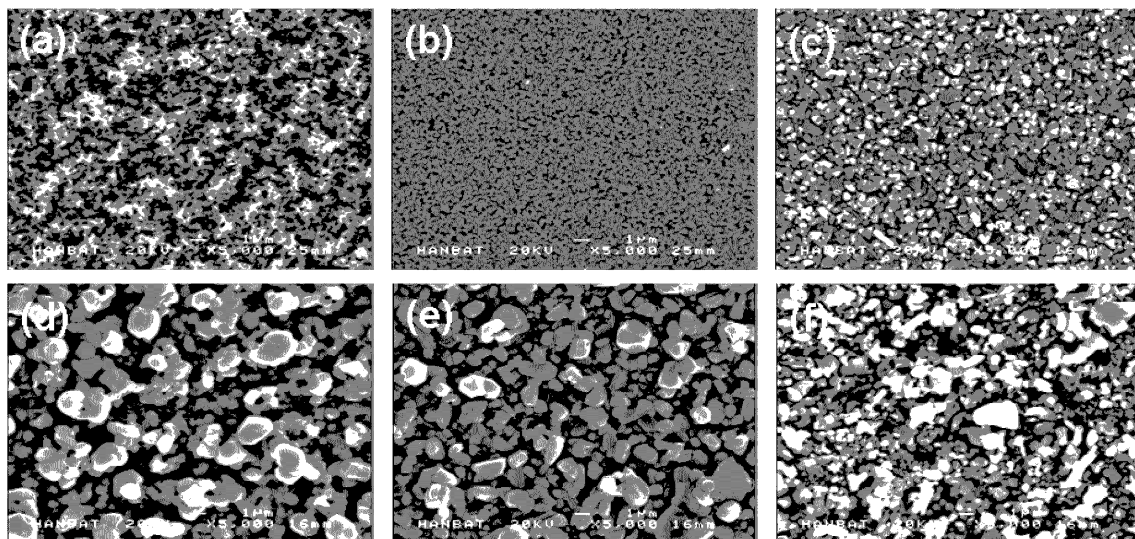


Fig. 4. SEM images of the GaN crystals grown with different time : (a) 2 h, (b) 3 h, (c) 4 h at 1000°C, (d) 2 h, (e) 3 h and (f) 4 h at 1100°C.

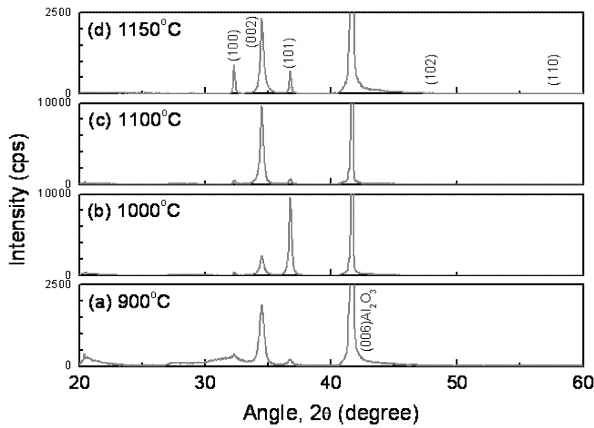


Fig. 5. XRD spectra of GaN crystals grown for 1 h: (a) 900°C, (b) 1000°C, (c) 1100°C and (d) 1150°C.

만 고온에서의 분해로 인해 결정크기가 감소되었다. 즉 각각의 반응온도에서 반응시간에 따른 결정의 형태는 크게 달라지게 되며 이러한 결정형태의 변화는 성장된 결정의 결정성에 영향을 가져온다.¹⁵⁾

성장된 GaN의 결정학적 성질을 조사하기 위하여 X-선 회절분석을 수행하고, 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 성장된 GaN 결정들에 대한 XRD 패턴은 분말과 같이 육방정 결정의 기저면에 해당하는 (00·2)면으로부터의 회절피크와 피라미드면에 해당하는 (10·1)면, 프리즘면에 해당하는 (10·0)면 등에 의한 회절로 구성되어 있다. 약 $2\theta=42^\circ$ 부근에서 기관으로 사용된 사파이어의 (00·6)면에 의한 회절이 함께 나타났으며 각각의 면에 해당하는 피크의 위치로부터 계산한 격자상수는 $a=3.6407$, $c=5.1985$ 로서 Perlin 등^{16,17)}이 보고한 벌크 GaN 결정의 값과 일치하고 각각의 면에 의한 회절강도는 반응온도에 따라 다르게 관찰되었다. 우선 Fig. 2(a)에서와 같이 다각형의 결정형태를 갖는 시편의 X선 회절패턴에서는 $2\theta=34^\circ$ 부근의 (00·2)면에 해당하는 기저면에 의한 회절이 우세하며 회절피크의 반치폭은 0.351로서 1100°C와 1150°C에서 각각의 반치폭인 0.249와 0.283에 비해 크므로 다른 온도에서 성장된 결정에 비해 결정성이 좋지 않았다. 반면 Fig. 2(b)에서 보였던 나선형 형태를 가진 결정의 X선 회절패턴에서는 Fig. 5(b)에서와 같이 (10·1)면에 의한 작은 반치폭 값과 큰 회절피크가 나타났다. 따라서 VTE에 의한 GaN의 성장이 900°C의 온도에서는 Fig. 5(a)와 같이 작은 반치폭과 낮은 회절강도를 가지며 결정성이 좋지 않음을 알 수 있었으며, 반응온도가 증가함에 따라 1000°C의 온도에서는 (10·1)면의 우선성장을 보이고 1100°C의 온도에서는 (00·2)면의 우선성장을 하면서 비교적 우수한 결정성을 가진다. 1150°C의 고온에서는 성장된 GaN 결정의 열적분해로 인하여 회절피크의 강도가 점차 감소하는 것을 알 수 있다.

반응온도에 따른 (00·2)면의 회절강도의 변화를 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 5에서 확인한 바와 같이 (00·2)면의 회절강도는 온도에 따라 점차 증가하다가 고온이 되면서 회절강도가 감소하였다.

성장시간이 GaN 결정의 성장에 미치는 영향을 조사하기 위하여 1000°C의 온도에서 성장시간을 달리한 시편의 XRD 스펙트럼과 각각의 반응온도에서 반응시간에 따른 (00·2)면의 회절강도를 각각 Fig. 7과 Fig. 8에 나

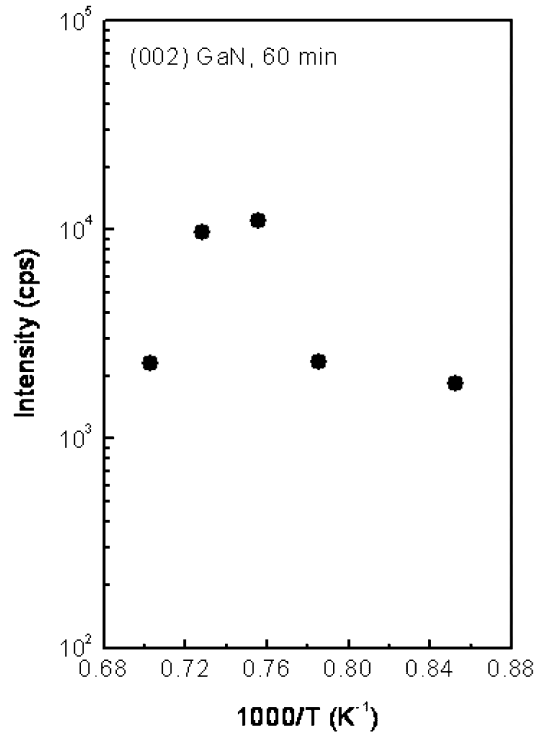


Fig. 6. Arrhenius plots of X-ray diffraction intensities versus reciprocal temperature with (00·2) GaNs.

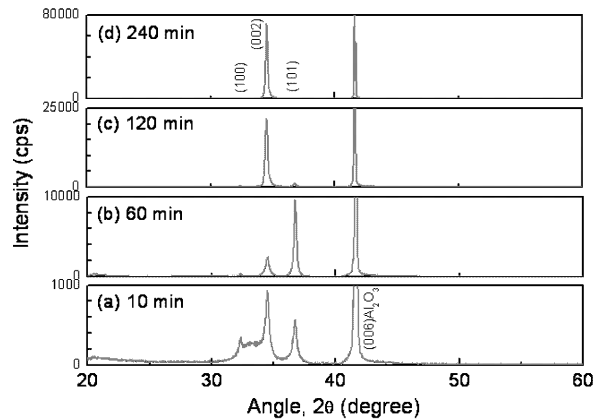


Fig. 7. XRD spectra of samples grown at 1000°C: (a) 10 min, (b) 60 min, (c) 120 min and (d) 240 min.

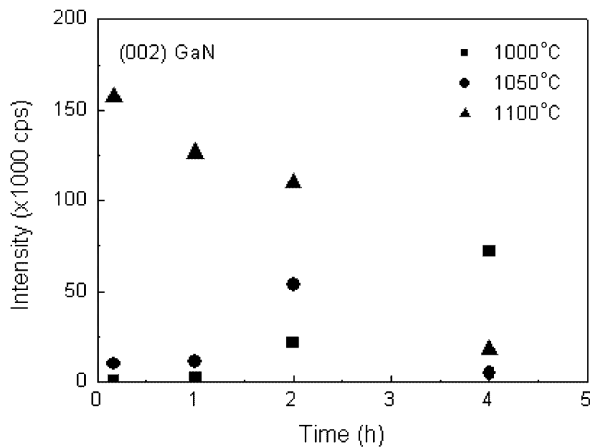


Fig. 8. Reaction time dependence of X-ray intensity from (00 2) GaNs.

타내었다. Fig. 7에서와 같이 1 h 이하의 반응시간에서는 (10 1)면에 의한 회절이 강하게 나타나다가 반응시간이 증가함에 따라 (00 2)면에 의한 회절이 작은 반치폭을 가지고 강하게 나타난다. 또한 Fig. 8에서와 같이 1000°C의 온도에서는 반응시간에 따른 회절강도는 점차 증가하는 경향을 나타내고 있으며, 반대로 1100°C의 온도에서는 반응시간에 따른 회절강도는 점차 감소하는 경향을 보이는데 이러한 강도의 변화로부터 GaN의 성장이 제한되는 조건은 1050°C와 1100°C의 성장온도에서 성장시간은 각각 120분과 10분임을 알 수 있었다. 그 이상의 성장온도와 성장시간에서는 성장된 결정의 열적인 분해가 발생하게 된다. 이와 같은 경향은 반응온도와 반응시간에 따라 GaN 결정의 성장이 포화되며 결정성장이 제한된다는 것을 의미한다.

Fig. 9와 Fig. 10은 Fig. 2와 Fig. 4에서 보인 각각의 시료에 대하여 10 K의 온도에서 측정된 PL 스펙트럼을 보인 것이다. 10 K의 온도에서 측정된 PL 스펙트럼은 3.475 eV 부근에서 중성도너에 속박된 여기자의 소멸에 의한 발광(I_2)¹⁸⁾과 결정결함 혹은 결정의 면 방향과 관련된 3.42 eV 부근의 발광(I_D)¹⁹⁾으로 구성되었다. 또한 많은 GaN 결정에서 보고되고 있는 얇은 준위의 도너-억셉터 쌍 사이의 재결합 발광(3.27 eV 부근)과 깊은 준위에 의한 황색발광(2.25 eV 부근)은 거의 관찰되지 않았다.²⁰⁾ 반응온도가 증가함에 따라 I_D 발광은 감소하였으며, 반면에 I_2 발광의 강도는 증가하였다. 특히 Fig. 8(c)에서와 같이 1100°C에 60분 동안 성장시킨 시편의 I_2 발광 밴드의 강도는 I_D 발광 밴드에 비하여 매우 크게 나타났으며, 다른 성장조건에서의 I_2 발광 밴드에 비하여도 발광 강도가 가장 크게 나타났다. 반면 Fig. 8(c)에서 I_2 발광 밴드의 반치폭은 23 meV로 비교적 크게 나타났다. Fig. 9에서는 I_2 발광 밴드의 크기는 크게 변화하지 않았으나 반치폭의 크기는 성장시간에 따라 점차 감

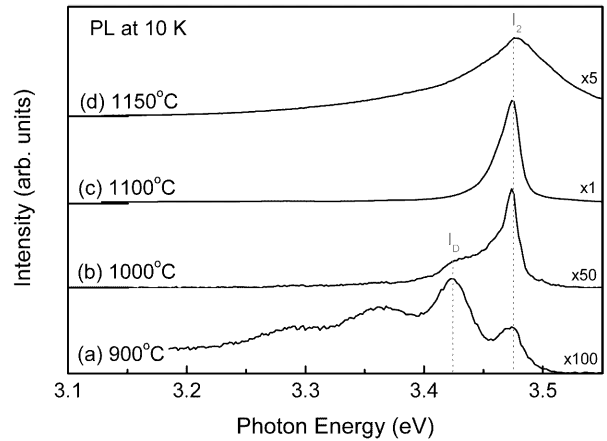


Fig. 9. PL spectra measured at 10 K from GaN crystals grown for 1 h: (a) 900°C, (b) 1000°C, (c) 1100°C and (d) 1150°C.

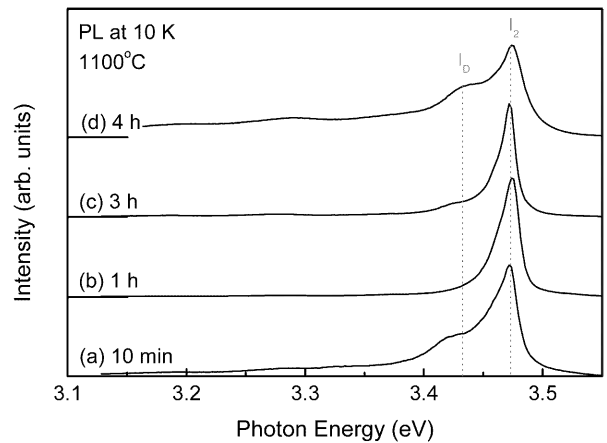


Fig. 10. PL spectra measured at 10 K of GaN crystals grown at 1100°C: (a) 10 min, (b) 60 min, (c) 180 min and (d) 240 min.

소하였고, 성장시간이 증가함에 따라 I_D 발광 밴드의 크기는 1 h에서 거의 사라졌다가 반응시간이 증가함에 따라 점차 증가하였다. 결정결함 혹은 결정의 면방향과 관련된 I_D 발광 강도의 증가는 결정성이 저하된다고 볼 수 있으며 Fig. 7에서와 같이 GaN 결정의 성장이 제한되는 조건을 확인 할 수 있다. 이와 같은 사실로부터 본 연구에서 사용한 VTE 방법을 통하여 보다 쉽게 다결정 GaN를 성장할 수 있으며, 성장된 GaN 결정의 광학적 성질과 관련된 결정성은 비교적 양호한 상태임을 알 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 VTE 방법을 이용하여 사파이어 기판 위에 c-축으로 우선 배향된 GaN를 성장시켰다. 반응온도와 반응시간의 증가함에 따라 (00 2)면의 X선 회절

강도가 증가하였고, 반치폭은 감소함으로써 결정성이 향상되었음을 확인하였고, 또한 10 K에서 측정된 PL 스펙트럼에서는 I_2 발광과 I_D 발광 밴드로 구성되어있으며 반응온도와 반응시간이 증가함에 따라 I_D 발광 밴드의 크기는 감소하고 I_2 발광 밴드의 크기가 증가함으로써 광학적 성질과 관련된 결정성의 향상을 의미한다. 이는 성장된 결정이 다결정 GaN임에도 불구하고, 비교적 우수한 광학적 특성을 가짐으로써 대면적, 비용 절감한 광소자의 제조에 응용될 수 있다. X선 회절특성과 PL 스펙트럼으로부터 GaN 결정의 성장이 제한되는 조건을 확인할 수 있으며, 이는 고온 또는 긴 시간에서 성장된 GaN 결정의 열적인 분해에 기인한다.

감사의 글

본 연구는 2005년도 중소기업청 지원 산학연구실사업의 일환으로 수행되었음을 밝히며, 이에 감사드립니다.

참고 문헌

1. Z. C. Feng, J. H. Chen, H. L. Tsai, J. R. Yang and A. G. Li, *Photo. Mater., Devices and Applications*, SPIE, 01-211 (2005).
2. J. Akasaki, *J. Cryst. Growth*, **237-239**, 905 (2002).
3. A. M. William and I. P. Jacques, *J. Cryst. Growth*, **178**(1-2), 168 (1997).
4. P. Perlin, T. Suski, M. Leszczyński, P. Prystawko, T. Świetlik, Ł. Marona, P. Wiśniewski, R. Czernecki, G. Nowak, and S. Porowski, *J. Cryst. Growth* **281**, 107 (2005).
5. S. Nakamura and G. Fasol, *The Blue Laser Diode*, Springer, Tokyo, 1997.
6. C. Consejo, L. Konczewicz, S. Contreras, P. Lorenzini, Y. Cordier and C. Skierbiszewski, *Phys. Stat. Sol. C*, **2**(4), 1438-1443 (2005).
7. P. Perlin, L. Marona, T. Swietlik, M. Leszczynski and P. Prystawko, *Novel In-plane Semiconductor Lasers IV*, SPIE, **5738**, 72-79 (2005).
8. K. M. Chang, J. Y. Chu and C. C. Cheng, *Sol. Stat. Electro.*, **49**, 1381-1386 (2005).
9. H. Xing, S. P. DenBaars and U. K. Mishra, *J. Appl. Phys.*, **97**, 113703 (2005).
10. T. I. Shin and D. H. Yoon, *Cryst. Res. and Tech.*, **40**, 827-831 (2005).
11. M. Kowski, I. Grzegory, B. Ucznik, S. Krukowski and M. Wróblewski, *Phys. Stat. Sol. B*, **241**, 2685-2688 (2004).
12. P. R. Tavernier, E. V. Etzkorn and D. R. Clarke, *Inter. J. High Speed Electron.*, **14**, 51-62 (2004).
13. F. Hasegawa, T. Takahashi, K. Kubo and Y. Nannichi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **26**, 1555 (1987).
14. K. W. Chang and J. J. Wu, *J. Phys. Chem. B*, **106**, 7796-7799 (2002).
15. K. Balakrishnan, H. Okumura and S. Yoshida, *Blue Laser and Light Emitting Diodes*, Ohmsha, 634-637 (1998).
16. P. Perlin, C. J. Carllon, J. P. Itie and A. S. Mígule, *Phys. Rev. B*, **45**, 83-89 (1992).
17. O. Lagerstedt and B. Monemar, *Phys. Rev. B*, **19**, 3064-3070 (1979).
18. R. Dingle, D. D. Shell, S. E. Stokowski and M. Ilegems, *Phys. Rev.*, **4**, 1211 (1971).
19. S. Fisher, G. Steude, D. M. Hofmann, F. Kurth, F. Anders, M. Topf, B. K. Meyer, F. Bertram, M. Schmidt, J. Christen, L. Eckey, J. Holst, A. Hoffmann, B. Mensching and B. Rauschenbach, *J. Cryst. Growth*, **189/190**, 156 (1998).
20. S. N. Mohammad, A. E. Botchkarev, A. Salvador, W. Kim, O. Aktas and H. Morkoc, *Phil. Mag. B*, **76**, 131 (1997).