

수소 화물 기상 증착법을 이용한 InN 나노 알갱이 성장에 관한 연구

전재원 · 이상화 · 김진교*

경희대학교 물리학과 및 기초과학연구소, 서울 130-701

(2007년 10월 19일 받음)

수소화물 기상 증착법을 이용하여 [0001] 방향에서 0.3° 기울어진 사파이어 기판 위에 InN 나노 알갱이를 성장 시켰고, 다양한 성장 조건에 따라 InN 나노 알갱이의 성장이 어떻게 영향 받는지 x-선 산란을 이용하여 연구 하였다. 모든 시료는 암모니아 사전 처리 작업을 한 사파이어 기판 위에 증착하였다. 염화수소 유량, 성장 온도, 소스 영역온도에 따라 InN 나노 알갱이의 성장이 영향을 받음을 알 수 있었으며, 갈륨과 인듐을 혼합한 소스를 사용하였음에도 불구하고, 성장 조건에 따라 InN가 성장되지 않는 경우가 있었으며, 이 때는 특히 (001) 방향의 GaN 이외에 (100) 및 (101) 방향의 GaN 나노알갱이들이 급격히 많이 생성됨을 확인하였다.

주제어 : InN 나노 알갱이, Hydride Vapor Phase Epitaxy, 방사광 x-선 산란, 핵화층,

I. 서 론

InN는 질화물 중에서 가장 작은 에너지 밴드갭을 갖고 있어서 InGaN 혹은 AlInGaN의 형태로 제작될 경우 넓은 범위의 파장을 낼 수 있는 자기 발광 소자로서 매우 촉망받는 물질이다[1,2]. 특히, InGaN는 인듐 구성율의 변화에 따라 [4,5] 넓은 범위의 파장을 가능하게 하는 광학 소자의 광 발생 층으로서 중요한 물질이다[3]. 반면에 높은 질의 InN를 성장 시키는 것은 쉽지 않고 성장기작에 대한 정확한 이유도 잘 알려져 있지 않다. 또한, 많은 연구 노력에도 불구하고 InN의 정확한 에너지 밴드갭의 값, 격자 상수, 핵화 특성 등과 같은 기본적인 특성조차도 아직 잘 알려져 있지 않은 실정이다. 가시광 및 적외선 영역의 광발생 특성에 따른 높은 관심에 기인하여 고품질의 InN를 성장시키기 위해 많은 연구가 진행되고 있다.

현재 InGaN를 성장시키는 많은 성장 방법 중에서 대표적인 예가 분자선 증착법(Molecular Beam Epitaxy), 유기 화학기상증착법 (Metal-organic Chemical Vapor Deposition) 그리고 수소화물기상증착법 (Hydride Vapor Phase Epitaxy) 등이 있다. 수소화물기상증착법은 다른 두 가지 방법에 비해 증착 속도가 매우 커서 두꺼운 후막을 키울 수 있기 때문에, 이 방식을 이용해서 InN 혹은 In-rich InGaN 나노 알갱이를 제작할 수 있게 되면, 후막

위에 나노알갱이 구조 제작을 통한 광소자 구현이 가능하므로 매우 큰 이점이 있다. 이에 본 실험에서는 수소화물기상증착법을 이용하여 InN 나노 알갱이를 [0001] 방향에서 0.3° 기울어진 사파이어 위에 성장 시켰고 그것의 특성을 x-선 산란 및 주사선 현미경을 이용하여 연구 하였다.

II. 실험 및 분석

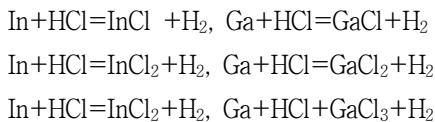
본 실험에 사용된 수소화물기상증착 장비는 5개 구역의 온도를 독립적으로 조절할 수 있는 5-영역 전기로를 사용하였다. 기판은 c-평면에서 0.3° 기울어진 사파이어를 사용하였고, 질소 가스를 분위기 가스로 사용하였다. 인듐과 갈륨을 섞은 용기 및 사파이어 기판은 서로 다른 온도에 위치해 있다. 암모니아 가스량은 고정 되었고 염화수소량은 질량유량계에 의해 조절 되었고 각 반응로의 구역 온도는 시료가 성장되는 동안 일정하게 유지 되었다. 본 실험에서는 (1) 인듐 및 갈륨 소스 존 온도, (2) 기판의 성장 온도, (3) 염화수소량에 따른 시료를 제작하였으며, 모든 시료의 성장 시간은 15분이었다. 장비의 구조상 동일한 순간에 암모니아와 염화수소의 밸브를 열어도 암모니아 가스가 기판에 먼저 도달하기 때문에 의도하지 않은 암모니아 사전처리가 23초 동안 진행 되었다고 할 수 있다.

* [전자우편] ckim@khu.ac.kr

수소화물기상증착법은 GaN 또는 AlN를 성장 시키는데 유용한 장비로 알려져 있다. 그러나, 수소화물기상증착법으로 InGaN와 InN를 성장 시키는 것은 GaN와 AlN를 성장 시키는 것에 비해 매우 어렵다. 수소화합물기상증착법에서 갈륨과 인듐 용기의 온도에 따라 InCl, InCl₂, InCl₃ 이렇게 3가지의 다른 가스가 선택적으로 발생하고 이 가스들은 성장 지역에서 암모니아와 반응을 한다. 그 중에서 InCl₃만이 암모니아와 반응을 하는 것으로 알려져 있지만, InCl₃의 생성 조건은 아직 정확히 알려져 있지 않다. 또한 InCl₃에 의해 성장된 InN의 특성이 잘 조사 되어 있지 않다. 이러한 점을 염두에 두고, 다양한 성장 조건에 따라 InN 나노알갱이들이 어떻게 선택적으로 성장되는 지 살펴보았다.

III. 결과 및 고찰

인듐과 갈륨 용기가 들어 있는 구역에서는 염화수소가 인듐 및 갈륨과 반응하며 6가지의 가스(InCl, InCl₂, InCl₃, GaCl, GaCl₂, GaCl₃)가 발생하는데 각각의 생성물에 대한 반응식은 아래와 같다.



성장 구역에서 6가지의 가스가 암모니아와 반응하고 3가지의 물질(GaN, InN, InGaN)이 다양한 성장 조건에 따라 발생한다. 이 세가지의 물질의 구성물을 x-선 산란을 이용하여 측정 하였다.

그림 1의(a),(b)는 염화수소 유량 변화에 따른 시료의 x-선 산란 측정에 대한 자료이다. 31.3°, 32.3°, 34.7°, 36.9°에서 관측된 봉우리는 각각 InN (001), GaN (100), GaN (001), GaN (101)에 해당된다. 100 sccm의 염화수소 유량을 200 sccm으로 증가 시켜도 InN 봉우리의 크기는 크게 바뀌지 않은 반면 GaN (100)과 (101) 봉우리의 크기는 상대적으로 증가한 것을 알 수 있다. 즉, 증착속도가 빨라짐에 따라 다결정 형태의 GaN가 증가함을 알 수 있다. 또한, 직경 80 nm 정도의 나노 알갱이들이 형성되었고 그 크기는 염화수소의 유량에 크게 의존하지 않음도 알 수 있었다. 이 때 관측된 브래그 봉우리들의 반치폭은 매우 커

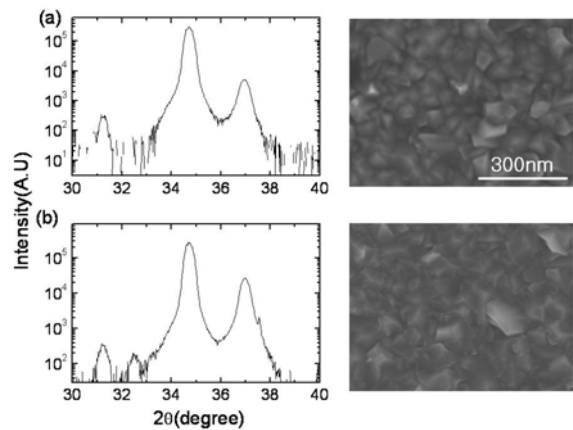


그림 1. 염화수소 유량 변화에 따른 시료의 x-선 회절 측정에 대한 자료와 SEM 사진 (a) 10 sccm, (b) 20 sccm. 31.3°, 32.3°, 34.7°, 36.9°에서 관측된 봉우리는 각각 InN (001), GaN (100), GaN (001), GaN (101)에 해당함.

서 다결정 형태로 나노알갱이들이 형성되었음을 알 수 있다.

그림2의 (a),(b)에서는 성장온도에 따른 시료의 측정 결과이다. 기판 온도가 680°C일 때 InN의 나노 알갱이들이 형성된 반면, 760°C에서는 InN가 관측되지 않았으며, GaN (100) 브래그 봉우리가 추가적으로 관측되었고, GaN (101) 브래그 봉우리의 세기가 급격히 증가함을 알 수 있었다.

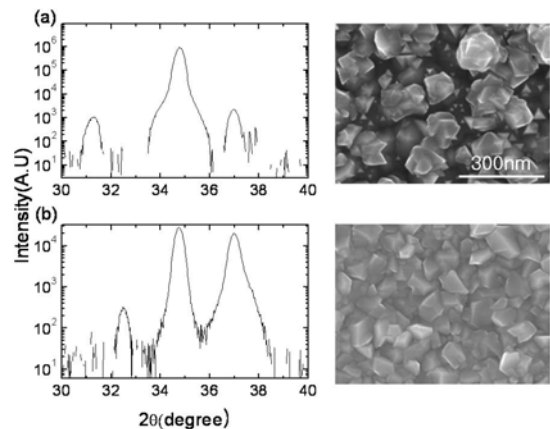


그림 2. 성장 온도에 따른 샘플의 x-선 산란 측정에 대한 자료와 SEM 사진 (a) 680°C, (b) 760°C. 31.3°, 32.3°, 34.7°, 36.9°에서 관측된 봉우리는 각각 InN (001), GaN (100), GaN (001), GaN (101)에 해당함.

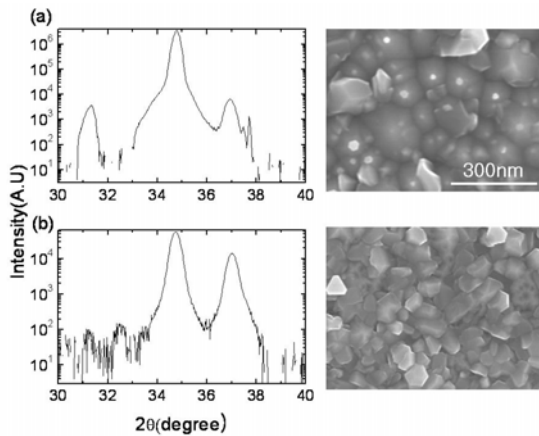


그림 3. 갈륨과 인듐 용기 온도에 따른 샘플의 x-선 산란 측정 자료와 SEM 사진 (a) 460°C, (b) 420°C. 31.3°, 32.3°, 34.7°, 36.9°에서 관측된 봉우리는 각각 InN (001), GaN (100), GaN (001), GaN (101)에 해당함.

즉, 기판 온도가 높아짐에 따라 질소와 반응할 수 있는 인듐이 급격히 줄어들게 되어 InN가 생성될 수 없었음을 알 수 있다.

그림 3의 (a),(b)에서는 갈륨과 인듐이 들어 있는 용기의 온도를 변화시켰을 때 얻은 시료이며 온도가 460°C 일 때 InN가 관측되지만, 소스 영역의 온도를 420°C로 내리면 InN의 형성이 급격히 제한되고 GaN (101) 브라그 봉우리의 세기가 현저히 증가함을 알 수 있다. 보통 GaN를 성장시킬 때 사용하는 Ga 소스 영역의 온도가 850°C 이상인 점에 비추어 볼 때, 상당히 낮은 온도에서도 In과 혼합된 Ga 소스를 사용할 경우 GaN 성장이 가능함을 알 수 있다. 고온에서는 주로 GaCl가 Ga을 공급하지만, 저온에서는 GaCl₃가 주요 생성물임을 고려하면 In과 혼합된 Ga의 경우 저온에서도 GaCl₃ 효과적으로 생성되는 것이 아닌 가 추측해 볼 수 있다.

IV. 결 론

수소화물 기상 증착법을 이용하여 [0001] 방향에서 0.3° 기울어진 사파이어 기판 위에 InN 나노 알갱이를 성장시켰고, 다양한 성장 조건에 따라 InN 나노 알갱이의 성장

이 어떻게 영향 받는지 x-선 산란을 이용하여 연구 하였다. 염화수소 유량, 성장 온도, 소스 영역온도에 따라 InN 나노 알갱이의 성장이 영향을 받음을 알 수 있었으며, 특별히 성장 조건의 변화에 따라 GaN (100) 및 (101) 방향의 나노 알갱이들이 많아짐에 따라 InN 나노 알갱이의 성장이 크게 영향을 받게 된다는 사실을 발견하였다.

감사의 글

본 연구는 서울시 산학연 협력사업의 지원으로 수행되었습니다. (과제번호 10583)

참고문헌

- [1] J. Wu and W. Walukiewicz and K. M. Yu and J. W. Ager III and E. E. Haller and H. Lu and W. J. Schaff and Y. Saito and Y. Nanishi, Appl. Phys. Lett. **80**, 3967 (2002).
- [2] L. L. Huang and H. J. Chang and Y. Y. Chou and C. H. Wang and T. T. Chen and Y. F. Chen and J. Y. Tsai and S. C. Wang and H. C. Kuo, J. Appl. Phys. **101**, 083501 (2007).
- [3] S. Nakamura and T. Mukai and M. Senoh, Appl. Phys. Lett. **64**, 1687 (1994)
- [4] T. Nagatomo and T. Kuboyama and H. Minamino and O. Omoto, Jpn. J. Appl. Phys. **28**, L1334(1989)
- [5] N. Yoshimoto and T. Matsuoka and T. Sasaki and A. Katsui, Appl. Phys. Lett. **15**, 327 (1969)
- [6] H. P. Maruska and J. J. Tietjen, Appl. Phys. Lett. **15**, 327 (1969).
- [7] M. W. Yim and E. J. Stofko and P. J. Zauacchi and J. I. Pankove and M. Ettenberg and S. L. Gilbert, J. Appl. Phys. **44**, 292 (1973).

Investigation of InN nanograins grown by hydride vapor phase epitaxy

Jai Weon Jean, Sanghwa Lee, and Chinkyoo Kim*

Department of Physics and Research Institute of Basic Sciences, Kyunghee University, Seoul 130-701

(Received October 19 2007)

InN nanograins were directly grown on 0.3°-miscut (toward M-plane) c-plane sapphire substrates by hydride vapor phase epitaxy (HVPE) and their growth characteristics were investigated by utilizing x-ray scattering. Depending on the various growth parameters, the formation of InN was sensitively influenced. Six samples were grown by changing HCl flow rate, the substrate temperature and Ga/In source zone temperature. All the samples were grown on unintentionally NH₃-pretreated sapphire substrates.

By increasing the flow rate of HCl from 10 sccm to 20 sccm, the formation of GaN grains with different orientations was observed. On the other hand, when the substrate temperature was raised from 680°C to 760°C, the increased substrate temperature dramatically suppressed the formation of InN. A similar behavior was observed for the samples grown with different source zone temperatures. By decreasing the source zone temperature from 460°C to 420°C, a similar behavior was observed.

KeyWords : InGaN, Hydride Vapor Phase Epitaxy, synchrotron x-ray scattering, phase diagram

* [E-mail] ckim@khu.ac.kr