

GaOOH 선구체의 스핀코팅에 의한 GaN 박막의 성장

이재범 · 김선태[†]
한밭대학교 신소재공학부

Growth of GaN Thin-Film from Spin Coated GaOOH Precursor

Jaebum Lee and Seontai Kim[†]

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

(2006년 10월 11일 받음, 2006년 12월 14일 최종수정본 받음)

Abstract GaN thin film were grown by spin coated colloidal GaOOH precursor. Polycrystalline GaNs with crystalline size of 10~100 nm were grown on SiO₂ substrate. The shape of crystallite above 900°C had the hexagonal plate and column type. X-ray diffraction patterns for them correspond to those of the hexagonal wurtzite GaN. With increasing droplets, i.e., thickness of deposited layers, XRD intensity increased. PL (photoluminescence) spectrum consisted with an weak near band-edge emission at 3.45 eV and a broad donor-acceptor emission band at 3.32 eV. From the low temperature PL measurement on GaN grown at 800°C that the shallow donor-acceptor recombination induced emission was more intense than the near band-edge excitonic emission.

Key words GaN, GaOOH, precursor, spin coating.

1. 서 론

GaN는 상온에서 3.4 eV의 넓은 직접 천이형 밴드갭을 가지므로 가시영역에서부터 자외파장 영역까지 동작하는 고효율의 발광, 수광소자의 제작과 고온 동작 및 고풍력 microwave 소자 등의 핵심재료로 많은 관심이 집중되고 있다.¹⁻³⁾ 이와 같은 발광소자를 위한 GaN는 통상적으로 MBE (molecular beam epitaxy)법⁴⁾이나 MOCVD (metal-organic chemical vapor deposition)법⁵⁾ 또는 HVPE (hydride vapor phase epitaxy)법⁶⁾ 등으로 제조하고 있다. 일반적으로 MBE법은 소스물질로서 금속 Ga와 질소 분자를 사용하며, MOCVD법은 선구물질로서 3족 원소의 유기화합물인 TMG (trimethyl-gallium) 또는 TEG (triethyl-gallium)와 암모니아 가스를 사용하고, HVPE 법의 경우에는 3족 원소와 HCl 가스의 반응에 의해 생성된 염화갈륨 (GaCl)과 암모니아 가스를 사용한다.^{7,8)}

한편, 액체상태의 선구물질을 사용하는 것은 MOCVD 법 또는 HVPE법 등에 비해 간단하게 질화물 막을 제조할 수 있는 장점을 가지며 저가격, 대면적, 대량생산에 적합한 장점을 가져올 수 있다. 따라서 Ga과 N이 함께 들어 있는 액체 상태의 선구물질로서 Ga(N₃)₃NEt₃

(Et=ethyl), Ga(NCN)_{1.05} (SiMe₃)_{0.20}Cl_{1.05} (Me=methyl) 및 (NH₄)₃[Ga (C₆H₅O₇)₂] 등을 사용하여 GaN 박막을 제조하고자 하는 연구가 수행되었다.⁹⁻¹¹⁾ 그러나 이와 같은 액체 선구물질들은 제조 시간이 많이 소요되고 제조 과정이 복잡하며, 폭발 위험성이 높고 연구실에서 소량으로 제조되기 때문에 쉽게 구할 수 없다. 또한 이들 선구물질은 열처리하는 도중에 유기물들이 휘발하거나 연소하면서 크기가 서로 다른 결정들이 island-type으로 성장된다.¹²⁾

본 연구에서는 Ga를 포함하고 있는 선구물질로서 GaOOH 분말을 미세하게 분쇄하여 콜로이드 상태의 용액을 제조하고, 스핀코터를 이용하여 SiO₂ 기판 위에 도포하여 NH₃와의 반응을 통하여 GaN를 성장하였다.

2. 실험 방법

출발물질인 GaOOH 분말 5 g을 미세하게 분쇄하여 유기용매와 10:1의 비율로 혼합한 후 초음파 분산을 통해 콜로이드 상태의 선구물질을 제조하였다. 기판으로 사용한 SiO₂는 10×10 mm²으로 절단하여 초음파 세척한 후 스핀코터에 장치하였으며 기판의 회전수는 2500 rpm으로 고정하였다. 제조된 용액을 SiO₂ 기판 위에 스핀코팅하여 비교적 균일하게 도포하였으며, 도포회수에 따른 GaN의 두께를 조사하기 위하여 도포회수를 10회부터

[†]Corresponding author
E-Mail : stkim@hanbat.ac.kr (S. T. Kim)

100회까지로 각각 달리하였다. 선구물질이 도포된 기판을 석영판과 석영반응관을 이용하여 전기로의 중심영역에 위치시키고, N_2 를 주입하면서 전기로의 온도를 승온시켰다. 반응온도는 $800\sim 1150^\circ C$ 의 범위에서 변화시켰고, 반응시간은 1 h부터 4 h까지 변화시켰다. 반응가스인 NH_3 는 100 sccm의 유량으로 일정하게 유지시켜 $600^\circ C$ 부터 공급하였으며 반응시간 후에는 성장된 GaN의 분해를 방지하기 위하여 $600^\circ C$ 부터 N_2 가스를 공급하면서 상온까지 냉각시켰다. 전자현미경을 이용하여 기판표면의 상태를 관찰하였고, 단면사진을 통해 두께를 관찰하였으며, X선 회절분석장치를 사용하여 반응물의 결정구조와 결정성여부를 조사하였다. 또한 성장된 GaN 결정의 광학적 특성은 10 K에서의 PL (photoluminescence) 분광 분석장치를 이용하여 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 반응시간과 NH_3 의 유량을 각각 1 h과 100 sccm으로 고정하고 GaOOH 선구물질이 도포된 SiO_2 기판을 $800\sim 1100^\circ C$ 에서 각각 열처리하여 얻어진 시편의 SEM images를 나타낸 것이다. Fig. 1(a)에서의 같이 $800^\circ C$ 에서 반응하여 얻어진 시편의 표면은 약 $0.5\sim 1\ \mu m$ 의 크기를 갖는 결정들이 분포하고 있으며, 반응온도가 증가함에 따라 결정의 크기는 감소하면서 Fig. 1(b)에서와 같이 결정의 형태는 전형적인 hexagonal-GaN 형태를 갖는 육각의 판상 및 기둥형태를 나타내었다. 반면 Fig. 1(c), (d)에서와 같이 $1000^\circ C$ 와 $1100^\circ C$ 에서 각각 열처리

한 시편에서는 크기가 $10\sim 100\ nm$ 의 크기를 갖는 결정으로 더욱 미세화되었으며 결정의 양도 감소하였다. 이와 같이 GaN 결정의 크기가 특정의 성장조건 이상에서 감소하는 경향을 나타내는 것은 질화반응으로 생성된 GaN가 고온에서의 열적분해로 인한 결과로 여겨진다.¹³⁻¹⁵⁾ 실제로 Sakai 등은¹⁶⁾ GaN 분말을 승화시켜 GaN 결정을 성장하는 경우 3시간 이상에서는 결정의 크기가 더 이상 증가하지 않고 오히려 감소하게 됨을 보고 하였으며, Baranov 등은¹⁷⁾ GaN 분말로부터 GaN 결정의 초기 성장과정에서는 Ga과 N 화합물 이외에 $GaCH_3$, GaO 및 Ga_2O_3 등의 화합물과 미세한 Ga 덩어리 등에 의하여 성장이 되고, 이들이 다 소모된 후에는 GaN 분말의 분해에 의하여 결정이 성장되므로 성장률이 감소한다고 하였다.

Fig. 2는 선구물질의 코팅회수를 달리하여 $900^\circ C$ 에서 1 h 열처리하여 얻어진 시편에 대한 SEM images를 나타낸 것이다. 코팅회수가 20 회 이하인 시편의 경우 Fig. 2(a)에서와 같이 기판의 표면에서 관찰되는 결정의 수가 적으며, 결정의 형태가 불규칙적이었다. 반면 코팅회수를 30 회 이상으로 증가시켰을 때 Fig. 2(b)에서와 같이 기판 전체에 비교적 균일하게 도포되었으며, 코팅회수가 증가될수록 육각의 판상 및 기둥의 형태를 가진 결정의 크기와 양이 증가하였다. Fig. 2(d)에서와 같이 100회 코팅한 시편의 경우에는 결정의 크기가 약 $1\ \mu m$ 정도의 크기를 갖는 GaN가 관찰되었다. 즉 기판위에 도포되는 선구물질의 양에 따라 암모니아와 반응하는 GaOOH의 양이 증가하기 때문에 질화반응으로 인해 생성되는 GaN의 크기가 증가하는 것으로 여겨진다.

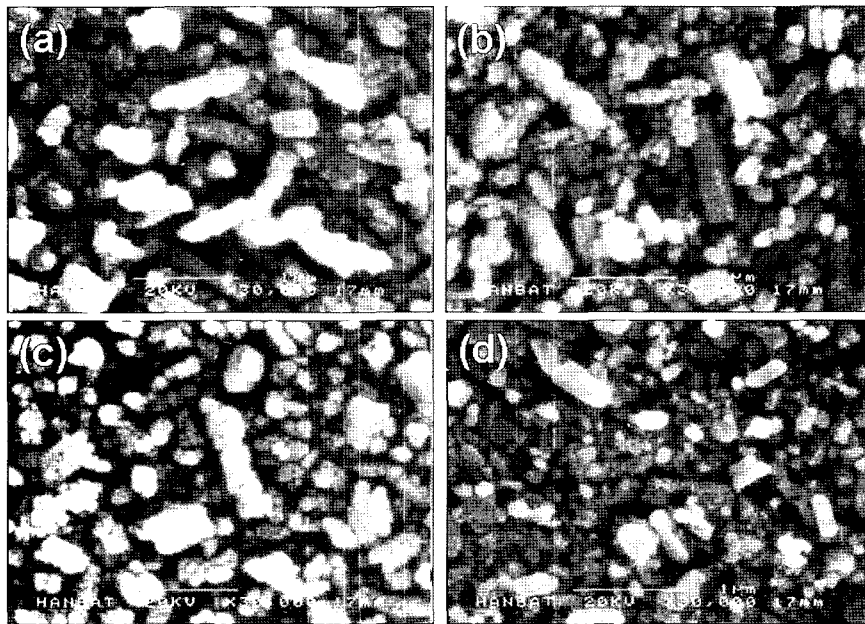


Fig. 1. SEM images of the samples produced by thermal treatment of deposited GaOOH precursor in NH_3 atmosphere at (a) $800^\circ C$, (b) $900^\circ C$, (c) $1000^\circ C$ and (d) $1100^\circ C$.

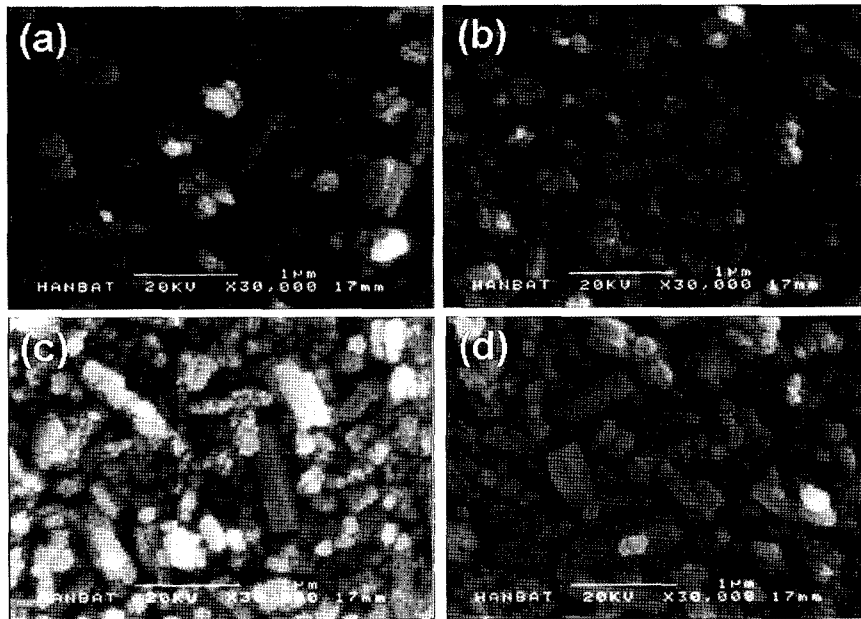


Fig. 2. SEM images of the samples produced by thermal treatment of deposited GaOOH precursor with coating droplets : (a) 20 times, (b) 30 times, (c) 50 times and (d) 100 times.

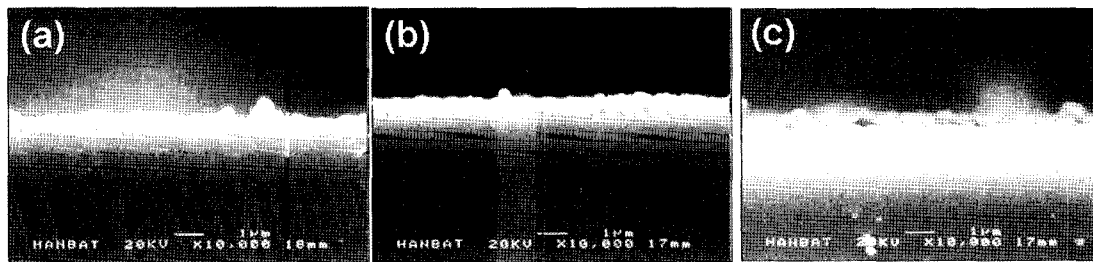


Fig. 3. Cross-sectional view of samples at 900°C for 1 h with droplets : (a) 20 times (b) 50 times (c) 100 times.

성장된 GaN의 두께를 관찰하기 위하여 Fig. 2에 보였던 시편에 해당하는 단면 SEM images를 Fig. 3에 나타내었다. 코팅회수를 20회로 하여 열처리한 시편은 Fig. 3(a)에서와 같이 기판과의 경계면이 명확하지 않았다. 그러나 기판위에 균일한 분포로 코팅되었던 50회의 코팅회수를 가진 시편의 경우 Fig. 3(b)에서와 같이 기판과의 경계로부터 약 $1\mu\text{m}$ 정도의 두께를 가지며 결정의 형태와 크기가 일정하였고, 100회의 코팅회수를 가진 시편의 단면의 두께 또한 약 $1\mu\text{m}$ 정도이었다. 따라서 50회 이상의 코팅회수에서는 선구물질의 코팅회수와 관계없이 기판에 분포하는 선구물질이 질화반응을 통하여 얻어진 결정의 양과 두께는 일정하며, 코팅회수가 많은 시편일수록 기판 위에 좀 더 조밀하게 분포하는 것을 알 수 있었다.

성장된 GaN의 결정학적 특성을 조사하였다. Fig. 4는 선구물질을 50회 코팅하여 반응시간을 1h로 고정하고 반응온도를 800~1100°C로 달리하여 열처리한 시편의 X선

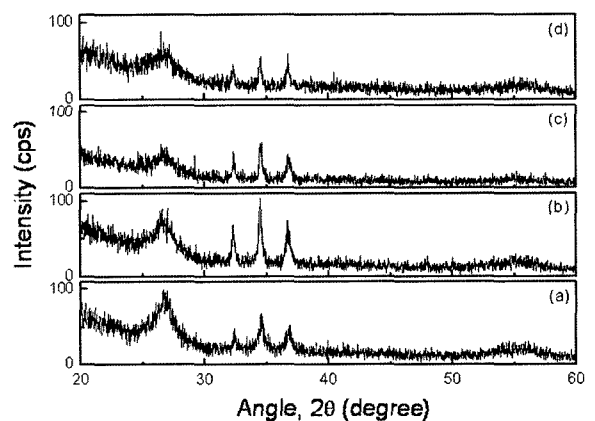


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of the samples produced at (a) 800°C, (b) 900°C, (c) 1000°C, (d) 1100°C for 1 h in flowing ammonia.

회절도를 나타낸 것이다. $2\theta=30\sim 40^\circ$ 에서 관찰되는 세 피크는 wurzite-GaN [JCPDS 02-1078]의 (100), (002)

및 (101)면에 정확하게 일치함으로서 각각의 반응온도에서 성장된 결정이 GaN임을 확인할 수 있었다. 모든 온도범위에서 관찰되는 각각의 회절면의 강도는 900°C의 반응온도에서 열처리한 시편(Fig. 4(b))에서 가장 높게 나타났다. 또한 800°C와 900°C에서는 $2\theta=34.50^\circ$ 에서 관찰되는 (002) 회절면의 강도가 다른 회절면의 강도에 비하여 높게 나타났는데, 이는 900°C 이하의 온도에서 성장된 GaN 결정이 기저면에 해당하는 (002)면으로 우선 성장하기 때문이다.

Fig. 5에는 Fig. 4에서 관찰된 (002)면에 의한 회절강도를 규격화하여 나타낸 것이다. 즉, GaOOH 선구물질로부터 합성된 시료로부터의 특정 X선 회절 강도가 시료에 포함된 특정 성분의 생성량에 관계한다고 가정하면,¹⁸⁾ 900°C의 반응온도까지는 생성되는 GaN 결정의 생성량 및 품질이 개선되었지만, 그 이상의 온도에서는 감소하는 경향을 보였으며, 이는 고온에서 GaN의 재분해로 설명되어진다.¹⁵⁾

Fig. 6은 선구물질의 코팅회수에 따른 X선 회절도의 변화를 나타낸 것이다. Fig. 2(a)에서와 같이 결정의 크기가 작고 조밀하지 않은 결정분포를 가진 시편의 경우에는 Fig. 6(a)에서와 같이 (101) 회절면에 의한 피크만이 $2\theta=36.77^\circ$ 부근에서 약하게 관찰되었다. 반면 코팅회수가 증가함에 따라 회절면의 강도는 크게 증가하였으나, Fig. 3에서 선구물질의 코팅회수에 따른 단면의 두께가 50회와 100회에서 거의 일치한 것처럼 각각 Fig. 6(c)와 (d)에서 관찰되는 X선 회절도의 강도는 크게 변하지 않

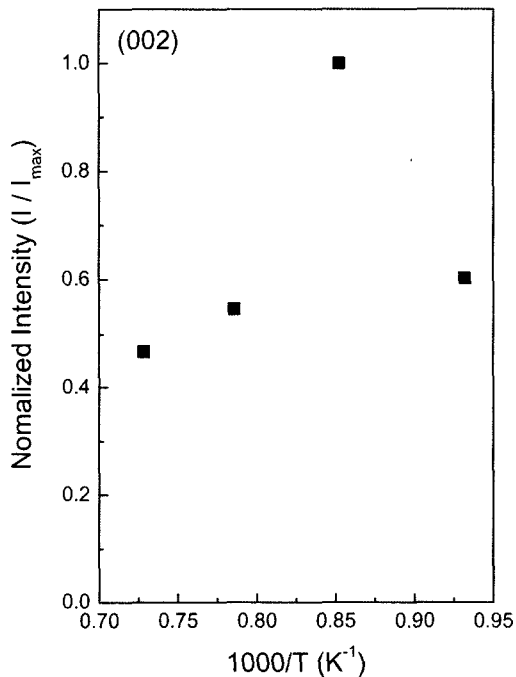


Fig. 5. Normalized intensity for maximum intensity of (002) plane in Fig. 4.

았다.

Fig. 7은 800°C에서 1 h 동안 열처리한 시편에 대해 10 K의 온도에서 측정된 PL 스펙트럼을 나타낸 것이다. 스펙트럼은 에너지갭 부근 발광(near band edge; NBE)과 도너-억셉터 쌍(donor-acceptor pair; DAP) 사이의 재결합에 의한 두 개의 발광밴드가 검출되었으며, NBE의 피크 에너지는 3.45 eV로서 얇은 준위의 도너에 속박된 여기자와 관련된 발광 (I_2)과 같은 위치에서 나타났다.¹⁹⁻²⁰⁾ 또한 DAP 발광은 3.32 eV를 중심으로 관찰되었으나 이와 관련된 LO 포논 복제에 의한 발광은 관찰되지 않았으며, 깊은 준위에 의한 황색 발광 (2.25 eV 부근) 또한 관찰되지 않았다.²¹⁾ 한편, DAP 관련 발광이 I_2 발광에 비해 크게 나타남으로서 PL 스펙트럼은 불순물이 첨가된 GaN에서 관찰되는 경우와 비슷한 특성을 보이고 있는데, 이는 출발물질로 사용된 GaOOH로부터 합성되는

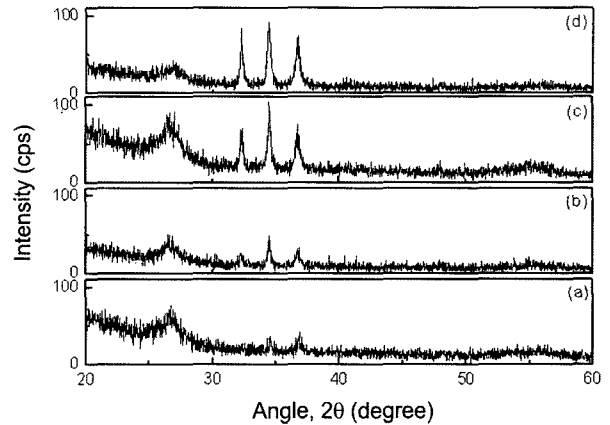


Fig. 6. X-ray diffraction patterns of the samples produced for 1 h at 900°C in NH_3 flowing : (a) 20 times, (a) 30 times, (c) 50 times, (d) 100 times.

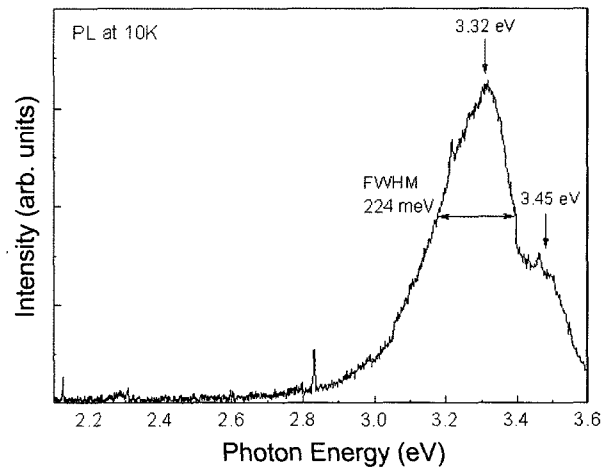


Fig. 7. PL spectra at 10 K from GaN crystals grown for 1 h at 800°C.

GaN의 결정결합에 산소 원자들이 참여하여 불순물로 작용하기 때문에 여겨진다.

4. 결 론

본 연구에서는 콜로이드 상태의 GaOOH 선구물질을 SiO₂ 기판 위에 스피노코팅한 후 암모니아 가스 분위기에 열처리하여 GaN막을 성장하였다. 성장된 GaN의 결정크기는 약 0.1~1 μm 정도의 크기로 분포하며 900°C 이상의 온도에서 열처리한 시편에서는 육각의 판상 및 기둥 형태의 wurzite-GaN 결정이 관찰되었으며, X선 회절도와 PL 스펙트럼을 통해 성장된 결정이 GaN임을 확인하였다.

Ga를 포함한 콜로이드 상태의 선구물질을 사용함으로써 기존의 GaN 성장방법에 비하여 보다 간단하게 대면적의 GaN을 성장할 수 있음을 보였다. 이와 같이 성장된 GaN는 HVPE나 MOCVD를 이용한 고품위의 GaN 성장을 위한 완충층으로의 사용이 기대된다.

감사의 글

본 연구는 2005학년도 한밭대학교 교내 학술연구비의 지원을 받았음.

참 고 문 헌

1. J. Akasaki, *J. Crystal Growth*, **237-239**, 905 (2002).
2. O. Ambacher, *J. Appl. Phys. D*, **31**, 2653 (1998).
3. S. Nakamura and G. Fasol, *The Blue Laser Diode*, Springer, Tokyo, 1997.
4. W. Li, A. Z. Li, M. Qi, Y. G. Zhang, Z. B. Zhao and Q. K. Yang, *Mat. Sci. Eng. B*, **75(2/3)**, 224 (2000).
5. F. Shinji and M. Masashi, *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1*, **26(12)**, 2067 (1987).
6. P. Kempisty, I. Grzegory, M. kowski and S. Krukowski, *Phys. Stat. Solidi. (A)*, **203(1)**, 131 (2006).
7. S. Nakamura, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30**, L1705 (1991).
8. S. T. Kim, Y. J. Lee, D. C. Moon, C. H. Hong and T. K. Yoo, *J. Crystal Growth*, **194**, 37 (1998).
9. C. Winter, J. Kashammer, S. Mittler- Neher and R. A. Fisher, *Optical Mat.*, **9(1/4)**, 352 (1998).
10. M. Puchinger, T. Wagner, D. Rodewald, J. Bill, F. Aldinger and F. F. Lange, *J. Crystal Growth*, **208(1/4)**, 153 (2000).
11. P. O'Brien, H. Salacinski and M. Motevalli, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 12695 (1997).
12. M. Puchinger, T. Wagner, D. Rodewald, J. Bill, F. Aldinger and F. F. Lange, *J. Crystal Growth*, **208(1/4)**, 153 (2000).
13. D. D. Koleske, A. E. Wickenden and R. L. Henry, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **595**, W3.6 (1999).
14. H. Shin, E. Arkun, D. B. Thomson, P. Miraglia, E. Preble, R. Schlessler, S. Wolter and Sita, *J. Crystal Growth*, **236(4)**, 529 (2002).
15. A. Pisch and R. Schmid-Fetzer, *J. Crystal Growth*, **187(3/4)**, 329-332 (1998).
16. S. Sakai, S. Kurai, K. Nishino, K. Wada, H. Sato and Y. Naoi, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **449**, 15 (1997).
17. 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, Holger Juergensen. *MRS-Internet J. NSR* 3, article 50 (1998).
18. H. P. Klug and L. E. Alexander, *X-ray Diffraction Procedures*, John Wiley and Sons, New York, 1974, p. 531.
19. S. Fischer, 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. Hoemann, B. Mensching and B. Rauschenbach, *J. Crystal Growth*, **189/190**, 556 (1998).
20. S. T. Kim, Y. J. Lee, S. H. Chung and D. C. Moon, *Semi. Sci. Technol.*, **14(2)**, 156 (1999).
21. S. N. Mohammad, A. E. Botchkarev, A. Salvador, W. Kim, O. Aktas and H. Morkoc, *Phil. Mag. B*, **76(2)**, 131 (1997).