

초음파 분무 열분해 공정과 질화처리를 이용한 GaN 분말의 합성과 광학적 성질

지명준 · 유재현 · 이영인*
서울과학기술대학교 신소재공학과

Synthesis and Optical Property of GaN Powder Using an Ultrasonic Spray Pyrolysis Process and Subsequent Nitridation Treatment

Myeong-Jun Ji, Jae-Hyun Yoo and Young-In Lee*

Department of Materials Science and Engineering, Seoul National University of Science and Technology,
01811 Seoul, Republic of Korea

(Received December 4, 2018; Revised December 19, 2018; Accepted December 19, 2018)

Abstract Despite numerous advances in the preparation and use of GaN, and many leading-edge applications in lighting technologies, the preparation of high-quality GaN powder remains a challenge. Ammonolytic preparations of polycrystalline GaN have been studied using various precursors, but all were time-consuming and required high temperatures. In this study, an efficient and low-temperature method to synthesize high-purity hexagonal GaN powder is developed using sub-micron Ga₂O₃ powder as a starting material. The sub-micron Ga₂O₃ powder was prepared by an ultrasonic spray pyrolysis process. The GaN powder is synthesized from the sub-micron Ga₂O₃ powder through a nitridation treatment in an NH₃ flow at 800°C. The characteristics of the synthesized powder are systematically examined by X-ray diffraction, scanning and transmission electron microscopy, and UV-vis spectrophotometer.

Keywords: Ga₂O₃, ultrasonic spray pyrolysis, nitridation, GaN powder

1. 서 론

질화 갈륨(gallium nitride, GaN)은 3.4 eV의 wide band gap을 갖는 소재이며, 청색 및 자외선(UV)파장 영역에서 구동하는 광전자 소자에 사용되는 유용한 반도체 물질 중 하나이다[1, 2]. 일반적으로 GaN 기반의 부품은 산화알루미늄(aluminum oxide, Al₂O₃) 또는 탄화규소(silicon carbide, SiC) 기판에 heteroepitaxial 박막 구조로 GaN을 형성시켜 활용된다. 하지만 이종 재료 간의 격자상수 및 열팽창 계수의 차이에 의해 박막 내에 전위밀도가 증가하는 문제점이 야기되며, 최근 GaN 기반의 전자소자의 수명 및 성능 향상을 위해, 벌크(bulk) GaN 단결정 제조하고 이를 기판(substrate)으로 활용하는 연구가 활발히 진행되고 있다[3-5].

또한 GaN 단결정 기판은 기존 기판 대비 고온 안정성, 높은 열전도도 및 높은 항복전압(breakdown voltage)을 나타내어 고온, 고출력 및 고주파수가 요구되는 분야에 적합한 특성을 나타낸다는 장점이 있다.

고순도의 GaN 분말은 그 자체적으로 유용한 전계발광형광체(electroluminescence phosphor) 소재이며, GaN 박막 및 벌크 단결정을 형성하기 위한 필수 소재로 활용되고 있다[6, 7]. 예를 들면, GaN 분말은 기상법 기반 GaN 박막 증착 공정에서 승화(sublimation)를 위한 소스 분말 또는 증착 타겟(target)의 제조에 사용되며, 또한 암열법(ammonothermal) 기반 GaN 단결정 성장을 위해 요구되는 필수적인 공급 물질(nutrient)이다. 이러한 GaN 분말의 순도 및 크기는 제조된 GaN 박막 및 벌크 단결정의 품질과

- 지명준: 학생, 유재현: 학생, 이영인: 교수

*Corresponding Author: Young-In Lee, TEL: +82-2-970-6646, FAX: +82-2-973-6657, E-mail: youngin@seoultech.ac.kr

양산성 및 가격에 큰 영향을 미치는 요소이다.

일반적으로 GaN 분말은 갈륨(Ga), 갈륨 화합물(Ga_2O_3 , Ga_2O , GaP, GaAs and Ga_3I)과 같은 Ga 전구체를 NH_3 분위기에서 질화처리(nitridation)하여 제조한다[8-11]. 위와 같은 전구체 중에 금속 Ga는 질화처리 과정에서 Ga의 용융이 수반되기 때문에 표면에 치밀한 GaN 층이 우선적으로 형성되고, 이로 인해 NH_3 의 확산이 제한되어 상대적으로 고온에서의 반응이 요구되는 문제가 있다. 반면에 갈륨 화합물 기반 전구체의 경우, 금속 Ga와 같은 문제는 발생되지 않으나, 질화처리 후 GaN 내 불순물이 잔존하여 제조된 GaN 분말은 낮은 순도를 갖게 되는 한계가 있다. 최근 이러한 문제점을 극복하기 위한 많은 연구들이 진행되고 있으며, 금속 Ga를 사용하는 경우에는 고압 질화처리, 비스무스(Bi)와 같은 촉매 또는 큰 반응성의 질화 물질을 활용하는 연구가 진행되고 있다[12]. 반면에 Ga 화합물을 이용하는 경우에는 전구체 분말의 조성에 따른 질화 효율에 대한 연구가 집중되어 있고, 전구체 분말의 크기, 결정화도 및 형상이 질화효율에 미치는 영향에 대한 연구는 상대적으로 부족한 실정이다. 또한, 기존 연구에서 사용된 대부분의 전구체 분말은 수 십 마이크론 이상의 조대 입도를 가져 GaN으로의 상변화를 위해서 $1000^\circ C$ 이상의 고온에서 10시간을 초과하는 긴 시간동안 질화처리가 요구되는 문제를 가지고 있다[6, 8, 9].

초음파 분무 열분해법(Ultrasonic Spray Pyrolysis, USP)은 전구체 용액에 초음파를 인가하여 미세한 액적으로 분무하고 이를 열분해하여 분말을 제조하는 기상 합성 공정 중 하나이다[13, 14]. 특히, 전구체의 농도, 초음파 강도 및 열분해 온도를 제어하여 분말의 입도와 결정화도(crystallinity)를 용이하게 제어할 수 있는 방법이며, 액적의 발생 및 공급, 이송 과정과 열처리를 연속적으로 진행할 수 있어 배치형의 용액 기반 합성공정에 비해 대량생산에 유리하다는 장점을 가지고 있다. 본 연구에서는 기존에 GaN을 합성하기 위한 전구체로 사용되는 조대한 Ga 화합물의 단점을 극복하기 위해, USP 공정을 이용하여 서브 마이크론(sub-micron) 크기의 Ga_2O_3 분말을 합성하고, 이를 질화처리하여 GaN 분말의 제조를 시도하였다. 이를 통해, 서브 마이크론 크기의 미세한 Ga_2O_3 분말을 GaN을 제조하기 위한 전구체로 이용함으로써, 상대적으로 저온에서의 질화 처리를 통한 GaN의 제조 가능성을 검토하였다.

2. 실험방법

Ga_2O_3 분말을 제조하기 위한 전구체 용액은 100 mM의 질산 갈륨 {gallium nitrate, $Ga(NO_3)_3 \cdot xH_2O$ }를 초순수(distilled water)에 용해하여 제조하였다. 준비된 용액은 미

세 정량 펌프를 통해 1.5 ml/min의 유량으로 초음파 분무 열분해 장비로 공급되었다. 주입된 전구체 용액은 1.7 MHz의 초음파를 이용하여 미세 액적으로 변환되어 관상로(tube furnace) 내부로 분무되었다. 미세액적을 관상로 내부로 원활하게 이동시키기 위한 운반가스(carrier gas)는 산소 가스를 사용하였고, 2 lpm의 속도로 공급하였다. 관상로의 내부 온도는 $500^\circ C \sim 900^\circ C$ 로 설정하여 미세 액적 내의 용매 증발 및 출발 물질의 열분해 그리고 결정화를 유도하였고, 최종적으로 관상로의 상부에 필터페이퍼(filter paper)가 삽입된 유리 필터를 이용하여 합성된 분말을 취득하였다. USP를 통해 제조된 분말의 질화처리는 약 5 g의 분말을 관상로에 장입하여 암모니아(NH_3) 가스를 50 sccm의 속도로 공급하면서 $800^\circ C$ (승온속도: $5^\circ C/min$)로 10시간 동안 실시하였다.

상기의 공정으로 합성된 분말의 결정구조는 X-선 회절 분석기(X-ray diffractometer, XRD, X'Pert3 Powder, PANalytical, Netherlands)를 사용하여 분석하였고, 형상과 직경은 전계 방사형 주사 현미경(field emission-scanning electron microscopy, FE-SEM, JSM-6700F, JEOL, Japan)을 이용하여 관찰하였다. 투과전자현미경(transmission electron microscopy, TEM, JEM-2100F, JEOL)은 제조된 분말의 미세구조를 보다 상세하게 분석하기 위해 사용되었다. 분말의 흡광도와 확산 반사율을 측정하기 위해, 자외선/가시광선 분광광도계(UV-vis spectrophotometer, UV-2600, SHIMADZU, Japan)를 이용하였고, 확산 반사율을 이용하여 Kubelka-Munk 식을 기반으로 띠 간격 에너지를 계산하였다[15].

3. 결과 및 고찰

Ga 전구체를 함유한 용액을 초음파로 분무하여 형성된

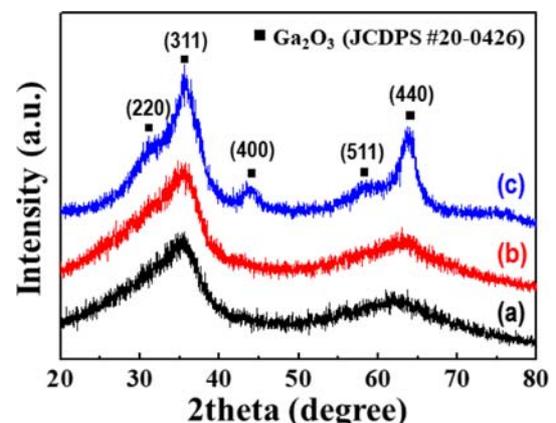


Fig. 1. XRD patterns of the products synthesized by the ultrasonic pyrolysis process at (a) $500^\circ C$, (b) $700^\circ C$ and (c) $900^\circ C$.

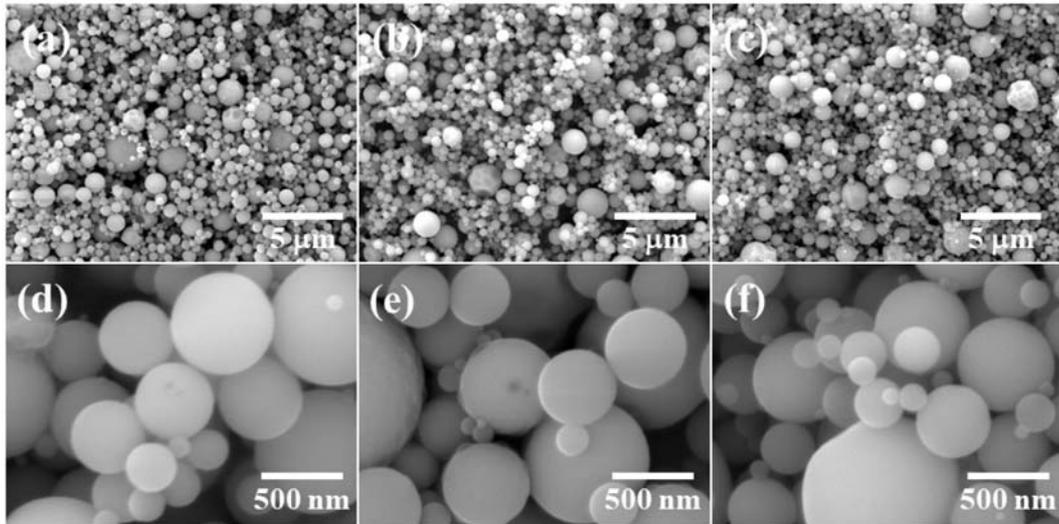


Fig. 2. FE-SEM images of the Ga_2O_3 powders synthesized by the ultrasonic pyrolysis process at (a, d) 500°C, (b, e) 700°C and (c, f) 900°C.

액적의 열분해 온도를 변화하여 제조된 분말의 결정구조를 확인하기 위해 XRD 분석을 실시하였고, 그 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 모든 온도에서 cubic 구조의 $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (JCPDS #:21-1272)의 회절패턴만이 관찰되어 제조된 분말은 단일상의 Ga_2O_3 로 확인되었다. 또한 관찰된 회절 패턴의 강도와 반가폭을 고려할 때, 제조된 분말의 결정성(crystallinity)은 합성 온도가 높아짐에 따라 개선되는 것을 알 수 있다. Fig. 2는 USP 공정을 통해 다양한 온도에서 합성된 분말의 저배율과 고배율의 주사전자현미경 사진이다. 분석 결과에서 보여주듯이, 제조된 입자는 수백 나노미터에서 1 마이크로미터 수준의 입도를 갖는 것을 알 수 있다. 각 입자의 형상은 구형으로 확인되었으며, 이는 분무된 액적이 표면장력을 최소화하기 위해 구형을 형성한 후, 용매의 증발, 전구체의 분해 및 결정화 과정을 거쳐 입자로 합성되기 때문이다. 합성 온도의 증가에 따른 분말의 형상 및 입도 변화는 관찰되지 않았다.

Fig. 3은 USP 공정을 이용하여 900°C에서 제조된 Ga_2O_3 분말을 500°C에서 800°C까지 암모니아 가스 분위기에서 질화처리(nitridation)하여 얻은 분말의 XRD 분석 결과이다. Fig. 3에서 보여주듯이, 500°C와 600°C에서 질화 처리된 샘플의 경우, 뚜렷한 회절 패턴이 관찰되지 않았으나, 35° 부근에서 $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 의 주 피크가 미소하게 관찰되어 Ga_2O_3 에서 GaN으로의 변환이 진행되지 않은 것으로 판단된다. 700°C에서 제조된 분말부터 hexagonal wurtzite 구조의 GaN(JCPDS #:50-0792)의 회절패턴이 관찰되었고, 800°C에서 질화처리하였을 경우, GaN의 회절패턴은 더욱 명확해졌으며, 이를 통해 변환된 GaN 분말이 우수한 결정성을 갖는다는 것을 알 수 있다. Ga_2O_3 에서 GaN으로의

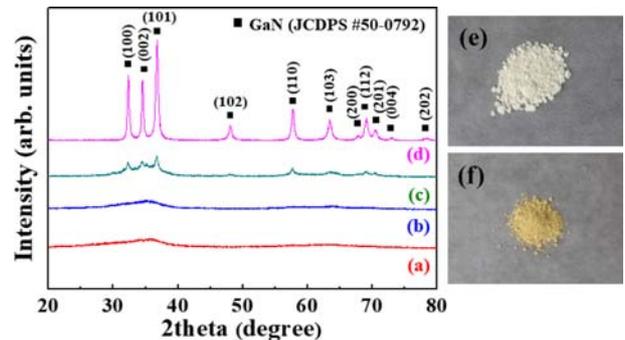
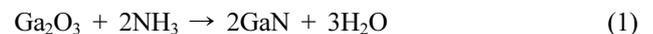


Fig. 3. XRD patterns of the products after the nitridation treatment using as-prepared Ga_2O_3 powder and NH_3 gas at (a) 500, (b) 600, (c) 700 and (d) 800°C. (e) and (f) are real images of powders (e) before and (f) after the nitridation treatment.

화학적 변환은 아래 식 (1)의 반응식에 의해 이루어지며, Fig. 3(e)와 (f)에서 보여주듯이, 반응 전에 Ga_2O_3 의 고유한 흰색에서 질화처리를 통해 GaN의 고유 색상인 연한 노란색으로 변해 화학적 변환이 잘 이뤄진 것을 알 수 있다.



질화처리된 GaN 분말의 평균입도는 X-선 분석 결과로부터 얻은 반가 폭(Full width at half maximum, FWHM)과 Scherrer equation (식 2)을 이용하여 계산하였다. 식 (2)에서 λ 는 X-선 회절 분석 시 이용한 파장(1.5406Å)이고, θ 와 B는 각각 특정 회절 피크의 각도와 반가 폭을 나타내며, 36.79°에서 관찰된 (101)면과 57.72°에서 나타난 (110)면의 회절 각도와 반가 폭을 선택해 식 (2)에 대입하였다. 평균 입도는 각각 21.7 nm와 20.3 nm로 계산되었다.

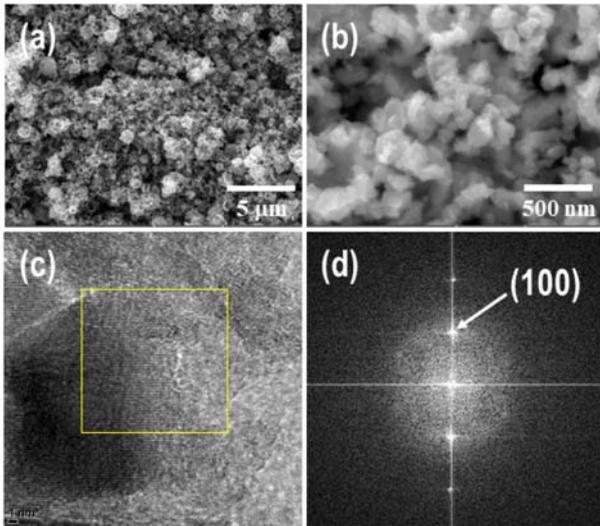


Fig. 4. (a, b) FE-SEM and (c) TEM images of the GaN powder synthesized by the nitridation treatment of as-prepared Ga₂O₃ powder at 800°C under NH₃ atmosphere. (d) The corresponding FFT patterns of the TEM image showing the Fig. 4c.

$$d = \frac{0.9\lambda}{B \cos \theta} \quad (2)$$

800°C에서 질화처리하여 얻은 GaN 분말의 형상과 미세 구조를 주사전자현미경과 투과전자현미경으로 관찰하였으며, Fig. 4에 분석 결과를 나타내었다. 질화처리를 통해 제조된 GaN 분말은 질화처리 전 Ga₂O₃ 분말의 형상과 달리 약 50 nm 수준의 나노입자가 응집된 형태였으며, 일부는 구형의 Ga₂O₃ 분말과 유사한 형상을 나타내었지만, 기공을 함유한 다공성 구조로 확인되었다. 이러한 변화는 Ga₂O₃로부터 GaN으로의 변환 과정에서 두 소재의 결정구조(Ga₂O₃: cubic, GaN: hexagonal wurtzite) 및 밀도(Ga₂O₃: 5.94 g/cm³, GaN: 6.15 g/cm³) 차이로 형성된 내부응력 및 부피변화에 의해 발생한 것으로 사료된다. Fig. 4(c)와 (d)는 각각 제조된 분말의 투과전자현미경 사진과 Fig. 4(c)에 표시한 영역에 대해 고속 푸리에 변환(Fast Fourier Transformation, FFT)을 실시하여 얻은 패턴이다. TEM 사진으로부터, 제조된 GaN 분말은 약 30 nm 크기와 준수한 결정성을 가지고 있는 것을 알 수 있으며, FFT 패턴을 분석한 결과, 제조된 분말의 결정구조는 hexagonal wurtzite GaN으로 확인되었고, 이는 Fig. 3의 XRD 분석 결과와 잘 일치하였다.

USP와 질화처리로 합성된 Ga₂O₃와 GaN 분말의 광학적 성질은 자외선/가시광선 분광광도계를 이용하여 분석하였고, 각 분말의 흡광도와 확산 반사율(diffuse reflection)을 Kubelka-Munk식으로 변환한 그래프를 Fig. 5에 나타내었다[18]. USP로 합성된 Ga₂O₃ 분말은 약 300 nm 이하의

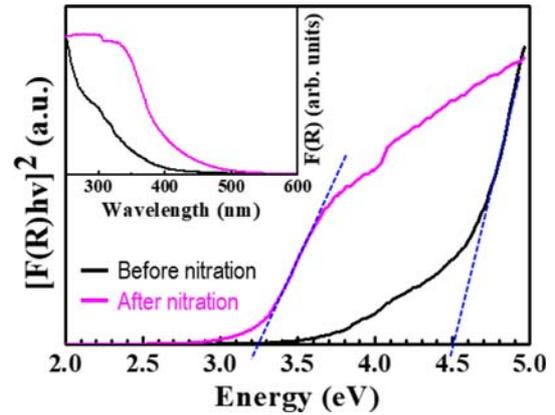


Fig. 5. (Inset) UV-Vis diffuse absorption spectra and the plots of the transformed Kubelka-Munk function versus the absorbed light energy of the Ga₂O₃ and GaN powders.

영역에서 강한 흡광도를 보여주었고, 반면에 Ga₂O₃ 분말을 질화처리하여 제조한 GaN 분말의 경우, 약 380 nm 이하의 파장에서 강한 흡광도를 나타내었다. 이러한 흡광도의 차이는 Ga₂O₃와 GaN의 띠 간격 차이에 기인한 것으로, 기존 보고에 의하면, Ga₂O₃는 4.2~4.9 eV 범위의 띠 간격을, GaN은 약 3.2~3.4 eV로 띠 간격을 나타내는 것으로 알려져 있다[16, 17]. Kubelka-Munk식에 의해 계산된 띠 간격도 기존 보고와 잘 일치하였으며, 질화처리 전의 Ga₂O₃ 분말은 약 4.5 eV의 띠 간격을 나타내었고, 질화처리를 통해 GaN으로 변환된 분말의 띠 간격은 약 3.25 eV로 확인되었다. 이러한 띠 간격의 변화는 USP로 제조된 Ga₂O₃ 분말이 질화처리를 통해 GaN으로 성공적으로 변환되었음을 보여준다.

4. 결 론

본 연구에서는 저가의 무해한 전구체와 연속 공정이 가능한 초음파 분무 열분해 공정을 이용하여 서브 마이크론 크기의 Ga₂O₃ 분말을 제조하고, 이를 800°C에서 질화처리하여 GaN 분말을 성공적으로 합성하였다. Ga₂O₃ 분말로부터 제조된 GaN 분말은 hexagonal wurtzite 구조를 명확하게 보여주었으며, 우수한 결정성을 갖는 것으로 확인되었다. 합성된 GaN 분말은 약 50 nm의 입도를 나타내었으며, 이는 Ga₂O₃와 GaN의 결정구조와 밀도 차이에 기인하여, 변환 과정에서 형성된 내부응력 및 부피변화에 의해 나노화된 것으로 판단된다. 질화처리 전의 약 4.5 eV의 띠 간격은 질화처리를 통해 약 3.25 eV로 변화되었고, 이러한 띠 간격의 변화는 Ga₂O₃ 분말이 질화처리를 통해 GaN으로 성공적으로 변환되었음을 보여준다. 이러한 결과를 통해, 서브 마이크론의 입도를 갖는 Ga₂O₃ 분말을 GaN의 전구체 분말로 사용하는 것은 GaN의 질화처리 온도와 시

간을 줄일 수 있는 효율적인 방법론이 될 수 있음을 확인하였다.

감사의 글

이 연구는 서울과학기술대학교 교내연구비의 지원으로 수행되었습니다.

References

- [1] W. Han, S. Fan, Q. Li and Y. Hu: *Science*, **277** (1997) 1287.
- [2] J. K. Sprenger, A. S. Cavanagh, H. Sun, K. J. Wahl, A. Roshko and S. M. George: *Chem. Mater.*, **28** (2016) 5282.
- [3] W. Utsumi, H. Saitoh, H. Kaneko, T. Watanuki, K. Aoki and O. Shimomura: *Nat. Mater.*, **2** (2003) 735.
- [4] R. Dwilinski, R. Doradzinski, J. Garczynski, L.P. Sierzp-towski, A. Puchalski, Y. Kanbara, K. Yagi, H. Minakuchi and H. Hayashi: *J. Cryst. Growth*, **310** (2008) 3911.
- [5] Y. Enya, Y. Yoshizumi, T. Kyono, K. Akita, M. Ueno, M. Adachi, T. Sumitomo, S. Tokuyama, T. Ikegami and K. Katayama: *Appl. Phys. Express*, **2** (2009) 082101.
- [6] Y. I. Kim, J. Li, J. P. Zhang and R. Seshadri: *Solid State Sci.*, **13** (2011) 216.
- [7] Q. Bao, H. Sawayama, T. Hashimoto, F. Sato, K. Hazu, Y. Kagamitani, T. Ishinabe, M. Saito, R. Kayano, D. Tomida, K. Qiao, S. F. Chichibu, C. Yokoyama and T. Ishiguro: *CrystEngComm.*, **14** (2012) 3351.
- [8] C. M. Balkas and R. F. Davis: *J. Am. Ceram. Soc.*, **79** (1996) 2309.
- [9] W. S. Jung: *Mater. Lett.*, **57** (2002) 110.
- [10] L. Grocholl, J. Wang and E. G. Gillan: *Chem. Mater.*, **13** (2001) 4290.
- [11] K. Sardar, M. Dan, B. Schwenzer and C. N. R. Rao: *J. Mater. Chem.*, **15** (2005) 2175
- [12] H. Wu, J. Hunting, K. Uheda, L. Lepak, P. Konkapaka, F. J. DiSalvo and M. G. Spencer: *J. Cryst. Growth*, **279** (2005) 303.
- [13] G. L. Messing, S. C. Zhang, G. V. Jayanthi: *J. Am. Ceram. Soc.*, **76** (1993) 2707.
- [14] J. H. Bang and K. S. Suslick: *Adv. Mater.*, **22** (2010) 1039.
- [15] A. B. Murphy: *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **91** (2007) 1326.
- [16] T. Oshima, T. Nakazono, A. Mukai and A. Ohtomo: *J. Cryst. Growth*, **359** (2012) 60.
- [17] M. G. Kibria, S. Zhao, F. A. Chowdhury, Q. Wang, H. P. T. Nguyen, M. L. Trudeau, H. Guo and Z. Mi: *Nat. Commun.*, **5** (2014) 3825.
- [18] P. Kubelka and F. Munk: *Z. Tech. Phys.*, **12** (1931) 593.