

工學碩士 學位論文

HVPE法에 의한 GaN 成長과 光學的 特性에 관한 研究

The Study on the Optical Properties of GaN Grown by HVPE

指導教授 梁 賢

2004年 2月

韓國海洋大學校 大學院

電子通信工學科 金 香

工學碩士 學位論文

HVPE法에 의한 GaN 成長과 光學的 特性에 관한 研究

The Study on the Optical Properties of GaN Grown by HVPE

指導教授 梁 賢

2004年 2月

韓國海洋大學校 大學院

電子通信工學科 金 香

本 論文을 金香의
工學碩士 學位論文으로 認准함.

委 員 長 安 亨 洙 印

委 員 張 志 豪 印

委 員 梁 賢 印

2004年 2月

韓國海洋大學校 大學院

電子通信工學科

목 차

Abstracti
1. 서론1
2. 이론6
2.1 GaN의 특성6
2.2 결정성장14
2.3. 결정특성측정22
3. 본론24
3.1 GaN 결정성장24
3.2 GaN의 광학적 특성33
4. 실험결과 및 고찰39
5. 결론50
참고문헌52

The Study on the Optical Properties of GaN Grown by HVPE

Hyang Kim

Major in Semiconductor Physics

Graduate School, Korea Maritime University

Supervised by Professor Min Yang

Abstract

In this study, high quality bulk GaN crystals have been grown on sapphire substrates using the HVPE (hydride vapor phase epitaxy) technique. Ammonia, nitrogen, metallic gallium, hydrogen chloride were used as source materials. The effect of growth parameter such as HCl gas flow was investigated by PL (photoluminescence) and optical microscope. Surface quality of samples was clean. As a result of PL, GaN crystalline was improved in 10 sccm of HCl gas flow.

1. 서 론

현대는 고도 정보화 사회 또는 네트워크 사회라고 한다. 이 정보화 사회를 주도하고 있는 것이 컴퓨터와 인터넷인데 이것은 실리콘 반도체를 이용한 메모리 소자 (memory device)와 마이크로프로세서 (microprocessor)의 집적화 기술 그리고 제 3세대 화합물 반도체 (compound semiconductor)에 기초를 둔 이질구조 소자의 고속 전자소자 및 레이저 다이오드 (LD; laser diode)를 이용한 대용량의 전송량을 가진 광통신의 지원 없이는 불가능하다.

1960년 전후부터 성장 가도를 달리는 메모리, 비메모리 (마이크로프로세서) 반도체산업의 주역인 Si을 제1세대 반도체라 한다면, 1970년도 이후 본격적인 연구개발이 이루어지면서 고속-고주파 전자소자 및 광소자 분야를 전담해 온 (InAlGa)(AsP) 계열의 III-V족 화합물은 제2세대 반도체 소재에 속한다. 그리고 1990년경 청색 발광소자 (LED, LD; light emitting diode)를 시작으로 청·자외 영역의 광소자 및 전자소자의 실용화에 성공한 GaN 계열의 질화물 (nitride) 및 SiC-C 탄화물 (carbide) 소재는 다른 반도체가 가지지 못하는 넓은 파장영역에 걸친 광소자로서의 가능성을 가지고 고출력-초고주파 (~100 GHz) 영역의 전자기능 뿐만 아니라, 내열성, 내방사성, 내부식성, 내마모성 등 특수환경에 강한 내환경성을 지니고 있어서 향후 다양한 응용이 예상되는 제3세대 반도체 소

재로 분류할 수가 있다 [1-8]. 한편, 500 nm 이하의 단파장 광원에 관한 연구개발은 초고밀도 DVD (digital video disc) 광원의 요구와 때를 같이하여 비교적 최근에 이루어졌다. GaN 계열 이질구조를 사용한 최초의 상용 청색 LED 개발에 성공한 일본의 S. Nakamura (Nichia)는 1996년 상온 연속발전의 청자색 LD개발로 단파장 발광소자를 실현하였다 [9]. 청색 LED와 LD의 출현은 GaN 계열 화합물반도체 연구개발을 촉발시키는 중요한 계기를 마련해 주었다.

III-V nitride 물질들인 GaN, AlN, InN와 이 물질들로 구성된 alloy는 wide band-gap을 가지는 물질을 만들 수 있는 재료로서 각광 받아왔다. GaN, AlN, InN 가 각각 3.4eV, 6.2eV, 1.9eV의 band-gap을 가지므로써 각각의 물질이나, 이들의 조합에 의해 녹색 (green light) 파장영역에서부터 자외 (UV; ultra violet) 파장영역까지 빛을 만들어 낼 수 있기 때문에 이러한 wide band-gap을 가지는 물질들은 위에서 말한 LED, LD와 같은 광소자에 매우 유용하게 쓰일 수 있다. 이것은 기존의 적색 (red light) 광원 물질인 GaAs와의 조합으로 빛의 삼원색인 적색, 녹색, 청색 (red, green, blue light) 을 낼 수 있는 소자의 제작을 가능하게 만들고, 결국은 full color display를 가능하게 만든다. 이것은 TV 브라운관에 쓰이는 시스템으로는 불가능한 옥외 display screen뿐 아니라, 빛의 삼원색을 필요로 하는 모든 영역에 아주 유용하게 쓰일 수 있다는 것을 의미한다. 특히 GaN의 경우는 3.4eV의 wide band-gap을 가지면서

direct band-gap 이어서 indirect band-gap을 가지는 물질에 비해 적은 power로 원하는 청색 광원을 얻을 수 있다. 또한 Ge이나 Si, GaAs등 다른 반도체 소자에 비해 훨씬 높은 고온에서도 소자의 특성을 유지함으로써 고온에서 동작할 수 있는 소자의 제작을 가능하게 한다. 이는 소자가 작동될 때 동작전류에 의해 많은 열이 발생하여 소자의 수명이나 동작특성이 나빠지는 문제나, 소자의 제작 공정 중에 온도문제에 의해 공정비용이 비싸지는 문제 등을 해결함에 있어서 많은 이점을 제공한다. 또한 GaN는 breakdown field가 각각 0.3MV/cm, 0.4MV/cm인 Si이나 GaAs에 비해서 3MV/cm의 높은 breakdown field 크기를 가지고 있다. 이는 LED나 LD에 있어서 가장 근본적인 문제인 diode라는 측면에서 GaN가 여타 다른 물질에 비해 그 특성이 매우 뛰어나다는 것을 의미한다.

그러나 질화물 반도체와 관련된 연구개발 및 부품의 산업화에 있어 아직까지 해결되지 않고 있는 문제가 있는데 그것은 질화물 단결정 성장과 homo-epitaxy를 위한 단결정 기판의 제조와 관련된 것이다. 다른 III-V족 화합물 반도체들이 상대적으로 잘 개발 되어진 것과는 달리 GaN는 열역학적으로 매우 안정한 편이지만 630 °C 이상의 온도에서부터 분해되므로 [10] 높은 온도, 저압일수록 열역학적으로 불안정하게 되어 높은 용점 (2518 °C)과 질소의 높은 열팽형 압력, 예를 들어 1100 °C에서 100 bar, 1500 °C에서 10⁴ bar [11, 12]이므로 일반적인 결정 성장 방법으로 단결정을 얻는 것이 매우 어렵다. 최초의 GaN는 액체 Ga에

NH₃가스를 반응시켜 1932년 합성되었는데 [13] 많은 연구자들은 이와 유사한 방법으로 GaN 단결정을 성장하고자 노력하였다. GaN 단결정을 성장하기 위해 1000~1150 °C의 온도에서 액체 Ga과 NH₃가스의 반응을 이용하거나 [14] 고온, 고압 하에서 액체 GaN를 재결정화시키는 방법 [12] 등이 있다. 이들 방법에 의해 얻어진 GaN 단결정은 크기가 1cm² 이하이므로 [15] 소자제조를 위한 기판으로 사용하기가 곤란한 단점이 있다. 이러한 문제점을 극복하기 위한 방법으로 GaN 단결정 박막을 제조하기 위하여 기상이동방식 (vapor transportation)을 이용한 화학 반응이 유용한 방법이 되었다. Maruska 등은 Ga금속과 HCl을 반응하여 GaCl을 만들고 이것을 NH₃가스와 반응시키는 수소화합물 기상에피성장법 (HVPE; hydride vapor phase epitaxy)을 이용하여 사파이어 기판 위에 GaN 단결정성장을 처음으로 보고하였다 [16]. HVPE 성장법은 빠른 에피 성장속도 이외에도 박막 성장 시 불순물 농도가 매우 낮은 고순도의 에피층을 성장시킬 수 있으며, 장치 제작이 상대적으로 간단하다.

따라서, 본 연구에서도 이러한 HVPE의 장점을 이용하여 후막 GaN 결정을 성장하고자 하였다. GaN 결정 성장을 위해서 사파이어 기판을 이용하였으며 결정 성장 시 중요한 변수중의 하나인 III족과 V족 원료가스의 유량 비율이 GaN 결정에 미치는 영향을 조사하였다. III족과 V족 원료가스의 유량 비율 이외에도 GaN 결정의 전기·광학적 특성에 미치는 성장 변수들로는 Ga영역과 기판영역의 온도, 반응관의 압력, 원료가스의

총 유량, 저온 버퍼층의 성장 조건 등 여러 가지가 있지만 본 연구에서는 다른 조건들은 비교적 본 연구실에서 최적화 된 조건들을 기준으로 하고, 주로 III/V족 원료가스의 유량 비율 변화가 GaN 결정의 광학적 특성에 미치는 영향에 대해 중점을 두어서 연구를 실시하였다.

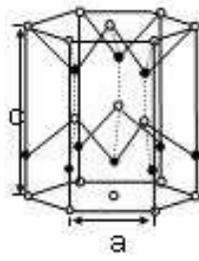
2. 이 론

2.1 GaN의 특성

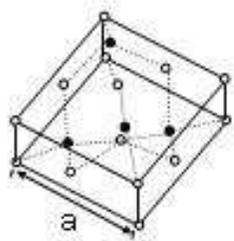
2.1.1 GaN의 구조적 특성

III-V족 질화물 반도체는 일반적으로 화학식은 같으나 phase가 polytype으로 zincblend, wurtzite, rock salt의 세가지 종류의 결정구조를 가진다. Zincblend 구조는 diamond 구조와 일치하는 것으로 cubic unit으로 이루어지고 4개의 III족 원자와 4개의 질소 원자를 포함한다.

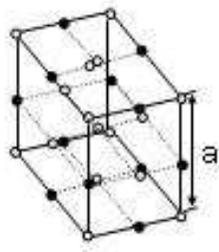
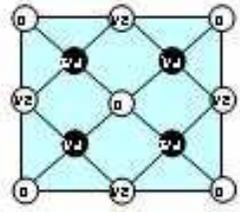
<그림 2-1>과 같이 fcc 격자에 III족 원자들을 놓고 자리표가 $(1/4, 1/4, 1/4; 1/4, 3/4, 3/4; 3/4, 1/4, 3/4; 3/4, 3/4, 1/4)$ 인 곳에는 N원자가 놓여있는 형태이다. Wurtzite 구조는 hexagonal unit을 가지므로 2개의 격자상수 a 와 c 를 가진다. 여기에 두 개의 hcp (hexagonal closed packed) 구조의 sublattice들이 C축으로 $5/8$ 만큼의 차이를 두고 두 종류의 원자들이 결합되어 있다. Cubic unit (zincblend)와 hexagonal unit (wurtzite)을 이루는 polytype은 tetrahedral 결합구조를 이루고 결합길이도 비슷하지만 III족과 V족 원자 층이 쌓이는 순서의 차이로 구별할 수 있다. <그림 2-2>에서 보는 것처럼 두 원자 층의 쌓이는 순서가 ABABA...인 것이 wurtzite 구조이고, ABCABCA...인 것이 zincblend구조이다. Rock salt 구조는 cubic unit을 가진다. Wurtzite 구조의 GaN가 사파이어의 (0001)면에 성장된 경우에선 trigonal symmetry를 가지는



(a)

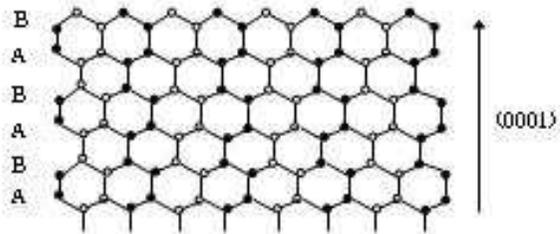


(b)



(c)

<그림 2-1> III-V족 실화물 반도체가 갖는 결정구조의 종류
 (a) Wurtzite구조 (b) Zinblende 구조 (c) Rocksalt 구조



(a) Wurtzite



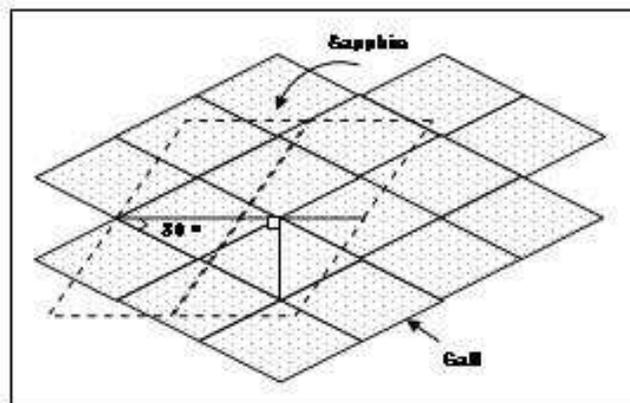
(b) Zincblende

<그림 2-2> Wurtzite 구조와 Zincblende 구조의
적층순서의 차이

사파이어는 산소 원자 (O^{2-})가 hcp구조를 이루고 그 사이의 octahedral 자리를 알루미늄 원자 (Al^{3+})가 2/3 만큼을 채우고 있는 구조인 반면에 hexagonal symmetry를 가지는 GaN는 질소 원자 (N^{3-})가 hcp구조를 이루고 갈륨 원자 (Ga^{3+})가 tetrahedral 자리의 반을 채워서 산소 원자 층 위에 갈륨층이 쌓이고 바로 위에 질소 층이 쌓이는 ABABA...식으로 쌓아 올린다. 이때 <그림 2-3>처럼 사파이어 (0001)면과 GaN의 두 결정의 a축이 30° 만큼 틀어져 격자 상수 차이는 약 16% 정도이다. 따라서 사파이어 (0001)면 위에 성장되는 GaN는 압축 응력 (compressive strain)을 받게 되는데, 문헌에 의하면 GaN 에피층의 두께가 약 $150 \mu m$ 정도일 때 압축응력이 이완된다고 알려져 있다 [2]. 결국 III-V족 질화물 반도체와의 격자 상수, 열 팽창 계수의 차이 때문에 사파이어 기판을 이용해서 좋은 결정을 얻기 위해서는 무엇보다도 두꺼운 ($\sim 150 \mu m$ 이상) GaN 에피층을 키우는 것이 필요하다. 한편, 표 2-1에는 지금까지 보고된 GaN를 비롯한 III-V족 질화물 반도체의 여러 가지 특성을 나타내었다.

특성	AlN	GaN	InN
결정 구조	Wurtzite	Wurtzite	Wurtzite
에너지 밴드갭 [eV]	6.2	3.39	1.89
격자상수 [Å]	a = 3.11 c = 4.98	a = 3.189 c = 5.185	a = 3.5446 c = 5.7034
열팽창 계수 ($10^{-6}/K$)	$\Delta a/a = 4.15$ $\Delta c/c = 5.27$	$\Delta a/a = 5.59$ $\Delta c/c = 3.17$	$\Delta a/a = 4$ $\Delta c/c = 3$
밀도 [g/cm ³]	3.255	6.10	6.81
열전도도 [W/cmK]	2	1.3	0.8 ± 0.2
전기전도도 [$\Omega^{-1}cm^{-1}$]	$10^{-13} \sim 10^{-10}$	6 ~ 12	200 ~ 300
유전율	$\epsilon(0) = 9.14$ $\epsilon(\infty) = 4.84$	$\epsilon(0) = 9.5$ $\epsilon(\infty) = 5.35$	$\epsilon(\infty) = 9.3$

<표 2-1> III-V족 질화물 반도체의 특성



<그림 2-3> (0001) 사파이어와 GaN의 결정방향 관계

2.1.2 GaN 기판

GaN에 대한 체계적인 연구가 진행될 당시 가지고 있던 가장 큰 문제점의 하나는 GaN의 격자 상수 및 열팽창계수와 유사한 기판이 없었다는 것이다. 이러한 문제는 아직까지 이어져 오지만 GaN의 bulk 결정이 없는 이상, 결정구조와 격자상수가 비교적 가까운 재료를 선택해서 사용하게 되었다. 여러 목적에 의해 사파이어, SiC [19–21], Si [22–30], GaAs [31–33], GaP [34], ZnO [27, 35], MgAl₂O₄ [20, 36], NdGaO₃ [37] 등이 기판으로 시도되고 있지만 현재 응용 가능한 재료는 사파이어, 6H-SiC, 비정질의 GaN bulk 결정으로 제한된다. 본 연구에서는 사파이어 기판을 사용하였는데 사파이어는 같은 hexagonal symmetry로 결정의 대칭성은 GaN과 동일하지만 격자상수 (16.09%), 열팽창계수 (25.5%)가 크게 다르고 기판의 전도성도 없다. 사파이어 기판 위에 키워진 GaN의 특성을 비교한 실험에서 (0001)면에 성장된 epilayer가 가장 특성이 좋기 때문에 보통 (0001)면이 많이 사용되고 있다 [17]. 그러나 c-plane (0001)면을 사용하게 될 경우 epitaxy 성장 시에는 [10–10]GaN // [1–120]사파이어의 방위관계를 가지므로 <그림2-3>과 같이 30 ° 회전시킨 상태로 성장된다. 하지만 이러한 큰 부정합이 있음에도 불구하고 고품질의 GaN 성장을 위한 적합한 기판이 없으므로 사파이어는 어느 정도의 실용적인 면이 있다고 말할 수 있다. 표 2-2에 GaN 성장용 기판으로 쓰이는 대표적인 물질의 물성을 정리하였다.

기판 물질	격자 상수 (Å)	열전도도 (W/cm · K)	열팽창 계수 (10 ⁻⁶ /K)
GaN	a = 3.189 c = 5.185	1.3	a = 5.59 c = 3.17
AlN	a = 3.112 c = 4.982	2.0	a = 4.2 c = 5.3
6H-SiC	a = 3.086 c = 15.117	4.9	a = 4.2 c = 4.68
Sapphire	a = 1.758 c = 12.99	0.5	a = 7.5 c = 8.5
ZnO	a = 3.252 c = 5.213		a = 2.9 c = 4.75
Si	a = 5.430	1.5	a = 3.59
GaAs	a = 5.653	0.5	a = 6.0

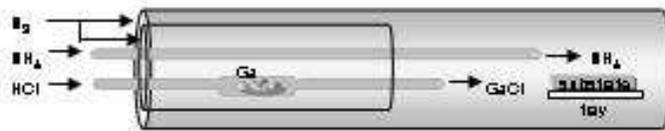
<표 2-2> GaN 기판으로 쓰이는 대표적인 물질의

격자상수, 열전도도, 열팽창계수

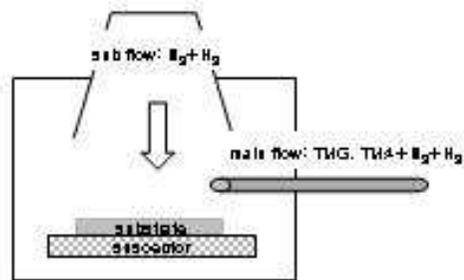
2.2 결정성장

2.2.1 결정성장법

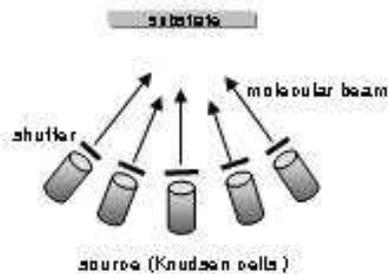
Epitaxy 성장기술로는 주로 HVPE (hydride vapor phase epitaxy) 법, MOCVD (metal-organic chemical vapor deposition) 법, MBE (molecular beam epitaxy) 법이 있다. HVPE 법은 역사적으로도 가장 오래된 성장법으로 결정재료가 포함된 반응가스를 기판 위로 흘리면서 열에 의한 분해와 반응을 통해 기판 위에 결정을 성장시키는 것으로 성장속도가 매우 빠르고 수십에서 수백 마이크로미터 (μm)의 두께를 갖는 결정을 비교적 쉽게 얻을 수 있다. 따라서 GaN bulk를 대체할 수 있는 GaN 기판용 성장기술로 주목 받고 있다. GaN를 성장할 때 III족 원료로는 GaCl ; GaCl₃를 이용하게 되는데 reactor 내에서 Ga metal과 HCl gas를 반응시켜 GaCl을 생성시키는 방법을 일반적으로 사용하고 있다. <그림 2-4-(a)>의 HVPE 장비 개략도를 보면 Ga-metal이 놓여진 quartz tube 안에 HCl을 흐르게 하면 Ga metal과 HCl gas가 반응하여 GaCl이 생성된다. 생성된 GaCl이 tube의 끝부분에서 나오면 위쪽에서 흐르던 NH₃와 반응하여 기판 위에서 GaN가 합성된다. HVPE의 경우 reactor 조건에 따라 차이는 있지만 900 ~ 1150 °C사이에서 최적성장온도 조건을 찾을 수 있는데 이보다 적은 온도일 경우 열에너지의 부족으로 평탄한 표면을 얻을 수 없고 이보다 높은 고온일 경우에는 GaN 표면에서의 재분해 때문에 표면의 평활성이 나빠지기 때문이다 [38].



(a)



(b)



(c)

<그림 2-4> 여러가지 결정성장법

- (a) HVPE (hydride vapor phase epitaxy)
- (b) MOCVD (metalorganic chemical vapor deposition)
- (c) MBE (molecular beam epitaxy)

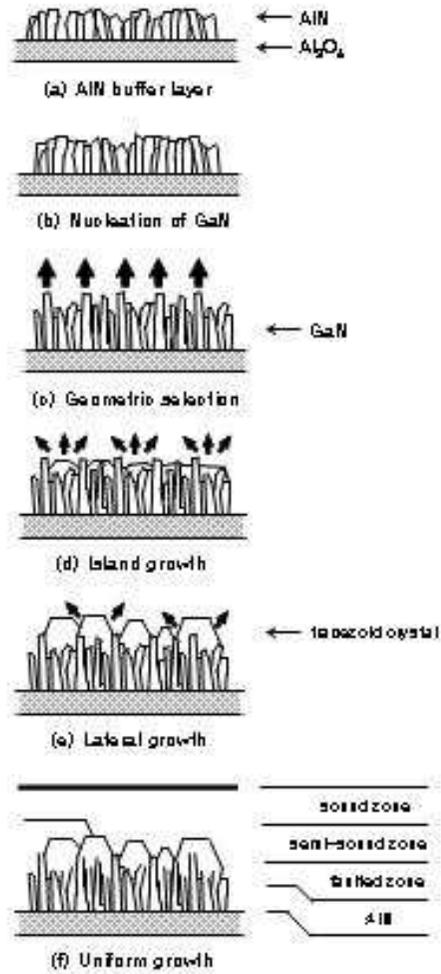
MOCVD법은 MBE법과 함께 고순도 고품질의 박막을 성장할 수 있는 방법으로 III족 원료로서 알킬기를 구성요소로 하는 유기금속화합물인 TMG (trimethylgallium), TMA (trimethylaluminum)를 공급하고 V족 원소는 주로 NH_3 를 이용한다. RF가열, 저항가열, 적외선 램프가열 등의 방법으로 가열한 기판 위에서 유기금속을 열분해하고 NH_3 와 반응하도록 하여 GaN를 성장하는 것이 기본 원리이다. <그림 2-4-(b)>처럼 대부분 기판 부분에서만 가열하므로 HVPE처럼 여러 개의 온도 영역을 마련할 필요가 없고 장치적으로도 간단함과 동시에 원료의 공급량 제어를 가스유량만으로 하므로 그 제어가 용이해서 2 원계 화합물뿐만 아니라 3 원계, 4 원계 화합물 반도체 성장에 주로 사용된다. 가스의 빠른 정지에 의해 비교적 가파른 계면도 얻을 수 있고 두께 조성의 제어가 쉬우며 균일성도 우수하기 때문에 생산성이 높은 실용 기술이라 할 수 있다. HVPE나 MOCVD로 GaN를 성장할 때 다른 III-V족 화합물반도체 성장과 비교하면 결정성장 시 NH_3 의 분해 효율이 나쁘기 때문에 성장온도가 약 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 이상으로 아주 높다. 이와는 달리 MBE법은 <그림 2-4-(c)>와 같이 chamber 내 온도가 낮고 10^{-9} torr 이하의 초고진공 반응관에서 증발된 결정재료가 분자나 원자형태로 빔을 형성하면서 기판 위에 도달한 후 기판표면과 반응하여 결정성장이 되는 것으로서 종래의 물리증착방식 (PVD; physical vapor deposition)을 발전시킨 것이다. MBE법에 의한 성장에서는 III족 원료의 Ga, Al, In 등은 고체시료를 가열한 크느센 셀

(Knudsen cells)로부터의 분자빔을 이용하고 V족의 N원료로는 N_2 가스 또는 NH_3 가스를 이용한다. NH_3 를 사용하는 경우 기판온도를 높게 할 필요가 있다. N_2 가스를 사용하는 경우에는 N_2 분자의 결합에너지가 약 9.8 eV이기 때문에 일반적인 성장온도에서는 Ga과의 반응이 일어나지 않고 GaN의 성장을 진행시키는 것이 불가능하다. 이 때문에 RF고주파 플라즈마 또는 ECR microwave 플라즈마를 사용해서 N_2 가스를 여기한 상태로 공급한다. 이온화 된 N_2 분자 또는 N원자는 성장층에 물리적 충격을 가하여 결정성장에 좋지않은 영향을 주므로 자장 또는 전장을 인가하여 이온을 제거하거나 감속시켜 기판상에 N원자만 공급되도록 하여 고품질의 결정을 얻도록 한다. 플라즈마 여기상태의 N_2 를 이용하기 때문에 MOCVD 법과 비교해서 약 300 °C 성장온도를 낮추는 것이 가능하다. 이 때문에 열적으로 불안정한 기판재료 위의 성장, 준안정상태에 있는 입방정계 GaN의 성장, 열팽창계수가 크게 차이 나는 재료간의 헤테로 성장에 적합하다. 또한 RHEED, 레이저의 반사, 발광분광분석 등을 이용해서 성장과정을 직접 관찰하는 것이 가능하고 원자레벨의 두께 제어, 급격한 헤테로 계면의 형성에도 유망하다고 생각 되어지고 있다. 그러나 MOCVD 성장층과 비교해서 일반적인 품질과 표면의 평균성은 떨어지는 경우가 많다.

2.2.2 Buffer layer (완충막)

결정성장에 있어서 필수 불가결한 것은 GaN 결정과 작은 격자부정합 (lattice mismatch)과 열팽창계수 (thermal expansion coefficient)를

가지는 재료를 찾는 것이다. 그러나, 앞에서 기술한 바와 같이 현재까지는 bulk GaN으로부터 얻어지는 GaN기판이 없기 때문에 유사한 구조적 특성을 가진 재료를 선택해야 한다. (0001)면의 사파이어와 GaN는 16.09%, Si과는 17.7% GaAs과는 20.9%, 3C-SiC와는 3.5%, ZnO와는 1.9%의 lattice mismatch를 나타낸다. SiC와의 부정합이 가장 작기는 하지만 고온성장과 가격적인 측면을 고려할 때 사파이어가 가장 적합한 GaN의 기판 재료이다. 그러나 사파이어의 경우 GaN와는 16.09%의 상당히 큰 격자부정합 (lattice mismatch)을 가지므로 이로 인해 생기는 결함밀도 (defect density)를 줄이는 것이 요구된다. 이러한 필요성에 의해 고안된 것이 buffer layer이다. Akasaki에 의해 처음 도입된 buffer layer는 결함 밀도를 줄이고 결정성, 표면 평균성, 전기적 광학적 특성을 높이는 장점을 가지는데 만약 buffer layer가 없다면 핵 생성이 불균일할 뿐만 아니라, 3차원적인 결정성장이 이루어져 결정성이 좋지 않은 거친 표면의 에피층을 얻게 된다 [39]. 따라서, 사용되는 buffer layer는 기판과 동일한 결정성을 갖는 많은 핵생성 장소를 제공하여 GaN박막의 성장을 용이하게 하고, 박막과 기판 사이의 계면자유에너지를 낮추어서 2차원적인 측면성장을 촉진되도록 한다 [40]. 구체적인 실험방법은 다음과 같다. 격자의 부정합이 큰 사파이어 기판상에 GaN의 3차원 성장을 막기 위해 먼저 400 ~ 500 °C 정도의 저온에서 AlN나 GaN를 10 ~ 20 nm 정도 두께로 성장시킨다. 이때 성장된 buffer layer는 비정질이나 다결정에



<그림 2-5> GaN의 성장모식도

가까우나 고온에서 GaN 성장 시 결정화되거나 단결정화 된다 [41]. 고온의 성장온도에서 GaN를 성장시키면 핵들이 성장되고 그 핵들이 병합되어 결함이 적은 양질의 단결정을 얻게 된다. 예로 사파이어 위에 buffer layer로 AlN를 성장 시킨 후 그 위에 GaN를 성장시키는 과정을 <그림 2-5>에서 나타내었다. (a)에서 사파이어 위에 AlN가 핵생성되어 원주모양 (columnar)으로 성장된다. 성장된 그 위에 (b), (c)와 같이 GaN가 성장된 후 (d)처럼 섬 (island) 모양 성장을 한다. 그리고 마침내 (e)에 나타낸 것과 같이 lateral 성장이 시작되어 사다리꼴 결정이 나타난다. 사다리꼴 결정의 성장은 측면 성장이 빠른 속도로 진행되는데 이는 c-면의 성장속도가 상대적으로 작기 때문이라고 Akasaki는 설명하였다. 이러한 사다리꼴 결정의 성장특성에 의해 사다리꼴 결정간에 병합이 이루어져 (f)처럼 평탄한 GaN를 얻는다.

2.2.3 ELO (epitaxial lateral overgrowth)

저온에서 성장한 buffer layer의 삽입을 통해 crack의 발생을 제어하면서 결함이 적은 양질의 결정을 얻을 수 있다고는 하나 GaN 결정 중에는 통상 $10^8 \sim 10^{10}/\text{cm}^2$ 의 결정결함이 존재한다. 이 문제를 해결하기 위해 이용된 기술이 ELO (epitaxial lateral overgrowth)라 불리는 방법이다. 이 방법에서는 기판 위에 성장한 GaN 위에 SiO_2 같은 선택성장용 mask를 형성하고 MOCVD법 혹은 HVPE법을 이용한 성장을 통해 실시한다. 결정성장이 진행되는 동안 window 부분은 고밀도의 결정결함이 그

대로 진행되지만 mask 부분은 측면성장에 의해 결정성장이 이루어지므로 결정결함을 크게 줄일 수 있다. X선 회절 등의 평가결과로부터 SiO₂ mask위에 성장한 GaN에서는 계면으로부터 응력이 더해지고 결과적으로 c축이 조금 기울어져 있는 것이 명확하게 되고 window 부분부터 측면으로 성장되어 생기는 GaN의 합체부에는 조금 기울어진 각으로 생기는 dislocation이 많이 형성된다고 보고되고 있다. SiO₂ mask를 대신해서 W mask를 사용하면 stress의 완화가 현저하게 이루어져 고품질의 선택 성장층이 얻어질 수 있다는 연구결과도 있다. 한편 사파이어, SiC 등을 기판으로 해서 AlN 저온 버퍼층을 성장하고 이어서 GaN층을 성장한 후, stripe 형태로 기판까지 에칭을 하고 나서 다시 성장 시키는 방법이 있다. 이때 GaN 측면과 사파이어와 SiC 위에서는 핵성장 에너지가 크게 다르므로 그 선택성을 이용해서 freestanding에 가까운 GaN를 seed부분부터 횡방향으로만 성장시키는 것이 가능하다. 이 기술은 PENDEO 기술이라 불리고 stress가 줄어들기 때문에 결정축의 기울임도 없고 불순물의 혼입도 작아 고품질의 결정을 얻을 수 있다.

2.3 결정특성측정

위와 같이 만들어진 GaN계 반도체와 그 화합물에서는 Si, GaAs 등의 결정과 비교해서 아직 매우 많은 결정결함이 존재하고 두께와 화합물 조성의 불균일성이 존재한다. 이 결정구조를 평가하고 결정성장과정과의 관계, 가공 process, 소자 수명등과의 관계를 명확히 하는 것은 GaN계 반도체의 진전에 매우 중요한 것이 된다. 또한 전기적 특성, 광학적 특성을 평가하고 결정구조와의 관계를 명확히 하는 것은 전자수송현상, 발광 기구 등을 물리적으로 명확히 하는 것에 더하여 전자소자·광소자의 특성을 개선해 가는 것으로 매우 중요한 일이다. 결정의 구조평가방법으로는 SEM (scanning electron microscopy), TEM (tunneling electron microscopy), STM (scanning tunneling microscopy), XRD (X-ray diffraction), AFM (atomic force microscopy) 등이 주로 사용되고 있다. MBE 성장과정의 관측에서는 RHEED등이 사용되고 strain, phonon등의 평가에는 라만 분광법이 사용되고 있다. Columnar, 모자이크상의 결정 구조와 표면의凹凸 등은 주로 SEM을 이용해서 평가되고 미세한 표면구조분석은 AFM을 주로 이용하며 원자레벨의 결정구조평가는 TEM이 사용되고 있다. C축의 기울기 회전에 상응하는 기울기, 트위스트 등을 포함하는 결정성의 평가는 XRD에 의해 평가되고 있다. 입방정과 육방정의 마이크로 구조의 평가, screw dislocation, edge dislocation, mixed dislocation, 등의 각종 결함에 대해서도 TEM을 사용해 구별할 수 있다.

미소영역의 결정완전성과 strain, 발광특성 등의 평가에는 라만분광법, cathodoluminescence, photoluminescence법 등의 방법이 주로 이용되고 있다. 광학적 평가에서는 photoluminescence법, 광반사, 광흡수, 각종 변조 분광법 등의 평가 방법이 많이 이용되고 있다.

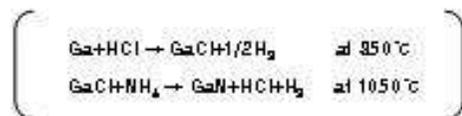
한편, GaN가 GaAs, InP 등의 화합물 반도체 재료에 비교해서 압도적인 결정 결함이 많음에도 불구하고 높은 발광효율이 얻어질 수 있다는 사실에 많은 연구자와 기술자들이 관심을 가지고 있는데 특히 In을 첨가한 InGaN 양자 우물층에서 발광효율이 높게 되는 것으로부터 In의 조성 흔들림과 여기에 관계한 준위의 형성 등의 모델이 제안되는 것과 함께 자유여기자, 속박여기자, 여기자분자 등에 관여한 발광기구가 논의되고 있다. 또한 ELO 법에 의한 선택 성장층의 cathodoluminescence를 이용한 평가로부터 결함밀도와 불순물 농도가 다르게 되는 window 영역, mask 상의 저전위 영역, facet 성장영역 및 facet 병합 후의 평균부 영역에서 각각 발광 spectrum이 전부 다르게 되는 것이 보고되고 있다. 그리고 발광 기구의 해명을 위해서 femto초의 초고속 레이저를 이용한 분광, 온도, 자장, 여기광 강도 등을 각각 변화시킨 경우의 발광기구 변화에 대한 연구들이 진행되고 있다. 전기적 평가법으로는 undoped 또는 불순물을 doping한 성장층의 Hall effect 측정, 헤테로 계면의 이차원 전자가스의 수송특성, 전류-전압 특성, DLTS(deep level transient spectroscopy) 법에 의한 deep level의 평가 등이 행해지고 있다.

3. 본 론

3.1 GaN 결정성장

3.1.1 HVPE (Hydride Vapor Phase Epitaxy)

본 실험에서는 <그림 3-1>과 같은 수평형 (horizontal reactor) HVPE 장치를 이용하여 GaN 결정을 성장하였다. HVPE 방법은 GaCl_3 와 NH_3 를 고온에서 열분해 하여 반응시켜 GaN를 합성하므로 성장률이 높고 결정성이 좋은 GaN를 얻을 수 있다 [42-45]. 현재 본 실험실에서 보유하고 있는 HVPE 장비는 크게 가스공급부분, 반응관 부분, 제어부분의 세 부분으로 크게 나누어 지며 장비의 외관모습은 <그림3-2>와 같다. 먼저 가스공급부분을 보면 가스 캐비닛에는 위험성 가스인 HCl과 NH_3 의 봄베를 안전하게 보관하고 각각의 가스배관을 통해 가스가 유입된다. 유입되는 가스의 유량은 제어부의 MFC (mass flow controller)로 조절되고 그에 대한 모습을 <그림 3-2-(c)>에 나타내었다. 본 실험실의 HVPE장비는 <그림 3-3>처럼 MOCVD와 기능을 같이 하기 위해 가스배관이 별도로 만들어져 있는데 TMG, TMA를 설치하고 MOCVD기능을 사용할 때는 HVPE 장비로 사용할 때의 밸브를 잠그고 MOCVD source와 연결된 가스배관을 사용하도록 고안하였다. 성장을 위한 원료로는 고순도의 HCl gas (5N)와 NH_3 gas (5N), Ga metal을 사용하고 분위기 가스와 수송가스 (carrier gas)로는 N_2 가 사용된다. 반응관 부분은 HVPE

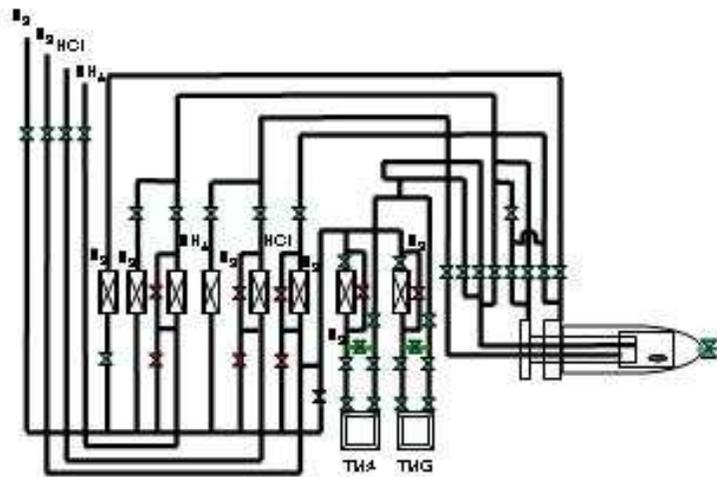


<그림 3-1> 수평형 HVPE장비의 사진



<그림 3-2> HVPE장비의 Controller

- (a) Working diagram
- (b) Power controller
- (c) MFC (mass flow controller)
- (d) 온도조절기



<그림 3-3> HVPE장비의 가스배관도

개략도에서 보았듯이 반응관 내부의 HCl이 흐르는 석영관에 Ga를 미리 Ga boat에 담아 설치해 놓는다. HCl이 흐르는 석영관 위로는 NH₃가스가 흐르는 석영관이 있고 두 개의 석영관이 만나는 지점에서 조금 떨어진 곳에 기판을 설치하는 tray를 놓는다. 그리고 결정성장 시 효율적인 온도 조절을 위해 furnace를 여섯 구간으로 나누고 <그림 3-2-(d)>와 같이 각각에 해당하는 온도조절기로 Ga metal zone과 growth zone의 온도조절을 할 수 있도록 하였다. 앞 단의 1번부터 3번까지의 온도조절기는 Ga metal zone의 온도를 860 °C가 되도록 조절하고 뒷 단의 4번부터 6번까지의 온도조절기는 growth zone의 온도를 1050 °C가 되도록 조절한다. 반응이 끝나고 난 뒤의 gas와 반응물들은 배기구 쪽으로 빠져나가 scrubber를 거친 후 배기되도록 하였다. Scrubber는 3단계를 거치는데 1단계는 공기만으로 채워진 것으로 반응물들을 가라앉히도록 한다. 2단계는 증류수가 담겨 있어 NH₃ gas가 증류수와 반응하도록 한다. 마지막으로 3단계에서 중탄산나트륨이 녹아있는 증류수에서 HCl이 반응하도록 하고 난 후에 배출되도록 하였다.

3.1.2 결정성장

결정성장실험 전에 반응관 내부와 미리 설치된 Ga metal의 불순물을 제거하기 위하여 baking 과정을 거친다. Baking 온도는 성장온도와 동일한 1050 °C에서 1시간 동안 실시하였다. HCl이 주입되는 quartz관 내에 Ga metal이 담긴 boat와 기판을 장착하게 될 tray를 반응관 내에 함

께 넣는다. 1시간 동안의 baking 과정 중 30분 동안은 HCl 1 sccm을 주입하였다. 이것은 Ga metal의 표면과 반응관 내의 불순물 제거하기 위함이다. 나머지 30분 동안은 N₂만 주입하며 baking한다. Baking 과정에서 사용되는 가스의 유량을 표 3-1에 정리하였다. 이때의 Main N₂와 Back N₂는 분위기 가스를 말한다. Baking이 끝나면 전기로의 전원을 차단하고 온도가 내려갈 때까지 기다린다. 반응관 내부의 온도가 상온으로 떨어지면 tray를 꺼내어 기판을 장착하도록 한다.

가스 종류	Main N ₂	Back N ₂	NH ₃ 관의 N ₂	HCl 관의 N ₂	HCl
유량 (sccm)	150	250	100	100	1

<표 3-1> Baking에 이용되는 가스유량

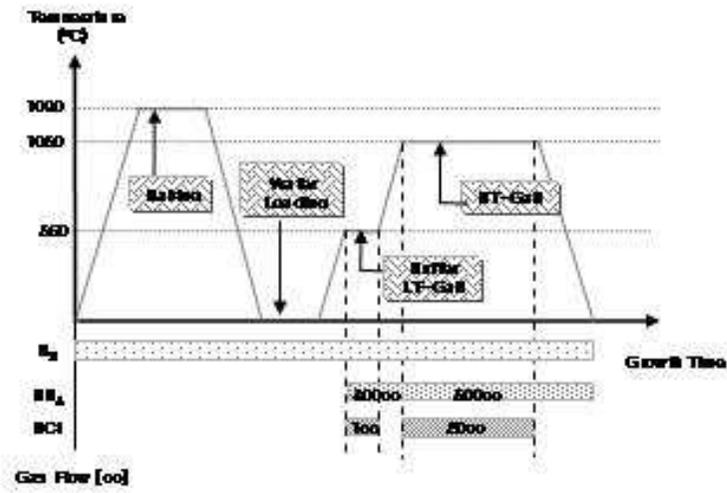
HVPE에 의한 GaN 성장에는 (0001) 사파이어 기판 위에 GaN층이 2 μm 성장된 시료를 사용하였다. 먼저 성장 전 사파이어 기판은 유기세척을 위해 초음파 세척기에서 아세톤에 5분, 메탄올에 5분 동안 담그어 세척하고 DI water로 5분간 cleaning한 후 N₂로 blowing하여 wafer를 건조시킨다. 그리고 자연 산화막 제거를 위하여 HF용액에 1분간 etching한 후 DI water로 cleaning한 후 다시 N₂로 blowing하여 wafer를 건조시킨다. HVPE 장비로 먼저 반응관 내부에 N₂ gas를 흘려서 N₂ 분위기 하의 대기압 상태로 만든다. Ga metal zone과 growth zone이 860 °C와

1050 °C가 되도록 온도를 setting한 뒤 tray를 꺼내어 사파이어 기판을 장착한 다음 다시 반응관 안쪽으로 밀어 넣는다. 시료 장착 입구를 닫고 전기로의 전원을 공급한다. 고온결정성장에 사용한 가스의 종류와 유량은 표 3-2에, 일련의 성장 과정은 <그림 3-4>에 나타내었다. 온도가 상승하는 중에 500 °C가 되면 NH₃를 300 sccm 흘리기 시작한다. NH₃의 N은 기판인 사파이어 (Al₂O₃)의 O와 치환되어 격자상수를 줄여 GaN가 성장되는데 도움이 된다. 성장 온도인 1050 °C가 되면 NH₃를 500 sccm으로 증가시킨 후 반응관 내에 NH₃ 가스분포가 고르게 되도록 5분 정도 기다린 다음 HCl을 흘려 성장이 이루어지도록 한다. HCl이 Ga위로 흐르면 GaCl₃를 생성하고, 생성된 GaCl₃는 NH₃와 반응하여 기판과 같은 방향인 (0001) GaN가 성장된다. GaN가 생성되는 반응에 관계되지 않은 NH₃와 HCl은 서로 반응하여 NH₄Cl이 되어 배기구로 빠져나간다. 60분 동안의 결정성장이 끝나면 전기로의 전원을 차단하고 냉각시킨다. 냉각 시 주의할 점은 GaN의 crack 방지를 위해 서서히 냉각시키고 냉각과정 중에서 700 °C까지 NH₃를 흘려주어 GaN가 재분해 되는 것을 막도록 하는 것이다. 결정성장에서 GaCl은 약 90%가 GaN을 만드는 결합에 쓰이지만 NH₃는 질소의 증기압이 높아 약 10 %만 결합에 참여하므로 NH₃는 GaCl보다 최소한 10배 이상의 많은 양이 주입되어야 한다 [46]. 본 연구에서는 NH₃에 대한 HCl의 상대적인 유량 변화가 GaN 결정성장에 미치는 영향을 알아보기 위하여 표 3-2와 같이 NH₃를 500 sccm으로 고

정하였고 HCl 유량은 각각 2, 5, 10, 15, 20 sccm으로 변화를 주어서 GaN를 성장하였다.

	성장온도 (°C)	HCl (sccm)	NH ₃ (sccm)	성장시간 (min)
1	1050	2	500	60
2		5		
3		10		
4		15		
5		20		

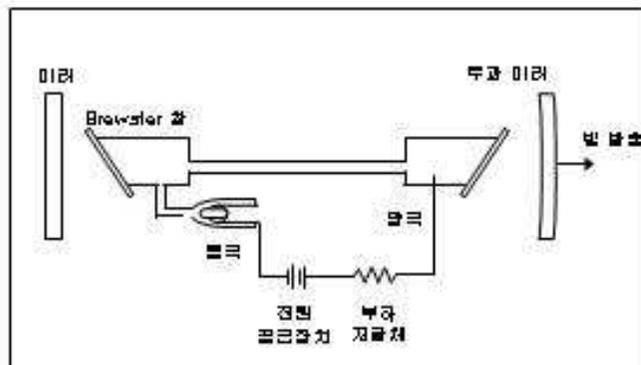
<표 3-2> GaN 결정성장을 위한 가스 유량



<그림 3-4> 온도 프로파일

3.2 GaN의 광학적 특성 (Photoluminescence, PL)

성장된 GaN의 광학적 특성을 알아보기 위하여 상온과 77K에서 PL 측정을 하였다. PL은 GaN의 bandgap 에너지보다 큰 에너지를 가지는 빛을 시료에 집광 시키면 반도체 내의 valance band에 존재하던 전자들이 conduction band로 여기 되었다가 여러 준위로 떨어지면서 광자를 생성하는데 이때 생성된 광자를 모아 파장에 따른 세기를 구별하여 측정하는 것을 기본 원리로 한다. 여기 광원인 레이저는 기체 레이저인 He-Cd 레이저를 이용하였다. 실험에 사용한 He-Cd 레이저의 시스템 개략도를 <그림 3-5>에 보였다. 기체 레이저는 레이저 매질이 기체의 활성원자(분자) 또는 이것을 포함하는 혼합기체를 사용한 것으로 He-Cd 레이저는 헬륨 원자와 카드뮴 원자가 혼합되어 유리튜브에 채워져 있다. 초기 상태의 여기는 전기방전에 의해서 이루어 지는데 우선적으로 전자충돌에 의해 헬륨 원자를 여기 시킨다. 여기된 헬륨 원자는 가볍고 활발하게 움직여 입자간 충돌확률이 높아서 기저상태의 카드뮴 원자와 비탄성 충돌을 하여 충돌에너지를 전달한다. 이렇게 해서 생성되는 카드뮴의 에너지 준위는 여기 상태에서 가장 낮은 에너지 상태보다 높게 되므로 반전분포가 이 준위들 사이에 발생되어 442nm와 325nm에서 레이저가 발진 된다. 회절발 (grating)은 크게 투과 회절발 (transmission grating)과 반사 회절발 (reflecting grating)의 두 가지로 나뉘는데 투과 회절발은 유리판이나 다른 투명한 물질 위에 수많은 홈선을 조밀하고 평행하게 그은 것으로

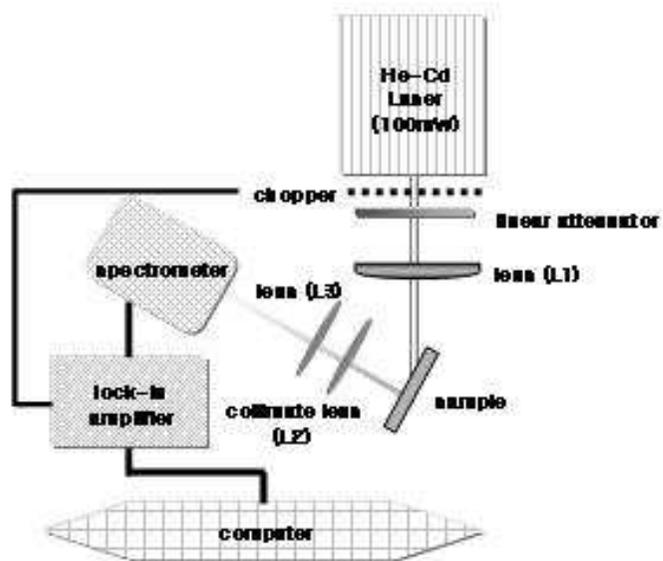


<그림 3-5> He-Cd laser의 개략도

자외선이나 가시광 영역 사용 시는 매 인치 당 같은 간격으로 15000개의 선을 긋기 때문에 정교한 공작이 필요하므로 아주 고가이다. 게다가 인치 당 홈의 수가 증가할수록 분산능 또한 증가한다. 슬릿에서 나온 복사선이 투과 회절발에 닿으면 각각의 홈이 새로운 광원이 되어 수많은 빛살 사이에서 간섭이 일어나 각 성분 파장으로 분산된다. 분산된 복사선은 초점을 맞추어 한면에 나타나게 하면 입구 슬릿의 상이 연속하여 스펙트럼이 되어 나타난다. 반사 회절발은 매끈한 금속표면에 홈을 깎아서 만든 것으로 복사선이 홈을 긋지 않은 부분에서 반사하며 반사한 빛살 사이에 간섭이 일어나 복사선은 분산된다. 단색화 된 빛은 검출기를 통해 전기 신호인 전류로 바뀌어 적절한 신호나 그래프로 보내게 된다. 검출기로는 광전 증배관 (PM tube; photomultiplier tube)를 사용하는데 일반적인 광전관 (phototube)보다 좀더 정밀하고 감도가 높은 것으로 감광성인 마이너스 전위의 표면에 가시광선이나 자외선을 쬐이면 전자를 방출하고 이때 방출된 전자가 다이노드 (dynodes)라고 하는 두번째 표면에 부딪힌다. 이 다이노드는 감광 표면에 대하여 양 전위를 띠고 있다. 따라서 방출된 전자는 가속되고, 원래 운동에너지 보다 큰 에너지로 다이노드에 부딪힌다. 이 높은 에너지의 전자는 다이노드에서 더 많은 수의 전자들이 세번째 다이노드로 향한다. 이러한 과정이 몇 번 반복되면 두 개의 광자 당 10^6 개 이상의 전자가 발생한다. 따라서 아주 낮은 세기의 빛도 측정할 수 있는 전기적 신호로 바뀌게 된다. 또한 민감도를 증가시키는 방법으로

토막내기 (chopper)와 lock-in 증폭기가 결합된 상-민감 검출기 (phase-sensitive detector)를 사용한다. 토막내기의 회전은 시료에 닿는 빛의 강도에서 정방향 변조를 만들어 KHz영역의 진동수를 변조한다. Lock-in 증폭기는 chopper에 연결된 검출기로부터 조정된 신호가 들어오고, 또 다른 신호는 시료 조정장치로부터 반응신호가 유입된다. Lock-in 증폭기의 역할은 같은 진동수에서 조절 신호로서 진동하고 원하는 반응신호의 구성만이 선택적으로 증폭시킨다. 이러한 결과로 인하여 노이즈에 대한 효과적 식별을 할 수 있으며 노이즈에 대한 신호 비율이 크게 개선된다. 성장된 반도체의 광학적 특성을 알아보기 위하여 위의 system과 같은 PL 장치를 이용하였다. 실제 사용된 PL System의 개략도를 <그림 3-6>에 나타내었다. 분광장치로는 회절격자 (grating)를 사용하고 광원으로는 저온에서의 GaN의 bandgap에너지가 약 3.5 eV를 가지므로 이보다 큰 에너지를 가져야 하기 때문에 325nm의 출력이 100mW급을 가지는 KIMMON ELECTRONIC CO. LTD. 의 IK Series He-Cd laser를 사용하였고 레이저에서 출력되는 세기를 조절하기 위하여 레이저 앞에 코팅이 되어있는 attenuator를 설치하고 세기가 조절된 레이저 빛은 일정한 주파수로 회전하는 chopper를 지나 렌즈 (L1)를 통해 집광 되어 시료에 투사된다. 시료는 구리판으로 된 sample holder에 부착하는데 이때는 진공 그리스 (vacuum grease)를 시료의 가장자리에 묻혀서 접촉시킨다. 레이저 빛으로 인해 발생하는 시료의 신호는 한곳으로만 나오는 것이

아니라 사방으로 퍼지므로 이를 collimate 렌즈 (L2)로 집광하고 다시 L3에서 재집광하여 분광기에 입사 시킨다. 배경잡음을 제거하고 깨끗한 신호를 얻기 위해서 미국 SRS (Stanford Research Systems)의 SR830 DSP Lock-in amplifier를 사용하였다. Lock-in amplifier의 reference 신호로는 chopper의 주파수를 사용하는데 측정 시 주로 사용한 주파수는 85Hz였다. 회절격자로 단색화 된 빛의 세기는 PM tube detector로 그 세기를 측정하고 PM tube에서 나오는 신호는 Lock-in amplifier로 증폭 되어 Autoscan system에서 디지털 신호로 변경되어 PC에서 분석하였다. 77K에서 PL측정을 실시하는 경우에는 듀와병에 액체질소를 담고 그곳에 시료가 직접 잠기도록 하였다.

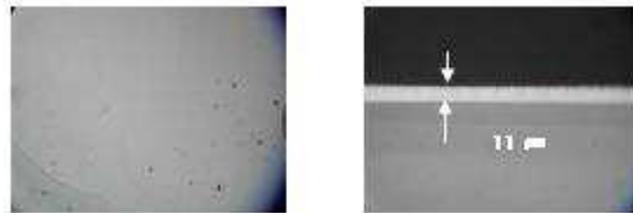


<그림 3-6> PL System 개략도

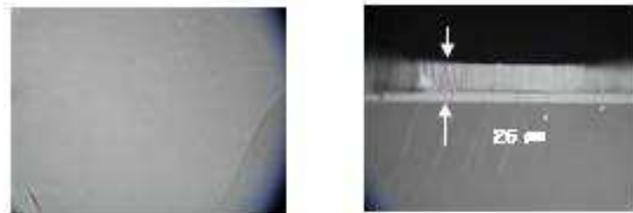
4. 실험결과 및 고찰

크기가 대략 1cm x 1cm이고 GaN가 2 μm 정도 성장된 (0001) 사파이어 기판 위에 HVPE 장치를 이용하여 GaN를 성장하였다. 성장된 시료는 가장자리가 중앙부분보다 더 두껍게 성장되는 edge crown 현상을 보이고 있는데 이것은 wafer edge에서 일어나는 현상으로 그 부분에서만 국소적으로 source gas의 대류현상이 일어나 가스가 edge 부분에서 머무르게 되어 상대적으로 성장이 더 많이 일어나는 것이다 [47]. <그림 4-1>은 광학 현미경으로 표면과 단면을 관찰한 모습이다. HCl이 2 sccm으로 성장된 GaN는 표면가장자리에 존재하는 약간의 pit을 제외하고는 전체적으로 깨끗한 모습이다. 표면의 평탄성이 두드러지는 시료는 5 sccm과 10 sccm으로 pit 또한 거의 보이지 않는다. HCl이 15 sccm과 20 sccm으로 성장된 GaN는 전체적인 표면 결정질은 깨끗하지만 사진에서 볼 수 있는 것과 같이 성장된 GaN 결정의 2차원적인 성장이 원활히 일어나지 않아 표면이 평탄하지 않으며 GaN가 병합되는 모습이 그대로 보인다. 광학 현미경으로 관찰한 시료의 단면사진을 통해 결정의 두께를 <그림 4-2>에 정리하였다. 성장된 GaN 결정의 두께는 선형적이지 않으나 HCl양에 비례하고 있음을 알 수 있다. 단, HCl의 유량이 15 sccm일 때는 두께측정부위의 오차로 인해 그 두께가 큰 폭으로 증가하지 않고 HCl의 유량이 10 sccm일 때와 유사하다. <그림 4-3>는 77 K에서의 전

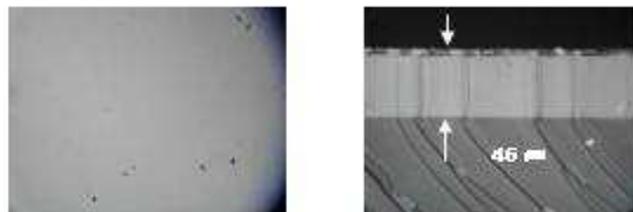
형적인 PL 스펙트럼이다. 측정된 시료는 HCl의 유량이 10 sccm일 때의 것으로 PL 측정 시 광원인 laser의 power는 11 mW였다. 시료의 대부분은 그림에서처럼 대표적으로 3가지 (P1, P2, P3) peak가 나타나는데 P1의 peak energy는 3.48 eV (356 nm)이고, P2는 3.4 eV (365 nm), P3는 3.3 eV (375.5 nm)이고 peak 각각의 FWHM은 P1이 5.35 meV (1.57 nm)이고 P2가 8.18 meV (1.95 nm)이며 P3은 2.04 meV (2.5 nm)이다. P1은 bound exciton [48], P2는 impurity와 관계된 peak로 oxide가 관련이 있는 것으로 추정된다 [49]. Oxide가 첨가된 가장 큰 이유는 원래 기판으로 사용한 GaN/Al₂O₃의 PL 스펙트럼에도 P2와 같은 피크가 존재하는데 이것으로 보아 이미 실험 전 기판 자체에 존재하던 oxide 성분이 HVPE 장비를 이용한 1050 °C 고온의 분위기에서 성장이 진행중인 GaN에 첨가되어 영향을 미친 것으로 판단된다. 그리고 P3 peak의 원인을 알아보기 위해서 15 sccm에서 성장한 시료를 선택하여 77 K에서 PL스펙트럼을 측정하였는데 측정 시에는 광원인 laser의 power를 변화시키면서 PL 스펙트럼을 측정하였다. 그에 대한 PL 스펙트럼 측정결과를 <그림 4-4-(a)>에 보였다. Input power intensity가 커질수록 blue shift 하는 현상을 보이고 있다. 이것은 <그림 4-4-(b)>처럼 P3의 파장이 input power intensity에 따라 어떻게 변하는가를 나타낸 그래프를 통해 자세히 알 수 있다. 그래프에서 P3은 낮은 파장으로 이동하고 있는데 이러한 결과로부터 P3은 DAP peak로 판단된다 [50].



(a)



(b)



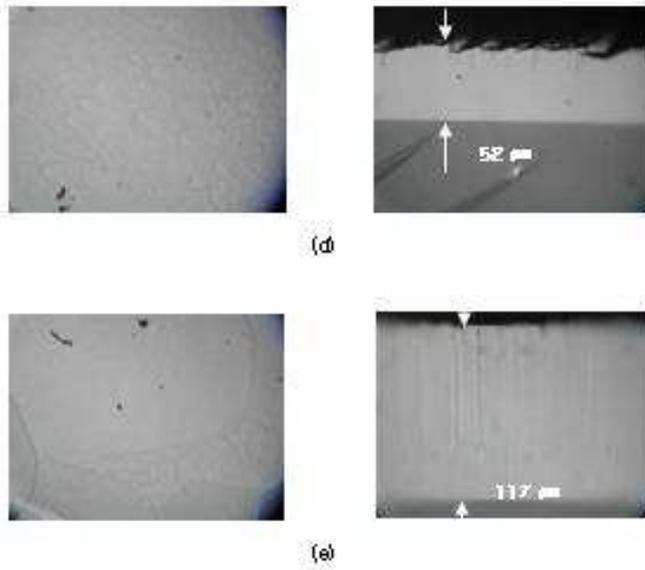
(c)

<그림 4-1> 광학현미경 관찰결과 (표면, 단면)

(a) HCl 2cc

(b) HCl 5cc

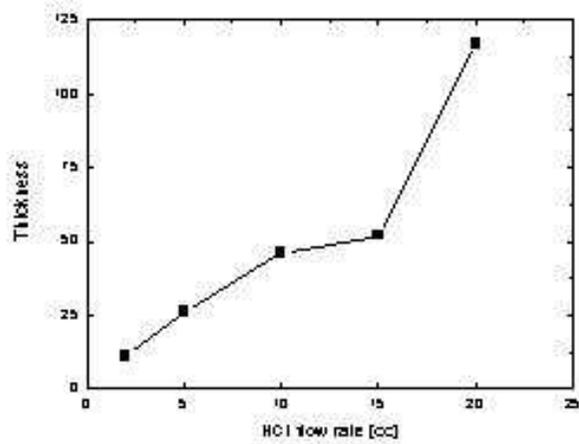
(c) HCl 10cc



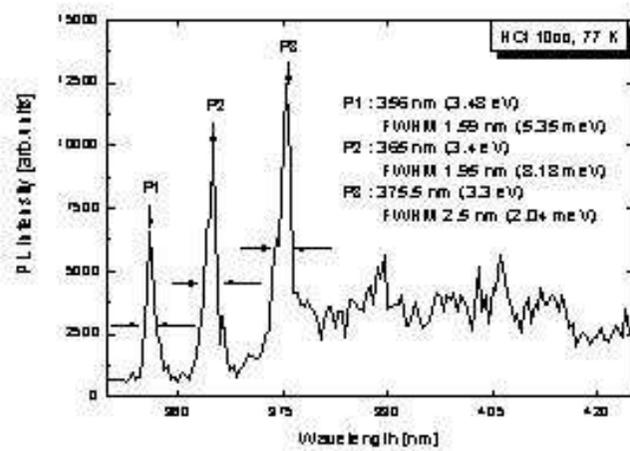
<그림 4-1> 광학현미경 관찰결과 (표면, 단면)

(d) HCl 15cc

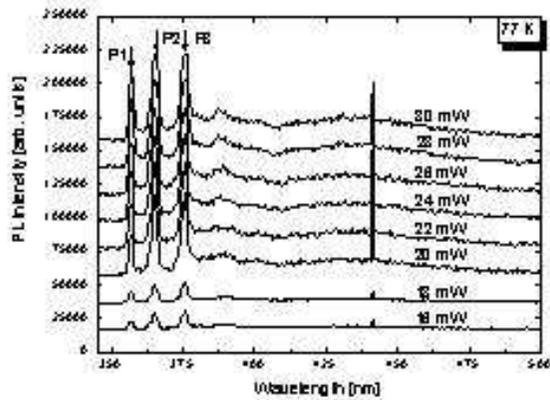
(e) HCl 20cc



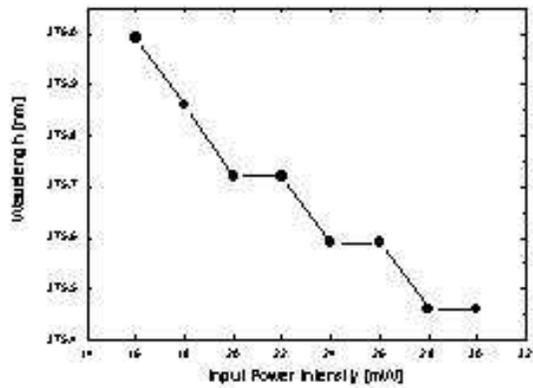
<그림 4-2> HCl 양에 따른 두께의 변화



<그림 4-3> 77 K에서의 전형적인 PL 스펙트럼



(a)

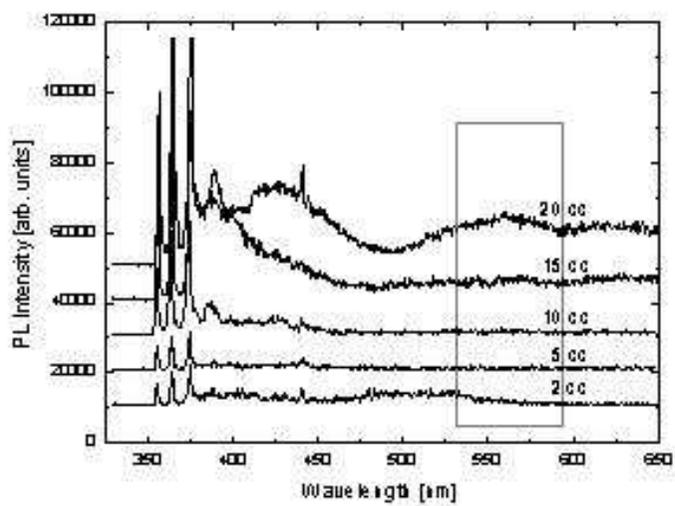


(b)

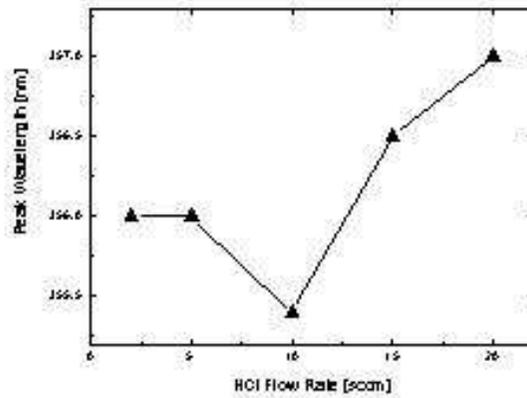
<그림 4-4> 77K에서 HCl 15secam 일 때의
input power intensity에 따른 PL spectra
(a) input power intensity에 따른 PL spectra
(b) P3의 peak wavelength 변화

<그림 4-5>는 HCl 유량 변화에 따른 실험 결과를 77 K에서 PL측정한 것이다. 시료의 두께와는 상관없이 모든 시료에서 yellow band emission을 관찰할 수 있는데 두께가 두꺼울수록 yellow band emission이 커짐을 알 수 있다. 이것은 NH₃의 양과 관계가 있다. yellow band emission의 정확한 이유는 아직 정확히 설명된 바가 없지만 NH₃의 양을 증가시켜 질소가 풍부한 조건에서 성장된 시료는 yellow band emission의 세기가 작아진다고 하는 연구결과가 있다 [38]. 본 실험조건에서는 NH₃의 유량을 증가시키지는 않았지만 상대적으로 HCl의 유량을 점점 줄여 같은 효과를 볼 수 있도록 하였는데 HCl의 유량이 20 sccm일 때 yellow band emission의 PL intensity가 가장 크게 나타났다. 이로부터 yellow band emission이 N vacancy와 어느 정도 관련이 있다고 판단된다. Yellow band emission 특성을 제외하고 성장된 시료의 결정성을 알아보기 위해 시료 각각의 main peak wavelength (P1)와 FWHM (full width of half maximum)를 조사하여 <그림 4-6-(a)>와 <그림 4-6-(b)>에 나타내었다. (a)와 (b)를 동시에 고려해볼 때 HCl의 유량이 점점 커지면 두께가 두꺼워져 결정성이 좋아질 것이라고 추측되나 실제 실험값은 HCl의 유량이 크게 혹은 작게 한다고 해서 main peak wavelength가 짧거나 FWHM이 작거나 하지 않다. 그래프를 보면 HCl 유량이 10 sccm일 때 main peak wavelength가 가장 짧고, FWHM도 작다. 이것은 HCl의 유량이 작을 경우 성장된 GaN의 두께가 얇아 결정결함이 많이 존재하고 반

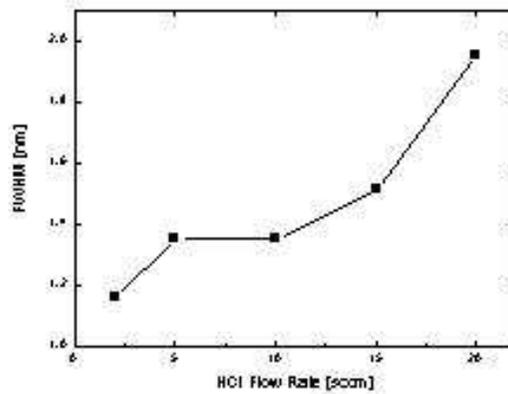
면에, HCl의 유량이 많을 경우 두께가 급격히 두꺼워져 기판과 성장된 GaN 결정 내에서 strain 또는 stress의 영향을 받아 위와 같은 결과가 나온 것으로 판단된다. 따라서, 위의 결과를 종합해 볼 때 yellow band emission도 낮고 GaN 물질의 main peak wavelength도 짧으며 FWHM도 낮은 HCl이 10 sccm일 때가 가장 최적의 조건이라 할 수 있겠다.



<그림 4-5> HCl 유량변화에 따른 yellow band emission의 변화



(a)



(b)

<그림 4-6> 각 시료의 main peak wavelength (P1)와 FWHM

(a) HCl 유량에 따른 main peak wavelength

(b) HCl 유량에 따른 FWHM

5. 결 론

HVPE 장치를 이용하여 (0001) 사파이어 기판 위에 GaN 결정을 성장하였다. 성장 후 광학현미경으로 표면을 관찰하면 성장된 시료의 전체적인 표면 결정질은 깨끗하다. 성장된 GaN의 광학적 특성평가를 위하여 PL 측정을 하였는데 시료의 대부분에서 크게 3가지의 (P1, P2, P3) peak가 나타난다. P1은 3.48 eV (356 nm), P2는 3.4 eV (365 nm) 그리고 P3는 3.3 eV (375.5 nm)이고 peak 각각의 FWHM은 P1이 5.35 meV (1.57 nm)이고 P2가 8.18 meV (1.95 nm)이며 P3은 2.04 meV (2.5 nm)이다. P1은 bound exciton, P2는 impurity와 관계된 peak로 해당 impurity는 oxide로 추정된다. 원래 기판으로 사용한 GaN/Al₂O₃의 77 K, PL 스펙트럼에서 P2와 같은 피크가 존재했기 때문에 이것으로 보아 이미 실험 전 기판 자체에 존재하던 oxide 성분이 고온의 분위기에서 성장이 진행중인 GaN에 첨가되어 영향을 미친 것으로 판단된다. P3은 peak의 원인을 알아보기 위해서 15 sccm에서 성장한 시료를 77 K에서 PL스펙트럼 측정을 하였다. 측정 시 광원인 laser의 power를 변화시키면 <그림 4-4-(a)>와 같이 peak이 input power intensity가 커질수록 blue shift 하는 현상을 보이고 있다. 이러한 점을 미루어 볼 때 P3은 DAP peak이다. 시료 각각의 PL 스펙트럼을 비교하면 HCl의 유량이 커질수록 상대적으로 NH₃의 양이 작아져 두께가 두꺼운 시료일수록

yellow band emission이 크게 나타나며 이것은 N vacancy와 관계가 있음을 의미한다. 그리고 yellow band emission이나 peak wavelength, FWHM을 비교하면 10 sccm일 때의 시료가 성장된 GaN의 결정질이 우수하다.

참 고 문 헌

1. S. Strite, M. E. Lin and H. Morkoc, *Thin Solid Films* 231, 197 (1993)
2. H. Morkoc, S. Strite, G. B. Gao, M. E. Lin, B. Sverdlov and M. Burns, *J. Appl. Phys.* 76, 1363 (1994)
3. B. Goldenberg, J. D. Zook and R. J. Ulmer, *Appl. Phys. Lett.* 62, 381 (1993)
4. S. Nakamura, T. Mukai and M. Senoh, *Jpn. J. Appl. Phys.* 30, 1998 (1991)
5. S. Nakamura, T. Mukai and M. Senoh, *Appl. Phys. Lett.* 64, 1687 (1994)
6. H. Morkoc and S. N. Mohammand, *Science* 267, 51 (1995)
7. R. J. Molnar, R. Singh and T. D. Moustakas, *Appl. Phys. Lett.* 66, 286 (1995)
8. M. A. Khan, J. N. Kuznia, D. T. Olson, W. J. Schaff, J. E. Burns and M. S. Shur, *Appl. Phys. Lett.* 65, 1121 (1994)
9. S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita, H. Kiyoku and Y. Sugimoto, *Jpn. J. Appl. Phys.* Part1 35 , L74 (1996)
10. O. Ambacher, M. S. Brandt, R. Dimitrov, T. Metzger, M.

- Stutzmann, R. A. Fischer, A. Miehr, A. Bergmaier and G. Dollinger, *J. Vac. Sci. Technol.* B14, 3532 (1996)
11. J. Karpinski, J. Jun and S. Porowski, *J. Cryst. Growth* 66, 1 (1984)
 12. C. D. Thurmond and R. A. Logan, *J. Electrochem. Soc.* 119, 622 (1972)
 13. W. C. Johnson, J. B. Parsons and M. C. Crew, *J. Phys. Chem.* 36, 2561 (1932)
 14. E. Ejder, *J. Cryst. Growth* 22, 44 (1974)
 15. I. Grzegory, M. Bockowski, B. Lucznik, S. Krukiwski, M. Wroblewski and S. Porowski, *MRS Internet J. Semicond. Res.* 1, 20 (1996)
 16. H. P. Maruska and J. J. Teitjin, *Appl. Phys. Lett.* 15, 327 (1969)
 17. R. Madar, D. Michel, G. Jacob and M. Boulou, *J. Cryst. Growth* 40, 239 (1977)
 18. T. Detchprohm, K. hiramatsu, K. Itoh and I. Akasaki, *Jpn. J. Appl. Phys.* 31, L1454 (1992)
 19. T. L. Chu, *J. Electrochem. Soc.* 118, 1200 (1971)

20. H. M. Manasevit, F. M. Erdmann and W. I. Simpson, *J. Electrochem. Soc.* 118, 1864 (1971)
21. M. J. Paisley, Z. Sitar, J. B. Posthill and R. F. Davis, *J. Vac. Sci. Technol.* A7, 701 (1989)
22. T. Lei, M. Fanciulli, R. J. Molnar, T. D. Moustakas, R. J. Graham and J. Scanlon, *Appl. Phys. Lett.* 59, 944 (1991)
23. T. Takeuchi, H. Amano, K. Hiramatsu, N. Sawaki and I. Akasaki, *J. Cryst. Growth* 115, 634 (1991)
24. A. Watanabe, T. Takeuchi, K. Hirose, H. Amano, K. Hiramatsu and I. Akasaki, *J. Cryst. Growth* 128, 391 (1993)
25. T. Lei, T. D. Moustakas, R. J. Graham, Y. He and S. J. Berkowitz, *J. Appl. Phys.* 71, 4933 (1992)
26. J. C. Vesely, M. Shatzkes and P. J. Burkhardt, *Phys. Rev. B* 10, 582 (1974)
27. P. J. Born and D. S. Robertson, *J. Mater. Sci.* 15, 3003 (1980)
28. Y. Someno, M. Sasaki and T. Hirai, *Jpn. J. Appl. Phys.* 30, 1792 (1991)
29. J. L. Dupuie and E. Gulari, *Appl. Phys. Lett.* 59, 549 (1991)
30. E. Lakshmi, *Thin Films* 83, L137 (1981)

31. Y. Morimoto, K. Uchiho and S. Ushino, *J. Electrochem. Soc.* 120, 1783 (1973)
32. S. Strite, J. Ruan, Z. Li, N. Manning, A. Salvador, H. Chen, David J. Smith, W. J. Choyke and H. Morkoc, *J. Vac. Sci. Technol. B* 9, 1924 (1991)
33. S. Strite and H. Morkoc, *J. Vac. Sci. Technol. B* 10, 1237 (1992)
34. J. W. Palmour, H. S. Kong and R. F. Davis, *J. Appl. Phys.* 64, 2168 (1988)
35. Z. Sitar, M. J. Paisley, B. Yarn, J. Ruan, W. J. Choyke and R.F. Davis, *J. Vac. Sci. Technol. B* 8, 316 (1990)
36. A. Templ, W. Seifert, J. Hammer and E. Butter, *Kristall and Technik* 10, 747 (1975)
37. H. Okazaki, A. Arakawa, H. Oniya, T. Asahi and S. Togawa, Extended Abstracts (The 55th Autumn Meeting, 1994)
; *The Japan Society of Applied Physics* No. 1, 184
(in Japanese) (1994)
38. 이철, “ GaN의 광학적 특성에 관한 연구,” *한국과학기술원* (1999)
39. I. Akasaki and H. Amano, *Leos ' 93 Conference Proceeding*,

IEEE laser and Electro- Optics Society 1993 Annual Meeting,
P652-3

40. K. Hiramatsu, S. Itoh, H. Amano and I. Akasaki, *J. Cryst. Growth* 115, 628, (1991)
41. H. Amano, N. Sawaki, I. Akasaki and Y. Toyoda, *Appl. Phys. Lett.* 48, 353 (1986)
42. T. Detchprohm, K. hiramatsu, H. Amano and I. Akasaki, *Appl. Phys. Lett.* 61, 2668 (1992)
43. P. Hacke, T. Detchprohm, K. Hiramatsu and N. Sawaki, *Appl. Phys. Lett.* 63, 2676 (1993)
44. 김선태, 문동찬, 홍창희, *한국재료학회지* 6, 457 (1996)
45. M. R. H. Khan, Y. Ohshita, N. Sawaki, and I. Akasaki, *Solid State Commun.* 57, 405, (1986)
46. S.T. Kim, Y. J. Lee, D. C. Moon, C. Lee and H. Y. Park, *J. Electron. Mater.*
47. Klaus K. Schuegraf, "*Handbook of thin- film deposition processes and techniques*"
48. Y. Honda et al. *Appl. Phy. Lett.* 80, p222, (2002)
49. K. C. Zeng et al. *Appl. Phy. Lett.* 74, p1227, (1999)
50. Leroux et al. *J. Appl. Phys.* 86, p3721, (1999)