

MHVPE(Modified Hydride Vapor Phase Epitaxy)법을 이용한 GaN성장에서의 전처리 공정에 관한 연구

한승훈, 여석기, 윤덕선, 도창주, 박진호
영남대학교 응용화학공학과

Studies on the pre-treatment of GaN Growth by MHVPE(Modified Hydride Vapor Phase Epitaxy)

Seunghun Han, Seokki Yeo, Deoksun Yoon, Changjoo Doh, Chinho Park
School of Chemical Engineering and Technology, Yeungnam University

서론

GaN는 상온에서 3.39 eV의 직접천이형 금지대 폭(direct band-gap)을 가지는 화합물 반도체로서 물리적으로 안정하며 매우 우수한 열적 특성을 가지고 있어 광전자(optoelectronic) 및 고온 전자소자(high temperature electronic device)에서의 응용이 가능하다. 또한 GaN를 바탕으로 한 질화물 소자의 경우 기존의 SiC를 사용한 청색 LED에 비해 휘도와 수명 및 내부양자효율(internal quantum efficiency)이 우수하여 청색 LED 뿐만 아니라 대형전광관, 교통신호등, 전구등에 활용될 것으로 예상된다¹⁾. 특히 청색 LD(laser diode)가 상용화된다면 DVD(digital versatile disc)를 비롯한 차세대 초고밀도 정보저장 매체, 고정밀 컬러 스캐너 및 프린터, 레이저 디스플레이 등에 응용될 수 있는 무한한 잠재력을 가지고 있다²⁾.

GaN 박막증착과 관련하여 가장 큰 문제점은 양질의 후막 단결정 기판의 부재에 있다. GaN 성장시 기판으로 널리 사용되고 있는 c-plane sapphire 기판과 GaN의 격자상수 불일치(약 16%)와 열팽창 계수의 차이(약 25 %)로 인해 성장된 GaN 박막은 높은 결함(defect) 밀도를 가진다. 또한 LD의 동작시 높은 문턱전압(threshold voltage)을 필요로 하는 원인이 되고³⁾, 소자의 신뢰도나 효율에 많은 문제점을 일으킬 수 있다. 따라서 이와 같은 문제점들을 근본적으로 해결하기 위한 방편으로 homoepitaxy 성장에 적합한 GaN 기판을 제작하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다^{4~5)}. 현재 연구되고 있는 여러 가지 증착기술 중 GaAs와 같은 III-V족 반도체 증착에 널리 사용되어 온 HVPE(Hydride Vapor Phase Epitaxy)법은 결정성장 속도가 시간당 수십 μm 인 이점이 있기 때문에 넓은 면적을 갖는 준벌크(quasi-bulk) GaN 기판 제조의 실현 가능성이 높은 기술로 알려져 있다^{6~7)}. 그러나 HVPE 법에 의해 성장된 GaN 박막은 증착속도가 빠른 반면 표면 거칠기가 크고 박막내의 결함이 많으며 공정제어 및 재현성에 많은 문제점을 가지고 있다.

본 연구에서는 기존의 HVPE법을 개선한 modified HVPE 반응 장치를 이용하여 면적이 $10 \times 10 \text{ mm}^2$ 인 sapphire 기판 위에 GaN을 증착시켰다. sapphire 기판의 전처리 조건(seed GaN의 공정변수)을 변화시켜가며 성장시킨 GaN 박막의 특성을 비교 분석하였다.

실험

본 연구에서는 GaN 성장을 위해 기존의 HVPE법을 개선한 modified HVPE 반응 장치를 설계, 제작하였으며 이 장치를 사용하여 GaN을 성장 시켰다. III족 source로는 HVPE 법에서 사용한 Ga(I)대신 고순도의 TMGa(trimethyl gallium)(I)와 HCl을 반응시켜 생성된 GaCl을 사용하였고, V족 source로는 NH_3 (ammonia)를 사용하였으며 반응기 내부로 주입되는 가스들은 MOCVD(Metal Organic Chemical Vapor Deposition)의 원료공급 방식을 채택하여 기상에서 MFC(mass flow controller)를 사용하여 유량을 조절함으로써, 반응가스의 유량조절이 용이하도록 하였다. GaN 증착에 사용된 기판은 두께가 $350 \mu\text{m}$ 이

며 크기가 $10 \times 10 \text{ mm}^2$ 인 (0001)면의 sapphire 기판으로써 trichloroethylene(TCE), acetone, methanol의 유기 용매로 초음파 세척한 후 고순도의 N_2 가스가 purge 되고 있는 반응기 내부의 증착 지역으로 이동시켜 전기로의 온도를 $970 \text{ }^\circ\text{C}$ 까지 상승시켰다. 전기로의 온도가 $970 \text{ }^\circ\text{C}$ 에 도달하면 NH_3 가스를 흘려 sapphire 기판을 10 min동안 질화처리 한 후 자연 냉각하여 저온에서 TMGa 와 NH_3 를 흘려주어 seed GaN를 성장시켰다. seed GaN를 성장시킨 후, 후막 GaN를 성장시키기 위해 전기로의 온도를 다시 $970 \text{ }^\circ\text{C}$ 로 올린 후 TMGa, NH_3 , HCl 가스를 주입하여 GaN을 성장시켰다. 성장이 완료되면 TMGa, HCl 가스만 차단하고 NH_3 와 N_2 가스는 계속 흘려 보내주어 냉각될 동안 성장된 GaN이 재분해 되는 것을 방지하였다.

본 연구에서는 저온에서 seed GaN 성장시의 공정 변수를 변화시켜 최적의 공정조건을 찾고자 하였다. seed GaN 성장 및 후막 GaN 성장의 실험 조건을 Table 1.에서 나타내었다.

Table 1. seed GaN 및 후막 GaN 성장을 위한 실험 조건

Growing layer	Substrate	Growth time	Growth Temp. ($^\circ\text{C}$)	Pressure (atm)	HCl/TMGa ratio	V/III ratio
seed GaN	Al_2O_3	10 sec ~ 10 min	550 ~ 650	1	-	130 ~ 370
main GaN	(c-plane)	30 min	900 ~ 1050	1	1.25 ~ 3.20	80 ~ 250

이렇게 성장된 GaN 막의 두께와 표면의 상태를 알아보기 위해 SEM(Scanning Electron Microscopy)과 AFM(Atomic Force Microscopy)을 이용하여 분석 하였으며, 이중결정 X-선 회절(HR-XRD) 장치를 이용하여 결정의 품질을 평가하였다. 광학적 성질은 광출력이 40 mW인 He-Cd 레이저를 광원으로 사용하여 상온에서 PL(photo luminescence)를 측정하여 평가하였다.

결론

Fig. 1 은 sapphire 기판 위에 성장된 GaN의 SEM 표면 사진으로서, 기판에 NH_3 로 질화처리를 한 후 저온에서 seed GaN의 성장 시간에 따른 GaN의 morphology의 변화를 나타내었다. seed GaN의 성장시간이 10 sec인 sample을 제외한 모든 main-GaN의 표면이 거울면 상태인 것을 확인할 수 있었으며 30 sec ~ 1 min 동안 seed GaN를 성장시켰을 때 pit이 거의 관찰되지 않았다. 이는 이전에 seed GaN공정 없이 성장된 main-GaN에 비해 표면이 상당히 개선되었으며 이를 확인하기 위해 AFM을 이용하여 main-GaN layer의 roughness를 확인한 결과 seed GaN의 성장시간에 관계없이 측정된 모든 GaN 막은 대략 약 10 \AA 의 Rms값을 나타내었다. Fig.2는 성장된 GaN의 HR-XRD의 FWHM의 결과를 나타낸 그림이다. HR-XRD를 이용하여 GaN의 결정성을 측정하였으며 seed GaN의 성장시간이 감소할수록 FWHM(Full Width at Half Maximum)값이 감소함을 알 수 있었다. 또한 seed GaN를 사용하지 않고 성장시킨 GaN의 FWHM보다 매우 작은 값을 나타낼 수 있었다. 따라서 고온에서의 질화처리 후, 저온 seed growth공정은 main-GaN layer의 결정성을 상당히 향상시키고 있음을 알 수 있었다. seed GaN의 성장시간이 10 sec 일 때 가장 좋은 HR-XRD의 FWHM값을 가졌으나 표면이 불투명하고 rough하므로 본 연구에서는 seed GaN의 성장시간이 20 sec를 적정 성장시간으로 놓고 seed GaN의 최적 성장 조건을 찾기 위해 V/III ratio와 seed GaN의 성장 온도에 대해서 main-GaN의 결정성을 조사해 보았다.

Fig. 4는 seed growth공정의 V/III ratio에 변화에 따른 HR-XRD의 FWHM값을 나타내었다. V/III ratio를 변화시켰을 경우 모두 거울면 상태의 표면을 얻었으며 V/III ratio가

100 ~ 250에서는 FWHM값이 증가하다가 V/III ratio가 300일 때 가장 작은 FWHM값을 얻을 수 있었다. Fig. 5는 seed GaN의 성장온도에 따른 main-GaN의 FWHM값을 나타낸 그림이다. seed GaN의 성장온도가 550 ~ 625 °C까지는 HR-XRD의 FWHM이 계속적인 감소추세를 보이다가 650 °C에서 급격히 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 또한 550 ~ 625 °C까지는 main GaN이 거울면 상태의 표면을 나타내었으나 650 °C에서는 상당히 rough한 표면이 관찰되었다.

PL을 통하여 seed layer의 성장시간이 20 sec인 GaN의 광학적 특성을 살펴보았으며, 이를 Fig. 6에 나타내었다. 3.4 eV에서 엑시톤에 의한 발광 peak를 관측할 수 있었으며 이때의 FWHM은 122 meV이었다. 또한 2.2 eV 부근에서 yellow band를 관찰할 수 있었으며, 이는 반응기 내부에 잔존해 있는 산소나 수분 혹은 성장된 GaN 내부의 defect등으로 발생한 impurity level에 기인하는 것으로 추정된다.

이상의 결과로부터 seed layer 공정을 통해 main-GaN의 결정성 향상 및 표면 개질의 효과가 있음을 확인할 수 있었으며 최적 공정조건으로는 seed layer의 성장시간이 20 sec, V/III ratio 가 300, 성장온도가 625 °C 일 때 가장 좋은 결과를 얻을 수 있었다.

참고문헌

1. S. Nakamura, *The Blue Laser Diode*, Springer-Verlag, Berlin (1997)
2. S. Nakamura, T. Mukai, and M. Senoh, *Appl. Phys. Lett.*, **64**, 1687 (1994)
3. W. Gotz, L.T. Romano, B.S. Krusor, N.M. Johanson, and R.J. Molnar, *Appl. Phys. Lett.*, **69**, 242 (1996)
4. *Compound Semiconductors*, **3**, 10 (1997)
5. C. Sasaoka, H. Sunakawa, A. Kimura, M. Nido and A. Unsi, ICNS' 97, Tokushima Japan, **S-4** (1997)
6. T. Detchprom, T. Kuroda, K. Hiramatsu, N. Sawaki and H. Goto, *Inst. Phys. Conf Ser.*, **142**, 859 (1996)
7. T. Detchprom, K. Hiramatsu, K. Itoh and I. Akasaki, *Jpn H. Appl. Phys.*, **31**, L1454 (1992)

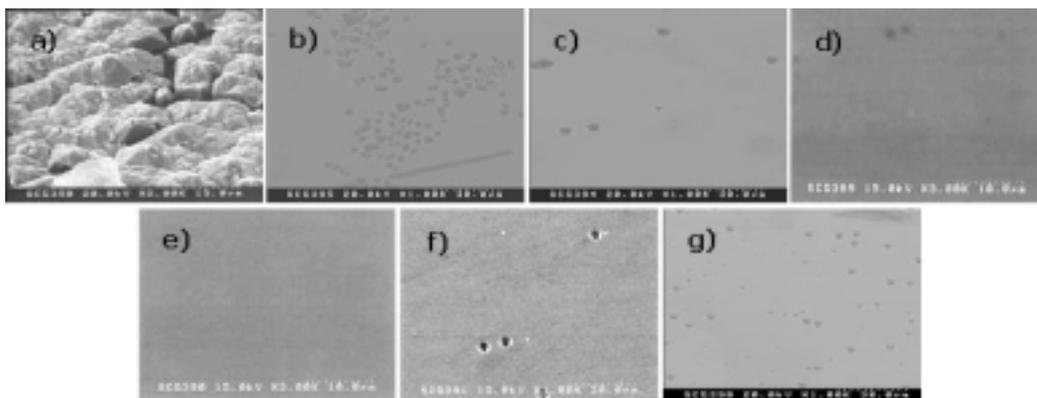


Fig. 1 Figure 1. SEM images of GaN grown by modified HVPE method using low temp. seed growth.

(a) without seed growth, (b) 7 nm, growth time: 10 sec, (c) 14 nm, growth time: 20 sec, (d) 21 nm, growth time: 30 sec, (e) 43 nm, growth time: 1 min, (f) 129 nm, growth time: 5 min, (g) 430 nm, growth time: 10 min

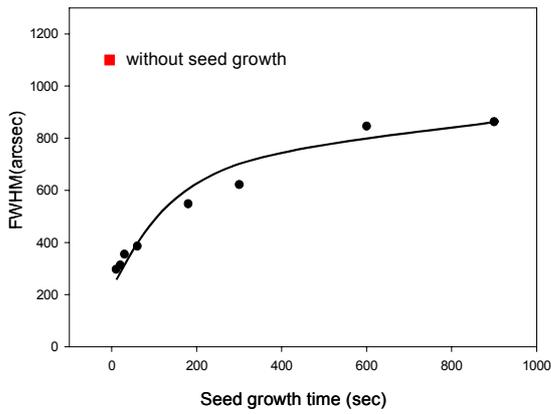


Figure 2. FWHM of double crystal of GaN films as a function of seed layer thickness

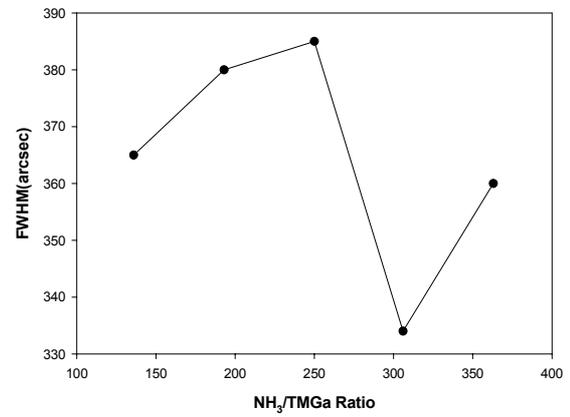


Figure 3. FWHM of double crystal of GaN films as NH₃/TMGa ratio of seed growth

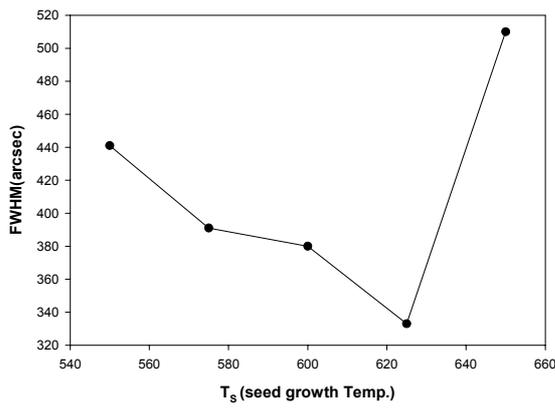


Figure 4. FWHM of double crystal of GaN films as a function of seed growing temp.

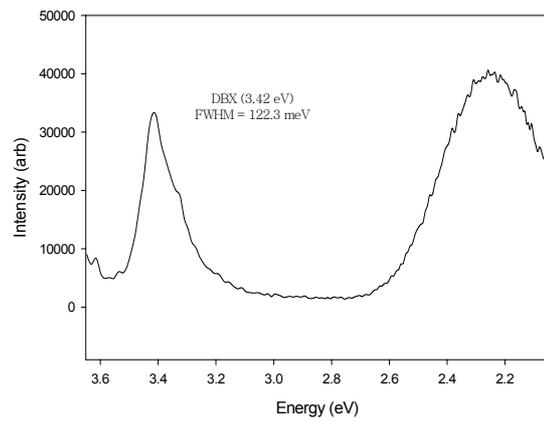


Figure 5. PL spectrum of GaN film grown by modified HVPE (@297 K) with seed layer