

Ga(mDTC)₃ 용액코팅법을 이용한 GaN 성장

김도훈, 움메파바, 나심엑터, 정우식, 박진호*

영남대학교 디스플레이화학공학부

(chpark@ynu.ac.kr*)

Growth of GaN using Solution-cast Ga(mDTC)₃ Precursor

Do-Hoon Kim, Umme Farva, Nasim Akhter, Woo-Sik Jung, Chinho Park*

School of Display and Chemical Engineering, Yeungnam University

(chpark@ynu.ac.kr*)

서론

본 연구에서는 용액코팅법에 의한 씨앗결정 형성기술을 활용하여, 백색 LED를 구현하는데 필요한 청색 및 UV LED의 제조를 위한 공정기술을 개발하고자 MOCVD(Metal Organic Chemical Vapor Deposition)법과 HVPE(Hydride Vapor Phase Epitaxy)법의 장점을 골고루 채택한 MHVPE(Modified Hydride Vapor Phase Epitaxy)법을 사용했다.

이론

GaN계 LED 소자들은 일반적으로 높은 결정성을 가지는 여러 층의 반도체 박막으로 구성되어 있다. 이때 박막 결정의 특성이 소자의 품격을 결정하게 되므로 박막 결정을 형성하는 공정의 확립이 특성이 우수한 소자의 구현에 있어 가장 핵심적인 내용이 되고 있다. GaN계 반도체를 이용한 LED 구조의 형성에 있어서는 상업적으로 주로 MOCVD법이 사용되고 있다. 이 방법은 우수한 막특성을 지니고 있으며, 박막 소자의 제조에 용이한 많은 장점을 지니고 있다 [1-4]. 그러나 MOCVD법은 비교적 고가 장치를 사용하여야 하고 박막증착 속도가 매우 낮다는(1~3 $\mu\text{m/hr}$) 치명적인 단점을 지니고 있다. 따라서 경제적인 조명용 LED를 제조하기 위해서는 박막 증착속도가 획기적으로 개선되어야 하는데, 기존의 MOCVD법으로는 그 한계를 벗어나는 것이 불가능한 실정이다.

고속 박막증착 기술로서 가장 상용화 가능성이 높은 기술은 고온 벽(hot-wall) 반응기를 사용하는 HVPE(hydride vapor phase epitaxy)법이다. Hot-wall HVPE법은 수십 $\mu\text{m/min}$ 의 빠른 결정성장 속도 때문에 free-standing GaN, ELOG(Epitaxial Lateral Over Growth)와 같은 template의 형성에 주로 적용되고 있다 [5]. 또한 최근 반응기 설계의 발전으로 AlGaIn/GaN HEMT 그리고 GaN rectifier와 같은 전체 소자 구조의 직접 성장도 가능하게 하고 있고, AlN/SiC와 GaN/6"-GaN의 성장도 보고되고 있다 [6]. 이는 hot-wall 기술이 자외선 및 전 가시광 영역의 소자 (Al,In,Ga)N 구조와 이와 관련된 소자의 제조에도 적용될 수 있는 가능성을 보여주는 결과이다. 또한 기존의 cold-wall MOCVD와 비교하여 hot-wall HVPE는 장비가격도 저렴하며 생산단가도 낮출 수 있는 매우 큰 장점을 가지고 있다. 단, HVPE법은 후막 GaN 단결정 성장에는 유리하나 액체원료를 사용함으로 인해 반응을 위한 안정화 시간이 길고 공정의 control이 어렵다는 단점을

가지고 있다. 따라서 HVPE법은 아직 현 기술수준만을 가지고서는 상업적으로 양산 가능한 GaN계 LED의 제조는 힘든 실정이다. 위에서의 MOCVD법 및 HVPE법에 의한 완충층이나 씨앗층 성장 공정은 기상공정으로 구성되어 있다. 그러나 완충층(buffer layer)이나 씨앗층(seed layer)을 기상공정을 이용하여 형성할 경우 GaN 성장 단계가 복잡해지므로 성장시간이 증가하여 생산성이 떨어지고, seed 결정의 크기 조절이 용이하지 않는 단점을 가지고 있다. 또한 ELOG 기술은 GaN의 성장에 앞서 마스크 패턴을 형성하는 등 여러 가지 복잡한 공정 단계를 거치므로 생산단가를 높이고 소자의 제조수율을 낮추는 단점을 가지고 있다. 따라서 본 연구에서는 공정 단계를 간단히 하기 위해 Ga(mDTC)₃를 클로로포름에 녹인 액상 spin-coating법으로 seed layer를 형성한 후 GaN을 성장시켰다.

실험

사파이어 기판을 TCE(trichloroethylene), acetone, methanol 순으로 boiling하면서 cleaning 한 후, cold methanol에서 ultrasonification하여 기판 표면에 존재하는 유기물 및 이물질들을 제거하고, 고순도의 dry N₂로 blow-drying하였다. 전구물질인 tris(*N,N*-dimethyldithiocarbamate) gallium(III) (Ga(DmDTC)₃)는 메탄올에서 (NO₃)₃·xH₂O(Aldrich, 99.9%)와 sodium *N,N*-dimethyldithiocarbamate dihydrates (TCI)를 1:3의 몰비로 반응시켜 합성한 다음, 클로로포름에서 재결정했다 [7]. 그 후, 위에서 세정한 사파이어 기판에 Ga(mDTC)₃ Precursor 용액을 2000 rpm에서 30초간 spin-coating하였다. Spin-coating한 기판을 pre-chamber에 loading한 후 load lock bar를 통해 pre-chamber에서 main-chamber로 이송시켰다. 기판 표면에 잔존하는 유기 용제는 온도를 승온 시키며 제거한 다음, NH₃ 분위기에서 600 °C까지 승온하여 Ga(mDTC)₃에서 r-Ga₂S₃로 반응을 시켰다. 그리고 성장온도인 850 °C까지 승온한 후 NH₃/N₂ 분위기에서 10분간 질화(nitridation) 공정을 거치면서 황화물(sulfide)을 질화물(nitride)로 전환시켰다. 그 후에 TMGa와 HCl을 주입하여 GaN를 증착시켰다. 결정 성장이 끝난 후에는 HCl과 TMGa의 공급을 차단하였으며 전기로의 전원을 차단하여 자연 냉각이 이루어지게 하였다. 냉각시에는 NH₃를 700 °C까지 공급하여 증착된 GaN의 재분해를 방지하였다. GaN 박막을 성장시키기 위해 사용한 MHVPE법과 반응기 그림은 앞서 보고된 바 있다 [8].

결과 및 토론

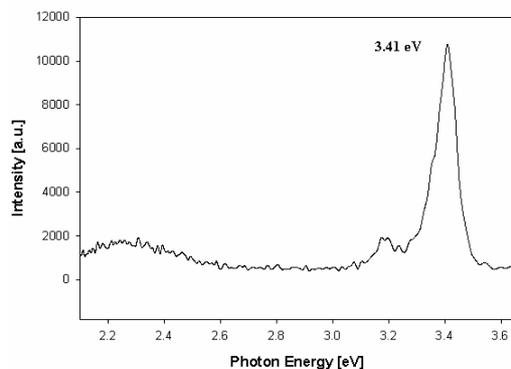
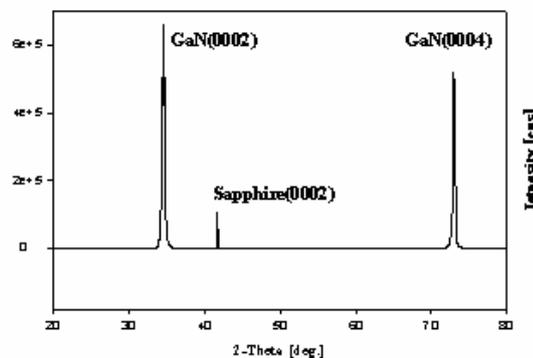
Ga(mDTC)₃ Precursor 농도에 따른 결과를 보기 위해 다른 공정 조건들(HCl/MO ratio, TMGa-bath temperature, z-position)은 고정하고, Ga(mDTC)₃ Precursor를 CHCl₃ 5 ml와 섞어 각각 0.023 mol/L, 0.035 mol/L, 0.047 mol/L, 0.070 mol/L, 0.093 mol/L의 용액을 만들었다. 위의 공정조건들을 Table 1에 나타내었다.

위의 실험결과 Ga(mDTC)₃ Precursor 용액의 농도가 0.047 mol/L일 때, GaN 박막의 결정 성 및 광학적 특성이 다른 농도에서 보다 더 우수했고 그 결과는 아래와 같다. Fig. 1은 상온에서 입사여기 강도가 20 mW인 325 nm의 He-Cd 레이저로 여기시켜 측정한 PL스펙트럼을 나타냈다. 그림에서와 같이 3.41 eV에서의 강한 발광 피크가 관찰되었다.

Table 1. Ga(mDTC)₃ Precursor를 이용한 GaN 박막 공정 조건

	Main GaN growth
TMGa partial press.	7.21×10^{-4} atm
HCl partial press.	8.92×10^{-4} atm
NH ₃ partial press.	5.83×10^{-2} atm
Bubbler temp.	5 °C
Inlet V/III ratio	81
HCl/MO	1.38
Ga(mDTC) ₃ conc.	0.047 mol/L (spin-coated: 2000 rpm, 30 s)
Z-position	12.5 cm
Growth time	30 min
Growth temp.	850 °C

Fig. 2는 성장된 GaN막의 결정성을 나타내는 $2\theta = 20^\circ \sim 80^\circ$ 구간에서의 XRD 측정 결과를 나타내었고, 그림에서 보는 바와 같이 (0002)면 GaN과 (0004)면 GaN의 회절 피크와 (0006)면 사파이어 기판의 회절 피크가 관찰되었다. 이는 성장된 GaN가 C방향으로 잘 배향된 단결정임을 확인할 수 있다.

Fig 1. Ga(mDTC)₃ Precursor(0.047 mol/L)를 이용한 GaN 박막의 PL 스펙트럼Fig 2. Ga(mDTC)₃ Precursor(0.047 mol/L)를 이용한 GaN 박막의 XRD 회절패턴

이 연구에서는 GaN을 성장 시킬 시 기존의 기상공정을 이용해 buffer층을 성장시키는 것이 아니라, Ga(mDTC)₃를 클로로포름에 녹인 액상 스핀코팅법으로 seed layer를 형성하였다. 여러 농도에서 GaN 박막을 성장 시켜 본 결과 상대적으로 낮은 성장 온도인 850°C에서 결정성 및 광학적 특성이 우수한 GaN 박막을 성장 시킬 수 있었다. 이를 통해 Ga(mDTC)₃가 GaN의 박막 성장 시 유용한 원료 물질임을 알았고, 기존의 성장방법들보다 공정조건이 단순하여 공정 시간을 줄일 수 있음을 확인하였다.

감사의 글 : 본 연구는 영남대학교와 포항나노기술집적센터의 지원으로 수행되었고, 일부 연구자들은 2단계 BK21 영남대학교 디스플레이소재공정 고급인력 양성 사업단의 지원을 받았으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. H. Amano and I. Akasaki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **29**, L205 (1990).
2. H. Okumura, S. Misawa and S. Yoshida, *Appl. phys. Lett.*, **59**, 1058 (1991).
3. J. E. Andrew, *J. Electrochem. Soc.*, **122**, 1273 (1975).
4. K. Matsubara, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **22**, 511 (1982).
5. D. Martin, J. Napierala, M. Ilegems, R. Butté and N. Grandjean, *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 241914 (2006).
6. News Update: Equipment & Materials Processing, *III-Vs Review*, **19**, 21 (2006).
7. W.S. Jung, C.S. Ra and B.K. Min, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **26**, 131 (2005).
8. C. Park, S. Yeo, J. H. Kim, D. Yoon and T. J. Anderson, *Thin Solid Films*, **498**, 94 (2006).