

GaN박막 성장용 HVPE장치 제작 및 박막성장
(Thin Film Growth and Fabrication of HVPE system
for GaN Growth)

송복식*, 정성훈, 문동찬, 김선태*
광운대학교 전자재료공학과
*대전 산업대학 재료공학과

B.S. Song, S.H.Chung, D.C.Moon and S.T.Kim*
Dept. of Electronic Materials Eng. Kwangwoom Univ.
Dept. of Materials Eng. Taejon National Univ. of Technology

Abstracts

GaN films were prepared on Si(111) substrates by hydride vapor phase epitaxy (HVPE) on HCl-NH₃-N₂ gas system. Effects of HCl gas flow rate on the film investigate under deposition conditions of flow time of 10 min, 20min, 30min. The deposition rate increased with increasing HCl gas flow rate in the range of 10cc/min to 40cc/min and deposition time. Strong (00.2) oriented GaN film was obtained at a lower HCl flow rate and improved of the surface morphology.

1. 서론

최근들어 III족 질화물반도체 GaN에 대한 관심이 고조되고 있는데, 그 주된 요인은 에너지 갭이 크고 원자의 결합력이 강하여 열적, 기계적, 화학적, 전기적 성질이 안정하므로 높은 전력, 높은 온도, 고주파 및 방사선 등에 대하여 저항성이 우수한 전자소자 및 광전자집적회로 등에 응용될 수 있기 때문이다.

한편, 반도체 산업분야에서 관심을 기울여 연구하고 있는 첨단기술 중의 하나는 청색과 자외선 발광소자의 개발이다. 아직까지 실용화되지 않은 청

색 발광소자의 양산과 가격의 저렴화가 실현되면 삼원색을 이용한 전 색상의 표시가 가능하므로 디스플레이의 기능을 확대할 수 있다. 또한 광정보처리 등의 응용면에서 각종 감광체의 스펙트럼 감도를 고려하면, 높은 휘도를 갖는 단파장 발광소자가 팩시밀리와 프린터 등의 광원으로 이용될 수 있으며, 매우 compact하고 높은 기록밀도를 갖는 광정보처리장치의 개발이 가능하다.

이러한 측면에서 실온에서의 직접천이형 에너지 갭이 3.4 eV인 GaN는 또 다른 III족 질화물반도체인 AlN(6.2eV) 또는 InN(1.9eV)와 완전한 solid solution을 만들므로, 가시영역부터 근 자외영역에 이르는 넓은 파장범위에 걸쳐 소위 밴드갭공학(band-gap engineering)에 의하여 청색과 자외영역의 빛을 방출하는 극 단파장 발광소자를 제작하기에 적합한 소재이다.

현재 청색 발광재료로는 GaN, SiC, ZnSe등이 있다. 그러나 SiC는 간접천이형 에너지대 구조(2.86eV)를 이루고 있으므로 양자효율이 0.02%로 매우 낮고, ZnSe와 같은 II-VI족 반도체는 II족 원소와 VI족원소의 결합에 있어서 이온결합이 높고, 결합반경이 커서 vacancy 등의 결함이 존재한다. 이러한 vacancy는 자기보상이 일어나 p형 및 n형 전도성을 갖기는 힘들다. 반면 III족 질화물로 구성된 LED는 양자효율이 2.0%로 매우 높을 뿐만

아니라, 소비전력이 낮고, 휘도가 1000배이상 밝다.

GaN는 결정성장온도에서 질소의 증기압이 높기 때문에 용액으로부터의 단결정 성장이 곤란하므로 CVPE (Chloride Vapor phase epitaxy), MOVPE(Metalorganic VPE) 및 HVPE(Hydride VPE)등의 화학기상증착법과 MBE(Molecular Beam Epitaxy)등에 의한 에피텍셜성장법으로 결정을 성장하고 있다.

본 연구에서 연구할 HVPE법은 높은 성장률로 양질의 화합물 반도체 성장에 많이 사용되고 있다. Detchprohm등은 HVPE로 30~70 $\mu\text{m}/\text{h}$ 의 성장율로 수백 μm 의 후막을 성장하였다. 또한 Electrotechnical Lab의 Yoshida등은 가스 소스 MBE(GSMBE)로 GaAs기판위에 GaN박막을 성장하였다. 그러나 GSMBE는 ~0.5 $\mu\text{m}/\text{h}$ 의 낮은 성장율 때문에 후막 GaN를 얻기가 힘들다. 따라서 현재 GSMBE법으로 GaAs기판위에 Cubic과 Hexagonal GaN를 0.2~0.4 μm 의 두께로 박막 성장후, HVPE법으로 후막 GaN를 성장시키는 법을 시도하고 있으나 큰 성과를 얻지 못하고있는 실정이다. 따라서 본 연구에서는 HVPE장치를 제작하고 Si(111)기판위에 GaN를 성장시켜 청색발광 LED 및 LD에 사용되는 순수 GaN특성을 제공하고자 한다.

2. 실험

III족 질화물반도체 GaN의 성장은 직접 설계·제작한 HVPE장치를 사용한다. 그림 1은 본 연구에서 GaN결정을 성장하는데 사용될 HVPE장치를 개략적으로 나타낸 것이다. 그림 2는 전기로 내의 온도구배 및 각 온도 영역에서의 화학반응을 나타냈다. 800~900°C로 유지된 낮은 온도영역에 Ga을 담은 석영보트를 위치시키고 HCl가스와 반응시켜 GaCl₃가 형성되도록 한다. 한편 900~1100°C로 유지된 고온 영역에는 앞서 형성된 GaCl₃와 HCl이 서로 분해 반응이 이루어지도록 하며, 이곳에 위치한 Si기판위에 결정이 성장되도록 한다.

결정의 성장온도에서 NH₃의 공급량은 성장된 N 공격자점의 형성과 캐리어농도의 증가에 크게 영향을 미치므로 NH₃의 공급량이 충분해야한다. 따라서 본 연구에서는 NH₃ flow rate를 400cc/min으로 고정시키고 반응관 내에서 NH₃ 만의 분해에 의한 질소의 공급만으로는 GaN의 성장에 충분하지 않을 것으로 예상되므로 별도로 1000cc/min의 N₂가스를 공급한다. HCl flow rate는 40, 20, 10cc/min

으로 변화시키고, 증착시간은 10, 20, 30분간 변화시켰다. 측정으로는 각 증착조건에 따른 XRD와 SEM을 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 3은 기판온도를 900°C로 고정시키고, HCl flow rate가 40cc/min으로 흘렸을때 성장된 GaN의 XRD패턴을 나타냈다. 그림에서 (a)는 10분간 증착하였고, 그림 (b)는 30분간 증착하였을때이다. 10분 동안 증착된 GaN박막의 경우 전형적인 Hexagonal 구조의 GaN 박막 피크가 관찰되었고, 증착시간이 증가할수록 주변 피크는 사라지고 (002) (101) (102) (103) (004)방향의 피크만 관찰되었다.

그림 4는 HCl flow rate가 200cc/min일때의 SEM 사진과 XRD패턴을 나타냈다. 27° 부근의 피크는 (111)방향의 Si기판에 의한 피크이고, 증착시간이 길어질수록 Si기판에 의한 피크는 점차로 줄어들고 (002) (101) (004)피크가 관찰되었다. 이는 증착 두께가 증가할수록 점차로 에피텍셜성장됨을 알 수 있다.

그림 5는 HCl flow rate가 10cc/min 로 흘렸을때의 XRD패턴을 나타냈다. (a)는 10분간 증착시켰을 때 두께는 약 8.7 μm 두께로 증착되었고 이때 Si(111) 방향에의한 피크와 GaN의 (002) (004)피크만 관찰되었다. 증착시간이 길어질수록 Si에 의한 피크는 점차로 줄어들고 GaN에 의한 피크가 점차로 dominant하게 나타남을 알 수 있다.

그림 6은 HCl flow rate가 10cc/min이고 증착시간이 30분일때 증착된 GaN박막의 단면을 나타냈다. 성장이 시작되는 초기부분에서는 결정립의 크기가 작게 성장하다가 증착 시간이 길어질수록 결정립의 크기가 증가함을 알 수 있다.

그림 7은 HCl flow rate및 증착시간을 변화시켰을 때 증착된 두께를 나타냈다. 증착율은 증착시간이 길수록, HCl flow rate가 증가할수록 증가하였다.

4. 결론

HVPE방법을 이용하여 GaN박막을 성장시키기 위하여 HVPE장치를 제작하고, Si(111)기판 위에 Hexagonal GaN박막을 성장하였다. 성장 조건은 성장 시간을 10분에서 30분까지 변화시켰고, 기판온도는 900°C로 하였다. 성장된 박막은 HCl flow rate가 낮을수록 양질의 박막을 얻을 수 있었으며,

증착율은 HCl flow rate가 증가할수록 증가하였고, HCl flow rate가 40cc/min일때 125 μ m/hr로 높은 증착율을 나타냈다. 증착된 박막의 표면은 성장율이 낮을수록 향상되었고, X선 조사결과 증착 두께가 증가할수록 (002)방향의 피크가 지배적으로 나타났다.

5. 참고문헌

1. R. F. Davis, "III-V nitrides for electronic and optoelectronic applications.", Proc. IEEE, 79, 702(1991)
2. I. Akasaki and M. Hasimoto, "Future aspects on blue light-emitting diode.", J. Inst. Electron and Commun. Eng, 69, 487 (1986)
3. O. Madelung, Data in Science and Technology Semiconductors, (Springer-Verlag, Berlin, (1991) pp.69~72 and 86~91.
4. M. J. Paisley, Z. Sitar, J. B. Posthill and R. F. Davis, "Growth of cubic phase gallium nitride by modified molecular beam epitaxy.", J. Vac. Sci. Tech. A, 7, 701 (1989)
5. Z. Sitar, M. J. Paisley, B. Yan, R. F. Davis and J. Ruan, "AlN/GaN superlattices grown by gas source molecular beam epitaxy.", Thin Solid Films, 200, 311 (1991)
6. I. Akasaki, H. Amano, Y. Koide, K. Hiramatsu and N. Sawaki, "Effects of buffer layer on crystallographic structure and on electrical and optical properties of GaN and Ga_{1-x}Al_xN (0<x<0.4) films grown on sapphire substrates by MOVPE.", J. Crystal Growth, 98, 209 (1989)
7. T. Detchprohm, K. Hiramatsu, K. Itoh and I. Akasaki., Jpn. J. Appl. Phys., 32, L145(1992)
31. H. Tsuchiya, T. Okahisa, F. Hasegawa, H. Okumura and S. Yoshida., "Homoepitaxial growth of cubic GaN by hydride vapor phase on cubic GaN/GaAs substrate prepared with gas source molecular beam epitaxy" Jpn. J. Appl. Phys., 33, 1747(1994)

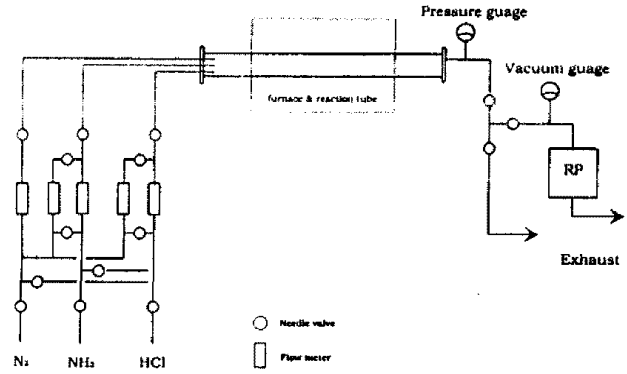


Fig.1 Schematic diagram of MOVPE for GaN film growth

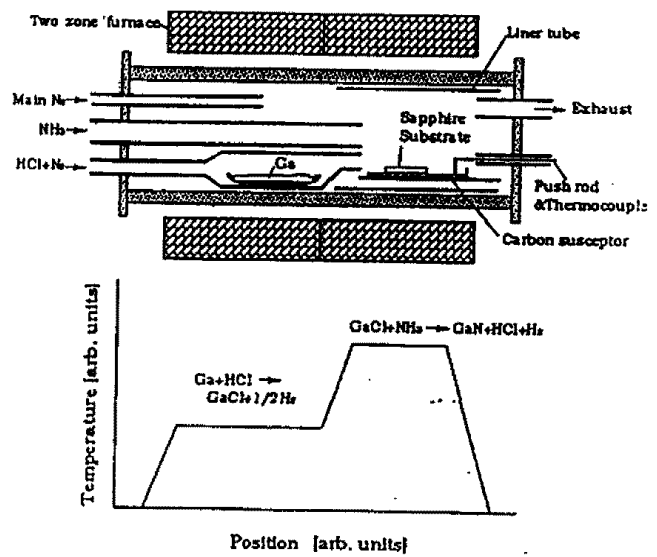
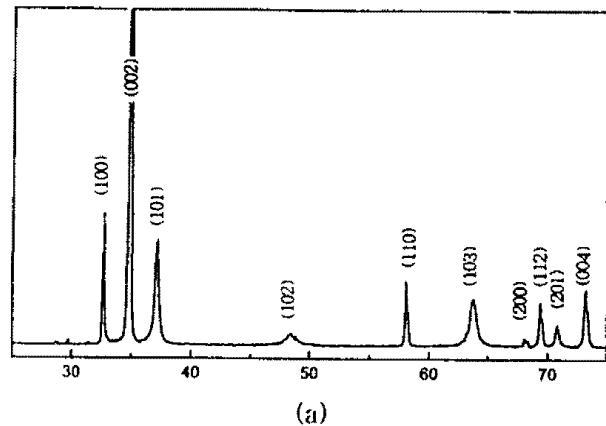
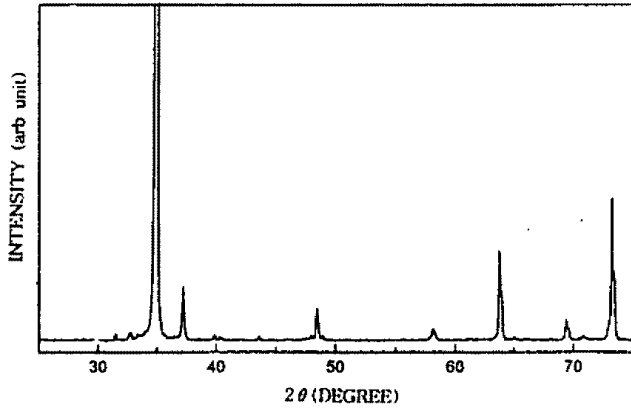


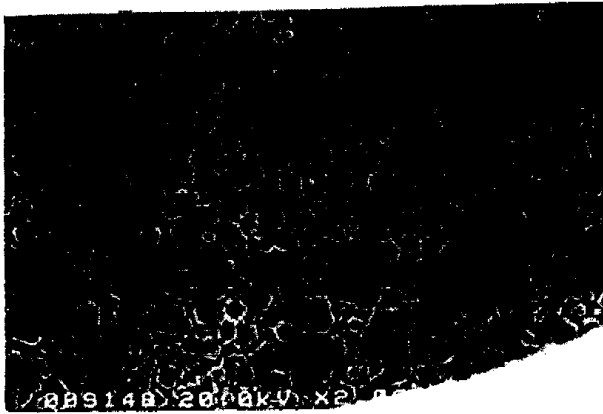
Fig.2 Chemical reaction and temperature gradient in furnace



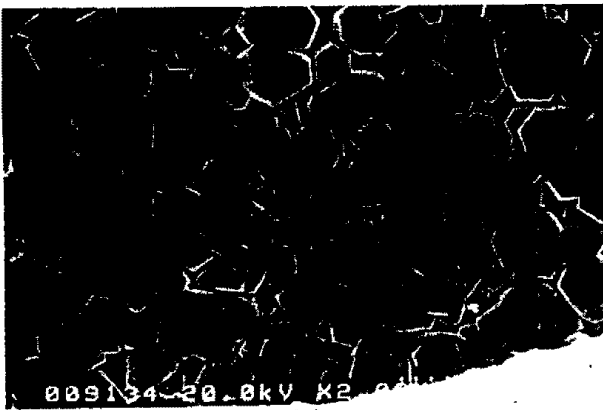


(b)

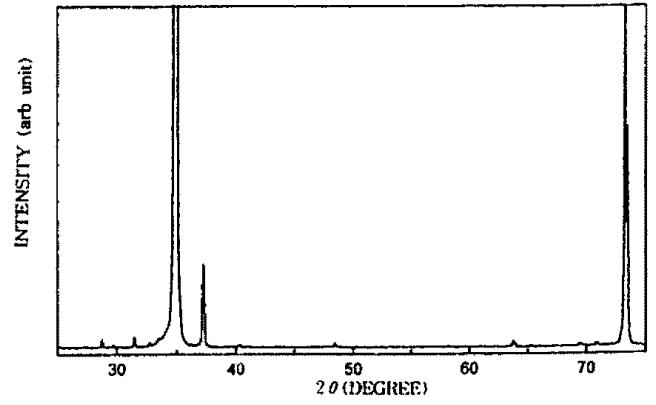
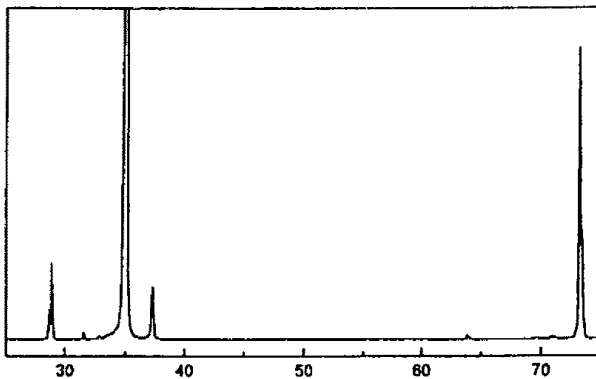
Fig.3 X-ray patterns of GaN film grown by HVPE (HCl flow rate = 40cc/min)
(a) 10 min (b) 30 min



(a)

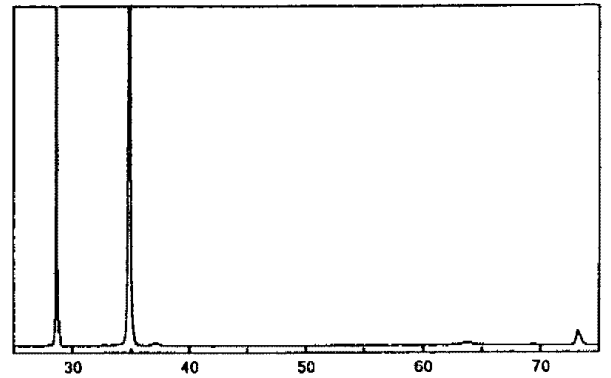


(a)

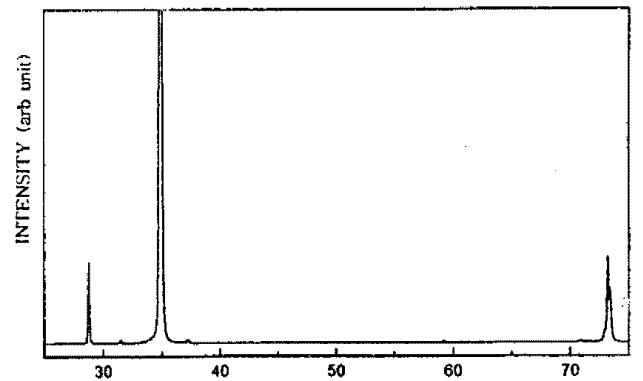


(b)

Fig.4 Surface SEM images and X-ray patterns of the GaN grown by HVPE (HCl flow rate=20cc/min) (a) SEM (b) XRD



(a)



(b)

Fig.5 X-ray patterns of GaN film grown by HVPE (HCl flow rate = 10cc/min)
(a) 10 min (b) 30 min

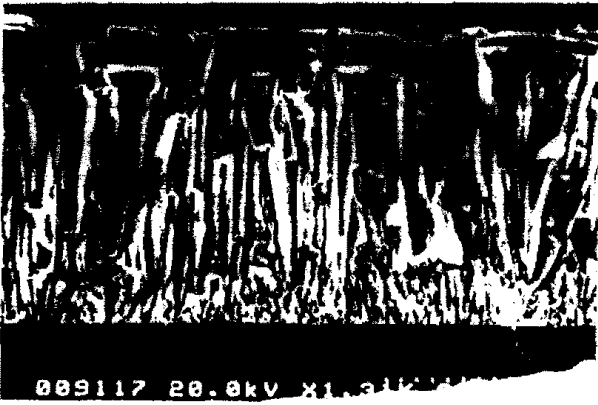


Fig.6 Cross section SEM of GaN/Si(111) film
 (Growth time = 30 min HCl flow rate = 10cc/min)

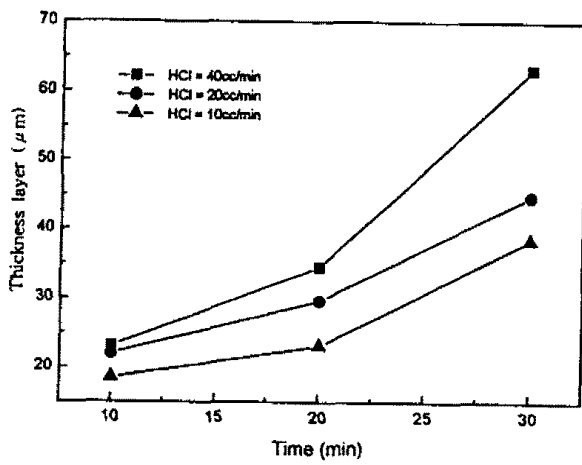


Fig.7 Dependence of the growth rate on the HCl flow rate and growth time