

HVPE법으로 제작한 GaN 기판의 특성

Properties of HVPE prepared GaN substrates

김선태, 문동찬*

대전산업대학교, 재료공학과
*광운대학교, 전자재료공학과

S. T. Kim and D. C. Moon*

Department of Materials Engineering, Taejon National University of Technology
*Department of Electronic Materials Engineering, Kwangwoon University

Key Word: GaN (질화갈륨), HVPE (Hydride Vapor Phase Epitaxy), substrate (기판)

Abstract

In this work, the freestanding GaN single crystalline substrates without cracks were grown by hydride vapor phase epitaxy (HVPE). The GaN substrates, having a current maximum size of 350 μm -thickness and 10 x 10 mm^2 area, were obtained by HVPE growth GaN on sapphire substrate and subsequent mechanical removal of the sapphire substrate. A lattice constant of $c_0=5.18486 \text{ \AA}$ and a FWHM of DCXRD was 650 arcsec for the single crystalline freestanding GaN substrate. The low temperature PL spectrum consist of excitonic emission and deep donor to acceptor pair recombination at 1.8 eV. The Raman E_2 (high) mode frequency was 567 cm^{-1} which was the same as that of strain free bulk single crystals. The Hall mobility and carrier concentration was 283 $\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$ and $1.1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, respectively. The freestanding and crack-free GaN single crystalline substrate suitable for the homoepitaxial growth of GaN, and the HVPE method are promising approaches for the preparation of large area, crack-free GaN substrates.

1. 서 론

최근 III-V족 질화물 반도체를 이용한 GaN계 청색 발광다이오드가 상용화되었으며, 다중 양자우물 (multi quantum well) 구조를 채택한 청색 반도체 레이저다이오드 (LD)가 실온에서 연속 발진하는데 성공하였다.[1, 2] 이들 발광소자는 GaN와의 격자상수의 차이가 크거나 열팽계수 차가 큰 사파이어 기판 위에 AlN 또는 GaN 완충층 (buffer layer)를 형성한 후 그 위에 GaN를 성장하는 heteroepitaxy 방법으로 제작되고 있다.[1-3] 이와 같이 완충층을 사용하여 GaN를 성장하더라도 성장된 GaN 내부에는 $10^8 \sim 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ 정도의 결정결함이 존재한다. 이와 같은 결정결함은 발광소자의 발광효율은 물론 전자소자의 동작특성 향상에 있어 커다란 저해요인으로 작용한다. 또한 사파이어 기판은 절연체로서 뒷면 전극을 형성하는 것이 불가능하므로 소자의 뒷면에

두 개의 전극을 만들고 있다. 이로 인하여 소자 크기의 최소화는 물론 전류 주입효율을 높이기가 곤란하다. 특히 사파이어 기판 위에서 GaN는 사파이어의 basal plane에 대하여 30° 회전된 상태로 성장되기 때문에 레이저 발진에 필수적인 Fabry-Perrot 공진기를 다른 III-V족 LD에서와 같이 벽개하는 방법으로 제작하는 것이 어렵다.[4]

사파이어가 GaN의 epitaxy 성장을 위한 기판으로 널리 사용되고 있는 이유는 적당한 크기의 GaN 기판이 공급되지 않고 있기 때문이다. 지난 20여 년 동안 고온·고압 용액 성장법으로 벌크 GaN 단결정을 성장시키고자 하는 연구가 이루어졌다. 그러나 최근까지도 벌크 형태의 결정은 성장되지 않고 있으며, 두께가 100 μm 정도이고, 면적이 10mm x 10mm 정도인 판상 결정이 성장되고 있다.[5] 한편, HVPE (hydride vapor phase epitaxy) 방법으로 사파이어 기판 위에 GaN를 두껍게 heteroepitaxy 성장시킨 후 사파이어를 제거하여 GaN 기판으로 활용하고자 하는 연구가 있었지만 그다지 성공적이지 못하였다.[6]

이와 같이 넓은 면적의 freestanding GaN 기판을 제작하는 것이 곤란하므로 최근에는 사파이어 기판 위에 수~수십 μm 의 GaN를 heteroepitaxy한 "GaN on sapphire" 기판이 상용화되었다.[7] 또한 사파이어 기판 위에 SiO_2 mask를 제작한 후 SiO_2 위에서 GaN를 "수평방향으로 성장" (ELOG: epitaxially lateral overgrowth)시킨 기판을 사용하여 발광소자를 제작하였다.[2, 8] 그러나, "GaN on sapphire" 기판이나 ELOG 기판 위에 homoepitaxy의 개념으로 결정결함 밀도가 낮은 GaN를 성장하는 것은 가능하지만, 사파이어 기판이 지니고 있는 원천적인 문제점, 즉, 전극의 형성과 공진기 제작 등의 문제점은 여전히 남아 있다.

따라서 이 연구에서는 사파이어 기판 위에 HVPE법으로 GaN를 두껍게 heteroepitaxy 성장한 후 기판을 제거하는 방법으로 두께가 350 μm , 면적이 100 mm^2 인 크랙이 없는 freestanding GaN 단결정 기판을 제작하여 결정학적, 광학적 및 전기적인 특성을 조사하였다.

2. 실험방법

GaN 결정을 성장하기 위하여 수평형 대기압 HVPE장치를 사용하였다. GaN의 heteroepitaxy 성장을 위하여 두께가 350 μm 인 (0001) 면의 사파이어 기판을 10mm x 10mm 크기로 절단한 후 유기 용매로 초음파 세척하여 사용하였으며, 완충층 없이 사파이어 기판 위에 직접 성장하였다.

수평형 3단 전기로의 850 $^{\circ}\text{C}$ 로 유지된 온도 영역에 Ga를 담은 석영 보트를 설치하였고, 1020~1040 $^{\circ}\text{C}$ 로 유지된 영역에는 사파이어 기판을 석영 판 위에 얹어 위치시켰다. 전기로의 온도가 성장온도에 도달하면 먼저 Ga이 놓여져 있는 영역에 HCl 가스를 30 ml/min 으로 주입하여 GaCl을 형성시킨 후 질소 가스와 함께 기판이 놓여져 있는 영역에 주입하였고, 별도의 석영판으로 NH_3 를 250 ml/min으로 주입하여 사파이어 기판 위에 GaN를 성장하였다. GaCl의 배출구로부터 기판의 위치 혹은 HCl의 유량을 조절하여 60~300 $\mu\text{m/hr}$ 의 범위내에서 GaN를 성장하였다. 성장시간이 경과되면 HCl의 공급을 중지하고 질소와 NH_3 를 600 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도까지 공급하면서 전기로의 온도를 3~10 $^{\circ}\text{C/min}$ 의 속도로 냉각시켰다.

GaN 기판을 제작하기 위하여 우선 사파이어 기판 위에 약 100 μm 두께로 GaN를 성장한 후 전기로의 냉각속도를 조절하여 사파이어 기판 쪽에 크랙을 발생시키고, 다시 전기로의 온도를 상승시켜 300~400 μm 두께로 GaN를 성장하였다.

GaN가 성장된 사파이어 기판은 다이아몬드 연마천을 사용하여 제거하였으며, substrate-free GaN 기판의 표면을 입경이 3 μm 와 1 μm 인 다이아몬드 slurry를 사용하여 연마하였다.

제작된 GaN 기판의 결정성을 알아보기 위하여 X-선 회절 실험을 하였고, 광학적 성질은 광출력이 13 mW인 He-Cd 레이저를 광원으로 사용하여 10 K 온도와 실온에서 광루미네선스 (PL)과 Ar 이온 레이저를 사용하여 Raman 산란을 측정하여 평가하였으며, 실온에서 Hall효과를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 HVPE법으로 제작한 freestanding GaN 기판의 상태를 나타낸 것이다. 제작된 GaN 기판은 두께가 350 μm 면적이 10x10 mm^2 이었다. 제작된 GaN 기판은 그림 1에서와 같이 크랙이 관찰되지 않고 있는데 이는 약 100 μm 두께로 성장된 GaN의 표면이 상대적으로 평탄하고, 크랙과 피트가 없기 때문에 그 위에 GaN를 두껍게 성장하여도 거대화된 크랙이 발생되지 않음을 알 수 있다.

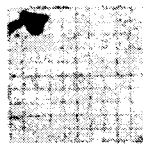


Fig. 1. Photograph of freestanding GaN substrates.

특히 사파이어 기판 쪽에만 크랙을 유도할 수 있을 정도의 두께로 GaN를 성장시킨 후 그 위에 연속적으로 GaN를 두껍게 성장시키면 사파이어 기판과 GaN 사이의 열팽창계수 차이에 의하여 발생할 수 있는 크랙이 최소화되는 것을 알 수 있다. 한편 제작된 GaN 기판의 표면을 연마한 후 표면의 평활도는 AFM 측정 결과 15~17 Å 이었다.

제작된 GaN 기판의 X-선 회절도를 그림 2에 나타내었다. GaN 기판으로부터 X-선 회절은 34.730, 72.935 및 126 $^{\circ}$ 부근의 위치에서 회절강도가 거의 같은 세 개의 피크가 나타났다. 이들 피크는 각각 육방정 GaN의 c 축 방향에 해당하는 (0002), (0004) 및 (0006)면으로부터의 회절에 의한 것이다. 또한 (0006)면의 회절선은 $k\alpha_1$ 선과 $k\alpha_2$ 선으로 분리되었다. 이로부터 GaN 기판은 c 축 방향으로 배향된 단결정 상태를 알 수 있으며, (0006)면의 $k\alpha_1$ 선의 회절각으로부터 구하여진 격자상수는 $c_0=5.18486$ Å으로서 벌크 GaN 단결정의 격자상수 $c_0=5.1856$ Å과 [5] 비교된다.

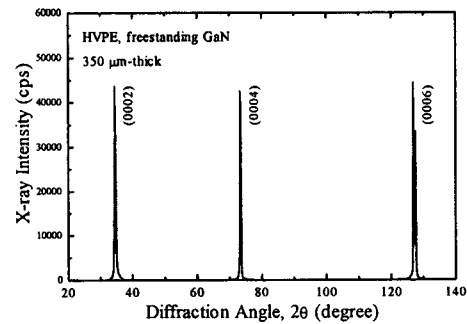


Fig. 2. X-ray diffraction pattern of freestanding GaN substrates.

그림 3은 제작된 GaN 기판의 (0002)면에 대한 이중 X-선 회절도를 나타낸 것으로서 반치폭은 650 arcsec이었다. 그러나 벌크 GaN의 반치폭 30~40 arcsec에 [5] 비하여 상대적으로 크게 나타났는데, 이것은 HVPE법에 의한 GaN의 결정성장 속도가 벌크결정의 성장속도에 비하여 빠른 관계로 전위와 같은 결정결함이 존재하거나 misoriented된 결정들이 mosaic 구조로 존재하기 때문이라 여겨진다.

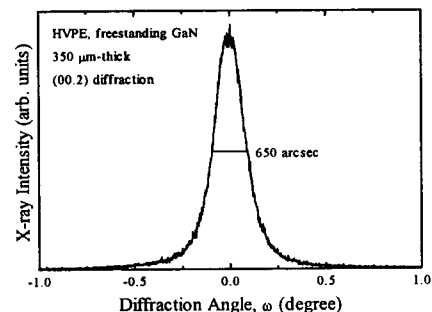


Fig. 3. Double crystal X-ray diffraction patterns for a freestanding GaN substrates.

그림 4는 제작된 GaN 기판에 대하여 10 K의 온도에서 측정된 PL 스펙트럼을 나타낸 것이다. PL 스펙트럼은 에너지 갭 부근에서 여기자 (exciton)와 관련된 발광과 1.8 eV 부근에서의 깊은 준위에 의한 발광으로 구성되었다. 에너지 밴드 갭 부근에서 주된 발광은 3.472 eV에서 나타났으며, 이 피크의 반치폭은 6 meV이었다. 이는 중성 도너에 속박된 여기자의 소멸에 의한 발광 (I_2)으로서 벌크 GaN 기판 위에 homoepitaxy 한 GaN에서 I_2 발광 피크 위치와 잘 일치한다.[9] 많은 연구자들에 의하여 GaN에서 중성 도너에 구속된 여기자 (D_0X)와 관련된 발광이 3.470 eV 부근에서 보고되었다. 이 발광과 관련되는 도너는 결정 결함인 질소 공격자점 (vacancy)이라 여겨지고 있다.

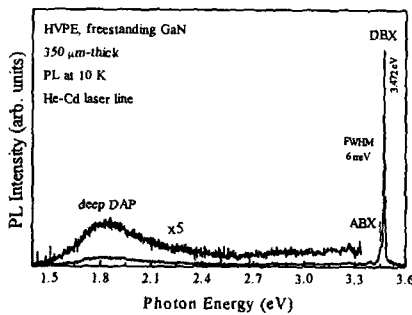


Fig. 4. PL spectrum measured at 10 K for freestanding GaN substrates.

일반적으로 GaN에서 결정 결함에 의하여 깊은 준위를 형성하고 있는 도너와 엑셀터 쌍 사이의 재결합 발광은 2.2 eV 부근에서 황색 발광이 나타나고 있으나, 본 실험에서는 그림 4에서와 같이 10 K에서 1.8 eV의 위치에서 깊은 준위에 의한 발광이 나타났다. 실온에서 측정된 PL 스펙트럼을 그림 5에 나타내었는데, 실온에서는 3.4 eV 부근에서 에너지 갭 사이의 캐리어 재결합에 의한 발광과 함께 2.2 eV 부근에서 깊은 준위에 의한 황색 발광이 1.8 eV에서의 발광 강도에 비하여 크게 나타났다. GaN에서 2.2 eV의 깊은 준위를 형성하는 원인에 대해서는 몇 가지가 제시되고 있지만, GaN에서 1.8 eV의 발광은 일반적으로 관찰되지 않고 있으며, 온도에 따라 그 강도가 변화되는 원인 또한 규명되지 않고 있는 실정이다. 단지 Khasanov 등[10]이 N, P, Cd 및 Mg 등의 불순물 원자를 이온주입시킨 GaN에서 1.7 eV 부근의 발광을 관찰하고, 이 발광은 결정 결함과 관련이 있다고 설명하였다. 한편, 결정의 품질이 좋지 않거나 불순물이 첨가된 경우 3.27 eV 부근에서 얇은 준위를 형성하고 있는 도너와 엑셀터 쌍 사이의 재결합에 의한 발광과 포논 복제에 의한 발광이 세분되어진다. 그러나, 본 실험에서 제작한 GaN 단결정 기판에서는 3.27 eV 부근에서 특이한 발광이 나타나지 않았다. 이와 같은 광학적 성질, 즉 에너지 갭 부근에서 자유 여기자와 구속 여기자 관련 발광과, 얇은 준위의 도너-엑셀터 쌍 사이의 재결합에 의한 발광이 나타나지 않은 사실로부터 HVPE법으로 제작한 GaN 단결정 기판은 광학적 성질과 관련된 결정 결함 성질이 비교적 양호한 상태의 것임을 알 수 있다.

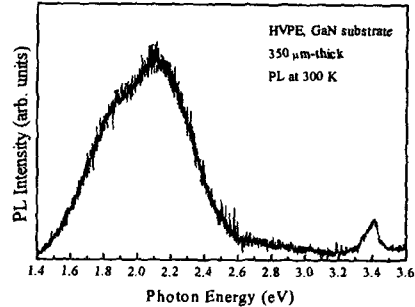


Fig. 5. PL spectrum measured at room temperature for freestanding GaN substrates.

그림 6은 GaN 기판에 대하여 실온에서 측정된 라만 스펙트럼을 나타낸 것이다. 육방정 GaN에서 가능한 5개의 모드가 각각 $A_1(LO)=531.7$, $E_1(LO)=558.1$, $E_1(\text{high})=566.8$, $A_1(LO)=738.3$, 및 $E_2(LO)=742.2 \text{ cm}^{-1}$ 에서 나타났다. 육방정 대칭구조 (C_{6v})를 갖는 GaN의 라만 모드는 벌크 단결정의 경우 $A_1(LO)=531 \text{ cm}^{-1}$, $E_1(LO)=560 \text{ cm}^{-1}$, $E_2(\text{low energy})=144 \text{ cm}^{-1}$, $E_2(\text{high energy})=568 \text{ cm}^{-1}$, $A_1(LO)=735 \text{ cm}^{-1}$, $E_2(LO)=742 \text{ cm}^{-1}$ 의 6개 branch가 존재한다.[11] 이들 중 $E_2(\text{high energy})$ 모드는 결정의 변형 또는 외부에서 인가하는 압력에 대하여 모드 주파수가 변화되며,[11] $A_1(LO)$ 모드는 불순물의 도핑량에 의하여 모드 주파수가 변화된다.[12]

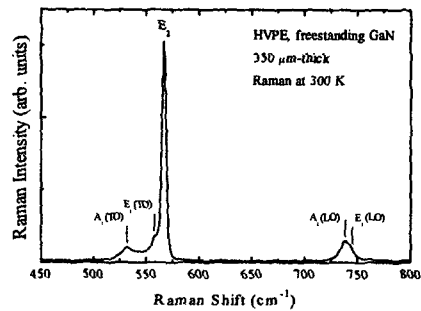


Fig. 6. Raman spectrum for freestanding GaN substrates.

그림 7은 HVPE법으로 사파이어 기판 위에 성장시킨 두께 10 μm 의 GaN과 1단계 성장법으로 제작한 substrate-free GaN 기판의 E_2 모드를 비교하여 나타낸 것이다. 사파이어 기판 위에 성장된 GaN의 E_2 모드 주파수는 568 cm^{-1} 이었고, GaN 기판의 E_2 모드 주파수는 567 cm^{-1} 로서 사파이어 기판 위에 성장된 10 μm 두께의 GaN에 비하여 1 cm^{-1} 정도 낮은 주파수 쪽으로 이동하여 벌크 GaN 단결정의 E_2 모드 주파수와 같은 값[12]을 나타내었다. 따라서 HVPE법으로 제작된 GaN 단결정 기판은 벌크 GaN 단결정과 같이 용적이 존재하지 않는 상태임을 알 수 있다.

한편, 제작된 기판에 대하여 실온에서 Hall 효과를 측정된 결과 전기전도형은 n형이었고, 전기 비저항은 $0.02 \Omega \cdot \text{cm}$ 이었으며, 캐리어 이동도와

농도는 각각 $283 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 와 $1.1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 이었다. 이와 같은 전기적 성질은 벌크 GaN의 캐리어 농도 $3 \sim 6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 와 비교된다.[5] 이와 같이 HVPE법으로 제작한 GaN 기판의 캐리어 농도가 작게 나타난 것은 상대적으로 불순물의 오염이 작거나, 질소 공격자점의 발생이 억제되었기 때문이라 생각된다.

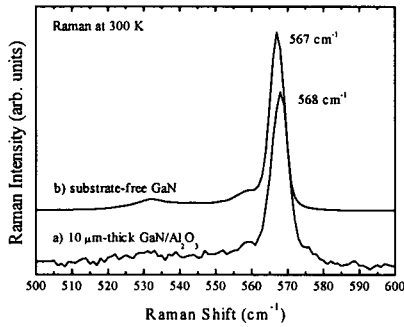


Fig. 7 Raman E_2 mode spectra for a) $10 \mu\text{m}$ thick GaN on sapphire substrate and b) freestanding GaN substrates.

4. 결 론

본 연구에서는 HVPE법으로 두께가 $350 \mu\text{m}$ 이고, 면적이 $10 \times 10 \text{ mm}^2$ 이며, 크랙이 없는 freestanding GaN 단결정 기판을 제작하여 그 특성을 조사하였다. 제작된 GaN 기판은 c-축 방향의 격자상수는 $c_0 = 5.18486 \text{ \AA}$ 이었고, 이중 X-선 회절도의 반치폭은 650 arcsec 이었다. 10 K 온도에서 PL 스펙트럼은 에너지 밴드 갭 부근에서 중성 도너에 속박된 여기자의 소멸에 의한 발광 (I_2)과 중성 억셉터에 구속된 여기자와 관련된 재결합 발광 (I_1) 및 자유여기자 A의 소멸에 의한 발광과, 1.8 eV 부근에서 깊은 준위에 의한 발광으로 구성되었다. GaN 기판의 E_2 모드 주파수는 567 cm^{-1} 로서 벌크 GaN 단결정의 E_2 모드 주파수와 같은 값을 나타내었다. 한편, 제작된 기판에 대하여 실온에서 전기전도형은 n형이었고, 전기 비저항은 $0.02 \Omega \cdot \text{cm}$ 이었으며, 캐리어 이동도와 농도는 각각 $283 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 와 $1.1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 이었다. 이와 같은 성질의 GaN 단결정 기판은 homoepitaxy에 의한 양질의 GaN 결정을 성장하기 위한 기판으로 사용될 수 있을 것으로 기대된다.

감사의 글

이 연구는 1997년도 LG종합기술원의 위탁과제 지원 연구비와 대전산업대학교 기성회 지원 연구비에 의하여 수행된 것임을 밝히며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. S. Nakamura, T. Mukai, and M. Senoh, Appl. Phys. Lett, 64, 1687, 1994.
2. S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita, H. Kiyoku, Y. Sugimoto, T. Kozaki, H. Umemoto, M. Sano, and K. Chocho, Proc. 2nd ICNS, S-1, 1997.
3. H. Amano, N. Sawaki, I. Akasaki, and Y. Toyoda, Appl. Phys. Lett, 48, 353, 1986.
4. S. Nakamura and G. Fasol, The Blue Laser Diode, 1st ed. (Spring-Verlag, Heidelberg) 1997.
5. S. Porowski, 2nd ICNS, TH 2-1, 1997.
6. K. Naniwae, S. Itoh, H. Amano, K. Itoh, K. Hiramatsu, and I. Akasaki, J. Crystal Growth, 99, 381, 1990.
7. Compound Semiconductors, 3, 10, 1997.
8. C. Sasaoka, H. Sunakawa, A. Kimura, M. Nido, and A. Usui, 2nd ICNS, S-4, 1997.
9. S. Porowski, Mater. Sci. Eng. B, 44, 407, 1977.
10. I. S. Khasanov, A. V. Kuznetsov, A. A. Gippius, and S. A. Semiletov, Sov. Phys. Semicon, 17, 187, 1983.
11. P. Perlin, C. J. Carillon, J. P. Itie, A. S. Miguel, I. Gregzory, and A. Polian, Phys. Rev. B, 45, 83, 1992.
12. T. Kozawa, T. Kachi, H. Kano, Y. Taga, M. Hashimoto, N. Koide, K. Manabe, J. Appl. Phys, 75, 1096, 1994.