

MgAl₂O₄ 기판위에 GaN의 Hydride Vapor Phase Epitaxy 성장과 특성

이영주 · 김선태 · 김배용* · 홍창희*

대전산업대학교 재료공학과

*LG종합기술원 소재재료 1실

Growth and Properties of GaN on MgAl₂O₄ Substrate by Hydride Vapor Phase Epitaxy Method

Y. J. Lee, S. T. Kim, B. Y. Kim* and C. H. Hong*

Department of Materials Engineering, Taejon National University of Technology, Taejon 300-717

*Device and Materials Lab. 1, LG Corporate Institute of Technology, Seoul 137-140

(1997년 3월 28일 받음, 1997년 7월 7일 최종수정본 받음)

초 록 HVPE(hydride vapor phase epitaxy)법으로 (111) MgAl₂O₄ 기판위에 GaN 후막을 성장하였다. GaN를 성장하기 전에 기판의 표면을 GaCl로 처리한 후 성장하였을 때 이중 X선 회절 피크의 반치폭이 710 arcsec로서 NH₃로 처리한 후 성장한 GaN에 비하여 작았으며, 무색 투명한 경면상태가 얻어졌다. 1130℃의 온도에서 성장된 GaN의 광루미네선스(PL) 특성은 결정성장온도에서 기판으로부터 Mg이 out-diffusion하여 auto-doping됨으로써 불순물이 첨가된 GaN의 PL 특성과 동일하게 나타났다. 10K의 온도에서 측정된 PL 스펙트럼은 자유여기자와 속박여기자의 재결합천이에 의한 피크들과 Mg과 관련된 도너-억셉터 쌍 사이의 재결합 및 이의 1LO, 2LO, 3LO 및 4LO 포논복제에 의한 피크들이 나타났다. 성장된 GaN는 n형의 전도성을 나타내었으며, 캐리어 이동도와 농도는 각각 21.3cm²/V·sec와 4.2×10¹⁹cm⁻³이었다.

Abstract Hydride vapor phase epitaxy (HVPE) method was performed to grow the thick GaN films on (111) spinel MgAl₂O₄ substrate. The surface morphology of thick-film GaN depends on the surface pretreatment conditions of substrate. When we used GaCl as pretreatment source, the full-width at half maximum of double crystal X-ray rocking curve was 710 arcsec which was a half of NH₃ pretreated ones, and colorless, transparent and mirror-like surface was obtained. The GaN films on MgAl₂O₄ substrate revealed characteristics of photoluminescence (PL) in impurity doped GaN by the out-diffusion and auto-doping of Mg from MgAl₂O₄ substrate during GaN growth. The PL spectrum measured at 10K consists of free and bound excitons related recombination transition, Mg-related donor-acceptor peak and its 1LO, 2LO, 3LO, 4LO phonon replicas. The GaN layer was n-type conducting with electron mobility of 21.3cm²/V·sec and carrier concentration of 4.2×10¹⁹cm⁻³.

1. 서 론

최근 많은 관심이 모아지고 있는 청색 발광다이오드(LED)와 레이저 다이오드(LD)와 같은 단파장 발광소자는 전색상 표시장치, 레이저 프린터, 고밀도 광 혹은 자기정보저장장치의 기록과 판독 레이저 광원 및 수중 광통신 시스템은 물론 광-화학 반응장치 등에 응용될 것으로 기대되고 있다. III-V족 질화물반도체를 이용한 청·녹색 LED와 LD에 대한 오랜 연구의 결과로 고휘도 청색 LED의 상용화가 실현되었으며, InGaN를 활성층으로 사용한 청자색(410nm)의 LD가 실온에서 35시간 이상 연속발전 하는데 성공하였다^{1,2)}.

현재 상용화되고 있는 청·녹색 LED와 실온 연속발전에 성공한 청자색 LD는 사파이어(Al₂O₃) 기판위에 MOCVD(metalorganic chemical vapor deposition)법으로 GaN를 heteroepitaxy 성장하여 제작하고 있다. 이러한 발광소자는 사파이어 기판과 GaN 사이의 서로 다른 물리적 성질

에 의하여 결정결함이 10⁸~10¹⁰cm⁻² 정도 존재한다³⁾. 결정결함 발생의 주된 원인은 사파이어 기판과 GaN 사이의 커다란 격자상수차(~14%)와 열팽창계수차(~34%)에 의한 것으로서 발광소자의 동작특성을 최적화하는데 커다란 장애 요인으로 여겨지고 있다. 이러한 문제를 해결하기 위해 격자부정합도가 적은 산화물 기판을 이용한 heteroepitaxy 성장과^{4~6)}, 벌크 GaN 기판을 이용한 homoepitaxy 성장에 관한 연구가 이루어지고 있다^{7,8)}.

이 연구에서 GaN의 성장을 위하여 기판으로 사용하고자는 입방정 MgAl₂O₄는 스피넬(spinel) 구조이고, 격자상수는 8.083Å이며 벽개면은 (100)면이다. MgAl₂O₄의 (111)면에서 산소원자의 사이의 결합길이는 2.86Å이고, GaN의 (0001)면에서 질소원자 사이의 결합길이는 3.16Å으로서 이들 사이의 유효 격자부정합도는 9.5%이다⁹⁾. 이는 사파이어와 GaN 사이의 격자부정합도는 14%에 비하여 적은 값이다. 이와 같은 성질의 MgAl₂O₄를 기판으로 사용하여 MOCVD법으로 고품위의 GaN 박막을 성장하였

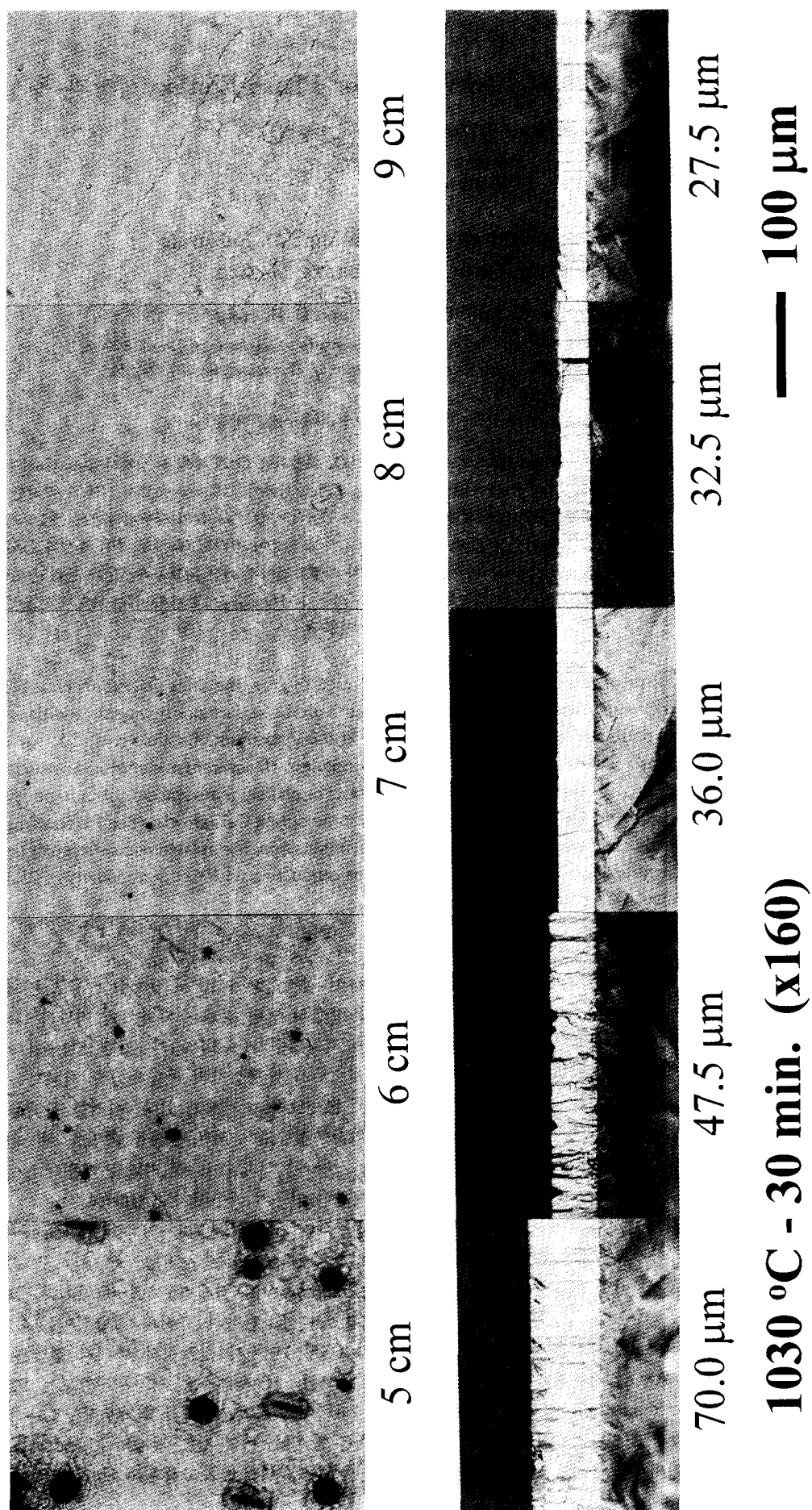


Fig. 1. Surface morphology and cross-sectional view of GaN films on MgAl_2O_4 substrate with distance from GaCl outlet.

으며⁹⁾, 발광파장이 385nm인 LED의 제작과 실온에서 410nm의 파장을 펄스발진하는 LD를 제작하는데 성공하였다^{9,10)}. 사파이어를 MgAl₂O₄로 대체하여 사용하였을 때의 장점으로는 우선 격자부정합도가 적어 결정학적으로 양질의 GaN 박막을 성장하는 것이 가능하며, MgAl₂O₄의 벽개면 (100)과 GaN의 벽개면 (1100)이 평행하여 레이저 발진에 필수적인 공진기를 형성하는 것이 가능하다는 것이다.

따라서, 이 연구에서는 GaN와의 격자부정합도가 적은 (111) MgAl₂O₄ 기판위에 HVPE(hydride vapor phase epitaxy)법으로 후막 GaN를 성장한 후, 결정학적, 광학적 및 전기적 특성 등을 평가하였다.

2. 실험방법

GaN의 성장을 위한 HVPE 장치는 온도를 독립적으로 조절할 수 있는 3단 수평형 전기로와 가스 유량 조절부, 배기 가스 처리부로 구성되었다¹¹⁾. 석영반응관의 내경은 48mm이고, 각 반응가스의 도입은 석영관을 사용하였다. 반응관내에 금속 Ga과 기판을 위치시킨 후 반응관 내부를 10⁻⁴ torr의 진공으로 배기한 후 N₂가스를 주입하면서 전기로의 온도를 상승시켰다. HCl을 N₂와 함께 금속 Ga 위로 통과시켜 GaCl을 생성하고, (111) MgAl₂O₄ 기판이 놓인 결정성장영역에서 NH₃와 함께 반응하여 GaN가 성장되도록 하였다. 두께가 400μm인 (111) MgAl₂O₄ 기판을 5mm×5mm 또는 10mm×10mm의 크기로 절단한 후 이온정계수로 희석된 HF용액(H₂O : HF = 10 : 1)으로 30초 동안 에칭하여 사용하였다. Ga의 온도와 기판이 놓이는 부분의 온도는 각각 850℃와 950~1150℃로 유지하였다. 결정성장시간이 경과되면 HCl의 공급을 차단한 후 전기로의 온도가 600℃까지 냉각되는 동안 NH₃를 계속 주입하여 성장된 GaN가 재분해되는 것을 방지하였다. 이 실험에 있어 각 가스의 유량은 유량계를 사용하여 조절하였으며, GaN의 결정성장에 적용된 각 가스의 대표적인 유량은 표 1과 같다.

Table 1. The Gas Flow Rates for HVPE System.

Flow rate (ml/min.)			
NH ₃	HCl	diluent N ₂	Main N ₂
300	30	300	3,000

GaN 성장직전에 결정성장온도에서 MgAl₂O₄ 기판의 표면을 GaCl 또는 NH₃로 전처리를 행하였다. GaCl로 전처리를 하는 경우에는 NH₃를 공급하지 않는 상태에서 Ga 위로 HCl을 공급하여 GaCl을 형성한 후 N₂와 함께 기판이 놓여져 있는 영역에 공급하여 일정시간 유지하였으며, NH₃로 전처리하는 경우에는 HCl을 공급하지 않는 상태에서 NH₃만을 공급하면서 일정시간 유지하였다.

성장된 GaN 박막의 두께와 표면상태를 금속현미경으로 조사하였고, 이중결정 X-선회절장치를 이용하여 결정의 품질을 평가하였다. 광학적 성질을 평가하기 위하여 여기광

원으로 발진파장과 출력이 각각 325nm와 90mW인 He-Cd 레이저와 초점길이가 1m인 monochromator를 이용하여 광루미네센스를 측정하였으며, 전기적 성질을 평가하기 위하여 5mm×5mm 크기의 시료 네모사리에 In으로 전극을 형성한 후 van der Pauw법에 의한 Hall효과를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

HVPE법을 이용한 GaN의 결정성장에 있어 결정의 품질은 특정의 성장온도에서 GaCl 배출구로부터의 거리에 크게 영향을 받았다. 그림 1은 1030℃의 온도에서 30분동안 성장된 GaN의 표면과 단면사진을 GaCl 배출구로부터의 위치에 따라 나타낸 것이다. GaCl의 배출구로부터 5cm 떨어진 위치에서 성장된 GaN의 표면에는 직경이 25μm 정도인 피트(pits)들이 다량 존재하였으며, 표면의 요철도 심하였다. GaCl의 배출구로부터 멀어질수록 피트의 크기가 감소하였으며, 8cm의 위치에서 성장된 GaN는 표면에서 피트가 관찰되지 않았고, 표면의 평활성도 양호하였으며 무색투명한 경면을 나타내었다. 또한 GaCl의 배출구로부터 기판의 위치에 따른 GaN의 성장율은 그림 2에 보인 것과 같이 GaCl의 배출구로부터의 거리에 대하여 지수함수적으로 감소하였다. 이 실험에서 기판의 최적위치는 표면이 경면상태로 성장되는 8~10cm로 하였으며, 이 위치에서 GaN의 성장율은 성장온도 1030℃에서 약 65~50μm/hr 이었다.

(111) MgAl₂O₄ 기판위에 GaN를 성장하기 직전에 MgAl₂O₄ 기판을 GaCl 혹은 NH₃로 표면처리하는 것에 의하여 성장되는 GaN의 표면상태가 크게 영향을 받았다. 그림 3은 1100℃의 온도에서 GaN 성장전에 기판의 전처리 조건에 따른 표면상태를 비교하여 나타낸 것이다. 1100℃의 온도에서 기판 표면의 전처리과정을 거치지 않고 10분 동안 성장된 GaN의 표면은 그림 3-a)에 보인 것과 같이 기판의 표면에 대하여 수평방향으로의 성장보다는 수직방향으로의 성장이 지배적으로 일어나 직경이 약 15μm인 육

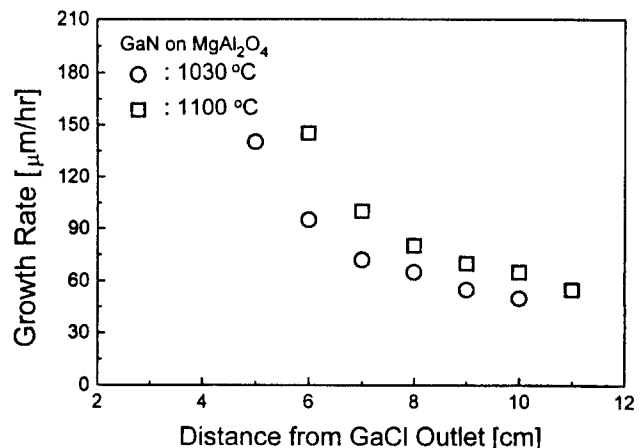


Fig. 2. Growth rate of GaN films on MgAl₂O₄ substrate with respects to the distance from GaCl outlet.

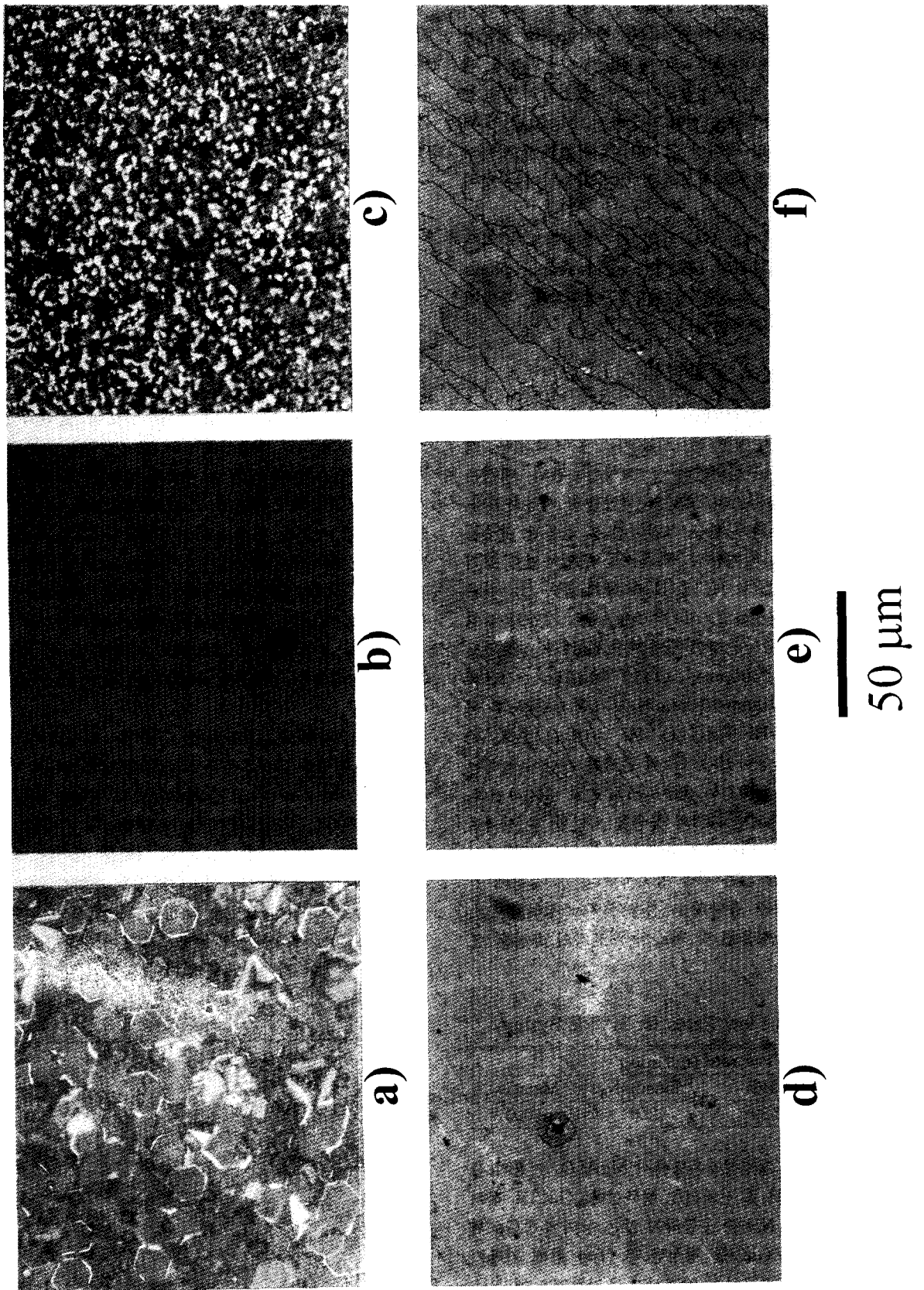


Fig. 3. Surface morphology of GaN grown at 1130 °C for 10 min. along with pretreatment conditions of substrate surface. a) not pretreated, b) pretreated with NH_3 for 3 min. c) pretreated with NH_3 for 5 min. d) pretreated with GaCl for 3 min. with flowrate of 30 cc/min. of HCl. e) same as d) but 30 min. growth. f) pretreated with GaCl for 3 min. with flow rate of 40 cc/min. of HCl.

각형의 hillock이 존재하였고 표면거칠기가 심하였다. NH_3 로 전처리를 한 후 성장된 GaN의 표면은 그림 3-b), c)에

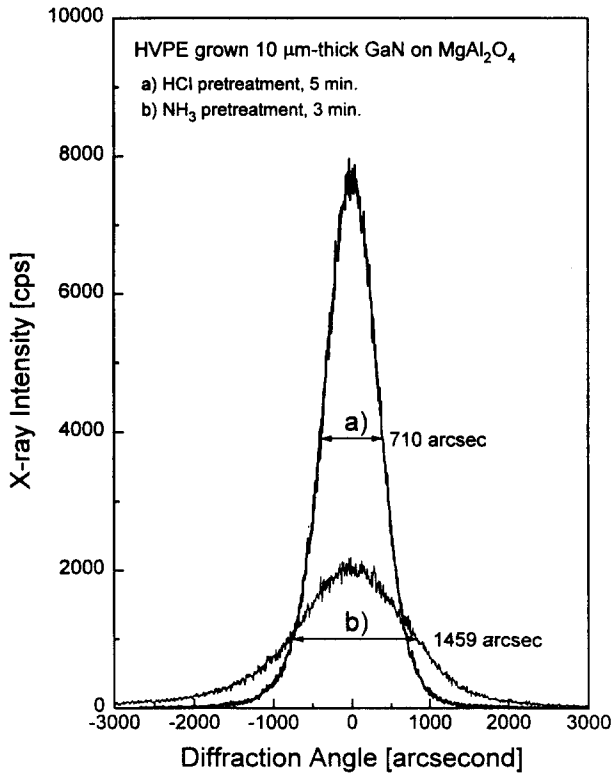


Fig. 4. Double crystal X-ray rocking curves of GaN films on MgAl₂O₄ substrate along with pretreatment conditions.

서 보는 것처럼 NH₃의 유량보다는 전처리 시간에 크게 의존하였다. 3분동안 NH₃로 전처리를 한 후 성장된 GaN의 표면은 비교적 경면을 나타내었으나, 전처리 시간이 5분에서는 hill lock과 피트가 다량 존재하여 평탄한 표면을 얻을 수 없었다. GaCl로 5분동안 전처리를 한 후 성장된 GaN의 표면은 그림 3-d), e) 및 f)에서 보는 것처럼 수평방향으로의 성장에 의하여 비교적 평탄한 표면이 얻어졌다. GaN의 표면상태는 GaCl을 형성하기 위하여 공급하는 HCl의 유량에 따라 변화하였다. 즉 HCl의 유량이 40cc/min으로 성장된 GaN의 표면은 그림 3-f)와 같이 테라스 형태의 표면상태를 나타내었으나 30cc/min으로 성장된 GaN의 표면은 그림 3-d)에서와 같이 경면을 나타내었다. 특히 HCl의 유량을 30cc/min으로 하여 5분동안 표면 전처리를 한 후 30분동안 성장하였을 때 표면의 상태는 그림 3-e)에서와 같이 10분동안 성장시킨 표면상태와 비교하여 크게 변화되지 않았다. 이로부터 GaN의 성장직전에 기판의 표면을 GaCl 또는 NH₃로 처리함으로써 GaN의 에피택셜 성장에 있어 핵생성의 위치를 균일하게 제공하여 수평방향으로의 결정성장을 촉진시키는 것을 알 수 있다.

1130°C의 온도에서 GaCl과 NH₃로 각각 5분과 3분동안 전처리를 한 후 10분동안 성장된 두께가 약 10μm인 GaN 박막의 (0002)방향에 대하여 측정된 이중결정 X-선 회절도를 그림 4에 나타내었다. GaCl로 전처리를 한 후 성장된 GaN의 이중결정 X-선 회절피크의 반치폭은 710 arcsec 이었고, NH₃로 전처리를 한 후 성장된 GaN의 반치폭은 1459 arcsec로서 GaCl로 전처리를 한 후 성장한 GaN에 비하여 약 두배정도 큰 값을 보였다. 따라서 MgAl₂O₄ 기판

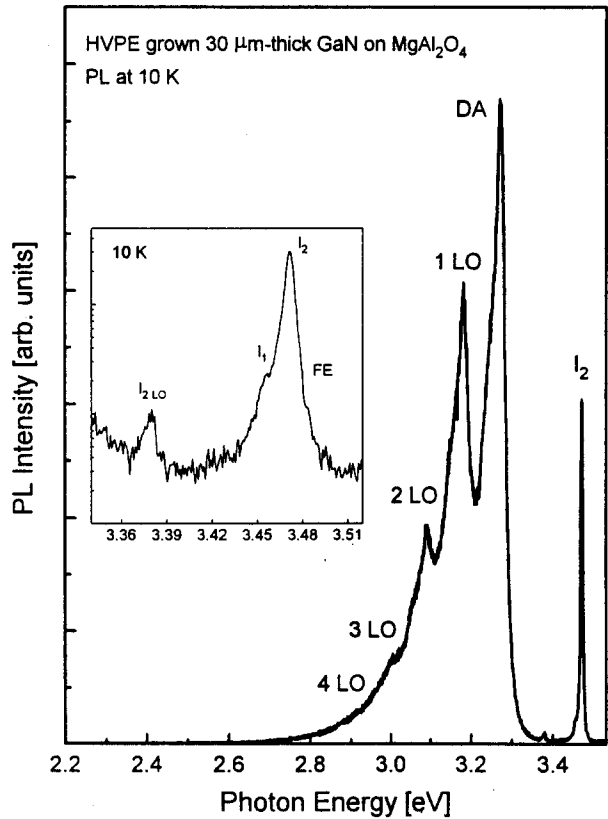


Fig. 5. 10K photoluminescence spectrum of GaN films on MgAl₂O₄ substrate.

위에 GaN를 성장하기 직전에 기판의 표면을 GaCl로 전처리하는 것이 NH₃로 전처리하는 것에 비하여 결정의 품질을 향상시키는데 보다 효과적임을 알 수 있다. 그러나 이와 같이 GaN의 성장직전에 기판의 표면을 GaCl 혹은 NH₃로 전처리를 행함에 따라 성장되는 GaN의 결정품질이 크게 영향을 받는 원인에 대해서는 아직 잘 알려져 있지 않으며, 이에 대한 보다 상세한 연구가 있어야 할 것으로 사료된다.

그림 5는 1100°C의 온도에서 30분동안 성장된 두께 30 μm인 GaN에 대하여 10K 온도에서 측정된 광루미네센스 (PL) 스펙트럼이다. MgAl₂O₄ 기판위에 성장된 GaN에서는 Al₂O₃ 기판위에 성장된 GaN와는 현저하게 다른 PL 특성을 나타내었다¹¹⁾. 즉 MgAl₂O₄ 기판위에 성장된 GaN에서는 3.4714eV에서 반치폭이 약 6meV인 중성도너에 속박된 여기자 (bound exciton)의 재결합에 의한 발광피크 (I₂)와 I₂보다 높은 에너지인 3.4834eV에서 free-exciton의 소멸에 의한 발광피크 (FE)가 관찰되었고, 낮은 에너지 쪽에서는 중성 억셉터에 속박된 여기자의 재결합에 의한 발광피크 (I₁)가 3.4558eV에서 나타났다. 또한 3.3803eV에서 관찰된 피크는 I₂와의 에너지 차가 GaN 내에서 LO 포논 에너지와 같은 90meV인 사실로부터 I₂ 재결합 전이의 LO 포논복제 (phonon replica)에 의한 것임을 알 수 있다¹²⁾. 여기자 관련 피크보다 낮은 에너지 쪽에서 나타나고 있는 스펙트럼의 형태는 불순물이 첨가된 GaN의 광루미네센스 스펙트럼과 동일한 형태로서 3.27, 3.18, 3.09, 3.0 및 2.91eV의 위치에서 피크가 검출되었다¹³⁾. 3.27eV의 피크는 GaN에서 억셉터로 작용하는 불순물과 관련된 도너-억셉터 쌍

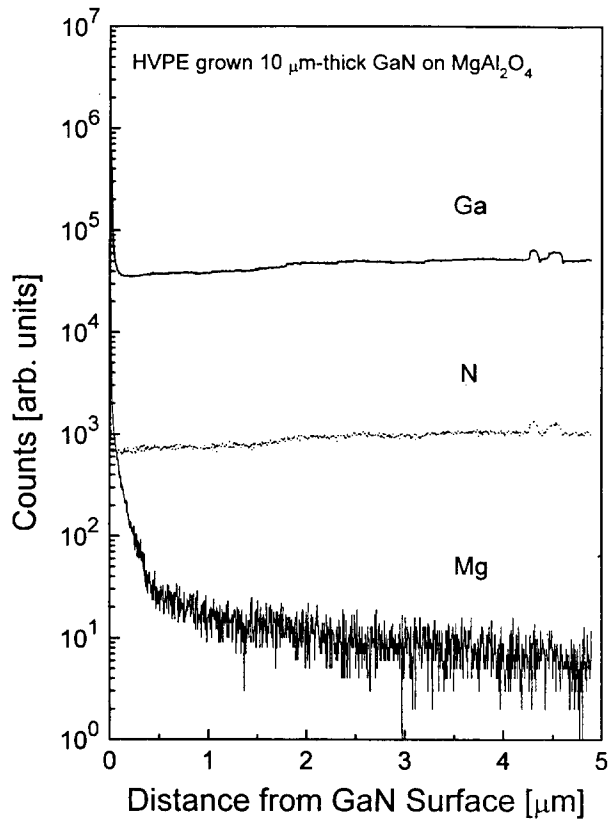


Fig. 6. SIMS depth profile of GaN films on $MgAl_2O_4$ substrate.

재결합에 의한 피크(DA)이고, 이 보다 낮은 에너지에서 관찰된 세개의 피크는 그 에너지 간격이 LO 포논에너지와 같은 90meV인 것으로부터, 이들은 도너-억셉터 쌍 재결합의 1LO, 2LO, 3LO 및 4LO 포논복제에 의한 것임을 알 수 있다. 또한 통상적으로 2.2eV의 위치에서 관찰되는 깊은 준위에 의한 발광피크는 검출되지 않았다. 이와 같이 에너지갭 부근 천이에서 엑시톤의 소멸 재결합과 관련하여 분리된 스펙트럼이 나타난 것과 불순물과 관련된 깊은 준위에 의한 발광이 검출되지 않은 사실로부터 이 연구에서 HVPE법으로 $MgAl_2O_4$ 기판위에 성장한 GaN의 품질은 비교적 양호한 상태임을 알 수 있다. $MgAl_2O_4$ 기판위에 성장된 GaN의 PL 스펙트럼은 사파이어 기판위에 성장된 GaN의 PL과 전혀 다른 성질을 나타내었는데 이는 결정의 성장온도에서 기판인 $MgAl_2O_4$ 로부터 Mg이 out-diffusion하여 GaN 내에서 불순물로 작용하기 때문이라 여겨진다. 이와 같은 사실을 정량적으로 해석하기 위하여 $MgAl_2O_4$ 기판위에 성장된 GaN에 대하여 SIMS분석을 행한 결과 그림 6에 보인 것과 같이 Mg이 성장된 GaN층 내에 존재하고 있는 것을 확인할 수 있었으나 표준시편이 없는 관계로 Mg의 량을 정확하게 알 수가 없었다.

최적의 조건에서 성장한 두께 20 μm 인 GaN 박막은 Mg이 도핑되었음에도 불구하고 n형의 전기전도성을 나타내었으며, 실온에서의 비저항은 $7 \times 10^{-2} \Omega \cdot cm$, 전자농도는 $4.2 \times 10^{18} cm^{-3}$ 이었고, 이동도는 21.3 $cm^2/V \cdot sec$ 이었다. 전자농도를 고려하였을 때 예상되는 이동도($\sim 100 cm^2/V \cdot sec$)에¹⁴⁾ 비하여 측정된 이동도 값이 적게 나타난 것은 불순물의 auto-doping에 의한 캐리어의 보상효과에 의한 것

으로 여겨진다.

4. 결 론

이 연구에서는 HVPE법으로 $MgAl_2O_4$ 기판위에 GaN를 성장하고, 그 결정학적, 광학적 및 전기적 특성을 조사하였다. HVPE법으로 (111) $MgAl_2O_4$ 기판위에 GaN를 성장하기 전에 기판의 표면을 GaCl로 처리한 후 성장하였을 때 이중 X선 회절 피크의 반치폭이 710 arcsec로서 NH_3 로 처리한 후 성장한 GaN에 비하여 작았다. 1100 $^\circ C$ 의 온도에서 성장된 GaN의 광루미네선스(PL) 특성은 Mg이 첨가되었을 때의 PL 특성을 나타내었다. 10K의 온도에서 측정된 PL 스펙트럼은 자유여기자와 속박여기자의 재결합천이에 의한 피크들과 불순물과 관련된 도너-억셉터 쌍 사이의 재결합 및 이의 1LO, 2LO, 3LO 및 4LO 포논복제에 의한 피크들이 나타났다. 성장된 GaN는 n형의 전도성을 나타내었으며, 캐리어 이동도와 농도는 각각 21.3 $cm^2/V \cdot sec$ 와 $4.2 \times 10^{18} cm^{-3}$ 이었다.

감사의 글

이 연구는 1996년도 LG종합기술원의 위탁과제로 수행된 연구의 일부임을 밝히며, 아울러 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

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, Y. Sugimoto, and H. Kiyoko, *Appl. Phys. Lett.*, **70**, 868 (1997)
3. S. D. Lester, F. A. Ponce, M. G. Cradford, and D. A. Steigerwald, *Appl. Phys. Lett.*, **66**, 1249 (1996)
4. P. Kung, A. Saxler, X. Zhang, D. Walker, R. Lavado, and M. Razeghi, *Appl. Phys. Lett.*, **19**, 2116 (1996)
5. A. Kuramata, K. Horino, K. Domen, and K. Shinohara, *Appl. Phys. Lett.*, **67**, 2521 (1995)
6. E. S. Hellman, C. D. Brandle, L. F. Schneemeyer, D. Wiesmann, I. Brener, T. Siegrist, G. W. Berkstresser, D. N. E. Buchanan, E. H. Hartford, Jr., *MRS-Internet Journal*, NSR 1, Article 1 (1996)
7. H. Teisseyre, G. Nowak, M. Leszczynski, I. Grzegory, M. Bockowski, S. Krukowski, S. Porowski, M. Mayer, A. Pelzmann, M. Kamp, K. J. Ebeling, G. Karczewski, Jr., *MRS-Internet Journal*, NSR 1, Article 13 (1996)
8. F. A. Ponce, D. P. Bour, N. M. Johnson, H. I. Helava, I. Grzegory, J. Jun, and S. Porowski, *Appl. Phys. Lett.*, **68**, 917 (1996)
9. J. W. Yang, Q. Chen, C. J. Sun, B. Lim, M. Z. Anwar, and M. A. Khan, *Appl. Phys. Lett.*, **69**, 369

- (1996)
10. S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita, H. Kiyoku, and Y. Sugimoto, *Appl. Phys. Lett*, **68**, 3269 (1996)
 11. 김선태, 문동찬, 홍창희, *한국재료학회지*, **6**, 457 (1996)
 12. L. Eckey, J. C. Holst, P. Maxim, R. Heitz, A. Hoffman, I. Broser, B. K. Meyer, C. Wetzel, E. N. Mokhov, and P. G. Baranov, *Appl. Phys. Lett*, **68**, 415 (1996)
 13. Z. Yang, L. K. Li, and W. I. Wang, *Appl. Phys. Lett*, **67**, 1686 (1995)
 14. G. C. Yi and B. W. Wessels, *Appl. Phys. Lett*, **69**, 3028 (1996)