

GaN 후막 증착의 열역학적 해석에 관한 연구

박범진, 박진호*, 신무한

명지대학교 무기재료공학과, 용인, 449-728

*영남대학교 화학공학 및 공업화학부, 경산, 721-749

Investigation of thermodynamic analysis in GaN thick films growth

Bum Jin Park, Chin Ho Park* and Moo Whan Shin

Department of Inorganic Materials Engineering, Myong-Ji University, YongIn 449-728, Korea

*School of Chemical Engineering and Technology, Yeungnam University, KyongSan 721-749, Korea

요 약 본 연구에서는 기상화학 증착법으로 성장되는 GaN 후막에 대한 열역학적 전산모사를 수행하고 이를 실험결과와 비교, 검토하였다. 열역학계산은 화학양론적 연산방식을 이용하여 수치 해석하였으며, 모사의 변수로써 온도범위는 400~1500 K, 기상비율은 $\text{GaCl}_3/[\text{GaCl}_3 + \text{NH}_3]$, $(\text{N}_2)/(\text{GaCl}_3 + \text{NH}_3)$ 를 취하였다. GaN의 성장온도 범위는 이론적인 계산이 실험결과보다 훨씬 낮은 450~750 K으로 예측되었다. 성장온도에서 모사결과와 실험결과와의 차이는 GaN의 기상 에피택시 성장이 박막성장의 높은 활성화 에너지 때문에 반응속도론적으로 국한된 영역 내에서 발생한다는 것을 나타낸다.

Abstract This paper reports on a thermodynamic analysis for the GaN thick film growth by vapor phase epitaxy method. The thermodynamic calculation was performed using a chemical stoichiometric algorithm. The simulation variables include the growth temperature in a range 400~1500 K, the gas ratios $(\text{GaCl}_3)/(\text{GaCl}_3 + \text{NH}_3)$ and $(\text{N}_2)/(\text{GaCl}_3 + \text{NH}_3)$. The theoretical calculation predicts that the growth temperature of GaN be in the lower range of 450~750 K than the experimental results. The difference in the growth temperature between the simulation and the experiments indicates that the vapor phase epitaxy of GaN is kinetically limited, presumably, due to the high activation energy of thin film growth.

1. 서 론

정보전달 수단의 고급화에 따르는 청색 LED(Light-Emitting Diode) 및 LD(Laser Diode)의 구현과 경량, 전자화 되고 있는 자동차, 항공기의 추세에 따르는 고온, 고출력 및 고주파용 전력반도체 소자의 요구가 급증함에 따라서 GaN를 비롯한 광대역(Wide Bandgap) 반도체에 대한 관심이 고조되고 있다. GaN는 밴드 갭이 약 3.4 eV로 직접천이밴드를 갖는 III-V 질화물 중 대표적인 재료이며, 같은 구조(Wurtzite)를 갖는 AlN($E_g = 6.2$ eV)이나 InN($E_g = 1.9$ eV)와 함께 연속적인 고용도를 가지기 때문에 이 질화물들의 적절한 조합에 따라서 적색-자외선의 전 가시영역구간의 발광소자 개발이 가능하다[1].

한편, GaN는 전자의 최대속도가 약 2.5×10^7 cm/sec, 포화전자속도가 1.5×10^7 cm/sec로서 캐리어의 전송특성이 기존의 Si나 GaAs 보다 우수하며 전력소자에서 가

장 중요한 요소가 되는 항복전기장 세기가 약 4×10^6 V/cm로서 Si의 10배가 넘는 수치를 나타내고 있다. 또한 전자 이동도(mobility)가 약 1000 cm²/V·sec(도핑농도, 10^{17} /cm³)의 높은 값을 갖고 있기 때문에 전술된 광전재료 뿐만 아니라 고주파용, 고출력용 전력소자의 재료로서도 우수한 재료임이 입증되고 있다[2]. 그러나 이 재료의 우수한 특성에도 불구하고 아직 그 물성이나 박막성장기구에 대한 전반적인 이해 및 표면처리기술의 확립이 원천적으로 이루어지지 않고 있는 실정이다. 특히 가장 큰 문제점으로 대두되고 있는 호모에피택시(Homoepitaxy) 성장을 위한 양질의 대면적 단결정 기판의 부재는 박막 내 결함(defect)이 소자특성과 직결되는 LD 등의 소자개발에 큰 장애가 되고 있다. 현재 기판으로 사용되고 있는 사파이어는 GaN와 격자상수 및 열팽창계수에서 많은 차이(격자부정합: 14%, 열팽창계수: 25%)를 나타내고 있으며 이로 인해 성장되는 에피층 내에 많은 격자결함을 발생시키게 되어 양질의

GaN 성장을 어렵게 만들고 있으며 이렇게 생성된 격자 결합은 에피층을 따라 증가하게 되어 격자결합 밀도를 향상시켜 궁극적으로 소자의 성능을 저하시키게 된다 [3].

이러한 문제점들이 제기되고 있기 때문에 호모에피택시 GaN 성장에 적합한 GaN 기판을 제작하기 위하여 기상증착법에 의한 GaN 후막성장, 승화법에 의한 GaN 단결정성장, 고온 고압 하에서 GaN 단결정성장등에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다[4-7]. 특히 GaAs과 같은 III-V 족 반도체 공정에서 사용되는 기상증착법은 다른 성장법에 비해서 그 성장속도가 빠른 아점이 있기 때문에 증착된 GaN 후막과 기판과의 분리를 통한 호모에피택시의 실현 가능성이 높은 것으로 알려져 있으며 이에 관한 연구와 응용가능성이 중요하게 대두되고 있다 [4, 5].

한편 재현성있는 박막의 증착을 위하여서는 박막증착 기구에 대한 이해와 규명이 필수적이며 이를 위하여 실제 박막 증착시 반응기 내부의 반응물 등의 거동과 증착 바로 이전에 존재하는 중간생성물들의 변화에 대한 열역학적인 고찰이 요구되지만, GaN의 기상증착법에 있어서 이에 대한 정량적인 분석에 관한 보고는 극히 미미한 실정이다. 따라서 본 연구에서는 화학양론적 연산방식(stoichiometric algorithm)을 이용하여 GaN 박막/후막 증착에 관한 열역학적인 수치해석을 시도하였고, 이 결과를 CVPE(Chloride Vapor Phase Epitaxy)법에 의한 GaN 증착실험 결과와 비교하여 그 반응 기구를 조사하였다.

2. 열역학적 수치해석방법

열역학계산은 화학양론적 연산방식(stoichiometric algorithm)을 이용하여 수치해석하였으며, TZVX.FOR로 명명되는 프로그램을 주프로그램(main program)으로 사용하였다. Fig. 1은 열역학계산에 사용된 주프로그램의 순서도이다. 화학양론적 연산방식을 사용한 열역학 계산에서는 계산의 정확도가 중요하며, 두 가지 주요인자가 그 정확도를 결정하게 된다. 첫째로 계 내에 존재할 것으로 추정되는 화학종들의 선택이고 둘째는 선택된 화학종들의 열역학적 데이터의 정확도이다. 따라서 본 연구에서는 N-H-Ga-Cl의 4성분계에서 생성될 수 있는 모든 화학종들의 열역학 데이터를 광범위한 문헌조사를 통해 얻었으며 실험적으로 입증된 데이터를 우선적으로 선택하였다. 평형조성을 계산하는데 필요한 열역학 데이터는 각 화학종들의 표준상태 생성 엔탈피(ΔH_f° , 298 K), 표준상태 생성 엔트로피(ΔS_f° , 298 K), 그리고 정압 열용량(Cop)

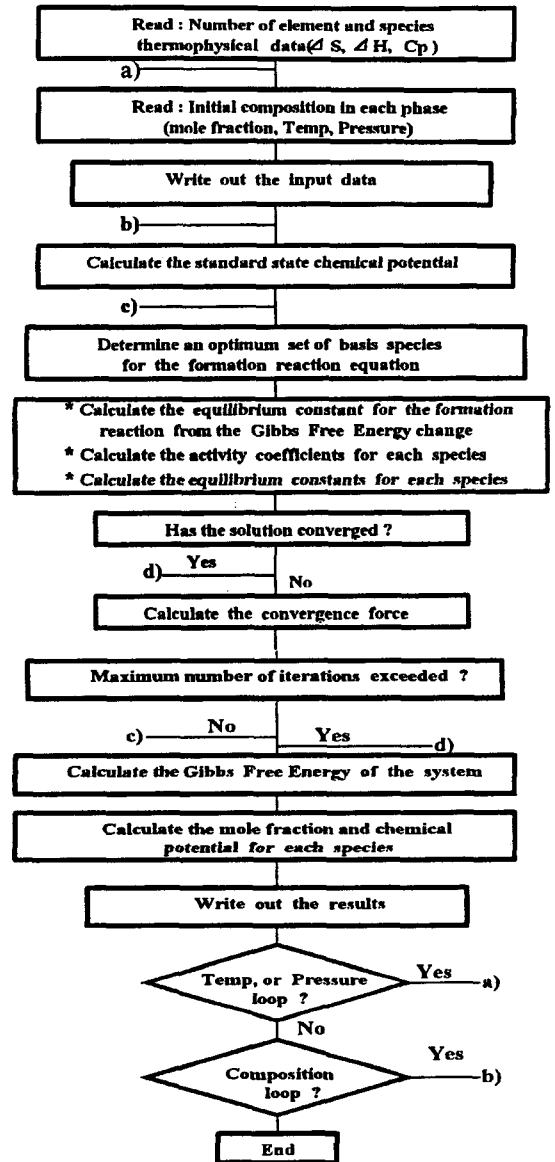


Fig. 1. The flow-sheet of main program of the simulator.

관계식들이다. ΔH_f° 값은 그 값을 직접 사용하였고 ΔS_f° 값은 표준상태 엔트로피(S° , 298 K) 데이터로부터 계산을 통하여 구하였다. 또한 Cop 관계식은 온도에 따른 정압 열용량의 실험 데이터를 주어진 정압 열용량 관계식을 이용하여 관계식의 계수들을 도출하는 방법으로 구하였다. 계산순서는 우선 부프로그램의 수행으로 구성되는 데이터화일 및 초기조건의 입력과 프로그램 수행시 각종 선택변수(예: 수렴조건, 최대 반복치 등) 들을 입력한 후 화학양론적 연산방식에 의한 최적생성반응식(optimum formation reaction equation)의 결정, 반응

Table 1

The list of initial conditions for the thermodynamic calculations of the vapor phase epitaxy of the GaN thin film

	III/V ratio = 1	III/V ratio = 2	III/V ratio = 3	Unit
Temperature range	400~1400	400~1400	400~1400	K
Pressure	1	1	1	atm
The amount of GaCl ₃ gas (group III) injected	225	450	675	sccm
The amount of NH ₃ gas (group V) injected	225	225	225	sccm
The amount of N ₂ gas (carrier) in the system	780.88	1561.76	2342.65	sccm
The amount of N ₂ gas (prevention from back diffusion) in the system	2000	2000	2000	sccm
Total pressure	3230.88	4236.76	5242.65	sccm
N ₂ /[GaCl ₃ + NH ₃]	6.1797	5.2767	4.8252	
GaCl ₃ /[GaCl ₃ + NH ₃]	0.5	0.6667	0.75	

평형상수의 계산, 활동도 계수(activity coefficient)의 계산이 수행되며 이는 수렴 조건이 만족될 때까지 반복되어진다. 이 때의 수렴조건은 계의 전체 깁스 자유에너지(Total Gibbs Free Energy)를 최소화하는 하는 조건이다.

열역학 계산시 온도범위는 400에서 1500 K까지 수행하였고 GaCl₃와 NH₃의 혼합기체에 대한 GaCl₃의 비는 0부터 1.0의 값을 취하였으며 압력은 1기압, 그리고 실험초기조건으로써 GaCl₃와 NH₃의 혼합비에 대한 N₂의 값은 5.3으로 하였다. Table 1은 열역학 계산에 사용된 초기조건을 나타낸 것이다. 이러한 열역학계산을 통해 GaCl₃-NH₃-N₂ 계의 CVD 상평형과 온도에 따른 평형상태에서의 기상 평형 조성을 계산할 수 있었으며, GaN(s)의 평형 수득률(yield: η)도 온도 및 기체 조성비의 함수로 조사할 수 있었다. 이때 수득률(η)은 다음과 같은 식에 의해 계산되었다.

$$\text{GaN의 수득률}(\eta) = \frac{\text{증착된 GaN(몰)} \times 2}{\text{주입 GaCl}_3(\text{몰}) + \text{주입 NH}_3(\text{몰})}$$

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 모사 프로그램을 이용해 얻은 GaCl₃-NH₃-N₂계의 CVD 상평형도이다. GaN(s)이 생성되는 온도영역은 약 450~750 K으로 비교적 저온에서 생성되며 약 750 K 이상의 온도에서는 기상으로 존재한다는 것을 알 수 있었다. 또한 450 K 이하의 온도에서는 NH₄Cl(s)와 같은 중간반응 생성물이 존재한다는 것을 예측할 수 있었고 GaN 증착이 온도와 기체 유량비에 모두 의존하고 있음을 확인할 수 있었다. Fig. 3은 평형상태에 있을 때 GaCl₃-NH₃-N₂계의 반응기 내부에서 발생할 수 있는 모

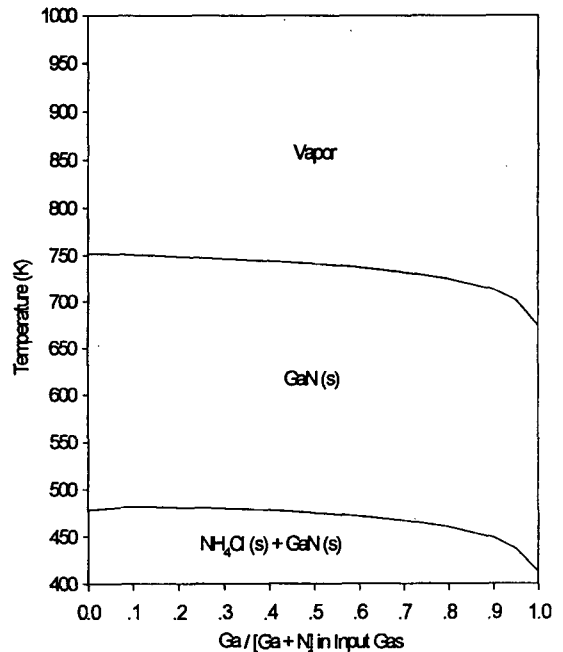
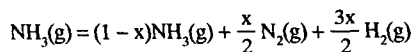


Fig. 2. The calculated GaN phase diagram of GaCl₃-NH₃-N₂ system.

든 기상종들을 기상조성과 온도의 함수로 나타낸 그래프이다. 평형상태에서 반응기 내에 존재하는 주된 기상종들은 N₂, H₂, NH₃, GaCl, GaCl₃, HCl이며, 기타 중간생성물들이 존재함을 알 수 있다. GaCl₃는 온도가 증가할수록 GaCl로 되는데 이는 약 873 K 이상의 온도에서는 GaCl₃ 보다는 GaCl이 화학적으로 안정하기 때문인 것으로 사료된다. 그리고 NH₃는 온도가 증가할수록 질소와 수소로 재분해 되며 기본 반응식은 다음과 같다.



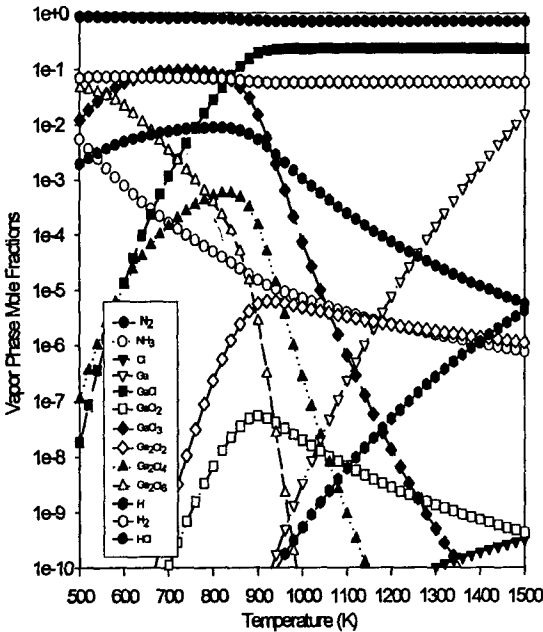


Fig. 3. Calculated equilibrium vapor phase mole fraction of the GaCl₃-NH₃-N₂ system.

여기서 x 는 반응양이며, 1300 K(성장조건)에서 그 평형 값은 약 0.9995이다[8]. 따라서 평형상태에서 대부분의 NH₃는 질소와 수소로 재분해된다. 그러나 NH₃는 상압하의 계 내에서는 열역학 평형상태에 도달하기가 쉽지 않다. Lee의 문헌[8]에 의하면 실험적으로 측정된 x 의 값은 전형적인 성장 변수에서 0.1보다 작은 값을 가지게 되며 따라서 GaN(s) 형성에 중요한 역할을 하는 V(N)족의 원료로써 NH₃의 분해율을 증가시키기 위해서는 상당히 높은 열에너지를 가해줄 필요가 있다고 사료되어진다. Fig. 4는 증착온도와 기체유량비에 따른 GaN의 증착수득률을 나타낸 그래프이다. 온도가 증가할수록 GaN의 수득률은 증가하나 약 670 K 부근에서 최대치를 보이고 그 이상의 온도에서는 그 증착률이 감소함을 보여주고 있는데, 그 이유는 GaCl₃가 NH₃ 분해시(NH₃ → 1/2N₂ + 3/2H₂) 생성되는 H₂와 반응하여 GaCl과 HCl로 반응이 일어날 때 HCl의 영향을 받아 식각 현상이 발생하는 것으로 사료된다[9]. 즉 GaCl₃ + H₂ → GaCl + 2HCl이 되는데 여기서 생성된 HCl은 GaN과 반응(GaN + HCl → GaCl + 1/2H₂ + 1/2N₂)하여 기상 식각 현상을 발생시키며 결국에는 GaN의 수득률이 감소하게 된다. 따라서 적절한 원료기체의 주입으로 최대한의 GaN(s)의 수득률을 얻기 위해서는 적정온도의 범위를 예측하는 것이 중요하다고 사료된다. 그리고 Fig. 4에서 GaN 수득률의 전체적인 경향은 원료기체의 유량비가 바뀌어도 변하지 않음을 알 수 있었고 GaN의 수득

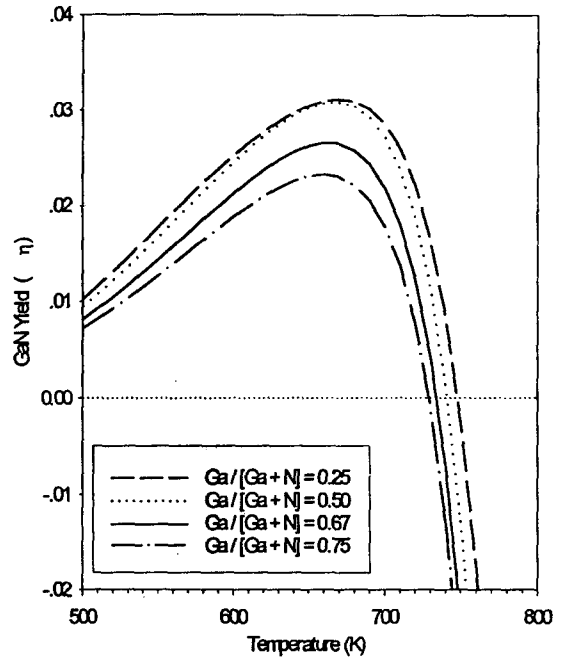


Fig. 4. Temperature effect on the GaN deposition yield.

률은 온도와 원료기체의 유량비에 모두 의존한다는 것 또한 알 수 있었다. 또한 이러한 증착률의 변화가 기상의 Ga/Cl의 비에 가장 크게 영향을 받고 있다는 것을 알 수 있었고, Fig. 5를 통해 확인할 수 있었다. 즉, GaN(s) 수득률이 증가하는 500 K에서 670 K까지는 기상 Ga/Cl 비가 감소하고, GaN(s) 수득률이 감소하기 시작하는 670 K부터는 기상 Ga/Cl 비가 조금씩 증가하다가, GaN(s)가 식각되기 시작하는 750 K부터는 온도가 증가함에 따라 급격하게 증가하는 것을 볼 수 있다. Fig. 6은 증착률을 기체 유량비의 함수로 나타낸 그림이다. 증착률은 원료기체의 Ga 함량이 커질수록 최대치를 그렸다가 다시 감소하는 특징을 보인다. 이것은 Ga의 표면축적(surface accumulation) 때문인 것으로 사료된다[10]. Ga의 양이 증가할수록 NH₃에서 생성된 N과 반응하여 남은 Ga이 표면 위에 축적되며, 결국에는 이러한 Ga의 과잉 주입으로 인하여 GaN의 증착률은 감소하게 된다. 즉 Ga의 표면축적으로 인하여 약하게 결합된 상태(Weakly Bound State)의 Ga이 탈착하고 이렇게 탈착된 Ga은 강하게 결합된 상태의(Strongly Bound State) Ga이 N과 반응하여 GaN(s)가 형성되는 것을 억제하는 위치차단(site blocking) 현상을 유발시킴으로서 GaN(s)의 증착률이 감소된다고 사료되어진다.

이론적 열역학 계산으로 예측된 GaN 박막성장기구를 규명하기 위하여 수평로를 이용한 GaN 후막 증착실험을 수행하고 이 결과를 열역학 계산결과와 비교, 분석하

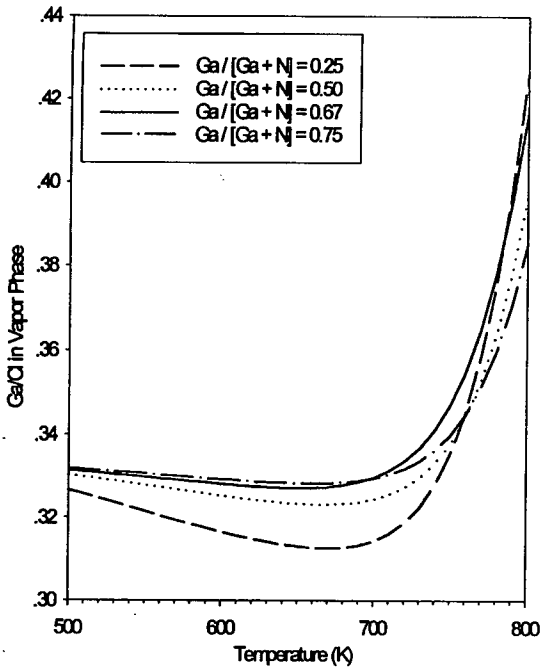


Fig. 5. Temperature effect on the Ga/Cl ratio in the vapor phase.

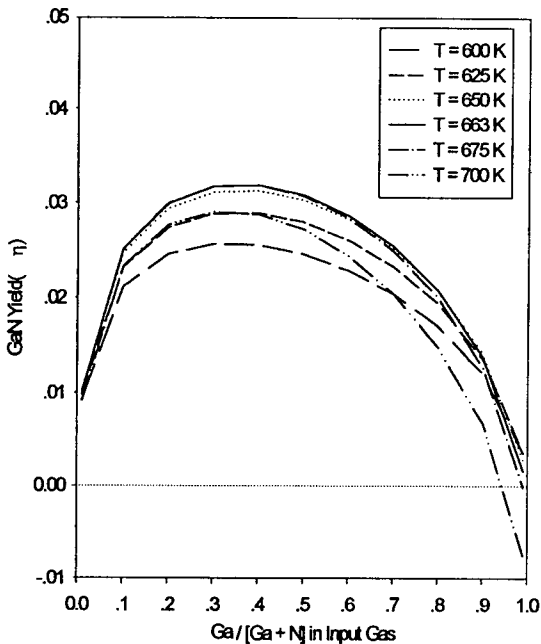


Fig. 6. The effect of the III/V flow rate on the GaN deposition yield.

었다. 증착실험은 수평로 내에서 GaCl₃와 NH₃ 반응을 이용한 CVPE(Chloride Vapor Phase Epitaxy)법으로 수행되었으며, Fig. 7은 본 실험에서 사용된 CVPE의 장

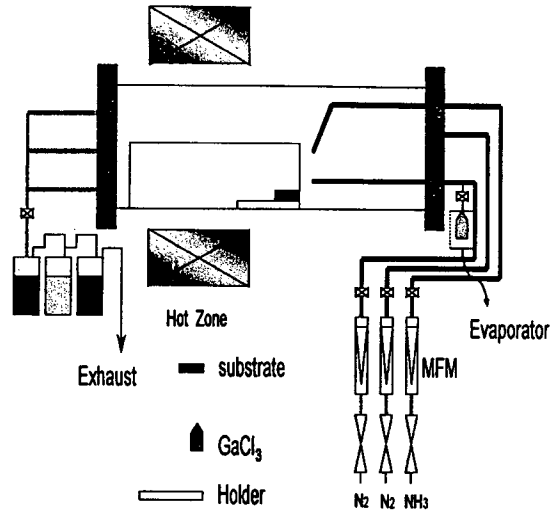


Fig. 7. Schematic diagram of the CVPE system.

치도이다. 일반적으로 CVPE법에 의해 성장된 GaN 박막은 증착속도가 빠른 반면에 표면 거칠기가 크고 박막 내의 결함(defect)이 많은 것으로 알려져 있으나, 기판 증착온도, 질화효과 및 원료기체의 증착변수를 적절히 조절하여 최적의 증착조건을 구현 할 경우에 경면, 양질의 GaN 박막증착이 가능한 것으로 알려지고 있다. 기판으로는(0001) 사파이어를 사용하였으며, 트리클로로 에틸렌 및 에탄올의 유기용제로 2회 세척하였다. 표면처리는 H₂SO₄:H₃PO₄(3:1) 용액에 160 °C에서 15분 정도 처리하였으며, 그 이후에 다시 탈이온 증류수로 10분 동안 세척하여 수평로 내부에 장입하였다. 증착하기 이전에 반응기 내부는 N₂ 기체를 이용하여 5회 정도 정화시켰으며, 기판과 각 원료기체 사이에 일정거리를 유지하여 온도구배에 따른 열분해 및 고효율반응을 유도하였다. III(Ga), V(N)족 전구체로는 GaCl₃와 NH₃를 각각 사용하였고, 이 때 GaCl₃는 150°C의 온도에서 그 증기압이 약 170 mmHg이며 캐리어 기체(N₂)의 적절한 조절을 통해 유량비를 변화시켰다. 열역학 계산결과에 의하면 GaN의 증착온도 범위는 450~750 K이나 실험결과 이 온도범위에서는 증착이 이루어지지 않았고 좀더 높은 온도범위에서 증착이 이루어졌다. 따라서 박막을 증착할 때의 온도는 1243~1313 K으로 변화를 주었으며, GaCl₃와 NH₃의 유량비 범위는 1부터 3의 값을 취하였고 내부압력은 상압을 유지하여 실험을 수행하였다.

Fig. 8은 성장온도 1313 K에서 III/V 유량비를 1부터 3의 값을 취하였을 때 XRD의 반가폭(FWHM)의 변화를 나타낸 것이다. III/V 유량비가 2 일 때 반가폭의 값이 약 0.32 deg.로써 가장 낮게 나타났으며 이것은 그 유량비가 2일 때가 결정성이 가장 우수하다는 것을 나타

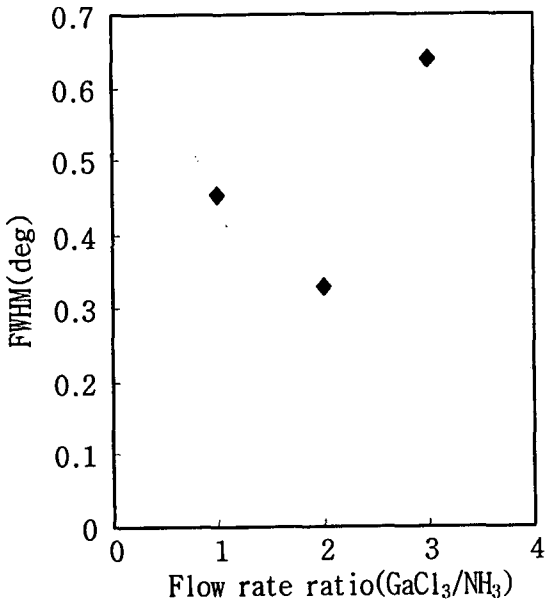


Fig. 8. Effect of the the deposition time (at 1313 K) on FWHM of GaN (0002) peak.

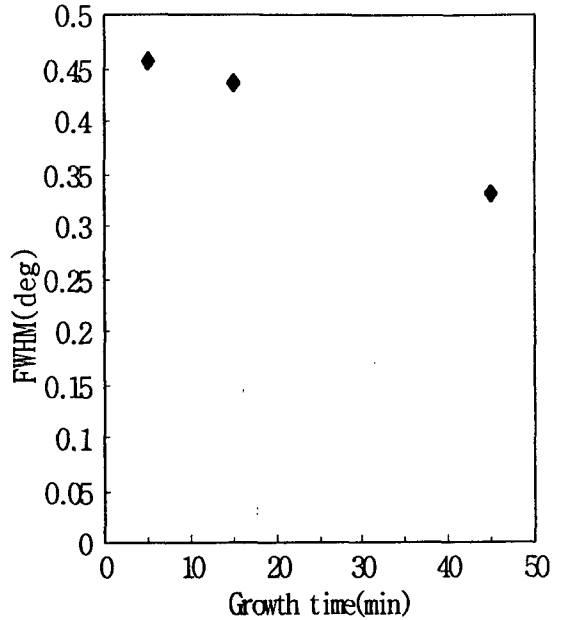


Fig. 10. The effect of the deposition time on FWHM of GaN (0002) peak.

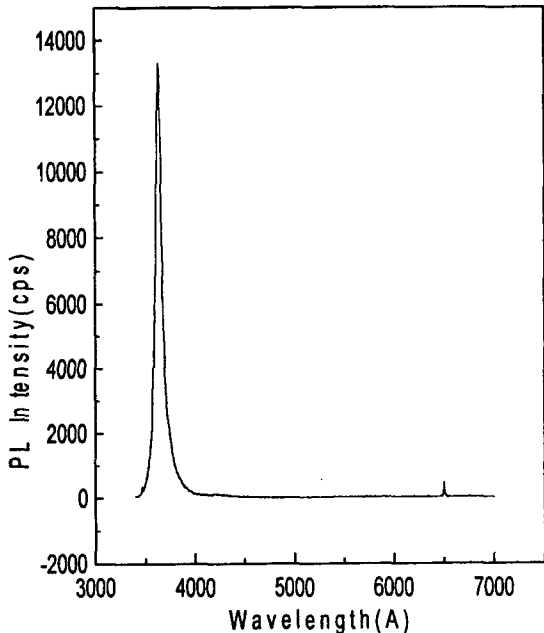


Fig. 9. The room temperature PL Spectra of the GaN film deposited at 1313 K with the III/V flow rate ratio of 2.

내는 것이다. Fig. 9는 1313 K에서 III/V 유량비를 2로 수행하였을 때 증착된 GaN 박막에 대한 PL(Photoluminescence) 측정의 결과이다. 실온에서 325 nm 파장의 He-Cd 레이저 PL를 이용하여 측정하였고, 이 때 육

방정계 GaN 밴드갭 에너지(Bandgap Energy)인 3.4 eV와 일치하는 363 nm에서 스펙트럼상의 강한 peak를 나타내고 있다.

Fig. 10은 성장온도 1313 K, III/V 유량비를 2로 고정하고 증착시간을 5분, 15분, 45분으로 변화를 주어 실험을 수행하였을 때 XRD의 반가폭(FWHM)의 변화를 나타낸 것이다. 증착시간이 증가함에 따라 반가폭의 값이 감소함을 나타내고 있는데 이것을 증착시간이 증가함에 따라 그 결정성이 향상된다는 것을 보여주고 있는 것이며 Fig. 11을 통하여 확인 할 수 있었다. Fig. 11은 Fig. 10과 같은 조건에서 증착된 GaN 박막을 SEM을 이용해 관찰한 것이며, 이 때 사파이어 기판 위에 증착된 GaN 박막성장의 변화 과정을 표면적으로 나타내고 있다. 성장초기인(a)에서는 섬(island) 형태의 작은 피치를 이루다가 점차적으로 판상을 이루며, (c)에서 다시 육방형태의 보다 큰 피치가 형성되고 있다. (a)보다 (c)의 입자크기가 보다 크게 성장되고 있는데 이는 증착시간이 증가함에 따라 성장속도가 비례적으로 증가하고 있으며, 박막이 다결정립으로 성장되고 있음을 보여주고 있다. 이때 고온에서의 GaN 박막 재분해에 의한 결함발생 방지가 중요하며 재분해는 반응기 내부의 온도안정화와 성장 후 냉각 시에 일정온도까지 NH₃ 및 N₂ 기체를 흘려주어 성장 분위기를 지속시켜 좁으므로 방지할 수 있다. 또한 단결정 성장을 위해서는 우선 다결정립의 크기가 증대되어야 하며 격자 부정합과 결함이 감소되어야

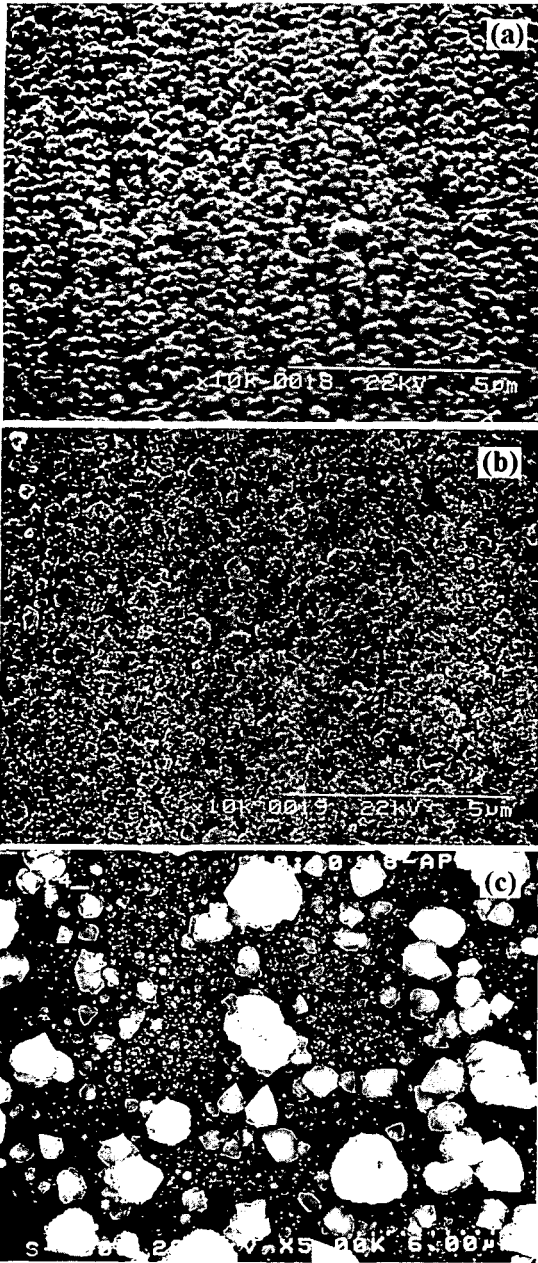


Fig. 11. The SEM image for H-GaN deposited without nitridation treatment: the deposition For (a) 5 min, (b) 15 min, (c) 45 min.

한다. 이를 위해서 기판의 표면 개선과 접합성의 향상 그리고 사파이어 기판과 GaN 막의 격자부정합의 차를 최소화 하고자 증착 이전에 성장온도에서 NH₃ 기체를 주입하여 질화처리를 함으로써 완충층을 응용한 박막 성장을 시도하였다. Fig. 11의 (c)와 Fig. 12의 (a)는 이러한 질화처리의 유무에 따른 GaN 박막특성을 SEM을 이

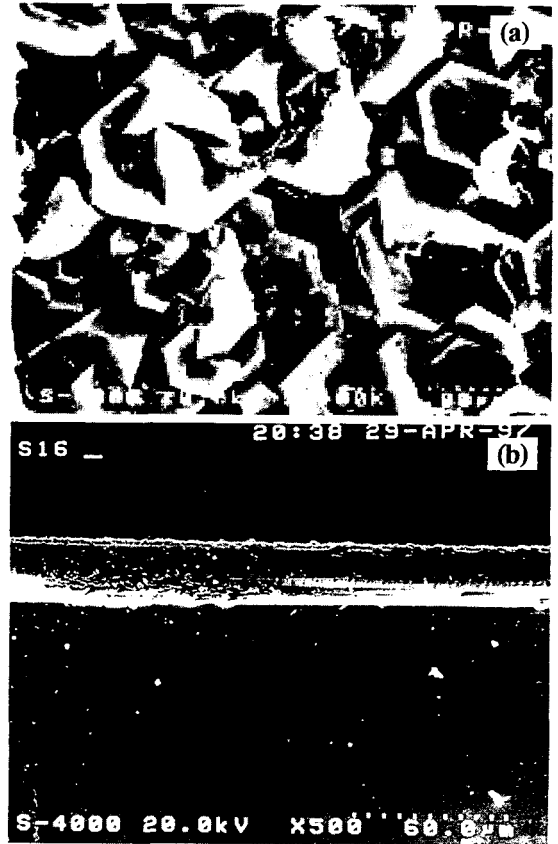


Fig. 12. The SEM image for H-GaN deposited with nitridation treatment: (a) Surface micro-structure, (b) Cross Section.

용해 관찰한 것이다. 두 경우 모두 같은 조건하(증착온도: 1313 K, III/V 유량비: 2, 증착시간: 45분)에서 Fig. 11의 (c)는 질화처리를 하지 않았을 경우의 표면구조이고 Fig. 12의 (a) 경우는 질화처리를 3분 수행했을 경우의 표면구조이다. 질화처리를 수행한 경우가 질화처리를 수행하지 않은 경우보다 GaN의 구조인 육방정계 형태가 더욱 뚜렷이 그리고 조밀하게 나타나고 있고, 그 크기에 있어서도 더욱 향상되었다는 것을 볼 수 있었다. 그리고 Fig. 12의 (b)는 (a)와 같은 조건에서 질화처리 시 그 단면도를 나타낸 것이다. 따라서 SEM을 이용해 질화처리의 유무에 따른 표면구조를 분석해 본 결과, 증착 이전 질화처리는 호모에피택시를 위한 기판의 응용 및 특성파악에 매우 유효하다는 것을 알 수 있었다.

열역학 계산결과와 실험결과를 비교, 검토해본 후, GaN의 증착온도는 약 450~750 K으로 본 실험의 적정 증착온도인 1313 K에 비해 상당히 저온임을 알 수 있었다. 이것은 GaN의 반응기구가 열역학적 평형상태에서 발생하는 것이 아니며 반응속도론적으로 국한된 영역 내

에서 발생되기 때문인 것으로 사료된다. 일반적으로 저온에서는 표면에서의 반응속도(surface chemical reaction rate) 보다 반응 물질이 표면에 도달하는 속도(mass transfer rate)가 더 크기 때문에 이 반응의 속도는 표면에서의 반응속도에 의해 지배를 받으며 표면에 도달하는 속도(mass transfer rate)에 영향을 받지 않게 된다. 반면, 고온에서는 표면에서의 반응속도가 표면에 도달하는 속도보다 크기 때문에 전체 반응속도는 표면에 도달하는 속도에 의해 지배받게 된다. 따라서 상당히 고온에서 증착되는 GaN(s)는 평형상태가 아닌 비평형 상태에서 반응속도론적으로 국한된 영역 내에서 진행된다는 것을 예측할 수 있었다. 그리고 열역학 계산결과에 의하면 750 K 이상의 고온에서는 HCl에 의해 기상 식각 현상이 발생하나, 본 실험에 의해 증착된 GaN(s)는 이러한 현상이 발생하지 않았으며, 그 이유는 GaN(s)가 해리하기 위한 활성화 에너지(activation energy)가 매우 높기 때문인 것으로 사료된다. 즉 $\text{GaN(s)} \rightarrow \text{Ga(l)} + 1/2\text{N}_2 \rightarrow \text{Ga(g)} + 1/2\text{N}_2$ 에 의한 분해반응이 반응속도론적으로 매우 어렵기 때문이다. 일반적으로 GaN(s)의 재분해 에너지(decomposition energy)에 대해서는 정확하게 알려지지 않았으나 R. Groh의 문헌[11]에 의하면 재분해 되기 위한 활성화 에너지는 약 3.24 eV인 것으로 나타나 있으며 따라서 이러한 분해 반응이 발생하기 위해서는 상당히 높은 열에너지가 필요하다는 것을 예측할 수 있다. 또한 저온에서 GaN(s)이 형성되지 않는 이유는 원료기체들의 높은 열분해 반응과 GaN(s) 형성시 높은 활성화 에너지에 의해 생성되는 반응속도 장벽(kinetic barrier)을 극복할만한 열에너지를 얻지 못했기 때문인 것으로 사료된다. 즉 GaN(s)의 생성에 필요한 활성화 에너지가 상당히 높기 때문에 열역학 계산에 의한 450~750 K의 온도 범위에서는 GaN(s)이 증착되지 않으며 본 실험에서 행하여진 온도범위인 1243~1313 K의 상당한 고온에서 증착이 이루어진다고 사료되어진다. 따라서 GaN의 증착과정은 GaN의 높은 활성화에너지 때문에 준안정 상태에서 진행된다고 예측할 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 CVPE법에 의한 GaN 증착공정에 대해서 열역학적 전산모사를 수행하였고 이를 실험결과와 비교, 검토하였다. 열역학 계산결과에 의하면 $\text{GaCl}_3\text{-NH}_3\text{-N}_2$ 계에서 주된 기상종은 N_2 , H_2 , NH_3 , GaCl , GaCl_2 , HCl 임을 알 수 있었으며, 또한 GaN(s)의 수득률은 증착시 기판의 온도와 Ga/Cl의 비율에 가장 크게 의

존함을 알 수 있었다. 실험결과를 통해 III/V 유량비의 적정비율은 2였으며 증착 이전 질화처리는 박막계면의 개선과 호모에피택시를 위한 기판의 응용 및 특성파악에 매우 유효하다는 것을 알 수 있었다. 한편, GaN(s)는 450~750 K의 온도범위에서 생성된다는 것이 예측되었으며 이는 본 실험에 의해 증착된 온도범위하고는 다르다. 그 이유는 GaN(s)가 해리하기 위해 필요한 활성화 에너지와 생성되기 위해 요구되는 활성화 에너지가 높기 때문인 것으로 사료된다. 따라서 GaN(s)의 반응기구는 비평형상태와 준안정한 조건하에서 형성이 되고 GaN막의 증착은 반응속도론적으로 국한된 영역 내에서 이루어진다고 예측할 수 있다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단의 특정연구과제(과제번호: 96-0300-14-01-3) 중 일부로 수행되었으며 이에 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

- [1] D.K. Gaskill, Inst. Phys. Conf. Ser. No. 141, Chap. 4 (1995) p. 425.
- [2] S. Nakamura, T. Mukai and M. Senon, Jpn. J. Appl. Phys 30(12A) (1991).
- [3] S. Chadda, M. Pelcynski, K. Malloy and S. Hersee, Mat. Res. Proc 326 (1994) 353.
- [4] I. Akasaki, H. Amono, Y. Koide, K. Hiramatsu and N. Sawaki, J. Crystal Growth 98 (1989) 209.
- [5] T. Detchprohm, H. Amono, Y. Koide, K. Hiramatsu and N. Sawaki, J. Crystal Growth 128 (1993) 384.
- [6] D. Elwell, R.S. Feigelson, M.M. Simkins and W. A. Tiller, J. Crystal Growth 66 (1984) 45.
- [7] J. Karpinski, J. Jun and S. Porowski, J. Cryst. Growth 66 (1984) 1.
- [8] Heon Lee, Masaaki Yuri, Tetsuzo Ueda and James S. Harris, Jr. Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 423 (1996) pp. 233-238.
- [9] Yasuharu Okamoto, Toshikazu Takada and Yuji Mochizuki, Jpn. J. Appl. Phys, Vol. 35 (1996) L 1641 - L1643.
- [10] D.E. Crawford, R. Held, A.M. Johnston and A.M. Dabiran, Philip I. Cohen, MIJ-NSR Vol. 1, Article 12.
- [11] R. Groh, G. Gerey, L. Bartha and J.I. Pankove, Phys. stat. sol. (a) 26 (1974) 353.