

GaCl₃를 이용한 수직형 HVPE에서 GaN의 성장특성

백호선 · 이정욱 · 김태일* · 김준홍** · 이상학** · 유지범

성균관대학교 재료공학과

*삼성종합기술원 광전자연구실

**삼성종합기술원 전자재료연구실

The Properties of Thick GaN using HVPE with GaCl₃

Hosun Paek, JeongWook Lee, Taell Kim*, JunHong Kim**, SangHak Lee** and JiBeom Yoo

Department of Materials Engineering, Sungkyunkwan University, Suwon 440-746

*Photonics Lab. Samsung advanced Institute of Technology, Suwon 440-600

**Electronic materials Lab. Samsung advanced Institute of Technology, Suwon 440-600

(1998년 1월 24일 받음, 1998년 3월 17일 최종수정본 받음)

초 록 후막 GaN 성장에 있어서 uniformity와 controllability를 향상시키기 위해 GaCl₃를 이용한 수직형 HVPE(Hydride Vapor Phase Epitaxy)를 자체 제작하여 후막 GaN의 성장특성을 조사하였다. 성장온도를 1000℃에서 1075℃까지 변화시키면서 성장된 GaN의 특성을 분석한 결과 온도가 증가할수록 표면특성과 광학적 특성은 향상되었으나 DCXRD(Double Crystal X-Ray diffractometer)의 FWHM(Full Width of Half Maximum)은 온도와 무관하게 500~1000arcsec을 나타내었다. GaN의 성장이 1×1cm의 시편에 걸쳐 균일하게 이루어 졌으며, 또한 반응기 내부의 기하학적 특성이 시편의 표면특성과 성장속도에 많은 영향을 끼침을 알 수 있었다. 성장속도는 GaCl₃의 유량에 비례하였으나, 1000℃에서 1075℃로 온도를 증가시켰을 때 성장온도와는 무관함을 알 수 있었다. 주어진 성장조건하에서 최대 28μm/hr의 GaN 성장을 얻을 수 있었다.

Abstract We developed the vertical hydride vapor phase epitaxy system with GaCl₃ precursor to improve the uniformity and controllability of thick GaN film growth. As the growth temperature increased from 1000℃ to 1075℃, the surface morphologies and optical properties of thick GaN improved. Irrespective of growth temperature, FWHM of DXRD of the grown thick GaN was 500~1000arcsec. The geometry of reactor made effects on the surface morphologies and growth rate. The growth rate was linearly dependent on the GaCl₃ flow rate but was independent of growth temperature and the maximum growth rate of 28μm/hr was obtained.

1. 서 론

GaN는 청색 발광소자의 제작에 사용되는 물질로서 이미 상용화되어 있는 적색, 녹색 LED와 더불어 총천연색을 구현할 수 있으며 DVD와 같은 광정보 저장 및 처리용 광원으로 사용할 수 있는 유용한 물질이다.^{1~6)} GaN를 이용한 다양한 소자의 개발을 위해서 많은 연구개발이 진행되어 왔지만 아직 해결되어야 할 문제들이 많이 존재한다. 대표적인 문제점으로는 양질의 단결정 박막의 성장기술, p-type 도핑기술, 반사면의 형성을 위한 식각기술, 금속접합기술등이 대표적으로 제기되는 문제들이다.⁷⁾ 이러한 여러 가지 문제들 중에서 가장 중요한 부분으로 인식되는 것은 낮은 결합농도를 갖는 고품위 단결정 박막의 성장기술로서 이는 GaN 성장에 적합한 기판의 부재와 많은 연관성을 갖는다고 보고된다.^{8,9)}

현재 기판으로 사용되고 있는 사파이어는 GaN와 격자상수 및 열팽창계수에서 큰 차이가 있으므로 성장되는 에피층 내에 많은 수의 격자결함을 발생시키게 되어 고품위 GaN 성장을 어렵게 한다.¹²⁾ 생성된 격자결함은 에피층을 따라

전파되어 소자의 성능을 저하시킬 뿐만 아니라 궁극에는 소자의 신뢰도에 문제를 발생시킬 수 있다. 또한 사파이어는 절연물질이므로 back-ohmic 접합의 제작등 소자 제작공정을 복잡하게 하는 문제점을 가지고 있다. GaN 성장에 적합한 기판의 개발을 위한 연구는 여러 가지 방법으로 진행되고 있는데, GaN와 격자접합을 이루는 새로운 물질의 개발, 고온 고압 하에서 Bulk GaN 단결정의 성장,¹⁰⁾ 승화법에 의한 GaN 단결정 성장,¹¹⁾ 기상증착법을 이용한 GaN 후막 성장^{13,14)} 등이 대표적인 연구개발의 방향으로 각 분야에서 연구가 현재 활발히 진행되고 있다. 이중 빠른 성장속도를 갖는 기상증착법을 이용하여 이종기판 위에 후막 GaN을 성장한 후 이종기판을 제거하여 단결정 GaN 기판을 제작하려는 방법과 이종기판의 영향을 최소화할 정도의 후막 GaN을 성장시킨 후 GaN 박막을 성장하려는 방법이 실현 가능성이 높은 것으로 보고되고 있다.

후막 GaN 성장은 성장속도가 매우 빠르다고 알려진 HVPE(Hydride Vapor Phase Epitaxy)법을 이용하여 이루어질 수 있는데 HVPE 성장법은 빠른 성장속도 이외에도 박막성장시 불순물 농도가 매우 낮은 고순도의 에피층을

성장시킬 수 있으며, 장치제작이 MOCVD나 MBE보다 상대적으로 간단하며 제작비가 저렴하다는 장점을 가지고 있다. 본 연구에서는 GaCl₃를 Ga공급원으로 사용하는 수직형 HVPE를 제작하여 후막 GaN의 성장특성을 조사하였다. 수직형 반응로는 수평형 반응로보다 성장균일도면에서 유리하며, GaCl₃ 공급원은 기존의 HVPE에서 금속 Ga 위에 HCl을 흘려주어 GaCl₃를 발생시켜 Ga공급원으로 사용할 때 발생하는 공정의 재현성 및 제어면에서의 문제점을 보완할 수 있다는 장점을 갖는다.

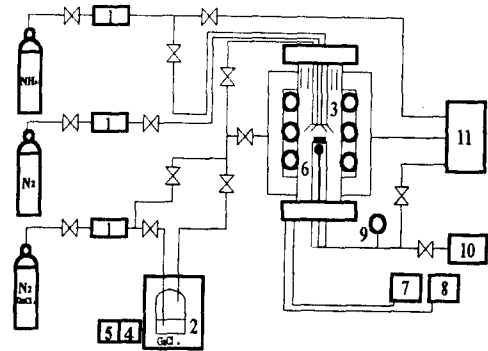
본 연구에서는 자체설계 제작한 GaCl₃를 사용하는 수직형 HVPE 시스템을 이용하여 성장시 성장온도, GaCl₃의 유량, 반응기 내부의 기하학적인 특성과 같은 성장변수들이 GaN 결정성과 광학적 특성 및 성장속도에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실험 및 분석방법

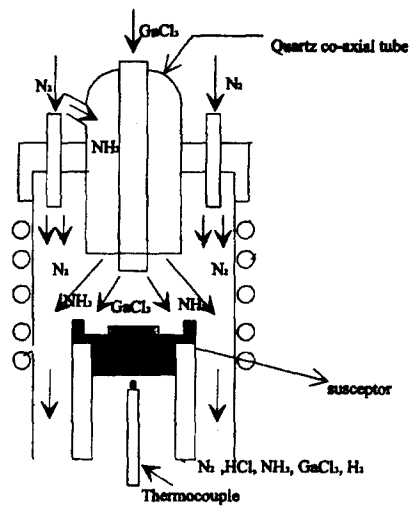
후막 GaN를 이용하여 GaN 성장에 적합한 기판을 개발하기 위하여 성장속도가 빠른 HVPE 시스템을 자체 제작하였다. 일반적인 HVPE 시스템에서는 Ga공급원으로 HCl가스를 700℃ 이상의 고온으로 가열된 금속 Ga에 흘려주어 화학반응에 의해 GaCl₃를 형성하고 이를 시편위로 주입시키는데 GaCl₃ 형성반응은 기상과 액상간의 반응으로 여러 변수에 의해 영향을 받으므로, Ga 공급가스의 정밀하고 재현성있는 조절이 어려우므로, GaCl₃를 직접 bubbling하여 사용하였다. 즉, GaCl₃를 Bubbler에 넣고 83℃로 가열한 후, 이송가스로 N₂를 주입시켜 Ga의 공급원으로 사용하였다. 또한 수평형 반응로보다 성장균일도면에서 유리한 수직형으로 반응기를 제작하였다. 제작된 시스템은 그림 1-a) 시스템 개략도에서 보여지듯 가스주입부, 가스반응부, 배기가스 처리부로 구성된다. 가스주입부는 Ga 공급원인 GaCl₃의 강한 부식성 때문에 테프론 재질의 라인과 밸브를 사용하였고 NH₃와 N₂ 공급관은 sus재질을 사용하였다. 반응기는 직경 3"의 Quartz tube를 사용하였으며 반응가스인 NH₃와 GaCl₃는 분리되어 동심원의 이중관을 통하여 기판 위로 주입되도록 하였다. NH₃주입부와 GaCl₃주입부는 서로 위치를 바꿀 수 있게 하였고, 기판과 가스주입 끝단의 거리는 동심원의 이중관을 이동시켜 3~7cm로 변화시킬 수 있도록 하였다. 주입된 가스가 반응기 내에서 원활한 흐름을 형성하여 후막 GaN 성장이 잘 이루어질 수 있도록 하여, 균일한 에피층의 성장을 위해 별도의 질소 가스를 shower head를 통해 주입하였다. 그림 1-b)에 반응기 내부의 개략도를 나타내었다. 성장시 정확한 온도 측정을 위해 Thermocouple을 susceptor 아래 연결하여 사용하였고 susceptor로는 graphite위에 SiC를 coating하여 사용하였다.

GaN 후막성장 실험을 위해 (0001) 방향의 사파이어 기

판을 TCE, 아세톤, 메탄올로써 각각 10분간 유기 세척한 후, H₂SO₄와 H₃PO₄를 3 : 1로 혼합한 용액으로 80℃에서 10분간 에칭하고 rinsing한 후, 10% HF 용액으로 10분



- 1. Manual Flow Meter
- 2. Bubbler Bath
- 3. Quartz tube
- 4. Bubbler Bath Switch
- 5. Heating Line Switch
- 6. Thermocouple
- 7. Heating Controller
- 8. Automatic Loading System
- 9. Pressure Gauge
- 10. Rotary Pump
- 11. Scrubber



b) Reactor

Fig. 1. Schematic diagram of HVPE system : a) overall view, b) reactor

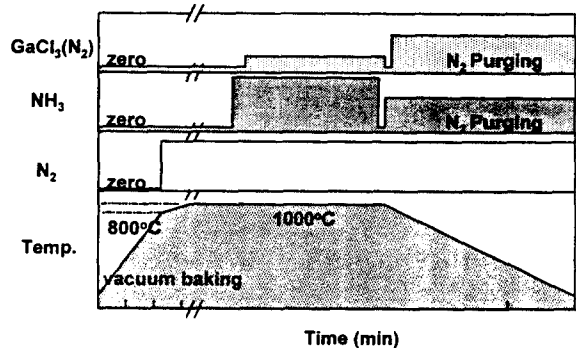


Fig. 2. Schematic diagram for thick GaN growth procedure.

Table 1. Typical growth condition.

Temperature	GaCl ₃ 유량	NH ₃ 유량	N ₂ 유량	growth time
1000℃ ~ 1075℃	125sccm ~ 400sccm	1000sccm	2500scc,	30min

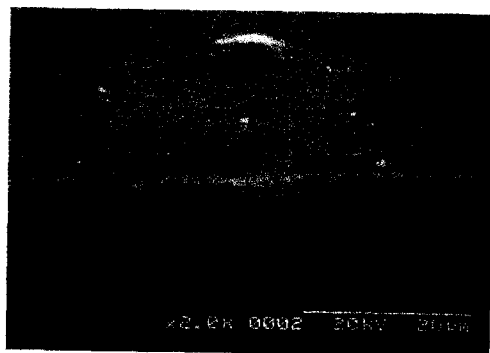
간 에칭하고 rinsing하였다. 시편을 loading한 후 진공 baking을 800℃까지 수행한 후 반응로에 N₂를 주입, 상압이 되도록 하였다. 성장온도가 되면 NH₃ 가스를 GaCl₃ 가스 주입전 3~5분간 반응기내로 주입하였다. 성장이 끝나면 800℃까지 NH₃를 흘려주었고 N₂가스로 4~5시간동안 purging하였으며 일정시간이 경과한 후 시편을 꺼냈다. 그림 2에 대표적인 성장공정도를 나타내었고 표 1에 대표적인 성장조건을 나타내었다.

성장된 GaN의 결정성은 DCXRD (Double Crystal X-Ray Diffractometer)를 사용하여 분석하였으며 표면 특성은 광학현미경과 주사전자현미경을 이용하여 관찰하였다. GaN의 광학적 특성은 He-Cd laser를 이용한 PL

(photoluminescence)를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

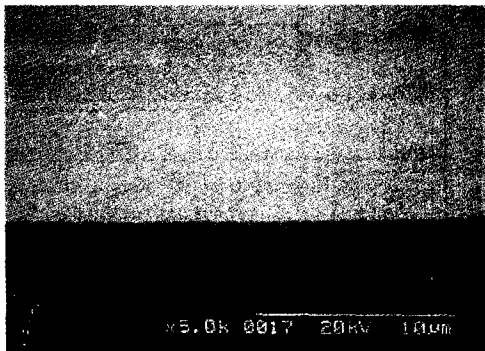
GaN의 성장온도와 GaCl₃의 유량 및 반응기 내부의 기하학적인 특성이 성장되는 후막 GaN의 표면특성과 결정성 및 광학적 특성에 미치는 영향을 조사하였다. 그림 3에 성장온도에 따른 표면특성의 변화를 나타내었다. 기상온도 및 기판온도는 성장되는 후막의 물성과 성장속도에 최대의 영향을 미치는 변수이다. 성장온도를 1000℃에서 1075℃까지 변화시켜주면서 GaCl₃의 bubbler의 온도 83℃, GaCl₃의 유량 125sccm (동심원의 바깥쪽으로 주입), NH₃의 유량 1000sccm, N₂의 유량을 2500sccm으로 고정하였고 가스주입부 끝단과 시편사이의 거리는 3cm로 고정시키고 성장을 수행하였다. 그림 3에서 볼 수 있듯이 온도가 1000℃에서 1075℃로 증가함에 따라 표면특성에 변화가 나타났다. 즉 1000℃에서 1030℃로 증가시에는 현격한 표면형상의 향상이 보였으나, 1030℃에서 1075℃로 온도가 증가함에 따라 표면의 거칠기가 조금씩 평탄화 됨을 알 수 있다. 1000℃에서 볼 수 있는 육각정 모양은 측면성장보다 c 방향으로의 성장이 빨리 이루어지고 있음을 나타낸다. 1030℃와 1075℃에서는 1000℃에서 볼 수 있는 육각정의 GaN의 결정모양은 찾아 볼 수 없고 평탄한 표면을 관찰할 수 있었으며, 1075℃에서 1030℃보다 표면특성이 더욱 평



a) 1000℃

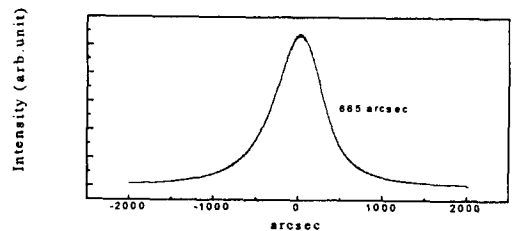


b) 1030℃

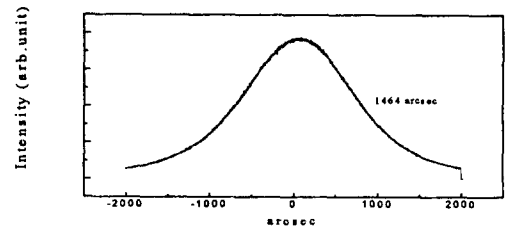


c) 1075℃

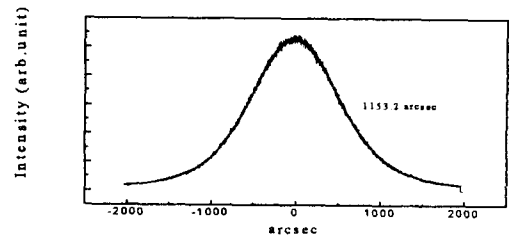
Fig. 3. Effects of growth temperature on surface morphology : a) 1000℃, b) 1030℃, 1075℃



a) 1000℃



b) 1030℃



c) 1075℃

Fig. 4. Effects of growth temperature on crystal quality of GaN : a) 1000℃, b) 1030℃, c) 1075℃

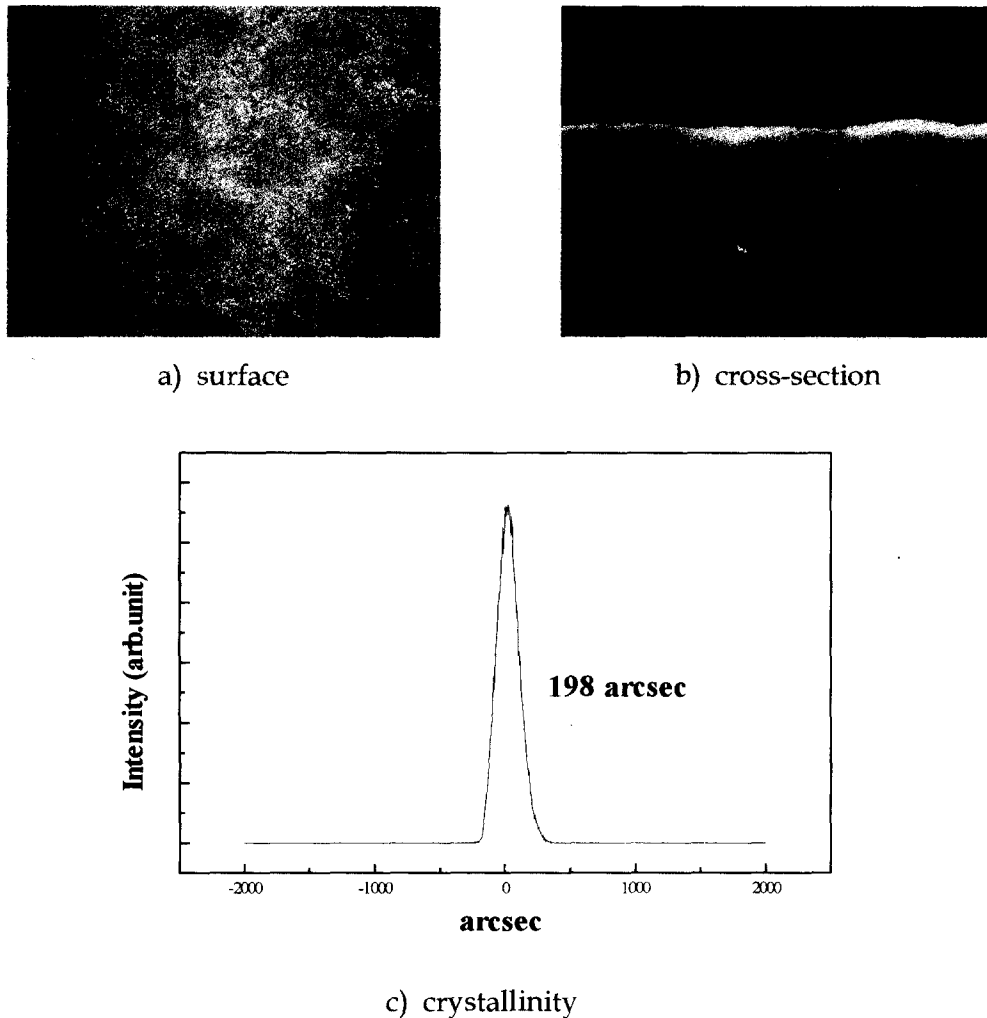


Fig. 5. Surface morphology and crystallinity.

Growth condition : NH₃=1000sccm, N₂=2500sccm, GaCl₃(N₂)=400sccm, Growth temp.=1000°C

탄해짐을 볼 수 있다. 이러한 평탄한 표면특성은 성장된 후막 GaN가 동종에피성장애 활용되어 소자제작에 이용될 수 있음을 보여준다. 이와 같은 온도의 증가에 따른 표면특성의 향상은 성장계면으로 공급되는 NH₃의 분해율 증가 및 반응물질의 표면이동도의 증가에 따른 것으로 판단되어진다.

성장온도에 따른 결정성의 변화를 그림 4에 나타내었다. 그림 4에서 볼 수 있듯이 DCXRD에 의한 반치폭의 변화는 표면특성에서 나타난 바와 같은 경향을 나타내지 못하였다. 즉 1000°C에서는 665 arcsec의 반치폭을 나타내었고 1030°C에서는 1465 arcsec를, 1075°C에서는 1153 arcsec를 나타내어 온도의 증가에 따른 표면특성 향상의 효과가 DCXRD의 반치폭에 영향을 주지 못함을 알 수 있었다. DCXRD 측정시 입사 slit를 적게 하여 성장된 GaN를 조사한 경우 반치폭이 최저 198 arcsec의 값을 나타내었는데 이는 MOCVD법을 이용하여 얻을 수 있는 정도의 값^{13,14)}으로 본 연구에서 HVPE로 성장된 GaN의 결정성이 매우 우수함을 알 수 있다. 이를 그림 5에 표면 특성과 단면을 같이 나타내었다.

성장온도에 따른 저온 PL 측정결과를 그림 6에 나타내었다. 그림 6에 20K에서의 PL 측정 결과로부터 반치폭을 구하였다. 동일한 조건하에서 1000°C에서 얻어진 GaN의 경우 각각의 level에서 나타나는 peak들이 중복되어 넓은 피크를 나타내어 band edge나 exciton, DA peak등을 구분할 수 없었으나 성장온도가 증가할수록 GaN band edge에 해당하는 피크를 관찰할 수 있었고 반치폭도 60~70meV로 감소하였다. 하지만 1075°C에서 bandgap에 해당하는 peak(3.48eV) 뿐만 아니라 DA 피크도 관찰할 수 있어 성장시 불순물의 포함이 증가함을 알 수 있다. 성장온도 근처의 매우 좁은 범위 내에서 잉여 acceptor가 제거되어 이 좁은 범위의 온도에서는 DA peak를 발견할 수 없으며 band edge에 해당하는 peak만이 발견되어지고 성장온도보다 조금 높거나 낮은 온도에서 DA peak(3.27eV)이 발견된다¹⁵⁾는 보고가 있기는 하지만 좀더 정확한 조사가 필요할 것이다. 또한 MOCVD법에 의해 성장된 GaN의 PL 측정시 보고되어지고 있는 반치폭이 10meV정도인 것에 비해 HVPE로 성장된 후막 GaN의 광학적 특성이 좋지 않음을 알 수 있다. 광학적 특성은 격자결함에 민감한 특성이

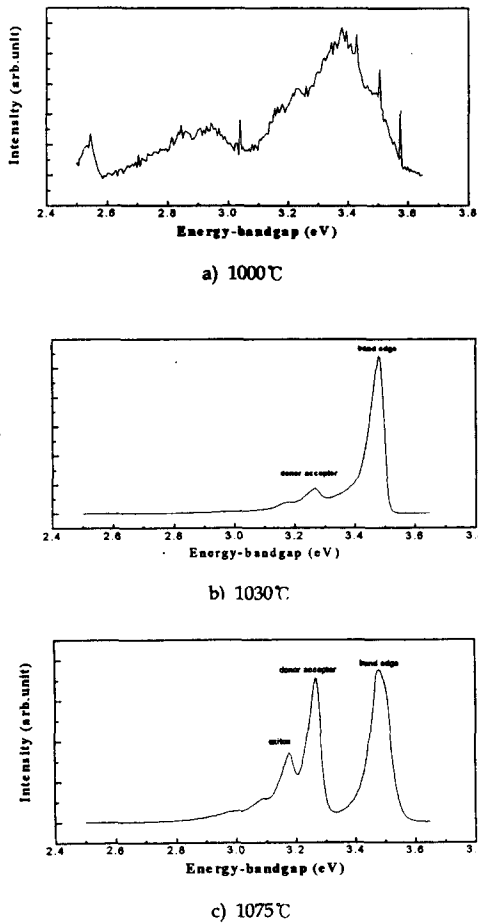


Fig. 6. Optical property of GaN grown on sapphire under condition at low(20K) temperature. : a) 1000°C, b) 1030°C, c) 1075°C

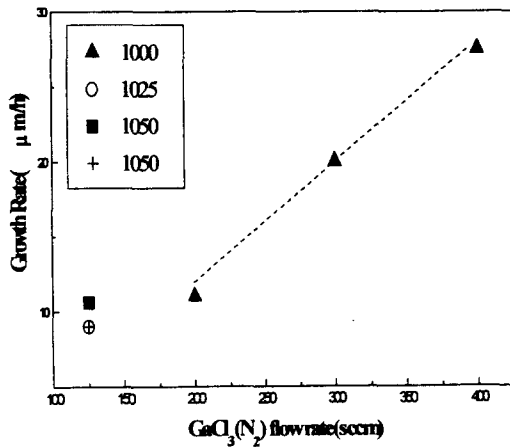
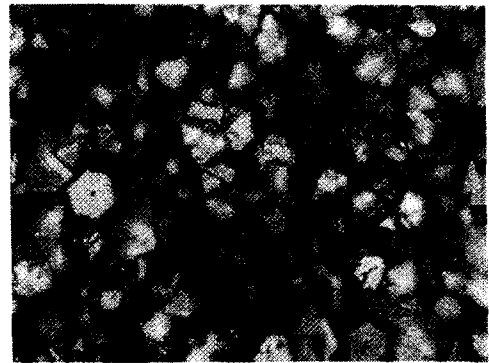


Fig. 7. Effects of flow rate on growth rate of GaN

므로 성장변수와 반응기의 최적화를 통하여 HVPE를 이용한 후막 GaN의 광학적 특성을 향상시켜 나가야 할 것이다.

HVPE의 중요한 장점 중에 하나인 높은 성장속도를 얻을 수 있는 조건을 조사하기 위하여 성장온도와 성장변수가 성장속도에 미치는 영향을 조사하여 그림 7에 나타내었다. 그림 7에서 볼 수 있듯이 성장온도의 증가와 성장속도는 무관한 것으로 나타났으며, 성장속도는 GaCl₃의 유량에 의해 주로 변화하였다. 그림 7에서 볼 수 있듯이 GaCl₃ bubbler

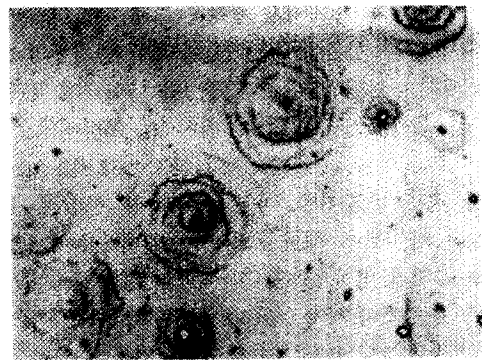
로 들어가는 N₂의 유량이 125sccm일 때 각각의 온도 즉, 1000°C, 1030°C, 1070°C에서는 시간당 10μm 내외로 특별히 큰 변화는 없었다. GaCl₃의 유량을 200sccm 주입하였을 때 증착속도는 시간당 11μm였고 300sccm으로 증가시켜 보았을 때 증착속도는 시간당 20μm였으며 400sccm으로 증가했을 때 시간당 28μm의 증착속도를 나타내어 증착속도는 GaCl₃의 유량에 따라 선형적으로 증가함을 알 수 있다. 그러나 기관개발을 위해서는 시간당 50~60μm 이상의 성장속도가 필요하므로 GaCl₃의 양의 증가뿐만 아니라 성장속도의 증가를 위한 조건의 확립에 대한 연구가 더 필요할 것으로 생각된다.



a) 5000sccm



b) 7500sccm



c) 10000sccm

Fig. 8. Effects of geometry in reactor on surface morphology. Ga source : center a) 5000sccm, b) 7500sccm, c) 10000sccm

반응기 내부의 기하학적 특성이 성장되는 GaN의 표면특성에 미치는 영향을 살펴보았다. 반응기 내부의 기하학적인 면은 시편과 가스주입부 끝단과의 거리, Ga source와 NH₃ 공급원의 위치, shower head를 통해 주입되는 balance N₂ 가스의 유량변화 등 여러 가지변수가 있는데 본 실험에서는 shower head를 통해 주입되는 balance N₂가스의 유량 변화에 따른 성장특성의 변화를 알아보았으며 이를 그림 8, 9에 나타내었다. 실험에 사용한 조건은 Ga source를 동심원의 이중관 center로 주입하고 NH₃를 외부 동심원을 통하여 주입하였다. 시편과의 거리는 6cm였고 사용한 가스의 유량은 GaCl₃=200sccm, NH₃=1600sccm이었다. 그림 8에서 볼 수 있듯이 일정량의 balance 가스가 주입되지

못하는 경우, 즉 5000sccm의 N₂를 주입하였을 때 성장된 GaN는 평탄한 표면을 나타내지 못하고 몇몇 결정모양만이 일정방향으로 향해 있으며, 단차가 심한 것을 볼 수 있었다. 이런 평탄하지 못한 표면특성은 Ga source와 NH₃의 혼합이 충분히 이루어지지 못한 것에 기인한다고 판단되어진다. 또한 10000sccm의 N₂가스를 주입했을 때는 가스주입방향 반대방향으로의 역 flow가 발생하여 7500sccm를 주입했을 때보다 평탄한 표면을 얻을 수가 없었다.

NH₃를 동심원의 중심으로 주입하고 Ga source를 동심원의 이중관 바깥으로 주입했을 때 balance가스의 유량에 따른 변화를 그림 9에 나타내었다. 이때 가스주입부 끝단과 시편과의 거리는 4cm였다. 그림 9에서 볼 수 있듯이 N₂의 유량이 3500sccm이었을 때 아주 평탄한 표면의 GaN를 얻을 수 있었고 N₂유량이 2500sccm, 5000sccm이었을 때는 평탄한 표면특성을 얻을 수 없었다. 이는 그림 9에서 볼 수 있는 상관관계와 비슷한 결과이며 같은 이유에서 비롯된다고 할 수 있다.

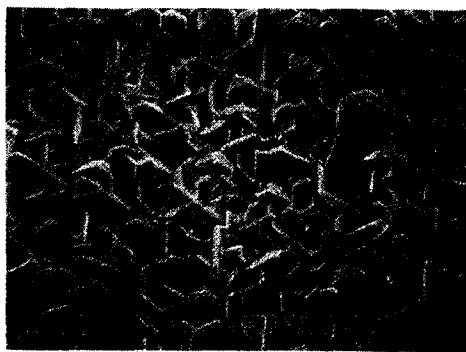
4. 결 론

성장온도가 증가함에 따라 표면특성이 향상되었으며, 광학적 특성도 향상되었다. 또한 사다리꼴 결정성장에서 측면 성장이 c-축성장보다 빨리 일어나게 되어 표면특성의 개선이 이루어진다^{13, 14, 16}고 볼 때 반응가스의 유량 및 반응기내의 기하학적인 면이 표면형태변화의 한 변수로 작용할 것으로 본다. 20K PL측정결과 성장온도가 증가할수록 DA 피크와 bandedge 피크의 구분이 가능하였고 반치폭의 감소를 얻을 수 있었다. 그러나 온도의 증가에 따른 DXRD에 의한 반치폭은 크게 향상되지 않았고 일반적으로 500~1000 arcsec의 반치폭을 나타내었다. 후막 GaN의 성장속도는 성장온도와 무관하고 주입되는 GaCl₃의 유량에 따라 선형적으로 변화하였다. GaCl₃의 유량이 200sccm에서 300sccm, 400sccm으로 증가함에 따라 성장속도는 11μm/hr에서 20μm/hr, 28μm/hr로 선형적으로 증가하였다. 동심원의 중심부로 GaCl₃를 공급할 경우 balance가스의 유량이 7500sccm에서, 동심원의 바깥부분으로 GaCl₃를 공급하는 경우 balance가스의 유량이 3500sccm일 때 가장 평탄한 표면을 얻을 수 있었다.

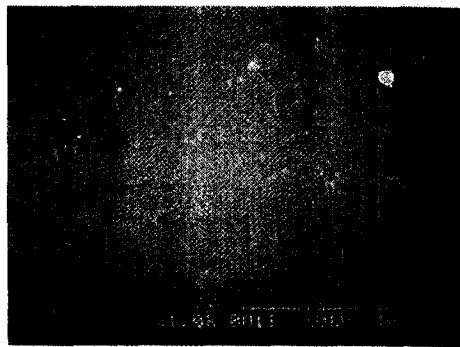
본 연구는 정보통신부 '97대학 기초 사업의 지원에 의해 수행되었습니다.

참 고 문 헌

1. S. Nakamura, M.Senoh, N.Iwasa, S Nagahama, T. Yamada, and T.Mukai, Jpn. J Appl. Phys. Lett, **34**, L1332 (1995)
2. S. Nakamura, S Nagahama, Y.Susimoto Jpn. J Appl. Phys, **35**, L74 (1996)
3. H. Amano, S.Sota, T.Tacheguchi, I. Akasaki, '96 MRS Fall Meeting, Dec. Boston U.S.A (1996)
4. J. Kapinski, J.Jun and Porowski, J.Cristal Growth, **66**, 1 (1984)



a) 2500sccm



b) 3500sccm



c) 5000sccm

Fig. 9. Effects of geometry in reactor on surface morphology. Ga source : side a) 2500sccm, b) 3500sccm, c) 5000sccm

- + 5. T. Detchprohm, K. Hiramatsu, N. Sawaki and I. Akasaki, *J. Crystal Growth* **137**, 170 (1994)
6. T. Detchprohm, N. Sawaki and I. Akasaki *J. Crystal Growth* **137**, 170 (1993)
7. S. Strite & H. Morko, *J. Vac. Sci. Tech.* **B10**, 1237 (1992)
8. E. Hellman, Proc. of Summer Topical Meeting, GaN p33. Montreal, Canada (1997)
9. G.M.Smith, J.M.Redwing, J.s. Hynn, V.M.Phanse & R.P.Vandi, Proc.of Summer Topical Meeting GaN p21. Montreal, Canada (1997)
10. J. Karpinski, J. Jun and S. Porowski, *J. Cryst. Growth*, **66**, 1 (1984)
11. D. Elwell, R. S. Feigelson, M. M. Simkins, and W. A. Tiller, *J. Cryst. Growth* **66**, 45 (1984)
12. M. Osinski, DL.Barton, J. Zeller, P. Chiu, B.S. Phillips, N. Berg, (J. Helms), Proc. Int. Conf. SiC & Related Materials, Kyoto,, Japan, 1995, to be published
13. I Akasaki, H. Amano, Y. Koide, K. Hiramatsu, N. Sawaki, *J. Crystal Growth.* **98**. 209 (1989)
14. T. Detchprohm, H. Amano, Y. Koide, K. Hiramatsu, N. Sawaki, *J. Crystal Growth.* **128**. 384 (1993)
15. Tetsuzo Ueda, Masaki Yuri, Heon Lee, James S. Harris Jr, Matsushita Elec. Co. Osaka. 569, Japan
16. M. Nagahara, S. Miyoshi, H. Yaguchi, K. Onabe, Y. Shiraki & R. Ito, Conf. Digest of 7th ICMOVPE, 140, Yokohama, Japan (1994)