

ZnO 기판 위에 Hydride Vapor-Phase Epitaxy법에 의한 GaN의 성장

조 성 룡 · 김 선 태†

한밭대학교, 신소재공학부

Growth of GaN on ZnO Substrate by Hydride Vapor-Phase Epitaxy

Sungryong Cho and Seontai Kim†

Department of Materials Science and Engineering, Hanbat National University
San 16-1, Dukmyung-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-719

(2002년 2월 16일 받음, 2002년 4월 9일 최종수정본 받음)

Abstract A zinc oxide (ZnO) single crystal was used as a substrate in the hydride vapor-phase epitaxy (HVPE) growth of GaN and the structural and optical properties of GaN layers were characterized by x-ray diffraction, transmission electron microscopy, secondary ion mass spectrometry, and photoluminescence (PL) analysis. Despite a good lattice match and an identical structure, ZnO is not an appropriate substrate for application of HVPE growth of GaN. Thick film could not be grown. The substrate reacted with process gases and Ga, being unstable at high temperatures. The crystallinity of ZnO substrate deteriorated seriously with growth time, and a thin alloy layer formed at the growth interface due to the reaction between ZnO and GaN. The PL from a GaN layer demonstrated the impurity contamination during growth possibly due to the out-diffusion from the substrate.

Key words: HVPE, GaN, ZnO substrate, thick film

1. 서 론

III-족 질화물 반도체인 GaN은 상온에서의 직접천이형 에너지 갭이 3.4 eV로서 가시광부터 자외영역까지의 넓은 파장범위에서 동작하는 고휘도 발광다이오드와 레이저 다이오드(laser diode: LD)는 물론, 고온·고출력 전자소자 제조에 널리 이용되고 있다.¹⁾ 이러한 소자들은 주로 MOCVD(metal-organic chemical vapor deposition)법 또는 MBE(molecular beam epitaxy)법으로 사파이어 혹은 SiC 기판 위에 heteroepitaxy 성장시켜 제조하고 있다. 이와 같이 heteroepitaxy 성장시킨 GaN 내부에는 기판과의 물성이 서로 다른 관계로 결함이 10^9 cm^{-2} 이상 발생하며, 소자의 동작 특성에 나쁜 영향을 미치게 된다.²⁾ 소자 내부의 결정결함을 최소화하기 위해 선택성장법을 토대로 제조된 freestanding GaN 기판을 이용하여 상온에서 연속 발진하는 고품질 청색 LD가 보고되었으며³⁾, 이와 같은 결과에 의해 결정결함이 적은 고품질 GaN 기판의 필요성이 크게 부각되고 있다.

최근 HVPE(hydride vapor-phase epitaxy)법으로 사파이어 기판 위에 200~400 μm 두께의 GaN을 성장시킨 후 사파이어 기판을 제거시켜 2-인치 크기의 freestanding GaN 기판을 제조하고 있다.^{4~6)} 이와 같이 제조된 free-

standing GaN 기판은 사파이어와 GaN 사이의 격자부정합과 열팽창계수의 차이에 의해 발생된 응력이 내재되어 있고, 결정결함의 밀도도 10^6 cm^{-2} 정도로 비교적 높은 편이다.⁶⁾ 또한, 후막 GaN을 사파이어 기판으로부터 분리시키기 위해 기계적인 연마 또는 고출력 레이저를 이용한 laser lift-off 방법 등 별도의 공정을 적용하고 있다.^{4~6)} GaN와의 격자부정합이 적고, 화학적 에칭이 가능한 기판을 이용하여 HVPE법으로 후막 GaN을 성장시킨 후 화학적 에칭에 의해 기판을 제거시키면 비교적 간단하게 고품질 free-standing GaN 기판을 제조할 수 있을 것으로 기대된다.

사파이어에 비해 GaN와의 격자부정합이 비교적 적은 기판 소재로는 SiC, NdGaO₃, LiGaO₃ 및 ZnO 등이 있다.⁷⁾ 이들 중 ZnO는 GaN와의 격자부정합이 약 1.7%로 비교적 적고 GaN과 같은 육방정 결정구조를 가지며, 화학적으로 에칭이 가능한 산화물 단결정으로서 2인치 크기의 기판이 공급되고 있다. ZnO는 MOCVD법 또는 MBE법으로 GaN을 성장시키기 위한 완충층(buffer layer)으로 널리 적용되었다.^{8~10)} 그러나, HVPE법으로 ZnO 기판 위에 직접 GaN을 성장시킨 연구는 많이 이루어지지 않았다.

본 논문에서는 ZnO 단결정 기판 위에 HVPE법으로 직접 후막 GaN을 성장시켜 freestanding GaN 기판을 얻기 위한 기초 연구로서, ZnO 기판 위에 HVPE법으로 서로 다

† E-mail: stkim@hanbat.ac.kr

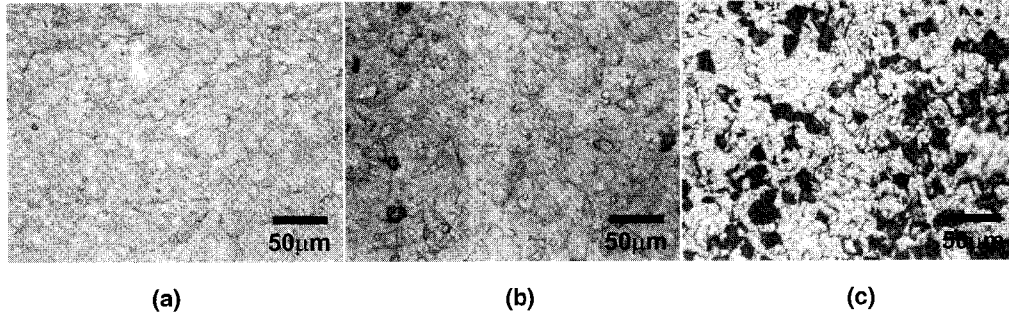


Fig. 1. Surface morphologies of GaN films on a ZnO substrate grown at 900°C with growth time of (a) 10 min, (b) 20 min, and (c) 30 min.

른 조건에서 GaN을 성장시키고 성장된 GaN의 구조적 성질과 광학적 성질에 대해 조사하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서는 (0001) 면의 ZnO 단결정 기판 위에 직접 GaN을 성장시키기 위하여 수평형 대기압 HVPE장치를 사용하였다.¹¹⁾ HVPE장치는 각종 반응가스의 유량을 제어하는 부분과 개폐식 3단 전기로와 직경 80 mm인 석영 반응관으로 구성되었다. 3단 전기로의 저온 영역에 Ga를 담은 석영 보트를 위치시키고, 고온 영역에는 석영 susceptor 위에 5 mm×5 mm 크기의 ZnO 단결정 기판을 얹어 위치시켰다. Ga이 놓여져 있는 저온영역(700-800°C)에서는 HCl 가스와 Ga를 반응시켜 GaCl를 형성하고, 이를 캐리어 가스인 N₂와 함께 기판이 위치하고 있는 고온영역(700-950°C)에 공급하였다. 고온 영역에서는 분리된 석영관을 통하여 주입되는 NH₃와 GaCl이 함께 반응하여 GaN가 기판 위에 성장되도록 하였다. 성장시간은 5-60분 범위에서 변화시켰고, HCl가스와 NH₃ 가스의 유량 및 N₂ 가스의 유량은 각각 30 sccm, 300 sccm 및 3000 sccm으로 일정하게 유지하였다.

ZnO 기판 위에 성장시킨 GaN의 표면상태를 금속현미경으로 조사하였고, 이중 X-선 회절(double crystal X-ray diffraction: DCXRD)를 측정하여 성장된 GaN의 결정학적 특성을 평가하였다. 또한 투과전자현미경(transmission electron microscopy : TEM)과 이차이온질량분석(secondary ion mass spectroscopy : SIMS)을 이용하여 미세구조와 성분을 파악하였다. 또한 He-Cd 레이저를 이용하여 14 K와 300 K의 온도에서 광루미네선스(photoluminescence : PL)를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

HVPE법으로 ZnO 기판 위에 GaN을 직접 성장시킨 시료의 표면은 성장시간이 증가함에 따라 연한 노란색으로부터 진한 갈색으로 변화되었고, ZnO 기판의 가장자리가 심하게 에칭되었다. 또한, 성장온도가 950°C 이상에서는 GaN가 성장되지 않았으며 다결정의 GaN가 성장되더라도 기판으로부터 자연적으로 분리되었다. 900°C의 온도에서 GaN 성장속도는 약 90µm/h 이었다. Fig. 1은 900°C의

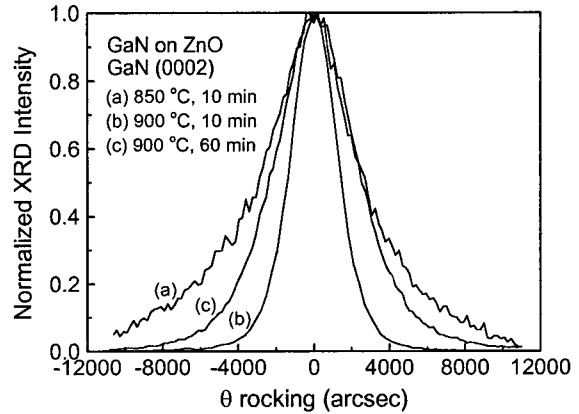


Fig. 2. DCXRD rocking curves for (0002) plane of GaN films on a ZnO substrate.

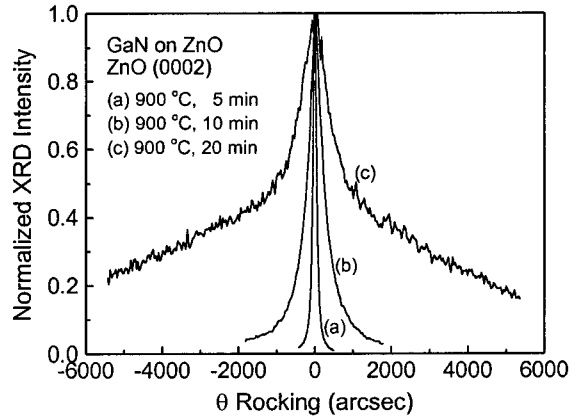


Fig. 3. DCXRD rocking curves for (0002) plane of ZnO substrates after GaN growth.

온도에서 각각 10, 20, 30분 동안 성장시킨 GaN의 표면상태를 금속현미경으로 관찰한 것이다. 성장시간이 10분인 경우 육각형의 hill-lock이 존재하는 표면상태를 나타내었으며, 30분 이상의 성장시간에서는 다결정 상태로 성장되었다.

Fig. 2는 850°C와 900°C의 성장온도에서 각각 10분 동안 성장시킨 GaN와 900°C의 온도에서 60분 동안 성장된 GaN의 (0002) 면에 대해 측정된 DCXRD 곡선을 규격화하여 나타낸 것이다. DCXRD 회절 곡선의 반치폭은 성장온도가 850°C일 때 5700 arcsec이었고, 900°C일 때 3000 arcsec로서 성장온도가 증가함에 따라 감소하였다.

한편, 900 °C의 온도에서 성장시간이 10분에서 60분으로 증가하였을 때 DCXRD 곡선의 반치폭은 3000 arcsec에서 5000 arcsec로 증가하였다.

일반적으로 heteroepitaxy 성장되는 GaN는 성장시간이 증가함에 따라 기판과의 응력이 완화된으로써 결정성이 개선된다.¹²⁾ 그러나 본 연구에서는 ZnO 기판 위에 성장된 GaN의 결정성은 성장시간이 증가함에 따라 저하되었다. 그 이유를 알아보기 위하여 900 °C의 온도에서 5, 10 및 20분 동안 GaN를 성장된 ZnO 기판의 (0002) 면에 대한 DCXRD 곡선을 정규화시켜 Fig. 3에 나타내었다. ZnO의 (0002) 면에 대한 DCXRD 반치폭은 성장시간이 5분인 경우 100 arcsec이었고, 10분의 경우 460 arcsec, 20분의 경우 1870 arcsec로 성장시간에 따라 급격하게 증가하였다. 이로부터 성장시간이 증가함에 따라 ZnO 기판의 결정성이 빠르게 나빠지는 것을 알 수 있다. 이는 열적으로 불안정한 물질인 ZnO가 성장온도에서 열적으로 분해되거나 NH₃ 가스 또는 HCl 가스와의 반응에 의해 새로운 화합물을 형성하기 때문으로 여겨진다. ZnO는 400-500 °C의 온도에서 Cl과 반응하여 ZnCl₂를 형성하거나, 600 °C의 온도에서 NH₃와 반응하여 Zn₃N₂를 형성하게 된다.^{13,14)} 따라서, HVPE법으로 ZnO를 기판 위에 양질의 후막 GaN를 성장하기 위해서는 ZnO의 열적인 분해와 HCl 또는 NH₃ 가스의 접촉반응에 의한 변화를 효과적으로 방지할 수 있는 방법이 모색되어야 할 것이다.

Fig. 4는 900 °C의 온도에서 10분 동안 GaN를 성장시킨 시료의 단면 TEM image로서 ZnO와 GaN의 격자부정합이 1.7%임에도 불구하고 성장된 GaN 내에는 많은 전파전위 (treading dislocation)가 존재하였다. 한편, Fig. 4에서 ZnO 기판과 성장된 GaN 경계 부근에 약 100 nm 정도의 천이 영역이 존재하며, ZnO 기판의 결정성이 상당히 퇴화되어 있는 것을 알 수 있다. 이와 같이 성장된 GaN 내에서

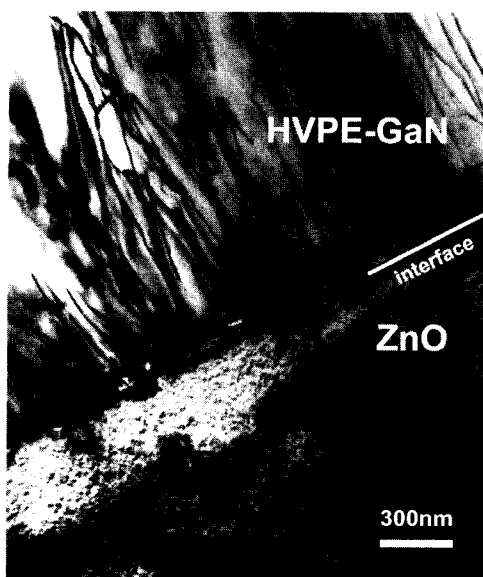


Fig. 4. Cross-sectional TEM image of GaN films on a ZnO substrate.

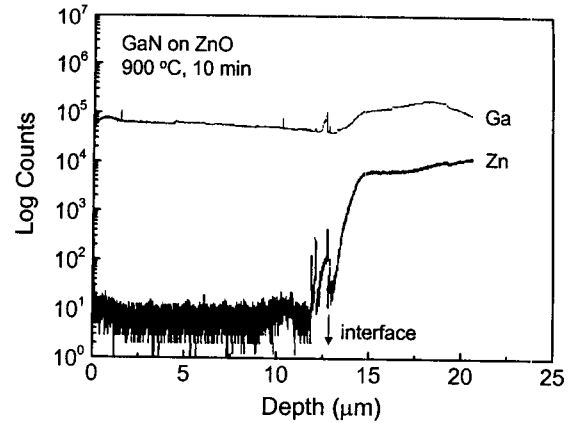


Fig. 5. SIMS depth profile for GaN films on a ZnO substrate.

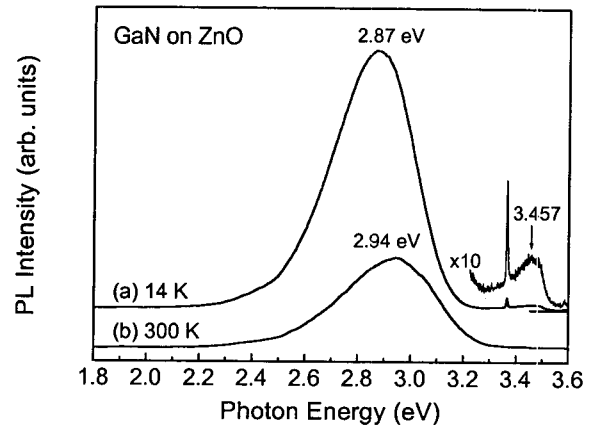


Fig. 6. PL spectra measured at (a) 14 K and (b) 300 K.

전파전위의 밀도가 높게 나타나는 것은 HVPE법에 의한 GaN의 초기 단계에 기판인 ZnO가 열적인 변형을 일으켜 격자정합에 효과적으로 대응하지 못하였기 때문이다.

ZnO 기판과 GaN 경계면 부근에 존재하는 천이 영역의 근원을 알아보기 위하여 900 °C의 온도에서 10분 동안 GaN를 성장시킨 시료에 대해 표면으로부터 약 20 μm 깊이까지 Zn와 Ga 원자의 분포를 SIMS를 이용하여 측정하고, 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5에서 알 수 있듯이 ZnO 기판과 GaN의 경계로부터 표면방향으로 약 1 μm 범위에서 Zn와 Ga의 농도가 높게 분포하는 천이영역이 존재하였다. 이와 같은 천이영역은 ZnO와 GaN 사이의 반응에 의해 형성된 새로운 화합물에 의한 것으로 여겨진다. 최근 Hellman 등은 MBE법으로 600 °C의 온도에서 ZnO 기판 위에 GaN를 성장한 경우 GaN외에 ZnGa₂O₄의 상이 존재함을 보고하였고⁸⁾, Gu 등은 사파이어 기판과 ZnO 완충층 사이의 반응에 의해 ZnAl₂O₄ 화합물이 형성된다고 하였다.⁹⁾ 한편, Zn의 농도는 경계면 아래 2 μm 깊이부터 표면방향으로 서서히 감소하였으나 성장된 GaN 내에서 Zn 원자의 분포는 검출한계 이하로서 GaN 내에는 거의 Zn가 분포되지 않았으며, ZnO 기판 내에도 Ga이 상당량 존재하는 것을 알 수 있다. 이와 같은 농도의 분포는 GaN의 성장과정 중에 Zn의 out-diffusion과 Ga의 in-diffusion에 의한 것으로서, 이에 대해서는 보다 상세한 연구를 필요로 한다.

Fig. 6은 900 °C의 온도에서 10분동안 성장시킨 GaN에

대하여 14 K와 300 K의 온도에서 측정한 PL 스펙트럼을 나타낸 것이다. 14 K의 온도에서는 여기자와 관련된 3.457 eV 부근에서의 약한 발광과 2.87 eV 부근에서 반치폭이 360 meV인 강한 강도의 발광 및 2.5 eV 부근에서 약한 강도의 발광이 함께 나타났다. 300 K의 온도에서는 2.94 eV와 2.5 eV 부근의 발광만이 나타났다. 이러한 PL 특성은 주로 Zn 또는 Cd 등의 억셉터 불순물을 첨가시켜 성장한 GaN에서 관찰되며,^{15,16)} 특히 Zn의 경우 첨가량에 따라 1.9 eV (적색), 2.2 eV (황색), 2.5 eV (녹색) 및 2.85 eV (청색)의 네 개의 발광밴드가 관찰된다.¹⁶⁾ Hellman 등은 MBE법으로 600 °C의 온도에서 ZnO 기판 위에 성장시킨 GaN로부터 Zn에 의한 발광을 보고하였다.⁸⁾ Ueda 등은 HVPE법으로 GaN를 성장시키는데 있어 ZnO 완충층의 두께가 200 nm의 경우 Zn의 out-diffusion에 의해 2.8 eV 위치에서의 발광이 강하게 나타나게 된다고 하였다.¹⁷⁾ 따라서, 본 연구에서 관찰된 2.87 eV 부근의 강한 발광은 기판인 ZnO의 열적인 분해 과정에서 생성된 Zn가 성장되는 GaN 내로 out-diffusion하여 결정결합에 참여하고, 억셉터로서 캐리어의 복사 재결합중심으로 작용하기 때문이다.

4. 결 론

본 연구에서는 GaN와의 격자부정합이 적고 결정구조가 같은 ZnO 단결정 기판 위에 직접 HVPE법으로 GaN를 성장하고, 구조적 성질과 광학적 성질을 조사하였다.

(0001) ZnO 기판 위에 GaN를 직접 성장이 가능한 성장온도와 성장시간은 각각 900 °C와 30분으로 제한되어 후막 GaN를 성장하는 것이 곤란하였다. 이와 같이 ZnO 기판 위에 GaN를 성장시키는 온도와 시간이 제한되는 이유는 HVPE에 의한 GaN의 성장온도에서 ZnO 기판의 열적인 분해와 반응가스인 NH₃ 또는 HCl과의 접촉에 의해 기판의 성질이 빠르게 변화되기 때문이다. 이 과정에서 기판의 분해에 의해 생성된 Zn와 O가 GaN의 성장에 크게 영향을 미치며, Zn와 Ga의 상호 확산에 의해 기판과의 경계 부근에 새로운 화합물을 형성하게 된다. 특히 기판으로부터 Zn의 out-diffusion에 의해 불순물이 첨가된 경우와 같은 광학적 성질을 나타내었다.

이와 같은 연구를 토대로 ZnO는 GaN와의 격자부정합이 작고 결정구조가 서로 같은 육방정이라는 장점을 가지지만, ZnO 기판 위에 직접 GaN를 성장시키기에는 부적합하다는 것을 알 수 있었다. 향후의 연구에 있어서는 ZnO 기판의 열적인 분해와 반응가스와의 직접적인 접촉에 의해 기판의 성질이 변화되는 것을 효과적으로 방지할 수 있는 표면보호

기술이 적용되어야 할 것이다.

감사의 글

본 연구는 2000년도 한밭대학교 기성회 학술연구비에 의해 수행되었음을 밝히며, 연구의 수행에 많은 도움을 주신 (주)옵토웨이퍼테크의 관계자 분께 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. B. Monemar, J. Mat. Sci., **10**, 227 (1999).
2. S.J. Pearton, J.C. Zolper, R.J. Shul, and F. Ren, J. Appl. Phys., **86**, 1 (1999).
3. 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, Jpn. J. Appl. Phys., **37**, L309 (1998).
4. S.T. Kim, Y.J. Lee, D.C. Moon, C.H. Hong, and T.K. Yoo, J. Crystal Growth, **194**, 37 (1998).
5. K. Kelly, R.P. Vaudo, V.M. Phanse, L. Gorgens, O. Ambacher, and M. Stutzman, Jpn. J. Appl. Phys., **38**, L217 (1999).
6. S.S. Park, I.W. Park, and S.H. Choh, Jpn. J. Appl. Phys., **39**, L1141 (2000).
7. Y.S. Park, J. Korean Phys. Soc., **34**, S199 (1999).
8. E.S. Hellamn, D.N. Buchanan, D. Wiesmann, I. Brener, MRS Internet J. Nitride Semicond. Res., **1**, 16 (1996).
9. S. Gu, R. Zhang, J. Sun, L. Zhang, and T. F. Kuech, Appl. Phys. Lett., **76**, 3454 (2000).
10. T. Detchprohm, K. Hiramatsu, H. Amano, I. Akasaki, Appl. Phys. Lett., **61**, 2688 (1992).
11. S.T. Kim, D.C. Moon, C.H. Hong, Korean J. Mat. Res., **6**, 457 (1996).
12. S.T. Kim, Y.J. Lee, D.C. Moon, C. Lee, H.Y. Park, J. Electron. Mat., **27**, 1112 (1998).
13. *Handbook of Chemistry and Physics* (65th edition, CRC Florida, 1985) p. B117, p. B158.
14. *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Vol. 3 (Pergamon, New York, 1973) Chap. 30.
15. M. Illegems, R. Dingle, and R.A. Logan, J. Appl. Phys., **43**, 3797 (1972).
16. J.I. Pankove, J. Lumin. **7**, 114 (1973).
17. T. Ueda, T.F. Huang, S. Spruytte, H. Lee, M. Yuri, K. Itoh, T. Baba, and J.S. Harris Jr., J. Crystal Growth, **187**, 340 (1998).