

理學碩士 學位論文

Metalorganic -Hydride Vapor Phase Epitaxy

(MO-HVPE) 방법을 이용한 GaN 결정성장에 관한 연구

指導教授 梁 璿

2005年 8月

韓國海洋大學校 大學院

應用科學科 李 禎 倫

本 論 文 을 李 禎 倫 의  
理 學 碩 士 學 位 論 文 으 로 認 准 함 .

委 員 長      安 亨 洙      印

委      員      梁      璿      印

委      員      金 泓 承      印

2005年 8月

韓 國 海 洋 大 學 校 大 學 院

應 用 科 學 科

# 목 차

## Abstract

1. 서 론 .....	1
2. 이 론 .....	7
2.1 GaN 연구배경 .....	7
2.2 GaN의 특성 .....	9
2.2.1 물리적 특성 .....	9
2.2.2 광학적 · 전기적 특성 .....	16
2.3 GaN 기판 .....	19
2.3.1 사파이어( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) .....	19
2.3.2 SiC .....	20
2.3.3 기타 .....	21
2.4 에피탁시(epitaxy) 성장법 .....	23
2.4.1 Hydride Vapor Phase Epitaxy (HVPE) .....	23
2.4.2 Metal-Organic Vapor Phase Epitaxy (MOVPE) .....	24
2.4.3 Molecular Beam Epitaxy (MBE) .....	25
2.5 결정성장기술 .....	26
2.5.1 완충층(Buffer layer)의 이용과 영향 .....	26
2.6 결정성 평가 기술 .....	28
2.6.1 PL(Photoluminescence) .....	29

2.6.2 CL(Cathodoluminescence) .....	32
2.6.3 AFM(atomic force microscopy) .....	32
3. 실험 .....	34
3.1 MO-HVPE 장치와 그 장점 .....	34
3.2 MO-HVPE 방법을 이용한 버퍼층과 GaN 결정성장.....	
.....	36
3.2.1 MO-HVPE	
(Metalorganic – Hydride Vapor Phase Epitaxy)	36
4. 결과 및 토론 .....	41
4.1 MO-HVPE를 이용한 버퍼층과 후막 GaN 결정성장	
.....	41
4.1.1 AlN 버퍼층의 성장과 다른 버퍼층과의 비교	41
4.1.2 버퍼층의 성장온도에 따른	
후막 GaN의 광학적 성질.....	54
4.2 Mixed source HVPE법에 의한 Mg doped GaN의 성장	
.....	63
4.2.1 Mg-doped GaN의 결정질과 성분 분석 .....	64
4.2.2 Mg doped GaN 의 CL 결과 .....	67
5. 결론 .....	69
참 고 문 헌 .....	72

**The growth of GaN  
by Metalorganic Hydride Vapor Phase Epitaxy**

**Jeong Yoon Yi**

Major in Semiconductor Physics

*Graduate School, Korea Maritime University*

**Supervised by Professor Min Yang**

Abstract

In this study, GaN/AlN and GaN/GaN layers were grown on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> substrates by atmospheric pressure MO–HVPE system in which metal organic sources can be used for the growth of AlN and GaN buffer layers. For the AlN and GaN buffer layer growth, trimethylaluminum (TMA), trimethylgallium (TMG) and ammonia (NH<sub>3</sub>) were used as precursors. After the buffer layer growth, thick GaN layers were grown on the AlN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and GaN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> substrates, using metallic Ga on which HCl gas was over flown and NH<sub>3</sub> as source materials. Growth temperature of the thick GaN layers was

1050°C. We investigated material properties of the thick GaN layers grown on various buffer layers, namely, GaN and AlN buffer layers grown by the MO–HVPE, GaN template grown by conventional MOCVD and ZnO buffer layer deposited by sputter system, by using of XRD (X–ray diffraction), PL (photoluminescence) and CL (cathodoluminescence) measurements. Through PL and CL measurements, we could confirm that the thick GaN grown on AlN buffer layer has better crystal quality than any other buffer layers used in this experiment.

Also as another study, growth of Mg doped thick GaN layers were performed by using of mixed–source HVPE in which metallic Ga mixed with Mg was used as a group III source material for the growth of GaN:Mg. A luminescence peak which might be from Mg related recombination center could be observed in cathodoluminescence (CL) spectroscopy and Auger electron spectroscopy (AES) measurement. From the above results, we suggest that mixed–source HVPE method could be possibly used in the growth of Mg doped thick GaN growth

# 1. 서 론

20세기 정보 과학기술 사회에서 우리 일상생활을 바꾸어 놓은 가장 획기적인 발명품 중의 하나는 반도체 소자(semiconductor device)라고 할 수 있다. 이의 발명은 메모리 소자 (memory device)와 광전소자 (optoelectronic device)의 실용화로 이어졌고, 고집적 (high integrated circuit) 회로와 고속 (high-speed) 전자소자 및 반도체 레이저 다이오드 (LD: laser diode)의 상용화로 이어졌다.

1960년 전후부터 성장 가도를 달리는 메모리, 비메모리 (마이크로프로세서) 반도체산업의 주역인 Si을 제1세대 반도체라 한다면, 1970년도 이후 본격적인 연구개발이 이루어지면서 고속-고주파 전자소자 및 광소자 분야를 전담해 온 (InAlGa)(AsP) 계열의 III-V족 화합물은 제2세대 반도체에 속한다. 그리고 1990년경 청색 발광소자 (LED : light emitting diode)를 시작으로 청·자외 영역의 광소자 및 전자소자의 실용화에 성공한 GaN 계열의 질화물 (nitride) 소재는 다른 반도체가 가지지 못하는 넓은 파장영역의 광소자로서의 가능성을 가지고 고출력-초고주파 (~100 GHz) 영역의 전자기능 뿐만 아니라, 내열성, 내방사성, 내부식성, 내마모성 등 특수환경에 강한 내환경성을 지니고 있어서 향후 다양한 응용이 예상되는 제3세대 반도체 소재로 분류할 수가 있다[1-8].

한편, 500 nm 이하의 단파장 광원에 관한 연구개발은 초고밀도 DVD (digital video disc) 광원의 요구와 때를 같이하여 이루어져왔다. GaN 계열 이질구조를 사용한 최초의 상용 청색 LED 개발에 성공한 일본의 S. Nakamura 는 1996년 상온 연속발진의 청자색 LD 개발로 단파장 발광 소자를 실현하였다[9]. 청색 LED와 LD의 출현은 GaN 계열 화합물반도체 연구개발을 촉발시키는 중요한 계기를 마련해 주었다.

III족 질화물 물질들인 GaN, AlN, InN와 이 물질들로 구성된 화합물은 넓은 띠 간격을 가지는 물질을 만들 수 있는 재료로서 각광 받아 왔다. GaN, AlN, InN 가 각각 3.4 eV, 6.2 eV, 1.9 eV의 띠 간격을 가짐으로써 각각의 물질이나, 이들의 조합에 의해 녹색 (green light) 파장영역에서부터 자외 (UV; ultra violet) 파장영역까지 빛을 만들어 낼 수 있기 때문에 이러한 넓은 띠 간격을 가지는 물질들은 위에서 말한 LED, LD와 같은 광소자에 매우 유용하게 쓰일 수 있다. 이것은 기존의 적색 (red light) 광원 물질인 GaAs와의 조합으로 빛의 삼원색인 적색, 녹색, 청색 (red, green, blue light)을 낼 수 있는 소자의 제작을 가능하게 만들고, 결국은 full color 디스플레이를 가능하게 만든다. 이것은 TV 브라운관에 쓰이는 시스템으로는 불가능한 옥외 디스플레이뿐만 아니라, 빛의 삼원색을 필요로 하는 모든 영역에 아주 유용하게 쓰일 수 있다는 것을 의미한다. 특히 GaN의 경우는 3.4 eV의 넓은 띠 간격을 가지면서 직접천이형 반도체이기 때문에 간접천이형 반도체에 비해 낮은 power로 원하는 청색 광원을



연을 수 있다. 또한 Ge, Si 그리고 GaAs 등 다른 반도체 소자에 비해 훨씬 높은 온도에서도 소자의 특성을 유지함으로써 고온에서 동작할 수 있는 소자의 제작을 가능하게 한다. 이는 소자가 작동될 때 동작전류에 의해 많은 열이 발생하여 소자의 수명이나 동작특성이 나빠지는 문제나, 소자의 제작 공정 중에 온도문제에 의해 공정비용이 비싸지는 문제 등을 해결함에 있어서 많은 이점을 제공한다. 또한 GaN은 breakdown field가 각각 0.3 MV/cm, 0.4 MV/cm 인 Si나 GaAs에 비해서 3 MV/cm 의 높은 breakdown field 크기를 가지고 있다. 이는 LED나 LD에 있어서 가장 근본적인 문제인 diode라는 측면에서 GaN가 여타 다른 물질에 비해 그 특성이 매우 뛰어나다는 것을 의미한다.

그러나 질화물 반도체와 관련된 연구개발 및 부품의 산업화에 있어 아직 해결되지 않고 있는 문제가 있는데 그것은 질화물 단결정 성장과 동종성장(homoepitaxy)를 위한 단결정 기판의 제조와 관련된 것이다.

즉, 벌크(bulk)로 성장시킨 GaN 단결정을 동종접합용 기판으로 사용함으로써 기판과 에피택시층의 격자상수 및 열팽창계수 차이로 야기되는 높은 결함 밀도 발생을 최소화 할 수 있다. 이러한 벌크 GaN 단결정의 성장을 위해서는 빠른 성장 속도를 가지며 결정의 질이 우수한 성장 기술이 사용되어야 하며, 벌크 GaN 단결정 성장 기술로는 고온고압법 (high pressure high temperature method), 승화법(sublimation method), flux법 등이 있으나 이들 성장 기술로는  $10 \times 10 \text{ mm}^2$  크기의 얇은 판

상 모양의 결정을 얻는 정도에 그치고 있다 [10-15]. 이러한 단점을 극복하기 위해 HVPE법을 이용한 동종접합성장용 후막 GaN 연구가 많이 보고되고 있다[16-18]. HVPE성장 기술은 다른 성장법에 비해 결정 성장속도가 수십  $\mu\text{m/hr}$ 로 매우 빠르기 때문에 결정층을 수백  $\mu\text{m}$ 단위로 두껍게 성장시킬 수 있다. 이렇게 성장된 후막의 GaN와 기판을 분리함으로써 양질의 동종접합성장용 GaN 단결정 기판을 얻을 수 있으며, 이를 기판으로 사용하면 결정결함이 감소되어 고품위의 결정성을 갖는 GaN 단결정 박막을 얻을 수 있다. 이러한 GaN 단결정 기판을 이용하여 LED를 제조할 경우 다이오드의 두 전극을 아래위로 위치시킬 수 있기 때문에 소자의 제조 공정이 간단해질 수 있다. 또한 GaN 단결정 기판으로 소자를 제조할 경우 사파이어 기판의 사용으로 인한 열의 발생문제를 해결할 뿐만 아니라 소자의 패키지에도 유리한 장점이 있다. 하지만 HVPE 성장 기술은 결정 성장속도가 빠르지만, 원재료를 액체상태의 Ga 금속을 사용함으로 인해 발생하는 공정제어의 어려움과 박막 에피층의 성장과 재현성 확보가 어렵다는 근본적 단점을 가지고 있는 성장기술이다.

따라서 본 연구에서는 동종접합성장용 GaN 기판제작을 위해 보다 다양한 종류의 버퍼층을 성장할 수가 있고 또한 그들 버퍼층의 두께등을 좀더 세밀하게 조절할 수 있도록 기존의 HVPE법을 개선한 MO-HVPE (metalorganic hydride vapor phase epitaxy) 방법을 이용하였다.

MO-HVPE 장치는 MFC (mass flow controller)가 장착된 TMA

(trimethylaluminium)와 TMG(trimethylgallium)를 HVPE 장비의 가스 배관에 연결함으로써 HVPE 장치에 MOCVD의 기능을 추가하여 하나의 장비를 이용하여 GaN 또는 AlN 버퍼층의 성장과 후막 GaN 결정 성장을 가능하도록 하였다. 따라서 MO-HVPE 장비를 이용하는 경우, MOCVD에 의한 GaN template의 성장 후 HVPE를 이용하여 후막 GaN 결정 성장을 하는 경우에 비해서 보다 더 경제적으로 기관용 후막 GaN를 얻을 수 있을 것으로 기대된다. 또한 한가지 장비를 통해 성장하기 때문에 공정 단계를 줄여서 결과적으로 결정결함을 줄일 수 있는 장점이 있다. 그러므로 MO-HVPE 장비로 경제적이며 양질의 후막 GaN 결정을 얻을 수 있는 가능성을 확인하기 위해 사파이어 기관 위에 본 MO-HVPE 장비로 성장한 AlN 버퍼층, RF sputter를 이용하여 증착한 ZnO 버퍼층 그리고 MOCVD 장비로 성장한 박막 GaN 층을 함께 MO-HVPE 장치로 후막 GaN를 성장시킨 후 광학적 특성을 비교하였다. 또한 MO-HVPE법으로 버퍼층 성장 시 최적의 성장온도를 찾기 위해 서로 다른 온도에서 버퍼층을 성장한 후 버퍼층을 AFM (atomic force microscopy)을 통해 구조적으로 비교한 후 후막 GaN을 성장하고 그의 광학적 특성을 조사하여 버퍼층의 구조와 그 위에 성장한 후막 GaN의 광학적 특성의 관계를 비교하였고 이를 통해 적정 성장온도를 찾아내는 실험을 수행하였다.

한편, 최근 몇 년간의 III-V족 질화물 반도체를 이용한 파랑과 녹색 영역의 LED나 LD의 기술 발전에도 불구하고 아직까지도 해결되지 않는 기

본적인 문제는 undoped GaN가 n형의 conductivity를 가져서 p형의 전도성을 가지는 GaN의 성장이 어렵다는 문제점이 있다. 이러한 어려움에도 불구하고 최근 Mg을 도핑하여 전자선 조사법이나 질소 분위기에서의 열처리 등을 통하여 소자에 적용할 수 있을 정도의 p형 전도성의 GaN 성장이 보고되고 있다. 그렇지만 박막의 형태가 아닌 후막 GaN의 p형 제어에 대한 연구는 거의 없는 실정으로서 향후 다양한 형태의 응용분야를 위해서는 후막 GaN 결정의 p형 전도성 제어에 대한 많은 연구가 진행되어야 할 것으로 생각된다. [19,20].

본 연구에서는 기판용 p형 GaN 기판 제작을 위해 금속 Ga 소스와 Mg을 하나의 보트에 함께 녹여 HVPE법으로 성장하는 mixed-source HVPE 법으로 Mg doped GaN의 성장을 시도하였다. 이 방법은 LPE(liquid phase epitaxy)법에서 착안하여 HVPE에 도입한 것으로서 일반적인 도핑법에 비해서 보다 간편한 방법으로 후막 GaN의 p형 전도성 제어를 할 수 있을 것으로 기대된다.

## 2. 이 론

### 2.1 GaN 연구배경

질화물 반도체의 성장에 관한 체계적인 연구는 지금으로부터 약 30년 전으로 거슬러 올라간다. 1970년대에 GaN를 성장시키려는 시도가 본격적으로 진행되었으나, 격자상수에 부합하는 기판의 부재로 인한 결정성장의 어려움으로 인하여 그다지 큰 진전을 보이고 있지 못하다가 일본의 Akasaki 가 AlN 완충막을 도입한 것에 이어 GaN, InN 등의 저온 완충막을 이용하는 방법을 시도하게 된 이후 성장된 결정질이 많은 향상을 보이게 되면서부터 III-V족 질화물 반도체는 각광을 받기 시작했다 [21-23]. 그리고 1990년경 청색 발광소자 (LED: light emitting diode)를 시작으로 청·자외선 영역의 광소자 및 전자소자의 실용화에 성공한 GaN 계열의 질화물(nitride) 소재는 넓은 파장 영역의 광소자로서 높은 breakdown field 및 열전도도, 고출력 - 초고주파 (~ 100 GHz)영역의 전자기능 뿐 아니라, 내열성, 내방사성, 내부식성, 내마모성 등의 물리적 성질과 고온에서의 화학적 안정성을 가지고 있어 여러 가지 목적을 갖는 소자의 제작에 III-V족 질화물 반도체를 이용하려는 연구가 활발하게 진행되고 있다.

GaN, AlN, InN 등의 III-V족 질화물 반도체는 넓은 띠 간격을 갖는 직

접 전이형 반도체로서 1.9 eV (InN)에서부터 3.4 eV (GaN), 6.4 eV (AlN)까지의 bandgap energy를 가지므로써 이들의 조합에 의해 가시광 영역에서 자외선 영역까지의 광소자에 응용할 수 있다[24].

최근 GaN는 전광관의 핵심인 적색, 녹색, 청색 LED (light emitting diode) 가운데 청색 LED의 제조가 가능하게 되어 천연색 대형 옥외 전광관의 등장과 함께 주목을 받게 되었다. 이전까지는 청색 영역의 광소자 재료로 ZnSe와 SiC를 주로 이용하였으나, GaN를 바탕으로 한 질화물 소자가 개발된 이후 기존의 SiC를 사용한 청색 LED에 비해 휘도 (brightness)와 수명 (life time) 및 내부양자효율 (internal quantum efficiency)이 우수하여 청색 LED 뿐만 아니라 청천연색 디스플레이, 지시등, 광고 매체, 교통 신호 체계, 전구 (white bulb) 등에 큰 변화를 가져왔다 [25]. 특히 청색 LD (laser diode)의 상용화가 이루어진다면 DVD (digital video disk)를 비롯한 차세대 초고밀도 정보저장 매체, 고정밀 컬러 스캐너 및 프린터, 레이저 디스플레이 등에 응용될 수 있는 무한한 가능성을 가지고 있다 [26, 27].

1932년 Johnson et al. [28]에 의해 처음으로 합성된 GaN는 1969년 Maruska와 Tietjin이 Ga이 담겨 있는 boat 에 HCl을 흘려주어 생성된 GaCl과 NH<sub>3</sub>를 이용한 HVPE법으로 GaN를 사파이어 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 기판 위에 처음으로 GaN 박막 증착에 성공하였다 [29].

1991년 S. Nakamura의 TF-MOCVD (two flow metalorganic

chemical vapor deposition)법에 의해 성장된 GaN 단결정 박막은 청색 LED와 LD 제조의 실현 가능성을 제시하였으며, 이때부터 GaN에 대한 관심이 높아져 본격적인 연구가 시작되었다. 현재 GaN를 이용한 청색 LED는 상용화 단계에 이르렀으며, LD의 상용화를 위한 여러 연구진의 노력이 계속되고 있다 [30].

## 2.2 GaN의 특성

### 2.2.1 물리적 특성

메모리/비메모리 분야에서 흔히 사용되고 있는 Si의 밴드갭 에너지가 1.1 eV, GaAs는 1.4 eV인 것에 반해 GaN를 바탕으로 한 질화물 반도체는 밴드 갭 에너지가 1.9 eV (InN)에서 6.2 eV (AlN) 정도에 이르기까지 광범위하다. 이 뿐만 아니라 다른 종류의 III-V족 화합물 반도체와 비교했을 때 물리적, 화학적 성질이 더 우수하므로 고온에서도 화학적으로 안정하고 견고하기 때문에 고온 동작소자와 고출력의 전자 소자 분야로 널리 이용할 수 있다[31]. 표 2-1에 대표적인 반도체와 넓은 밴드 갭 반도체의 성질들을 비교하여 나타냈다. 이들 III-V족 질화물 반도체의 전반적인 물리적 성질을 표 2-2에 나타냈으며 그림 2-1에서는 주요 반도체 소재의 밴드갭 에너지 분포를 격자상수와 함께 보였다.

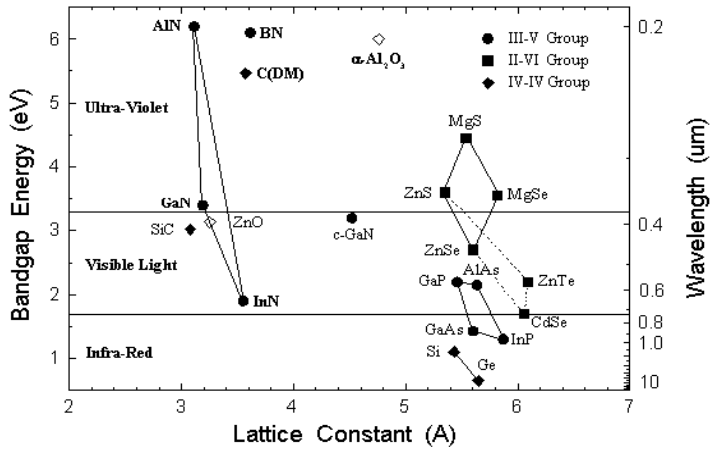
표 2-1 대표적인 반도체와 넓은 밴드 갭 반도체의 성질

Properties	Semiconductor materials			
	Si	GaAs	h-GaN	6H-SiC
Bandgap(eV) at RT	1.1	1.4	3.39	2.9
Band transition type	Indirect	Direct	Direct	Indirect
Crystal structure	Diamond	Zincblende	Wurzite	Hexagonal
Lattice parameters (Å)	A=5.43 1	A=5.653	a=3.189 c=5.185	a=3.08 c=15.12
Melting Point (°C)	1420	1240	2518	-
molecular weight	28.09	144.63	83.728	40.1
Density (g/cm <sup>3</sup> )	2.32002	5.3176	6.10	3.211
Thermal expansion coefficient (10 <sup>-6</sup> /K)	$\Delta a/a$ =3.59	$\Delta a/a=6$	$\Delta a/a=5.59$ $\Delta c/c=3.17$	$\Delta a/a=4.2$ $\Delta c/c=4.68$
Thermal conductivity(W/cmK)	1.5	0.5	1.3	5
Electron mobility, RT (cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	1400	8500	900	600
Hole mobility, RT (cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	600	400	20	15-21
Break-down field (10 <sup>6</sup> V/cm)	0.3	0.4	4	5
Saturated electron drift velocity (10 <sup>7</sup> cm/s)	1	2	2	2.7



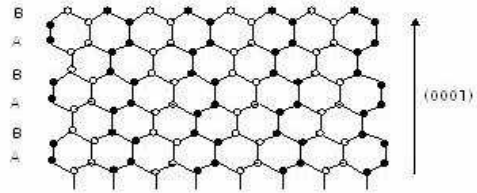
<표 2-2> III-V족 화합물의 전반적인 특성

Properties	InN	GaN	AlN
Bandgap (eV) at RT	1.9	3.4	6.2
Band transition type	Direct	Direct	Direct
Crystal structure	Diamond	Zincblende	Zincblende
Lattice parameters (Å)	a=3.547 c=5.760	a=3.189 c=5.185	a=3.112 c=4.982
Melting Point (°C)	1373	2791	3273
molecular weight	28.09	144.63	100.695
Density (g/cm <sup>3</sup> )	2.32002	5.3176	4.138
Thermal expansion coefficient (10 <sup>-6</sup> /K)	$\Delta a/a$ =3.59	$\Delta a/a=6$	$\Delta a/a=5.5$ $\Delta c/c=3.17$
Thermal conductivity (W/cmK)	1.5	0.5	0.8
Electron mobility, RT (cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	1400	8500	350
Hole mobility, RT (cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	600	400	100
Break-down field (10 <sup>6</sup> V/cm)	0.3	0.4	-
Saturated electron drift velocity (10 <sup>7</sup> cm/s)	1	2	-



<그림 2-1> 주요 반도체 소재의 격자상수와 밴드 갭 에너지 상관도

III-V족 질화물 반도체는 일반적으로 세 가지의 결정구조를 가지고 있다. 그림 2-2에서 볼 수 있듯이, 화학식은 같아도 c축을 따라서 원자들의 적층 순서가 다르므로써 wurtzite, zincblende, rock salt의 구조를 갖는다. Wurtzite구조는 hexagonal unit을 가지므로 2개의 격자 상수 a와 c를 가지고 두 개의 hexagonal 구조의 sublattice들이 c축으로 5/8만큼의 차이를 두고 두 종류의 원자들이 결합된 구조이다. Zincblende 구조는 cubic unit을 가지고, 4개의 III족 원자와 4개의 질소원자를 포함하고 있으며 잘 알려진 diamond 구조와 같다. Rock salt 구조는 cubic unit을 가지고, 각 원자는 6개의 이웃한 원자를 가진다 [32].

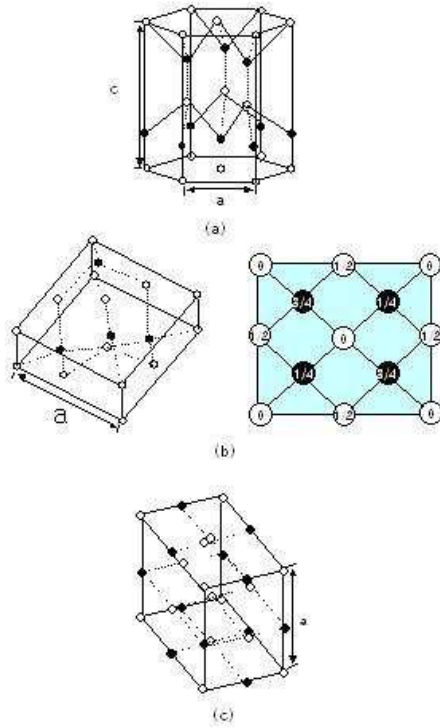


(a) Wurtzite



(b) Zincblende

<그림 2-2> Wurtzite 구조와 Zincblend 구조의 적층순서 차이



<그림 2-3> III-V족 질화물 반도체가 갖는 결정구조의 종류

GaN, AlN, InN의 경우에는 wurtzite 구조가 열역학적으로 안정된 구조이다. 한편, zincblende 구조는 GaN와 InN의 경우에 Si 이나 MgO, 혹은 GaAs의 (001)면 위에 성장시킬 때 안정하다고 알려져 있다. 일반적으로 cubic(zincblende)과 hexagonal(wurtzite)구조를 이루는 GaN, AlN, InN은 결합 길이가 비슷하지만, III 족과 V 족 원소 층이 쌓이는 순서가 달라서 구별된다. Wurtzite 구조와 zincblende 구조의 차이점은 그림 2-3에서 보는 것처럼 두 원자의 층이 쌓이는 순서가 [0001] 방향으로 ABABABAB.....인 것이 wurtzite 구조이고, [111] 방향으로 ABCABCABC...인 것이 zincblende 구조이다.

Juza와 Hahn에 의해서 처음으로 wurtzite 구조를 가지는 GaN의 격자 상수가 보고된 이후로 [33], 많은 실험들이 행해졌는데, 결정 두께, 전자 농도, 성장방법에 따라서 조금씩 차이는 있지만, 상온에서 strain이 없어진 상태는 Maruska와 Tietjen이 발표한  $a = 3.189 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.185 \text{ \AA}$  값들이 인정되고 있다. 아울러 열 팽창 계수는  $\Delta a/a = 5.59 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ,  $\Delta c/c = 3.17 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , Sichel과 Pankove가 측정한 상온에서의 열전도도는  $\kappa = 1.3 \text{ W/cm} \cdot \text{K}$ 로 보고되었다 [34]. 하지만 아직도 결정 성장 조건과 방법, 시료두께, 불순물 농도에 따라서 물리적인 양들의 정량화를 위해서도 GaN의 단결정, 혹은 두껍게 길러진 결정층이 필요한 것을 알 수 있다. 표 2-3은 지금까지 알려진 wurtzite 구조의 GaN의 특성을 나타냈다 [35].

표 2-3 Wurtzite 구조를 갖는 GaN의 물성

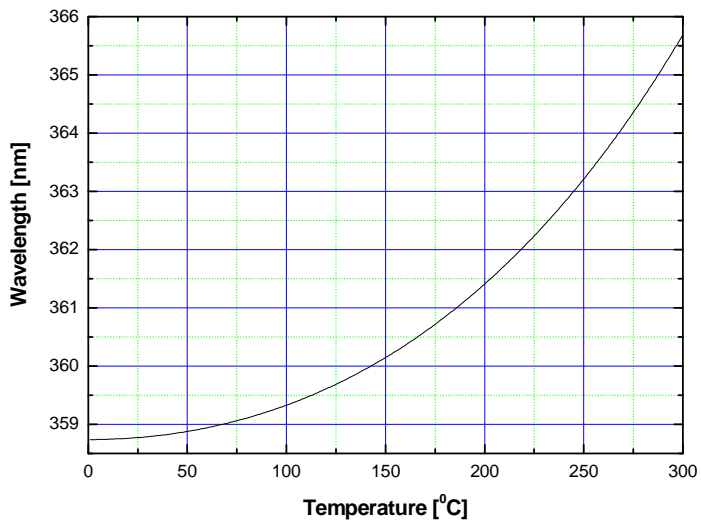
Bandgap energy	$E_g(300\text{ K}) = 3.39\text{ eV}$ $E_g(1.6\text{ K}) = 3.5\text{ eV}$
온도에 따른 bandgap energy의 변화량	$dE_g/dT = -6.0 \times 10^{-4}\text{ eV/K}$
압력에 따른 bandgap energy의 변화량	$dE_g/dp = 4.2 \times 10^{-3}\text{ eV/K}$
격자상수 (300K)	$a = 3.189\text{ \AA}$ $c = 5.185\text{ \AA}$
열팽창계수 (300K)	$\Delta a/a = 5.59 \times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$ $\Delta c/c = 3.17 \times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$
열전도도 (Thermal Conductivity)	$\kappa = 1.3\text{ W/cm} \cdot \text{K}$
유전상수 (Dielectric Constant)	$\epsilon_0 = 9.5$ $\epsilon_\infty = 5.35$
유효 전자 질량	$m^*_e = 0.2 m_0$

### 2.2.2 광학적 · 전기적 특성

GaN는 청색과 자외선 발광 소자로서 각광 받아서 여러 연구자들이 광학적 특성 연구에 노력을 기울이고 있다. GaN의 광학적 특성은 흡수율, 반사율, 투과율, PL (photoluminescence), PR (photoreflectance), CL (cathodoluminescence), EL (electroluminescence), Raman, Time-resolved spectroscopy, photocapacitance, DLTS (deep level transient spectroscopy), PLE (photoluminescence excitation) 등을 통해서 이루어지고 있다.

Maruska와 Tietjen [10]에 의해서 GaN의 상온에서의 direct bandgap 에너지가 3.4 eV임이 확인되었고 그 후에 저온에서의 bandgap 에너지는 3.5 eV 정도임이 보고되고 있다. 그러나 온도에 따른 bandgap 에너지의 변화량은 결정 성장 방법과 시료의 두께에 따라서 많은 편차를 보이기 때문에 아직은 그에 대한 정확한 값은 보고되지 않고 있다. Monemar에 의해서 1.6 K로 측정된 bandgap 에너지는  $3.503 \pm 0.0005$  eV로 온도에 따른 띠 간격 에너지의 변화는 식 2-1과 같이 나타낼 수 있다 [36].

$$E_g = 3.503 + (5.08 \times 10^{-4} T^2) / (T - 996) \text{ eV} \quad \dots\dots 2-1$$



<그림 2-4> GaN의 온도에 따른 bandgap 에너지

또한 광학적인 성능에 대한 문제 외에 GaN의 전기적 특성을 조절하는 것이 GaN 관련 소자 개발에 있어서 난점이 되고 있다. Undoped GaN의 경우 모두가 n형으로 관측되었고, 전자농도가  $\sim 4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  정도가 지금까지 결과 중 가장 양호한 결과로 보고되고 있다[37,38]. 이러한 현상을 설명하기 위해 많은 연구가 행해져 왔지만 어떠한 이유 때문에 undoped GaN가 높은 캐리어 농도의 n형의 특성을 보이는지는 명확하게 밝혀지고 있지 않다. 지금까지는 질소의 자리의 vacancy, 결정 성장 중에 포함되는 Si 이나 C 같은 불순물 그리고 전위 등이 그에 대한 원인일 수 있다는 보고들이 있다. 그래서 많은 연구자들이 질소의 공공(nitrogen vacancy)으로 인한 자연결함(native defect)로 인해 대부분 n형 반도체로 존재한다고 생각하고 있다. 따라서 p형 반도체 박막을 얻기 위해 많은 양의 불순물을 도핑하게 되는데, 너무 많은 양을 도핑하면 절연 박막이 되기 쉽기 때문에 전자농도가 낮은 GaN 박막 성장이 필요하다. 따라서 GaN의 p형 도핑기술의 기술개발이 주요한 연구관심이 되고 있고, 고농도 및 양질의 p형 박막을 얻는 데는 상당한 어려움이 따르기 때문에 앞으로 소자제작을 위해 많은 연구 개발이 있어야 할 분야이다. 현재까지는 주로 n형 불순물로는 Si을, p형 불순물로는 Mg을 사용하고 있다.



## 2.3 GaN의 기판

GaN 단결정 성장은 고품질의 단결정 GaN기판이 상용화되기에는 고가이고, GaN과 같은 격자상수를 가진 단결정 기판이 흔치 않아 고품질의 GaN 단결정 성장에는 어려움이 뒤따르고 있는 실정이다. 현재 GaN성장을 위해 상업용으로 사용되고 있는 기판으로는 사파이어와 SiC가 있다. 이러한 기판은 고온에서의 열적 특성, 화학적 안정성이 우수하고, 구조적, 표면상태가 우수하기 때문에 주로 사용되고 있다. 하지만 이들 기판과 GaN와의 열팽창계수, 격자상수의 차이로 인하여 고품질의 광전소자의 제조에는 근본적인 어려움이 있다.

### 2.3.1 사파이어( $Al_2O_3$ )

사파이어는 현재 전세계적으로 GaN을 비롯한 III족 질화물( $AlN$ ,  $InN$ ..) 반도체 성장을 위해 주로 사용되고 있는 기판 재료이다. 이는 유용성, 취급 용이성, 그리고  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  이상의 고온에서의 안전성 등의 장점이 있다. 사파이어는 실제로 rhombohedral 구조를 갖지만, basic rhombohedral cell보다 큰 hexagonal 단위 격자를 갖는 것으로 알려져 있다. 하지만 사파이어는 절연 물질이므로 제작된 소자의 back ohmic contact을 별도로 만들어야 하기 때문에 소자 제조공정이 복잡해지고, 소자의 직렬 저항이

커져 소자의 성능이 저하될 수 있다는 문제점을 지니고 있다. 기판의 크기에서도 사파이어는 현재 직경 2인치를 한계로 가지므로 대량 수요가 예상되는 LED, LD 광소자 생산 시 생산성에 한계를 가져 대구경 양질의 기판개발이 필요한 시점이다. 사파이어와 GaN간의 격자상수 불일치 및 열팽창계수의 차이로 인하여 GaN 증착층의 결함은 피할 수가 없지만 사파이어 표면의 질화처리 혹은 저온에서의 완충(low temperature buffer) 층을 도입함으로써 GaN 증착막의 품질을 크게 향상시킬 수 있다고 알려져 있다.

### 2.3.2 SiC

SiC는 사파이어에 비해 많은 이점을 지니고 있다. SiC는 양질의 2인치 기판이 상용되고 있고, GaN과의 격자상수가 3.5 %에 지나지 않으며 고온 특성과 화학적 안정성이 우수하고, 소자 제작 시 중요한 전기전도도 및 열전도도가 우수하다는 장점을 지니고 있지만, 가격 면에서 상당히 불리한 점이 있다.

### 2.3.3 기타

양질의 GaN 단결정성장을 위해 사파이어나 SiC 기판 외에 GaN와 결정구조, 격자정합, 여러 가지 물리적, 화학적 특성이 유사한 기판에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다. 이 중에서 wurtzite구조의 ZnO는 실온에서 GaN와 거의 동일한 격자상수를 가지지만 GaN 성장온도인 약 900 ~ 1000 °C 정도의 고온에서 불안정하다는 단점이 있다. 또한 SiC와 MgO는 cubic GaN와의 격자정합이 우수한 반면 다결정(polycrystalline) GaN가 성장된다고 알려져 있다[39]. 최근에는 Si 기판을 이용한 GaN 성장의 연구가 관심을 끌고 있다. Si기판은 위에서 언급한 다른 여러 가지 기판에 비해 저렴한 가격으로 대면적, 양질의 기판을 쉽게 구할 수 있지만 Si(111)과 GaN(0001)사이의 격자상수 불일치와 열팽창계수가 매우 크다는 단점이 있다. 이처럼 GaN와 열적 특성, 격자정합이 유사한 양질의 기판 사용이 소자 제작 시 요구되는 양질의 GaN를 성장시키는데 있어서 많은 문제점을 극복시킬 수가 있다.

표 2-4에 GaN 성장을 위해 사용되고 있는 여러 가지 기판 재료들의 특성을 비교하였다.

표 2-4 GaN 성장에 사용되는 여러 가지 기판 비교

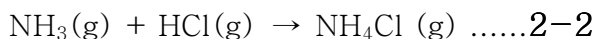
Substrate	Symmetry	Lattice parameters	Coefficient of thermal expansion	Lattice mismatch
Wurtzite GaN	Hexagonal	a = 3.189 Å c = 5.185 Å	$5.59 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ $3.17 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	
Zincblende GaN	Cubic	a = 4.52 Å		
Wurtzite AlN	Hexagonal	a = 3.112 Å c = 4.982 Å	$4.2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ $5.3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	2.4%
$\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$	Hexagonal	a = 4.758 Å c = 12.99 Å	$7.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ $8.57 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	16.09%
Si	Cubic	a = 5.430 Å	$3.59 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	17.7%
GaAs	Cubic	a = 5.653 Å	$6.00 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	20.9%
6H-SiC	Hexagonal	a = 3.08 Å c = 15.12 Å		3.4%
3C-SiC	Cubic	a = 4.36 Å		3.5%
InP	Cubic	a = 5.869 Å	$4.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	22.99%
GaP	Cubic	a = 5.451 Å	$4.65 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	17.1%
MgO	Cubic	a = 4.216 Å	$4.65 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	6.73%
ZnO	Hexagonal	a = 3.252 Å c = 5.213 Å	$2.9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ $4.75 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	1.9%

## 2.4 에피택시(epitaxy) 성장법

### 2.4.1 Hydride Vapor Phase Epitaxy (HVPE)

GaN를 성장하기 위한 방법으로는 MOVPE (metalorganic vapor phase epitaxy), MBE (molecular beam epitaxy) 그리고 HVPE (hydride vapor phase epitaxy) 등이 있다. HVPE법은 역사적으로 가장 오래된 성장방법으로 III족 원소로 금속의 halogen 화합물을 사용하고 있다. GaN 성장의 경우 III족 원료로 GaCl, GaCl<sub>3</sub> 등을 이용하지만 전기로 내의 Ga 영역에서 Ga 원료와 HCl 가스를 반응시켜 GaCl를 생성하는 것이 일반적이다. 이렇게 생성된 GaCl과 NH<sub>3</sub> 가스를 성장영역까지 보내어 1000~1100℃ 에서 사파이어 기판 위에 epitaxy 성장시킨다. HVPE법의 특징은 MOCVD와 비교해서 성장속도가 매우 빠르고 수십~수백 마이크로미터의 두께를 갖는 박막을 비교적 쉽게 얻을 수 있는 점이다.

HVPE법에 의한 GaN 반응식을 간략히 나타내면 아래의 식 2-2으로 표현할 수 있다.



## 2.4.2 Metal–Organic Vapor Phase Epiaxy (MOVPE)

현재 MOVPE법은 고휘도 청색 LED와 대면적의 GaN 박막제조의 잠재력 때문에 상업적으로 가장 널리 사용되고 있는 GaN 단결정 성장법이다.

이 방법은 III족의 alkyl 원소와 V족 hydrides 전구체들의 이동과 일련의 기상반응에 의존하는 비평형 (non-equilibrium) 성장 기술이다. 이 방법에 사용되는 III족 공급원으로는 TMG(trimethylgallium)와 같은 유기금속 전구체와 반응성이 높은 NH<sub>3</sub>를 V족 공급원으로 주로 사용하고 있다. 일반적으로 III족 공급원인 유기금속 전구체는 실린더에 저장되어 있으며 이송가스에 의해 기판으로 공급된다. 성장속도는 가스의 유량을 조절함으로써 정확히 조절할 수 있으며, 기판은 일반적으로 RF (radiofrequency)코일이나 전기적으로 가열되는 graphite 재질의 받침대 (susceptor) 위에 놓여진다.

MOVPE법에 의한 GaN 증착의 반응식을 간략히 나타내면 아래의 식 (2-3)으로 표현할 수 있다.



하지만, 위의 정확한 반응 메커니즘은 아직 알려져 있지 않으며 이러한 결정 성장과정을 정확히 이해하기 위해서는 보다 더 많은 연구가 진행되어야 할 것이다.

GaN 성장을 위해 대기압 혹은 저압 MOVPE 반응기가 사용되고 있지만

저압 MOVPE법에 V족 원소의 공급부족문제 때문에 현재는 상압 MOVPE법이 많이 사용되고 있다. Nakamura등은 modified MOVPE, 즉 TF-MOCVD(Two flow MOCVD)법을 사용하여 고휘도 청색 LED 제작에 성공하였다[40]. 이 방법의 특징은 반응물이 기판에 수평으로 공급되고 수직 방향으로부터 질소와 수소 가스가 공급되어 반응물을 기판표면으로 유도하는 방법이다.

### 2.4.3 Molecular Beam Epitaxy (MBE)법

분자선법은 고품질의 화합물 반도체를 성장시키는 데 주로 사용되는 기술로서 초고진공 상태에서 공정이 이루어지며 1970년대에 개발된 기술이다. 많은 연구자들이 원자상태의 질소를 공급하는 연구를 진행하였으며 RF 플라즈마, ECR(electron cyclotron resonance), 마이크로 웨이브 플라즈마 등을 이용한 기술이 지금까지 가장 성공적인 기술로 인식되고 있다[41~43]. 이는 막의 두께, 도핑, 조성의 변화 등을 정밀하게 조절할 수 있어 복잡한 광전소자 개발에 적합한 기술로 알려져 있다. MOMBE, gas source MBE, CBE(chemical beam epitaxy)등으로 나눌 수가 있으며 양질의 막을 얻기 위해서는 사용원료가 순수해야 하고 초고진공상태에서 공정이 이루어져야 한다. MBE의 가장 큰 장점은 매우 정밀하게 수 Å 정도의 막을 얻을 수 있으며, 여러 다른 원료로의 전환이 용이한 점을 들

수 있다. 또한  $\text{NH}_3$ 의 분해를 위해 고온 ( $> 1000\text{ }^\circ\text{C}$ )에서 성장시키는 MOCVD법에 비해 낮은 온도에서 성장이 가능하여 성장 후 냉각되는 동안 증착막의 열적 스트레스가 적고, 확산에 의한 품질저하가 적으며, 합금 분리 (alloy segregation)를 감소시킬 수 있는 장점이 있다.

하지만 성장속도가 느리고 다른 장비들에 비해 상대적으로 고가이며 유지 관리가 힘들다는 단점이 있다.

## 2.5 결정 성장 기술

### 2.5.1 완충층(Buffer layer)의 이용과 영향

사파이어 기판 위에 직접 GaN을 성장시킬 경우 3차원적 성장(3-dimensional growth)으로 인해 표면이 상당히 거친 막을 얻게 된다. 그리하여 전위와 같은 구조적인 결함이 발생하며[44], 고온에서 소자로 구동 시에는 깊은 준위를 만들어 누설전류를 증가시키는 문제가 발생한다 [45]. 또한 높은 주입 전류(high injection current)하에서 접촉 금속(contact metal) 등과 같은 불순물이 구조적 결함을 타고 확산하여 소자의 안정성이 떨어지는 문제점[46]을 안고 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 80년대 중 후반부터 저온에서 성장시킨 완충막 위에 고온에서 에피박막을 증착시키는 이단계 성장법 (two step method)이 있다. 또 다



른 방법으로 사파이어 기판을 질소원으로 표면 처리하여 기판 표면을 변화시켜 AlN 혹은 AlNO 층을 형성시키는 기술적인 방법들을 개발하였다.

1986년 Amano 등은 MOCVD방법으로 GaN막을 증착하기 전에 50 nm 두께의 AlN 막을 (0001)방향의 사파이어 기판 위에 핵 생성 층으로 증착하여 전기적, 광학적 성질과 함께 표면형상을 크게 개선하는데 성공하였다[47]. 이러한 완충층의 사용은 Nakamura에 의해서도 채택되었다[48]. Nakamura는 GaN의 에피성장을 위해서 저온에서 증착된 GaN 완충층을 사용하는 방법을 AlN 완충층을 개발한 이론적 배경과 동일한 원칙에 입각하여 개발하였다. GaN 완충층의 초기 결정질은 나쁘지만 실제 에피층의 성장 온도인 1000 °C 근처의 고온으로 되면서 증진된다고 보고하고 있다[49]. 최근에는 사파이어 기판상의 성장 초기 단계뿐만 아니라 성장 중에도 몇 차례 결정을 냉각시켜 저온 중간층을 삽입하여 크랙의 발생을 제어하면서 결함이 적은 양질의 결정이 얻어질 수 있다.

## 2.6 결정성 평가 기술

Si, GaAs 등의 결정에 비해 GaN계 반도체는 아직 많은 결정결함이 존재하고 두께와 화합물조성의 불균일성이 존재한다. 이 결정구조를 평가하고 결정성장 과정과의 관계, 가공 process, 소자 수명 등과의 관계를 명확히 하는 것은 앞으로의 GaN계 반도체의 발전에 매우 중요한 바탕이 된다. 또한 전기적 특성, 광학적 특성을 평가하고 결정구조와의 관계를 규명하는 것은 전자수송현상, 발광 메커니즘 등을 물리적으로 이해하는 것과 함께 광·전소자전자의 특성을 개선하는데 매우 중요하다. 구조의 평가 방법으로는 SEM (scanning electron microscopy), TEM (tunneling electron microscopy), XRD (X-ray diffraction), AFM-STM (atomic force microscopy-scanning tunneling microscopy) 등이 주로 사용되고 있으며. MBE 법으로 성장 시 관측할 수 있는 RHEED등이 사용되고, Columnar, 모자이크상의 결정구조와 표면의 뒬� 등은 주로 SEM을 이용해서 평가되고 미세한 표면구조는 AFM-STM이, 원자레벨의 결정구조평가와 입방정과 육방정의 마이크로 구조의 평가, screw dislocation, edge dislocation, mixed dislocation, 등의 각종 전위에 대해서도 TEM이 사용되며 결정성은 XRD에 의해 평가되고 있다. strain과 phonon등에 대한 평가와 미소영역의 결정 완전성과 strain, 발광 특성 등의 평가는 라만 분광법, CL (cathodoluminescence), PL법 등의 방법

이 주로 이용되고 있다. GaAs, InP 등의 화합물 반도체 재료와 비교해서 결정 결함이 많음에도 불구하고 높은 발광효율이 나타나므로 많은 관심을 부르고 있다. 장소(위치), 파장, 시간적으로 분해한 상세한 발광의 평가와 메카니즘의 규명이 필요하고, femto초의 초고속 레이저를 이용한 분광, 온도, 자장, 여기 광 강도 등을 각각 변화시킨 발광기구와 관련한 평가가 진행되고 있다.

전기적 평가 방법으로는 undoped 또는 불순물을 doping한 성장층의 Hall effect 측정, hetero 계면의 이차원 전자가스의 수송특성, leak 전류 특성, DLTS(deep level transient spectroscopy)법에 의한 deep level의 평가 등이 행해지고 있다.

### 2.6.1 PL (photoluminescence)

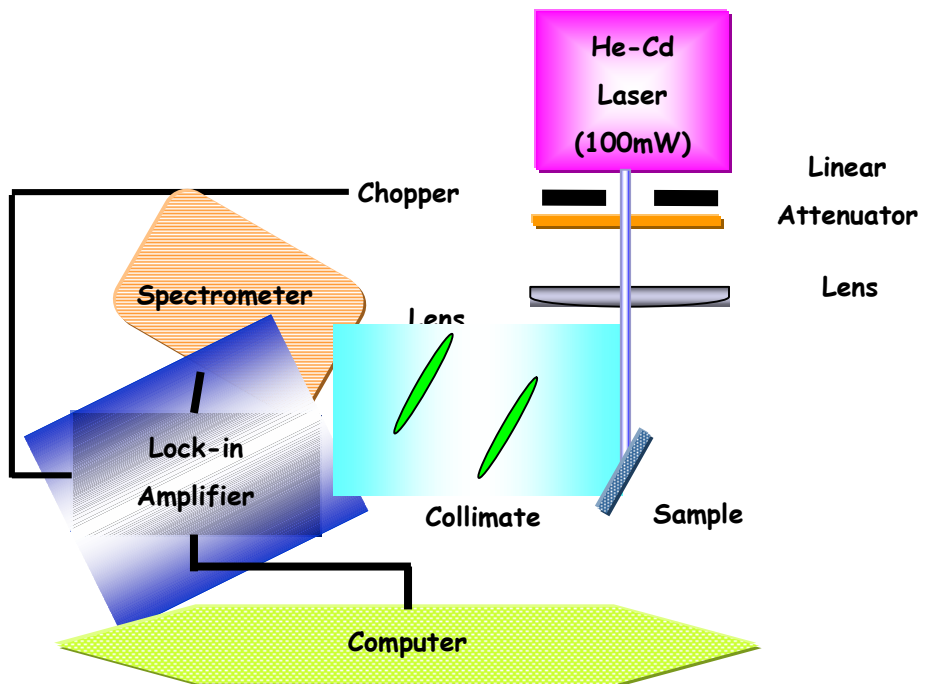
PL 장치는 입사하는 빛의 파장에 따른 세기를 측정하는 장비로서 반도체의 발광 특성을 분석하는데 주로 사용된다. 일반적으로 반도체의 bandgap 에너지 보다 큰 빛을 시료에 집광시키면, 전자들이 conduction band로 여기되었다가 여러 준위로 떨어지면서 광자들이 생성되는데 이때 발생하는 광자들을 파장에 따라서 세기를 측정하는 것이 PL 장치의 원리라 할 수 있다.

그림 2-5 은 실험에 쓰인 PL 스펙트럼을 측정하는 PL 장치의 개략도이다. 측정에 쓰인 시료인 GaN 의 bandgap 에너지(저온에서 약 3.5 eV) 보다 큰 에너지를 가지고 있는 He-Cd 레이저의 325nm 파장을 광원으로 사용하였다. 이 레이저의 최대 출력은 100mW 이고, attenuator 로 레이저의 세기를 조절하였다. 이 때 레이저의 세기는 최대 468.8MW/cm<sup>2</sup>이다. 이 빛을 focusing 렌즈(L1)로 집광시킨 다음 sample 에 투사하였다. 시료는 구리판에 vacuum grease 를 이용하여 접착시켰다.

PL 신호는 레이저의 빛이 시료에 쬐여진 다음 발생하므로 배경 잡음을 제거하고 깨끗한 신호를 얻기 위해서 lock-in amplifier 를 사용하였다. PL 신호는 레이저가 시료에 닿자마자 발생하므로 lock-in amplifier 의 reference 신호로는 chopper 의 주파수를 사용하였다.

시료를 통하여 산란되는 신호는 한곳으로만 나오는 것이 아니라 사방으로 나오므로 collimate 렌즈(L2)로 집광시킨 다음 다시 렌즈(L3)로 재집광하여 분광기(spectrometer)로 입사시켰다. 단색화된 빛의 세기는 PM tube detector 로 그 세기를 측정하였다. PM tube 로부터의 신호는 Lock-in Amplifier 에서 증폭하였고, Autoscan system 에서 디지털 신호로 변경하여 PC 에서 분석하였다. 각 시료에 대한 PL 측정은 상온(300 K)와 77 K 에서 측정하였다. 77 K 에서

측정할 때는 듀와병에 액체질소를 부어서 그 속에 시료를 담구어 측정하였다.



<그림 2-5> PL 개략도

## 2.6.2 CL (chathodoluminescence)

CL 측정은 여기 에너지에 의해서 빛을 방출 시킨다는 점에서는 PL이나 EL (electroluminescence)와 유사하다고 할 수 있지만 전자-전공 쌍을 만들어 내는 비율이나 부피 등에 있어서 각각의 여기 과정은 약간의 차이가 있고 특히 CL 과 같이 전자빔에 의한 여기 과정에서는 반도체 내에서 일어날 수 있는 모든 emission 과정에 의한 빛의 방출을 관찰할 수가 있다. 상대적으로 PL이 여기 시키는 빛의 에너지에 의존하는 방출 현상을 보인다는 관점에서 또 다른 중요한 정보를 제공하기도 하지만 Sanning Electron Microscopy (SEM)에 장착되어 비파괴적으로 고분해능의 공간적 미세 분석을 행할 수 있다는 면에서 특히 결정 결함이 많이 존재하는 III-V 족 질화물 반도체의 연구에 있어서 CL 측정 기술의 중요성이 크게 부각되고 있는 것이 추세이다. CL 측정 시의 가속전압은 10 kV 이며 방출 전류는 60  $\mu$ A로 하였다.

## 2.6.3 AFM (atomic force microscopy)

원자힘 현미경은 원자간의 상호 작용력을 이용하여 시료 표면의 형상을 원자 단위로 측정하는 고밀도 표면 분석 장비로서 지름이 100 Å 이내이고, 길이가 수  $\mu$ m 정도의 날카로운 팁으로 샘플을 주사(scan)함으로써 표

면의 형상을 알아보는 장비이다. 탐침 (probe)은 100 ~ 200  $\mu\text{m}$  길이의 캔틸레버 (cantilever)의 끝에 달려 있으며, 샘플을 지나면서 샘플 표면의 원자 사이의 인력, 척력의 상호 작용을 통해 캔틸레버에 힘이 전달된다. 이 힘은  $10^{-9}$  N 정도로 아주 미세한 힘이지만 동조 주파수가 변화하게 된다. 샘플의 높이 변화에 따라 캔틸레버가 휘는 정도와 주파수의 변화를 레이저 빔의 변화와 포토 다이오드 검출기에 의해 검출하고 검출된 빔의 진폭이 초기에 설정한 RMS (root mean square)값을 유지하도록 피드백 제어하면서 탐침을 X-Y 방향으로 시료 표면의 높낮이를 따라 움직이며 기록하게 되면 표면의 3차원의 형상이 된다. 원자 간의 상호 작용하는 힘은 시료의 전기적 성질에 관계없이 항상 존재하므로 원자힘 현미경은 도체나 부도체 모두를 높은 분해능으로 관찰할 수 있으며 일단 AFM 영상이 얻어지면 위에서 본 형상뿐 아니라 각 부분의 단면도 입체도 및 각종 표면 정보를 얻을 수 있다.

### 3. 실 험

#### 3.1. MO-HVPE 장치와 그 장점

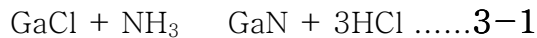
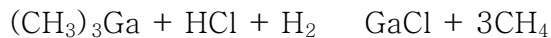
GaN 계열의 결정성장 방법 중에서 HVPE 방법은 결정성장률이 매우 빨라서 후막 결정을 쉽게 얻기 때문에 GaN 계의 기판성장 시 많이 이용되고 있다. 그러나 얇은 막의 성장을 기대할 수 없는 단점이 있어서 버퍼층의 성장에는 어려움이 있다. 대부분의 경우 MOCVD방법을 이용하여 버퍼층의 성장연구가 시행되어 왔다[50]. 그 후 1995년 Y. Miura 등은 MOCVD 기능을 HVPE에 결합한 MO-HVPE 장비를 처음으로 도입하여 버퍼층과 후막 GaN 성장에 이용하였다[51]. 이 방법은 MOCVD에 비해서는 증착속도가 빠르다는 장점을 가지고 있고 고순도의 에피층을 성장시킬 수 있어 InP계 화합물 반도체를 이용한 광소자의 제작에 이미 많이 사용되었으나, 다층 미세 구조의 성장에 있어서는 MOCVD방법에 비해 사용되지는 않는다.

본 연구에 사용된 MO-HVPE는 HVPE장비의 반응기를 그대로 둔 채 가스 배관에 TMG(trimethylgallium)와 TMA(trimethylaluminium)를 설치하고 MOCVD 기능을 사용할 때는 HVPE 장비로 사용할 때의 밸브를 잠그고 MOCVD source와 연결된 가스 배관을 사용하도록 고안하였다. 두 가지 방법을 모두 취해 용도에 맞게 선택하여 성장하도록 설계한 점에



서 종전의 MO-HVPE방법과는 차이가 있다. Y. Miura가 사용한 MO-HVPE법은 완충막인 AlN와 GaN을 성장하기에는 좋은 방법이지만 후막 GaN 결정성장 시 III족 원소로서 TMG 을 사용하기 때문에 metal GaN 를 사용하는 HVPE 방법의 경우보다는 성장 속도가 낮다. 얇은 버퍼층을 형성시킬 때에는 HVPE에 장착한 TMA와 TMG를 3족 가스로 NH<sub>3</sub>를 5족 원료가스로 사용하는 MOCVD의 성장방법으로 성장시켰다.

반응식은 아래 식 3-1와 같이 간단히 나타낼 수 있다.



후막 GaN 결정은 금속 Ga에 HCl을 흘려 GaCl을 형성시키고 이를 NH<sub>3</sub>와 합성시키는 방법을 이용하였다. 이 성장법의 장점은 버퍼층과 후막 GaN 층을 한 반응관 안에서 성장할 수 있다는 것이다. MOCVD와 HVPE 장비의 장점을 모두 취하면서 버퍼층의 성장과 후막 GaN 결정의 성장을 하나의 반응관에서 수행하므로써 경제적인 면에 이득을 얻을 수 있으며 기관과의 열팽창계수를 줄여 보다 양질의 GaN 결정을 성장 할 수 있을 것으로 기대된다.

## 3.2. MO-HVPE 방법을 이용한 버퍼층과 GaN 후막 결정성장

### 3.2.1 MO-HVPE (Metalorganic - Hydride Vapor Phase Epitaxy)

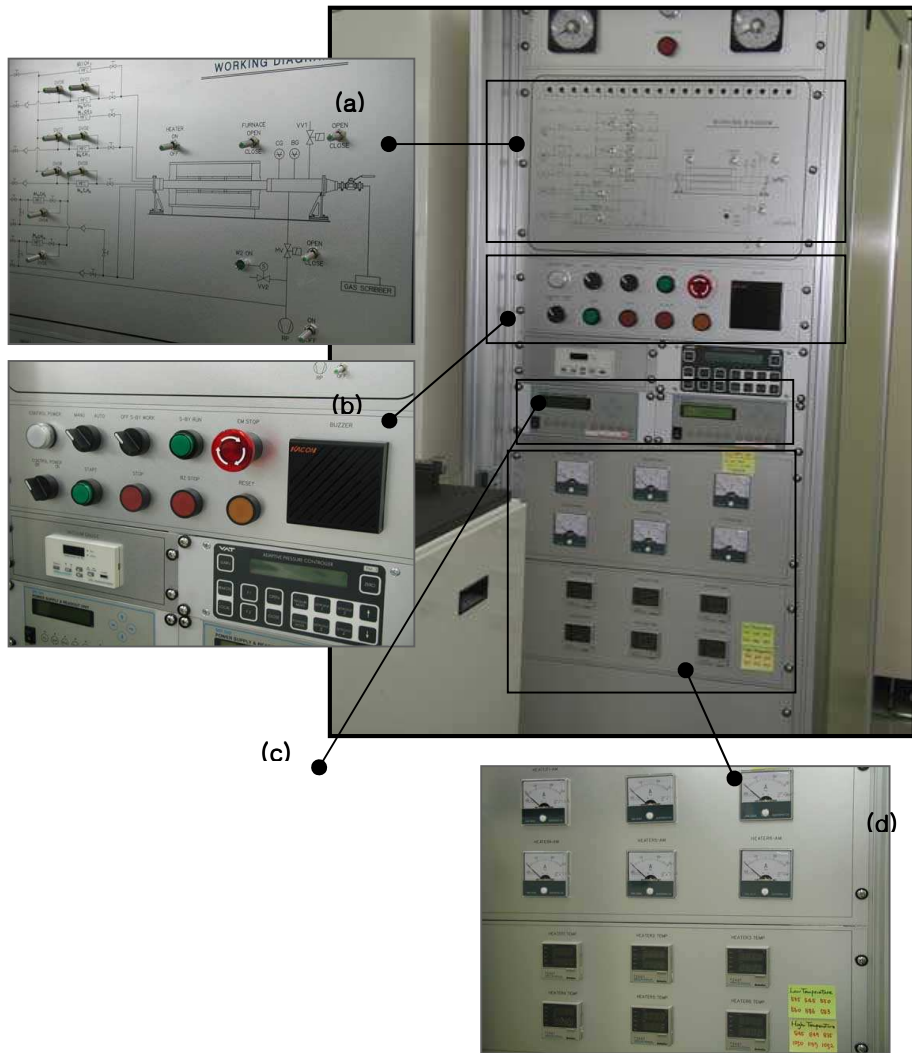
본 실험에서는 그림 3-1과 같이 수평형 (horizontal reactor) MO-HVPE 장치를 이용하여 AlN, GaN 버퍼층 그리고 후막 GaN 결정을 성장하였다. 사용된 MO-HVPE장비는 기존의 HVPE 가스배관에 TMA와 TMG를 연결한 형태이다. 실험장치는 크게 가스 공급부분, 반응관 부분, 제어부분의 세 부분으로 크게 나누어진다.

먼저 가스공급부분을 보면 가스 캐비닛에는 위험성 가스인 HCl과 NH<sub>3</sub>의 실린더가 있으며 각각의 배관을 통해 가스가 유입된다. 반응가스의 주입에는 석영관을 사용하는데 이는 (주디에스테크노에 제작을 의뢰하였다.

둘째로 장비의 제어 부분모습은 그림 3-1와 같다. 가스의 유량은 제어부의 MFC (mass flow controller)로 조절되고 그에 대한 모습을 그림 3-1-(c)에 나타내었다.

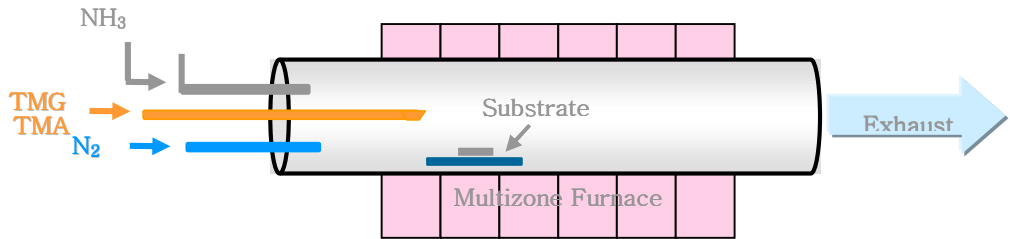
마지막으로 그림 3-2의 MO-HVPE 장비의 반응기 부분의 주반응기는 TMG, TMA, HCl 과 NH<sub>3</sub> 등을 각각 분리되어 도입되는 반응가스 도입부와 실제 GaN 가 증착되는 hot-wall 형태로 여섯 개의 온도영역을 가진 수평형(horizontal)을 사용하였다. 원료가스를 각각 분리하여 주입할 수 있도록 독립적인 석영관을 이용하였다. 후막 GaN 성장을 위한

원료로는 고순도의 HCl gas (5N), NH<sub>3</sub> gas (5N) 그리고 Ga metal 을 사용하고 분위기 가스 및 수송가스 (carrier gas)로는 N<sub>2</sub> 가 사용된다. 반응관 부분은 개략도에서 보았듯이 반응관 내부의 HCl 이 흐르는 석영관에 Ga 을 미리 Ga boat 에 설치해 놓는다. HCl 이 흐르는 석영관 위로는 NH<sub>3</sub> 가스가 흐르는 석영관이 있고 두 개의 석영관이 만나는 지점에서 조금 떨어진 곳에 기판을 설치하는 tray 를 놓는다. 그리고 각 전기로는 6 개의 각 영역을 온도 조절장치(temperature controller)로 각각 조절할 수 있도록 하였다. 앞 단의 1 번부터 3 번까지의 온도조절기는 Ga metal zone 영역을 860 °C가 되도록 조절하고 뒷 단의 4 번부터 6 번까지의 온도조절기는 growth zone 의 온도를 1050 °C가 되도록 조절하였다. 모두 온도 오차 범위가 ±1 °C 미만으로 매우 안정하게 유지된다. 반응이 끝나고 난 뒤의 gas 와 반응물들은 배기구 쪽으로 빠져나가 scrubber 를 거친 후 배기되도록 하였다. Scrubber 는 3 단계를 거치는데 1 단계는 공기만으로 채워진 것으로 비중이 큰 반응물을 가라앉히도록 한다. 2 단계에서는 수용성인 암모니아 가스를 증류수에 중화되도록 하였고 마지막으로 3 단계에서 중탄산나트륨이 녹아있는 증류수에서 HCl 이 반응하고 난 후에 배출되도록 하였다. 본 실험에서 사용된 MO-HVPE 장치의 가스 배관도를 그림 3-3 에 나타내었다.

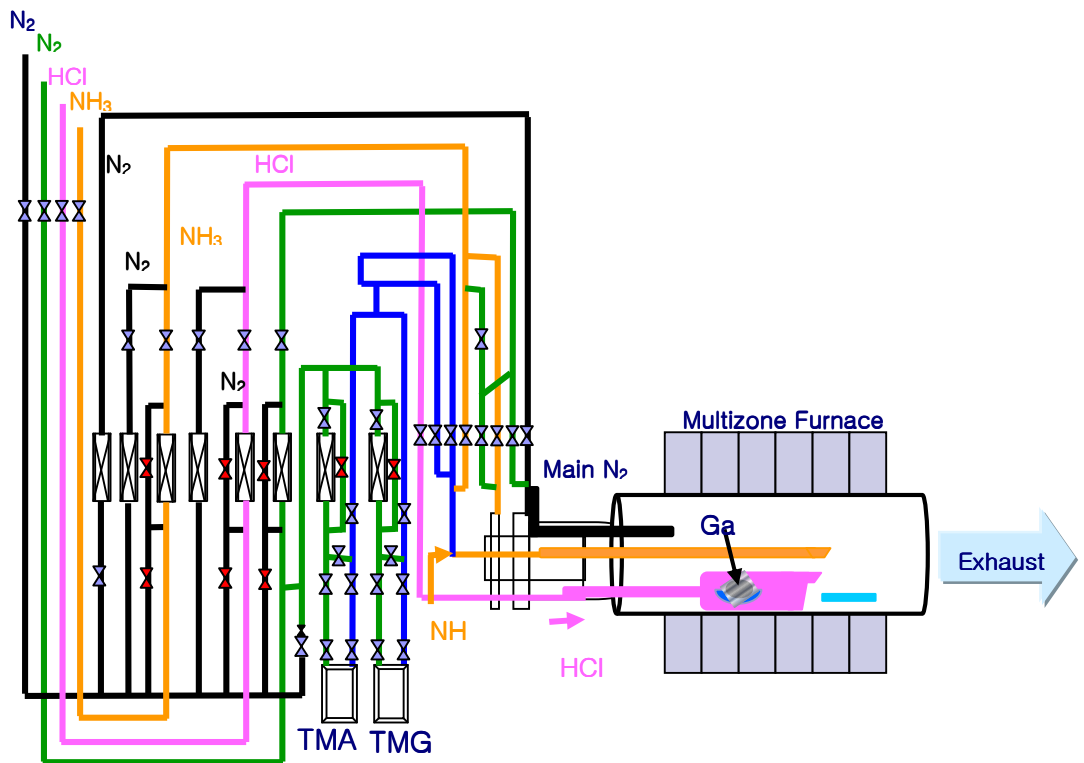


<그림 3-1> HVPE장비의 Controller

- (a) Working diagram
- (b) Power controller
- (c) MFC (mass flow controller)
- (d) 온도조절기



<그림 3-2> MO-HVPE장치의 반응기의 개략도



<그림3-3> MO-HVPE 장비의 가스 배관도

## 4. 실험결과 및 토론

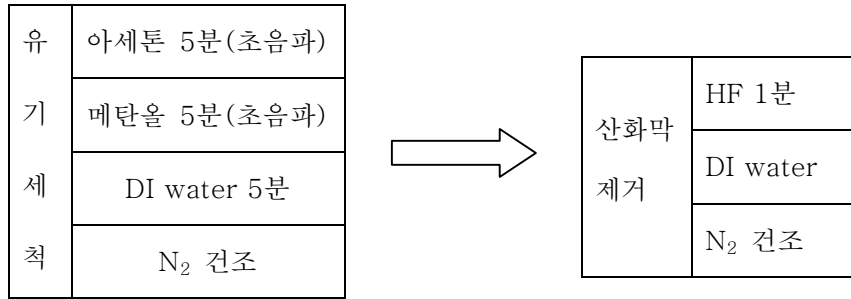
### 4.1 MO-HVPE를 이용한 버퍼층과 후막 GaN 결정성장

#### 4.1.1 AlN 버퍼층의 성장과 다른 버퍼층과의 비교

MO-HVPE 장비로 성장한 AlN 버퍼층의 효과를 상대적으로 비교하기 위하여 MO-HVPE로 성장한 AlN 버퍼층 위에 후막 GaN 성장 시 조건과 동일하게 다른 버퍼층 위에도 GaN 성장한 후 광학적 성질을 비교하였다.

먼저 결정성장 전에 반응관과 Ga 금속 표면의 불순물을 제거하기 위해서 baking을 하였다. Baking은 N<sub>2</sub> 만 흘리면서 실제 성장온도 보다 20 °C 정도 높은 1070 °C에서 1시간가량 실시하였다.

기판으로는 (0001) 사파이어를 사용하였다. 결정성장은 기판의 오염에 매우 민감하므로 기판의 표면에 있는 불순물이나 산화막을 제거하기 위해 다음의 그림 4-1과 같은 cleaning 과정을 거쳤다. 유기세척을 위해 초음파 상태에서 아세톤 5분, 메탄올 5분 동안 담그고, DI(deionized) water로 헹군 후 N<sub>2</sub>로 건조시켰다. 그런 다음 기판표면의 산화막을 제거하기 위해 불산(HF)용액에 1분 동안 etching하고 DI water로 씻어내고 N<sub>2</sub>로 건조시켰다.



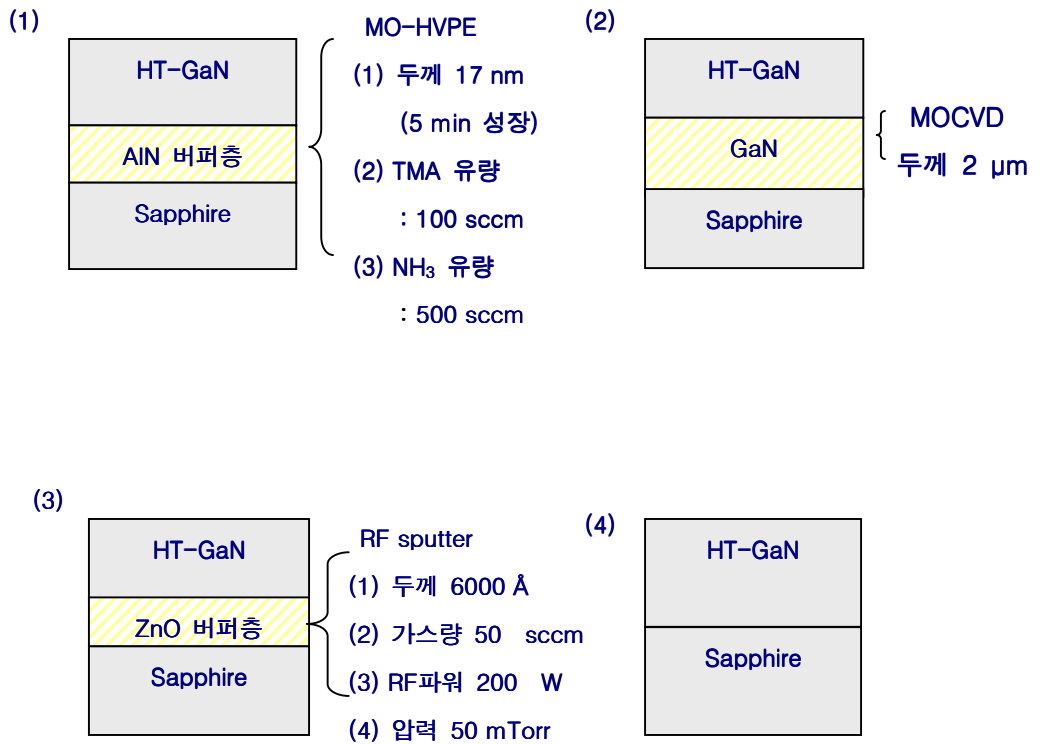
<그림 4-1> 기관 세척 과정

AlN 버퍼층을 성장할 때 기관의 온도는 935 °C 로 하였다. 또한 고온의 후막 GaN 결정을 성장할 때는 모든 버퍼층 위에 동일하게 온도는 Ga 영역을 850 °C 그리고 성장 영역을 1050 °C 로 유지한 채로 HCl의 유량은 10 sccm, NH<sub>3</sub>의 유량은 500 sccm으로 흘려 60분 동안 성장 하였다. AlN 버퍼층 성장 시 TMA 원료의 운반가스와 반응관의 분위기 가스는 질소(N<sub>2</sub>)를 이용하였다. 이때 반응관 내부로 공급해준 반응 가스의 양은 NH<sub>3</sub>의 경우 500 sccm 이며 TMA의 경우는 100 sccm으로 고정하고 성장시간을 변수로 하여 AlN 버퍼층을 성장하였다.

한편, 본 MO-HVPE 장비에 의해 성장한 버퍼층의 특성을 비교 평가하기 위하여 다른 종류의 버퍼층을 동시에 후막 GaN 성장을 위한 버퍼층으로 사용하였는데 그 중 첫 번째는 MOCVD를 이용하여 성장한 GaN 기관 (2 μm)을 이용하였으며 두 번째로는 ZnO를 버퍼층으로 하는 기관을 사용하였고 버퍼층이 없는 사파이어 기관도 같이 비교를 하였다. ZnO 층은 RF sputter를 이용하여 200 W로 Ar 분위기에서 2시간 동안 증착

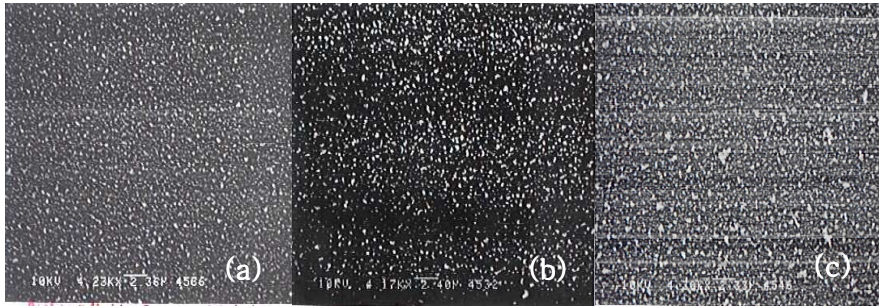


하였고 이때 ZnO의 두께는 약 0.6  $\mu\text{m}$  이다. 본 실험에서 사용한 시료들의 개념도를 그림 4-2에 나타내었다.



<그림 4-2> 시료의 구조와 버퍼층의 성장조건

버퍼층의 대략적인 두께를 정하기 위해 성장시간을 세 가지로 달리하여 성장하였다. 그림 4-3에서는 사파이어 기판 위에 성장한 AlN 버퍼층의 SEM 사진을 나타내었다. (a)는 5분 성장한 AlN 층이며 (b)는 20분, (c)는 60분 성장한 AlN의 표면을 보여주고 있다. 세 가지 성장 시간에 대한 AlN 표면 상태가 그다지 큰 차이를 보이지 않고 있으나 성장시간이 길어질수록 입자들의 평균 크기가 약간 커지는 현상을 보임을 알 수 있었다. 이들 AlN 버퍼층 위에 GaN을 성장한 결과, AlN을 5분 성장한 시료 (두께 20 nm)에 성장한 GaN가 가장 양호한 표면 상태를 가짐을 확인할 수 있었는데 5분 성장한 시료의 경우가 다른 성장 시간의 시료의 경우에 비해서 핵입자의 크기와 밀도 등이 그 위에 성장한 GaN 결정에 미치는 stress가 가장 작고 2차원 성장에 가장 적합한 조건이었던 것이 그 이유일 것으로 판단된다. 더 얇은 AlN 버퍼층을 이용한 GaN의 성장은 차후 더 논의 해 봐야 할 과제이다.



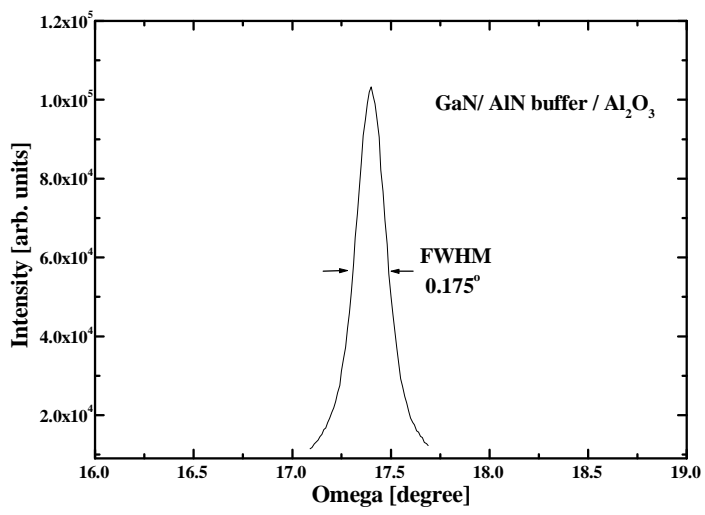
<그림 4-3> MO-HVPE로 성장한 AlN 버퍼층의 표면 (두께별)

(a) 5분 (20 nm) (b) 20분 (70 nm) (c) 30분 (100 nm)

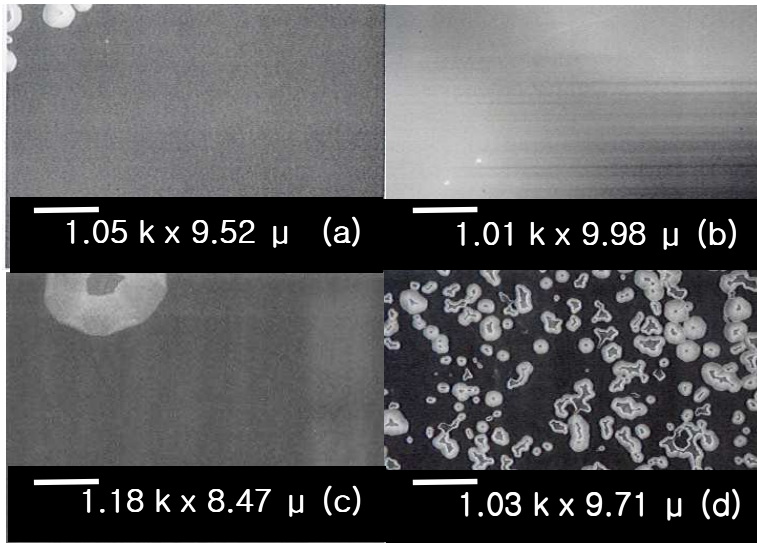
AlN 버퍼층 위에 후막 GaN를 성장한 후 결정성을 알아 보기 위해 XRD(x-ray diffraction)로 측정하였다. 그림 4-4에서는 사파이어 기판 위에 AlN 버퍼층을 5분 동안 성장시킨 후 1050 °C 에서 GaN 결정을 1 시간 동안 성장시킨 시료의 XRD 측정결과를 보였다. GaN 결정의 (0002) 방향에 해당하는 피크가 명확하게 관찰되고 있지만 FWHM (full width at half maximum) 이 약 630 arcsec로서 비교적 큰 값을 나타내고 있다.

앞의 AlN 버퍼층을 이용하였을 때와 동일한 조건으로 다른 버퍼층 위에도 후막 GaN 층을 성장하였다. SEM 측정을 이용하여 표면상태를 그림 4-5에 나타내었다. 버퍼층의 종류에 따라 성장된 GaN 결정의 표면상태 사진에서 (a)는 MO-HVPE법으로 AlN 버퍼층 위에 GaN을 5분 성장한

것이며 (b)는 MOCVD로 성장한 GaN 층 ( $2\ \mu\text{m}$ ) 위에 GaN 층을 성장한 시료의 사진이다. 그림 (c)는 ZnO를 버퍼층으로 이용한 경우이고 (d)는 버퍼층 없이 직접 GaN를 성장한 사진이다. (a), (b) 그리고 (c)의 경우에는 모두 거울과 같은 표면을 관측할 수 있었으며 (d)시료의 후막 GaN은 성장시간이 같음에도 불구하고 성장이 균일하게 되지 않았다. 이를 통해 MO-HVPE의 AlN 버퍼층은 다른 버퍼층을 이용하였을 경우와 비교하였을 때 양호한 표면상태를 가진 후막 GaN 이 성장 될 수 있는 역할을 한 것으로 판단된다. 물론, ZnO 버퍼층의 경우, 버퍼층의 조건을 더욱 최적화 하여 더 좋은 결정질의 GaN 성장이 가능하지만 본 연구에서는 그에 대한 자세한 실험은 하지 않았고 단지, 적당한 ZnO 버퍼층의 조건을 이용하였다. 따라서 이 실험만을 가지고 단편적으로 본 연구에 의한 AlN 버퍼층이 현재 많은 연구가 진행되고 있는 ZnO 버퍼층[52]보다 우수하다는 결론을 내릴 수는 없지만, 본 연구에서 사용한 MO-HVPE에 의한 AlN 버퍼층이 고온 GaN 결정을 성장하기 위한 버퍼로서의 역할은 충분히 할 수 있을 것으로 판단한다.



<그림 4-4> GaN/AlN [ 5분 ( 20 nm) ]/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 의 XRD 결과



(a) GaN/AlN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>      (b) GaN/GaN(MOCVD)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
(c) GaN/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>      (d) GaN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

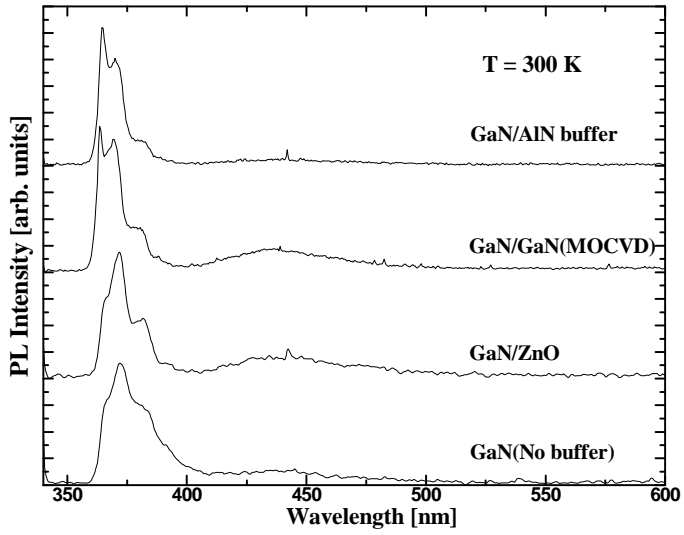
<그림 4-5> 버퍼층 변화에 따른 후막 GaN의 표면 이미지

또한 이들 후막 GaN의 광학적 특성을 비교하기 위해 PL 측정을 하였다. 그림 4-6에는 위의 4 가지 시료를 300 K에서 측정한 PL 결과를 나타내었다. AlN 버퍼층을 갖는 시료와 MOCVD로 성장한 GaN 층을 갖는 시료에서는 band-edge 방출(emission) 피크(peak)의 파장이 365 nm (3.39 eV) 에서 나타났다. 그러나 ZnO 버퍼층을 가진 시료와 버퍼층이 없는 시료의 경우 365 nm 보다 PL 강도가 370 nm (3.35 eV)에서 더 크게 관찰되었다. 370 nm에 관계된 천이는 산소의 영향인 것으로 생각된다 [53]. 한편, 400 ~ 450 nm의 분포를 가지는 또 다른 피크가 나타났으며 이에 대한 원인으로는 깊은 준위의 도너와 억셉터 사이의 천이가 관계된 것으로 생각된다 [54].

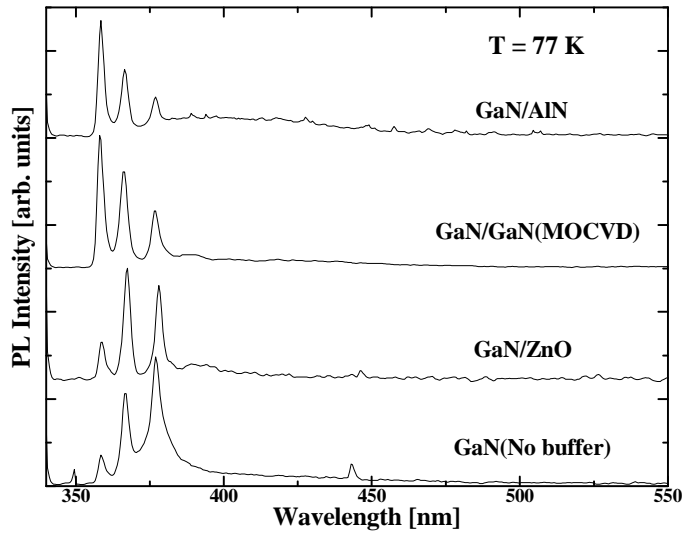
그림 4-7에는 앞에서 언급한 4 가지 종류의 버퍼층을 가지는 GaN 결정에 대한 77 K 에서의 PL 측정 결과를 보였다. 4 가지 시료에서 공통적으로 3개의 peak 이 관찰되었는데 각각의 파장은 358 nm (3.46 eV), 366 nm (3.38 eV) 그리고 376 nm (3.30 eV) 이다. 358 nm에서 보이는 peak 은 band-edge emission peak 이며, 366 nm 의 peak 은 산소 불순물에 의한 peak 이고, 376 nm에서 보이는 peak은 DAP (doner-acceptor pair) 천이에 관련된 것으로 판단된다 [55]. 이러한 불순물 관련 peak 들은 원료가스 또는 석영으로 만들어진 반응관에서 발생하는 불순물의 영향으로 생각된다. 한편, 각 시료의 band-edge emission peak 의 FWHM을 조사해 보았다. AlN 버퍼층 시료는 2.1 nm (17 meV)로서

ZnO 버퍼층 시료의 3.4 nm (30 meV)와 사파이어 위에 버퍼층 없이 성장한 시료의 4.2 nm (100 meV)에 비해 작은 값을 가지는 한편 MOCVD로 성장한 GaN층 위에 성장한 시료의 2.8 nm (20 meV)와는 비슷한 값을 가짐을 알 수 있었다. 이로써 MO-HVPE로 성장한 AlN 버퍼층을 이용하였을 때의 후막 GaN의 광 특성이 다른 방법을 사용하여 성장한 후막 GaN보다 우수함을 확인 할 수 있었다.





<그림 4-6> 버퍼층 변화에 따른 후막 GaN층의 PL spectra (300 K)

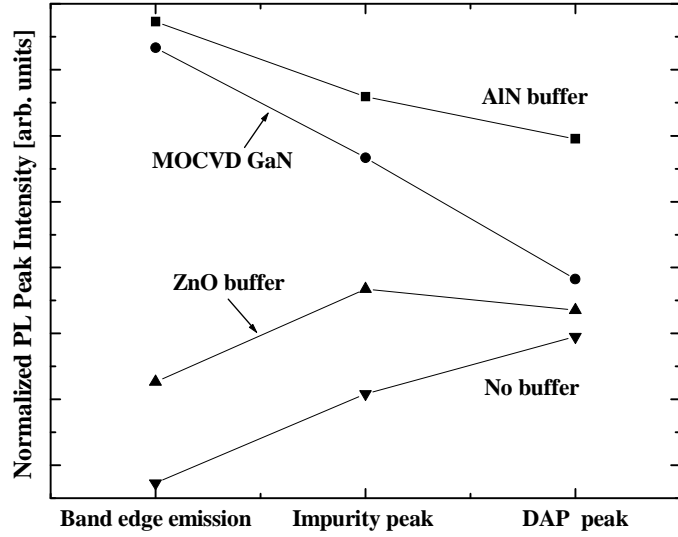


<그림 4-7> 버퍼층 변화에 따른 후막 GaN층의 PL spectra (77 K)

저온(77 K) PL 측정 결과를 이용하여 그림 4-8에는 band-edge emission peak을 기준으로 규격화시킨 2가지 불순물 peak의 상대적인 강도 크기를 비교해보았다. 그림으로부터 AlN 버퍼층 시료와 GaN 기판을 이용한 시료는 불순물 peak에 비해 band-edge emission peak의 강도가 큰 것을 알 수 있다. 이와는 대조적으로 ZnO 버퍼층을 가진 시료는 버퍼층의 최적화되지 못한 이유로 버퍼층이 없는 경우와 유사하게 불순물의 영향이 큰 것을 볼 수 있다.

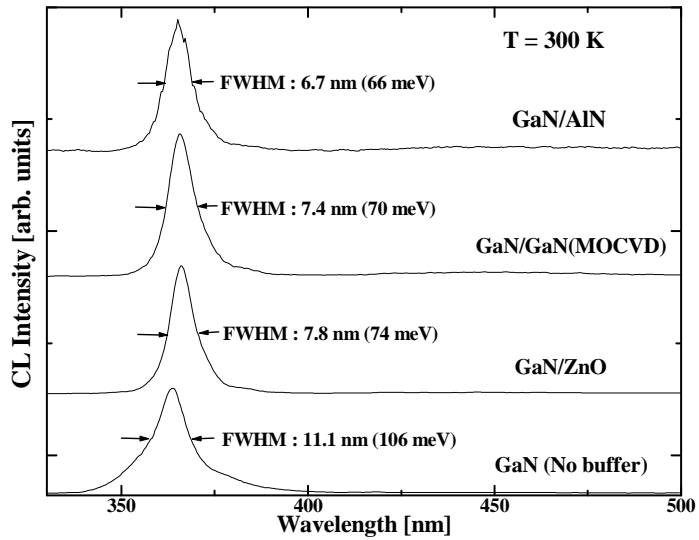
그림 4-9에는 실온에서 측정한 4가지 시료의 CL 스펙트럼 결과를 나타내었다. AlN 버퍼층, MOCVD로 성장한 GaN 그리고 ZnO 버퍼층을 이용한 GaN의 경우는 FWHM이 각각 6.7 nm (68 meV), 7.4 nm (70 meV) 그리고 7.8 nm (74 meV)로서 비슷한 경향을 보이고 있는 반면에 버퍼층 없이 성장된 GaN 시료의 FWHM은 11 nm (105 meV)로서 다른 세가지 시료에 비해 다소 큰 값을 가짐을 알 수 있다.

따라서 본 연구에서 MO-HVPE 기능으로 성장된 AlN 버퍼층은 HVPE 방법으로 GaN 층을 성장하기에 충분히 양호한 조건을 가지는 것으로 생각되며, 보다 우수한 결정질을 가지는 기판용 후막 GaN 결정 성장에 용이하게 이용될 수 있을 것으로 판단한다.



<그림 4-8> 불순물 PL peak과 DAP peak의 상대적인 강도 비교 (77

K)



<그림 4-9> 버퍼층의 종류 변화에 따른 후막 GaN 층의 CL 결과

#### 4.1.2 버퍼층의 성장온도에 따른 후막 GaN의 광학적 성질

앞 절에서 나타내었듯이 MO-HVPE 장치를 제작한 AlN 층의 버퍼층으로서의 가능성을 확인한 다음 단계로 양질의 적절한 버퍼층의 성장온도를 알아내기 위해 버퍼층 성장온도를 변화시키면서 실험하였다. 버퍼층 성장 후 AFM(atomic force microscopy)을 통하여 AlN 와 GaN 버퍼층 각각의 입자의 크기와 제곱 평균 제곱근 (root mean square, rms) 거칠기를 측정하였다. 이 측정결과와 그 위에 성장한 후막 GaN 와의 광학적 성질의 비교를 통해 적절한 버퍼층 성장 온도를 찾아내었다. 성장 시 TMA 와 TMG 가스와 반응관의 분위기 가스는 질소(N<sub>2</sub>)를 이용하였다. 이때 반응관 내부로 공급해 준 반응 가스의 양은 NH<sub>3</sub> 의 경우 500 sccm 이며 TMA 는 100 sccm, TMG 는 20 sccm 으로 각각 고정하고 기판의 온도를 변수로 하였다. 또한 고온의 후막 GaN 결정을 성장할 때의 온도는 Ga 영역을 850 °C 그리고 성장 영역을 1050 °C로 유지하고 1 시간 동안 성장하였다.

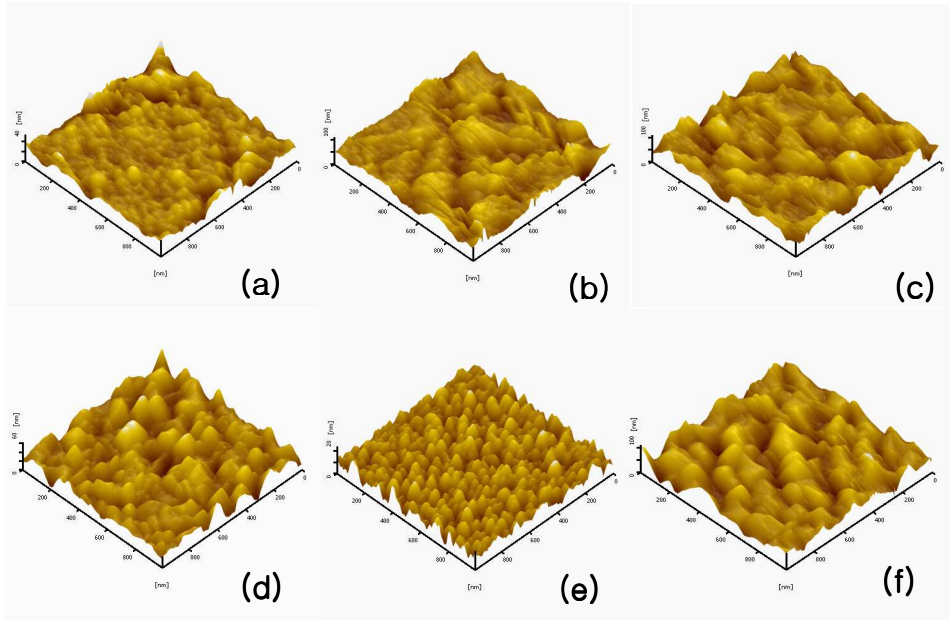
<표 4-1> 버퍼층 성장 시 기판의 온도

GaN buffer layer	AlN buffer layer
900	1100
800	1050
700	1000
*	950

서로 다른 온도에서 버퍼층의 성장 후 각각의 표면형상을 관찰하였다. 그림 4-10은 사파이어 기판 위에 성장한 AlN과 GaN 버퍼층의 표면 형상을 AFM으로 관찰한 사진이다. 1000 °C에서 성장한 시료(a)에서는 크고 작은 아일랜드가 함께 있는 불균일한 구조가 관찰되고 1050 °C에서 성장한 시료(b)에서는 성장 온도가 높아져서 둥근 형태와 크기가 커지는 모습이 관찰되었다. 1100 °C에서 성장한 시료(c)의 결과에서는 크기가 점점 커지고 균일해져 가는 것을 볼 수 있다. 한편 (d)~ (f)는 성장온도가 각각 700 °C, 800 °C 그리고 900 °C인 경우의 GaN 버퍼층을 나타내었다. GaN 버퍼층의 경우 800 °C에서 성장한 시료 표면의 아일랜드의 크기가 작으면서 매우 균일한 형상을 나타내었다. 반면 700 °C와 900 °C은 아일랜드의 분포는 고르지 못하다. 이는 버퍼층의 성장온도가 낮으면 기판 위에서의 원자들의 이동도가 현저히 낮아져서 3차원적 성장이 일어

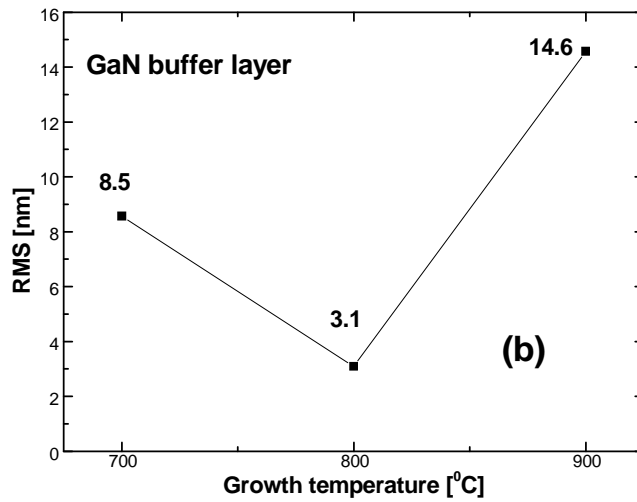
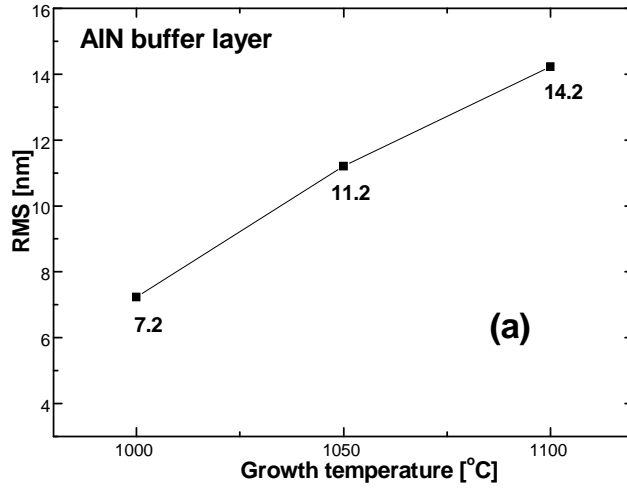
나려는 경향이 강하고 반대로 성장온도가 높으면 이동도는 증가하지만 충분히 핵생성이 되지 않는 이유로 분석된다. 따라서 본 실험에서는 GaN 버퍼층의 경우, 성장온도의 최적화가 800 °C에서 일어남을 알 수 있었다 [56].

그림 4-11에서는 AFM 관측을 통한 RMS (root mean square) roughness 결과를 보였다. 성장온도에 따라 작은 차이를 볼 수 있는데 표면형상을 관찰한 결과와 마찬가지로 본 실험의 조건 중에서는 AlN 버퍼층의 경우 1000 °C에서 GaN 버퍼층의 경우 800 °C에서의 RMS값이 가장 작았다. 하지만 AlN 버퍼층의 표면거칠기에 대한 경향을 GaN 버퍼층의 경우와 비교하여 보았을 때 1000 °C 보다 낮은 온도에서 최적화가 이루어질 수 있음을 추측할 수 있다.



<그림 4-10> AlN과 GaN 버퍼층의 성장온도의 변화에 따른 AFM 표면 이미지

- (a) AlN(1000 °C)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (b) AlN(1050 °C)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
(c) AlN (1100 °C)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (d) GaN(700 °C)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
(e) GaN(800 °C)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (f) GaN(900 °C)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



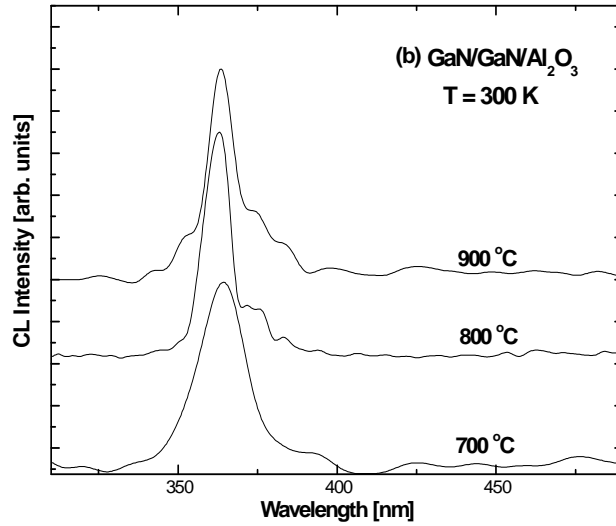
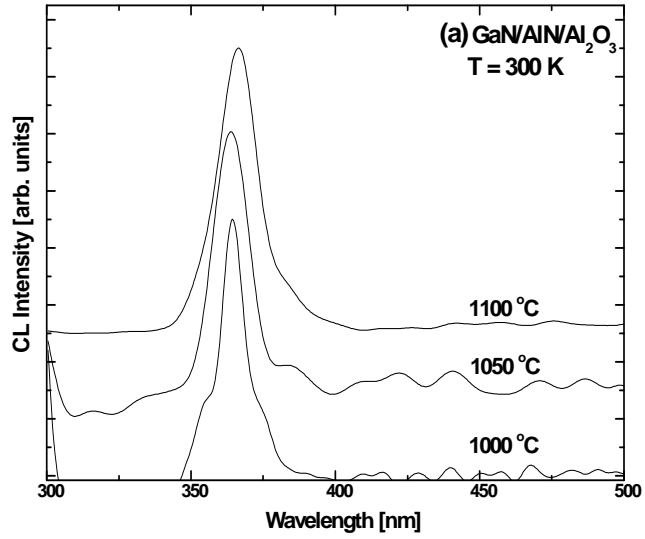
<그림 4-11> AlN(a)과 GaN(b) 버퍼층의 RMS roughness



버퍼층의 위에 후막 GaN 층을 성장 한 후 CL 측정 결과를 AlN과 GaN 버퍼층의 성장온도에 따라 그림 4-12에 나타내었다. 그림 4-12-(a)는 AlN 버퍼층을 이용한 경우이고 4-12-(b)는 GaN 버퍼층을 이용하여 후막 GaN 결정의 CL 측정결과이다. AlN 버퍼층을 가질 경우는 성장온도가 1000 °C인 버퍼층 (두께 80~100 nm) 위에 기른 GaN의 광학적 특성이 가장 좋았다. 1000 °C, 1050 °C의 중심 파장 또한 364 nm 인데 반하여 1100 °C 시료는 366.5 nm로 약 2.5 nm정도 장파장 쪽으로 이동하였음을 볼 수 있다. 이는 고온 성장으로 인해 후막 GaN층의 많은 전위가 생성되기 전의 응력(strain)이 증가하는 단계로 여겨진다. GaN 버퍼층을 가질 경우는 성장온도가 800 °C인 버퍼층(두께: 20~40 nm) 위에 성장한 후막 GaN의 광특성이 가장 좋은 것으로 나타났다.

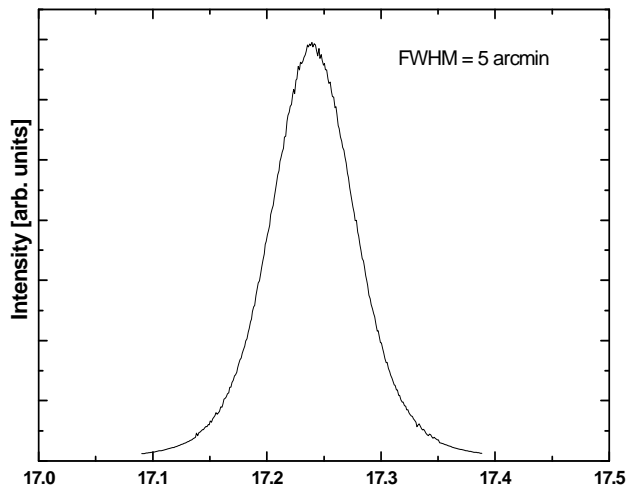
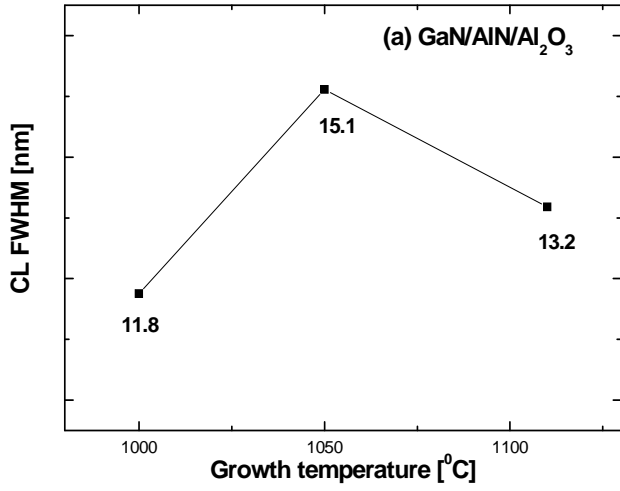
CL 측정결과를 통해 그림 4-13의 (a)와 (b)에 AlN 와 GaN 버퍼층 각각의 FWHM (full width at half maximum) 값을 통해 그 광특성을 상대적으로 비교해 보았다. AlN 버퍼층의 경우 1000 °C에서 가장 작은 값 (11.8 nm)을 가지고, GaN 버퍼층의 경우 800 °C에서 가장 작은 값 (10.1 nm)을 가짐을 알 수 있었다. 결과적으로 AlN 버퍼층의 경우는 1000 °C, GaN 경우는 800 °C에서 성장하였을 때 후막 GaN가 좋은 광특성을 얻을 수 있었는데 이는 버퍼층 표면에 아일랜드가 골고루 분포하므로써 그 위에 성장하는 후막 GaN의 결정성을 향상시킨 것으로 판단된다. 따라서 핵생성과 입자의 이동도를 적당히 만족시키는 버퍼층의 성장

온도를 찾아내는 것이 양질의 후막 GaN 성장에 있어 필수적인 요소임을  
확인할 수 있었다.



<그림 4-12> AlN(a)와 GaN(b)버퍼층 성장 온도 변화에 따른 후막

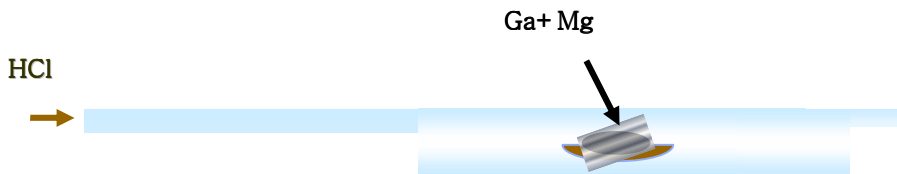
GaN의 CL 결과



<그림 4-13> AlN(a)과 GaN(b) 버퍼층 성장 온도 변화에 따른 후막 GaN 층의 CL FWHM 변화

## 4.2 Mixed source HVPE법에 의한 Mg doped GaN의 성장

일반적인 도핑방법에서 벗어나서 새롭게 구상된 mixed-source HVPE 법은 LPE법에서 착안되었다. 후막의 Mg doped GaN 성장 시 MOCVD 장치로 사파이어 위에 성장한 GaN ( $2\ \mu\text{m}$ )/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  을 기판으로 이용하였다. Metal Ga 20 g 에 Mg 0.1 g 의 비로 함께 보트에 함께 녹인 후 성장 시 소스 영역의 온도보다 높은 온도에서 충분히 포화 상태로 만들었다. 이때 사용된 보트는 흑연 보트이며 성장 시 고온에서 불순물의 방출을 막기 위해 고온의 furnace 에서 오랜 시간 baking 후 사용하였다. 성장 시에는 소스 영역의 온도를  $800\ ^\circ\text{C}$  로 하였으며 기판의 온도는  $1050\ ^\circ\text{C}$  로 성장하였다. 성장하는 동안  $\text{NH}_3$ 의 양은 500sccm,  $\text{HCl}$ 의 양은 20 sccm으로 30분 동안 흘렸다. 캐리어 가스로는  $\text{N}_2$ 를 사용하였다. 그림 4-14는 반응기의 개략도이다.

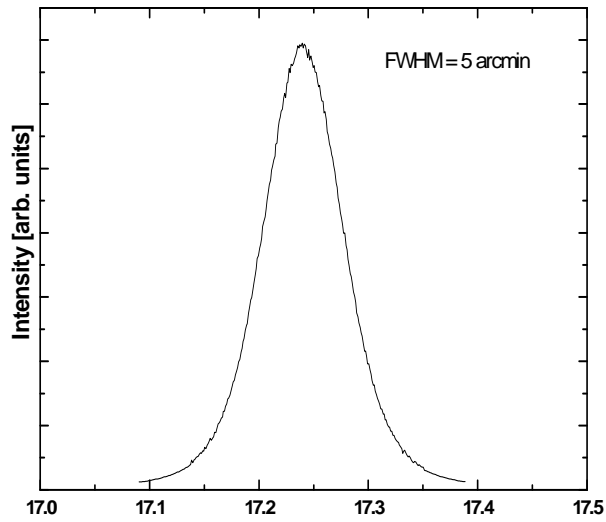
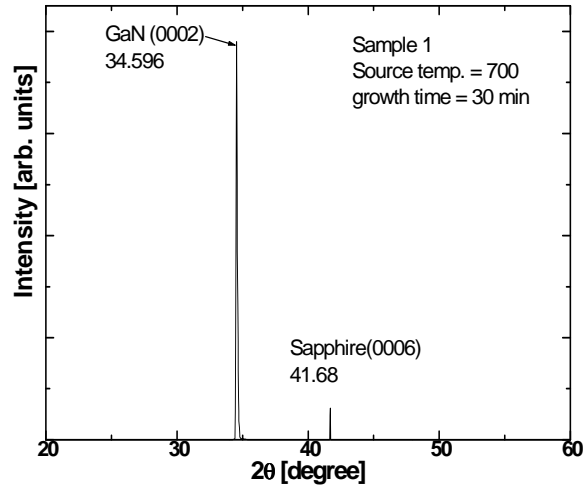


<그림 4-14> Mixed-source HVPE 방법

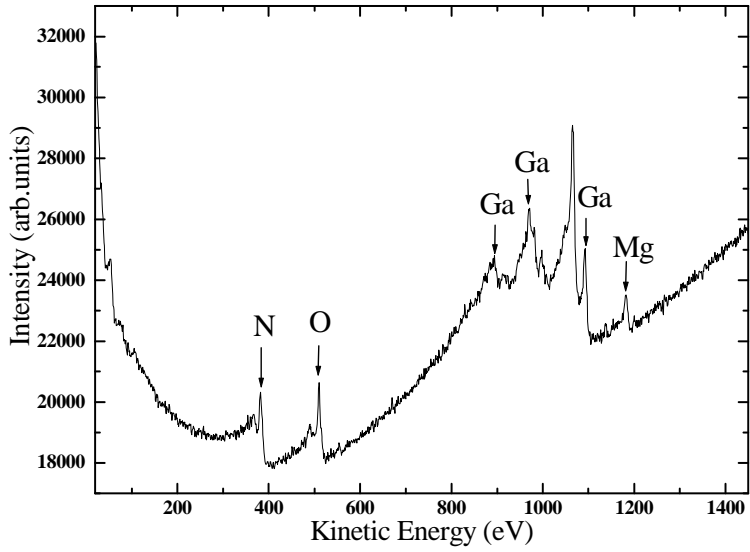
#### 4.2.1 Mg-doped GaN의 결정질과 성분 분석

Mixed-source 법으로 성장된 GaN의 결정성장 상태와 Mg의 포함 여부를 확인하기 위해 XRD와 AES(auger electron spectroscopy) 를 이용해 측정하였다. 그림 4-15는 GaN:Mg 시료를  $\omega-2\theta$  법으로 측정한 XRD 패턴으로 hexagonal 구조로 단결정 GaN가 성장한 것을 확인할 수 있다. 이 시료의 c축 격자 상수는 5.187 Å이었다.  $\omega$  scan 시 peak의 FWHM 값은 5 arc min로 비교적 양호한 결정질을 가짐을 확인할 수 있었다. 이 결과로부터 mixed-source HVPE법에 의해 성장된 Mg doped GaN 는 일반적인 GaN 결정 구조의 형태와 유사한 특성을 가짐을 확인할 수 있었다.

또한 그림 4-16에는 성장된 후막 GaN 결정 속에 Mg의 성분을 조사하기 위한 AES 측정결과를 보였다. GaN:Mg 단결정 막의 AES spectrum에서 Ga (LMM), N (KLL) 과 Mg (KLL) peak이 발견되었고 이로써 시료에 Mg이 포함되어 있음을 확인할 수 있었다.



<그림 4-15> Mg doped GaN의 XRD spectra



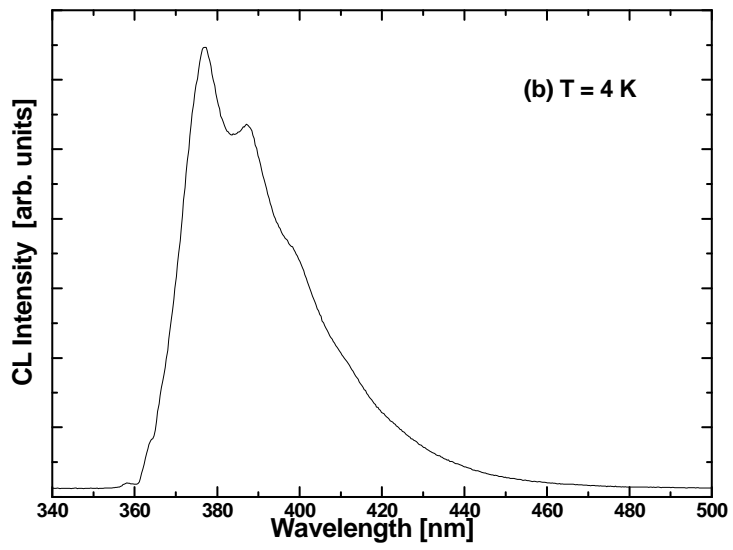
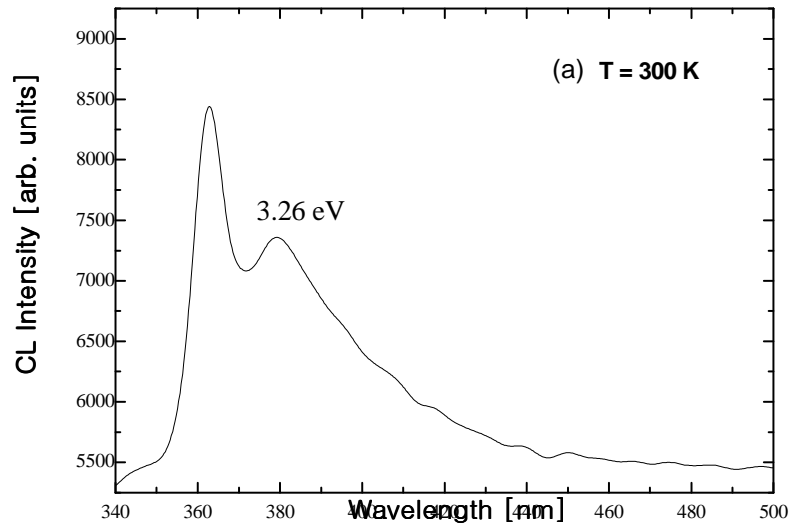
<그림 4-16> Mg doped GaN 층의 AES spectrum



## 4.2.2 Mg doped GaN 의 CL 결과

그림 4-17(a)에서는 상온 (300 K)에서 측정한 CL 결과를 나타내었다. 364 nm에서 band edge emission peak이 발견되고 380 nm(3.26 eV) 근처의 peak이 Mg acceptor와 관련한 peak으로 예상된다[57].

그림 4-17(b)의 4 K에서 측정한 CL spectrum에서 zero phonon line 는 376 nm (3.29 eV)에서 관찰되고 LO phonon replica(0.09 eV) 가 387 nm (3.2 eV)와 398 nm (3.11 eV)에 위치에서 관찰된다[58]. Mg doping의 경우 활성화 에너지가 크고 전체 Mg 양에 비해 자유전하로 생성되는 비율이 극히 낮다. 따라서 GaN 결정 내에 포함된 Mg 양과 emission 특성의 관계에 대해서 알아보는 것도 중요한 일이 된다. 이는 CL측정결과가 Mg 의 양이  $1.5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  이하 인 경우에는 3.2 eV 영역에서만 emission 이 나타나고  $1.5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3} \sim 5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  사이의 양을 갖는 경우에는 3.2 eV와 2.8 eV의 두 영역에서 emission을 보이며  $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  이상인 경우에는 2.8 eV 영역에서만 주로 emission이 나타난다는 J. M. Myoung의 보고[59]를 통해서 생각해 볼 때 SIMS (secondary ion mass spectroscopy)를 이용한 Mg의 정량 측정은 하지 못하였지만 Mg 의 도핑량이 대략  $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  이하로 임을 예상할 수 있다. 소스영역의 온도를 바꾸어 가며 실험을 반복하여 Mg concentration값을 정량적으로 얻어내는 작업이 수행되어야 할 것이다.



<그림 4-17> Mg doped GaN 의 CL spectra ((a) 300 K, (b) 4 K)

## 5. 결 론

사파이어 기판 위에 양질의 GaN 층을 얻기 위해서 MOCVD 기능과 HVPE 기능을 동일한 반응관에서 사용할 수 있도록 성장장비를 설계하였다. MO-HVPE를 이용하여 버퍼층과 후막 GaN의 결정성장 후 XRD 측정한 결과, 사파이어 기판 위에 AlN 버퍼층으로 하여 성장된 GaN 층은 wurtzite 구조를 가지는 것으로 확인되었다. SEM 측정 결과로부터 성장된 AlN 버퍼층의 표면상태도 매우 양호한 것을 알 수가 있었다. PL 측정 결과 본 논문에서 제안한 방법으로 성장한 AlN 버퍼층을 가지는 시료는 비교적 양호한 FWHM 값을 보여 주었고 불순물의 영향도 작은 것으로 나타났다. 또한 CL 측정결과 중심파장은 365 nm 이며 FWHM은 6.8 nm 의 값을 가졌다. 따라서 본 연구에서 MO-HVPE 기능으로 성장된 AlN 버퍼층은 HVPE 방법으로 GaN 층을 성장하기에 충분히 양호한 조건을 가지는 것으로 생각되며, 보다 우수한 결정질을 가지는 기판용 후막 GaN 결정 성장에 용이하게 이용될 수 있을 것으로 판단한다.

또한 MO-HVPE장비를 이용하였을 때 최적의 버퍼층 성장 온도를 찾

기 위해 성장온도를 변화시켜 성장하였고 버퍼층의 AFM 측정 결과 사파이어 기판 위에 AlN 버퍼층과 GaN 층은 성장 온도에 따른 그 표면 형상은 AlN 버퍼층의 경우는 1000 °C에서 성장한 시료가 가장 균일하고 RMS roughness의 값(7.2 nm)이 가장 작았다. GaN 버퍼층의 경우는 800 °C에서 성장한 버퍼층의 입자가 비교적 골고루 분포하였고 RMS roughness 값(3.1 nm) 역시 작은 값을 가졌다. 또한 AFM 측정 결과와 후막 GaN 층의 CL 측정을 통해서 MO-HVPE 장비에서의 최적의 버퍼층 조건과 그 위에 성장한 GaN 광학적 특성의 연관 관계를 알아 보았다. 시료 표면의 입자의 분포가 고른 버퍼층 위에 성장될수록 좋은 광특성을 보임을 확인할 수 있었다. 따라서 본 연구에서 MO-HVPE 기능으로 성장된 버퍼층은 HVPE 방법으로 GaN 층을 성장하기에 충분히 양호한 조건을 가지는 것으로 생각되며, 적당한 성장 온도에서 버퍼층을 성장하였을 때 우수한 결정질을 가지는 기판용 후막 GaN 결정 성장에 용이하게 이용될 수 있을 것으로 판단한다.

한편, LPE법에서 착안한 mixed-source HVPE 방법으로 Mg를 도핑한

후막 GaN는 XRD 결과로부터 Mg의 혼입이 GaN 결정성 변형에는 큰 영향을 주지 않음을 확인할 수 있었고, AES 측정 결과를 통해서도 Mg 원소의 함유 여부를 확인할 수 있었다. CL 측정을 통해서도 mixed source HVPE법으로 성공적으로 Mg doped GaN 가 성장되었음을 확인하였다. 상온에서 수행한 CL 측정 결과에서 380 nm 근처에서 발견된 emission peak이 Mg acceptor와 연관된 것으로 추정된다. 또한 CL 측정 결과, SIMS 결과와 이전 연구를 비교해 본 바에 따르면 위 조건으로 성장한 GaN의 Mg concentration은  $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  이하의 양을 포함하는 것으로 추정된다. 그러나 Mg 도핑에 대해서는 Mg 양이 도핑 농도에 미치는 영향에 대한 실험이 더 필요하고 그에 대한 전기적 특성에 대한 평가도 함께 이루어져야 하므로 이에 대한 앞으로의 연구가 더욱 필요할 것으로 생각한다.

## 참 고 문 헌

1. S. Stride, M. E. Lin and H. Morkoc, *Thin Solid Films* **231**, 197(1993).
2. H. Morkoc, S. Strite, G. B. Gao, M. E. Lin, B. Sverdlov and M. Burns, *J. Appl. Phys.* **76**, 1363 (1994)
3. B. Goldenberg, J. D. Zook and R. J. Ulmer, *Appl. Phys. Lett.*, **62**, 381 (1993)
4. S. Nakamura, T. Mukai and M. Senoh, *Jpn, J. Appl. Phys.*, **30**, 1998 (1991)
5. S. Nakamura, T. Mukai and M. Senoh, *Appl. Phys. Lett.*, **64**, 1687 (1994)
6. H. Morkoc and S. N. Mohammand, *Science* **267**, 51 (1995)
7. R. J. Molnar, R. Singh and T. D. Moustakas, *Appl. Phys. Lett.*, **66**, 286 (1995)
8. M. A. Khan, J. N. Kuznia, D. T. Olson, W. J. Schaff, J. E. Burns and M. S. Shur, *Appl. Phys. Lett.*, **665**, 1121 (1994)
9. S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita, H. Kiyoku and Y. Sugimoto, *Jpn, J. Appl. Phys.* Part1 **35**, L74 (1996)

10. S. Porowski, *J. Crystal Growth*, **189**, 153 (1998)
11. Y. Naoi, K. Kobatake, S. Kurai, K. Nishino, H. Sato, M. Nozaki, S. Sakai and Y. Shintani, *J. Crystal Growth*, **189**, 163 (1998)
12. V. A. Ivantsov, V. A. Sukhoveev, V. I. Nikolaev, I. P. Nikitina and V. A. Dmitriev, *Phy Solid state*, **39**, 763 (1997)
13. R. B. Zetterstorm, *J. Mat. Sci.* **5**, 1102 (1970)
14. I. K. Shmagin, J. F. Muth, J. H. Lee, R. M. Kolbas, C. M. Balkas, Z. Sitar and R. F. Davis, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 455 (1997)
15. H. Yamane, M. Shimada, T. Sekiguchi and F. J. Disalvo, *J. Crystal Growth*, **186**, 8, (1998)
16. Y. V. Melnik, K. V. Vassilevski, I. P. Nikitina, A. I. Babanin, V. Y. Davydov and V. A. Dmitriev, *MBS Internet J. Nitride Semicond. Res.* **2**, article 19 (1997)
17. D. Kapolnek, S. Keller, R. Ventury, R. Underwood, P. Kozodoy, S. Denbaars, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 1204 (1997)
18. S. A. Safvi, N. R. Perkins, M. N. Horton, and T. F. Kuech, *Mat. Res. Soc.*, **449**, 289 (1997)
19. Amano H, Kito M, Hiramatsu K and Akasaki I, *Jpn. J. Appl. Phys.* **28**, L2112 (1989)
20. Nakamura S, Iwata N, Seno M and Mukai T, *Jpn. J. Appl. Phys.*

- 31**, 1258 (1992)
21. T. Detchprohm, H. Amano, K. Hiramatsu, I. Akasaki, *J. Cryst. Growth*, **128**, 384 (1993).
  22. K. Doverspike, L. B. Rowland, D. K. Gaskill, J. A. Freitas, Jr., *J. Electron. Mat.* **24**, 269(1995)
  23. S. Yoshida, S. Misawa, S. Gonda, *Appl. Phys. Lett.*, **42**, 427 (1983)
  24. J.H. Edgar, “*Properties of Group III Nitrides*”, INSPEC, London (1994)
  25. S. Nakamura, and G. Fasol, “*The Blue Laser Diode*”, Springer–Verlag, Heidelberg (1997)
  26. D. Steigerwald, S. Rudaz, H. Liu, R.S. Kern, W. Gotz and R. Fletcher, *J. Mat*, **9**, 18 (1997)
  27. *Nikei Electronic Asia*, 46 (1998)
  28. W.C. Johnson, J.B. Parsons and M.C. Crew, *J. Phys. Chem.* **36**, 2561(1932)
  29. H. P. Maruska and J.J. Tietjin, *Appl. Phys. Lett.* **15**, 327 (1969)
  30. S. Nakamura et al. *Appl. Phys. Lett.* **58**, 2021 (1991)
  31. S.A. Safvi, N.R. Perkins, M.N. Horton, R. Matyi, T.F. Kuench, *J. Crystal Growth*, **182**, 233 (1997).



32. G. Burns, *Solid State Physics*, chap. 3.
33. R. Juza and H. Hahn, *Zditschr. Anorgan. Allgem. Chem.* **239**, 282 (1938).
34. E. K. Sichel and J. I. Pankove, *J. Phys. Chem. Solids*, **38**, 330 (1977).
35. S. Strite and H. Morkoc, *J. Vac. Sci. Techno.*, **B10**, 1237 (1992).
36. B. Monemar, *Phys. Rev.* **B10**, 676 (1974)
37. J. I. Pankove, S. Bloom, and G. Harbeke, *RCA Rev.* **36**. 163 (1975)
38. S. Nakamura, *Jpn. J. Appl. Phys.* **30**, L1705(1991)
39. S. P. Denbaars, S. Keller, *Semiconductors and Semimetals*. Vol. **50**, Gallium Nitride (1998)
40. S. Nakamura, T. Mukai, and M Senoh, *Appl. Phys. Lett.*, **64**, L8 (1994)
41. T. Lei, M. Fanciulli, R. J. Molnar, T. D. Moustakas, R. J. Graham, and J. D. Scanlon, *Appl. Phys. Lett.*, **94** (1991)
42. S. Strite, J. Ruan, Z. Li, N. Manning, A. Salavador, H. Chen, D. J. Smith, W. J. Choyke, and H. Morkoc, *J. Vac. Sci. Technol.*, **B9**, 1924(1991)
43. M. J. Paisley, Z. Sitar, J. B. Posthill, and R. F. Davis, *J. Vac. Sci.*

- Technol.*, **A7**, 701 (1989)
44. Z. L. Liao, R. L. Aggawal, P. A. Maki, R. J. Molnar, J. N. Walpole, R. C. Williamson and I. Melngailis, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 1655 (1996)
45. M. A. Khann, M. S. Shur, J. N. Kuznia, Q. Chen, J. Burm and W. Schaff, *Appl. Phys. Lett.* **66**, 1083 (1995)
46. S. D. Lester, F. A. Ponce, M. A. Cragord and D. A. Steigerald, *Appl. Phys. Lett.* **66**, 1249 (1995)
47. H. Amano, N. Sawaki, I. Akasaki and Y. Toyoda, *Appl. Phys. Lett.* **48**, 353 (1986)
48. S. Nakamura, *Jpn. J. Appl. Phys.* **30**, L1705 (1991)
49. A. E. Wickenden, D. K. Wickenden and T. J. Kisenmacher, *J. Appl. Phys.* **75**, 5367 (1994)
50. H. Amano, N. Sawaki and I. Akasaki, *J. Cryst. Growth.* **68**, 163 (1984)
51. Y. Miura, N. Takahashi, A. Koukito and H. Seki, *Jpn. J. Appl. Phys.* Vol. **34**, L401 (1995)
52. A. Hoffmann, J. Holst, A. Kaschner, H. Siegle, J. Christen, P. Fischer, F. Bertram and K. Hiramatsu, *Materials Science and Engineering B.* **B59**, 163 (1999)

53. M. Yang, H. S. Ahn, J. H. Chang, S. N. Yi, K. H. Kim and H. Kim, *J. Korean Physics. Soc.* **43**, 1087 (2003)
54. S. Dhar and S. Ghosh, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 4519 (2002)
55. J. Kuzuia, M. Khan, D. Olson, R. Kaplan, J. Freitas, *J. Appl. Phys.* **73**, 4700 (1993)
56. M. Yang, H. S. Ahn, J. H. Chang, S. N. Yi, K. H. Kim and H. Kim, *J. Korean Physics. Soc.* **43**, 1087 (2003)
57. Kaufmann U, Kunzer M, Maier M, Obloh H, Ramakrishnan A, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 1326 (1998)
58. W. Gotz, N. M. Johnson, J. Walker, D. P. Bour and R. A. Street, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 667 (1996)
59. J. M. Myoung, K. H. Shim, C. Kim, O. Gluschenkov and K. Kim, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 2722 (1996)