

理學碩士 學位論文

Hydride Vapor Phase Epitaxy법에 의한 AlGaAs 기판  
위의 cubic GaN 결정성장에 관한 연구

指導教授 梁 璿

2006年 2月

韓國海洋大學校 大學院

應用科學科 李 浩 準

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

委 員 長      安 亨 洙      印

委      員      張 志 豪      印

委      員      梁      璿      印

2006年 2月

韓 國 海 洋 大 學 校 大 學 院

應 用 科 學 科

# 목 차

## Abstract

1. 서론	1
2. 이론	8
2.1 GaN 물성	8
2.2 GaN의 성장방법	13
2.2.1 수소 화합물 기상법 (HVPE)	14
2.2.2 성장 기술	20
2.2.2.1 Buffer layer (완충층)	20
2.2.2.2 ELO	23
3. 실험	25
3.1 GaN 성장	25
3.2 분석 방법	26
3.2.1 구조적 특성 평가	26
3.3.2 광학적 특성 평가	27
3.3.2.1 PL(Photoluminescence)	27
3.3.2.2 CL(Cathodoluminescence)	28
4. 결과 및 토론	31
4.1 cubic GaN 성장에 미치는 영향	31
4.1.1 AlGaAs 기판의 질화 처리	31

4.1.2 버퍼층과 중간층 성장.....	40
4.1.3 후막 GaN 성장의 V/III ratio 변화 .....	47
4.1.4 후막 GaN 두께 변화 .....	49
5. 결 론 .....	55
참 고 문 헌 .....	58

**The growth of cubic – GaN layer on AlGaAs substrate  
by Hydride Vapor Phase Epitaxy**

**Ho Jun Lee**

Major in Semiconductor Physics

*Graduate School, Korea Maritime University*

**Supervised by Professor Min Yang**

Abstract

Cubic GaN layers were grown on AlGaAs (001) substrates by hydride vapor phase epitaxy (HVPE) method. Nitridation treatment on the surface of AlGaAs substrate is carried out using ammonia gas before the initial stage of GaN crystal growth, and its effect on the resulting crystal quality is investigated. It was found growth parameter such as nitridation temperature of AlGaAs substrate, low temperature GaN buffer layer and interlayer growth condition, V/III ratio and thickness of GaN layer to be critical determinants for the growth of cubic GaN layer.

Nitridation treatment by ammonia gas forms Nitrided layer on AlGaAs substrate surface. The nitrided AlGaAs layer acts as a buffer layer which relaxes strain from difference in lattice constant between AlGaAs and GaN. .

In this study, we used multi-buffer (first and second mid-temperature GaN : MT-GaN) layers to obtain cubic GaN films. The first MT-GaN layers were grown at moderate temperature to prevent substrate from thermal etch during high temperature growth. The second MT-GaN layers were used to reduce the hexagonal GaN incorporation in the cubic GaN films. It is demonstrated that a multi buffer layer structure in place of the conventional single buffer layer structure can effectively suppress the hexagonal GaN incorporation. These methods enable us to grow cubic GaN layers on AlGaAs (001) substrates at high temperature (1050 °C).

Surface morphologies and chemical constituents of nitrided AlGaAs layers were characterized with scanning electron microscopy (SEM) and Energy Dispersive X-ray (EDX). For the optical and crystalline characterization of the GaN films, X-ray diffraction (XRD), SEM, Photoluminescence (PL) cathodoluminescence (CL), were carried out.

From the above results, we suggest that HVPE method could be possibly used in the growth of cubic GaN.

# 1. 서 론

III-V 질화물 반도체는 1.9 eV (InN) 에서 6.2 eV (AlN) 의 넓은 밴드갭을 가지며 직접천이형 화합물 반도체로써 자외선 영역에서 가시광선 영역의 파장까지 작동하는 레이저 다이오드 (laser diode LD) 및 광 방출 소자 (light emitting diode LED) 등으로 응용 되고 있다. InN, AlN, GaN 등의 화합물 반도체가 광학적 또는 전기적 소자 응용에 훌륭한 물질로 이용되는 것은 이들 세 화합물들이 서로 연속된 고용체 (AlGaIn, InGaIn and InAlIn) 물질을 가질 수 있기 때문에 밴드갭의 조절을 이용하여 가시광선 전 영역의 파장 대역 뿐만 아니라 자외선 파장을 갖는 밴드 천이형 빛의 생성이 가능하기 때문이다. 이들 III-V족 질화물 반도체의 조성비에 따른 파장영역과 색의 변화를 표 1-1에 나타냈다.

최근 대형 전광판의 등장으로 인해 주목을 받게 된 GaN는 전광판의 적색, 녹색, 청색 LED 가운데 청색 LED의 제조를 가능하게 하여 full color display를 구현하게 되었다. 이전까지 청색 계열에 대한 연구는 II-VI 화합물인 ZnSe와 SiC였지만 SiC의 경우 간접대역 반도체로 발광 효율이 떨어져 광소자 재료로 부적합하고, ZnSe의 경우 구조적으로 취약하다는 단점이 있어 단파장 발광소자 경쟁력에서 뒤떨어져 있는 상황이다. 하지만 GaN를 바탕으로 한 청색 발광 소자의 경우 기존의 SiC를 사용한 청색 LED에 비해 휘도(brightness)가 높고 수명(life time)이 길며, 내부



양자효율(internal quantum efficiency)이 우수하여 백 라이트, 램프 광원, 신호등, 형광등에 활용될 것으로 예상되고 있다 [1-7].

GaN는 1932년 Johnson 등에 의해 처음으로 합성되었고, 1969년 Maruska와 Tietjien이 액체 Ga를 boat에 넣어 HCl과 반응하여 생성된 GaCl과 NH<sub>3</sub>를 사용한 HVPE (Hydride Vapor Phase Epitaxy)법으로 사파이어 기판 위의 GaN 성장을 성공하였다 [8-9]. 1980년대부터는 Akasaki[2]와 Suji Nakamura[10]에 의해 유기 금속 화학 기상 증착법 (metalorganic chemical vapor deposition MOCVD)으로 사파이어 기판 위의 AlN와 GaN 버퍼층을 이용하여 양질의 GaN 단결정을 얻는데 성공하였다. AlN와 GaN 버퍼층의 도입은 MOCVD법을 이용하여 사파이어 기판 위의 GaN 소자 제작을 가능하게 하였으며, Amano는 저이온 에너지 전자 기법 (low energy electron beam irradiation LEEBI)처리 또는 빠른 열처리 (rapid thermal annealing)법을 이용하여 마그네슘 (Mg)이 도핑된 p-type GaN 성장함으로써 GaN 계열의 청색 발광소자 개발에 발전을 이루었다 [11-13].

양질의 GaN를 얻기 위해서는 적절한 기판이 필수적이다. (표 1-2에 GaN 성장에 이용되는 기판의 격자 상수와 열팽창 계수를 비교하였다.) 현재 GaN 성장을 위해서 가장 많이 사용되는 기판은 c-plane (0001) 방향의 사파이어이다. GaN를 사파이어에 성장할 경우 30° 정도 틀어져 성장이 된다 [14]. 이것은 GaN와 사파이어의 큰 격자 부정합 (16%) 및

열팽창 계수 (25.6%) 차이로 인해 사파이어와 GaN의 계면에 높은 밀도의 결함과 결손구조의 발생이 필연적이다 [15]. 이러한 결함은 전자들의 움직임을 방해하거나 비 발광 재결합 (non-radiative recombination)으로 작용하게 되어 GaN의 전기적, 광학적 특성을 감소시킨다. 따라서 많은 연구자들은 사파이어를 대신하여 MgO와 LiGaO 같은 새로운 기판을 사용하여 연구하였으나 큰 효과를 보지 못하였다. 또한 c-plane 사파이어를 대신하여 m-plane {1-10}, r-plane {1-12}, a-plane {2-10} 사파이어를 기판으로 사용하는 연구가 진행되었지만 결정질이 떨어지는 것으로 보고 된다.

이러한 문제점을 해결하기 위해 위에서 언급한 버퍼층과 중간층 (interlayer)을 이용하여 GaN 성장을 연구하고 있다. AlN[16-18], GaN[19,20], GaAs[21-23], ZnO[24,25] 같은 버퍼층의 경우 기판과 GaN 사이의 격자 상수나 열팽창 계수 차이를 줄여 주고 성장 시 발생하는 표면 에칭(etching)을 막음으로써 양질의 GaN 성장에 대한 가능성을 보이고 있다. 그러나 여전히 GaN는 임계 두께 이상으로 성장시키면 많은 결정 결함과 전위가 발생하여 표면에 크랙(crack)이 생기는 문제가 발생한다. 따라서 이와 같은 결함과 크랙의 발생을 억제하기 위해 중간층 (interlayer)에 대한 연구가 진행되고 있다.

최근 c-GaN (cubic GaN)를 Si 또는 GaAs 기판 위에 성장하는 연구가 활발히 진행 중이다. c-GaN에 대한 연구가 관심을 가지는 이유는

h-GaN에 비해 저항이 낮고 광학적 특성이 우수하며, 레이저 다이오드 제작 시 쉽게 벽개(cleavage)되는 특성으로 mirror의 형성이 용이하여 광 소자 제작에 있어 여러 가지 장점이 있기 때문이다. 그러나 c-GaN에 대한 연구는 결정 성장의 어려움으로 인해 h-GaN에 비해 연구가 적게 되었으며, 특히 구조적 변수에 따른 전기적 특성에 대한 연구는 거의 이루어지지 않았다.

본 연구에서는 AlGaAs (001) 기판 위에 HVPE 성장 방법을 이용하여 c-GaN를 성장하였으며, c-GaN 결정 성장에 중요한 변수가 되는 기판의 질화 처리(nitridation) 온도 변화, 온도를 달리한 중간층의 역할, GaN 성장 시간 및 V/III ratio를 변화하여 살펴보았다. c-GaN 성장에 AlGaAs 기판을 사용한 이유는 GaAs 기판과는 달리 Al의 화학적 활성도에 의한 질화 처리 효과가 높다는 장점이 있고, 고온에서 GaN를 성장할 때 AlGaAs 기판을 사용하는 경우가 GaAs 기판을 사용하는 것에 비해서 기판의 열적, 화학적 손상을 최소화할 수 있다는 특징이 있다. 또한 AlGaAs 기판의 Al의 조성비에 따라서 재료적 또는 전기, 광학적 특성이 변하며 광소자 제작 시 GaN 계열로 구성되는 적외선 또는 적색 LED 구조를 제작하고 flip-chip bonding 등을 이용하여 후막 AlGaAs 기판의 높은 외부 광 방출 효율의 특성을 그대로 활용할 수 있어서 고출력 LED 제작에 용이하다는 장점도 있다. 이와 같이 고온에서 안정적인 AlGaAs 기판이 GaN를 성장하는 HVPE법에 Si이나 GaAs 보다 더 적합하다. 본

연구에서 연구된 c-GaN의 성장을 위하여 우선 AlGaAs 기판의 온도 변화에 따른 질화 처리와 중간층 성장 온도 및 시간 등의 변화 요소들을 찾아내어 그러한 조건들의 변화에 대한 영향을 조사하였고 이러한 결과를 이용하여 c-GaN 성장 조건을 찾아내었다. 질화 처리한 샘플들의 측면을 광학 현미경과 SEM(Scanning Electron Microscopy)을 이용하여 관찰하였고, EDX를 이용하여 샘플 표면의 성분을 분석하였다. 마지막으로 성장된 후막 GaN의 구조적, 광학적 특성을 살펴보기 위하여 HRXRD(High Resolution X-Ray Diffraction) 측정과 SEM, PL(Photoluminescence), CL(Cathodoluminescence) 등을 이용하였다.

표1-1 질화물 반도체의 조성비에 따른 파장 대역

III nitrides	Wavelength (nm)	Color
AlN	200 - 300	Mid-ultraviolet
GaN	300 - 400	Near-ultraviolet
	400 - 450	Violet
$\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$	450 - 490	Blue
$\text{In}_{0.45}\text{Ga}_{0.55}\text{N}$	490 - 560	Green
$\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{N}$	560 - 590	Yellow
	590 - 630	Orange
InN	> 630	Red

표1-2 GaN 성장에 사용되는 여러 가지 기판 비교

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

## 2. 이 론

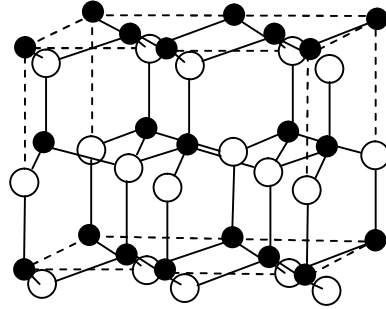
### 2.1 GaN의 물성

일반적으로 GaN, AlN, InN와 같은 III-V족 질화물 반도체는 열역학적으로 안정한 상태인 육방형 hexagonal (Wurtzite) 구조와 입방형 cubic (Zinc blende) 구조의 두 결정학적 구조로 존재하며 결정 성장 시 두가지 결정이 혼합되기도 하며, 고압상태에서 NaCl 구조 (rock-salt structure)도 갖는 것으로 보고 되고 있다. (그림 2-1과 표 2-1에 GaN, AlN, InN의 특성을 정리하였다.) Wurtzite 결정 구조와 Zincblende 구조의 차이점은 그림 2-2 에서 보이는 것과 같이 두 원자의 층이 쌓이는 순서가 [0001] 방향으로 ABABAB...인 것이 Wurtzite 구조이고, [111] 방향으로 ABCABCABC...인 것이 Zincblende 구조이다. 이들의 근본적인 차이는 표면에 노출되어 있는 사각뿔의 꼭지점에 위치한 원자들이 결합을 이루기 위하여 또 다른 원자들이 배열할 때 N 원자와 Ga 원자의 적층 되는 순서의 차이에 의해 그 방향이 서로 달라지는 것이다 [26-29]. 육방 구조는 육방 구조의 기판 위에 성장하고, 입방 구조는 입방 구조의 기판 위에 결정 성장한다. 소자 제작 시 입방 구조의 c-GaN이 유용하지만 불안정 상태이므로 결정 성장이 어렵기 때문에, 소자 제작은 일반적으로 h-GaN을 사용한다 [30,31].

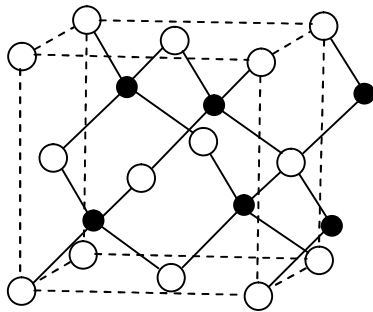
표 2-1 III-V족 화합물의 전반적인 특성

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	-

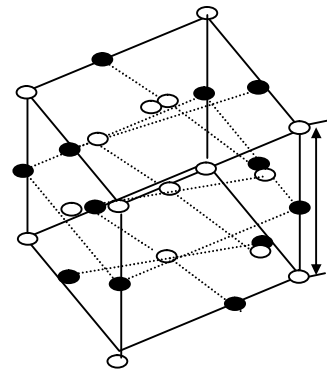




(a)

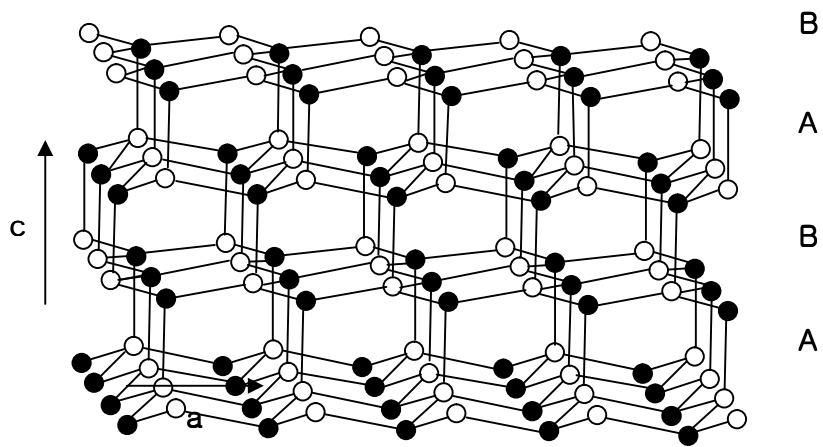


(b)

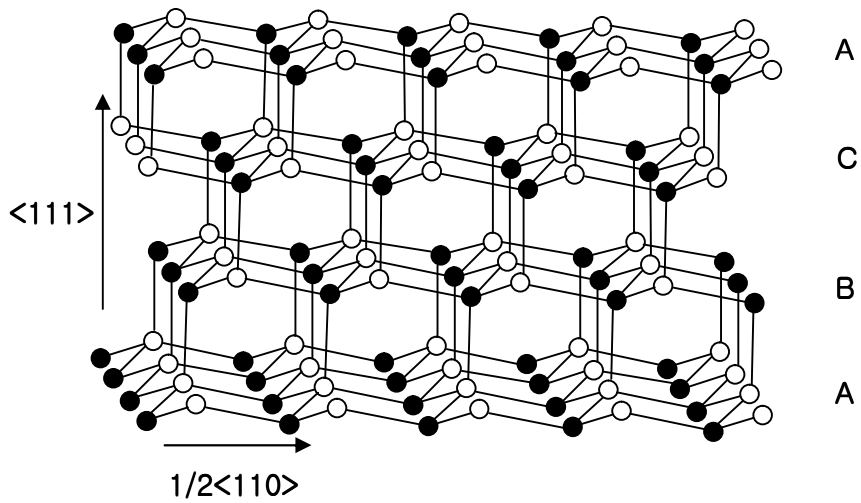


(c)

그림 2-1 III-V족 질화물 반도체가 갖는 결정구조의 종류  
 (a) Wurtzite구조 (b) Zincblende 구조 (c) Rocksalt 구조



(a)



(b)

그림 2-2 결정구조에 따른 적층 구조 (a) Wurtzite (b) Zincblende

육방형 구조와 입방형 구조는 모두 극성 축(Polaraxes)을 갖고 있는데, Wurtzite 구조의 [0001] 방향과 Zincblende 구조의 [111] 방향으로 극성을 나타낸다. 이 같은 특성은 결정의 표면 또는 내부에 Ga 원자나 N 원자 중 어떤 원자가 위치하느냐에 따라 결정되며, 이러한 극성에 의해 Ga 결정의 특성도 많은 차이를 보인다.

GaN의 도핑에 의한 전도성 제어는 광소자 제작에 있어 매우 중요하며 불순물 원자의 도핑은 전자나 홀의 농도를 조절할 수 있다. GaN에서 전자를 발생시키는 도너(donor)로 Si, Ge등이 이용이 되며 Si은 가장 유용한 도너로 사용되고 있다. 하지만 일반적으로 성장된 GaN의 경우 대부분 n-type으로 관측되었고, 전자농도가  $\sim 4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  정도가 지금까지 결과 중 가장 양호한 결과로 보고되고 있다[10,32]. 이러한 현상을 설명하기 위해 많은 연구가 행해져 왔지만 어떠한 이유 때문에 undoped GaN가 높은 캐리어 농도의 n형의 특성을 보이는 지는 명확하게 밝혀지고 있지 않다. 지금까지는 질소의 자리의 공공(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. p-type GaN를 얻기 위해 홀을 발생시키는 억셉터(acceptor)로 Zn, Mg, Cd등을 이용한다. 그러나 도핑한 억셉터의 대부분이 이온화되지 않는 것으로 나타나 본질적으로 낮은 저항과 높

은 밀도의 p-type GaN 성장이 쉽지 않다. 이것은 III-V 질화물 반도체의 이온 결합 특성이 강하기 때문에 불순물 주입 시 불순물의 에너지 준위가 높아지기 때문으로 보인다.

GaN의 광흡수 과정은 빛 에너지를 흡수하여 낮은 에너지의 준위가 높은 에너지 준위로 여기 되는 과정이고 광 발산 과정은 여기된 전자가 낮은 에너지 준위 또는 기저상태로 되돌아가거나 전자와 양공이 재결합하면서 빛을 방출하는 과정이다. 일반적으로 PL이나 CL을 이용하여 GaN의 exciton energy와 결정의 질, donor나 acceptor에 의한 donor acceptor pair (DAP) peak으로 donor, acceptor level과 yellow luminescence로 결함을 추정한다.

## 2.2 GaN의 성장 방법

GaN 성장법으로는 액상 성장법 (liquied phase epitaxy LPE), 유기 금속 화학기상 증착법 (MOCVD), 분자선 에피택시법 (molecular beam epitaxy MBE), 수소 화합물 기상 성장법 (HVPE)이 있다.

LPE법은 고온에서 Ga과 GaN를 용해시켜,  $\text{NH}_3$  분위기에서 용액을 기판과 접촉시켜 성장시키는 방법이지만 GaN의 용해도가 낮아 일반적으로 사용하지 않는다.

MOCVD법은 고온에서 활성화 에너지를 이용하여 gas를 분해함으로써 고체 상태의 안정한 박막을 기판 위에 성장하는 방법으로 저 결함의 결정 성장이 용이하고, 소자구조의 성장에 많은 장점을 가지고 있다. 성장률은 원료공급량이나 성장조건의 변화에 의해 미세하게 조절이 가능하고 합금의 조성비는 공급되는 원료의 기상 조성에 쉽게 제어할 수 있다. 하지만 비교적 고온에서 박막의 성장이 이루어져 부식성, 폭발성, 유독성의 gas나 source를 이용함에 따라 여러 가지의 위험성을 가지는 단점도 있다.

MBE법은 초고진공 상태에서 공정이 이루어지며 1970년대 초반에 개발된 기술이다. 이 성장법은 두께조절, 도핑, 조성의 변화 등을 정밀하게 조절할 수 있어 복잡한 소자 개발에 적합한 기술로 알려져 있다. 양질의 박막을 얻기 위해서는 material source가 순수하여야 하며 초고진공상태에서 공정이 이루어져야 한다. MBE의 가장 큰 장점은 정밀하게 초당 수

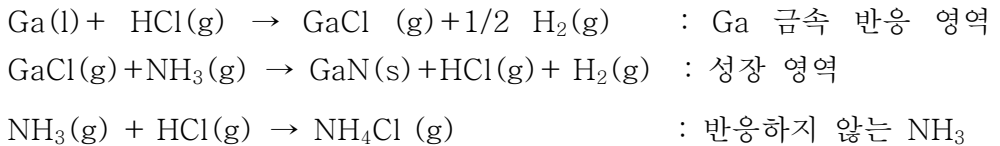
Å 정도의 layer를 얻을 수 있으며, 낮은 온도에서 성장이 가능하다. 그러나 성장속도가 느리고 가격이 다른 장비들에 비하여 매우 고가의 장비이다.

HVPE법은 빠른 성장속도 (10 ~ 100  $\mu\text{m/hr}$ )로 결정을 성장하는 장비이며 5족 원소로  $\text{NH}_3$  가스를 사용하고, 3족 원소로 Ga의 할로겐화물을 사용하며 현재 GaAs를 비롯한 다른 III-V족 반도체 물질의 성장에 상업적으로 많이 사용되는 방법이다.

### 2.2.1 수소 화합물 기상법 (HVPE)

HVPE 장비는 가스의 흐름이 기판과 수평을 이루는 구조의 수평형 HVPE와 수직을 이루는 구조의 수직형 HVPE 구조가 있다. 그림 2-3은 본 연구에서 사용된 수평형 HVPE 구조이다. 온도 영역은 모두 여섯 영역으로 나뉘어져 있고, 앞의 세 영역은 소스 영역, 뒤의 세 영역은 성장 영역이다. 성장을 위한 원료로는 고순도의 HCl gas (5N)와  $\text{NH}_3$  gas (5N), Ga metal (7N)을 사용하고 수송가스 (carrier gas)로는  $\text{N}_2$ 를 사용하였다. 반응관 부분은 HVPE 개략도에서 살펴 볼 수 있듯이 HCl 관 내부에 Ga을 미리 Ga boat에 담아 설치해 놓는다. HCl이 흐르는 석영관 위로는  $\text{NH}_3$  가스가 흐르는 석영관이 있고 두 개의 석영관이 만나는 지점에서 조금 떨어진 곳에 기판을 설치하는 tray를 놓는다. 그리고 결정성장시 효율적인 온도 조절을 위해 furnace를 여섯 구간으로 나누고 그림

2-4와 같이 각각에 해당하는 온도조절기로 source zone과 growth zone의 온도를 쉽게 조절할 수 있도록 하였다. 앞 단의 1번부터 3번까지의 온도조절기는 source zone의 온도를 850 °C가 되도록 조절하고 뒷 단의 4번부터 6번까지의 온도조절기는 growth zone의 온도를 1050 °C가 되도록 조절한다. 이때 반응관 내부의 기본적인 gas 반응은 다음과 같다.



Gas의 반응에 의해 GaN, NH<sub>4</sub>Cl, HCl, H<sub>2</sub>가 얻어지며, 단지 GaN만이 성장 온도에서 기판 위에 물리적으로 부착된다. 그림 2-5는 HVPE에서 GaN 성장 시 주 원료의 반응에 대한 설명이다. 경계층 (Boundary layer)을 통한 GaCl의 열분해와 확산은 성장 속도를 조절하는 주된 반응이다. 따라서 HVPE법으로 성장되는 GaN는 1000 °C 이상의 온도 영역에서 Ga과 N의 공급량이 GaN 성장에 중요한 영향을 준다. 사파이어 기판 위에 성장되는 과정을 살펴보면, N는 Ga과 화학적으로 반응을 한 후 3개의 dangling 결합을 갖는 불안한 상태로 기판 표면에 흡착되었다가 다시 탈착되는 반응이 일어난다. 그러므로 N 성분을 유지시켜 원활한 GaN의 성장을 진행시키기 위해서는 높은 농도의 N 성분을 공급하여 탈착을 억제시켜 주어야 한다.

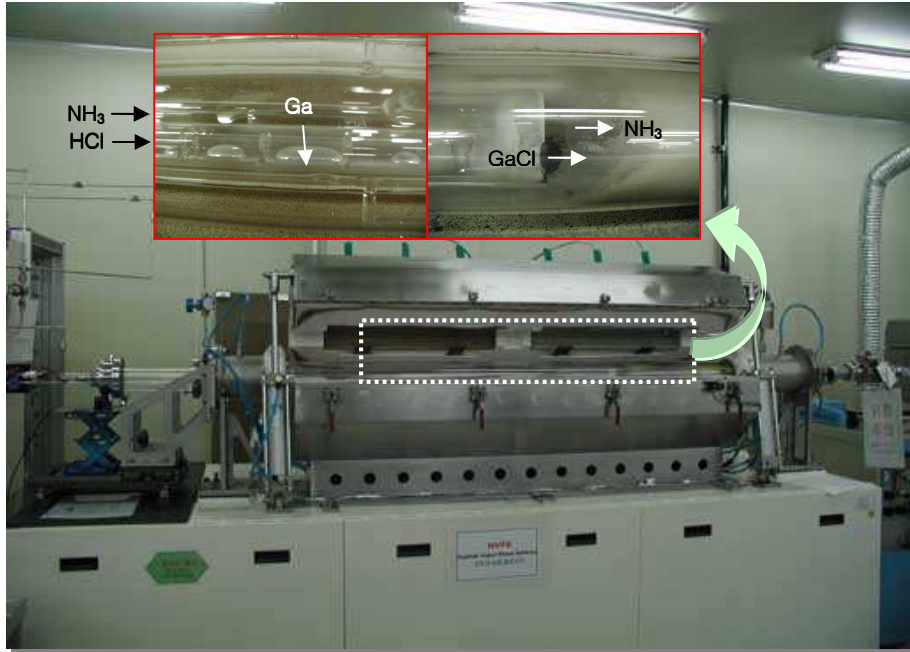


그림 2-3 Hydride Vapor Phase Epitaxy (HVPE)



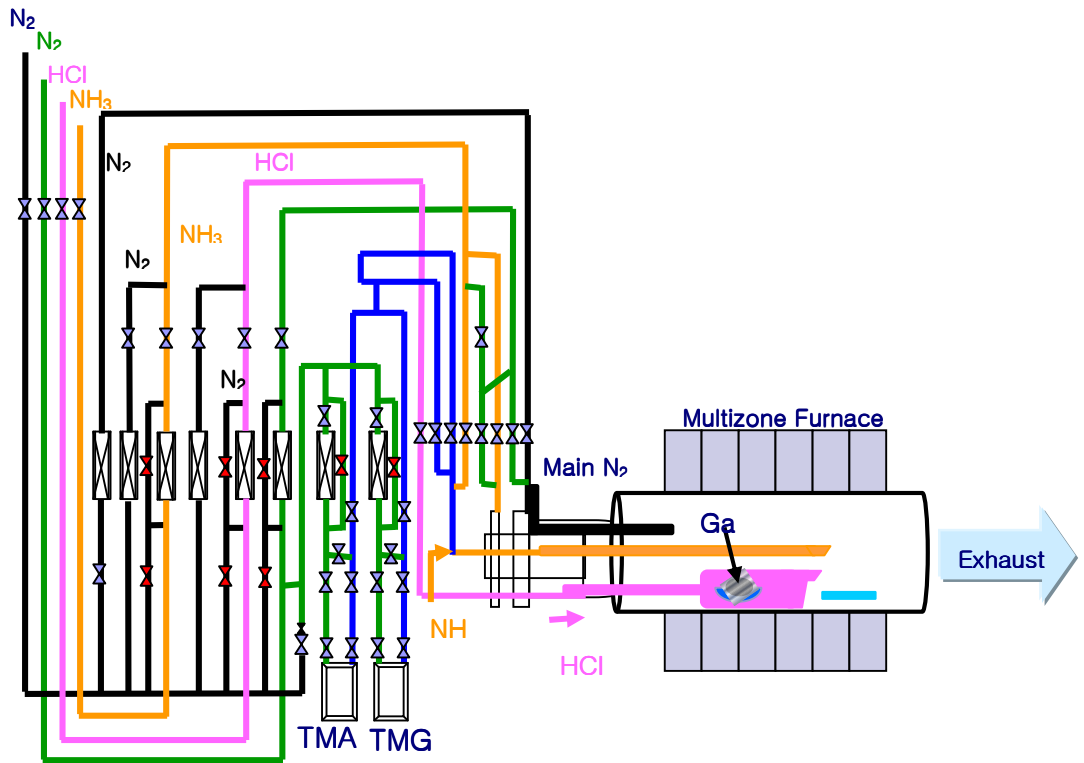


그림 2-4 HVPE 장비의 가스 배관도 및 반응관의 개략도

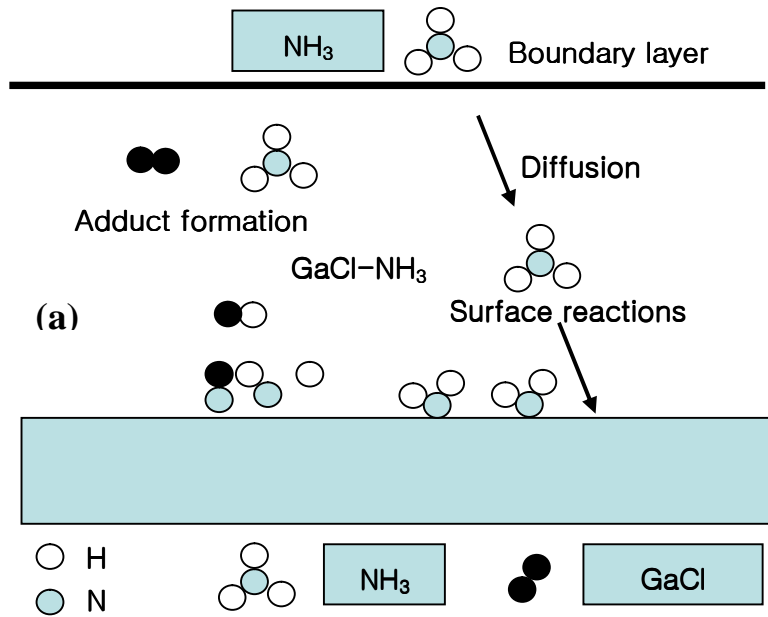


그림 2-5 반응관 내부의 gas 반응 모식도

## 2.2.2 성장 기술

GaN 성장 시 기판과의 격자 불일치에 의한 전위를 감소시키기 위해서 완충층(buffer layer), ELO(epitaxial lateral overgrowth), PE(pendep epitaxy)법등 많은 공정법이 연구되고 있다.

### 2.2.2.1 Buffer layer (완충막)

결정성장에 있어서 필수 불가결한 것은 GaN 결정과 작은 격자부정합 (lattice mismatch)과 열팽창계수 (thermal expansion coefficient)를 가지는 재료를 찾는 것이다. 그러나, 앞에서 기술한 바와 같이 현재까지는 bulk GaN으로부터 얻어지는 GaN기판이 없기 때문에 유사한 구조적 특성을 가진 재료를 선택해야 한다. (0001)면의 사파이어와 GaN는 16.09%, Si과는 17.7% GaAs과는 20.9%, 3C-SiC와는 3.5%의 lattice mismatch를 나타낸다. SiC와의 부정합이 가장 작기는 하지만 고온성장과 가격적인 측면을 고려할 때 사파이어가 가장 적합한 GaN의 기판 재료이다. 그러나 사파이어의 경우 GaN와는 16.09%의 상당히 큰 격자부정합 (lattice mismatch)을 가지므로 이로 인해 생기는 결함밀도 (defect density)를 줄이는 것이 요구된다. 이러한 필요성에 의해 고안된 것이 버퍼층이다. Akasaki에 의해 처음 도입된 버퍼층은 결함 밀도를 줄이고 결

정성, 표면 평균성, 전기적 광학적 특성을 높이는 장점을 가지는데 만약 버퍼층이 없다면 핵 생성이 불균일 할 뿐만 아니라, 3차원적인 결정성장이 이루어져 결정성이 좋지 않은 거친 표면의 에피층을 얻게 된다 [33]. 따라서, 사용되는 버퍼층은 기판과 동일한 결정성을 갖는 많은 핵 성장 장소를 제공하여 GaN 박막의 성장을 용이하게 하고, 박막과 기판 사이의 계면 자유에너지를 낮추어서 2차원적인 측면 성장을 촉진되도록 한다 [34]. 구체적인 실험방법은 다음과 같다. 격자의 부정합이 큰 사파이어 기판상에 GaN의 3차원 성장을 막기 위해 먼저 400 ~ 500 °C 정도의 저온에서 AlN나 GaN를 10 ~ 20 nm 정도 두께로 성장시킨다. 이때 성장된 버퍼층은 비정질 또는 다결정에 가까우나 고온에서 GaN 성장 시 결정화 되거나 단결정화 된다[35]. 고온의 성장온도에서 GaN를 성장시키면 핵들이 성장되고 그 핵들이 병합되어 결함이 적은 양질의 단결정을 얻게 된다. 예로 사파이어 위에 버퍼층으로 AlN를 성장 시킨 후 그 위에 GaN를 성장시키는 과정을 그림 2-6에서 나타내었다. (a)에서 사파이어 위에 AlN가 핵 생성 되어 원주모양 (columnar)으로 성장된다. 성장된 핵 위에 (b), (c)와 같이 GaN가 성장된 후 (d)처럼 섬 (island) 모양 성장을 한다. 그리고 마침내 (e)에 나타낸 것과 같이 lateral 성장이 시작되어 사다리꼴 결정이 나타난다. 사다리꼴 결정의 성장은 측면 성장이 빠른 속도로 진행되는데 이는 c-면의 성장속도가 상대적으로 작기 때문이라고 Akasaki는 설명하였다.

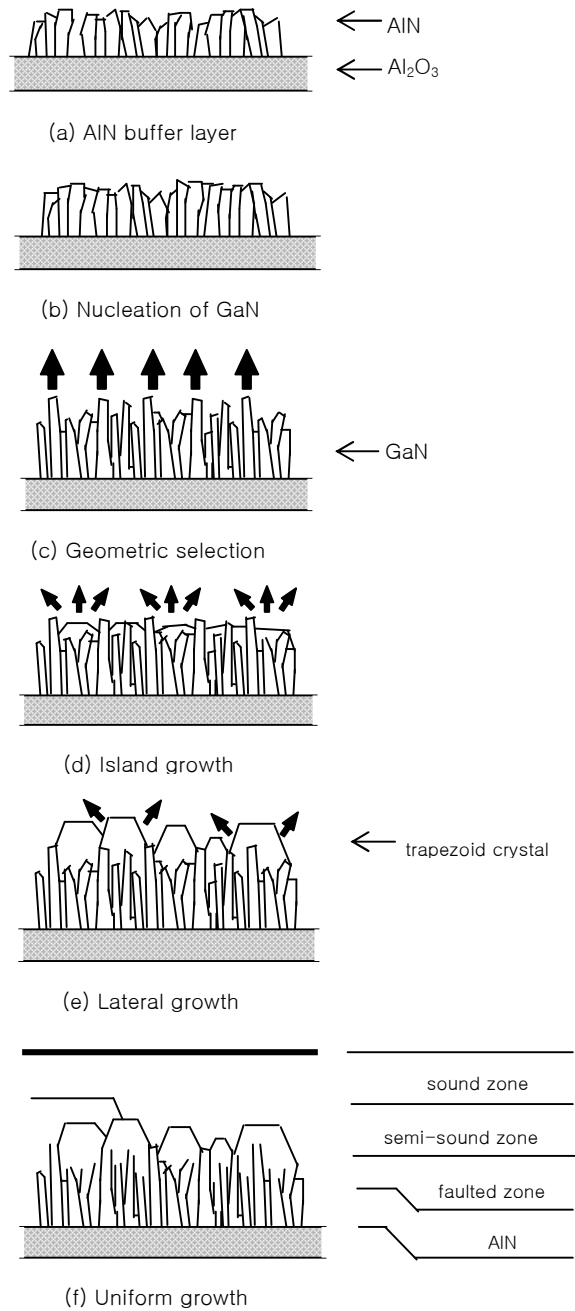


그림 2-6 GaN의 성장모식도

이러한 사다리꼴 결정의 성장특성에 의해 사다리꼴 결정간에 병합이 이루어져 (f)처럼 평탄한 GaN를 얻는다.

#### 2.2.2.2 ELO (epitaxial lateral overgrowth)

저온에서 성장한 버퍼층의 삽입을 통해 crack의 발생을 제어하면서 결함이 적은 양질의 결정을 얻을 수 있다고는 하나 GaN 결정 중에는 통상  $10^8 \sim 10^{10}/\text{cm}^2$ 의 결정결함이 존재한다. 이 문제를 해결하기 위해 이용된 기술이 ELO (epitaxial lateral overgrowth)라 불리는 방법이다 [36,37]. 이 방법에서는 기판 위에 성장한 GaN 위에  $\text{SiO}_2$  같은 선택성장용 mask를 형성하고 MOCVD법 혹은 HVPE법을 이용한 성장을 통해 실시한다. 결정성장이 진행되는 동안 window 부분은 고밀도의 결정결함이 그대로 진행되지만 mask 부분은 측면성장에 의해 결정성장이 이루어지므로 결정결함을 크게 줄일 수 있다. X선 회절 등의 평가결과로부터  $\text{SiO}_2$  mask위에 성장한 GaN에서는 계면으로부터 응력이 더해지고 결과적으로 c축이 조금 기울어져 있는 것이 명확하게 되고 window 부분부터 측면으로 성장되어 생기는 GaN의 합체부에는 조금 기울어진 각으로 생기는 dislocation이 많이 형성된다고 보고되고 있다.  $\text{SiO}_2$  mask를 대신해서 W mask를 사용하면 stress의 완화가 현저하게 이루어져 고품질의 선택 성장층이 얻어질 수 있다는 연구결과도 있다. 한편 사파이어, SiC 등

을 기판으로 해서 AlN 저온 버퍼층을 성장하고 이어서 GaN층을 성장한 후, stripe 형태로 기판까지 에칭을 하고 나서 다시 성장 시키는 방법이 있다. 이때 GaN 측면과 사파이어와 SiC 위에서는 핵성장 에너지가 크게 다르므로 그 선택성을 이용해서 freestanding에 가까운 GaN를 seed부분 부터 횡방향으로만 성장시키는 것이 가능하다. 이 기술은 PENDEO 기술 이라 불리고 stress가 줄어들기 때문에 결정축의 기울임도 없고 불순물의 혼입도 작아 고품질의 결정을 얻을 수 있다[38].

## 3. 실 험

### 3.1 GaN 성장

본 연구에서는 수평형 구조로서 multi zone furnace를 사용한 HVPE 장비를 이용하여 AlGaAs (001) 기판 위의 c-GaN를 성장하였다. 연구를 이해하기 위하여 시료는 15개를 준비하였고, 연구의 목적에 따라 크게 네가지로 분류하여 표 3-1에 나타냈다. 실험 과정은 기판 세척, 질화처리, 버퍼성장, 후막 GaN 성장 순서로 진행하였고, 성장시 반응관의 압력은 상압으로 하였다. GaN 성장 전 기판 표면의 유기물을 제거하기 위해 유기 세척을 하였다. 유기 세척은 초음파 분위기에서 메탄올 5분, 아세톤 5분 동안 세척하고 DI water로 cleaning 한 후 N<sub>2</sub>를 이용하여 기판을 건조하였다. 유기 세척이 끝난 후 BOE를 이용하여 AlGaAs 표면 위의 산화막을 제거하였다. 유기 세척한 기판을 석영관에 넣어 가스 혼합구로부터 2.5, 3.5, 4.5, 6 cm 떨어진 위치에 각각 두고 후막 GaN를 성장하였다. 성장 시 가스 혼합구로부터 위치 변화에 따라 성장 요인이 변화함으로써 최적화된 성장 위치를 찾아야 하고 그 가운데 3.5 cm 위치에서 가장 좋은 결과를 얻었다. 실험에서 기판의 위치는 3.5 cm로 고정하고 질화처리의 온도 변화 및 저온 버퍼층과 중간층의 영향, V/III ratio 변화, 후막 GaN 두께에 따른 표면 변화등의 요인을 두고 수행하였다. 저온 버퍼층과 중간층, 후막 GaN 성장 시 소스 영역의 온도는 850 °C로 고정하였고 중



간층 성장 영역의 온도는 다양하게 변화하여 후막 GaN 성장의 최적 조건을 찾아 보았다. 저온 버퍼층 성장부터 후막 GaN 성장까지 온도 상승 과정에서 GaN의 열분해를 막기 위해 NH<sub>3</sub> 가스를 계속 흘려주었고 후막 GaN 성장 후 냉각 과정에서도 열분해를 막기 위해서 NH<sub>3</sub>를 700 °C까지 계속 흘렸다.

## 3.2 분석 방법

질화 처리된 AlGaAs (001)의 구조적 변화를 관찰하기 위해 광학 현미경(Optical Microscope)과 SEM, EDX 분석을 이용하였으며, 위에서 언급한 네가지 변화 요인에 대하여 성장한 후막 GaN는 SEM, XRD, PL, CL등을 이용하여 구조적 특성과 광학적 특성을 살펴보았다.

### 3.2.1 구조적 특성 평가

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 RHEED 등이 사용되고, Columnar, 모자이크상의 결정구조와 표면의 요철 구조(凹凸) 등은 주로 SEM 을 이용해서 평가되고 미세한

표면구조는 AFM-STM 이, 원자레벨의 결정구조평가와 입방정과 육방정의 마이크로 구조의 평가, screw dislocation, edge dislocation, mixed dislocation, 등의 각종 전위에 대해서도 TEM 이 사용되며, c 축의 기울기 회전에 상응하는 기울기, 트위스트 등을 포함하는 결정성의 평가는 XRD 에 의해 평가되고 있다.

### 3.2.2 광학적 특성 평가

#### 3.2.2.1 PL

PL 은 외부 단파장 광원을 원하는 박막의 표면에 조사시킨 후 시편으로부터 나오는 빛을 파장에 따라 분류, 분석하는 방법이다. 즉 시료의 금지대 에너지 보다 높은 에너지를 지닌 광원을 시료에 일정한 각도로 입사 시키면 시료 내에서 이 빛의 흡수에 의해 그 내부에 전자와 정공을 형성시킨다. 형성된 평형 농도 이상의 전자는 여러 재결합 과정을 거치면서 다양한 파장의 빛을 방출한다. 이를 광 검출기를 통해 시료의 결정질, 불순물등의 특성을 분석할 수 있다. 그림 3-1 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 접촉시켰다.

PL 신호는 레이저의 빛이 시료에 쏘여진 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 detector로 그 세기를 측정하였다. PM tube로부터의 신호는 Lock-in Amplifier에서 증폭하였고, Autoscan system에서 디지털 신호로 변경하여 PC에서 분석하였다.

### 3.2.2.2 CL

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

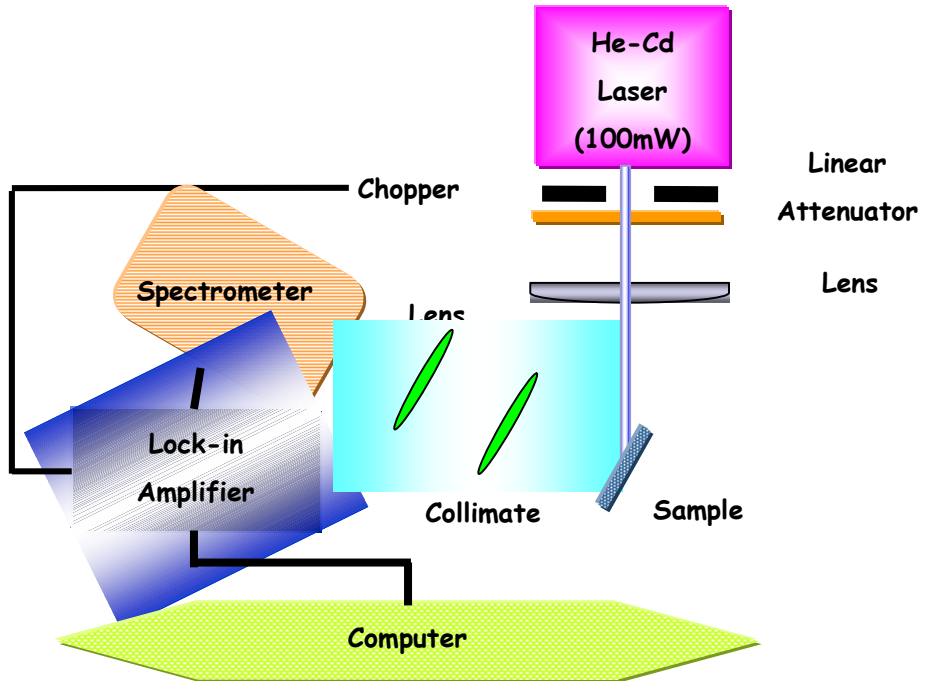


그림 3-1 PL 개략도

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 현상을보인다는 관점에서 또 다른 중요한 정보를 제공하기도 하지만 Scanning 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.

## 4. 결과 및 고찰

### 4.1 cubic GaN 성장에 미치는 영향

#### 4.1.1 AlGaAs 기판의 질화 처리

MOCVD를 이용하여 저온 GaN 완충층을 성장하고 중간 열처리 과정 후 고온에서 후막 GaN를 성장하는 것과 달리 HVPE법을 사용하는 경우에는 MOCVD에 비해 급격한 온도조절이 어려울 뿐만 아니라 GaN의 성장 속도가 빠르기 때문에 얇은 두께를 필요로 하는 완충층을 성장하기가 어렵다. 만약 완충층 없이 기판 위에 GaN를 성장시킬 경우 3차원적인 성장이 일어나 표면이 거칠어 지고 결정 특성이 좋지 않게 되는 문제점이 생긴다.

본 실험에서는 AlGaAs 기판 위에 이차원적인 결정 성장을 통해 c-GaN를 얻기 위하여 성장 전 NH<sub>3</sub> 분위기에서 온도를 변화하여 질화 처리 하였다 [39-41]. 질화 처리는 550 °C, 600 °C, 650 °C, 700 °C에서 20분간 처리 하였고, 온도 안정화가 되기 전에는 N<sub>2</sub> 가스를 계속 흘렸다. 각각의 온도 변화에 대해 안정화까지 걸리는 시간은 25분 ~ 35분 이고 안정화 이후에 NH<sub>3</sub>를 300 cc 흘렸다. 그림 4-1은 온도 변화에 따른 질화 처리 한 시료들의 측면 광학 현미경 사진이다. 그림을 살펴보면 질화 처리에 의해 GaAs(A)와 AlGaAs(B)의 경계가 온도 증가에 따라 구분

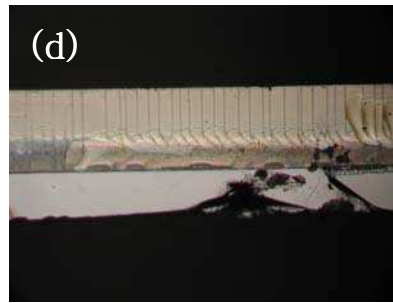
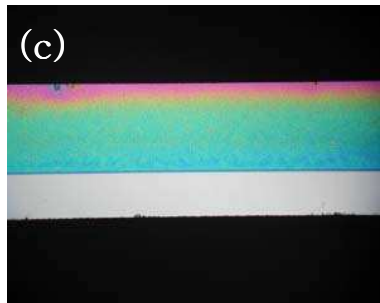
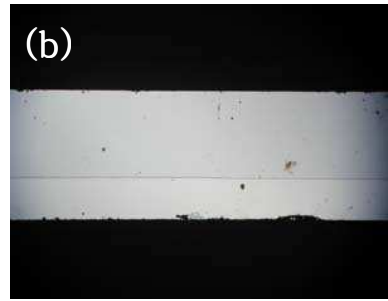


그림 4-1 질화 처리한 AlGaAs 기판의 측면 광학 현미경 형상

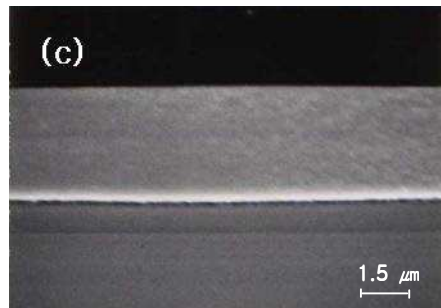
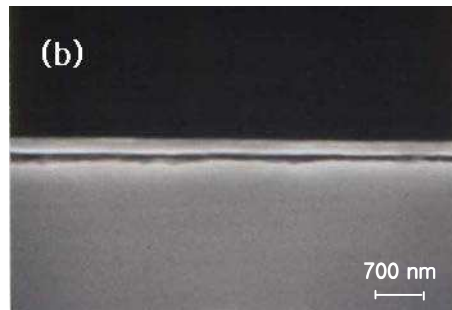
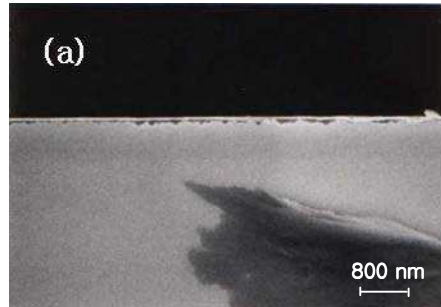


그림 4-2 온도 변화에 의한 Nitrided layer

(a) 600 °C (b) 650 °C (c) 700 °C



	Al (%)	Ga (%)	N (%)	As (%)
ref	13.7	11	-	26.4
550 °C	13.28	15.43	2.18	-
600 °C	15.69	17.59	35.82	1.1
650 °C	18.76	43.52	47.16	2.6
700 °C	20.43	20.43	37.09	1.2

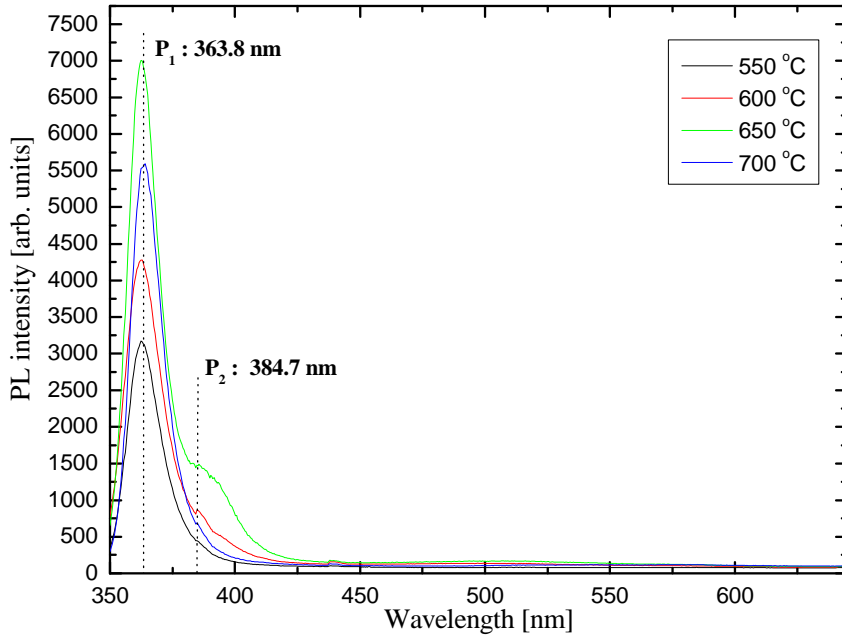
표 4-1 온도 변화에 따른 질화 처리 후 AlGaAs 기판의 표면 성분

되는 것을 확인할 수 있다. 그림 4-1(d)는 750 °C에서 질화 처리한 시료로 표면이나 측면에서 thermal etching과 표면이 벗겨지는 등의 문제가 발생하여 실험에서는 700 °C 이하에서 질화 처리를 수행하였다. 질화 처리에 의한 AlGaAs의 변화에 대해 EDX, SEM을 이용하여 표면 성분과 구조를 분석한 결과 질화 처리 과정에서 AlGaAs에 존재하는 As가 탈착이 되면서 N이 Al 또는 Ga과 반응하여 얇은 Nitrided 막을 형성한 것으로 보이며, 질화 처리 온도 증가에 의해 Nitrided 막의 두께가 (a) 40 nm, (b) 270 nm, (c) 5000 nm로 증가함을 그림 4-2와 표 4-1 통해서 확인하였고, 550°C 에서 질화 처리한 시료의 Nitrided 막은 SEM으로 관찰할 수 없었다. 이 같은 Nitrided 막은 GaN 초기 성장시 핵으로 작용하게 되어, GaN 완충층에 걸리는 응력을 완화시켜 후막 GaN의 품질을 향상시키는 역할을 한다.

후막 GaN 성장은 질화 처리한 4개의 시료를 연속적으로 고온(1050 °C)에서 GaN를 성장하였고 두께는 50 μm이다. 후막 GaN 성장시 성장시간, V/III ratio 등은 고정하였다. 이들 후막 GaN의 광학적 특성을 비교하기 위해 실온(300K)에서 PL을 측정하였다.

그림 4-3을 살펴 보면 550 °C, 600 °C, 700 °C의 시료에서 질화 처리한 시료들은 band-edge 방출(emission) peak의 파장이 363.8 nm (3.4 eV)에서만 나타났다. 이것은 성장된 GaN가 h-GaN 구조를 가지는 것으로 보여진다. 그러나 650 °C에서 질화 처리한 시료는 363 nm에서

강한 peak과 384.7 nm (3.22 eV)에서 약한 peak이 관찰되는데 이는 c-GaN이 성장된 것으로 생각한다[42-45]. 이처럼 두개의 peak이 한 시료에 관찰되는 것은 h-GaN와 c-GaN가 혼합되어(mixing) 성장된 것으로 생각된다. XRD 측정에서 4개의 시료는 모두 h-GaN의 peak만 관찰되었고 c-GaN의 특징적인 peak는 관찰되지 않았다. FWHM은 650 °C에서 질화 처리한 시료가 가장 좋은 결과를 보였다(그림 4-4). 후막 GaN이 성장된 시료 4개는 광학현미경 관찰 결과 표면이 열 및 화학적 etching으로 인한 기판의 손상이 심하였고 대부분 3차원적으로 성장이 되었다. 650 °C에서 질화 처리한 시료는 표면에 부분적으로 c-GaN이 보이지만 h-GaN 성장이 많이 나타나 XRD 측정에서 peak이 관찰되지 않은 것으로 보인다(그림 4-5).



	P1 [nm]	P2 [nm]	P1 FWHM [meV]
550	363.0	—	155
600	362.6	385.4	174
650	362.3	384.7	141
700	363.8	—	134

그림 4-3 질화 처리 온도 변화에 따른 후막 GaN의 PL 결과

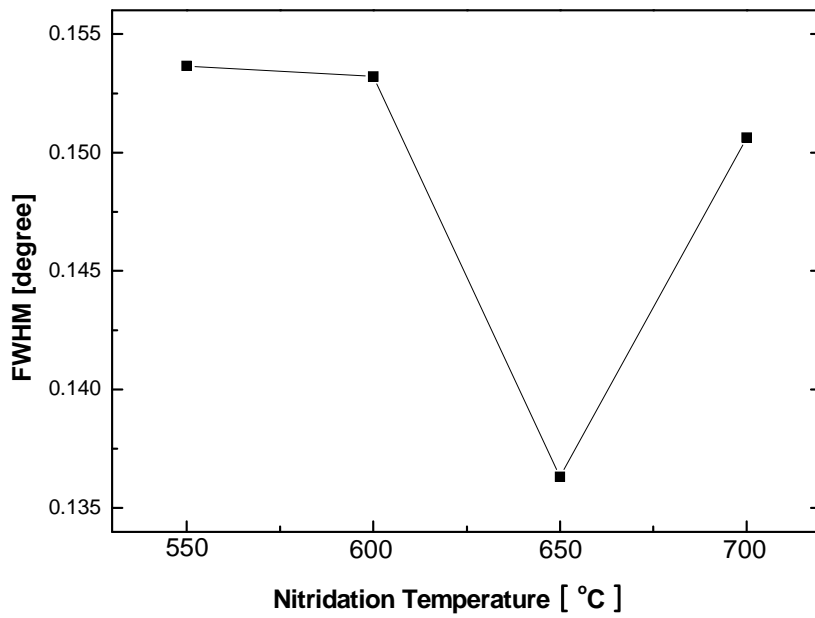


그림 4-4 질화 처리 온도 변화에 의한 후막 GaN의 PL FWHM 결과

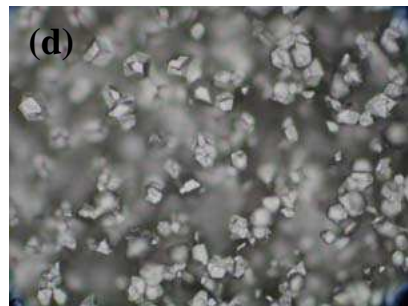
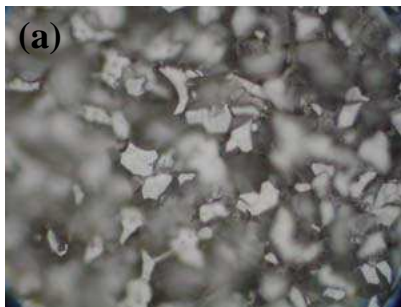


그림 4-5 질화 처리 후 후막 GaN의 표면 광학 현미경 형상  
질화 처리 온도:(a)550 °C (b)600 °C (c)650 °C (d)700 °C

#### 4.1.2 버퍼층과 중간층 성장

버퍼층의 성장은 후막 GaN 성장에서 중요한 공정이라 할 수 있다. 앞에서 설명하였듯이 후막 GaN 성장시 버퍼층을 사용할 경우 기판과 GaN 사이의 낮은 계면에너지로 인해 핵 생성이 증가하여 수직성장과 측면 성장을 촉진하여 막 위의 미소결정들이 서로 병합하여 표면이 2차원 구조로 성장하게 된다. 흔히 버퍼층 성장은 MOCVD나 MBE를 이용하고 이러한 기판을 HVPE에 의한 후막 GaN 성장 공정이 주된 연구방법으로 이용되었다. 하지만 이런 경우 버퍼층 성장을 위한 별도의 장비가 필요하며 버퍼층이 성장되었다 하더라도 기판을 다시 HVPE로 이동해야 하는 번거로움이 생긴다. 따라서 HVPE를 이용하여 버퍼층과 후막 GaN 성장을 연속적으로 성장하는 연구가 이루어졌으나 빠른 성장 속도로 인해 버퍼층 성장시 3차원적인 구조로 성장이 되어 표면이 평탄하지 않아 양질의 후막 GaN 성장에 어려움이 있다.

HVPE를 이용한 질화 처리법에 의해 기판 표면에 2차원 구조의 얇은 Nitrided 막을 형성하였으나 후막 GaN 성장에서 기판의 손상이 나타나는 문제와 c-GaN의 핵 밀도 증가를 동시에 해결하기 위해 버퍼층과 중간층을 이용하는 연구를 수행하였다. 먼저 질화 처리 온도는 앞선 실험에서와 동일한 온도에서 진행하였고 그 위의 버퍼층과 중간층의 최적화 조건을 찾기 위하여 온도와 두께를 변화하여 후막 GaN를 성장하였다. 본 실험에

서 후막 GaN 성장시 c-GaN의 성장은 버퍼층과 중간층의 온도 및 두께의 영향이 크다는 것을 알았고 동시에 고온에서 기판의 손상을 줄이는 최적화된 조건을 찾았다[45-48]. 버퍼층은 560 °C에서 40 nm의 두께로 성장하였고, 중간층은 750 °C와 950 °C에서 750 nm와 1  $\mu\text{m}$  두께로 성장하였다. 버퍼층 성장은 고온에서 발생하는 기판의 손상을 억제하는 Nitrided막 외의 추가적인 기판 보호 역할과 2차원 구조 성장을 촉진하기 위함이고, 중간층은 h-GaN 조성을 억제하고 이미 성장된 2차원 구조에 c-GaN의 핵형성을 증가하기 위하여 성장하였다. 고온(1050 °C)에서 성장한 후막 GaN 성장은 앞선 실험과 동일한 조건으로 성장하였고 두께는 50  $\mu\text{m}$ 로 동일하다. 후막 GaN의 특성은 XRD, SEM, CL을 이용하여 확인하였다.

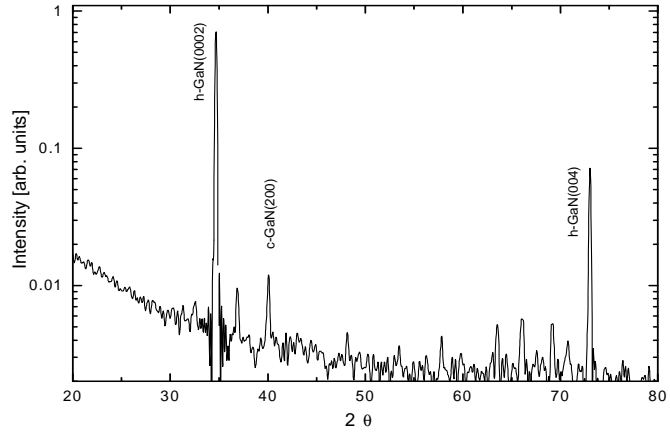
그림 4-6은 후막 GaN의 XRD를 측정한 것이다. 이번 실험에서는 4개 시료에서 c-GaN (002)에 기인하는  $2\theta = 40^\circ$  peak이 관찰되어 c-GaN이 성장되었음을 확인 할 수 있었고, 650 °C에서 질화 처리한 시료가 다른 시료에 비해 c-GaN 조성비가 높다는 것을 확인하였다. 아마도 650 °C에서 질화 처리한 Nitrided 막이 c-GaN 성장을 원활하게 해준 것으로 보인다. 이러한 결과는 V/III ratio 변화와 후막 GaN 성장 두께 변화에 대한 실험에서도 동일한 결과를 확인하였다.

그림 4-7(a)는 기판 edge 영역의 표면에 나타난 h-GaN와 c-GaN의 경계 부분에 대한 SEM 형상이고, 4-7(b)와 (c)는 365 nm와 385

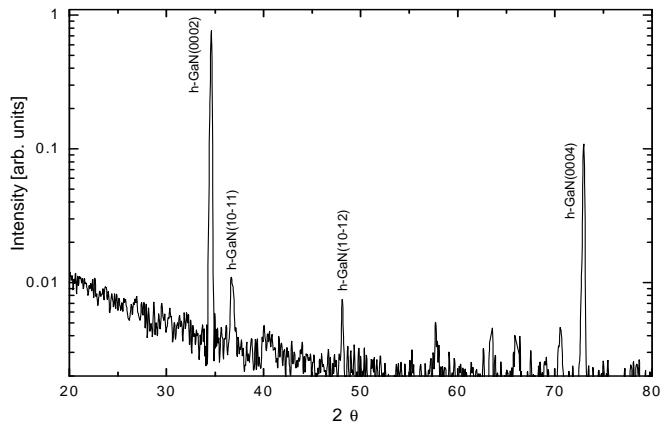


nm 파장 영역에서 측정한 CL 형상이다. 4-7(a)에서 h-GaN 영역을 살펴 보면 대부분 3차원 기둥으로 성장되었고 방향성도 고르지 못한 반면 c-GaN 영역의 경우 2차원으로 성장된 부분과 3차원으로 성장된 부분이 혼합되어 있고 방향성을 가지는 것으로 보인다. 또한 h-GaN와 c-GaN 성장 영역의 높이가 차이가 나는 것을 볼 수 있는데 이것은 Nitrided막 위에 c-GaN이 먼저 성장 되고 이후 두께 증가에 의해 h-GaN으로 천이(transition)된 것이다[49]. 준안정적인 상태의 c-GaN이 성장 시간이 길어지면서 열 에너지의 영향 또는 c-GaN에서 발생한 결함 부분에서 안정된 상태의 h-GaN이 성장된 것으로 판단한다. 이 같은 성장 변화에 대해서 그림 4-8(c)에 성장 모식도를 설명하였다. 4-7(b)와 (c)를 살펴 보면 c-GaN 영역에도 h-GaN가 성장되어 서로 혼합되어 있음을 살펴볼 수 있다.

그림 4-8은 기판 중심 부분의 SEM과 CL 형상이다. 표면은 고르지 못하지만 성장된 c-GaN의 지질적인 모양에 따라 긴 패턴 모양의 방향성을 나타내고 있음을 알 수 있고 385 nm 파장의 CL측정에서도 동일한 방향성을 볼 수 있다. 이 같은 방향성은 성장 조건에 따라서 방향이 다양하게 변하는 것을 확인하였다.

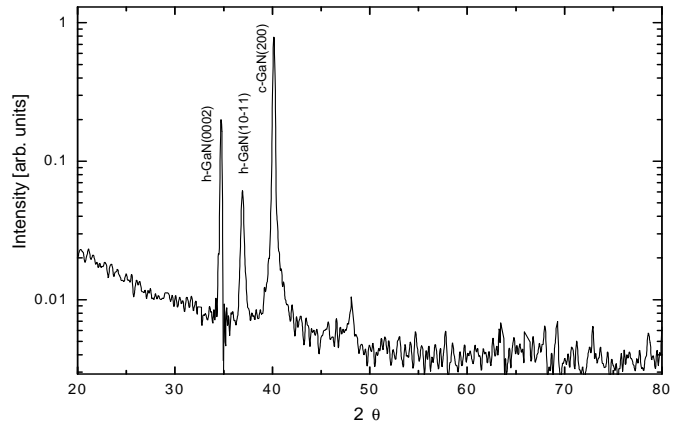


(a)

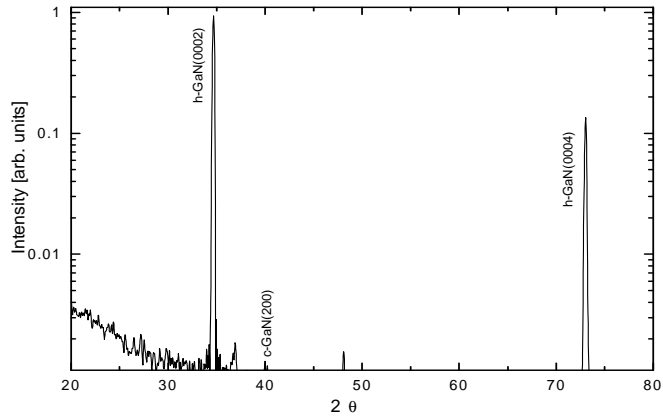


(b)

그림 4-6 질화 처리 온도 변화에 의한 버퍼층과 중간층 위의 후막 GaN의 XRD 결과 (a) 550 °C (b) 600 °C



(c)



(d)

그림 4-6 질화 처리 온도 변화에 의한 버퍼층과 중간층 위의 후막 GaN의 XRD 결과 (a) 650 °C (b) 700 °C

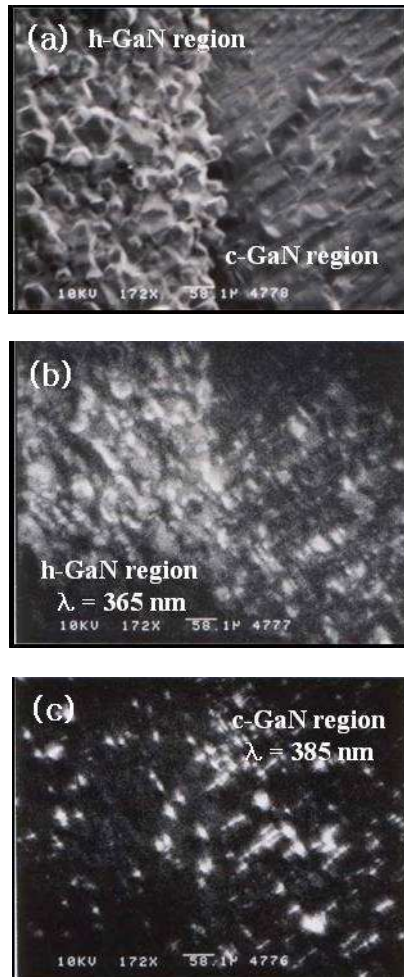
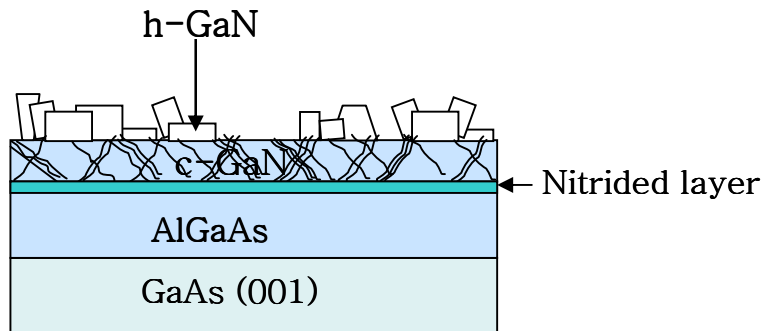
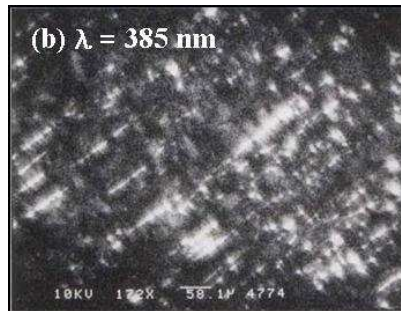
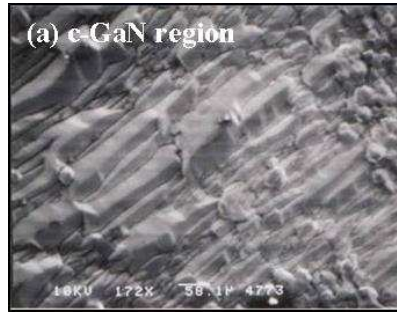


그림 4-7 c-GaN영역과 h-GaN영역의 SEM 형상과 파장 변화에 의한 CL 형상 (a) 기판의 edge 영역의 SEM 형상 (b)  $\lambda = 365 \text{ nm}$  (c)  $\lambda = 385 \text{ nm}$



(c)

그림 4-8 c-GaN 영역의 SEM 형상과 CL 형상 (a) 기판의 중심 부분의 SEM 형상 (b)  $\lambda = 385 \text{ nm}$ 의 CL 형상

### 4.1.3 후막 GaN 성장의 V/III ratio 변화

후막 GaN 성장에서 Ga과 N의 비는 GaN의 광학적 특성, 표면 특성 및 불순물의 농도에도 영향을 미치는 것으로 보도된다. 본 실험에서는 후막 GaN 성장의 V/III ratio를 변화한 실험도 수행하였다. c-GaN를 성장하기 위하여 기판의 초기 성장 단계를 앞선 실험에서 가장 좋은 결과를 보였던 650 °C 질화 처리 조건과 버퍼층 및 중간층 성장 조건을 적용하였고, 후막 GaN 성장에서 V/III ratio를 50, 25, 17까지 변화하여 XRD 특성을 관찰한 결과 25일 때 c-GaN의 성장을 확인 할 수 있었다(그림 4-9).

이 같은 결과로 볼 때 V/III ratio가 25보다 높거나 낮을 경우 준안정적인 상태의 c-GaN이 그 상태를 유지하지 못하고 안정적인 상태인 h-GaN으로 쉽게 천이 된 것으로 보인다. 이에 대해서는 보충적인 실험을 통하여 많은 시료를 확보하여 다양한 측정으로 분석 되어야 할 것이다.

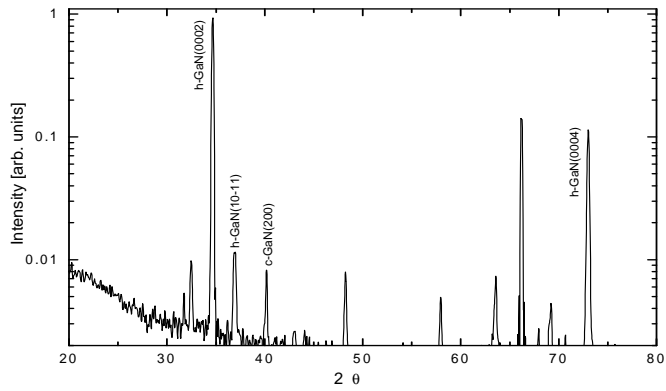
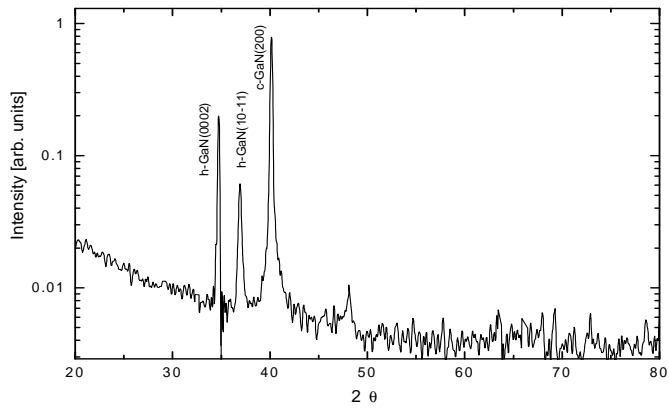
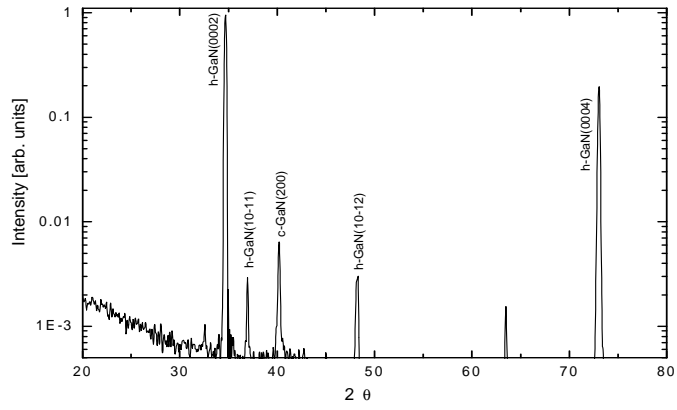


그림 4-9 V/III ratio 변화에 의한 후막 GaN의 XRD 결과

V/III ratio (a) 50 (b) 25 (c) 17

#### 4.1.4 후막 GaN 두께 변화

AlGaAs 기판 위의 후막 GaN 성장에서 cubic 구조와 hexagonal 구조가 혼합되어 성장되는 결과를 앞의 실험에서 확인하였다. c-GaN의 성장은 성장률이나 다른 변수의 요인이 영향을 주는 것이 아니라 후막 공정에서 중간층 위에 c-GaN이 성장된 후 다시 h-GaN으로 천이 되는 것으로 판단한다. 즉 c-GaN가 h-GaN 성장을 위한 버퍼층 역할을 한 것으로 보인다. 따라서 후막 GaN의 두께를 조절함으로써 순수한 c-GaN만을 얻기 위한 실험을 수행하였다. 4.1.3의 실험에서 c-GaN가 성장률의 영향이 큰 것으로 보고 성장률을 최대한 낮춰 실험하였고, 후막 GaN 성장 전 기판의 초기 성장 단계는 4.1.3과 동일하다. 성장된 후막 GaN는 SEM, XRD, PL을 이용하여 특성을 분석하였다.

그림 4-10은 후막 GaN의 SEM 형상이고 배율은 8000배이다. 성장 시간은 20분, 30분, 60분으로 하고 성장된 각각의 후막 GaN 두께는 3.3  $\mu\text{m}$ , 6  $\mu\text{m}$ , 13  $\mu\text{m}$ 이다. 4-10(a)의 삽입한 사진은 16000배에서 측정된 표면 형상으로 c-GaN가 긴 사각형 모양으로 그물처럼 엮어져 방향성 있게 성장되는 것을 확인할 수 있다. 그림 4-10(b)와 (c)를 살펴 보면 h-GaN의 크기와 조성비가 증가한 것을 알 수 있고 c-GaN 경계(boundary)가 넓어진 것을 확인할 수 있다.

그림 4-11은 XRD를 측정한 패턴이다. SEM에서 살펴본 결과와 동일



하듯이 성장 시간이 증가할수록 h-GaN (0002) peak과 (10-11) peak intensity가 증가하여 성장시간에 비례하는 것을 확인할 수 있다.

성장한 후막 GaN의 광학적 특성을 살펴보기 위해 실온(300K)에서 PL을 측정하였다. 그림 4-12를 보면 3가지 시료에서 공통적으로 두개의 특정한 peak을 관찰되는데 각각의 파장은 365 nm (3.4 eV), 390 nm (3.2 eV)이다. 앞에서 설명하였듯이 h-GaN와 c-GaN의 peak이며 PL 측정 결과 역시 앞의 XRD, SEM 결과와 동일한 경향을 나타낸다. 측정된 h-GaN와 c-GaN의 PL intensity를 비교하여 intensity ratio를 그림 4-13에 나타내었다.

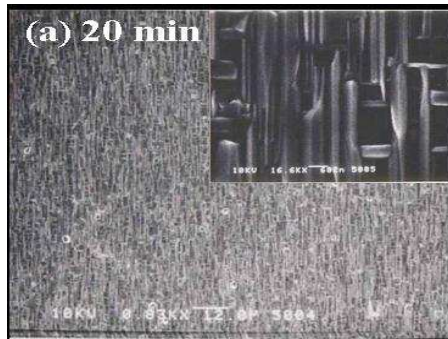


그림 4-10 후막 두께 변화에 의한 GaN 표면 SEM 형상

(a)  $3.3 \mu\text{m}$  (b)  $6 \mu\text{m}$  (c)  $13 \mu\text{m}$

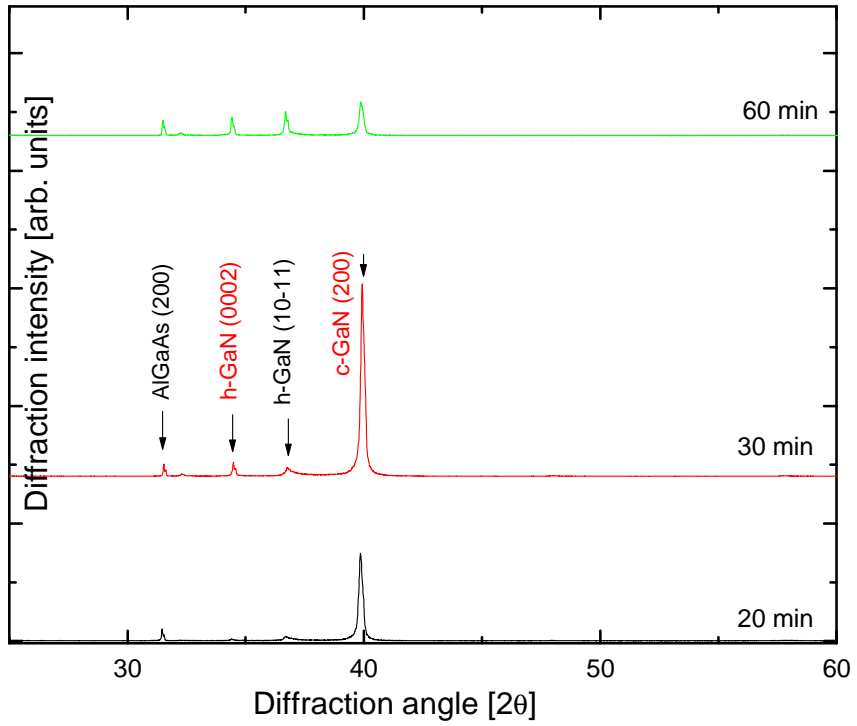
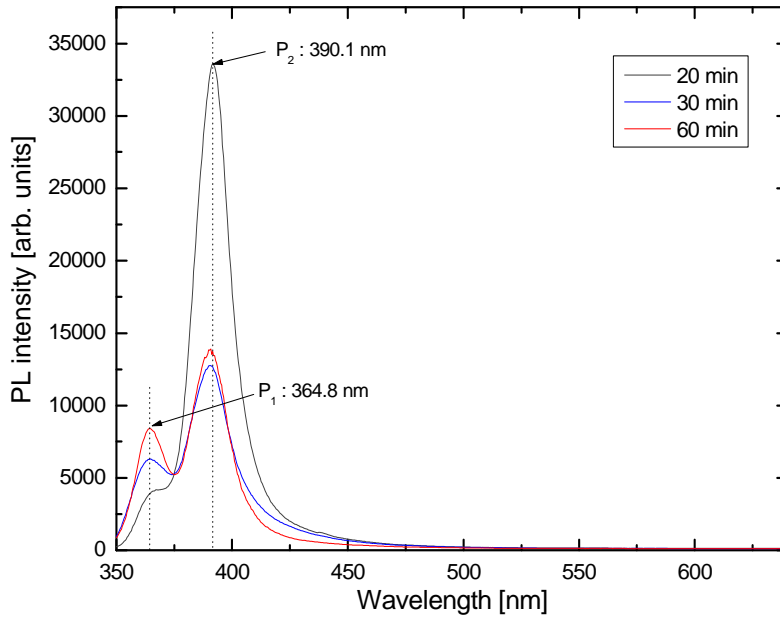


그림 4-11 후막 GaN 두께 변화에 의한 XRD 측정 결과



	P1	P2	Peak Energy [eV]	FWHM [nm]
20 min	364.4	390.4	3.40	17.4
30 min	364.7	389.9	3.22	19.7
60 min	365.8	389.8	3.22	15.8

그림 4-12 후막 GaN 두께 변화에 의한 PL 측정 결과

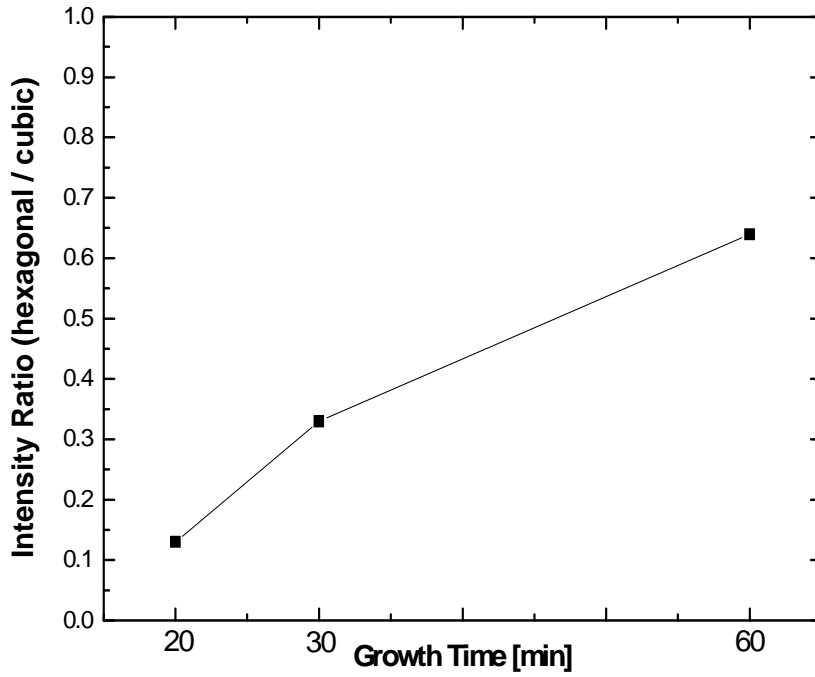


그림 4-13 h-GaN과 c-GaN의 PL intensity ratio 비교

## 5. 결 론

본 연구에서는 HVPE법으로 AlGaAs 기판 위에 c-GaN를 성장시키는 것을 목적으로 하였다. AlGaAs 기판과 GaN의 격자상수 불일치 및 열팽창 계수의 차이를 극복하기 위해 AlGaAs 기판을 질화 처리하였다. 또한 c-GaN을 성장하기 위해 질화 처리한 기판 위에 버퍼층과 중간층을 성장하여 기판의 열적, 화학적 손상으로부터 보호하고 c-GaN의 핵형성 밀도를 높여 고온에서 c-GaN를 성장 할 수 있었다.

(1) 후막 GaN를 성장하기 전 초기 성장 단계로 AlGaAs를 550 °C, 600 °C, 650 °C, 700 °C에서 20분간 질화 처리하였다. EDX, SEM 측정 결과로부터 AlGaAs의 표면에서 As가 탈착되고 Nitrided 막이 형성된 것을 확인하였다. 이 막을 기판의 버퍼 역할로 이용하여 후막 GaN을 성장하였으나 Nitrided 막은 고온과 화학적 반응에 의해 etching이 되는 현상이 나타났고 성장된 GaN도 3차원 구조로 방향성이 일정하지 않은 다결정(poly)구조로 성장 되었다. 하지만 650 °C에서 질화 처리한 시료는 표

면에 부분적으로 c-GaN이 성장된 것을 관찰 할 수 있었다.

(2) 앞선 실험에서 기판을 열과 화학적 반응으로부터 보호하기 위해 동일한 온도 변화에서 질화 처리된 기판 위에 버퍼층과 중간층을 성장하고, 연속적으로 후막 GaN을 성장하였다. XRD 측정 결과 c-GaN peak이 모든 시료에서 관찰되었고 특히 650 °C에서 질화 처리한 시료의 경우 c-GaN의 성장이 가장 양호한 것을 알 수 있었다. 이 시료를 SEM, CL 측정을 통하여 기판의 중심과 edge 부분을 관찰하였는데 385 nm의 파장에서 c-GaN 성장을 확인하였고 365 nm 파장에서 h-GaN의 성장을 확인하였다. 기판의 중심 영역에서는 대부분 c-GaN이 성장되었지만 edge 영역의 경우 c-GaN과 h-GaN 혼합되어 성장되었다. 이것은 c-GaN가 준안정적인 상태에서 고온에서의 열에너지 또는 c-GaN의 표면에 생긴 결함 부분에 의해 안정적인 상태로 변화하여 h-GaN이 성장된 것으로 판단하다.

(3) 후막 GaN 특성에 V/III ratio의 영향을 알아보기 위해 최적화된 질화 처리 조건과 버퍼층, 중간층 성장 조건에서 V/III ratio를 50, 25, 17로 변화하여 성장하였다. V/III ratio가 25일 때 c-GaN을 얻을 수 있었고 XRD 측정을 통하여 이를 확인하였다.

(4) 순수한 c-GaN를 얻기 위해서 후막 GaN의 성장시간을 변화하여 두께를 조절하였다. 앞의 실험에서 확인한바 c-GaN에서 h-GaN으로 천이 되는 것으로 판단하고 이와 같은 천이가 일어나기 전까지 성장하기 위해 성장률을 낮춰서 실험하였다. 성장 시간은 20분, 30분, 60분으로 하고 V/III ratio는 500으로 하였다. SEM 측정 결과 사각형 모양의 c-GaN이 방향성을 가지고 성장이 된 것을 확인하였고, 성장시간 증가와 동시에 h-GaN의 조성비도 증가함을 볼 수 있었다. XRD와 PL 측정에서도 SEM에서 확인한 결과와 동일한 결과를 확인하였다.



## 참 고 문 헌

1. S. Nakamura, T. Mukai and M. Senoh, *Jpn, J. Appl. Phys.*, **30**, 1998 (1991)
2. H. Amano, N. Sawaki, I. Akasaki and Y. Toyoda, *Appl. Phys. Lett.*, **48**, 353 (1986)
3. H. Morkoc, S. Strite, G. B. Gao, M. E. Lin, B. Sverdlov and M. Burns, *J. Appl. Phys.* **76**, 1363 (1994)
4. B. Goldenberg, J. D. Zook and R. J. Ulmer, *Appl. Phys. Lett.* **62**, 381 (1993)
5. R. J. Molnar, R. Singh and T. D. Moustakas, *Appl. Phys. Lett.*, **66** 286 (1995)
6. M. A. Khan, J. N. Kuznia, D. T. Olson, W. J. Schaff, J. E. Burns and M. S. Shur, *Appl. Phys. Lett.* **65**, 1121 (1994)
7. K. Uchida, A. Watanabe, F. Yano, M. Kouguchi, T. Tanaka, and S. Minagawa, *J. Appl. Phys.* **79**(7), 3487 (1996).
8. W.C. Johnson, J.B. Parsons and M.C. Crew, *J. Phys. Chem.* **36**, 2561 (1932)
9. H. P. Maruska and J.J. Tietjin, *Appl. Phys. Lett.* **15**, 327 (1969)
10. S. Nakamura, *Jpn. J. Appl. Phys.* **30**, L1705 (1991)
11. Kaufmann U, Kunzer M, Maier M, Obloh H, Ramakrishnan A, *Appl.*

- Phys. Lett.* **72**, 1326 (1998)
12. Amano H, Kito M, Hiramatsu K and Akasaki I, *Jpn. J. Appl. Phys.* **28**, L2112 (1989)
  13. Nakamura S, Iwata N, Seno M and Mukai T, *Jpn. J. Appl. Phys.* **31**, 1258 (1992)
  14. T. Detchprohm, K. hiramatsu, K. Itoh and I. Akasaki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **31**, L1454 (1992)
  15. S. Nakamura, *Jpn. J. Appl. Phys.* **30**, 10A (1991)
  16. T. Paskova, V. Darakchieva, P.P. Paskov, J. Birch, E. Valcheva, P.O.A. Persson, B. Arnaudov, S. Tungasmitta and B. Monemar, *J. Crystal. Growth.* **281**, 55 (2005)
  17. Yuan Lu, Xianglin Liu, Xiaohui Wang, Da-Cheng Lu, Dabing Li, Xiuxun Han, Guangwei Cong and Zhanguo Wang, *J. Crystal. Growth.* **263**, 4 (2004)
  18. Srinivasan Raghavan and Joan M. Redwing, *J. Crystal. Growth.* **261**, 294 (2004)
  19. N.H. Zhang, X.L. Wang, Y.P. Zeng, H.L. Xiao, J.X. Wang, H.X. Liu and J.M. Li, *J. Crystal. Growth.* **280**, 346 (2005)
  20. T. Kikuchi, K. Miyauchi, M. Wada and T. Ohachi, *J. Crystal. Growth.* **275**, e1215 (2005)

21. Y. Morimoto, K. Uchiho and S. Ushino, *J. Electrochem. Soc.* **120**, 1783 (1973)
22. S. Strite, J. Ruan, Z. Li, N. Manning, A. Salvador, H. Chen, David J. Smith, W. J. Choyke and H. Morkoc, *J. Vac. Sci. Technol.* **B 9**, 1924 (1991)
23. S. Strite and H. Morkoc, *J. Vac. Sci. Technol.* **B 10**, 1237 (1992)
24. P. J. Born and D. S. Robertson, *J. Mater. Sci.* **15**, 3003 (1980)
25. Z. Sitar, M. J. Paisley, B. Yarn, J. Ruan, W. J. Choyke and R.F. Davis, *J. Vac. Sci. Technol.* **B 8**, 316 (1990)
26. C. Yeh, Z. Lu, S. Froyen and A. Zunger, *Phys. Rev.* **B 46**, 10086 (1992).
27. P. Lawaetz, *Phys. Rev.* **B 5**, 4039 (1972).
28. E. Lakshmi, B. Mathur, A. B. Bhattacharya and V. P. Bhargava, *Thin Solid Films* **74**, 77 (1980)
29. K. Kubota, Y. Kobayashi and K. Fujimoto, *J. Appl. Phys.* **66**, 2984 (1989)
30. O. H. Nam, M. D. Bremser, T.S. Zheleva and R. F. Davis, *Appl. Phys. Lett* **71**. 2638 (1997)
31. J. Sormunen, J. Toivonen, M. Sopanen, H. Lipsanen, *Appl. Surf.*

- Sci.* **222** 286 (2004)
32. J. I. Pankove, S. Bloom, and G. Harbeke, *RCA Rev.* **36**, 163 (1975)
  33. S. P. Denbaars, S. Keller, *Semiconductors and Semimetals*. Vol. **50**, Gallium Nitride (1998)
  34. S. Nakamura, T. Mukai, and M. Senoh, *Appl. Phys. Lett.*, **64**, L8 (1994)
  35. T. Lei, M. Fanciulli, R. J. Molnar, T. D. Moustakas, R. J. Graham, and J. D. Scanlon, *Appl. Phys. Lett.*, **94** (1991)
  36. D. Kapolnck, S. Keller, R. Ventury, R. Underwood, P. Kozodoy and S. Denbaars, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 1204 (1997)
  37. H. Sakai, H. Hunakawa. And A. Usui, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 2259 (1977)
  38. A. M. Roskowski, E. A. Preble, S. Einfeldt, P. M. Mitraglia and R. F. Davis, *IEEE J. Quantum electronics*, **38**, 8
  39. S. Keller, B. P. Keller, Y. F. Wu, B. Heying, D. Kapolnek, J. S. Speck and U. K. Mishra, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 1525 (1996)
  40. N. Grandjean, J. Massies and M. Leroux, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 2071 (1996)
  41. O. Zsebok, J. V. Thordson, J. R. Gunnarsson, Q. X. Zhao, L. Ilver and T. G. Andersson, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 3662 (2001)

42. A. Nakadaira, H. Tanaka, *J. Electronic Materials.* **26** 320 (1997)
42. R. Kimura, Y. Gotoh, T. Nagai, Y. Uchida, T. Matsuzawa, K. Takahashi and C. G. Schulz, *J. Crystal. Growth.* **189** 406 (1998)
43. R. Kimura and K. Takahashi, *J. Crystal. Growth.* **227** 395 (2001)
44. O. Brandt, H. Yang, B. Jenichen, Y. Suzuki, L. Daweritz, K. H. Ploog, *Phys. Rev. B* **52** R2253 (1995)
45. M. Ogawa, M. Funato, T. Ishido, Shizuo. Fujita and Shigeo. Fujita, *Jpn. J. Appl. Phys.* **39** L69 (2000)
46. Y. Cordier, F. Semond, M. Hugues, F. Natali, P. Lorenzini, H. Haas and S. Chenot, *J. Crystal. Growth.* **278** 393 (2005)
47. J. Wu, H. Yaguchi, H. Nagasawa, Y. Yamaguchi, K. Onabe, Y. Shiraki, R. Ito, *Jpn. J. Appl. Phys.* **36** 4241 (1997)
48. H. Tsuchiya, T. Okahisa, F. Hasegawa, H. Okumura and S. Yoshida, *Jpn. J. Appl. Phys.* **33** 1747 (1994)
49. R. Katayama and K. Onabe, *J. Crystal. Growth,* **278**, 431 (2005)