GaOOH로부터 GaN 분말의 합성에 미치는 B₂O₃의 첨가효과

송창호* · 신동휘 · 변창섭 · 김선태†

한밭대학교 신소재공학과 및 정보전자부품소재연구소, *(주)마이다스시스템

Effect of B₂O₃ Additives on GaN Powder Synthesis from GaOOH

Changho Song*, Dongwhae Shin, Changsob Byun and Seontai Kim†

Department of Materials Engineering, Research center for
Infotronic Materials and Devices Hanbat National University

*Midas System Ltd. Co.

(2012년 10월 25일 접수 : 2012년 12월 20일 최종수정 : 2012년 12월 21일 채택)

Abstract In this study, GaN powders were synthesized from gallium oxide-hydroxide (GaOOH) through an ammonification process in an NH₃ flow with the variation of B₂O₃ additives within a temperature range of 300-1050 °C. The additive effect of B₂O₃ on the hexagonal phase GaN powder synthesis route was examined by X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and Fourier transformation infrared transmission (FTIR) spectroscopy. With increasing the mol% of B₂O₃ additive in the GaOOH precursor powder, the transition temperature and the activation energy for GaN powder formation increased while the GaN synthesis limit-time (t_c) shortened. The XPS results showed that Boron compounds of B₂O₃ and BN coexisted in the synthesized GaN powders. From the FTIR spectra, we were able to confirm that the GaN powder consisted of an amorphous or cubic phase B₂O₃ due to bond formation between B and O and the amorphous phase BN due to B-N bonds. The GaN powder synthesized from GaOOH and B₂O₃ mixed powder by an ammonification route through β-Ga₂O₃ intermediate state. During the ammonification process, boron compounds of B₂O₃ and BN coated β-Ga₂O₃ and GaN particles limited further nitridation processes.

Key words GaN, powder, B₂O₃, XRD, XPS, FTIR.

1. 서 론

최근 질화물반도체인 GaN와 Ga 산화물인 β-Ga₂O₃ 및 Ga-O-N 산화물이 광전소자 제작을 위한 원재료로 널리 채택되고 있다.¹⁻⁵⁾ 상온에서 에너지 갭이 3.4 eV인 GaN는 직접천이형 반도체로서 AlN, InN 등과 함께 화합물을 형성시켜 에너지 밴드갭을 1.9 eV부터 6.2 eV까지 조절할 수 있으므로 가시영역부터 자외영역까지의 넓은 파장영역에서 동작하는 발광다이오드를 제작하고 있다.¹⁾ 단결정 β-Ga₂O₃는 GaN를 에피택시 성장시키기 위한 기판으로 사용되어졌다.²⁾ GaOOH 또는 β-Ga₂O₃ 분말을 NH₃ 가스 분위기에서 열처리하면 GaN 미세분말이 합성된다. 이와 같은 GaN 미세분말은 승화법에 의한 벌크 GaN 결

정성장용 출발물질로 사용되었으며, MOVPE(Metal-Organic Vapor Phase Epitaxy)법으로 GaN를 성장시키는데 있어 나노결정 분말을 가압 성형하여 기판으로 사용하였다.^{3,4)} 또한 GaN와 Ga₂O₃의 혼합분말에 희토류 원소를 첨가시켜 가시광 영역의 형광체를 제조하였다.⁵⁾

한편, 전자부품 제조에 사용되는 Bi₂O₃계, B₂O₃계, P₂O₅계 및 ZnO계 유리프리트(glass frit)는 용점을 낮추는 물질로 잘 알려져 있다.⁶⁾ 이중 B₂O₃는 용점이 450 °C로 낮고 비점이 2300 °C로 매우 높으며, 1500 °C에서의 증기압이 10⁻⁵ Torr 정도로 비휘발성이고, 특히 투명하고 비중이 1.8 g/cm³로 낮아 용융상태에서 III-V족 화합물 용융체와 잘 격리되기 때문에 GaAs, InP 등의 화합물반도체 단결정을 Czochralski법으로 성장하는데 있어 봉지

†Corresponding author

E-Mail : stkim@hanbat.ac.kr (S. Kim, Hanbat Nat'l Univ.)

© Materials Research Society of Korea, All rights reserved.

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

재료 사용되는 물질이다.⁷⁾ 이와 같은 B₂O₃를 NH₃ 분위기에서 열처리에 의해 GaN 분말을 합성하는데 있어 출발물질인 Ga 산화물에 첨가하면, 용점을 낮출 수 있을 것으로 기대된다. 현재까지 Ga의 산화물로부터 GaN 분말의 합성에 관한 반응역학에 대해서는 자세히 보고되었다.⁸⁾ 그러나 B₂O₃를 첨가하여 GaN 분말을 합성한 연구는 그다지 많이 이루어지지 않았다. 단지, LEC(Liquid Encapsulanat Czochralski)법으로 GaAs 결정을 성장시키는 데 있어 봉지재로 사용되는 B₂O₃와 Ga₂O₃ 사이의 반응을 이해하기 위한 열역학적 연구가 상세히 보고되었다.^{9,10)} 최근 Bae 등¹¹⁾은 Ga/Ga₂O₃/B₂O₃ 혼합물로부터 1200 °C에서 GaN 나노분말을 합성하고, B₂O₃의 높은 증기압이 Ga₂O₃와 NH₃ 사이의 반응을 촉진시켜 나노구조를 형성하게 된다고 하였지만, B₂O₃의 역할에 대해서는 상세하게 보고되지 않았다.

따라서 본 연구에서는 처음으로 GaOOH에 첨가제로 B₂O₃ 분말을 선택하여 일정량을 첨가한 혼합분말을 제조한 후 NH₃ 가스 분위기에서 열처리 온도와 열처리 시간을 변화시켜 GaN 미세분말을 합성하였다. 합성된 GaN 분말의 구조적인 특성을 X선 회절(X-ray Diffraction; XRD), X선 광전자분광분석(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) 및 푸리에적외선분광분석(Fourier Transform Infrared Spectroscopy; FTIR) 등으로 분석하여 GaN 분말의 합성에 있어 첨가제로 선택한 B₂O₃의 영향을 조사하였다.

2. 실험 방법

GaN 분말을 합성시키기 위한 출발물질은 실험실에서 직접 합성한 GaOOH 분말에 일정량의 B₂O₃(Aldrich, 99.99 %) 분말을 혼합하여 제조하였다. B₂O₃ 분말의 혼합비율은 10 mol%부터 70 mol%까지 변화시켰다. 각각의 분말을 칭량하여 유발에서 이소프로필알콜을 용제로 사용하여 혼합·분쇄 후 비이커에 담아 오븐에서 건조시켰다. 이와 같이 준비된 혼합분말 0.3 g을 석영용기에 담아 석영반응관이 장착된 수평 3단 전기로의 온도가 균일한 영역에 위치시켰다. 상온부터 초고순도 N₂ 가스(99.999 %)를 유량조절계(Mass Flow Controller; MFC)를 통해 1000 sccm으로 주입하면서 전기로의 온도를 10 °C/min으로 설정온도까지 승온시켰다. 전기로의 온도가 반응온도에 도달되면 초고순도 NH₃ 가스(99.9999 %)를 MFC를 통해 300 sccm으로 주입하였다. 반응시간은 0.5~9 시간의 범위에서 변화시켰고, 반응온도는 300~900 °C의 범위에서 변화시켰다. 반응시간이 경과된 후 전기로의 전원을 차단하고 전기로의 온도가 300 °C에 도달할 때까지 NH₃ 가스를 주입하였다. 300 °C보다 낮은 온도에서 NH₃ 가스를 차단하고 N₂ 가스를 주입하면서 상온까지 자연 냉각

시켰다. 반응이 완료된 시료를 채취하여 유리병에 담아 진공상태에서 보관하였다.

주사전자현미경(Scanning Electron Microscopy, SEM; COXEM, CX-100S)으로 시료의 형상을 관찰하였다. 결정구조를 확인하기 위해 Cu target를 사용하는 XRD(Rigaku, D/MAX 2500U) 장치를 사용하였다. Cu-Kα₁(λ = 1.5405 Å)의 단색광을 얻기 위하여 graphite 분광기를 설치하였으며, X-선 관의 가속전압과 전류는 각각 40 kV와 100 mA로 일정하게 하였고, 분당 4°씩 0.02°의 step으로 10~80°의 범위에서 측정하였다. 합성된 분말의 성분을 파악하기 위해 XPS(ULVAC, PHI 5000) 장치를 이용하여 분석하였다. 단색광 장치를 거치지 않은 Al-Kα(1486.6 eV) 선의 크기를 100 μm로 설정하여 시료에 조사하였다. X-선의 가속전압은 15 kV로 하였으며, 시료의 표면을 스퍼터링 에칭하지 않은 상태에서 측정하였다. 반원구형 분석기를 이용하여 0~1400 eV 범위에서의 전체 스펙트럼(survey scan)과 특징의 원소를 중심으로 한 좁은 범위에서의 스펙트럼(narrow scan)을 측정하여 구성 원소를 파악하였다. narrow scan의 경우 통과 에너지를 58.7 eV로 하였고, 0.1 eV의 에너지 분해능 조건에서 질소(N1s), 산소(O1s), 갈륨(Ga2p_{3/2}) 및 보론(B1s)에 대해 성분비를 구하였다. 또한 400~4000 cm⁻¹ 파수범위에서 FTIR(Thermo, Nicolet 6700) 장치로 흡수스펙트럼을 측정하여 원자들의 결합상태를 파악하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 GaOOH에 B₂O₃를 20 mol% 첨가하여 각각 (a) 400 °C, (b) 800 °C, (c) 900 °C, 및 (d) 1000 °C에서 1 시간동안 NH₃ 가스분위기에서 열처리된 분말의 SEM image를 나타낸 것이다. 백색분말인 GaOOH는 열처리 온도가 400 °C와 800 °C에서는 백색을 900 °C와 1000 °C에서는 연한 노란색을 띠었다. 서로 다른 온도에서 합성된 시료들은 직경과 길이가 각각 0.5 μm 와 2 μm 정도로서 입자의 크기와 형태는 반응온도에 크게 영향을 받지 않았다.

Fig. 2는 GaOOH 분말에 20 mol% B₂O₃를 첨가하여 서로 다른 온도에서 1 시간동안 열처리한 시료의 X-선 회절도를 나타낸 것이다. 각 피크의 근원을 확인하기 위해 JCPDS 카드의 GaOOH(●: #26-0674), α-Ga₂O₃(■#06-0503), β-Ga₂O₃(◆: #41-1103) 및 GaN(▼: #50-0792)를 참조하여 해당하는 회절선 위치를 그림에 표시하였다. 우선 300 °C에서 합성된 분말의 경우 Fig. 2(a)와 같이 orthorhombic 구조의 GaOOH와 같은 회절 특성을 나타내었다. Fig. 2(b)의 700 °C에서 합성된 분말은 Ga 산화물의 저온 안정상인 rhombohedral 구조의 α-Ga₂O₃에 해

Fig. 1. SEM images of the samples produced by thermal treatment of GaOOH with 20 mol% of B₂O₃ mixed precursor in NH₃ atmosphere for 1 h at (a) 400 °C, (b) 800 °C, (c) 900 °C and (d) 1000 °C.

Fig. 2. XRD patterns for ammoniated GaOOH mixture with 20 mol% B₂O₃ at different temperature of (a) 300 °C, (b) 700 °C, (c) 900 °C, (d) 1000 °C and (e) 1050 °C for 1 h. The XRD peak positions refer to JCPDS card for GaOOH (●: #26-0674), α-Ga₂O₃ (■: #06-0503), β-Ga₂O₃ (◆: #41-1103), and GaN (▼: #50-0792) were marked on the figure.

당하는 회절특성을 보였다. 한편, Fig. 2(c)의 900 °C에서 합성된 분말은 Ga 산화물의 고온안정상인 monoclinic 구조의 β-Ga₂O₃와 육방정 구조의 GaN에 의한 회절이 함

께 나타났다. 1000 °C에서 합성된 시료는 Fig. 2(d)와 같이 β-Ga₂O₃의 회절강도에 비해 GaN에 의한 회절강도가 증가하였고, 1050 °C에서 합성된 시료에서는 Fig. 2(e)에서와 같이 GaN에 의한 회절선이 검출되었다. 일반적으로 diaspore 구조의 GaOOH를 NH₃ 분위기에서 반응시킬 경우 420 °C에서 저온 안정상인 α-Ga₂O₃로 상전이를 일으키고 670 °C 이상에서 고온 안정상인 β-Ga₂O₃로 변환되며, 800 °C 이상에서는 순수한 GaN가 합성된다.⁸⁾ 그러나 본 연구에서와 같이 GaOOH에 20 mol% B₂O₃를 첨가한 경우 완전하게 GaN로 전이되는 온도가 1050 °C 이상으로 높아졌다. 통상적으로 GaOOH 또는 Ga₂O₃를 1000 °C의 온도로 NH₃ 가스분위기에서 가열하면 GaN 나노와이어가 합성된다.^{12,13)} 그러나 Ga/Ga₂O₃/B₂O₃ 혼합물로부터 GaN 나노분말이 합성되는 온도는 1200 °C로 높았다.¹¹⁾ 즉, Ga의 산화물을 NH₃ 가스분위기에서 가열시켜 GaN를 합성시키는데 출발물질에 B₂O₃를 첨가시키면 GaN가 합성되는 온도가 높아지게 된다.

Fig. 3은 B₂O₃가 첨가되지 않은 GaOOH와 B₂O₃를 20 mol% 첨가한 혼합분말을 각각 서로 다른 온도에서 1 시간동안 열처리한 시료의 X선 회절도에서 GaN의 주 회절 피크인 (101)면의 회절강도를 열처리 온도에 대해 Arrhenius

Fig. 3. Arrhenius plot of X-ray diffraction intensity from GaN (101) plane for ammoniated GaOOH powder and GaOOH with 20 mol% of B₂O₃ mixed precursors. The dash and solid line indicate that the activation energy for nitridation of Ga were 1.01 eV and 1.35 eV, respectively. The arrows indicate the closing temperature for ammoniation of each precursors.

Fig. 4. XRD patterns for ammoniated GaOOH mixture with different B₂O₃ contents of (a) 0, (b) 20, (c) 50 and (d) 70 mol% at 1000 °C for 1 h in NH₃. Inset (e) for the low angle range in diffraction pattern for 70 mol% B₂O₃ mixed powder.

plot한 것이다. GaN의 회절선 강도는 열처리 온도에 따라 증가하였다. 회절강도는 B₂O₃가 첨가되지 않은 GaOOH의 경우에는 약 950 °C 부근에서, B₂O₃가 20 mol% 첨가된 경우에는 약 1030 °C 에서 일정하게 되었다. X-선의 회절선 강도가 물질의 생성과 관계하므로,¹⁴⁾ 그 강도가 일정하게 되는 것은 물질의 생성이 더 이상 진행되지 않음을 의미한다. 따라서 GaOOH가 GaN로 상전이를 일으키는 온도는 B₂O₃가 첨가됨으로써 보다 더 높아지는 것을 알 수 있다. 한편, 그림의 기울기로부터 구해진 활성화 에너지는 B₂O₃가 첨가되지 않은 GaOOH의 경우 1.01

Fig. 5. X-ray diffraction intensities ratio between GaN and β -Ga₂O₃. We refer to the diffractions from (101) plane for GaN and from (202) plane for β -Ga₂O₃.

eV, B₂O₃가 20 mol% 첨가된 경우에는 1.35 eV이었다.

Fig. 4는 GaOOH에 첨가되는 B₂O₃의 양을 서로 달리 하여 1000 °C에서 1 시간동안 열처리한 시료의 X-선 회절도를 나타낸 것이다. Fig. 4의 안쪽에 B₂O₃의 첨가량이 70 mol%인 시료에 대해 10~30°의 회절각 범위에서 관찰된 회절도를 삽입하였다. 우선 B₂O₃가 첨가되지 않은 GaOOH는 열처리 후에 Fig. 4(a)와 같이 GaN의 회절 특성을 보였다. 불순물 혹은 다른 상에 의한 회절은 나타나지 않은 것으로부터 순수한 GaN가 합성되었음을 알 수 있다. 그러나 B₂O₃가 20 mol% 첨가된 경우에는 Fig. 4(b)와 같이 GaN과 β -Ga₂O₃에 의한 회절이 함께 나타났다. B₂O₃의 첨가량이 50 mol%로 증가되면 Fig. 4(c)에서와 같이 GaN에 비해 β -Ga₂O₃에 의한 회절 강도가 크게 나타났다. 한편, B₂O₃의 첨가량이 70 mol%인 경우에는 Fig. 4(d)와 4(e)에서와 같이 β -Ga₂O₃에 의한 회절이 주로 나타났으며, 입방정 구조를 갖는 B₂O₃(#06-0297)에 의한 회절이 15°와 28° 부근에서 검출되었다. 즉, B₂O₃의 첨가량이 70 mol%인 시료에서는 B₂O₃의 결정화가 진행되어 B₂O₃와 β -Ga₂O₃ 상으로 분리되었다. 또한 GaN에 의한 회절이 검출되지 않았으며, B₂O₃와 NH₃ 사이의 반응에 의해 생성 가능한 물질인 BN로부터의 회절도 관찰되지 않았다. 이로부터 GaOOH에 B₂O₃가 첨가됨으로써 GaOOH가 GaN로 전이되는 과정의 중간상인 β -Ga₂O₃로 전이를 일으킨 후 NH₃의 분해에 의해 생성된 N과의 질화반응이 제한됨으로써 GaN과 같은 질화물이 생성되지 않는 것을 알 수 있다.

Fig. 5는 Fig. 4에 보인 GaN의 주 회절피크인 (101)면의 회절강도와 β -Ga₂O₃의 주 회절피크인 (202)면의 회절강도 비(I_N/I_0)를 B₂O₃의 첨가량에 대해 나타낸 것이

Fig. 6. XRD patterns for ammoniated GaOOH mixture with 20 mol% of B_2O_3 for (a) 0.5 h, (b) 1 h and (c) 9 h at 1000 °C.

다. B_2O_3 의 첨가량에 대해 I_N/I_0 는 지수함수적으로 감소하였다. 이는 Fig. 4를 통해 알 수 있듯이 B_2O_3 첨가량이 증가함에 따라 GaN의 생성이 억제되는 것을 의미한다. Gurin 등¹⁵⁾이 B_2O_3 - Al_2O_3 - SiO_2 : Eu^{2+} 혼합 산화물의 열처리에 있어 B_2O_3 의 첨가량이 증가하면 결정의 생성량과 결정립의 크기가 감소한다고 보고한 사실과도 잘 일치한다.

Fig. 6은 GaOOH 분말에 B_2O_3 를 20 mol% 첨가하여 1000 °C에서 서로 다른 시간동안 열처리된 시료에 대한 X-선 회절도를 나타낸 것이다. 열처리 시간이 증가함에 따라 β - Ga_2O_3 의 회절 강도는 감소하였고, GaN의 회절 강도는 증가하였다. GaOOH로부터 GaN의 생성이 근본적으로 질소의 이동에 의하여 이루어진다면, 물질의 이동에 관한 방정식, 즉 포물선 방정식 $\zeta = kt^{1/n}$ 을 적용하여 해석할 수 있다.⁸⁾ 여기서, ζ 는 물질의 생성량이고, k 는 반응상수이며, 물질이동에 의한 반응의 유형을 나타내는 지수 n 은 경계면에서의 반응이 지배적인 경우에는 1, 확산에 의한 반응이 지배적인 경우에는 2의 값을 갖는다.

Fig. 7은 Fig. 6에 보인 X-선 회절도에서 GaN (101)면의 회절강도(I)에 대한 자연대수 값 $\ln(I)$ 을 반응시간의 자연대수 값 $\ln(t)$ 에 대해 나타낸 것이다. 그림의 기울기가 변화되는 경계시간 (t_c)은 약 1.7 h이었다. 경계시간 이하에서 지수 n 은 1이었고, 그 이상에서는 지수 n 이 7이었다. 즉, t_c 보다 짧은 시간 범위에서는 중간상인 Ga_2O_3 의 경계면에서 산소원자와 질소 원자의 교환에 의해 GaN가 빠른 속도로 형성되고, t_c 이상의 시간에서는 질화반응이 느린 속도로 진행된다. B_2O_3 가 첨가되지 않은 GaOOH의 경우 1000 °C에서 t_c 는 3.1 h이었고, 반응지수 n 이 10이었다.⁸⁾ 그러나 B_2O_3 가 20 mol%된 경우 t_c 가 1.7 h이고, 반응지수 n 이 7이었다. 이는 B_2O_3 의 첨가에 의해 β - Ga_2O_3 의 산소와 NH_3 의 분해에 의해 생성된 질소 원자 사이의

Fig. 7. Log-log plots between X-ray diffraction intensity and nitridation time.

Fig. 8. X-ray survey photoelectron spectra from ammoniated (a) GaOOH and (b) GaOOH mixture with 20 mol% B_2O_3 at the temperature of 1000 °C and (c) mixture at 1050 °C for 1 h in NH_3 .

반응이 빠르게 억제되는 것을 의미한다. 아울러 β - Ga_2O_3 입자 위에 생성된 GaN 층이 질소원자의 이동을 제한하거나 유리 상태의 B_2O_3 가 β - Ga_2O_3 입자와 이미 형성된 GaN 입자를 코팅하여 질소원자와의 반응을 억제하기 때문에 GaN의 생성이 제한되는 것으로 여겨진다.

Fig. 8은 B_2O_3 가 첨가되지 않은 GaOOH 분말(a)과 B_2O_3 가 20 mol% 첨가된 분말(b, c)을 서로 다른 온도에서 1 시간동안 열처리 한 후 측정한 XPS 스펙트럼을 나타낸 것이다. Fig. 8의 (a)와 (b)는 열처리 온도가 1000 °C, (c)는 1050 °C로 서로 다르다. 모든 시료에서 출발물질에 포함된 질소($N1s$: 398.1 eV), 산소($O1s$: 531 eV), 갈륨($Ga2p_{3/2}$: 1116.7 eV) 및 보론($B1s$: 189.4 eV)에 의한 광전자방출이 관찰되었으며, 284.5 eV에서 표면의 오염에 의한 탄소($C1s$)가 검출되었다.¹⁶⁾ Fig. 8에서와 같이 세 종류의 시

료에서 N1s와 O1s의 광전자 방출강도는 큰 변화가 없었다. 그러나 B₂O₃가 첨가됨에 따라, 그리고 열처리 온도가 증가함에 따라 Ga으로부터의 광전자 방출강도는 감소하였다. 한편, B₂O₃가 첨가되지 않은 시료에서는 B와 관련된 광전자방출이 검출되지 않았으나, B₂O₃가 첨가된 시료의 경우에는 B와 관련된 광전자방출이 190 eV 부근에서 나타났다.

Fig. 9는 Fig. 8의 B1s에 대한 스펙트럼을 BN과 B₂O₃의 결합에너지를 각각 190.1 eV와 192.2 eV로 피크를 분리하여 Gauss-Lorentz 함수로 curve fitting한 결과이다. 우선 B₂O₃를 20 mol% 첨가하여 1000 °C와 1050 °C에서 열처리한 시료의 경우 Fig. 2에 보인 X-선 회절 패턴에서는 검출되지 않았던 BN과 B₂O₃가 존재하는 것으로 확인되었다. 또한 열처리 온도가 1000 °C에서 1050 °C로 증가함에 따라 BN과 B₂O₃의 비(N/O)가 1.07에서 2.95로 증가하였다. 이는 열처리온도가 1000 °C에서 1050 °C로 증가함에 따라 B와 N의 결합에 의한 BN의 생성이 많아지기 때문이다. 따라서 1050 °C에서 열처리된 시료의 경우 Fig. 2에서와 같이 X-선의 회절이 주로 결정화된 GaN에 의해 나타나고 있지만, XPS를 통해 알 수 있듯이 B₂O₃와 BN가 함께 형성되어 있으며 이들은 비정질 상태로 존재하고 있는 것으로 판단된다.

Fig. 10은 B₂O₃의량을 서로 달리하여 1000 °C에서 1 시간동안 열처리한 시료에 대한 FTIR 스펙트럼을 나타낸 것이다. 우선 모든 시료에서 O-H 결합의 H 원자 stretching 모드에 의한 흡수밴드가 3400 cm⁻¹, 3200 cm⁻¹ 및 1600 cm⁻¹의 파수에서 관찰되었으며, 이는 대기 중에서 시료의 표면에 흡착된 H₂O에 의한 것으로 여겨진다.¹⁷⁾ 파수 1500~400 cm⁻¹의 범위에서 물질고유의 진동모드에 의한 흡수가 관찰되었다. Ga-O 결합의 진동모드에 의한

Fig. 9. Deconvoluted B1s XPS spectra from ammoniated GaOOH mixture with 20 mol% B₂O₃ at the temperature of (a) 1000 °C and (b) 1050 °C. Binding energy of 190.1 eV for BN and 192.2 eV for B₂O₃ were plotted in the spectra.

Fig. 10. FTIR transmittance spectra for ammoniated GaOOH mixture with different B₂O₃ contents of (a) 0, (b) 20, (c) 50 and (d) 70 mol% at 1000 °C for 1 h in NH₃.

적외선 흡수가 450 cm⁻¹, 480 cm⁻¹ 및 680 cm⁻¹에서 관찰되었고, B₂O₃가 첨가되지 않은 시료에서는 Fig. 10(a)에서와 같이 480 cm⁻¹에서 Ga-O 결합에 의한 진동모드와 함께 560 cm⁻¹에서 GaN의 E₁(TO) 진동모드와 740 cm⁻¹에서의 E₁(LO) 진동모드에 의한 흡수 밴드가 관찰되었다.³⁾ B₂O₃의 첨가량이 증가함에 따라 560 cm⁻¹에서의 GaN 관련 진동모드의 흡수가 감소하였고, B₂O₃의 첨가량이 70 mol%인 시료에서는 GaN에 의한 흡수가 관찰되지 않았다. B₂O₃가 첨가된 시료들에서는 B와 관련된 다양한 진동모드들이 관찰되었다. 우선 720 cm⁻¹와 1260 cm⁻¹ 파수에서 각각 B-O결합의 out-of-plane(OP) 진동모드와 O-B-O결합의 asymmetric stretching 모드에 의한 흡수가 관찰되었다.¹⁸⁾ 또한 결정질 또는 비정질 상태의 sp³결합 육방정 BN의 특성 흡수인 B-N-B 결합의 OP 진동모드와 B-N 결합의 in-plane stretching 진동모드가 각각 800 cm⁻¹와 1400 cm⁻¹의 파수에서는 관찰되었으며, 1100 cm⁻¹의 파수에서는 sp³ 결합 입방정 BN의 TO 진동모드에 의한 흡수가 관찰되었다.¹⁹⁾ 일반적으로 B₂O₃는 900 °C 정도의 온도에서 NH₃와 반응하여 비정질 상태의 BN으로 합성되고, 1600 °C 이상의 온도에서는 결정질의 BN으로 변환된다.²⁰⁾ 따라서 Fig. 4의 XRD 분석 결과와 관련지어 보면 B₂O₃의 첨가량이 증가함에 따라 B는 산소와의 결합에 의해 입방정 상태로 전이되고, N과의 결합에 의해서는 비정질 상태의 BN으로 존재할 것으로 여겨진다.

이와 같이 GaOOH에 B₂O₃를 첨가함으로써 GaN의 생성이 억제되는 원인에 대해서는 아직까지 밝혀지지 않고 있다. 단지 Sajuti 등⁹⁾은 Ga₂O₃-B₂O₃ 혼합물에 대한 시차열분석을 통해 액상과 평형을 이루는 고상은 918 °C

보다 낮은 영역에서는 GaBO_3 의 화합물로 존재하고, 918°C 보다 높은 온도 영역에서는 Ga_2O_3 이 되며, GaBO_3 화합물은 918°C 에서 고상의 Ga_2O_3 와 액상의 B_2O_3 로 분해된다고 하였다. 또한 B_2O_3 와 Ga_2O_3 가 용융되는 온도는 각각 450°C 와 1800°C 로서 Ga_2O_3 에 비해 B_2O_3 의 엔트로피와 용융점이 매우 낮기 때문에 고온에서 상분리에 의해 액상의 B_2O_3 와 고상의 Ga_2O_3 가 함께 존재하게 된다.¹⁰⁾ 그러나 본 연구에서 X-선 회절도에서는 GaBO_3 (#26-0668)가 관찰되지 않고 있는 사실로부터, 본 연구에서의 실험범위 내에서는 고상의 GaN과 Ga_2O_3 및 액상의 B_2O_3 와 비정질 상태의 BN이 분리되어 존재하는 것으로 여겨진다. 한편, Bae 등¹¹⁾은 Ga-Ga₂O₃-B₂O₃-C 혼합물로부터 비정질상의 BCN이 코팅된 GaN 나노선을 합성하였고, Zhang 등²¹⁾은 Ga-Ga₂O₃-B₂O₃ 혼합물로부터 표면에 BN이 코팅된 GaN 코어를 합성한 바 있다. 따라서 본 연구에서도 유사하게 GaOOH와 B_2O_3 혼합분말을 NH₃ 가스 분위기에서 열처리하는 경우, 우선 B_2O_3 가 액상을 이루고 있는 상태에서 GaOOH가 중간상인 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 로 상전이를 일으키고, NH₃의 분해에 의해 생성된 N과의 결합에 의해 GaN로 전이된다. 이때 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 또는 이미 형성된 GaN 입자를 비정질 상의 B_2O_3 또는 BN이 코팅하게 됨으로써 더 이상의 환원질화반응이 진행되지 않는 것으로 여겨지며, 이에 대해서는 미세구조 분석을 통해 확인될 수 있을 것이다.

4. 결 론

본 연구에서는 GaOOH와 B_2O_3 혼합분말을 NH₃ 가스 분위기에서 열처시켜 GaN 미세분말을 합성하고, B_2O_3 의 첨가량과 열처리 조건에 따른 구조적 특성을 분석하여 GaN의 합성에 있어 B_2O_3 의 첨가가 미치는 영향을 조사하였다.

1) GaOOH에 B_2O_3 가 20 mol% 첨가된 경우 GaN로 전이되는 온도가 1030°C 로 높았으며, 질화물 생성에 필요한 활성화 에너지는 1.35 eV이었다.

2) GaOOH에 B_2O_3 를 첨가함으로써 GaN과 BN 등 질화물의 생성이 제한되며, B_2O_3 의 첨가량이 70 mol%보다 적은 경우에는 유리질 상태의 B_2O_3 와 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, GaN가 공존하고, 그 이상에서는 결정화된 B_2O_3 와 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 및 비정질 상의 BN이 함께 존재하며 GaN가 생성되지 않았다.

3) B_2O_3 를 첨가함으로써 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 의 경계면에서 산소원자와 질소원자 사이의 반응이 빠르게 억제되어 경계시간(t_c)이 짧아졌고, t_c 이상에서는 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 위에 생성된 GaN 층이 질소원자의 이동을 제한하거나 유리상태의 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 와 B_2O_3 가 결합하여 질소원자와의 반응을 제한한다.

4) XPS 분석을 통해 X-선 회절패턴에서는 확인되지 않은 BN과 B_2O_3 가 합성된 분말 내에 존재하는 것으로 확인되었으며, 열처리 온도가 증가함에 따라 BN과 B_2O_3 의 비(N/O)가 1.07에서 2.95로 증가하였다.

5) FTIR 흡수스펙트럼 분석으로부터 B 원자는 O 뿐만 아니라 N 원자와도 결합하고 있음이 확인되었으며, 산소와의 결합에 의해 비정질 상태 또는 입방정으로 존재하고, N과의 결합에 의해서는 비정질 상태로 존재하였다.

이로부터 GaOOH로부터 GaN를 합성하는데 있어 B_2O_3 를 첨가한 경우, 보론 화합물인 BN과 B_2O_3 이 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 와 GaN 입자를 코팅하여 환원질화반응을 제한함으로써 GaN의 생성이 억제된다는 사실을 알게 되었으며, 이는 향후 미세구조 실험을 통해 보다 구체적으로 확인될 것이다.

참 고 문 헌

1. T. Mukai, M. Yamada and S. Nakamura, Jpn. J. Appl. Phys., **38**, 3976 (1999).
2. E. G. Villora, K. Shimamura, Y. Yoshikawa, K. Aoki and N. Ichinose, J. Cryst. Growth, **270**, 420 (2004).
3. S. Cho, J. Lee, I. Park and S. Kim, Kor. J. Mater. Res., **12**, 476 (2002) (in Korean).
4. M. Nyk, R. Kudrawiec, J. Miseiwicz, R. Paszkiewicz, R. Korbutowicz, J. Kozłowski, J. Serafiniczuk and W. Strek, J. Cryst. Growth, **277**, 149 (2005).
5. K. Kim, Y. M. Moon, S. Choi, H. K. Jung and S. Nahm, Mater. Lett., **62**, 3925 (2008).
6. B. -H. Choi, M. -J. Ji, Y. -T. An, Y. -S. Ko and Y. -H. Lee, Kor. J. Ceram. Soc., **45**, 459 (2008).
7. T. S. Moss, Handbook of Semiconductors, Vol. 3, p.262, North-Holland, New York, USA (1980).
8. J. Lee and S. Kim, Kor. J. Mater. Res., **15**, 348 (2005) (in Korean).
9. D. Sajuti, M. Yano, T. Narushima and Y. Iguchi, Mater. Trans. JIM, **34**, 1195 (1993).
10. M. Hoch, J. Alloys Compd., **320**, 267 (2001).
11. S. Y. Bae, H. W. Seo, J. Park and H. Yang, Chem. Phys. Lett., **373**, 620 (2003).
12. W. S. Jung and B. K. Min, Mater. Lett., **58**, 3058 (2004).
13. J. K. Jian, X. L. Chen, M. He, W. J. Wang, X. N. Zhang and F. Shen, Chem. Phys. Lett., **368**, 416 (2003).
14. B. D. Cullity, Elements of X-ray Diffraction, 2nd ed., p.407, Addison-Wesley, London, UK (1978).
15. N. T. Gurin, K. V. Paksyutov, M. A. Terentev and A. V. Shirokov, Tech. Phys. Lett., **34**, 905 (2008).
16. J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol and K. D. Bomben, Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy, p.5, 8, 31, 40, 42, ULVAC-PHY Inc., Chigasaki, Japan (1995).

17. H. D. Xiao, H. L. Ma, C. S. Xue, H. Z. Zhuang, J. Ma, F. J. Zong and W. R. Hu, Mater. Lett., **59**, 4041 (2005).
18. G. E. Walrafen, S. R. Samanta and P. N. Krishnan, J. Chem. Phys., **72**, 113 (1980).
19. J. H. Boo, C. Rohr and W. Ho, J. Cryst. Growth, **189-190**, 439 (1998).
20. M. Engler, C. Lesniak, R. Damasch, B. Rulsinger and J. Eichler, Process Eng., **84**(12), E49 (2007).
21. J. Zhang, L. Zhang, F. Jiang and Z. Dai, Chem. Phys. Lett., **383**, 423 (2004).