

GaN 미세 분말의 합성과 특성

Synthesis of GaN micro-scale powder and its characteristics

조성룡, 여용운, 이종원, 박인용, 김선태

Sungryong Cho, Yongwoon Yeo, Jongwon Lee, In Yong Park, Seontai Kim

Abstract

In this work, we had synthesis the GaN powder by direct reaction between Ga and NH_3 at the temperature range of 1000 ~ 1150 °C, and investigated the reaction condition dependence of the GaN yield and some properties of GaN powder. The synthesized powder had platelet and prismatic shape and showed hexagonal crystalline structure with the lattice constants of $a = 3.1895 \text{ \AA}$, $c = 5.18394 \text{ \AA}$, and the ratio of $c/a = 1.6253$. The GaN powder synthesis processes were examined based on the oxidation process of mater, and found as combined with mass transport process for the initial stage and diffusion-limited reaction for the extended reaction.

Key Words : GaN, Micro Crystal, Synthesis, Photoluminescence

1. 서 론

GaN를 비롯한 III-V족 질화물 반도체는 녹색과 청색 및 자외 영역의 빛을 방출하는 발광다이오드와 레이저 다이오드 및 자외 영역에서 동작하는 수광소자 등의 광전소자 제작에 널리 사용되고 있다. GaN를 이용한 전자소자는 물리적 성질이 다른 사파이어 (Al_2O_3)와 SiC 기판 위에 제작하고 있다 [1]. 그 주된 이유는 다른 III-V족 화합물 반도체와 같이 Czokralski법이나 Bridgman법으로 벌크 결정을 성장할 수 없어 homoepitaxy 성장을 위한 기판이 공급되지 않고 있기 때문이다. GaN는 높은 용점 (2300°C 이상)과 높은 N_2 평형 증기압 (용점에서 약 60,000기압 정도)을 갖기 때문에

통상적인 방법으로는 단결정을 성장할 수 없다 [2].

따라서 질화물 반도체와 관련된 연구에 있어 GaN 기판 가공을 위한 벌크결정 성장과 관련된 연구는 매우 중요하게 여겨지고 있다. 최근 들어 벌크 GaN 단결정을 성장시키기 위해 다양한 방법이 시도되었다 [3-5]. Ga과 NH_3 를 고온에서 직접 반응시키거나, GaN 분말을 승화시켜 재 결정화시키는 방법으로 GaN 단결정을 성장시키는 연구가 이루어졌다 [5-7]. 그러나, 이와 같은 방법으로 성장된 GaN 결정의 크기는 직경이 수백 μm 이고 길이가 수 mm 정도이다. [5-7]

따라서, 본 연구에서는 재결정화 방법으로 벌크 GaN 단결정을 성장시키기 위한 기초자료 수집을 목적으로 Ga과 NH_3 를 고온에서 직접 반응시켜 순수한 GaN 미세 분말을 합성하고, 합성된 분말에 대하여 결정구조와 열적 특성 및 광학적 성질 등을 조사하였다.

한밭대학교 신소재공학부
(대전광역시 유성구 덕명동 산 16-1)
Fax : 042-821-1592
E-mail: stkim@hanbat.ac.kr

2. 실험방법

GaN 분말을 합성하기 위한 실험장치는 수평형 2단 전기로와 반응가스를 공급하기 위한 유량계 및 배기계로 구성되었다. 전기로의 내부에 외경이 38 mm인 석영 반응관을 설치하고, 그 내부에 내경이 15mm인 석영 보트에 2g의 Ga (99.9999%)을 담아 온도가 일정한 부분에 설치하였다. 진공펌프를 이용하여 반응관 내부를 10^{-3} Torr의 진공상태를 만든 후 전기로에 전원을 공급하여 온도를 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 으로 합성온도까지 상승시킨 후 NH_3 를 주입하여 GaN를 합성하였다. 합성 시간이 경과하면 400°C 의 온도까지 NH_3 를 주입하면서 냉각시켰다.

GaN 합성을 위한 전기로의 온도, 합성 시간 및 NH_3 의 유량은 각각 $950\sim 1150^{\circ}\text{C}$, 10분~8 시간 및 $0.5\sim 5\text{slm}$ 의 범위에서 변화시켰다. 합성이 완료된 시료를 HF에 30분 정도 담근 후 이온정제수로 수세하고, 다시 염산용액에 24시간 동안 담그어 미처 반응하지 않은 Ga를 제거하였다.

이와 같이 얻어진 GaN 분말의 무게를 측정하여 합성조건에 따른 GaN 분말의 생성률을 조사하였다. 전자주사현미경으로 합성된 분말의 미세구조를 관찰하였으며, X-선 회절장치의 $\text{CuK}\alpha_1$ 선을 이용하여 분말의 결정구조를 조사하였다. 또한 열분석기로 GaN 분말의 열적성질을 조사하였으며, He-Cd 레이저와 분광기를 사용하여 10K와 300K의 온도에서 광루미네선스 (photoluminescence; PL) 특성을 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

Ga과 NH_3 가스와의 반응에 의해 합성된 GaN 분말들은 sponge 상태의 육각기둥 형태로 응집되어 있었다. Ga과 NH_3 의 직접반응에 의하여 합성된 GaN는 그림 1에 보인 것과 같은 수 μm 크기를 갖는 판상 결정과 프리즘 형태의 결정들이 응집되어 있음을 알 수 있다. 또한 합성온도가 1100°C (그림 1-a)에서 1150°C (그림 1-b)로 증가함에 따라 GaN 결정의 크기가 작아지는 경향을 보였다. 이는 합성온도 1150°C 에서는 합성된 GaN의 분해가 지배적으로 이루어짐을 의미한다.

합성된 GaN 분말에 대하여 측정한 X-선 회절도를 그림 2에 나타내었다. 그림 2의 각 회절피크에 대한 밀러지수는 육방정 GaN 분말에 대한 JCPDS 카드(# 2-1078)를 [8] 참조하여 기록하였다. 이로부터 GaN 이외의 상들이 존재하지 않는 순수한 GaN가 합성되었음을 알 수 있다. 그림

2의 각 회절 피크에 대하여 Cohen법으로 구한 격자상수는 $a=3.1895\text{\AA}$, $c=5.1839\text{\AA}$ 로서 문헌의 값 $a=3.1892\pm 0.0009\text{\AA}$ 와 $c=5.1850\pm 0.0005\text{\AA}$ 와 [8] 오차범위 내에서 일치하였고, 결정축 사이의 비 (c/a)는 1.6253으로서 이상적인 wurtzite구조에 대한 값 1.633과 [9] 비교된다. 이로서 본 실험에서 Ga과 NH_3 의 직접반응에 의하여 육방정구조를 갖는 순수한 GaN 분말이 합성되었음을 알 수 있었다.

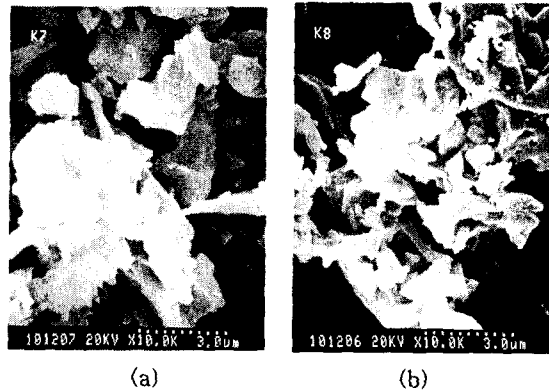


Fig. 1. SEM images of synthesized GaN microcrystals at the temperature of a) 1100°C and b) 1150°C .

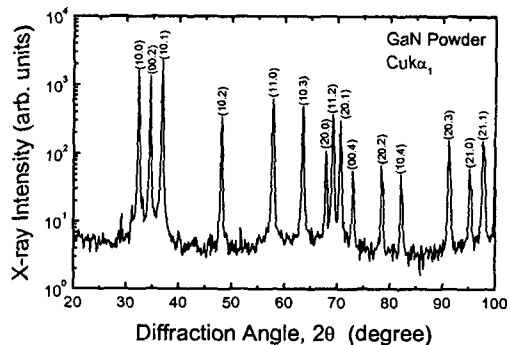


Fig. 2. X-ray diffraction pattern of GaN microcrystal.

그림 3은 합성온도에 따른 GaN의 생성률을 반응시간에 대하여 나타낸 것으로서, 생성률은 30분 이내의 반응시간 영역에서는 급격하게 증가한 후 시간이 경과함에 따라 포화되는 경향을 보였다.

이와 같이 반응시간에 따른 GaN 생성물의 변화를 물질의 산화현상과 유사한 것으로 가정하고 Wagner와 Wilmsen이 [10] InP의 열산화에 적용한 식 $w = At + B[1 - \exp(-\alpha t^{1/2})]$ 을 각각의 온도에 대하여 curve-fitting하였으며, 그 결과를 그림 3에 점선으로 나타내었다. 여기서 A , B 는 상수이고, α 는 fitting parameter로서 $\ln(w)$ 와 $(t)^{1/2}$ 의 기울기와 같은 정도의 값으로서 $\text{sec}^{-1/2}$ 의 단위를 갖는다.

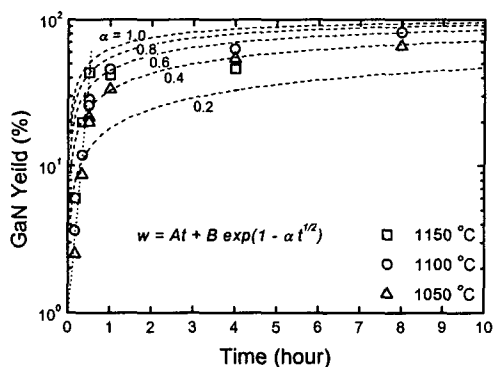


Fig. 3. Reaction time dependence of GaN yield.

반응시간이 30분보다 작을 때는 점선과 같이 $w = At$ 의 관계가 만족하였으며, 30분 이상에서는 1050 °C에 대해서 $\alpha = 0.4 \text{sec}^{-1/2}$, 1100 °C에 대해서는 $\alpha = 0.6 \text{sec}^{-1/2}$ 에 대해 잘 일치하였다. 이와 같은 결과는 Wagner와 Wilmsen이 [10] InP의 열산화에 있어 산화온도가 증가함에 따라 α 가 증가하는 것과 같은 경향이다. 따라서 Ga와 NH_3 의 반응 초기 단계에서 GaN의 생성물이 급격하게 증가하는 것은 GaN의 합성이 물질이동에 의하여 이루어짐을 의미하며, 특정의 시간 이후에 GaN의 생성물이 포화되는 것은 이미 형성된 GaN 막을 통한 질소 원자의 확산이 제한되기 때문으로 이해할 수 있다. 한편, 1150 °C의 온도에서는 반응 초기에 급격하게 증가한 후 생성물이 감소하는 경향을 보였는데, 이는 짧은 반응시간동안 Ga가 전부 GaN로 합성된 후 시간이 경과함에 따라 이미 합성된 GaN가 분해되기 때문이라 여겨진다.

합성된 GaN 분말에 대한 열적 성질을 알아보기 위하여 N_2 가스를 100sccm으로 주입하면서 10 °C/min으로 온도를 상승시키며 측정된 TG-DTA

특성곡선을 그림 4에 나타내었다. 우선 TGA 특성곡선에서 GaN의 무게는 1000 °C 이상의 온도부터 서서히 증가한 후 1260 °C부터 1360 °C까지의 온도범위에서 약 48% 정도 감소하는 것을 알 수 있다. 이와 같은 무게변화는 1260 °C보다 낮은 온도에서 GaN 이외에 또 다른 화합물이 생성되며, 1260 °C 이상의 온도에서는 GaN의 분해가 현저하게 진행됨을 의미한다.

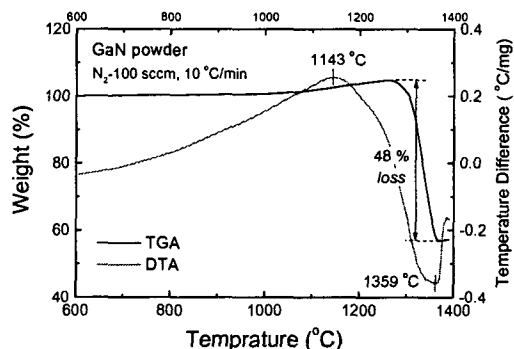


Fig. 4. Thermal characteristic curve of GaN micro crystal.

한편 DTA 특성곡선에서는 1143 °C 부근에서의 발열 피크와 1359 °C 부근에서의 흡열 피크를 관찰되었다. 온도증가에 따른 발열피크는 가열 중에 화학적으로 안정한 Ga_2O_3 등과 같은 중간화합물이 형성되었기 때문이라 여겨진다 [11]. 한편, 1359 °C에서의 흡열 피크는 분해된 Ga와 Al_2O_3 도가니 사이의 반응에 의하여 새로운 화합물이 형성되기 때문이라 여겨진다. 이와 같은 열분석 실험을 통하여 GaN 분말을 승화시켜 재결정화하기 위해서는 GaN의 분해에 의한 발열반응이 시작되는 1143 °C보다 높은 온도에서 수행하는 것이 바람직함을 알 수 있다.

그림 5는 GaN의 광학적 성질을 알아보기 위하여 10K와 300K의 온도에서 측정된 PL 스펙트럼을 함께 나타낸 것이다. 10K의 온도에서 PL 스펙트럼의 주된 발광은 3.469eV에서 중성의 도너에 속박된 엑시톤 (exciton)의 재결합에 의하여 나타났으며, 이보다 약 33meV 낮은 에너지에서는 중성의 엑시톤에 속박된 여기자의 재결합에 의한 발광이 약하게 나타났다. 한편 3.27eV 부근에서 얇은 준위의 도너-엑시톤 쌍 사이의 재결합에 의한 발광이 검출되었으

며, 깊은 준위에 의해 2.3eV 부근에서 나타나는 깊은 준위에 의한 발광은 검출되지 않았다. 300K의 온도에서 주된 발광피크의 에너지는 GaN의 에너지 갭에 해당하는 3.367eV에서 반치폭이 약 120meV인 주된 발광이 나타났으며, 2.3eV부근에서 깊은 준위에 의한 재결합 발광이 나타났지만 에너지 갭 부근의 발광에 비해 상대적인 강도는 약하였다. 이와 같은 광학적 성질로부터 Ga과 NH₃ 가스의 직접 반응에 의해 합성된 GaN 미세 분말은 광학적으로 양호한 특성을 가지고 있음을 알 수 있다.

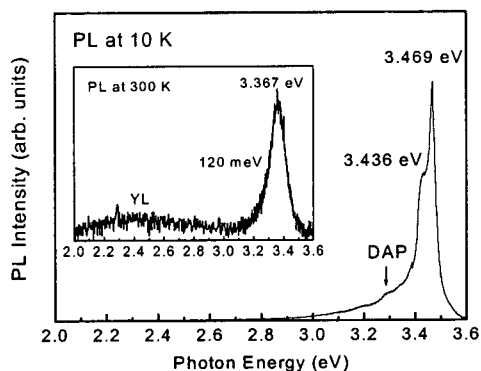


Fig. 5. Photoluminescence spectra of GaN micro crystal at 10K. (Inset the spectrum at 300K).

4. 결론

본 연구에서는 Ga과 NH₃를 직접 반응시켜 GaN 분말을 합성하고, 합성 온도와 합성시간에 따른 GaN 생성률과의 관계와 GaN 분말의 열분해 특성을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다. Ga과 NH₃의 직접반응에 의하여 수 μm 크기를 갖는 GaN 분말을 합성하였다. Ga과 NH₃의 직접 반응에 의해 합성된 GaN 분말은 불순물의 혼입이 거의 없었으며, 광학적으로도 매우 우수한 특성을 보였다. Ga과 NH₃의 직접 반응에 의한 GaN 분말의 합성은 짧은 반응시간에는 물질이동이 지배적이며, 긴 반응시간동안에는 확산에 의한 반응제어가 지배적으로 이루어진다. 또한 GaN 분말을 승화시켜 재결정화하기 위해서는 1143 $^{\circ}\text{C}$ 이상의 온도를 필요로 하게 됨을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 목적기초연구 (과제번호 2000-1-30100-010-3) 지원으로 수행되었음.

참고 문헌

1. S. Strite and H. Morkoc, J. Vac. Sci. and Technol. **B 10**, 1237 (1992).
2. S.S. Liu and D.A. Stevenson, J. Electrochem. Soc. **125**, 1161 (1978).
3. S. Porowski and I. Grzegory, J. Crystal Growth **178**, 174 (1997).
4. T. Detchprohm, K. Hiramatsu, K. Itoh and I. Akasaki, Jpn. J. Appl. Phys, **31**, L1454 (1992).
5. Y.J. Lee, S.T. Kim, and C.H. Hong, Unyong Mulli **11**, 486 (1998).
6. R.B. Zetterstrom, J. Mater. Sci. **5**, 1102 (1970).
7. I.K. Shimagin, J. F. Muth, J. H. Lee, R. M. Kolbas, C. M. Balkas, Z. Sitar, and R. F. Davis, Appl. Phys. Lett. **71**, 455 (1997).
8. R. Juza and H. Hann, Zeitschr. Anorgan. Allgem. Chem. **239**, 285 (1938).
9. H. P. Maruska and J. J. Tietjen, Appl. Phys. Lett, **15**, 327 (1969).
10. J. F. Wagner and C. W. Wilmsen, J. Appl. Phys. **51**, 812 (1980).
11. A.F.T. Dickenson (excutive editor), *Comprehensive Inorganic Chemistry*, pp. 190-193, Pergamon, Oxford (1973).