

論文99-36D-5-8

# 저압 유기 금속 화학 증착법으로 성장시킨 GaN박막의 캐소드루미네스스에 대한 연구

## (Cathodoluminescence Study of GaN Films Grown by Low-Pressure Metalorganic Chemical Vapor Deposition)

洪 昶 熹 \*

(Chang-Hee Hong)

### 요 약

본 논문에서는 저압 유기 금속 화학 증착법으로 성장시킨 GaN박막들을 실온 캐소드루미네스스 방법으로 광학적 특성을 측정하여 결정성장 메커니즘과 광학적 특성과의 관계를 규명하였다. 관측된 스펙트럼은 주로 364nm의 강한 band-edge emission 피크와 550nm의 깊은 준위 피크이었다. 빔 전류의 증가에 따라 364nm 스펙트럼의 세기가 깊은 준위 발광 스펙트럼보다 크게 증가함을 보였다. 또한 가속전압의 증가에 따라서는 364nm 피크의 위치를 red-shift 시키고 550nm 피크의 세기를 크게 증가시켰다. 이는 성장 초기 GaN박막의 결정 결함이 깊은 준위 발광 스펙트럼과 깊은 관계가 있음을 나타내 주고 있다. 또한 미세 결정 구조와 깊은 준위 발광 스펙트럼과의 관계 분석을 위해 주사형 전자현미경 사진과 캐소드루미네스스 스펙트럼을 비교 검토하였다.

### Abstract

In this paper, the correlation between the growth mechanism and the optical property in GaN films grown by low-pressure metalorganic chemical vapor deposition was characterized using room temperature cathodoluminescence spectroscopy. An intense near band-edge emission, 364nm, and deep-level emission, 550nm, were observed. The intensity of 364nm peak was increased with increasing the beam current. Also the peak position of 364nm emission was red-shifted and the intensity of 550nm peak was increased with increasing the accelerating voltage. It shows that the deep-level emission is strongly associated with crystalline defects in the GaN at early stage. The relationship between the microstructure and the deep level emission observed by scanning electron microscope images and cathodoluminescence spectra was carefully analyzed.

### I. 서 론

\* 正會員, 全北大學校 半導體 物性 研究所 / 半導體 科學技術學科

(Department of Semiconductor Science and Technology, Semiconductor Physics Research Center, Chonbuk National Univ.)

※ 본 연구는 1998년도 전북대학교의 지원연구비에 의하여 수행되었으므로 이에 감사를 드립니다.

接受日字: 1998年7月20日, 수정완료일: 1999年4月22日

최근 GaN계 결정 성장 기술의 눈부신 발전은 고휘도 청색 LED의 상업화에 이어 청색 LD의 약 10000시간의 실온 연속 발전 성공에 이르게 되었다<sup>1)</sup>. 이와 같은 훌륭한 GaN 광소자 구현의 결과에도 불구하고 GaN 기판 부재로 인해 발생하는 GaN박막 결정 결함은 반도체의 기본적인 특성 즉, 구조적, 전기적 혹은 광학적 특성에 크게 영향을 미치게 된다. 따라서 완전한 GaN결정성을 얻기 위한 성장조건 최적화 및

이에 따른 물질의 기본적인 특성에 대한 연구가 아직도 큰 관심의 대상이 되고 있다.

현재 GaN박막 성장을 위한 기관으로서는 주로 사파이어를 사용하고 있는데 GaN와 사파이어 기관 사이에는 약 13.8%라는 극도의 격자상수 부정합과 25.4%의 열팽창 계수의 차이 때문에 고품위 GaN박막 결정을 얻는 것은 사실상 매우 어렵다. 지금까지 제안된 고품위 GaN박막 결정 성장방법으로서는 저온 AlN의 buffer층 사용<sup>[2]</sup>과 저온GaN의 buffer층 사용<sup>[3]</sup>이다.

그러나 박막 성장 조건을 최적화 노력에도 불구하고 GaN의 결정 결함 밀도가 대체적으로 109~1010 cm<sup>-3</sup>을 나타내고 있다<sup>[4]</sup>. 일반적으로 GaAs나 InP 등과 같은 III-V족 화합물 반도체에서는 결정 결함 밀도가 약10<sup>4</sup> cm<sup>-3</sup> 이상 이면 광소자에서 발광 효율이 크게 저하 된다고 알려져 있다. 하지만 GaN 광소자에서는 위와 같이 많은 결정 결함에도 불구하고 청색 LED에서 약 9%의 높은 발광효율을 보이고 있는 점을 보면 GaN내의 결정 결함이 광소자의 발광특성에 크게 영향을 미치지 않는 듯하게 여겨지나 아직 까지 확실한 규명은 되어 있지는 않다.

GaN박막의 광 특성을 측정하기 위해서는 포토루미네스스(Photoluminescence: PL) 또는 캐소드루미네스스(Cathodoluminescence: CL) 측정을 하는데 CL 측정 방법은 SEM장비를 이용하기 때문에 PL측정 방법에 비해서 미세한 구조의 광학적 특성을 분석 할 수 있다는 장점을 가지고 있다<sup>[5,6,7]</sup>. 일반적으로 결정 결함과 관계되는 부분에서 light emission 특성의 큰 변화가 관측되는데 이러한 결과를 비교하여 봄으로써 결정 성장 초기에 발생하는 결정 결함과 GaN 물질에서의 광학적 특성과의 관계를 알 수가 있고, 또한 광학적 특성이 우수한 GaN박막의 최적 결정 성장 조건 확립에도 응용 될 수 있으리라 기대된다.

따라서 본 논문에서는 (0001) 사파이어 기관 위에 유기 금속 화학 증착법으로 성장 시킨 GaN박막의 광학적 성질을 실온에서 다양한 CL측정 방법으로 GaN의 광학적 특성을 규명하고자 한다. 우선 CL에서 빔 전류, 가속전압, power 변화에 따른 band-edge emission 및 yellow band emission의 스펙트럼의 변화를 조사하여 결정 성장 메커니즘과 광학적 특성과의 관계를 조사하였고, 또한 미세 결정구조와 광학적 특성과의 관계 분석을 수행하였다.

## II. 실험

본 연구에서 사용된 GaN시료는 (0001) 사파이어기관 위에 저압 유기 금속 증착법으로 성장시켰다. 기관은 유기물 세척을 하고 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> = 3:1 용액에 약 10분간 에칭을 한 다음 리액터에 장입한다. 리액터 압력은 200torr로 고정시키고, 먼저 NH<sub>3</sub>+H<sub>2</sub> 분위기에서 1050℃, 1분간 nitridation을 한 다음, 550℃에서 약 250Å GaN buffer층을 성장시킨다. 이때 24mmol/min의 Trimethylgallium(TMGa), 5 slm의 NH<sub>3</sub>와 4 slm의 H<sub>2</sub>를 각각 흘렸다. 이어서 TMGa공급을 중단하고, 같은 NH<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>분위기에서 성장온도를 1020℃로 올린 다음, 고온 GaN를 성장시킨다. 이때 TMGa는 54mmol/min를 흘렸다. 성장 시료에 대한 결정성 파악을 위해서 Double X-ray diffraction(DXRD)를 사용하였는데 일반적으로 약 2 μm GaN의 (002) 반폭치가 약 400arcsec로 측정되었다. 전기적 성질은 Van der Pauw 방법을 이용하여 Hall mobility, carrier concentration등을 측정하였다. 표 1과 같이 전기적, 구조적 특성이 각기 다른 3종류의 undoped GaN시료를 선택하고 상온CL을 측정하여 광학적 특성과의 관계를 서로 비교하였다. CL은 Oxford사의 mono CL장비로서 같이 사용한 SEM 장비는 JEOL 6300이었다. Point scan분석시 대체적인 electron beam의 크기는 0.2mm이하 이었다. 주사하는 electron beam의 가속 전압을 20KV로 고정시키고 빔 전류를 0.6nA에서 10nA 까지 변화를 주었고, 또한 빔 전류를 2nA로 고정시키고 가속 전압을 10KV에서 30KV 까지 변화를 주어 광 특성의 변화를 관찰하였다. 또한 일정한 excitation power를 고정시키고 여러 주사조건에 따른 광 특성을 측정하였다.

표 1. CL 측정에 이용된 시료들의 전기적과 구조적 특성

Table 1. Summary of electrical and structural properties of GaN samples used for CL measurement.

Sample No.	(002)X-ray FWHM (arcsec)	Resistivity (Ω-cm)	Hall mobility (cm <sup>2</sup> /Vsec)	Thickness (mm)	Carrier concentration (cm <sup>-3</sup> )
1	453	0.046	354	2.3	3.8e17
2	389	0.13	493	4.1	9.4e16
3	468	> 1 M	Not available	1.8	Not available

Ⅲ. 실험 결과 및 논의

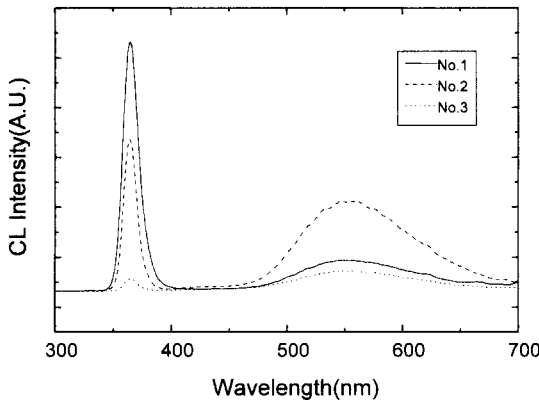


그림 1. 가속 전압 20KV, 빔 전류 10nA일때 측정된 상온 CL 스펙트럼

Fig. 1. Room temperature CL spectra taken with 20KV accelerating voltage and 10nA beam current.

그림 1에서는 표1에서 나타낸 바와 같이 각각 박막 특성이 다른 undoped GaN 시료들의 상온 CL 특성 비교이다. 이때 주어진 electron beam 주사 조건은 가속전압 20 KV, 빔 전류는 10nA이었다. 관측된 스펙트럼의 peak 위치는 각기 364, 550 nm이었는데 364nm peak는 band-edge emission에 해당하고 550nm 근처의 peak은 깊은 준위 결함 결합과 관계 있는 yellow band emission이다. 일반적으로 band-edge peak와 yellow band peak과의 CL 세기의 비는 에피 결정성을 평가하는 기준이 된다. 세가지 시료 중에 No. 1은 band-edge emission이 가장 강하게 나타내었고 깊은 준위에 해당하는 peak과 CL 세기의 비도 가장 크므로 에피 결정성이 가장 우수하다고 판단 할 수가 있었다. 그러나 (002) DXRD의 반폭치, mobility 및 carrier concentration을 비교하면 표 1에서 나타낸 바와 같이 오히려 시료 No. 2의 품질이 시료 No. 1보다 좋은 것으로 나타나 있다. 이와 같은 현상은 시료의 두께가 두꺼워 질수록 에피 결정성이 향상되고 mobility와 carrier concentration 등의 전기적 특성이 향상 되는 일반적인 현상에 기인 한 것으로 판단된다. 이에 반하여 광 특성은 그림 1에서 측정된 바와 같이 이러한 구조적, 전기적 특성과는 상관 관계가 없이 오히려 undoped GaN 에피의 저항이 작을수록 band-edge emission이 강하게 나타나는 다소 다

른 현상을 보였다. 한편 550nm의 peak 세기는 시료 No. 2가 No. 1보다 더 강하게 나타내고 있는데 이는 시료 No. 2의 경우에 깊은 준위 결함에 관계된 결정 결함들이 많이 존재하고 있는 것으로 추정 할 수가 있다. 또한 시료 No. 3의 경우와 같이 mobility가 측정이 불가능한 정도로 고저항을 나타내는 결정성이 나쁜 에피인 경우에는 역시 364nm와 550nm peak의 CL 세기가 시료 No. 1과 No. 2보다 훨씬 낮게 관측되는데 광학적 특성이 현저히 저하 됨을 보여 주고 있다.

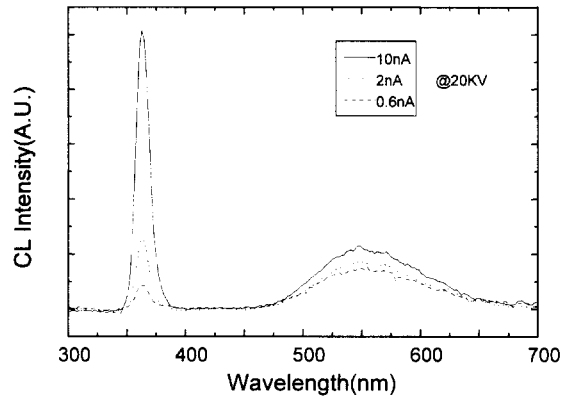


그림 2. 가속 전압을 20KV로 일정하게 유지시키고 빔 전류를 변화 시켰을 때 측정된 CL 스펙트럼

Fig. 2. Room temperature CL spectra taken at a series of beam current while maintaining a constant accelerating current of 20KV.

그림 2는 시료 No. 1에 대하여 가속 전압을 20KV로 고정시키고 빔 전류를 0.6, 2, 10nA로 변화 시켜 가면서 측정된 CL 스펙트럼이다. 그림에서 명확하게 나타나듯이 high beam current에서 band-edge emission이 지배적이 된다. 빔 전류가 증가 함은 결국에는 빔의 power를 증가 시키게 되는 것이다. 이러한 excitation power 증가에 따라 band-edge emission의 peak 위치는 변하지 않고 다만 CL 세기가 주어진 조건에 1 order 이상 크게 선형적으로 변하게 되고 yellow emission은 아주 미약하게 증가하는 양상을 보임을 알 수가 있었다. 위와 같은 현상은 electron beam의 annealing 효과에 의해 CL 세기가 증가된다는 보고<sup>[8]</sup>도 있으나 excitation density 증가에 따른 excess carrier injection에 의한 radiative transition 증가로 설명 할 수가 있다.

그림 3은 시료 No. 1에 대하여 빔 전류를 2nA로 고정 시키고 가속 전압을 10 KV에서 30KV로 변화

시킨 CL의 스펙트럼이다. 가속 전압이 20KV에서부터 band-edge emission는 거의 포화되고 yellow band emission는 크게 증가 됨을 알 수가 있다. 이것은 가속 전압의 증가에 따라 electron beam의 투과 깊이가 증가 하는데 10KV일 때 약0.7mm, 20KV일 때 약 2.2mm라고 알려져 있다<sup>[9]</sup>. 따라서 측정 시료 두께가 약 2.3mm인 것을 고려하면 가속 전압이 20KV 이후에 364nm peak의 세기는 두께 제한에 의해 포화될 수 있다는 해석이 가능하였다. 또한 electron beam의 투과 깊이가 GaN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 기판 사이의 계면에 접근 함에 따라 550nm peak의 증가가 관측되었는데 이는 고온 GaN의 결정 성장 초기에 생기는 결정 결함이 deep level transition에 관계되는 영역임을 알 수가 있었고 두께가 증가하면서 즉 결정성의 향상에 따라 yellow band peak이 점점 감소함을 관측할 수가 있었다.

한편 가속 전압의 증가는 band-edge emission peak의 위치를 red-shift시키는데<sup>[10]</sup> 이와 같은 결과는 에피 두께에 따른 strain의 변화를 말하는데 에피 표면에 가까울수록 압축응력이 오히려 약간 증가되는 현상이 나타났다. 그러나 일반적인 알려져 있는 GaN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 기판 사이의 계면에 가까울수록 압축응력의 증가와는 상반된 결과를 보이고 있다. 이에 따라 응력의 변화에 의한 효과보다는 빔 가속 전압에 따른 internal absorption의 효과로 보는 보고도 있다<sup>[11]</sup>. 그러나 이에 대한 연구는 좀 더 진행 되어야 할 것이다.

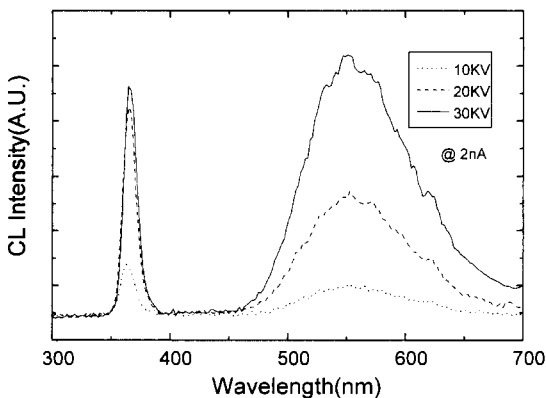


그림 3. 빔 전류를 2nA로 일정하게 유지시키고 가속 전압을 변화 시켰을 때 측정된 CL 스펙트럼  
Fig. 3. Room temperature CL spectra taken at a series of accelerating voltages while maintaining a constant beam current of 2nA.

한편 electron beam의 excitation power를 일정하게 유지하여 CL측정에서 빔 전류 및 가속 전압의 효과를 좀 더 명확하게 규명하기 위하여 세 가지의 각기 다른 빔 전류와 가속 전압을 조합하여 측정된 CL 스펙트럼 결과가 그림 4에 나타나 있다. 사용된 excitation power조건은 60mW로 각각 5KV/12nA, 10KV/6nA 및 30KV/2nA로 하였다. 5KV/12nA 경우에는 electron beam의 투과 깊이가 약 0.2mm 정도가 되어 nonradiative surface recombination과 같은 surface effect에 의한 band-edge peak의 감소를 보였고 deep level에 의한 스펙트럼은 거의 나타나지 않았다. 10KV/6nA 경우에는 band-edge peak가 가장 강했고 30KV/2nA인 경우에는 역시 deep level에 의한 스펙트럼이 가장 강하게 나타내었다. 위와 같은 결과를 분석하여 보면 band-edge peak은 빔 전류의 의존성이 강하고 yellow band peak은 가속 전압의 의존성이 강함을 알 수가 있었다.

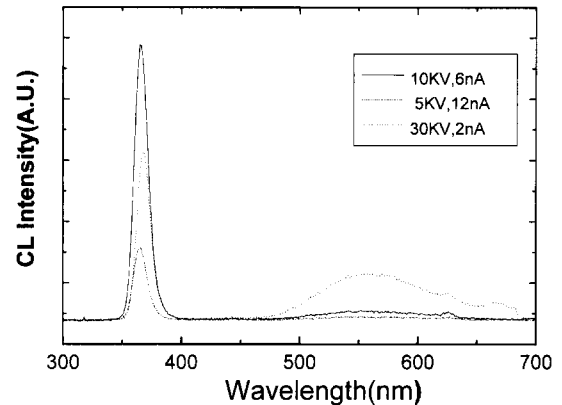


그림 4. Excitation power를 일정하게 유지시키고 측정된 상온 CL 스펙트럼  
Fig. 4. Room temperature CL spectra taken with a constant excitation power.

그림 5에서는 약 0.8mm 크기의 hexagonal hillock이 보이는 시료 부분에 대한 SEM 사진이다. 이와 같은 미세구조에 대한 광 특성 변화를 알아 보기 위하여 point scan을 하여 평탄한 표면을 갖는 부분과의 CL 스펙트럼을 비교 검토하여 보았다. 사진에서 회색 보이는 둥근 점들은 electron beam이 주사된 부분이다. 이때 주사 조건은 가속 전압을 20KV, 빔 전류를 10nA로 하였다. 평탄한 표면에서의 CL 균일도를 알아보기 위해서 사진에서 나타난 바와 같이 여러 곳을 조사하여 보았으나 거의 동일한 스펙트럼이

보이므로 한 곳에서의 스펙트럼만을 hexagonal hillock 위치에서의 스펙트럼과 비교하였다. 관측된 결과는 그림 6에 나타나 있는데 평탄한 표면이나 hillock위에서의 CL스펙트럼이 세기에 있어서만 차이를 보일 뿐 peak가 나타나는 위치는 종래와 같이 364nm와 550nm이었다. 이와 같은 결과는 hillock 부근에서 다양한 결정 결함이나 불순물에 의한 yellow band peak이 증가 된다는 종래의 보고<sup>[12,13,14]</sup>와는 달리 CL 스펙트럼의 별 차이가 없는 것으로 보아 또 다른 yellow band peak의 원인이 있으리라고 추측이 되어 진다. 이에 대한 보다 자세한 연구는 현재 진행되고 있다.



그림 5. 육각형 hillock들을 갖고 있는 GaN표면의 SEM 사진  
Fig. 5. Scanning electron microscopy image of a GaN surface with hexagonal hillocks.

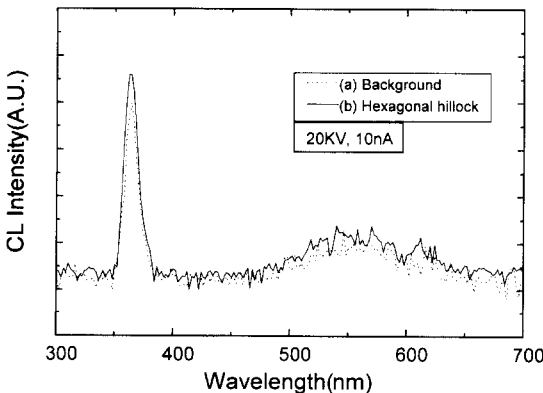


그림 6. (a)평탄한 표면과 (b)육각형 hillock으로부터 얻은 상온 CL 스펙트럼  
Fig. 6. Room temperature CL spectra obtained from (a) a smooth surface and (b) a hexagonal hillock.

#### IV. 결론

저압 유기 금속 화학 증착법으로 (0001) 사파이어 기판 위에 성장 시킨 GaN박막에 대하여 전기적, 구조적 특성이 서로 다른 세가지 시료의 광학적 성질을 실온 CL방법으로 측정하여 결정성장 메커니즘과 광학적 특성과의 상호 관계를 알아 보았다. CL스펙트럼은 band-edge emission에 해당하는 364nm 피크, 깊은 준위 결정 결함과 관계 있는 550nm 피크가 관측되었다. 그 중에 band-edge peak은 박막 결정성에 민감하게 변화하였고 빔 전류의 의존성이 강하였다. 가속 전압의 증가는 박막 두께 깊이에 따른 광 특성을 볼 수가 있었는데 yellow band peak은 가속 전압의 의존성이 강하게 나타내었다. 이에 따라 결정 성장 초기에 발생하는 박막의 결정 결함이 yellow band emission에 깊은 관계가 있음을 알 수가 있었으며 측정된 시료 중 표면에 hexagonal hillock과 같은 미세 결정 구조가 나타나는 경우에 yellow band emission 증가에는 깊은 관계가 없음이 판명 되었다.

#### 참고 문헌

- [ 1 ] S. Nakamura, M.S. Senoh, S. Nagahama, N. Iwada, T. Yamada, T. Matsushita, H. Kiyoku, Y. Sugimoto, T. Kozaki, H. Umemoto, M. Sano, and K. Chocho, "Present status of InGaN/GaN/AlGaIn-based laser diodes", Proc. of 2<sup>nd</sup> ICNS, p444, Tokushima, Oct., 1997.
- [ 2 ] H. Amano, N. Sawaki, I. Akasaki and Y. Toyoda, "Metalorganic vapor phase epitaxy growth of a high quality GaN film using AlN buffer layer", Appl. Phys. Lett., vol.48, p353, 1986.
- [ 3 ] S. Nakamura, "GaN growth using GaN buffer layer", Jpn. J. Appl. Phys., vol. 30, no.10A, pL1705, 1991.
- [ 4 ] S. Ruvimov, Z. Liliental-Weber, C. Dieker, J. Washburn, M. Koike, H. Amano, and I. Akasaki, "TEM/HREM analysis of defects in GaN epitaxial layers grown by MOVPE on SiC and sapphire", Mat. Res. Soc. Symp. Proc. vol. 468, p287, 1997.

- [ 5 ] K. Hiramatsu, H. Amano, and I. Akasaki, Cathodoluminescence of MOVPE-grown GaN layer on  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>", J. Crystal Growth, vol. 99, p375, 1990.
- [ 6 ] M. Herrera Zaldivar, P. Fernandez, and J. Piqueras, "Study of defects in GaN films by cross-sectional cathodoluminescence", J. Appl. Phys. vol. 83, no. 5, p2796, 1998.
- [ 7 ] S.J.Rosner, E.C. Carr, M. J. Ludowise, G. Girolami, and H.I. Erikson, "Correction of cathodoluminescence inhomogeneity with microstructural defects in epitaxial GaN grown by metalorganic chemical vapor deposition", Appl. Phys. Lett., 70(4), p420, 1997.
- [ 8 ] X. Li , S.Q. Gu, E.E. Reuter, S.G. Bishop and J. J. Coleman, "Effect of e-beam irradiation on a p-n junction GaN lighting emitting diode", J. Appl. Phys. vol.80, p2687, 1996.
- [ 9 ] X. Li and J. J. Coleman "Depth-resolved and excitation power dependent cathodoluminescence study of GaN films grown by metalorganic chemical vapor deposition", Appl. Phys. Lett 70(4), p438,1997
- [ 10 ] L.-L. Chao, G.S. Cargill and C. Kothandaraman, "Characterization of GaN films on sapphire by cathodoluminescence", Mat. Res. Soc. Symp. Proc. vol. 449, p719, 1997.
- [ 11 ] K. Knobloch, P. Perlin, J. Krueger, E.R. Weber, C. Kisielowski, "Effect of internal absorption on cathodoluminescence from GaN", MRS internet J. Nitride Semicond. Res. 3, 4,(1998).
- [ 12 ] M. Herrera Zaldivar, P. Fernandez, and J. Piqueras, "Luminescence from growth topographic feature in GaN: Si films", J. Appl. Phys. vol. 83, no. 1, p462, 1998.
- [ 13 ] F.A. Ponce, D. P. Bour, and W. Gotz, and P. J. Wright, "Spatial distribution of the luminescence in GaN thin films", Appl. Phys. Lett., 68(1), p57, 1996.
- [ 14 ] C. Trager-Cowan, K.P. O'Donnell, S.E. Hooper and C.T. Foxon, "Morphology of luminescence GaN films grown by molecular beam epitaxy", Appl. Phys. Lett., 68(3), p355, 1996.

---

 저 자 소 개
 

---



洪昶熹(正會員)

1956년 12월 10일생. 1984년 2월 고려대학교 전자공학과 졸업(공학사). 1986년 2월 한국과학기술원 전기 및 전자공학과 졸업(공학석사). 1991년 2월 한국과학기술원 전기 및 전자공학 학과 졸업(공학박사). 1991년 5월 ~ 1994년 7월 미국 미시간 대학 전지 전산 공학과 고체전자 실험실 Research fellow, 1994년 8월 ~ 1998년 2월 LG 종합 기술원 책임연구원. 1998년 3월 ~ 현재 전북대학교 반도체 물성연구소, 반도체 과학기술학과 교수. 주관심분야는 질화물 반도체 MOCVD 에피 성장 기술 및 광전 소자 응용과 Blue/White/UV 광소자 개발 등임