

Al 박막이 증착 된 Si(111) 기판 위에 HVPE 방법으로 성장한 GaN의 특성

신대현 · 백신영 · 이창민 · 이삼녕[†] · 강남룡* · 박승환**

한국해양대학교 수리정보·반도체물리학과, 부산 606-791

*밀양대학교 교양학부, 밀양 627-702

**대구가톨릭대학교 광반도체정보공학과, 경산 712-702

(논문접수일 : 2005년 7월 18일)

The Properties of GaN Grown by HVPE Method on the Si(111) Substrate with Pre-deposited Al Layer

Dae Hyun Shin, Shin Young Baek, Chang Min Lee, Sam Nyung Yi[†],

Nam Lyong Kang*, Seoung-Hwan Park**

Department of Semiconductor Physics, Korea Maritime University, Busan 606-791

**Faculty of Liberal Arts, Miryang National University, Miryang 627-702*

***Department of Photonics and Information Engineering, Catholic University of Daegu, Gyeongsan 712-702*

(Received July 18, 2005)

요 약

본 연구에서는 HVPE (Hydride Vapor Phase Epitaxy) 방법으로 Si 위에 GaN/AlN/Al/Si 구조를 제작하고, AlN 버퍼층의 두께에 따른 광학적 특성을 조사함으로써 효과적인 GaN 성장을 위한 HVPE에서의 공정 방법을 개선하고자 하였다. 이를 위해 Al을 증착한 Si 기판과 그렇지 않은 경우를 PL 측정을 통해 그 효과를 관찰하였고, 5 Å 두께의 Al에 대해 AlN 버퍼층의 두께를 변화시켜가면서 GaN을 성장시켜 그 특성을 조사하였다. Al을 증착한 경우가 증착하지 않은 경우에 비해 광학적 특성이 우수한 것으로 나타났으며, AlN의 두께 변화에 대해서는 양질의 GaN을 얻기 위한 최적의 두께는 약 260 Å 인 것으로 나타났다. 이 경우 SEM을 이용한 표면사진에서 GaN의 초기성장이 hexagonal 형태로 성장되고 있음을 관찰할 수 있었다. 또한 XRD의 회절 패턴은 GaN가 {0001} 방향으로 우선 배향성을 가지고 성장되고 있음을 보여주고 있었다.

주제어 : AlN, GaN, HVPE, PL

Abstract

In this work, we tried to improve the fabrication process in HVPE (Hydride Vapor Phase Epitaxy) system by using Si(111) substrate with pre-deposited Al layer. PL measurements was done for samples with and without pre-deposited Al on Si and it was also examined the dependence of the optical characteristic properties on AlN buffer thickness for GaN/AlN/Al/Si. A sample with thin Al nucleation layer on Si substrate reveals a better optical property than the other. And it suggests that the thickness of AlN buffer layer with thin Al nucleation layer on Si(111) substrate is most proper about 260 Å to grow GaN in HVPE system. The

surface morphology of GaN clearly shows the hexagonal crystallization. The XRD pattern showed strong peak at GaN{0001} direction.

Key Words : AlN, GaN, HVPE, PL

1. 서 론

III-V족 질화물들인 GaN, AlN 및 이 물질들로 구성된 화합물은 넓은 띠틈 간격을 가지기 때문에 많은 주목을 받아오고 있다. 예를 들면, GaN, AlN는 각각 3.4eV, 6.2eV의 띠틈 간격을 가지기 때문에 녹색 파장영역에서부터 자외선 파장영역까지의 빛을 만들어 낼 수 있으며, 기존의 GaAs나 InP와 같은 화합물반도체로는 불가능했던 단파장 발광소자(LED)나 레이저 다이오드(LD)와 같은 광소자에 매우 유용하게 사용되고 있다.

현재, GaN관련 광소자 제작시 가장 큰 문제점 중에 하나는 GaN의 격자상수와 열팽창계수가 유사한 기판이 없다는 것이다. 이러한 문제를 해결하기 위해 여러 가지 방법들이 제시되어 오고 있는데, 그 중 Si를 기판으로 사용한 연구가 최근에 활발하게 진행되고 있다. 그 이유는 Si 기판은 표면특성이 좋고, 사이즈가 크며, 가격이 낮기 때문이다.[1] 또한 Si 기판은 공정기술이 잘 발달되어 있을 뿐만 아니라 전자소자와 광소자 간의 접목을 이룰 수 있다는 장점을 가지고 있다.

반면, Si 위에 GaN를 성장시키기에는 서로간의 격자상수(17%)와 열팽창계수(56%)의 차이가 크기 때문에, 반드시 버퍼층이 필요하게 되며, 지금까지 여러 가지 버퍼층들이 연구되어 왔다.[2] 현재까지 버퍼층 물질로는 Al₂O₃, ZnO, AlN, SiC등이 많이 사용되어져 왔는데 그중 AlN 물질이 버퍼층으로서 많은 관심을 받아 왔으며 AlN를 사용할 경우 Al-N 결합이 Si-N 결합에 의한 SiNx 층의 형성을 억제하기 때문에 그 결과 또한 양호한 것으로 발표되고 있다.[3-8] 한편 지금까지의 대부분의 실험이 MOCVD(Metalorganic Chemical Vapor Deposition) 방법으로 Si를 기판으로 AlN 버퍼층에 GaN를 성장시켜왔는데 이때 반응관내에서 trimethylaluminium(TMA)과 ammonia를 반응시켜서 AlN 버퍼층을 형성하기 전 Si 기판위에 수초간

TMA를 먼저 흘려 주므로서 Al 박막이 먼저 형성되게 하는 방법을 사용하고 있다.[9-12] 하지만 최근에 제시된 HVPE (Hydride Vapor Phase Epitaxy) 방법에서는 이러한 연구의 성과가 거의 없는 데, 그 이유는 HVPE의 경우 성장속도가 매우 빠르기 때문에 기술적으로 성장이 어렵기 때문이다. 그러나 HVPE가 가지고 있는 경제성 즉 저비용과 빠르고 넓은 면적의 에피층 성장에 대한 매력은 이 방법에 대한 많은 연구를 필요로 하고 있다.

따라서, 본 연구에서는 HVPE 방법으로 Si 위에 GaN/AlN/Al/Si 구조를 제작하고, AlN 버퍼층의 두께에 따른 광학적 특성을 조사함으로써 효과적인 GaN 성장을 위한 HVPE에서의 공정 방법을 개선하고자 하였다. 이를 위해 Al을 증착한 Si 기판과 그렇지 않은 경우를 PL측정을 통해 그 효과를 관찰하였고, 5Å 두께의 Al에 대해 AlN 버퍼층의 두께를 변화시켜가면서 GaN를 성장시켜 그 특성을 조사하였다.

2. 실험 방법

GaN 층은 Ga 영역과 성장 영역의 온도를 독립적으로 조절할 수 있는 다중영역의 로를 가진 수평형 HVPE 장비를 이용하여 성장되었다. 저온 GaN 층과 고온 GaN 층은 각각 560°C 와 1050°C에서 성장되었고, 반응관의 압력은 상압으로 하였다. 이때 NH₃가스는 300sccm로 하였고, 저온과 고온에서의 HCl 가스는 각각2sccm 과 12sccm으로 하여 흘려주었다. 분위기 가스 및 운반가스로는 질소를 이용하였으며, Fig. 1은 GaN 성장 시 온도 프로파일을 보여준다. 성장하기 전에 Si(111) 기판은 아세톤과 메탄올로 각각 초음파 세척되었으며, 유기세척 후 Si 기판 위의 산화막 제거를 위해 BOE(Buffered Oxide Etchant) 용액을 이용하여 1분간 에칭한 후 곧바로 e-beam 증착기의 챔버에 장착하여 5Å의 Al을 증착하였다. AlN

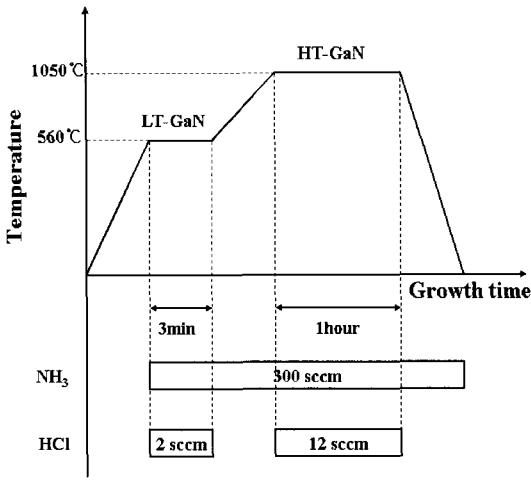


Fig. 1 Temperature profile for growth of GaN

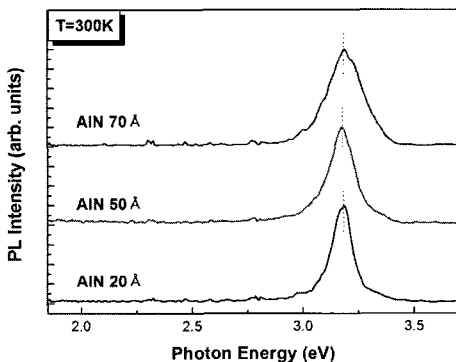
버퍼층은 RF 스퍼터 장치를 이용해 두께를 달리 하여 시료를 준비하였다. 스퍼터링에는 AlN 타겟과 Ar반응가스를 이용하였으며, 증착 시의 공정진공도는 5mTorr를 유지하였다. 이때 RF파워와 Ar가스의 유량은 각각 200W와 50sccm이었다. 기판으로는 (111) 방향의 Si 기판을 사용하였다.

Al을 증착한 Si 기판과 그렇지 않은 경우를 비교하기 위해 두 가지 샘플 즉, GaN/AlN/Al/Si와 GaN/AlN/Si을 준비하여 PL 측정을 통해 그 특성을 비교하였다. 또한, 5Å의 Al과 60에서 600Å의 두께 범위를 가지는 GaN/AlN/Al/Si 시료에 대해 두께의 함수로써 광학적 특성을 분석하고 SEM과 XRD를 통해 성장 상태를 조사 분석하였다.

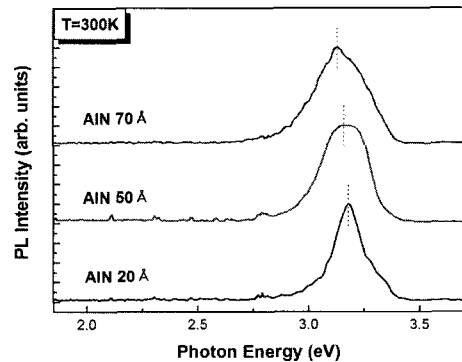
3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 (a) Si기판 위에 Al을 증착한 경우와 (b) 증착하지 않은 경우에 대한 상온에서의 각각의 AlN 두께에 대한 PL스펙트럼을 보여준다. AlN 두께는 각각 20, 50, 70Å이며, Al 박막의 두께는 5Å으로 고정하였다. Al을 증착한 시료들에서는 band-edge 방출에 의한 것으로 생각되는 피크들이 관측되며, 그 피크 에너지는 3.19eV로 일정한 값을 유지하고 있으나 Al을 증착하지 않은 시료들에서는 AlN의 두께가 두꺼워짐에 따라 에너지가 줄어드는 경향을 보여주고 있다. 예를 들면, AlN 두께가 20과 70Å일 때 그 에너지는 각각 3.19eV와 3.13eV이다. 또한, FWHM (Full Width at Half Maximum)의 경우도 Al을 증착되었을 때가 더 좁게 나왔는데, 두 경우의 FWHM 평균값을 비교해 보면 Al을 증착한 경우와 증착하지 않은 경우에 대해 각각 0.15eV, 0.24eV로 Al을 증착 되었을 때가 비교적 GaN 성장 특성이 우수함을 알 수 있다.

Fig. 3은 GaN/AlN/Al/Si 시료에 대한 상온에서의 (a) AlN 버퍼층의 두께에 따른 PL 측정 결과와 (b) FWHM의 변화를 보여준다. AlN의 두께가 260Å인 ④번 시료의 피크 에너지 값은 3.29eV로서 GaN의 띠 간격인 3.4eV에 가장 가까운 것을 볼 수 있고, FWHM의 값도 가장 작은 것을 확인할 수 있다. 즉, AlN 버퍼층의 두께가 260Å보다 더 두껍거나 얇을 경우에는 반치폭이 증가한다



(a) GaN/AlN/Al/Si(111)



(b) GaN/AlN/Si(111)

Fig. 2 PL spectra of GaN dependent upon (a) with pre-deposited Al layer on Si substrate (b) without pre-deposited Al layer on Si substrate

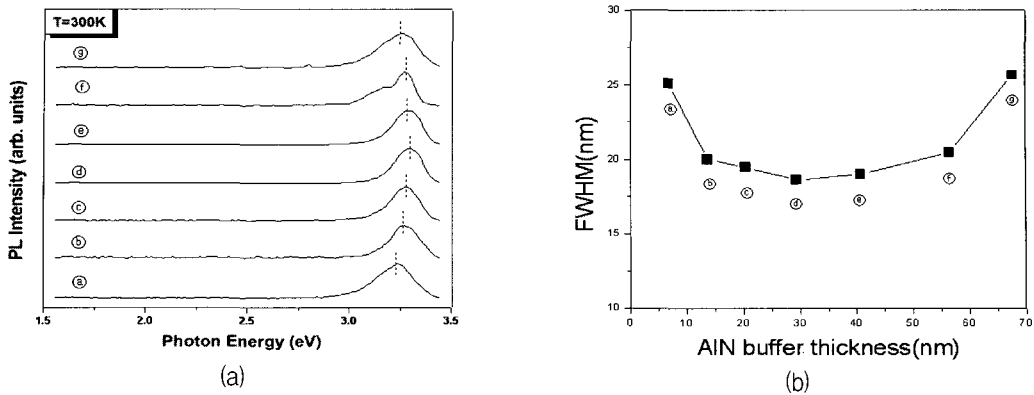


Fig. 3 The optical properties of GaN /AlN/Al/Si(111) at various AlN thicknesses (③ 60 Å, ④ 120 Å, ⑤ 180 Å, ⑥ 260 Å, ⑦ 360 Å, ⑧ 500 Å, ⑨ 600 Å) (a) PL spectra of GaN epilayer grown on various AlN thicknesses, (b) The dependence of FWHM on AlN buffer layer thickness

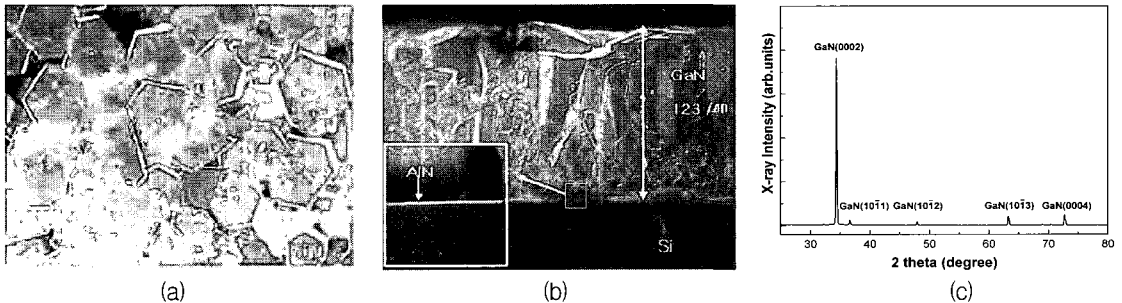


Fig. 4 The crystallinity of GaN/AlN/Al/Si(111) with 260 Å thick AlN (a) SEM image of surface morphology, (b) Cross-sectional SEM image, (c) X-ray diffraction pattern of GaN surface

는 점에서 PL 특성이 나빠지는 경향을 보인다. 한편, 같은 HVPE 성장 시스템을 사용하여 기판을 사파이어로 하여 성장된 시료의 경우 3.4eV의 피크 에너지 값을 보여주는데, [4] Si를 기판으로 한 시료의 피크 에너지 값인 3.29eV는 이보다 약 0.11eV 정도 작게 나타나고 있다. 일반적으로 기판과 GaN와의 격자 상수 및 열팽창계수 차이에 의해 계면에서 많은 결함과 변형이 일어나며 혹은 휨 현상이나 균열이 발생하게 되는데 이러한 GaN 막에 존재하는 잔류변형(residual strain)은 격자 상수를 변화하게 하여 결정 특성을 변화시킨다. 예를 들면 Al₂O₃ 기판에 GaN를 성장시킬 경우 SiC 기판을 사용할 때 보다 PL 피크 위치가 단파장 쪽으로 20~30meV 차이가 나는데 이는 Al₂O₃ 기판 위에 성장시킨 GaN 박막이 압축성 응력(compressive stress)을 받고 있기 때문이다.[13]

즉 에너지는 구조적 결함에 의해 영향을 받는데 본 실험의 결과 또한 17%의 격자 상수 차이를 가진 에피층과 기판 사이의 잔류 응력에 의한 띠 간격의 변화 및 완전하지 않은 2차원 성장 등을 원인으로 생각할 수 있다. 따라서, AlN 두께가 260 Å인 근방에서 더욱 세밀한 성장 조건의 탐구와 성장 조건을 살펴 볼 필요가 있다.

Fig. 4는 AlN 버퍼층의 두께가 260 Å 인 GaN/AlN/Al/Si 시료에 대한 (a) 초기 표면 형상, (b) GaN의 측면 모습의 SEM 사진, 그리고 (c) XRD의 회절 패턴을 보여준다. SEM 사진으로부터 두께가 약 123 μm인 GaN 층과 버퍼층으로 사용된 AlN를 확인할 수 있다. 또한, 이 시료에 대한 XRD의 회절 패턴은 GaN의 (0002)면에 해당하는 피크의 크기가 강하게 나타남을 보여주고 있으며, 이로부터 GaN가 성장 방향에 대하여 {0001}면 방향으로 우

선 배향성을 가지고 성장되고 있음을 알 수 있다. 그리고 (a)에서 보여지는 것처럼, 성장된 GaN의 전형적인 hexagonal 구조를 볼 수 있는데, 육각형 형태의 결정 구조 위에 다시 추가적인 핵이 형성되어 성장되어가고 있음을 볼 수 있다. 2차원 삼형 성장이 일어나기 위해서는 hexagonal 결정의 {100}면의 성장 속도가 {0001}면의 성장보다 더 빨리 진행되어야 한다.[14] 즉, 이 경우 GaN의 {100}면과 {0001}면 사이에 성장속도 차이가 나타나며, 이로 인해 2D형태의 성장 형태로 이루어질 수 있다. 더불어, 성장 메커니즘은 적절한 조건에서의 후막성장 상태를 관찰함으로써 이해될 수 있다. 한편, 여기에서는 보여지지 않았지만, AlN의 두께가 260 Å일 때보다 더 얇거나 두꺼울 경우 기판과 GaN의 격자상수나 열팽창 계수와 같은 이종 에피택시 성장으로 인해 발생하는 특성 차이를 완화시키는 버퍼층의 역할이 미흡하여 뚜렷한 hexagonal 형태의 모습이 관찰되지 않았다.

4. 결 론

본 연구에서는 MOCVD 공정개념을 이용하여 아주 얇은 Al이 증착된 Si(111)을 기판으로 사용하여 HVPE에서 GaN를 성장시키는 시도를 해보았으며, AlN 두께 변화를 통하여 GaN 성장에 적절한 두께를 알아보려고 하였다.

선형실험에서 Si 기판 위에 Al 박막이 있는 경우가 GaN의 PL 특성이 더 좋은 값을 나타냄을 볼 수 있었다. 또한 AlN의 두께를 변화 (60 ~ 600 Å) 시켜가면서 GaN 결정을 성장시켰을 때 AlN의 두께에 따라 PL 특성이 변화함을 볼 수 있었는데 그 중 260 Å 일때가 3.29eV로 가장 짧은 파장대의 띠 간격을 나타내었고 FWHM 또한 가장 작은 값을 나타냈다. SEM 상을 통해 hexagonal 구조의 성장 모습을 확인 할 수 있었고 XRD 측정 결과 (0002) 방향으로 우선 성장되고 있음을 확인할 수 있었다. 즉 AlN의 버퍼층이 260 Å 정도일 때 GaN의 특성이 가장 좋음을 볼 수 있었는데 이는 MOCVD 방법에 의해 GaN 성장 시 150~350 Å 정도의 AlN 두께를 제시하고 있는 다른 논문들의 결과 범주 내에 들고 있음을 확

인할 수 있었다.[9] 또한 SEM 상에 따른 표면 형상과 XRD에 의한 (0002) 성장 방향을 종합하여 볼 때 hexagonal 형태의 단결정이 주로 {0001} 방향으로 배향되어 성장되고 있으나 아직은 {100}면 방향의 성장이 충분히 일어나지 않아서 다결정 형태의 결정 구조가 형성되고 있음을 볼 수 있었다. 이는 향후 AlN 버퍼층의 두께가 260 Å 일 때의 Al과 AlN 사이의 적절한 두께 비율과 GaN의 후막 성장 조건에 대한 연구를 통해 향상시킬 수 있을 것으로 생각된다.

감사의 글

이 논문은 2004년도 학술진흥재단의 지원에 의하여 연구되었음. (KRF-2004-002-C00078)

참 고 문 헌

- [1] H. J. Kim, H. S. Paek, and J. B. Yoo, *Surface and Coatings Technology* **131**, 465 (2000).
- [2] L. Liu and J. H. Edgar, *Materials Science and Engineering* **R 37**, 61 (2002).
- [3] A. Reihner, J. Blasing, A. Dadgar, A. Diez, and A. Krost, *J. Crystal Growth* **248**, 563 (2003).
- [4] S. N. Yi, H. S. Ahn, M. Yang, K. H. Kim, H. Kim, J. Y. Yi, J. H. Chang, H. S. Kim, S. C. Lee, and S. W. Kim, *J. Korean Phys. Soc.* **45**, S598 (2004).
- [5] N. C. Chen, C. F. Shih, C. A. Chang, A. P. Chiu, S. D. Teng, and K. S. Liu, *phys. stat. sol. (b)* **241**, 2698 (2004).
- [6] K. H. Kim, H. Kim, M. Yang, H. S. Ahn, S. N. Yi, N. Kameshiro, Y. Honda, M. Yamaguchi, and N. Sawaki, *J. Korean Phys. Soc.* **42**, S219 (2003).
- [7] L. Torrison, J. Tolle, I. S. T. Song, and J. Kouvetakis, *Thin Solid Films* **434**, 106 (2003).
- [8] P. W. Yu, C. S. Park, and S. T. Kim, *J. Appl. Phys.* **89**, 1692 (2001).

- [9] Y. Lu, X. Liu, D. C. Lu, H. Yuan, Z. Chen, T. Fan, Y. Li, P. Han, X. Wang, D. Wang, and Z. Wang, *J. Crystal Growth* **236**, 77 (2002).
- [10] Y. Lu, X. Liu, X. Wang, D. C. Lu, D. Li, X. Han, G. Cong, and Z. Wang, *J. Crystal Growth* **263**, 4 (2004).
- [11] J. W. Lee, S. H. Jung, H. Y. Shin, I. H. Lee, C. W. Yang, S. H. Lee, and J. B. Yoo, *J. Crystal Growth* **237**, 1094 (2002).
- [12] S. H. Jang and C. R. Lee, *J. Crystal Growth* **283**, 64 (2003).
- [13] D. V. Tsvetkov, A. S. Zubrilov, Yu. V.I. Nikolaev, V. A. Soloviev, Melnik, and V. A. Dmitriev, *MRS internet J. S. Res.* **1**, 35 (1996).
- [14] 이수민, *Hydride Vapor Phase Epitaxy를 이용한 GaN 후막 증착과 극성이 결정 성장에 미치는 영향* 서울대학교 대학원 공학박사 학위논문, 2002.