

Sb 계면활성제에 의한 p-GaN 박막의 홀농도 향상

김자연^a · 박성주^b · 문영부^c · 권민기^{d*}

^a한국광기술원, 광주 500-779

^b광주과학기술원, 신소재공학과, 광주 500-712

^c(주)더리즈, 용인 449-871

^d조선대학교, 광기술공학과, 광주 501-759

(2011년 2월 24일 받음, 2011년 4월 4일 수정, 2011년 4월 25일 확정)

본 논문은 고휘도 발광소자의 특성을 높이기 위한 p-GaN 박의 홀농도 향상을 연구하였다. 우리는 metal organic chemical vapor deposition 법을 이용하여 Antimony (Sb)가 p-GaN의 홀농도 향상에 도움을 주는 것을 확인하였다. Atomic force microscope 측정을 통해 Sb가 계면활성제처럼 역할을 함으로써 p-GaN의 2차원 성장이 촉진됨을 알 수 있었다. 또한 X-ray diffraction 결과 [002] 면과 [102] 면의 반폭치가 Sb 도핑과 함께 줄어드는 것을 통해 Edge과 Screw 전위의 감소와 photoluminescence 결과에서 450~500 nm 청색 파장 영역에서 발광의 세기가 현저히 줄어드는 것으로 보아 질소 공극이 감소되는 것이 홀농도 향상의 주된 원인을 알 수 있었다. Trimethylantimony가 10 μmol/min일 때 홀농도는 최대가 되었고 그때 홀농도는 $5.4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 이었다.

주제어 : GaN, 질화갈륨, Light emitting diode, p형, III-V, 화합물 반도체

I. 서 론

GaN, AlN, InN 등의 III-V족 화합물 반도체는 넓은 띠틈 밴드갭 때문에 자외선부터 적외선에 이르는 넓은 범위 파장의 고효율, 고휘도 발광다이오드(LED) 및 레이저 다이오드 응용에 각광받고 있다 [1,2]. 마그네슘(Mg)은 일반적으로 MBE (Molecular Beam Epitaxy)나 MOCVD (Metalorganic chemical vapor deposition)법을 통해 성장되는 GaN 박막의 p형 도펀트처럼 이용된다. 하지만 Mg이 도핑된 GaN 박막은 높은 저항과 낮은 전도도를 갖는다고 알려져 있다. 다음과 같은 두 가지 현상이 이러한 높은 저항과 전도도의 주된 이유가 된다. 첫째로 수소에 의한 전기적으로 비활성인 Mg-H complex 형성을 들 수 있다 [3-5]. 급속 열처리 등의 방법으로 Mg-H 본당을 제거할 수 있다. 둘째로 Mg 억셉터와 질소 공극에 의해 발생하는 $\text{Mg}_{\text{Ga}}-\text{V}_{\text{N}}$ 깊은 준위 도너에 의한 전공의 자기보상효과이다 [6,7]. 질소 공극, V_{N} 과 Mg 억셉터는 반대의 극성으로 서로 결합하여 $\text{Mg}_{\text{Ga}}-\text{V}_{\text{N}}$ 깊은 준위를 형성한다. 이러한 문제를 해결하기 위해서는 질소 공극을 억제할 수 있는 기술이 요구된다.

반도체 성장에 있어 계면활성제의 사용은 물질의 성장을

지배하는 결정 성장 메커니즘을 넘어 제어할 수 있도록 도와준다. 이것은 계면활성제를 이용함으로써 흡착, 핵생성, 표면 확산, 측면 성장 등 성장에 영향을 주는 인자를 변화할 수 있음을 나타낸다. 이를 통해 이차원 성장 및 3차원 성장을 모두 제어할 수 있도록 도와준다 [8,9]. 예를 들면 GaInP 성장에 Bi 계면활성제에 의해 3차원 성장을 완전히 제거하고 2차원 성장만 일어날 수 있도록 제어가 가능하다 [10]. Sb 계면활성제는 박막의 수직 성장을 억제하고 수평 성장을 촉진함으로써 질소 공극을 줄임으로 도핑되지 않은 GaN 박막의 이차원 성장을 촉진함으로써 표면 거칠기 및 결함 감소에 의해 구조적, 광학적 특성을 향상시킬 수 있음이 보고되었다 [11,12].

본 연구에서는 Sb 계면활성제를 이용하여 p-GaN 박막 결함을 줄임으로써 자기 보상 효과를 억제함으로써 p-GaN 박막의 홀농도가 향상됨을 확인하였다.

II. 실험방법

p형 GaN 박막은 MOCVD 장치를 이용하여 Sapphire 기판 위에 성장되었다. Trimethylgallium (TMGa), Bis-

* [전자우편] mkkwon@chosun.ac.kr

cyclopentadienyl magnesium (CP_2Mg), 암모니아(NH_3)가 p형 GaN 성장을 위한 소스로 이용되었다. 사파이어 기판은 GaN 박막을 성장하기 전에 $1,050^\circ C$ 에서 수소로 표면을 에칭하였다. 다음, 온도를 550° 로 내린 후 GaN 버퍼층을 25 nm 성장하였다. 버퍼의 짧은 시간동안 고온 열처리 후에 p형 GaN 박막을 $1,000^\circ C$ 에서 $0.8 \sim 0.9 \mu m$ 두께로 성장하였다. 계면활성제의 효과를 확인하기 위해 Trimethylantimony (TMSb)의 양을 0에서 $20 \mu mol/min$ 까지 변화하였다. 구조적 분석을 위하여 X-ray diffraction (XRD), 광학적 분석을 위해서 Photoluminescence (PL), 표면 분석을 위해서 Atomic force microscope (AFM)을 수행하였다. 전기적 특성 분석을 위해 반 테르 파우 방법을 이용한 홀 효과를 측정하였고 이때 p-GaN는 $800^\circ C$ 에서 5분간 열처리하였고 In-Zn 접촉 금속을 이용하여 수행되었다.

III. 실험결과 및 고찰

Fig. 1은 TMSb의 유량에 따른 홀농도 변화 및 이동도의 변화를 나타내 주는 그래프이다. 그림에서 보듯이 TMSb의 유량이 $10 \mu mol/min$ 까지 증가하는 동안 홀농도가 $3 \times 10^{17} cm^{-3}$ 에서 $5.4 \times 10^{17} cm^{-3}$ 까지 증가하였으며 이후 TMSb의 유량이 $20 \mu mol/min$ 까지 증가됨에 따라 홀농도가 다시 감소하는 경향을 보였다. 이러한 현상은 TMSb가 계면활성제처럼 역할을 함으로써 n형처럼 역할을 하는 질소 공극이 줄어들었음을 나타낸다. 하지만 유량이 $20 \mu mol/min$ 이상 증가되었을 때는 Sb가 박막의 특성을 저하함으로 결함 등

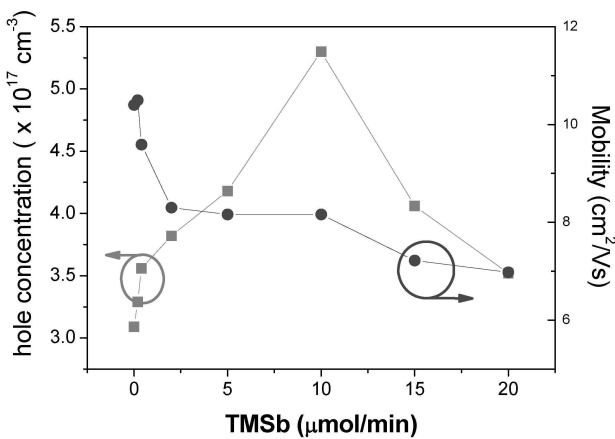


Figure 1. Hole concentration and mobility of p-GaN vs. flow rate of TMSb.

이 발생하여 다시 홀농도가 감소됨을 보였다. 반면 이동도는 TMSb 유량이 증가하는 동안 감소되는 현상을 보였다.

Fig. 2는 TMSb의 유량 변화에 따른 Sheet 저항의 그래프이다. 그림에서 TMSb의 유량이 $10 \mu mol/min$ 까지 증가하는 동안 Sheet 저항이 $1.94 \times 10^4 ohm/sq$ 에서 $1.44 \times 10^4 ohm/sq$ 로 감소하였으며 유량이 더 증가되었을 때 크게 증가되는 모습을 보였다. Sheet 저항은 Ohmic 접촉 저항에 크게 영향을 주기 때문에 TMSb 도핑과 함께 Sheet 저항의 감소는 LED 제작 시 전기적 특성을 크게 향상시킬 수 있을 것으로 기대된다.

계면 활성제가 p-GaN 성장 중 3D 성장을 억제하고 수평 성장을 촉진하는 것을 확인하기 위하여 성장된 시편에 대한 AFM 표면 분석을 실행하였다. Fig. 3에서 볼 수 있듯

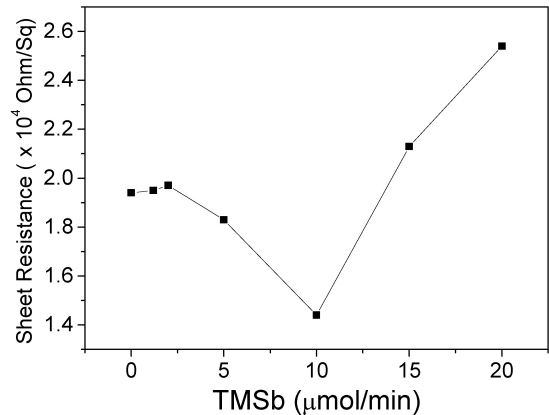


Figure 2. Sheet resistance of p-GaN vs. flow rate of TMSb.

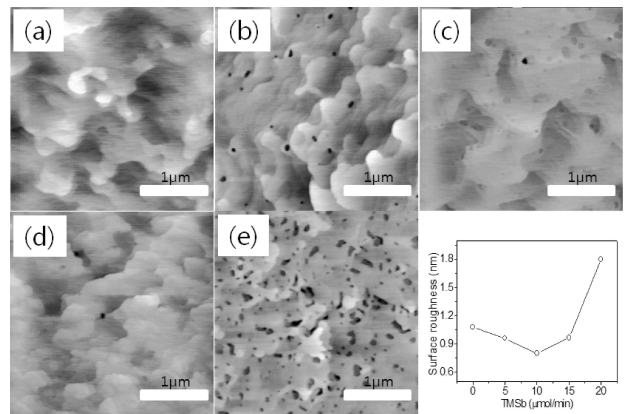


Figure 3. AFM images of p-GaN depending on flow rate of TMSb. (a) $0 \mu mol/min$, (b) $5 \mu mol/min$, (c) $10 \mu mol/min$, (d) $15 \mu mol/min$ and (e) $20 \mu mol/min$ and surface roughness vs. flow rate of TMSb.

이 TMSb의 유량을 10 $\mu\text{mol}/\text{min}$ 까지 증가하는 동안 p-GaN의 표면 거칠기가 1.1 nm에서 0.8 nm 로 줄어드는 것을 확인할 수 있다. 이것은 Fig. 1에서 Sb의 도핑과 함께 홀농도가 상승하는 이유와 같이 Sb의 이용과 함께 2D 성장이 촉진된 결과라고 설명할 수 있다. 하지만 유량이 20 μmol 이상 증가했을 때 Fig. 3 (e)에서 보여주듯이 표면에 공극이 많이 형성되었고, 또한 표면 거칠기도 1.8 nm 로 크게 나빠지는 것을 볼 수 있다. 이것은 TMSb의 유량을 허용치 이상으로 증가시켰을 때 Sb가 질소 자리를 치환함으로 오히려 결함을 발생하고 따라서 표면에 공극을 형성시키고, Fig. 1과 같이 전기적 특성 저하를 일으킬 수 있음을 확인하였다.

Fig. 4는 Sb 도핑(TMSb = 10 $\mu\text{mol}/\text{min}$)과 도핑이 없는 샘플의 [002] 면과 [102] 면의 X-ray-diffraction (XRD) 결과이다. 일반적으로 XRD 결과 중 [002] 면에 대한 결과는 Screw 및 혼합된 형태의 전위(Dislocation)의 정보를

포함하고 있으며 [102] 면에 대한 결과는 Edge 전위에 정보를 담고 있다. 그림에서 보여주듯이 TMSb가 10 $\mu\text{mol}/\text{min}$ 일 때 [002] 면과 [102] 면의 반폭치가 489 arcsec에서 461 arcsec로 805 arcsec에서 780 arcsec로 감소됨을 확인할 수 있다. 따라서 Sb의 도핑과 함께 Screw 와 Edge 전위들이 감소했음을 보여 준다. 이것은 Hall 측정 결과와 AFM 결과와 일치한다.

질소 공극의 감소를 확인하기 위해 Sb 도핑(TMSb = 10 $\mu\text{mol}/\text{min}$)과 도핑이 없는 시편에 대해 PL을 측정하였다. Fig. 5에서 보여주듯이 450~500 nm 청색 파장부분의 발광의 세기가 Sb가 도핑된 시편에서 현저히 줄어드는 것을 볼 수 있다. 450~500 nm 파장부분의 발광은 일반적으로 Mg_{Ga} 과 질소 공극의 복합체에 의한 발광으로 알려져 있다 [13]. 따라서 이 부분의 발광의 세기가 줄어드는 것은 질소 공극이 줄어드는 것으로 설명될 수 있다. 따라서 홀농도의 향상이 질소 공극의 감소와 함께 자기 보상 효과가 크게 줄어들 것으로 설명될 수 있다.

Fig. 6은 p-GaN에 Sb 도핑을 한 경우(TMSb = 10 μ

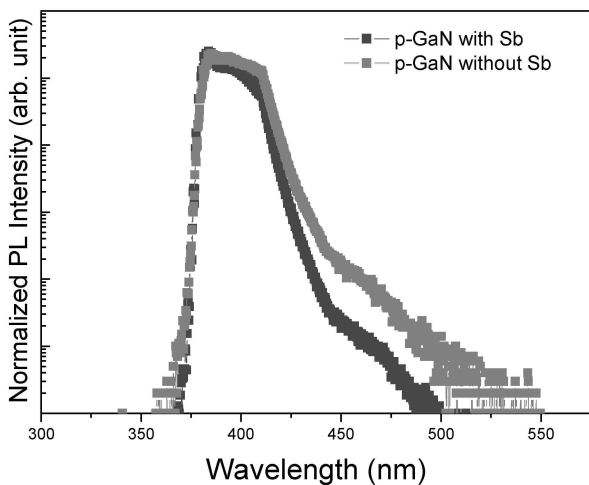


Figure 5. Normalized PL intensity of p-GaN with and without Sb.

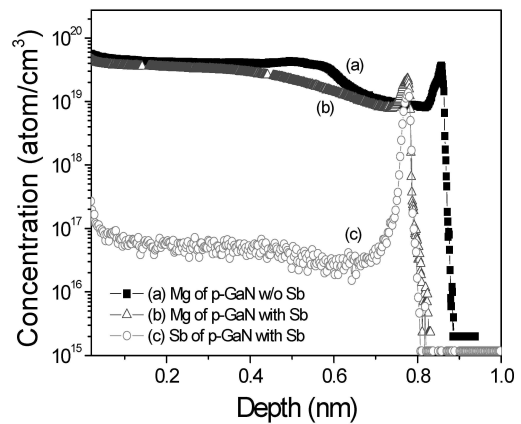


Figure 6. SIMS result on p-GaN with and without Sb.

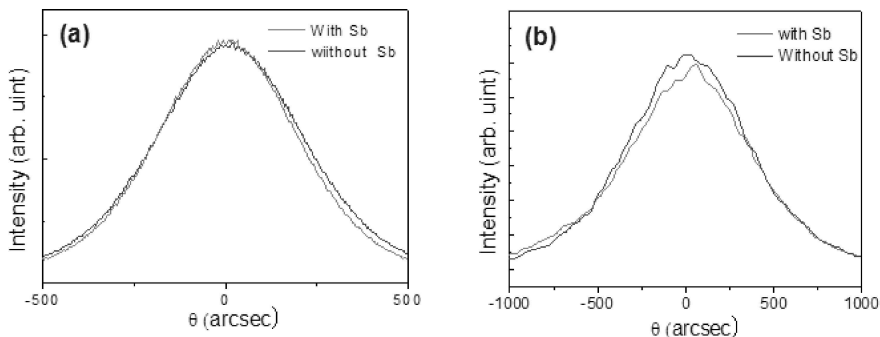


Figure 4. XRD Spectra of p-GaN with and without Sb of (a) [002] and (b) [102] plane.

mol/min)와 도핑 없이 성장된 p-GaN의 Secondary ion mass spectroscopy (SIMS) 결과이다. Sb의 도핑 없이 성장된 시편의 경우 $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 이상의 Mg이 도핑되어 있는 것을 확인할 수 있다. Sb가 p-GaN에 도핑된 경우에는 Mg 함량이 약간 줄어드는 것을 확인할 수 있었다. Sb의 양은 Mg에 비해 1,000배 이상 작은 양인 $8 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 정도인 것으로 확인되었다. 이는 Sb가 실제 박막에 함유된 양이 매우 작음을 보여준다. 또한 성장두께가 Sb 도핑이 없는 p-GaN 경우에는 성장 두께가 0.9 μm 인 반면 Sb 도핑이 있는 p-GaN 경우에는 성장 두께가 0.8 μm 였다. 이것은 Sb 도핑과 함께 2D 성장이 촉진된 결과라고 설명될 수 있다.

IV. 결 론

p-GaN의 홀농도 향상을 위해 계면활성제인 Sb를 이용하였다. TMSb의 양이 10 $\mu\text{mol/min}$ 이었을 때 홀농도는 $5.4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 까지 증가되었으며 TMSb가 이용되지 않은 시편에 비해 1.8배 정도 홀농도가 향상이 됨을 확인하였다. 이것은 XRD결과 [002] 면과 [102] 면의 반폭치가 Sb 도핑과 함께 줄어드는 것을 통해 Edge 과 Screw 전위의 감소가 원인이 됨을 알 수 있었고 또한 PL 결과에서 450~500 nm 청색과장 영역에서의 발광의 세기가 현저히 줄어드는 것으로 보아 질소 공극이 감소되는 것이 주된 원인임을 알 수 있었다.

감사의 글

본 과제(결과물)는 교육과학기술부의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 광역경제권 선도산업 인재양성사업의 연구결과입니다.

참고문헌

- [1] R. M. Fletcher, Opt. Photonics News **10**, 19 (1999).
- [2] E. F. Schubert and J. K. Kim, Science **308**, 1274 (2005).
- [3] I. L. Sugiura, M. Suzuki, J. Nishio, K. Itaya, Y. Kokubun, and M. Ishikawa, Jpn. J. Appl. Phys. **Part137**, 3878 (1998).
- [4] W. Götz, N. M. Johnson, J. Walker, D. P. Bour, H. Amano, and I. Akasaki, Appl. Phys. Lett. **67**, 2666 (1995).
- [5] J. Neugebauer and C. G. Van de Walle, Phys. Rev. Lett. **75**, 4452 (1995).
- [6] S. Yamaguchi, Y. Iwamura, Y. Watanabe, M. Kodaki, Y. Yukawa, S. Nitta, S. Kamiyama, H. Amano, and I. Akasaki, Phys. Stat. Sol. (a) **192**, 453 (2002).
- [7] F. C. Chang, K. C. Shen, H. M. Chung, M. C. Lee, W. H. Chen, and W. K. Chen, Chinese J. Phys. **40**, 637 (2002).
- [8] I. Markov, Phys. Rev. B **53**, 4148 (1996).
- [9] I. Markov, Phys. Rev. B **50**, 11271 (1994).
- [10] S. W. Jun, C. M. Fetzner, R. T. Lee, J. K. Shurtleff, and G. B. Northrup, J. Neugebauer, Phys. Rev. B **60**, R8473 (1999).
- [11] L. Zhang, H. F. Tang, J. Schieke, M. Mavrikakis, and T. F. Kuech, J. Appl. Phys. **92**, 2034 (2002).
- [12] A. A. Gokhale, T. F. Kuech, and M. Mavrikakis, J. Cryst. Growth **285**, 146 (2005).
- [13] S. W. Kim, J. M. Lee, C. Huh, N. M. Park, H. S. Kim, I. H. Lee, and S. J. Park, Appl. Phys. Lett. **76**, 3079 (2000).

Enhanced Hole Concentration of p-GaN by Sb Surfactant

J. Y. Kim^a, S. J. Park^b, Y. B. Moon^c, and M. K. Kwon^{d*}

^a*Korea photonic Technology Institute, Gwangju 500-779*

^b*Materials science & Engineering, Gwangju institute of science & technology (GIST), Gwangju 500-712*

^c*TheLeds co. Young-In 449-871*

^d*Photonic Engineering, Chosun university, Gwangju 501-759*

(Received February 24, 2011, Revised April 4, 2011, Accepted April 25, 2011)

The role and effect of Sb surfactant on structure and properties of p type gallium nitride (GaN) epilayers have been investigated. It was found that there was a increase of hole concentration with Sb surfactant, compared to typical Mg-doped p-GaN. The structural and optical quality of p-GaN epilayers were accessed by x-ray diffraction, photoluminescence and atomic force microscope measurements. The results clearly show that the increase in hole concentration with Sb surfactant can be resulted from decrease in the dislocations and nitrogen point defects.

Keywords : GaN, Surfactant, Metal organic chemical vapor deposition, p-GaN, Gallium nitride, Compound semiconductor

* [E-mail] mkkwon@chosun.ac.kr