

활성화 이온빔 처리된 사파이어 기판상 MOCVD로 성장시킨 GaN의 열처리 효과

이상진 · 변동진¹ · 홍창희* · 김궁호**

고려대학교 재료 · 금속공학부

* 전북대학교 반도체 물성 연구 센터 반도체 과학기술학과

** 한국 과학기술 연구원 세라믹 연구부

Effects of Postannealing on GaN Grown by MOCVD on Reactive Ion Beam Pretreated Sapphire Substrate

S. J. Lee, D. Byun¹, C.-H. Hong* and G. Kim**

Division of Materials Science and Engineering, Korea University

* Department of Semiconductor Science and Technology, Chonbuk University

** Division of Ceramics, Korea Institution of Science and Technology

1 : corresponding author : dbyun@korea.ac.kr

(2000년 11월 15일 받음, 2001년 1월 12일 최종수정본 받음)

초록 사파이어 (0001) 기판의 활성화 이온빔 (RIB) 처리 후 MOCVD에서 성장한 GaN 박막의 열처리를 통한 구조 변화를 살펴보고, 전기적 성질의 변화를 관찰하기 위하여 전기로를 이용하여 열처리를 하였다. 시편의 분석을 위하여 DCXRD, Hall, TEM을 사용하였다. 1000°C에서 시간을 변화시키면서 열처리한 시편에서 DCXRD의 FWHM은 약 50 arc-sec 정도 감소하였고, Hall 이동도는 약 80cm²/V · sec 정도 향상되었다. 가장 좋은 Hall 이동도를 보인 처리된 시편과 처리 전 시편의 TEM 비교 관찰에서 전위 밀도는 56~59% 정도 감소하였고 격자의 변형도 줄어들었다. 이것은 결정의 질과 전기적 성질 사이의 상관관계를 암시하며, 기판의 RIB 처리와 성장 후 적절한 열처리의 조합이 MOCVD로 성장시킨 GaN 박막의 특성을 개선시키는 것을 명확하게 보여준다.

Abstract GaN is a key material for blue and ultraviolet optoelectronics. Postannealing process was employed to investigate the structural change and the effect on electrical property of the GaN thin film grown on reactive ion beam (RIB) treated sapphire (0001) substrate. Full width half maximum (FWHM) of double crystal x-ray diffraction (DCXRD) spectra and Hall mobility of the specimen were significantly changed depending on the postannealing time at 1000°C in N₂ atmosphere. FWHM of DCXRD reduced upto about 50arc-sec and the mobility increased about 80cm²/V · sec. The postannealed specimen with the best mobility was compared with sample without annealing by TEM. The former sample showed a decrease in the lattice strain and reduction of dislocation density by about 56~59%. This implies that there is a strong correlation between crystalline quality and the electrical property of the film. The present results clearly show that the combination of RIB pretreatment and proper post annealing conditions results in the improved properties of GaN films grown by MOCVD.

Key words: GaN, MOCVD, reactive ion beam, 열처리

1. 서 론

Wurtzite GaN은 상온에서 3.4 eV의 직접 천이형 밴드갭을 가지며 기판과의 부정합 정도가 발광 특성에 큰 영향을 주지 않아서 청색 및 자외선 영역의 light emitting diode(LED)와 laser diode(LD) 소자에 유용하게 사용되는 재료이다.^{1~3)} 특히 같은 Wurtzite 구조를 가지며 밴드갭이 각각 1.9 eV 6.2 eV인 InN, AlN와 연속적인 고용체를 형성할 수 있기 때문에 불순물의 활성에너지 및 도핑 농도에 따라 약간의 파장 조절이 가능하므로 조성에 따른 삼원계 질화물을 제조하여 파장의 선택 범위가 넓은 가시 발광 다이오드의 제작이 가능하다.⁴⁾ GaN 박막은 LED와 같

은 발광 다이오드의 응용뿐만 아니라 정보 표시 분야의 급격한 발달을 유도하였다. 특히 FED (field emission display) 용 에미터 팁(emitter tip)이나 청색 반도체 LD를 위한 재료 물질로 응용성을 각광 받고 있다.

이렇게 좋은 응용성을 가진 GaN은 물질의 특성상 벌크 형태의 단결정 제조가 매우 어려워 현재 상업화 된 것은 화학 기상 증착 방법(MOCVD)을 이용하여 기판 위에 에피택셜 성장한 박막 물질을 사용한다. 따라서 GaN 박막은 호모 에피택셜 성장보다 헤테로 에피택셜 성장이 더 일반적이며 이에 따른 기판의 선택이 근본적인 문제로 대두된다. GaN과 이종 기판 물질의 격자상수와 열팽창계수가 현격한 차이를 나타내므로 증착 초기의 핵생성 단계에서부터 기판

과의 부정합에 기인한 격자 결함이 생성된다. 특히 GaN 박막 성장에 사용되는 이종 기판으로는 사파이어 ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)의 사용이 대표적이나 GaN과의 격자 부정합의 차이가 a 축의 경우 16%나 되므로 박막 성장 초기부터 발생하는 부정합 전위, threading 전위, 적층결합 및 IDB (inversion domain boundary) 등의 결함이 관찰된다.^{5~7)}

이러한 결함의 감소는 소자의 수명과 발광 효율을 높이는 데 가장 중요한 요소가 되므로 결함을 개선하는 노력이 여러 방법을 통해 시도되고 있다. 종래에 시도된 방법으로는 완충층을 사용하는 것이며, 완충층은 기판과 박막간의 격자 부정합에 의한 계면 자유에너지를 흡수하는 역할을 하므로 GaN 성장 초기에 발생하는 고립 island형 핵생성을 억제하여 균일한 GaN 핵생성을 드는 것으로 보고되고 있다.⁷⁾ 통상적으로 Akasaki에 의한 AlN이나 Nakamura에 의해 성공을 거둔 GaN 완충층이 사용된다.^{8,9)} 특히 박막 성장 전에 사파이어 (0001) 기판을 활성화 이온 빔(RIB) 처리하여 GaN 박막을 성장시킨 연구의 결과에 의하면 RIB 처리한 기판에 성장한 GaN 박막의 경우, 고온에서의 박막 성장 이후에도 기판과 박막의 계면에 비정질상과 결정화 된 상이 공존하며 microscale의 ELOG (epitaxial lateral over growth) 성장에 의하여 박막 내부의 응력이 감소하여 결합 밀도가 대략 $\sim 10^8/\text{cm}^2$ 정도로 감소하는 것으로 나타났다.¹⁰⁾ 이는 시편의 후열처리 과정을 통하여 잔존하는 비정질상의 재결정화를 유도하여 박막 내부 응력 분포의 재조정 및 전위의 재분포를 얻을 수 있는 큰 가능성을 보여준 결과였다. 본 실험에서는 RIB 처리한 사파이어 (0001) 기판에서 성장한 GaN 박막의 열처리를 통해 격자 변형과 결합 밀도 등을 감소시켜 박막의 품위를 향상시키고, 처리하지 않은 시편과 열처리한 시편의 여러 가지 GaN 박막의 특성을 비교 관찰하여 이를 확인하고자 하였다.

2. 실험 방법

사파이어 (0001) 기판(Shinkosha $\phi 50.8 \times 0.33$ mm)의 활성화 이온 빔(RIB) 처리는 유기물과 산화물 막의 제거를 위한 세척 공정을 거친 기판에 총 이온 주입량 $10^{16}/\text{cm}^2$, 전압 800eV, 전류 $0.5\mu\text{A}$, 압력 $1.6 \times 10^{-4}\text{ torr}$ 로 처리하였다.⁸⁾

GaN의 성장은 AIXTRON사 (Model RF 200, Germany)의 MOCVD를 이용하여 RIB 처리한 사파이어 (0001) 기판을 유기 세척한 후에 1,080°C 수소 분위기에서 120초간 열세척한 후, TMG와 NH₃을 Ga와 N의 공급원으로 하고 이송가스로는 H₂를 사용하여 GaN 완충층 및 박막의 성장을 560°C에서 90초간, 1,150°C에서 60분간 행하였다. 각 단계별 TMG의 유량은 각각 $70\mu\text{mol}/\text{min}$ 과 $112\mu\text{mol}/\text{min}$ 이었으며, 반응기의 내부 압력은 300torr이었다.

성장한 GaN 시편은 전기로를 이용하여 N₂ 분위기에서 온도를 1000°C로 일정하게 유지하면서 처리 시간을 30분부터 5시간까지 변화시키며 열처리를 하였다. 급격한 온도 변화로 인한 열충격을 배제하기 위해 온도의 상승 속도는 5°C/min으로 하고, 온도를 내릴 때는 별도의 냉각 공정 없

이 전기로 내에서 상온까지 서냉하였다.

후열처리가 GaN 박막의 결정성에 미치는 영향을 알아보기 위하여 DCXRD(double crystal x-ray diffraction : Rigaku)를 실행하여 GaN (0002) Peak를 기준으로 반치폭을 측정하였으며, 전기적 특성에 미치는 영향을 조사하기 위하여 Van der Pauw법에 의한 Hall 측정을 실행하여 운반자의 이동도와 농도를 측정하였다.

결정 결합 및 격자 변형은 단면투과전자현미경 (cross-sectional transmission electron microscopy : Philips, CM 30)으로 조사하였다. 이 TEM 장치는 LaB₆ 필라멘트를 가지며, 전위 밀도와 계면 전위의 버거스 벡터(Burgers vector) 분석을 위하여 전자 가속 전압 200kV(전자 파장 0.0251 Å)에서 단면 시료를 정대축 [1̄210]으로 기울인 후 여러 회절벡터를 두 개 빔 조건으로 맞추고 명시야상 (BF : bright field image)과 약암시야상 (WBDF : weak beam dark field image) 사진을 찍었다. 약암시야상에서는 전위의 구분을 위해서 세 가지의 서로 다른 회절벡터를 선택하였다. 약암시야상으로부터 전위 밀도를 계산하기 위하여 수렴성 빔 전자 회절(CBED : convergent beam electron diffraction) 도형을 이용한 두 개 빔 두께 줄무늬를 얻어 산술적인 계산을 통해 시편의 영상 부분 두께를 계산하였다. 결정의 변형량은 수렴성 빔 전자 회절을 이용하여 원반형으로 나타나는 회절상의 투과 원반에서 검은 선으로 나타나는 고차 Laue층 회절선(HOLZ 선)의 정보를 분석하여 알아보았다.

3. 결과 및 고찰

RIB 처리한 기판에 GaN을 성장하면, 계면에 부분적으로 결정화한 영역과 비정질 영역이 공존하고 있다는 것을 이미 관측하였다.^{7,9)} 그 시편을 열처리 할 때 부분적으로 남아 있는 비정질층이 결정화하여 GaN 박막에 미치는 영향을 알아보기 위해 1000°C에서 열처리 시간을 변화시켜 살펴보았다.

열처리 이후의 결정성의 변화는 열처리로 인한 박막 계면의 변형 완화와 전위 등 결합 밀도 감소에 의해 결정성이 더 좋아질 것으로 예상되었으며, 그림 1은 DCXRD로 (0002) peak의 반치폭을 비교해 본 결과이다. 1000°C에서 1시간에서 2시간 정도 열처리했을 경우 반치폭이 줄어든 것을 볼 수 있으며, 열처리 시간이 길어질 경우에는 반치폭이 다시 증가한다. 이는 비정질층이 결정화하여 박막의 strain에 영향을 미쳐 전위 분포에 변화를 주어 결정성이 향상되는 것으로 생각된다. 그러나 열처리 시간이 너무 길어질 경우 다시 결정성이 나빠지는 것을 볼 수 있다. 그렇지만 5시간의 과도한 열처리의 경우에도 열처리하지 않은 시편보다 반치폭이 더 적게 관찰되었다. 이는 RIB 처리한 기판상에 성장한 GaN의 내부 응력 및 전위 분포가 후열처리를 통하여 향상된다는 것을 잘 보여주는 것이다.

Hall 측정을 통해서 운반자의 농도 변화를 측정해 본 결과 시간에 따른 분포는 이동도의 분포와 1차 함수적으로 정확한 일치를 보이지는 않았지만 시간에 따라서 일정한 경향

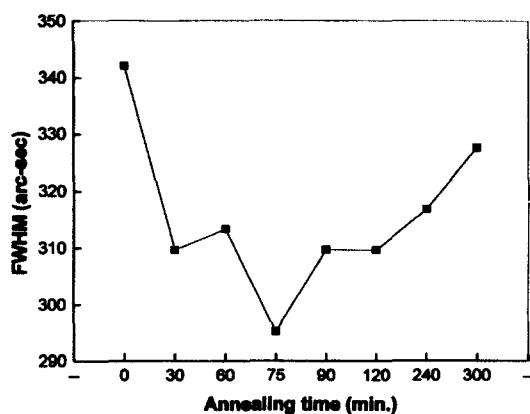


Fig. 1. FWHM of GaN (0002) peak from DCXRD as a function of thermal treatment time were presented.

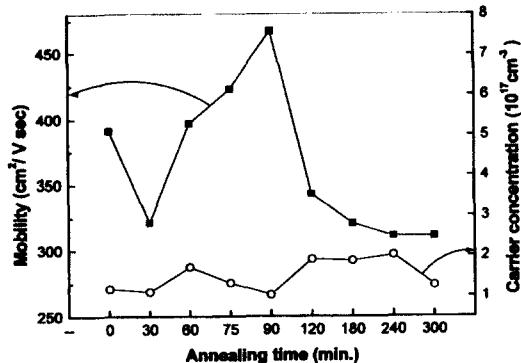
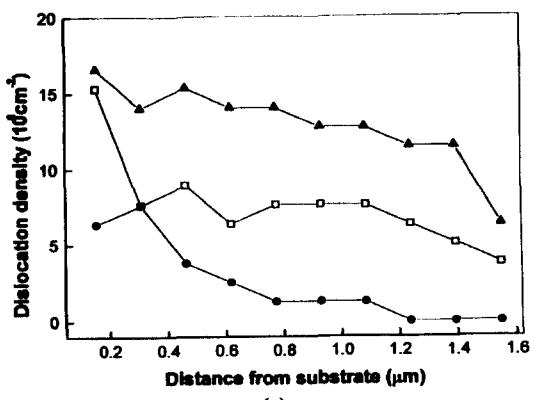


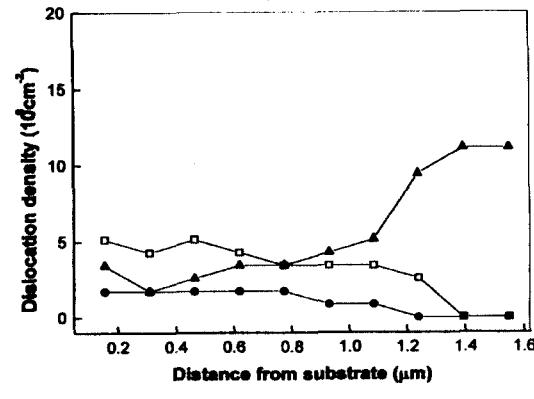
Fig. 2. Hall measurement results of GaN as a function of thermal treatment time were shown. ■ represents the hall mobility and ○ represents the carrier concentration of the specimens.

성을 가지고 변화하였다. 그림 2는 Hall 측정을 통해 알아본 열처리한 시편의 운반자 이동도와 농도 측정 결과이다. 30분 동안 열처리한 이후에는 이동도가 321cm/V·sec로 처리 전의 391cm/V·sec보다 70cm/V·sec 정도 감소했지만 그 이후 점차 증가하여 1시간 30분 열처리한 시편에서는 467cm/V·sec로서 약 19.4% 증가하였고 운반자 농도도 역시 최소값을 보였다. 하지만 DCXRD로 관찰한 반치폭과 마찬가지로 열처리 시간이 더 길어지면 이동도는 감소하였다. 운반자 농도는 모두 $\sim 10^{17}/\text{cm}^3$ 의 범위를 나타내었다. DCXRD와 Hall 측정 결과는 모두 적절한 후열처리 과정이 RIB처리 기판상에 성장한 GaN 박막의 결정성과 전기적 특성을 모두 향상시키는 것을 보여준다.

후열처리에 의한 GaN 박막 내부의 전위 분포 변화를 살펴보기 위하여 GaN 박막의 cross-section을 TEM으로 분석하였다. 서로 다른 세 가지 회절벡터 $\vec{g} = [0002]$, $\vec{g} = [\bar{1}\bar{1}00]$, $\vec{g} = [\bar{1}\bar{1}02]$ 의 암약시야상 분석으로부터 전위의 종류를 a-형($\vec{b} = \frac{1}{3}[11\bar{2}0]$ a: 칼날 전위), c-형($\vec{b} = [0001]$ c: 나사 전위), a+c-형($\vec{b} = \frac{1}{3}[11\bar{2}3]$)으로 구분하여 분석하였다.^{7,10)} GaN 박막에서 모든 전위의 방향 벡터는 [0001]이다. 그림 3은 기판과의 경계면으로부터 박막 표면까지의 거리를 기준으로 박막 표면까지 전위의 종류별 밀도를 위치 별로 나타낸 것이다. 두 시편 모두 기판



(a)



(b)

Fig. 3. Depth profile of dislocation density (a) before thermal treatment (b) after 1hr 30min treatment were presented. Three types of dislocation density a-type (■), c-type (●) and a+c-type (▲) were presented.

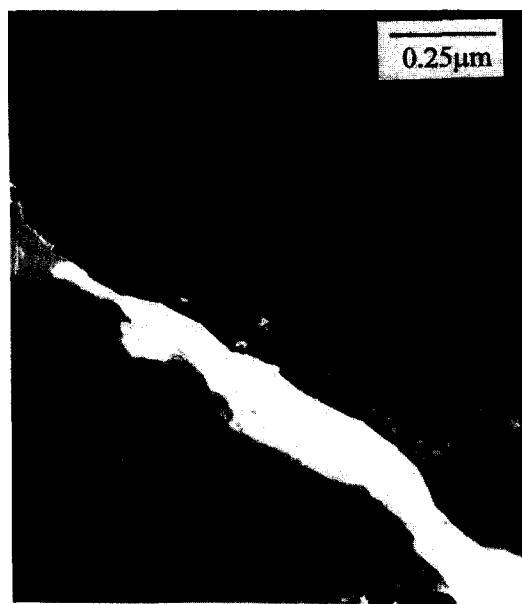
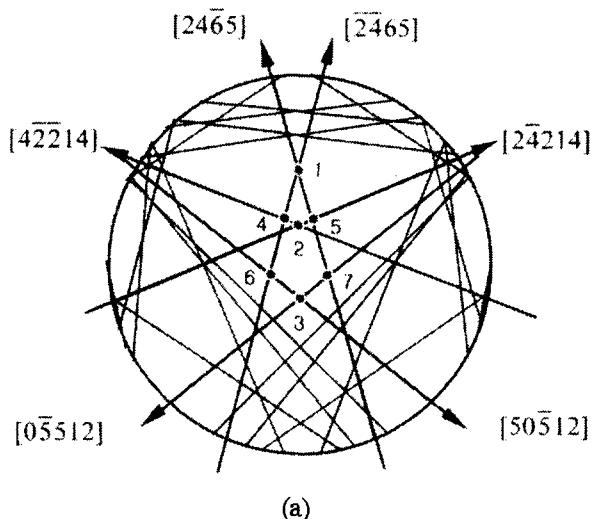
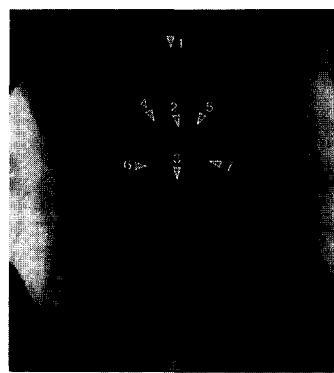


Fig. 4. TEM BF image of post annealed GaN thin film surface ($\times 62,000$) was shown.

으로부터 약 1.6 μm 의 동일한 두께를 가진다. 열처리 전 시편에 비하여 1시간 30분 동안 열처리한 시편에서 a-형 전위 밀도는 평균 $7.65586 \times 10^8/\text{cm}^2$ 에서 $3.17192 \times 10^8/\text{cm}^2$ 으



(a)



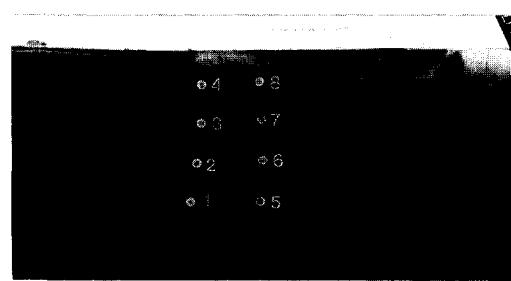
(b)

Fig. 5. $\bar{[2}201]$ zone axis HOLZ patterns of GaN with indexed HOLZ lines and intersection points, (a) simulated pattern and (b) experimental pattern.

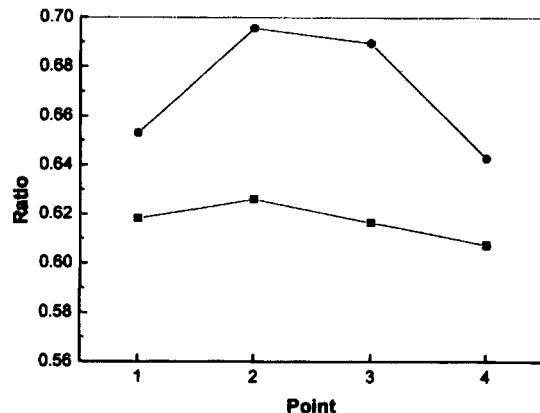
로 58.6% 정도 감소하였고, c-형 전위 밀도는 평균 $2.42436 \times 10^6/\text{cm}^2$ 에서 $1.02873 \times 10^6/\text{cm}^2$ 으로 57.6% 정도 감소하였다. a+c-형 전위 밀도는 평균 $1.28874 \times 10^6/\text{cm}^2$ 에서 $5.57229 \times 10^6/\text{cm}^2$ 으로 56.8% 정도 감소하였다. 또한 열처리 전 기판과의 경계면 부근에 높았던 전위의 밀도가 열처리 후에는 거의 해소되었다.

열처리 시편의 박막 표면 쪽 결합 밀도가 높은 원인은 열처리 중 시편의 표면에서 GaN 막이 분해되는 것에서 그 이유를 찾을 수 있다. 열처리 시편 표면의 명시야상(그림 4)을 보면 분해되어 파괴된 GaN 박막의 표면을 관찰할 수 있는데 따라서 그림 3(b)에서 열처리된 박막 표면 쪽에 높게 나타난 a+c-형 전위의 밀도는 실제로는 전위가 아니라 GaN의 분해에 의해 생긴 3차원 결합이다. 열처리 중의 GaN의 분해는 표면 영역에 국한하여 고온에서 증기압이 높은 질소가 빠져나가 형성된 것으로 생각된다. 표면에서의 3차원적 결합을 고려하지 않는다면, 3종의 전위 모두 급격한 감소가 나타나는 것을 알 수 있다. 열처리에 의한 전위 밀도의 감소가 결정성과 운반자 이동도를 향상시킨 것으로 생각된다.

수령성 빔 전자 회절 (CBED)을 이용한 HOLZ 선으로부터 격자 변형량을 측정하였다. 그림 5(a)는 전산모사에 의



(a)



(b)

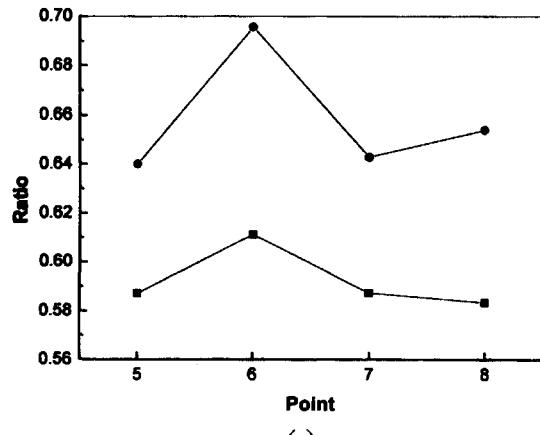


Fig. 6. (a) BF image of GaN thin film before thermal treatment showing the spots of analysis, (b) a/β (■) and γ/δ (●) ratio of point 1, 2, 3, 4 (c) a/β (■) and γ/δ (●) ratio of point 5, 6, 7, 8.

한 HOLZ 도형과 각각의 (hkl) HOLZ 선을 나타낸 것이며 그림 5(b)는 실험적으로 얻은 GaN의 HOLZ 도형에 격자 변형량을 측정하기 위한 점들을 표시한 것이다. 점 1과 점 2의 거리를 α 로, 점 1과 점 3의 거리를 β 로 놓고 a/β 의 비를 구하며, 같은 방법으로 4와 5, 6과 7사이의 거리를 각각 γ 와 δ 로 놓고 γ/δ 를 구한다. GaN의 표준 HOLZ도형 데이터는 CERAC사(USA)의 파우더(99.0%, 100mesh)를 이용해서 변형이 없는 경우의 a/β 와 γ/δ 를 구하였다. HOLZ도형의 교차점간의 거리 비로 변형량을 나타내 수 있는데 a/β 로는 c축 방향의 변형량을 γ/δ 로는 a축 방향의 변형량을 알 수 있다. 두 개의 독립변수가 있기 때문에 전산모사 도형으로부터는 정량적인 분석을 하기 어려우므로 정성적인 상대 비교를 하였다. 그림 6과 그림 7은 각각 열

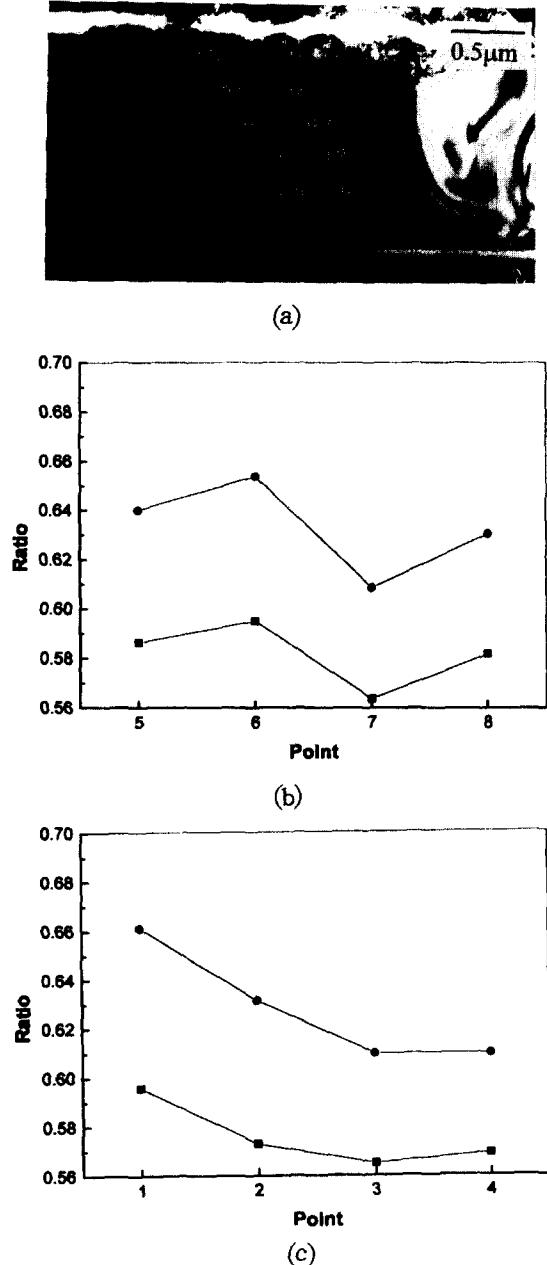


Fig. 7. (a) BF image of GaN thin film after thermal treatment showing the spots of analysis, (b) α/β (■) and γ/δ (●) ratio of point 1, 2, 3, 4 (c) α/β (■) and γ/δ (●) ratio of point 5, 6, 7, 8.

처리하지 않은 시편과 1000°C에서 1시간 30분 동안 열처리를 한 시편의 전자 탐침의 위치를 표시한 명시야상과 그 점에서의 α/β 와 γ/δ 비율이다. 그림 6, 7의 1, 2, 3, 4번 점은 결합의 근처에서 기판으로부터 면 쪽으로 위치를 잡았고, 5, 6, 7, 8번은 비교적 결합이 없는 곳에서 비슷한 위치로 잡았다. 그림 6의 5번 아래쪽에는 결합이 관측된다. 박막의 기판 쪽 변형량이 표면 쪽보다 비교적 크고 결합 근처보다 결합이 없는 쪽이 보다 규칙적인 변형을 보임을 알 수 있다. 또한 열처리를 한 시편의 변형량이 열처리하지 않은 시편의 변형량보다 줄어들었음을 알 수 있다.

그림 8은 변형이 없는 표준 시편의 α/β 와 γ/δ 비율과 열처리 한 시편과 열처리하지 않은 시편의 α/β 와 γ/δ 비율의 각 위치별 값과 그 평균을 비교한 것이다. 열처리 이후의

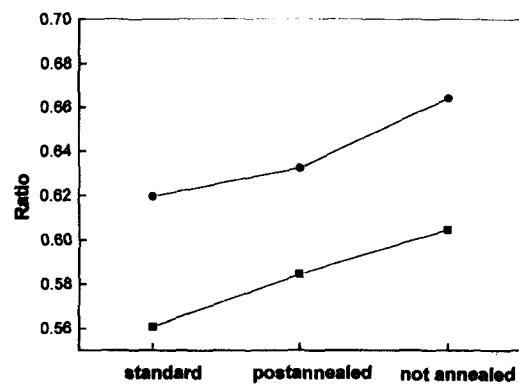


Fig. 8. Comparison of lattice strains of thermally treated GaN thin film sample and not treated sample to powder standard with no strain were summarized. α/β (■) and γ/δ (●) ratio were presented.

시편이 보다 표준 시편에 근접한 값을 가지는 것을 알 수 있다. 즉 열처리를 통하여 박막 내부의 strain을 감소시키는 결과를 얻을 수 있다.

그림 9는 기판의 RIB 처리 후에 GaN 박막과 사파이어 (0001) 기판 사이에 존재하는 비정질 영역의 열처리로 인한 변화를 관찰한 명시야상 사진이다. 그림 9(a)는 처리하지 않은 시편이고 그림 9(b)는 처리한 시편이다. 그림 9(a)에서 좌측 하단의 어두운 색 기판과 밝은 색 GaN 박막의 계면 사이에 보이는 비정질 영역이 그림 9(b)에서는 현저히 줄어들어서 거의 관찰되지 않는 것을 볼 수 있는데 이는 열처리 과정 중에 비정질 영역이 재결정화를 통해 줄어들었기 때문으로 판단된다. 이것은 RIB 처리한 기판에 성장한 GaN 박막의 계면에 존재하던 비정질상이 후열처리 과정 중 재결정화 되었고, 그로 인해 박막 내부의 결정 구조가 영향을 받아 strain이 감소한다는 증거이다.

4. 결 론

활성화 이온 빔(RIB) 처리를 한 사파이어 (0001) 기판 위에 MOCVD를 이용하여 성장시킨 GaN 박막을 열처리한 후에 여러 가지 특성을 관찰하는 연구를 하였다. 박막의 특성은 DCXRD, Hall 측정, TEM 분석을 통해 확인하였다. 열처리 통해 사파이어 (0001) 기판과 GaN 박막 사이에 비정질 영역이 재결정화 하여 격자 변형이 전반적으로 감소하였으며 이로 인하여 전위 밀도도 감소한 것을 관찰하였다. 이러한 결정성의 증가로 인하여 운반자의 이동도와 농도 등의 전기적 특성이 향상 된 것으로 판단된다. 이는 적절한 후열처리 과정을 통하여 RIB 처리한 기판에 성장한 GaN의 특성을 전반적으로 향상시킬 수 있다는 것을 의미하며, 항상 고밀도의 결함에 의해 소자의 양산에 걸림돌이 되는 LD의 경우 문제 해결의 실마리를 제시하는 결과이다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단의 연구비(98-0300-08-01-03) 지원으로 실행하였습니다.

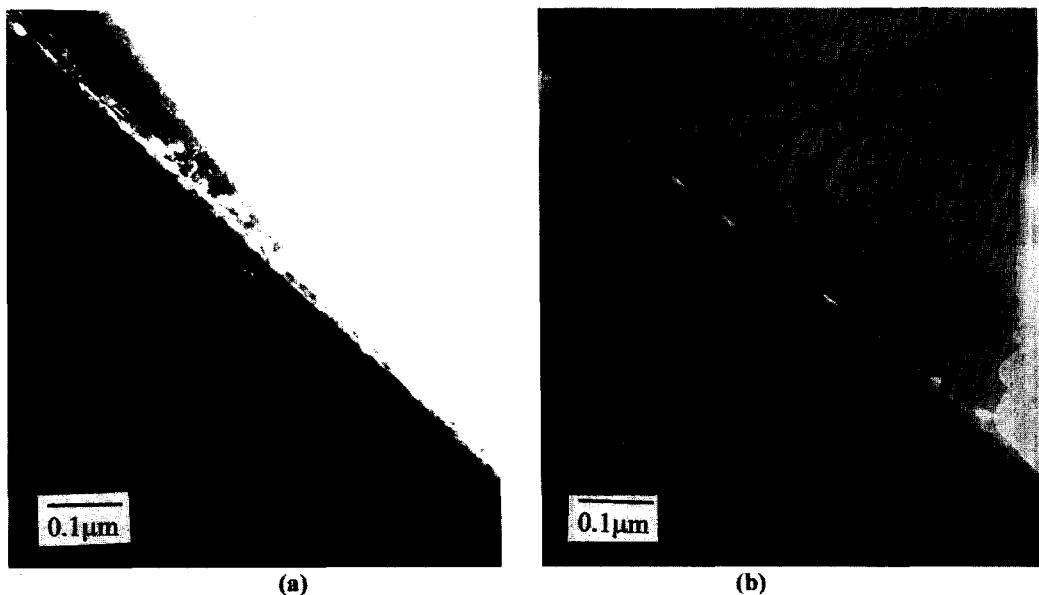


Fig. 9. TEM BF image of interface between GaN and sapphire (0001) substrate. ($\times 115,000$)

참 고 문 헌

1. S. Strite and H. Morkoc, J. Vac. Sci. Technol. **B10**, 1237 (1992).
2. I. Akasaki and H. Amano, J. Electrochem. Soc. **141**, 2266 (1994).
3. R.F. Davis, Physica **B185**, 1 (1993).
4. 이철수, 물리학과 첨단 기술, Dec. pp. 33-38, (1994).
5. C.-Y. Hwang, P. Lu, W.E. Mayo, Y. Lu and H. Liu, Mat. Res. Soc. Sym. Proc. **326**, 347 (1994).
6. S. Chadda, M. Pelcynski, K. Malloy, S. Hersee, Liu, Mat. Res. Soc. Sym. Proc. **326**, 353 (1994).
7. D. Byun, G. Kim, D. Lim, D. Lee, I.-H. Choi, D. Park and D.-W. Kum, Thin Solid Films **289**, 256 (1996).
8. H. Amano, N. Sawaki, I. Akasaki and Y. Toyoda,

- “Metal Organic Vapour Phase Epitaxial Growth of High Quality GaN Film using an AlN buffer Layer”, Appl. Phys. Lett. **48**, 353 (1986).
9. S. Nakamura, “GaN Growth Using GaN Buffer Layer”, Jpn. J. Appl. Phys. **30**, L1705 (1991).
 10. H.-J. Kim, D. Byun, G. Kim and D.-W. Kum, J. Appl. Phys. **87**(11), 7940 (2000).
 11. S.K. Koh, S.K. Song, W.K. Choi, H.-J. Jung and S. N. Han, J. Mater. Res. **10**, 2390 (1995).
 12. D. Byun, J. Jeong, H.-J. Kim, S.-K. Koh, W.-K. Choi, D. Park and D.-W. Kum, Thin Solid Films **326**, 151 (1998).
 13. H. Lahrèche, P. Vennèguès, O. Tottetereau, M. Laügt, P. Lorenzini, M. Leroux, B. Beaumont, P. Gibart, Journal of Crystal Growth **217**, 13 (2000).