

논문 15-7-2

Buffer layer의 표면 거칠기와 열처리조건이 GaN 에피층의 품질에 미치는 영향

Effects of Surface Roughness and Thermal Treatment of Buffer Layer on the Quality of GaN Epitaxial Layers

유충현, 심형관, 강문성

(Choong-Hyun Yoo, Hyuong-Kwan Sim, and Moon-Sung Kang)

Abstract

Heteroepitaxial GaN films were grown on sapphire substrates in order to study the effects of the buffer layer's surface roughness and thermal treatment on the epitaxial layer's quality. For this, GaN buffer layers were grown at 550 °C with various TMGa flow rates and durations of growth, and annealed at 1010 °C for 3 min after the temperature was raised by 23 ~ 92 °C/min, and then GaN epitaxial layers were grown at 1000 °C. It has been found that the buffer layer's surface roughness and the thermal treatment condition are critical factors on the quality of the epitaxial layer. When a buffer layer was grown with a TMGa flow rate of 24 μmole/min for 30 sec, the surface roughness of the buffer layer was minimum and when the thermal ramping rate was 30.6 °C/min on this layer, the successively grown epitaxial layer's crystalline and optical qualities were optimized with a specular morphology. The minimum full width at half maximum(FWHM) of GaN(0002) x-ray diffraction peak and that of near-band-edge(NBE) peak from a room temperature photoluminescence (PL) were 5 arcmin and 9 nm, respectively.

Key Words : GaN(gallium nitride), MOCVD, Thermal ramping, Surface roughness, Phtoluminescence, X-ray diffraction

1. 서론

GaN를 비롯한 III-nitride계 반도체는 기존의 화합물 반도체에 비해 전자포화속도가 높고 고온에서 구조적으로 안정하며 열전도도가 높을 뿐 아니라 금지대폭이 직접형이면서 매우 넓어 고온·고출력 전자소자[1-4] 및 자외선 영역으로부터 가시광선 영역까지 다양한 파장의 광소자[5-7]용 재료

로서 가능성이 높아 최근 이들에 대한 관심이 높아지고 있다.

이들은 일반적으로 사파이어 기판 위에 metal-organic chemical vapor deposition(MOCVD) 기술을 이용하여 성장되는데, 이는 이들과 격자가 일치하는 기판이 존재하지 않기 때문이다. 매우 큰 격자상수 차이에도 불구하고 사파이어 기판 위에 성장되는 이유는 비교적 손쉽게 얻을 수 있고, 고온에서 안정하며, 다루기가 쉬울 뿐 아니라 가격 또한 비교적 저렴하기 때문이다. 격자가 일치하지 않는 이종기판 위에 단결정 박막(에피층)을 직접 고온 성장할 경우, 격자불일치로 인해 기판과 에피층의 경계면에 발생하는 strain이 성장과 함께 증가

청주대학교 정보통신공학부
(충북 청주시 상당구 내덕동 36,
Fax : 043-229-8456
E-mail : hyun@chongju.ac.kr)
2002년 3월 20일 접수, 2002년 3월 30일 1차 심사 완료
2002년 4월 12일 최종 심사 완료

하고 결국 임계치를 넘게되면 이완되면서 결함을 발생하기 때문에 에피층의 품질이 저하된다. 따라서 이러한 문제점을 최소화하여 에피층의 품질을 증진시키기 위해서는 저온에서 얇은 buffer layer를 성장하고 이를 고온에서 열처리한 후 에피층을 성장하는 것이 필수적이다. 그러나 저온에서 성장된 얇은 buffer layer가 기판과 에피층간의 격자불일치로 인한 strain을 흡수함으로써 에피층의 품질을 향상시키는 중요한 열쇠가 되기는 하지만 그의 성장과 열처리 조건을 최적화하지 않고는 고품질의 에피층을 얻기가 쉽지 않기 때문에 이에 대한 많은 연구가 진행되어왔고[8-11], 그 결과 사파이어 기판 위에 GaN을 성장함에 있어 GaN buffer layer를 사용할 경우 그 두께가 200 ~ 250 Å일 때 에피층의 품질이 최적화되는 것으로 보고되고 있다[12]. 따라서 사파이어 기판 위에 GaN을 성장할 때에는 우선 buffer layer를 두껍게 성장하여 성장물을 구한 후 이를 바탕으로 원하는 두께의 buffer layer를 성장하고 이를 열처리함으로써 에피층의 성장 기반을 마련하는 것이 일반적이다. 그러나 buffer layer를 두껍게 성장할 경우 저온에서의 이종성장이라는 특성상 표면이 매우 거칠어지기 때문에 두께 및 성장물을 정확히 측정하는 것은 쉽지 않다.

따라서 본 연구에서는 MOCVD로 사파이어 기판 위에 GaN 에피층을 성장함에 있어, 표면 거칠기가 가장 작도록 buffer layer를 성장하고, 이에 대해 적절한 열처리 조건을 확립함으로써 buffer layer의 표면 거칠기와 열처리 조건이 이후 계속 성장된 에피층의 결정성 및 표면상태와 광학적 성질에 미치는 영향을 평가하였다.

2. 실험

Trimethylgallium(TMGa) 과 ammonia(NH₃)를 원료로 하여 c-plane 사파이어(α -Al₂O₃) 기판 위에 GaN을 성장하였다. 본 연구에서 사용된 대기압 MOCVD는 자체 제작한 것으로 수평 반응로를 채택하였고, main carrier로는 Pd-Ag 합금을 통해 정화된 수소를 사용하였다. 반응물에 삼입하기 전에 기판을 methanol로 세척하고, H₂SO₄:H₃PO₄ = 3:1의 뜨거운 용액으로 에칭한 후 탈이온수로 완전히 세척하고 N₂로 blow-dry하였다. 처리된 기판을 silicon carbide(SiC)로 코팅된 graphite susceptor 위에 놓고 먼저 H₂ 분위기에서 1050 °C로 5 분 동

안 열처리한 후 GaN layer를 성장하였다.

먼저 550 °C에서 NH₃/TMGa의 분자량 비를 6000으로 하여 여러 TMGa의 유량과 성장시간으로 buffer layer만을 성장하고 그 표면의 거칠기를 atomic force microscopy(AFM)로 평가함으로써 거칠기를 최소로 하는 조건을 확립하고자 하였다. 이를 위해 검토된 TMGa의 유량과 성장시간의 범위는 각각 7.2 ~ 36 μ mole/min과 15 ~ 300 초이었다.

거칠기를 최소로 하는 조건으로 buffer layer를 성장한 후 기판의 온도를 23 ~ 92 °C/min으로 (즉 5 ~ 20 분에 걸쳐 일정한 비율로) 1010 °C까지 상승시켜 3분간 열처리한 후 1000 °C에서 에피층을 성장하고, scanning electron microscopy (SEM), x-ray diffraction(XRD) 및 상온에서의 photoluminescence(PL) 측정으로 에피층의 표면상태와 결정성, 그리고 광학적 특성을 평가함으로써 최적 열처리조건을 찾하고자 하였다.

본 연구의 목적은 고품질의 에피층을 얻기 위해 buffer layer의 성장조건과 열처리 조건을 최적화하는 것이므로 에피층의 성장조건은 24 μ mole/min의 TMGa 유량과 4000의 NH₃/TMGa 분자량 비로 고정되었다.

3. 결과와 고찰

그림 1은 buffer layer의 표면 거칠기를 가장 작게 하는 성장조건을 찾기 위하여 NH₃/TMGa 분자

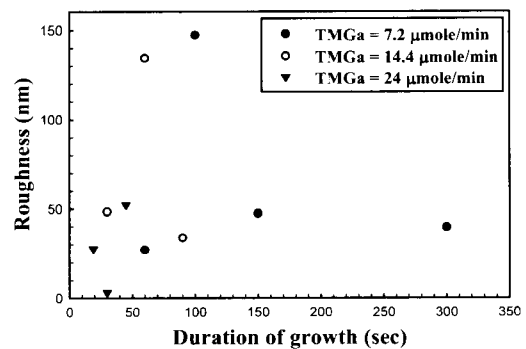


그림 1. TMGa의 유량과 성장시간에 따른 buffer layer의 표면 거칠기.

Fig. 1. Surface roughness of buffer layers as a function of TMGa flow rate and duration of growth.

량 비를 6000으로 고정한 상태에서 TMGa의 유량을 7.2, 14.4, 24, 36 $\mu\text{mole/min}$ 로 변화시키면서 15 ~ 300 초 동안 buffer layer만을 성장한 후 표면의 거칠기를 AFM으로 평가하고, 이를 TMGa의 유량과 성장시간의 함수로 정리한 것이다.

그림에서 보이는 바와 같이 공급된 TMGa의 유량에 따라 표면 거칠기의 변화 추이는 서로 다른 경향을 보였는데, 7.2 $\mu\text{mole/min}$ 과 14.4 $\mu\text{mole/min}$ 이었을 경우에는 성장초기에 급격히 악화되었던 거칠기가 성장이 진행됨에 따라 개선되었으며 특히 TMGa의 유량이 작을수록 그 변화의 정도가 심하였을 뿐 아니라 또한 개선되는 데에도 더 긴 시간이 소모되었음을 알 수 있다. 반면에 24 $\mu\text{mole/min}$ 이었을 경우에는 변화의 정도가 가장 적었을 뿐 아니라 변화의 추이도 다른 유량의 경우와는 달리 개선되었다가 악화되었으며, 30 초 성장의 경우에 거칠기가 가장 작았다. TMGa의 유량이

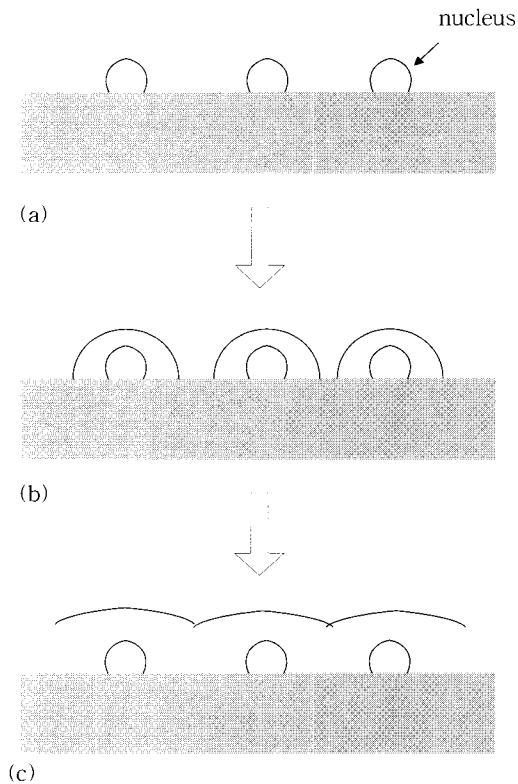


그림 2. buffer layer의 성장초기 개략도.
Fig. 2. Schematics of the initial growth of a buffer layer.

36 $\mu\text{mole/min}$ 이었을 경우에는 성장 시간에 관계 없이 거칠기가 너무 심하여 AFM으로 측정할 수 없었기 때문에 그림에 포함되지 않았다.

이러한 결과로부터 buffer layer의 성장초기 mechanism은 그림 2로 설명될 수 있다. TMGa와 NH_3 의 공급으로부터 성장초기에 기판 위에는 nm 크기의 작은 단결정 nuclei가 불연속적으로 형성되는데(2a) 성장 초기에는 이들을 중심으로 섬모양의 성장을 하게 되고(2b) 따라서 거칠기가 악화되다가 성장이 계속 진행됨에 따라 이들의 크기가 점차 커져 서로 합쳐지게 되면(2c) 비로소 거칠기가 개선되는 것으로 판단된다. 따라서 초기에 형성되는 nuclei간의 간격이 클수록 초기의 거칠기가 급격히 악화되고 개선될 때까지의 소요시간도 길어지는 것으로 보인다. 반면 nuclei들이 조밀하게 형성될수록 빨리 합쳐지기 때문에 곧 평탄해지고 따라서 거칠기의 변화 또한 작아지는 것으로 판단된다.

nuclei의 형성과 분포밀도는 공급되는 TMGa의 유량에 의존하기 때문에 본 연구의 실험환경에서는 24 $\mu\text{mole/min}$ 이상의 TMGa 유량이 필요한 것으로 판단되지만, 그러나 이러한 유량일지라도 성장이 계속됨에 따라 거칠기가 악화되는 것은 buffer layer가 비정질이기 때문으로 이는 24 $\mu\text{mole/min}$ 의 TMGa 유량으로 오랫동안 성장하였을 경우 거칠기가 악화되는 것이나 36 $\mu\text{mole/min}$ 의 유량으로 성장을 하였을 경우 시간에 관계없이 매우 심한 거칠기를 보인 것으로 확인된다.

거칠기를 최소로 하는 조건으로 buffer layer를

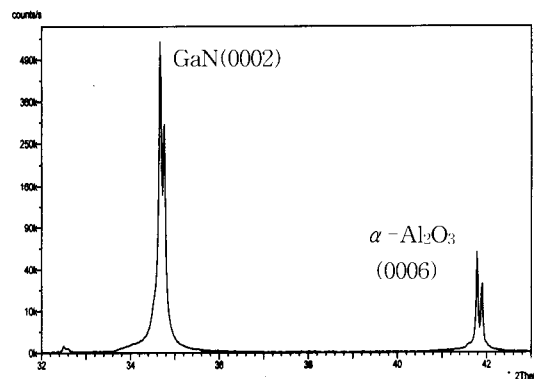


그림 3. 온도상승률이 30.6 $^{\circ}\text{C/min}$ 이었을 경우에 피층의 XRD 회절 패턴.

Fig. 3. An x-ray diffraction pattern of an epitaxial layer when temperature was raised at 30.6 $^{\circ}\text{C/min}$.

성장한 후 기판의 온도를 23 ~ 92 °C/min으로 (5~ 20분에 걸쳐 일정한 비율로) 1010 °C까지 상승시켜 3분간 열처리한 후 1000 °C에서 에피층을 성장하고, 에피층의 결정성과 표면상태 및 광학적 특성을 평가하였다.

그림 3은 온도상승률이 30.6 °C/min(15 분에 걸친 온도 상승)이었을 경우 에피층에 대한 x-ray 회절패턴이다. 성장된 모든 에피층은 이와 같이 34.6 °에서 날카로운 굴절 피크를 보여 성장된 에피층들이 모두 단결정 GaN임을 확인하였으나 그림 4에 보이는 바와 같이 (0002) 피크의 반치폭(full width at half maximum : FWHM)은 온도상승률에 따라 차이가 있었다. 온도를 서서히 상승시킬수록 결정성이 개선되어 30.6 °C/min이었을 경우 5 arcmin으로 가장 작았으나 이보다 더욱 서서히 상승시켰을 경우에는 오히려 악화되었고, 이는 SEM으로 평가한 표면상태로도 확인되었다. 그림 5에서 보이는 바와 같이 15분에 걸쳐 온도를 상승시킨 경우에는 거울과 같이 매끄러운 표면을 얻을 수 있었으나 이보다 길거나 빠를수록 에피층의 표면에는 극히 많은 pit들이 발견되었다.

에피층의 성장조건은 동일하지만 buffer layer의 성장조건과 온도상승률이 서로 다른 세 샘플들로부터 상온에서 측정된 PL 스펙트럼을 그림 6에 나타내었다. buffer layer를 위한 TMGa의 유량과 시간 그리고 온도상승률은 각각 (a) 7.2 μmole/min, 300초, 30.6 °C/min, (b) 24 μmole/min, 30초, 23 °C/min, (c) 24 μmole/min, 30초, 30.6 °C/min이다. 따라서 (a)는 buffer layer의 표면 거칠기가 심한

샘플인 반면 (b)와 (c)는 buffer layer의 거칠기는 가장 작지만 열처리 조건이 서로 다른 샘플들로 (b)는 온도를 가장 서서히 상승시킨 샘플이고 (c)는 XRD 측정결과 FWHM이 가장 작아 열처리 조건이 최적화된 것으로 보이는 샘플이다. 그림 7은 표면 거칠기가 최소인 buffer layer 위에 열처리조건(온도상승률)을 달리하여 성장된 에피층에 대한 NBE 피크의 반치폭과 I_{NBE}/I_{YL} 의 변화이다. 보고된 바에 의하면[13], 에피층의 품질이 우수할수록 360 nm 부근의 near-band-edge(NBE) 피크와 570 nm 부근의 결합에 의한 피크(yellow luminescence : YL)가 확연히 분리될 뿐 아니라 NBE 피크의 세기(I_{NBE})와 YL 피크의 세기(I_{YL})의 비(I_{NBE}/I_{YL})가 커지고 NBE 피크의 반치폭도 작아진다. 따라서 그림 6과 7의 결과로부터 buffer layer의 거칠기가 작을수록, 또한 열처리를 위한 온도상승률이 적절해질수록 에피층의 광학적 특성이 우수해짐을 확인할 수 있다. 특히 그림 7로부터 온도상승률이 30.6 °C/min이었을 경우 가장 우수한 광학적 특성을 보였는데 이는 XRD의 결과와도 일치하는 것으로 buffer layer의 거칠기를 가장 작게 하고 30.6 °C/min으로 온도를 올려 열처리하였을 때 에피층의 결정성, 표면상태 및 광학적 특성 등이 동시에 가장 우수해졌음을 알 수 있다.

이러한 결과들로부터 저온에서 성장되는 buffer layer는 앞에서 설명된 바와 같이 비정질의 GaN 층이 작은 결정들을 덮고 있었으나 적절한 열처리

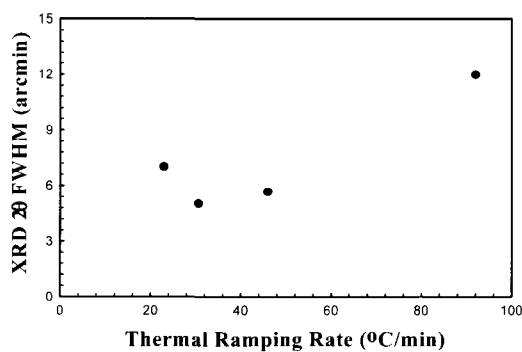


그림 4. 온도상승률에 따른 에피층의 XRD FWHM의 변화.

Fig. 4. A variation of the GaN (0002) XRD peak's FWHM from epitaxial layers as a function of thermal ramping rate.

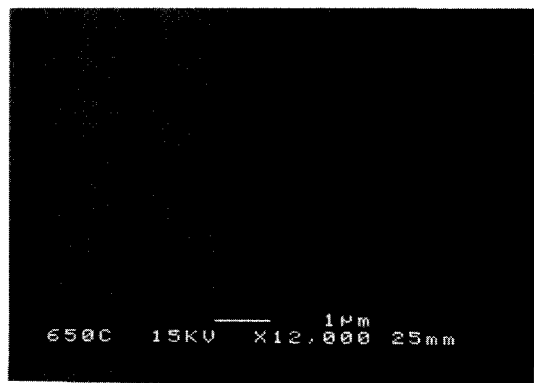
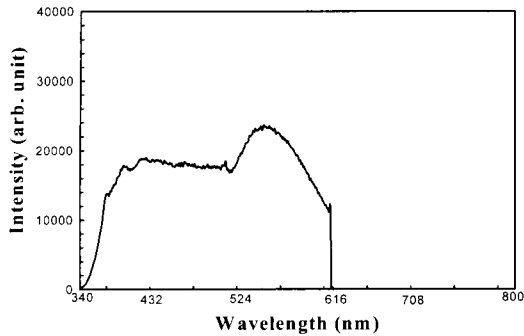
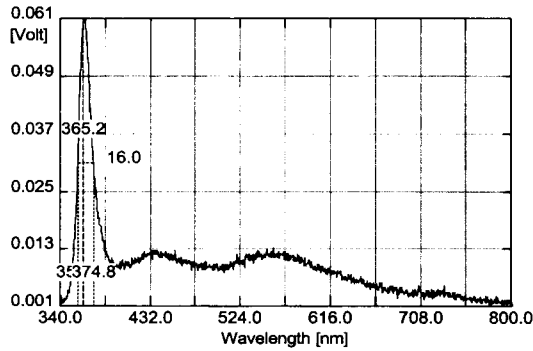


그림 5. 온도상승률이 30.6 °C/min이었을 경우 에피층의 표면상태.

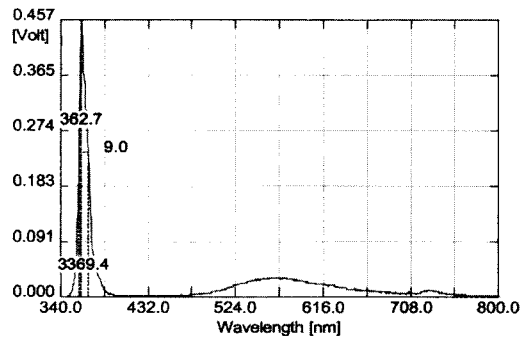
Fig. 5. A surface morphology of an epitaxial layer when temperature was raised at 30.6 °C/min.



a) TMGa의 유량 = 7.2 μ mole/min,
성장시간 = 300 초, 온도상승률 = 30.6 $^{\circ}$ C/min



b) TMGa의 유량 = 24 μ mole/min,
성장시간 = 30 초, 온도상승률 = 23 $^{\circ}$ C/min



c) TMGa의 유량 = 24 μ mole/min,
성장시간 = 30 초, 온도상승률 = 30.6 $^{\circ}$ C/min

그림 6. buffer layer의 성장조건과 온도상승률 서로 다른 에피층의 상온 PL spectra.

Fig. 6. Room temperature PL spectra of 3 epitaxial layer depending on buffer layers' growth conditions and thermal ramping rates.

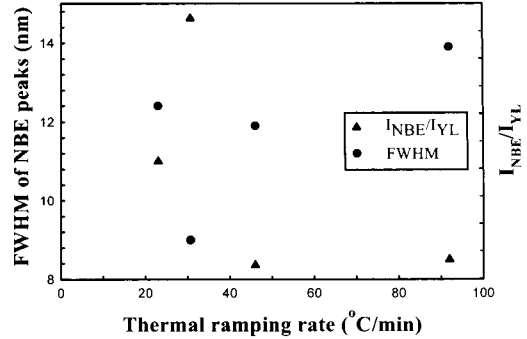


그림 7. 온도상승률에 따른 에피층의 PL NBE 피크의 FWHM과 I_{NBE}/I_{YL} 의 변화.

Fig. 7. Variations of PL NBE peak's FWHM and I_{NBE}/I_{YL} from epitaxial layers as a function of thermal ramping rate.

를 통해 이들 결정들의 크기가 증가하여 buffer layer 밖으로 노출되고, 결국 이들은 이후 고온에서 에피 성장을 할 때 nuclei로 작용함으로써 에피층의 품질을 개선시키는 것으로 판단된다. 따라서 Sugiura 등[14]이 보고한 바와 같이, 온도상승률이 클 경우에는 결정들이 충분히 커지지 않아 이후 성장되는 에피층이 비정질의 buffer layer 위에 성장됨으로써 에피층의 품질이 악화되는 것으로 판단되고, 온도를 서서히 상승시킬 경우에는 buffer layer의 과도한 증발로 인하여 buffer layer의 표면이 심히 거칠어져 결국 에피층이 이러한 거친 표면 위에 성장되기 때문인 것으로 판단된다. 따라서 적절한 온도상승률을 적용하여야 하지만, 온도를 적절히 상승시킨다고 하더라도 buffer layer의 표면 거칠기가 최소화되지 않고서는 에피층의 품질이 효과적으로 개선되지 않음을 측정 결과로부터 또한 알 수 있다.

4. 결론

본 연구에서는 대기압 MOCVD로 사파이어 기판 위에 GaN 박막을 성장시킴에 있어 buffer layer의 표면 거칠기와 buffer layer의 성장온도로부터 어닐링 온도까지의 온도상승률이 에피층의 결정성, 표면상태 및 광학적 특성에 미치는 영향을 고찰하였다. XRD, SEM 및 PL 측정 결과는 모두 에피층의 품질이 buffer layer의 표면 거칠기와 온

도상승률에 의존함을 확인해 주었는데, 24 μ mole/min의 TMGa 유량으로 30초 동안 buffer layer를 성장하였을 경우 buffer layer의 표면 거칠기가 가장 작았고 이에 대한 온도상승률을 30.6 $^{\circ}$ C/min(15분에 걸친 온도상승)으로 하였을 때 이후 성장된 에피층의 품질이 가장 우수하여, 그 x-ray 반치폭과 상온에서 측정된 PL 반치폭이 각각 5 arcmin과 9 nm이었다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부 한국과학재단 지정 청주대학교 정보통신연구센터의 지원에 의한 것입니다.

참고 문헌

- [1] M. Asif Khan, A. Bhattarai, J. N. Kuznia, and D. T. Olson, "High electron mobility transistor based on a GaN-Al_xGa_{1-x}N heterojunction," *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 63, No. 9, p. 1214, 1993.
- [2] J. D. Albrecht, P. P. Ruden, S. C. Binari, and M. G. S. Ancona, "AlGaIn/GaN heterostructure field-effect transistor model including thermal effects," *IEEE Trans. on Electron Devices*, Vol. 47, No. 11, p. 2031, 2000.
- [3] 이재승, 이정희, 김종욱, 신무환, 신진호, 정두찬, 오재웅, 이재학, "n+-GaN/AlGaIn/GaN HFET 제작을 위한 오믹접촉에 관한 연구," *전기전자재료학회논문지*, 14권, 2호, p. 123, 2001.
- [4] 백홍구, 범진욱, 오상도, "GaN계 전자소자의 연구동향," *전기전자재료학회지*, 14권, 11호, p. 11, 2001.
- [5] G. Hasnain, T. Takeuchi, R. Schneider, S. Song, R. Twist, M. Blomqvist, C. Kocot, and C. Flory, "On-wafer continuous-wave operation of InGaIn/GaN violet laser diodes," *Electronics Lett.*, Vol. 36, No. 21, p. 1779, 2000.
- [6] G. Y. Xu, A. Salvador, W. Kim, Z. Fan, C. Lu, H. Tang, H. Morkoc, G. Smith, M. Estes, B. Goldberg, W. Yank, and S. Krishnankutty, "High speed, low noise ultraviolet photo-detectors based on GaN p-i-n and AlGaIn(p)-GaIn(i)-GaIn(n) structures," *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 71, No. 15, p. 2154, 1997.
- [7] 박용조, "GaN계 Laser Diode의 개발 기술," *전기전자재료학회지*, 13권, 1호, p. 4, 2000.
- [8] X. H. Wu, D. Kapolnek, E. J. Tarsa, B. Heying, S. Keller, B. P. Keller, U. K. Mishra, S. P. DenBaars, and J. S. Speck, "Nucleation layer evolution in metal-organic chemical vapor deposition grown GaN," *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 68, No. 10, p. 1371, 1996.
- [9] T. Hashimoto, M. Yuri, M. Ishida, Y. Terakoshi, O. Imafuji, T. Sugino, and K. Itoh, "Reduction of threading dislocations in GaN on sapphire by buffer layer annealing in low-pressure metalorganic chemical vapor deposition," *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 38, No. 12A, p. 6605, 1999.
- [10] K. Lorenz, M. Gonsalves, W. Kim, V. Narayanan, and S. Mahajan, "Comparative study of GaN and AlN nucleation layers and their role in growth of GaN on sapphire by metalorganic chemical vapor deposition," *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 77, No. 21, p. 3391, 2000.
- [11] S. D. Hersee, J. Ramer, K. Zheng, C. Kranenberg, K. Malloy, M. Banas, and M. Goorsky, "The role of the low temperature buffer layer and layer thickness in the optimization of OMVPE growth of GaN on sapphire," *J. Electron. Mater.*, Vol. 24, p. 1519, 1995.
- [12] B. Gil, "Group III Nitride Semiconductor Compounds, Physics and Applications," Oxford, p. 88, 1998.
- [13] C. G. Van de Walle and J. Neugebauer, "Yellow luminescence in GaN," *INSPEC, EMIS Data review Series No. 23*, p. 313, 1999.
- [14] L. Sugiura, K. Itaya, J. Nishio, H. Fjimoto, and Y. Kokubun, "Effects of thermal treatment of low-temperature GaN buffer layers on the quality of subsequent GaN layers," *J. Appl. Phys.*, Vol. 82, No. 10, p. 4877, 1997.