

논문 2008-6-15

GaN 에피층의 급속 열처리 효과

Effect of rapid thermal annealing of GaN EpiLayer

최성재*, 이원식**

Sung Jai Choi*, Won Sik Lee**

요약 질소 분위기 하에서 GaN 에피층의 고온 급속 열처리 효과를 조사하였다. 열처리는 950도의 급속 열처리를 이용하여 수행하였다. 급속 열처리에 따른 효과는 x선 회절을 통하여 연구하였다. 열처리 시간이 증가할수록 Bragg 피크는 각도가 큰 쪽으로 이동하였다. 피크의 FWHM은 열처리 시간이 증가함에 따라 약간의 증가 후 감소하였다가 다시 증가하였다. 시료는 적절한 조건 하에서 급속 열처리 후 구조적인 특성의 개선이 관측되었다. 시료의 결정성의 향상은 에피층의 격자 관련 요소들의 흐트러짐의 감소에 기인한다.

Abstract We have investigated the high temperature rapid thermal annealing of GaN epilayers in nitrogen atmosphere. Annealing has been performed in a rapid thermal annealing furnace at 950°C. The effect of rapid thermal annealing of GaN was studied by x-ray diffraction. The Bragg peak shifts toward larger angle as the annealing time increases. The full width at half maximum (FWHM) of the peak slightly increase, followed by decreases, and increases again as the thermal treatment time increases. The improvement of structural properties of the samples was observed after rapid thermal annealing under optimum conditions. This improvement in crystal quality is due to a reduction of the spread in the lattice parameter in epilayers.

Key Words : GaN, 급속 열처리, 에피층, Bragg 피크, X-선 회절

1. 서론

3-5족 화합물 반도체 물질들이 발광소자와 고온 전자 소자로 응용되기 위해서는 고품질의 3-5족 질화합물 결정이 필요하다. 그 중에서도 AlN, GaN, InN 등은 기술적으로 주목을 받고 있는 질화합물^[1-5] 소재이다. 3-5족 질화합물의 밴드 갭은 물질의 구성비에 따라서 6.3eV(AlN)에서 1.9eV(InN)까지 연속적으로 분포되어 있다.

그 중에서도 GaN는 물질 자체가 가지고 있는 직접 천이 특성과 넓은 밴드 갭에 기인하는 고온 안정성의 특성에 의하여 광전소자와 고온전자 소자에 적용할 수 있는 이상적인 반도체 물질로 에피층 성장에 많은 어려움이

따르지만 최근 에피층 성장 기술이 발달함에 따라 발광 소자 및 고온 전자 소자로서 각광을 받고 있다. 이와 같은 물질 특성에 힘입어서 성장된 양질의 GaN 에피는 light emitting diodes (LEDs), laser diodes (LDs)^[6], UV detectors^[7], high-electron mobility transistors (HEMT)^[8], metal semiconductor field effect transistors (MESFET)^[9] 등으로 개발된 바 있다. 또한 GaN는 높은 온도 또는 고밀도의 방사선 피폭 등과 같은 가혹한 조건에서 사용 가능한 소자 제작의 잠재적인 후보로 떠오르고 있다. 하지만 이와 같은 다양한 응용 가능성과 잠재조건, 그리고 GaN 에피 성장 기술이 많은 발전을 보이고 있음에도 불구하고 아직도 에피층 성장에 있어서 질소격자의 빈자리와 산소의 혼입, 표면 결함^[10] 등과 같은 문제들을 해결해야 하는 과제를 안고 있다.

*정희원, 경원대학교 IT대학 전자통신공학부 전자공학과

**정희원, 경원대학교 교양대학 자율전공학부

접수일자 2008.10.5, 수정완료 2008.12.10

최근 고품질 GaN 에피층 성장에 대한 여러 결과들이 발표된 바 있다. 발표된 여러 결과들^[11-16]은 고품질 GaN 에피층 성장하기 위한 성장 파라미터의 보고, 혹은 저온에서 버퍼 층을 성장하는 방법에 의하여 표면 morphology와 전기적 특성을 향상시킨 결과 등 과 같은 것들이다. 하지만 아직도 GaN 에피층의 성장에 있어서 GaN와 격자 상수가 정확하게 일치하는 기판이 없기 때문에 사파이어, 갈륨비소, 실리콘 등과 같은 기판을 사용하여 성장하고 있으며, 이와 같은 이유로 GaN와 기판과의 큰 격자부정합, 열팽창 계수의 차이 등은 고품질 GaN 에피층의 획득에 매우 어려운 요인으로 작용하고 있다.

이와 같은 기판과 성장 층과의 격자 부정합과 열팽창 계수의 차이는 성장 층의 높은 결합 밀도를 이끌게 되는 결과를 낳게 된다^[17]. 급속 열처리 는 성장 층과 기판간의 격자 부정합 조건에서 성장한 에피층의 구조적, 전기적, 광학적 특성을 향상시키는데 유용한 것으로 보고되어^[18-20] 왔다.

따라서 급속 열처리 기술은 부자연스럽게 변형되어 있는 결정들을 회복시키거나 재결정하는 도구로서 널리 사용되어 왔다. 실제로 GaN 에피층에 있어서 열처리 효과는 결정의 품질과 결정내의 결함의 특성에 크게 의존하기 때문에 GaN 에피층의 구조적 특성의 열처리 효과는 매우 분석하기 어려운 것으로 알려져 있다.

이와 같은 논의들이 계속되고 있는 이유는 성장한 에피층을 열처리함에 의해 물리적 특성이 변화하게 되는 기구에 대해 명확하게 알고 있지 못하기 때문이다.

본 연구에서는 열처리 전, 성장된 GaN 표면의 구조적인 특성을 확인하기 위하여 성장한 GaN 에피층의 표면을 AFM(Atomic Force Microscopy)으로 관찰하였고, 열처리 중에 일어나는 GaN 에피층의 구조적 특성 변화를 명확하게 밝히기 위해 X 선 회절 조사를 실시하였다. 시료는 적절한 열처리 시간에서 급속 열처리 후 구조적인 특성의 개선이 이루어짐을 확인하였다.

II. 실험

GaN 에피층 시료는 ERC 소스를 갖춘 일반적인 형태의 MBE 시스템으로 성장하였다. 이 시스템의 기본 압력은 1.33×10^{-7} Pa이었으며, 성장실은 터보 펌프로 배기하였

다. 성장에 사용한 Ga의 순도는 6N이었고, 질소 기체의 순도는 5N이었다. 기판으로 사용한 사파이어(0001)은 $H_2SO_4:H_3PO_4(1:1)$ 용액에 160°C에서 10분 동안 에칭하고 질소 가스로 불어 말린 후 Mo 홀더에 In을 이용하여 불인 후 성장실에 집어넣었다. 사파이어에 GaN 에피층 성장하기 전에 얇은 AlN 에피층을 성장하기 위하여 800°C에서 20분간 열처리를 실시하였다. 이후, 기판온도 680°C로 growth rate 0.33 μ m/h로 하여 1 μ m 두께의 GaN 에피층을 성장하였다. 성장한 GaN 에피층 시료의 AFM(Atomic Force Microscopy) 시스템을 통한 표면 morphology 관찰은 비접촉 모드(noncontact mode)로서 수행하였으며, 표면과 팁 사이에 작용하는 Vander Waals 힘을 이용하여 원자 단위의 수준으로 물질의 표면 morphology 특성을 관찰하였다. 시료는 질소 분위기 하에서 950도로 10초부터 50초까지 연속적으로 급속 열처리 되었다. 급속 열처리된 GaN 에피층은 θ -2 θ X-ray diffraction (XRD)로 조사되었다.

III. 결과 및 논의

성장한 GaN 에피층의 표면은 색깔이 없으며, 거울과 같은 형태를 띠고 있다. 성장한 그대로의 GaN 에피층의 PL 측정 결과를 그림 1에 보였다.

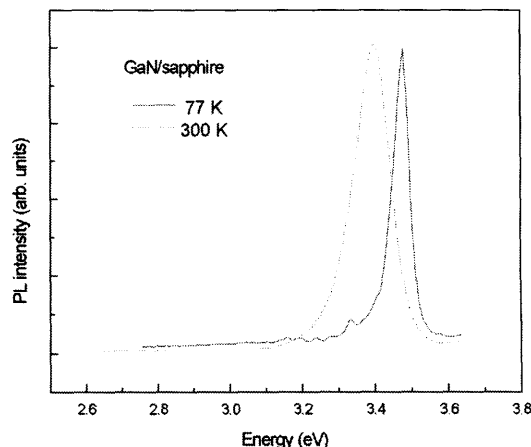


그림 1. 사파이어 기판에 성장된 갈륨나이트라이드의 PL 스펙트럼

Fig. 1. Photoluminescence spectra from as grown GaN on sapphire.

실온에서의 강한 세기를 나타내는 PL 피크의 에너지는 3.41eV 이며, 피크의 FWHM은 108meV 이다. 저온(77K)에서 중성 도우너에 위치한 엑시톤들의 재결합에 기인하는 PL 피크의 에너지는 3.47eV이고, FWHM은 59meV이다.

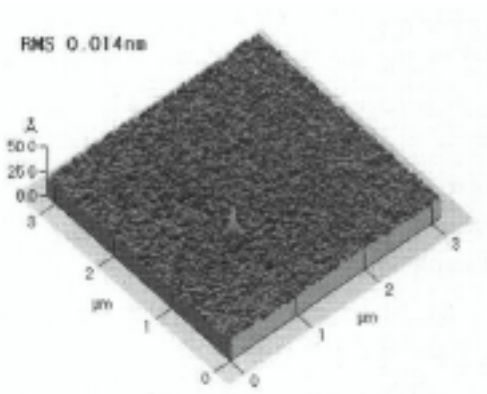


그림 2. 사파이어 기판에 성장된 갈륨나이트라이드 표면의 AFM 이미지
Fig. 2 The AFM image of GaN/sapphire surface.

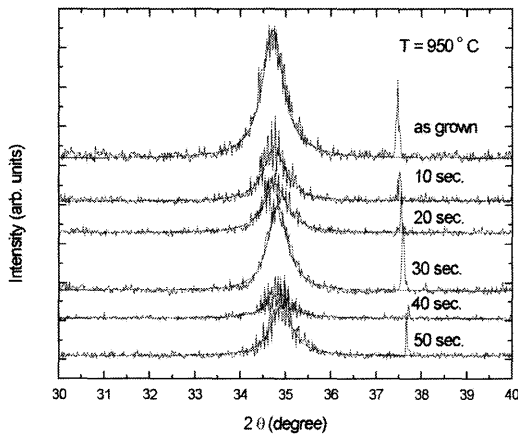


그림 3. 사파이어 기판에 성장된 갈륨나이트라이드 시료의 에피 성장 직후 및 950°C에서 10초, 20초, 30초, 40초, 50초 열처리 후 X선 회절 곡선
Fig. 3 X-ray diffraction spectra of GaN on sapphire sample before and after annealing at 950°C during 10, 20, 30, 40, and 50 seconds. Lorentzian fits was obtained with one peak for each X-ray diffraction spectrum.

그림 2는 AFM 시스템으로 관찰한 사파이어 기판 위에 성장한 GaN 에피층 표면이다. GaN 에피층의 표면은

원자 단위의 수준에서 볼 때 GaN 원자들이 원주(column)형태로 올라가 있음을 나타내고 있다. 시료 표면의 요철에 대한 RMS(root mean square)값은 0.014nm로 표면의 낮은 곳에서부터 높은 곳까지의 거리를 유추하고 이를 GaN의 격자 상수와 비교할 때 매우 큰 차이를 보이는 것을 알 수 있다.

따라서 사파이어 기판 위에 GaN 에피층을 성장하는 경우에는 한 층씩 쌓이는(layer by layer) 성장이 아니라 원주 형태로 에피층 성장이 이루어지고 있음을 확인할 수 있다.

시료의 에피 성장 직후 및 열처리 후의 회절 곡선은 그림 3에 표시했다. 열처리 시간이 증가함에 따라 Bragg 피크는 34.91도 쪽으로 이동한다. GaN 피크의 FWHM은 16.8 min. 이었다. 열처리를 10초 실시 한 후 피크의 FWHM은 17.0 min. 으로 약간 증가했다가 다시 30초 열처리를 실시하면 15.7 min. 으로 감소한다. 열처리를 50초 실시 한 후에는 16.8 min. 으로 증가한다. 열처리 시간이 30초 일 때 피크의 세기는 최고가 되고 가장 작은 FWHM을 갖게 된다.

그림 4는 성장 직후의 시료와 열처리한 시료들에 대한 굴절 곡선에서 Bragg 피크의 위치를 보여준다. 피크의 FWHM은 에피층의 결정성에 대하여 민감하다. X선 회절 곡선의 FWHM은 에피층의 결합 농도 및 전이의 형태, stocking fault 등에 좌우되며, 광학적인 특성에도 영향을 미친다.

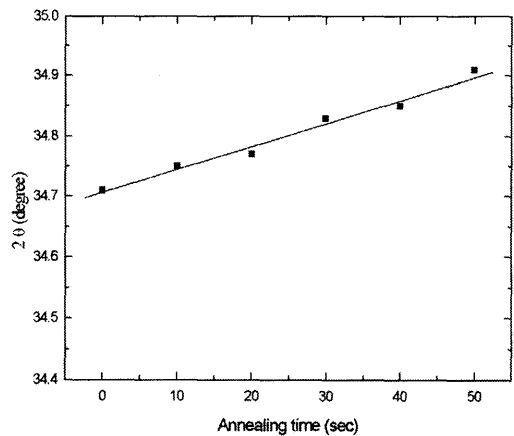


그림 4. 사파이어 기판에 성장된 갈륨나이트라이드 시료의 열처리 후 X선 회절 곡선
Fig. 4 X-ray diffraction angle of GaN on sapphire with annealing time.

GaN 에피층의 경우에도 역시 고품질의 에피층은 거울과 같은 표면 형태를 나타내며, 좁은 X선 회절 피크의 FWHM을 보여준다.

성장한 시료와 열처리 시간에 따른 열처리 시료들에 대한 회절 피크들의 FWHM의 결과를 그림 5에 보였다. 열처리 시간이 증가함에 따라 피크의 FWHM은 약간 증가하다가 감소한 뒤 다시 증가하였다. 시료의 FWHM의 개선은 950도 에서 30초간 급속 열처리한 경우에서 관측되었다.

GaN 에피의 경우 높은 전위밀도를 가지고 있음은 잘 알려진 사실이다. 사파이어 기판에 성장한 GaN 에피의 경우 가늘고 긴 기둥들이 자라나는 형태로 성장하는 것이 보고된 바^[21] 있다.

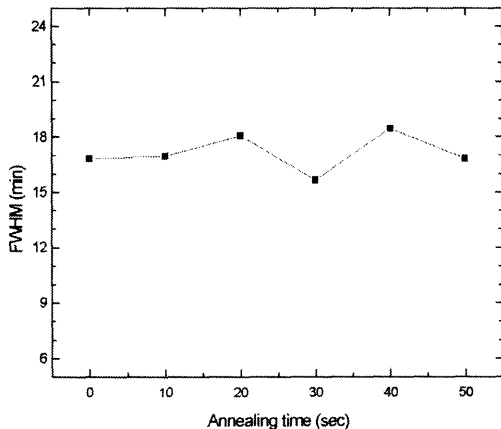


그림 5. 사파이어 기판에 성장된 갈륨나이트라이드 시료의 열처리 시간에 따른 X선 회절 곡선의 FWHM 값
Fig. 5 FWHM value of XRD peaks of GaN on sapphire with annealing time.

이러한 경우에 있어서 각 기둥들의 격자 축은 서로 약간씩 다르게 비틀려 있게 된다. 물론 이와 같은 각 기둥들 간의 축의 비틀림은 매우 작은 값에 불과하다.

만약 급속 열처리에 의하여 각 기둥의 축 방향의 재배열이 일어나고 이 각 기둥의 축 방향이 다른 것과 다르게 나타나고, 이것이 전체 결정의 방향에 예민하게 작용하게 된다면 성장한 직후의 시료보다도 열처리한 시료가 더 넓은 FWHM을 보이게 될 것이다.

FWHM과 회절각의 크기와의 관계는 대략 역 비례한다고 할 수 있다. GaN 에피에 있어서 질소 원자 간의 거리는 기판의 각 원자 간의 거리와 다르기 때문에 GaN 에피는 표면에서 압축되는 압력 또는 잡아당기는 인장력

을 받게 된다. 따라서 사파이어 기판 위에 성장한 GaN 에피는 벌크 GaN 와는 다른 격자 상수를 갖는다는 것을 유추할 수 있다. GaN에서 질소 원자 간의 간격은 사파이어 기판의 산소 원자 간의 간격보다 크다, 따라서 사파이어 기판 위에 성장한 GaN 에피는 표면에 평행한 compressive biaxial stress와 표면에 수직인 tensile uniaxial stress가 존재하게 된다.

그런 까닭에 사파이어 기판 위에 성장한 GaN 에피의 격자 상수가 bulk GaN의 격자 상수에 비해 크다는 것을 예상할 수 있으며 열처리에 의해서 스트레스의 완화가 진행됨에 따라 격자 상수는 작아지게 된다.

이와 같은 현상에 의하여 회절각은 증가하고, FWHM은 감소하게 된다. 본 연구에서는 성장한 GaN 에피에 대한 다양한 시간에 따른 급속 열처리를 통하여 이와 유사한 경향의 결과를 보였다.

따라서 XRD의 결과에 따르면 적절한 조건 하에서 급속 열처리를 하여 GaN 에피층의 격자 상수에 관여하는 인자들의 흐트러짐을 감소시킬 수 있다는 것을 알 수 있다.

IV. 결론

본 연구는 질소 분위기 하에서 GaN 에피층에 대한 고온 열처리 효과에 대하여 관찰하였다. GaN 에피층은 열처리 시간을 증가시키며 따라서 X선 회절 곡선 피크의 FWHM은 일단 증가한 후 감소와 증가를 거듭한다. 또한 열처리 시간의 증가에 따라 Bragg 피크는 큰 각도 쪽으로 이동한다.

열처리 시간이 30초 일 때 피크의 세기는 최고가 되고 가장 작은 FWHM을 갖는 사실을 확인 하였다. 성장된 GaN 에피 층의 표면 상태와 결함상태는 열처리시간에 따라 달라진다는 사실을 x선 회절 실험을 통해서 확인하였다.

XRD 결과에 따라 적절한 조건아래서 이루어지는 급속 열처리가 GaN 에피층의 격자 상수에 관여하는 인자들의 흐트러짐을 감소시킨다는 사실도 알 수 있다.

그러나 격자상수에 미치는 영향이 에피 품질을 저하시키는 경우도 발생하게 되므로 열처리를 통한 GaN 에피 품질의 개선을 적절하게 제어하기 위해서는 성장 장치 및 조건을 정량화 시키기 위한 지속적인 연구가 요구

된다.

참 고 문 헌

- [1] J. Sik, M. Schubert, G. Leibiger, V. Gottschalch, and G. Wagner, "Band-gap energies, free carrier effects, and phonon modes in strained GaNAs/GaAs and GaNAs/InAs/GaAs superlattice heterostructures measured by spectroscopic ellipsometry", *J. Appl. Phys.* 89, 294 ,2001.
- [2] Soon-Ku Hong, Takashi Hanada, Hang-Ju Ko, Yefan Chen, Takafumi Yao, Daisuke Imai, Kiyooki Araki, Makoto Shinohara, Koh Saitoh, and Masami Terauchi, "Control of crystal polarity in a wurtzite crystal: ZnO films grown by plasma-assisted molecular-beam epitaxy on GaN", *Phys. Rev. B* 65, 115331, 2002.
- [3] Maria Losurdo, Maria M. Giangregorio, Pio Capezzuto, Giovanni Bruno, Gon Namkoong, W. Alan Doolittle, and April S. Brown, "Interplay between GaN polarity and surface reactivity towards atomic hydrogen", *J. Appl. Phys.* 95, 8408 ,2004 .
- [4] S. A. Chevtchenko, M. A. Reshchikov, Q. Fan, X. Ni, Y. T. Moon, A. A. Baski, and H. Morkoç, "Study of SiNx and SiO2 passivation of GaN surfaces", *J. Appl. Phys.* 101, 113709 ,2007.
- [5] Qian Sun, Jianfeng Wang, Hui Wang, Ruiqin Jin, Desheng Jiang, Jianjun Zhu, Degang Zhao, Hui Yang, Shengqiang Zhou, Mingfang Wu, Dries Smeets, and Andre Vantomme, "High-temperature AlN interlayer for crack-free AlGaN growth on GaN", *J. Appl. Phys.* 104, 043516, 2008.
- [6] S.Nakamura, T.Mukai and M.Senoh, "High-Power GaN P-N Junction Blue-Light-Emitting Diodes", *Jpn. J. Appl. Phys. Lett.* 30, L1998 , 1991.
- [7] A.Osinsky, S.Gangopadhyay, J.W.Yang, R.Gaska, D.Kuksenkov, H.Temkin, I.K.Shmagin, Y.C.Chang, J.F.Muth and R.M.Kolbas, "Visible-blind GaN Schottky barrier detectors grown on Si(111)", *Appl. Phys. Lett.* 72, 551, 1998.
- [8] M.A.Khan, A.R.Bhattacharai, J.N.Kuzunia and D.T.Olson, "High electron mobility transistor based on a GaN-AlxGal-xN heterojunction", *Appl. Phys. Lett.* 63, 1214 ,1993.
- [9] M.A.Khan, J.N.Kuzunia, A.R.Bhattacharai and D.T.Olson, "Metal semiconductor field effect transistor based on single crystal GaN", *Appl. Phys. Lett.* 62, 1786 ,1993.
- [10] A.Billeb, W.Grieshaber, D.Stocker, E.F.Schubert and R.F.Kalicki,Jr. , "Microcavity effects in GaN epitaxial films and in Ag/GaN/sapphire structures", *Appl. Phys. Lett.* 70, 2790,1997.
- [11] S.H.Cho, H.Sakamoto, K.Akimoto, Y.Okada and M.Kawabe, "Epitaxial Growth of GaN on Sapphire (0001) Substrates by Electron Cyclotron Resonance Molecular Beam Epitaxy", *Jpn.J.Appl.Phys.* 34, L236(1995)
- [12] N.Grandjean, M.Leroux, M.Lagt and J.Massies, "Gas source molecular beam epitaxy of wurtzite GaN on sapphire substrates using GaN buffer layers", *Appl.Phys.Lett.* 71, 240(1997)
- [13] E.F.Schubert, I.D.Goepfert, W.Grieshaber and J.M.Redwing, "Optical properties of Si-doped GaN", *Appl.Phys.Lett.* 71, 921(1997)
- [14] O.Briot, S.Clur and R.L.Aulombard, "Competitive adsorption effects in the metalorganic vapor phase epitaxy of GaN", *Appl.Phys.Lett.* 71, 1990(1997)
- [15] L.T.Romano, B.S.Krusor and R.J.Molnar, "Structure of GaN films grown by hydride vapor phase epitaxy", *Appl.Phys.Lett.* 71, 2283(1997)
- [16] R.J.Molnar, T.Lei and T.D.Moustakas, "Electron transport mechanism in gallium nitride", *Appl.Phys.Lett.* 62, 72(1993)

- [17] L.Sugiura, K.Itaya, J.Nishio, H.Fujimoto, Y.Kokubun, "Effects of thermal treatment of low- temperature GaN buffer layers on the quality of subsequent GaN layers", J.Appl.Phys. 82, 4877(1997)
- [18] N.Chand, R.People, F.A.Baiocchi, K.W.Wecht, A.Y.Cho, "Significant improvement in crystalline quality of molecular beam epitaxially grown GaAs on Si (100) by rapid thermal annealing", Appl.Phys.Lett. 49, 815(1986)
- [19] N.Maeda, K.Nozawa, Y.Hirayama, N.Kobayashi, "Effect of thermal annealing on electrical properties in MBE-grown n-type GaN films", Journal of Crystal Growth 189/190, 359 (1998)
- [20] N.I.Katasavets, G.M.Laws, I.Harrison, E.C.Lakins, T.M.Benson, T.S.Cheng, C.T.Foxon, "Study of GaN thin layers subjected to high-temperature rapid thermal annealing", Semiconductors 32(10), 1048(1998)
- [21] F.A.Ponce, "Defects and interfaces in GaN epitaxy", MRS Bull. 22, 52 (1997)

저자 소개

최 성 재(정회원)



- 1981년 충남대학교 전자공학과 공학사
- 1985년 한양대학교 전자공학과 공학석사
- 2004년 명지대학교 전자공학과 공학박사
- 1988년 ~ 2008년 현재 경원대학교 IT 대학 전자 통신공학부 전자공학과 교수

<관심분야> 초전도 재료, 반도체 소자 제조공정기술, RF 회로해석 및 설계

이 원 식(정회원)



- 1970년 동국대학교 물리학과 이학사
- 1983년 건국대학교 물리학과 이학석사
- 1979년 ~ 2007년 경원전문대학 전기공학과 교수
- 2007년 2월 ~ 현재 경원대학교 교양대학 자율전공학부 교수

< 관심분야 > 반도체 소자 및 응용분야