

가스소스 MBE에서 원료공급량이 결정성장 기구에 미치는 영향

최성국¹, 유진엽¹, 정수훈¹, 장원범¹, 장지호^{1,a}

¹ 한국해양대학교 응용과학과

The Effect of V/III Ratio on Growth Mechanism of Gas Source MBE

Sungkuk Choi¹, Jinyeop Yoo¹, Soohoon Jung¹, Wonbeom Chang¹, and Jiho Chang^{1,a}

¹ Department of Applied Physics, Korea Maritime University, Busan 606-791, Korea

(Received July 12, 2012; Revised July 24, 2012; Accepted May 23, 2013)

Abstract: Growth mechanism of GS-MBE(Gas source-Molecular Beam Epitaxy) has been investigated. We observed that the growth rate of GaN films is changing from 520 nm/h to 440 nm/h by the variation of V/III ratio under nitrogen-rich growth condition. It was explained that the amount of hydrogen on the growth front varies by the ammonia flow, and gallium hydrides are generated on the surface by a reaction of hydrogen and gallium, resultantly the amount of gallium supplying is changing along with the NH₃ flow. Reflection high energy electron diffraction (RHEED) observation was used to confirm the N-rich condition. The crystal quality of GaN was estimated by photoluminescence (PL) and X-ray diffraction (XRD).

Keywords: GaN, V/III ratio, Growth rate, GS-MBE

1. 서론

분자선 에피택시 (molecular beam epitaxy, MBE)에서의 III-N 화합물 성장은 활성질소 (active-nitrogen)를 얻기 위하여 gas-source, plasma, ECR, RF 등의 여러 가지 방법이 사용되고 있다 [1-5]. 이 중에서 가스소스 분자선 에피택시 (gas source-MBE)는 MOCVD (metal-organic chemical vapor deposition)와 비슷한 성장율을 얻을 수 있고, 고에너지 전자선 회절 (reflection high energy electron diffraction, RHEED)을 통한 실시간 (in-situ) 관찰이 가능하며,

빔 플럭스 제어를 통해 정교한 조건 제어가 가능한 장점이 있다. 그러나 이러한 암모니아 (NH₃)를 사용하는 가스소스-분자선 에피택시의 경우 다른 성장 방법에 비하여 상세한 성장 메커니즘에 대해 체계적인 연구 결과가 보고되어 있지 않다. 따라서 최적의 성장 조건 도출이 어렵다. 또한 암모니아에 의한 챔버 장치의 부식이나, 진공챔버 내의 배경 진공도를 낮추기 위해서 사용하는 액체질소 냉각판에 성장 중 사용된 암모니아 가스가 다량이 빙결되어, 성장 후 기화되는 단계에서 배경 진공도가 급속히 나빠지는 등의 어려움이 존재한다.

이러한 가스소스-MBE에서의 GaN의 성장은 갈륨 공급량 (Ga flux)과 암모니아 (NH₃)의 공급량에 의해 결정된다. 일반적으로 질소의 분압이 높으므로 원료 공급 비 (V/III ratio)는 1 보다 약간 큰 조건에서 최적 성장 조건이 존재하는 것으로 판단된다. V족 과잉 공급 조건 하에서 성장 속도는 갈륨의 공급량에 의해

a. Corresponding author: jiho_chang@hhu.ac.kr

서 결정되게 된다. 그러나 유사한 양의 갈륨 공급량 조건에서도 선행연구에서 보고된 성장율은 0.5~2.9 um/h의 큰 차이를 보인다 [6-8]. 이는 다른 형태의 분자선에피택시 성장에서는 관찰되지 않는 결과인데 그 원인에 대해서 자세한 연구는 없었다. 성장률은 결정성에 증대한 영향을 미치므로 이에 대한 연구가 필요하다.

본 논문에서는 암모니아 과잉 조건에서 시료를 제작해 갈륨 공급량에 의해서만 성장 속도가 결정되도록 하고 과잉 정도를 변화시키며 성장률과 결정성의 변화를 관찰하였다. 성장률은 단차계를 이용하여 확인하였고, 성장 중에 관찰한 RHEED 패턴을 분석하여 시료 표면의 상태와 성장 조건을 예측하였다. 결정성의 변화는 X선회절 (X-ray diffraction)과 PL (photoluminescence)을 이용하여 평가하였다.

2. 실험 방법

GaN 박막은 c면 사파이어 (Al₂O₃) 기판을 이용하여 성장하였다. 갈륨의 공급은 누든셀 (Knudsen-cell)을 이용하였고, 암모니아 가스를 질소 소스로 사용하였다. 성장 전 기판 표면의 열처리는 950°C에서 10분간 진행하였다. 열처리 후, 기판 표면의 질화를 위하여 900°C에서 암모니아 20 sccm을 주입하여 20분간 표면에 노출시켰다. 성장은 2단계로 진행되었다. 첫 번째 단계로는 630°C에서 저온버퍼를 성장하였고, 두 번째 단계로는 기판 온도 920°C에서 고온 성장하였다. 2단계 GaN 고온 에피층 성장 시 갈륨 과잉 조건과 암모니아 과잉 조건을 확정하기 위하여 갈륨의 등가분자선압 (beam equivalent pressure, BEP)을 $4 \times 10^{-7} \sim 1.1 \times 10^{-6}$ Torr로 변화시키며 기판표면에 조사하였다. 이때 암모니아 공급량을 고정하고 양이온과 음이온의 실질 공급량이 1:1이 되는 당량비점을 중심으로 갈륨 공급량을 변화시켜도 성장 속도의 변화가 보이지 않는 갈륨 과잉 조건, 갈륨의 공급량의 변화에 비례하여 성장 속도가 변화하는 암모니아 과잉 조건을 확인하였다. 확인된 암모니아 과잉 조건에서 암모니아 공급량을 변화시키며 성장률의 변화를 확인하였다. 이때 갈륨의 등가분자선압은 6×10^{-7} Torr로 고정하였고 주입되는 암모니아 가스는 5, 10, 20, 30 sccm으로 변화하며 성장하였다. 또한 성장 중에 RHEED 관찰을 통하여 암모니아 과잉 상태임을 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

MBE를 사용한 II-VI, III-V, III-N 계열 성장에 관한 연구는 많은 연구자에 의해 진행되어 왔다 [8-10]. 특히 Yao 등에 의하여 연구되어진 ZnSe, ZnTe 등의 II-VI 성장에서, 성장률은 공급되는 Zn와 Se의 당량비가 1:1의 condition부터 포화되는데 이러한 성장률 변화는 Zn와 Se의 부착계수의 변동에 의해 이루어진다 [11]. GaAs와 같은 III-V 족 화합물 반도체의 경우에도 V/III 비의 변화에 따라 표면의 부착계수의 변화가 발생하여 성장률이 변화한다 [12]. 그러나 III-N 성장의 경우, 특히 암모니아를 원료로 공급하는 경우에는 성장 메커니즘에 대한 상세한 보고가 없었다.

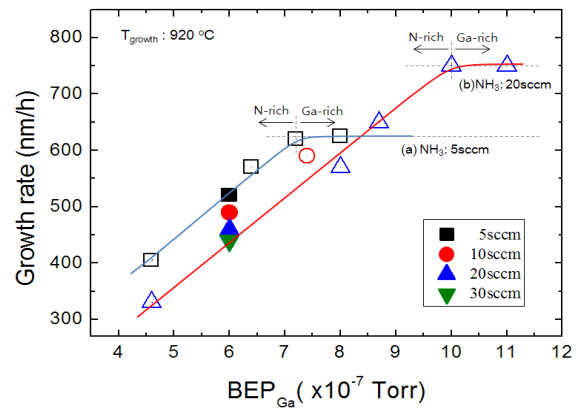


Fig. 1. Growth rate of GaN under different V/III ratio.

그림 1은 암모니아 공급량을 5 sccm과 20 sccm으로 고정하고 갈륨 공급량을 변화시키며 얻어진 GaN의 성장률의 변화를 나타낸 것이다. 그림 1의 곡선 (a)와 곡선(b)는 각각의 5 sccm과 20 sccm의 암모니아 주입 조건에서 갈륨의 등가분자선압을 4×10^{-7} Torr에서 1×10^{-6} Torr까지 변화하였을때의 성장률을 나타낸다. 암모니아 5 sccm에서는 갈륨 7×10^{-7} Torr 그리고 암모니아 20 sccm에서는 갈륨 1×10^{-6} Torr 지점부터 성장률이 포화되었으며, 기존의 보고 [13]에는 갈륨과 질소의 당량비 1:1 지점부터 성장률이 포화되는 것으로 알려져 있다.

그림 2는 암모니아 과잉 조건에서의 성장변화 관찰을 위하여 BEP Ga: 6×10^{-7} Torr 로 고정하고 암모니아 주입 조건을 변화하여 질소 과잉 및 초 과잉 조건에서의 성장률 변화를 나타내었다. 각각 A: 5 sccm,

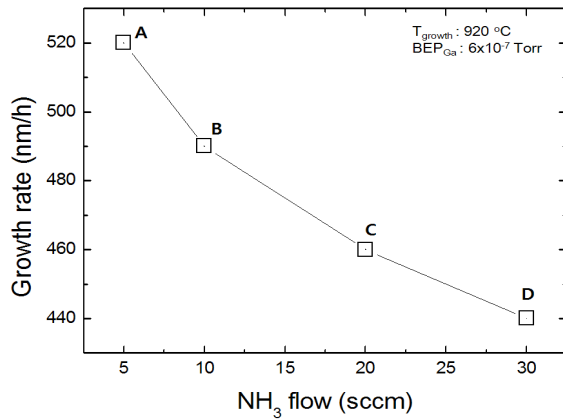


Fig. 2. Growth rate of GaN grown under NH₃-rich condition.

B: 10 sccm, C: 20 sccm, D: 30 sccm의 암모니아 주입량에서의 성장률을 나타내고 있다. A에서부터 D로 암모니아 주입량이 증가함에 따라 성장률은 A: 520 nm/h, B: 490 nm/h, C: 460 nm/h, D: 440 nm/h로 약 18% 감소하였다. 여기서 주목할 것은 본 실험에서 사용한 성장 조건은 암모니아 과잉 조건이므로 암모니아 공급량을 증가시켜도 이론적으로는 성장 속도의 변화가 관찰되지 않아야 한다는 점이다. 즉, 암모니아 과잉 조건에서는 성장 속도는 갈륨의 공급량으로만 결정되며 이러한 단순한 성장역학에 따르면 암모니아의 과잉 정도에 따라서 성장 속도가 변화되어야 할 이유가 없다. 때문에 암모니아 과잉 정도를 변화시켰을 때 관찰된 성장률 감소는 GaN 성장 시에 기판 표면에서의 암모니아의 분해와 표면에 조사된 갈륨의 화학적인 반응에 따른 성장 양식의 변화에 의해 나타나는 것으로 판단된다.

Averyanova와 Karpov는 유사열역학 (quasi-thermodynamic) 모델에 의거하여 GaN 성장에서 표면의 화학적 반응을 설명하고 있다 [14,15]. 갈륨과 함께 도달한 암모니아 가스는 표면에서 N(g), N₂(g), NH₂(g), NH(g), H₂(g), 1/2H₂(g) 등으로 분해된다. 이때 발생하는 H₂(g), 1/2H₂(g)와 갈륨의 반응에 의해 GaH, GaH₂, GaH₃가 생성되며, 이 분자들은 성장 온도에서 높은 증기압을 갖는다. 따라서 GaN 성장에 관여하는 갈륨의 유효 공급량이 저하된다.

위에서 설명한 이론이 본 실험에도 적용 가능한지 살펴본다. 먼저 각각의 성장 조건에서의 RHEED 패턴을 그림 3에 A, B, C, D로 나타내었다. 모든 성장

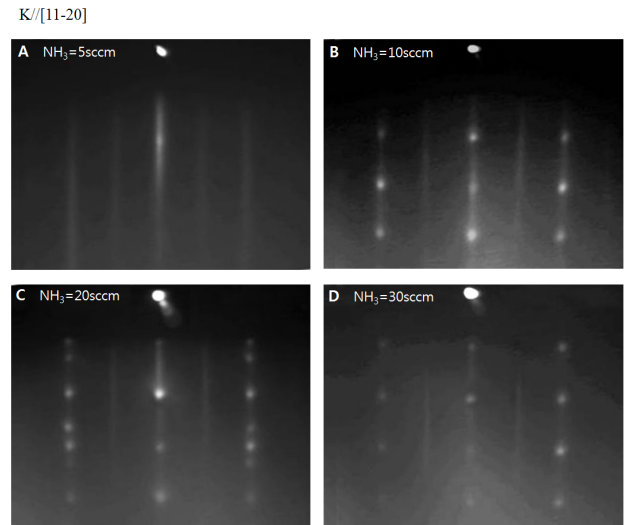


Fig. 3. RHEED patterns of GaN grown under NH₃-rich condition.

조건에서 2×2 재배열 (reconstruction) 패턴이 관찰되어 성장 표면이 질소 과잉 (즉, 암모니아 과잉) 조건임을 알 수 있다. 또한 암모니아 주입량 증가에 따라 3차원 성장의 증거인 스폿티 (spotty) 패턴이 관찰되었다. 이는 질소 과잉시 갈륨의 표면 이동거리가 짧아져 3차원 성장이 촉진되고 있음을 시사하는 패턴이며, 본 실험에서 의도한 대로 성장은 질소 과잉 조건에서 진행되었음을 나타낸다 [16].

실제로 원자간력 현미경 (atomic force microscopy) 이미지를 통하여 RHEED 관찰 결과와 동일한 결과를 확인하였다. 그림 4에는 A부터 D까지 암모니아 주입량에 따른 표면의 영상을 나타내었으며, 거칠기 값 (RMS)이 각각 A: 1.6 nm, B: 3.6 nm, C: 3.7 nm, D: 3.8 nm로 암모니아 공급량이 증가함에 따라 GaN의 표면 거칠기가 증가하는 것을 알 수 있다. 이는 앞에서 설명한 바와 같이 암모니아 주입량 증가에 따른 표면에서의 갈륨의 이동 거리 (migration length)가 제한받아 나타나는 것으로 판단된다.

여기서 갈륨의 표면 이동 거리가 제한 받는 경우에 관찰될 수 있는 현상을 고찰해 보면, 다른 성장 조건이 동일한 경우 갈륨의 이동거리의 제한은 유효 갈륨 공급량이 증가 되는 효과를 가져 올 수 있다. 하지만 유효 갈륨 공급량이 증가했다면 시료의 성장률은 오히려 증가하였어야 한다. 이는 본 실험에서의 관찰 결과와 상이하므로, 갈륨의 표면 이동거리가 제한 받

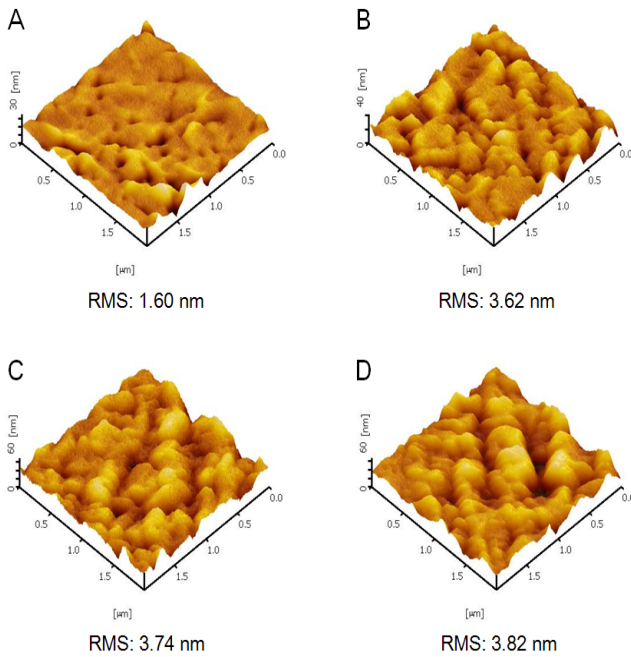


Fig. 4. AFM images of the grown GaN.

으면서도 유효 갈륨 공급량은 감소하는 효과가 앞에서 설명한 바와 같이 수화갈륨 화합물 (GaH , GaH_2 , GaH_3)의 형성에 의한 설명이 타당하다고 판단된다.

그림 5는 성장된 GaN의 실온 PL 결과를 나타낸 것이다. 암모니아 초 과잉 (super rich) 조건에서 밴드단 발광강도가 점점 증가하며, yellow-band의 발광이 감소하는 것으로 질소 공공 (V_N) 형태의 점결함 농도가 줄어들어 결정성이 향상되고 있음을 확인할 수 있다. 특히 암모니아 30 sccm에서 성장된 샘플이 5 sccm에 비해 밴드단 발광이 약 52% 높으며, yellow-band는 약 84% 낮은 것을 알 수 있다. 또한 XRD (X-ray diffraction) GaN (002) rocking curve 결과에서 FWHM (Full width at half maximum) 값이 3570 arcsec (NH_3 : 5 sccm)에서 1908 arcsec (NH_3 : 30 sccm)로 감소한다. 이러한 결과는 표면의 거칠기가 증가할 때 결정성의 열화가 관찰되는 일반적인 결과와는 상반되는 결과이지만, 질소 과잉 성장 조건에서 성장할 때 질소공공의 감소에 의해 광학적 특성이 향상되는 것으로 판단된다 [17].

이러한 결과를 종합할 때, 암모니아를 V족 공급원으로 사용한 GS-MBE 성장에서는 V족과 III족의 적정 공급비를 설정할 때, 단순한 당량비 공급점의 관점

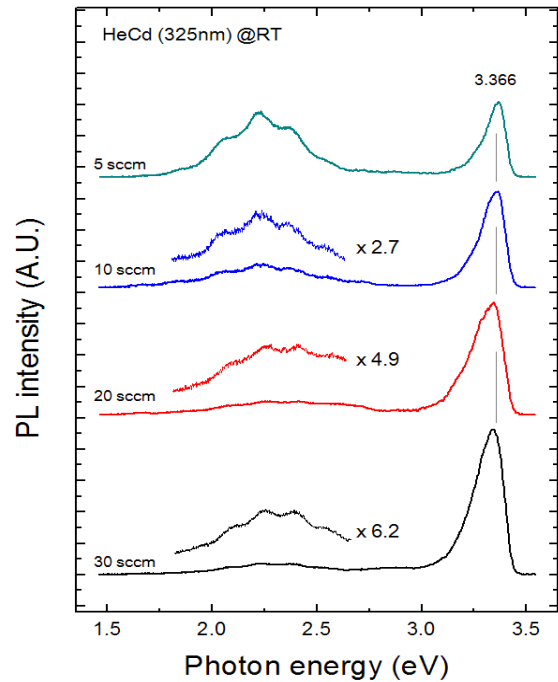


Fig. 5. PL spectra of the GaN grown under NH_3 -rich condition.

으로 고찰하면 안되며, 표면과 광학적 특성의 변화를 모두 고려하여 성장 조건의 최적화가 이뤄져야 한다는 결론을 얻을 수 있었다.

4. 결론

본 연구에서는 가스소스-MBE를 통해 원료공급비에 따른 성장률 및 결정성의 변화를 관찰하였다. RHEED 결과에서는 전반적인 성장에서 질소과잉 시 나타나는 2×2 재배열 패턴이 관찰되며, 암모니아 공급 증가에 따라 스포티 패턴과 함께 AFM을 통해 거친 표면을 관찰할 수 있다. 이는 갈륨 유효공급량 감소에 의한 결과로 판단된다. 또한 PL 결과에서는 암모니아 감소에 따라 결정성의 열화가 관측되며 점결함이 증가되기 때문으로 판단된다. 일반적인 MBE 성장에서 원료공급비 (V/III족 공급비)를 변화시키며 성장속도가 포화되는 지점을 관찰하는 것으로 최적 성장조건을 얻을 수 있는데 반해서 가스소스-MBE에서는 광학적 특성과 표면의 변화를 종합적으로 고려하여 최적 성장 조건을 판단해야 한다는 것을 알 수 있

었다. 이러한 점이 지금까지 가스소스-MBE가 갖는 여러 가지 장점 때문에 많은 연구가 이뤄졌음에도 최적 성장 조건에 대한 일관된 결과가 보고되지 않았던 이유라고 보이며 이러한 점을 고려하여 성장 조건을 결정할 때, MBE법으로도 MOCVD법으로 성장한 결정에 비교 가능한 양호한 결정성을 갖는 결정 성장이 가능할 것으로 기대된다.

감사의 글

본 연구는 지식경제부 및 정보통신산업진흥원의 대학 IT연구센터 육성지원 사업의 연구 결과로 수행되었음 (NIPA-2013-H0301-13-2009).

REFERENCES

- [1] T. D. Moustakas and R. J. Molnar, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **281**, 253 (1993).
- [2] J. C. Zolper and R. J. Shul, *MRS Bull.*, **22**, 36 (1997).
- [3] M. Mesrine, N. Grandjean, and J. Massies, *Appl. Phys. Lett.*, **72**, 350 (1998).
- [4] H. Morkoc, A. Botchkarew, A. Salvador, and B. Sverdlov, *J. Cryst. Growth*, **150**, 887 (1995).
- [5] T. D. Moustakas, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **395**, 111 (1996).
- [6] Xiaobing Li, Dianzhao Sun, Jianping Zhang, and Meiyong Kong, *J. Cryst. Growth*, **191**, 31 (1998).
- [7] N. Grandjean and J. Massies, *Appl. Phys. Lett.*, **71**, 1816 (1997).
- [8] B. Gil, *Group III Nitride Semiconductor Compounds* (Clarendon, Oxford, 1998).
- [8] T. Yao and S. Maekawz, *J. Cryst. Growth*, **53**, 423 (1981).
- [9] D. L. Smith and V. Y. Pickhardt, *J. Appl. Phys. Lett.*, **46**, 2366 (1975).
- [10] C. T. Foxon and B. A. Joyce, *Surf. Sci.*, **50**, 434 (1975).
- [11] T. Yao, M. Ogura, S. Matsuoka, and T. Morishita, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **22**, L144 (1983).
- [12] A. Y. Cho, M. B. Panish, and I. Hayashi, *Proc. Symp. GaAs and Related Compounds*, **2**, 18 (1970).
- [13] N. Grandjean, M. Leroux, J. Massies, M. Mesrine, and M. Lügt, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38**, 618 (1999).
- [14] M. V. Averyanova, I. N. Przhevalsky, S. Y. Karpov, Y. N. Makarov, M. S. Ramm, and R. A. Talalaev, *Internet MRS J. Nitride Semicond. Res.*, **1**, 31 (1996).
- [15] S. Yu. Karpov, Yu. N. Makarov, M. S. Ramm, and R. A. Talalaev, *J. Cryst. Growth*, **187**, 397 (1998).
- [16] R. Held, D. E. Grawford, A. M. Johnston, A. M. Dabiran, and P. L. Cohen, *J. Electron. Mater.*, **26**, 272 (1997).
- [17] S. C. Jain, M. Willander, J. Narayan, and R. V. Overstraeten, *J. Appl. Phys.*, **87** (2000).