

Nitrogen source로 ammonia를 사용해 GSMBE로 성장된 GaN 박막 특성

조해중, 한교용, 서영석, Yusuke Misawa, kang-sa Park

영남대학교 광전자연구소, 토요하시 기술과학대학(일본)
전화 : 053-810-2499

Growth of GaN on sapphire substrate by GSMBE(gas source molecular beam epitaxy) using ammonia as nitrogen source

Hae-jong Cho, Kyo-yong Han, Young-suk Suh, Yusuke Misawa, Kang-sa Park

Photoelectronics laboratory
Department of electrical engineering and computer science, Yeungnam University
E-mail : cascade1117@hanmail.net

Abstract

High quality GaN layer was obtained on 0001 sapphire substrate using ammonia(NH₃) as a nitrogen source by gas source molecular beam epitaxy. As a result, RHEED is used to investigate the relaxation processes which take place during the growth of GaN. In-situ RHEED(reflection high electron energy diffraction) appeared streaky-like pattern. The full Width at half maximum of the x-ray diffraction(FWHM) rocking curve measured from plane of GaN has exhibited as narrow as 8arcmin and surface roughness was 7.83nm. Photoluminescence measurement of GaN was investigated at room temperature, where the intensity of the band edge emission is much stronger than that of deep level emission. The GaN epitaxy layer according to various growth condition was investigated.

I. 서론

GaN 를 이용한 LED[1], laser diode[2]를 제작에 성공함으로써 3 족을 기반으로한 질화물 반도체가 optoelectronics device 재료로서 각광을 받고 있다. 고휘도

청색 LED 의 실용화로 현재는 녹색에서 보라색에 이르는 색의 3 원색 모두가 갖추어져, full color display 가 실현 가능하게 되었다.[3] GaN, AlN 등 3 족 질화물반도체는 wide band gap, direct 천이구조로 인해 보다 높은 발광효율과 active layer 의 조성비에 의해 band gap 과 격자정수를 제어하는 것이 가능하다. 그에 대응하는 빛의 파장은 가시광 영역 전역에 걸친 자외선 영역에도 미친다. 3 족 질화물 반도체에 격자정합하는 에피텍셀 성장용 기판이 존재하지 않는다. 큰 격자부정합, 큰 열팽창계수 차에 의해 격자의 defect, dislocation 이 생겨 결정성이 좋은 에피텍셀층을 얻을 수 없다. 그러나 low temperature Buffer layer 기술개발[1,2], Nitridation[4]에 의한 표면에 AlN 기술로 보다 좋은 결정을 가진 GaN 를 성장시킬 수 있게 되었다. 사파이어기판과 GaN layer 는 같은 육방정계의 결정구조를 가지고 있지만 13.8%의 격자부정합, 25.5 도의 열팽창계수 차에 의해 성장시 island 가 형성, 3D growth mode 를 가지고 crack 이 생겨 좋은 결정성을 가진 박막을 만들 수 없다. 그러나 Nitridation 의한 표면의 AlN 를 성장과 적은 buffer layer 성장으로 격자부정합을 완화해 평탄하고 결정성, 전기적 특성이 보다 향상된다.[5] 본 논문에서는 13.8%의 격자 부정합, 25.5℃의

열팽창계수차를 가진 사파이어기판위에 monolayer 단위로 성장제어가 가능한 GSMBE(gas source molecular beam epitaxy)를 이용해 GaN 를 성장 시켰다. 성장된 GaN 는 in-situ RHEED(reflection high electron energy diffraction), XRD(x-ray diffraction), AFM(atomic force microscopy), PL(photoluminescence)를 이용해 결정성과 광학적 특성을 조사하였다.

II. 실험

표 1 과 같이 (0001)사파이어기판 위에 Nitridation, GaN Buffer layer 의 ϕ_{NH_3} flow rate, GaN epitaxial layer 의 ϕ_{Ga} flow rate 에 따른 결정성을 분석하였다. (0001)사파이어기판을 organic solvent, aqua regia (3HCl:HNO₃)로 세척후 950℃로 10 분간에 열처리를

표 1. GaN epitaxial layer 성장 조건

Substrate 열처리	Substrate 온도	950□
Nitridation	T _{sub}	900℃
	NH ₃ flow	5.0×10 ⁻⁵ Torr
Buffer layer	T _d	400 ~ 600□
	Ga beam P _{Ga}	1.0 ~ 3.0×10 ⁻⁷ Torr
	P _{NH3}	2.5, 5.0×10 ⁻⁵ Torr
	thickness	20nm
GaN epitaxial layer	Growth temperature	850□
	P _{Ga}	1.0 ~ 5.0×10 ⁻⁷ Torr
	P _{NH3}	5.0×10 ⁻⁵ Torr
	Growth time	120 분

한 후 질소원으로 암모니아를 사용해 900℃에서 Nitridation 을 함으로써 표면에 AlN 를 성장 시켰다.

다음은 buffer layer 인 GaN 를 각각의 ϕ_{Ga} flow rate 에 따라 400~600℃에서 20nm 의 두께로 성장 시켰다. 이때 성장된 박막을 900℃로 열처리후 GaN epitaxial layer 를 성장온도 850℃에서 각각의 ϕ_{Ga} flow rate 에 2 시간성장 시켰다.

III. 결과 및 토의

2.1 질소원인 암모니아에 의한 Nitridation

그림 1 은 사파이어 기판을 950℃로 10 분간 열처리 한 후와 900℃로 10 분간 5.0×10⁻⁵Torr 로 암모니아를 주입해 nitridation 한 후 RHEED 패턴을 나타낸다. 표면이 사파이어[1-1000]면이 AlN[11-20]면으로 변화 한 것을 알 수 있다.

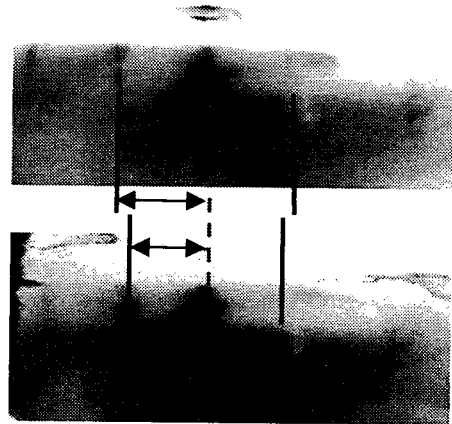


그림 1. 기판 열처리(T_{sub}:950℃), nitridation 처리 (T_{sub}:900℃, NH₃: 5.0×10⁻⁵Torr)RHEED 패턴

기판 열처리로 인해 사파이어의기판이 활성화되어 Al 보다 상대적으로 열적으로 불안정한 산소가 이탈되고 암모니아의 열분해로 질소가 결합해 표면이 AlN 가 성장되어진다.

2.2 GaN 버퍼층 성장

Nitridation 처리된 기판위에 버퍼층은 GaN 를 성장시켰다. 각각의 기판 온도, $\phi_{\text{flow rate}}$ 에 따라 성장후 특성을 분석했다.

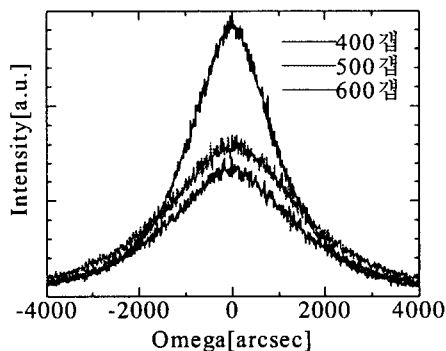


그림 2. 버퍼층인 GaN 을 기판온도 400, 500, 600℃에 따른 rocking curve

먼저 버퍼층인 GaN 의 온도 의존성에 대해 알아보았다. 기판온도를 400, 500, 600℃에서 $P_{\text{Ga}}=3.0 \times 10^{-7} \text{Torr}$, $P_{\text{NH}_3}=5.0 \times 10^{-5} \text{Torr}$ 를 공급하게 한 다음 RHEED 패턴을 알아보면 온도가 올라감에 따라 링패턴이 나타났다. 버퍼층위에 GaN epitaxial layer($P_{\text{Ga}}=3.0 \times 10^{-7} \text{Torr}$, $P_{\text{NH}_3}=5.0 \times 10^{-5} \text{Torr}$, $T_{\text{sub}}=850^\circ\text{C}$)를 성장 후 XRD 를 이용해 측정해 본 결과 그림 2 와 같이 나타났다. 400℃에서 성장된 버퍼층이 가장 좋은 결정으로 나타났다. 거칠기도 6.54nm 로 가장 평탄한 면을 가졌다. 고온보다 저온성장된 버퍼층은 후열처리에 의해 보다 안정되어 졌다. 다음은 $\phi_{\text{flow rate}}$ 에 따른 결정성을 알아보려고 기판온도는 400℃로 고정한 다음 Ga, 암모니아의 양의 변화를 주었다. $\phi_{\text{Ga}}=2.0 \times 10^{-7} \text{Torr}$, $P_{\text{NH}_3}=5.0 \times 10^{-5} \text{Torr}$, $\phi_{\text{Ga}}=3.0 \times 10^{-7} \text{Torr}$, $P_{\text{NH}_3}=5.0 \times 10^{-5} \text{Torr}$, $\phi_{\text{Ga}}=2.0 \times 10^{-7} \text{Torr}$, $P_{\text{NH}_3}=2.5 \times 10^{-5} \text{Torr}$ 에 따라 버퍼층 GaN 를 성장 후 위에 GaN epitaxial layer 를 성장후 XRD 를 이용해 결정성을 알아 보았다. 그림 3 에서 보듯이 Ga-rich 인 상태에서 보다 좋은 결정을 얻을 수 있었다. 그러나 $\phi_{\text{flow rate}}$ 의 조건에서 성장된 GaN 는 $\phi_{\text{flow rate}}$ 조건보다 좋은 결정을 얻을 수 없었다. 이는 $\phi_{\text{flow rate}}$ 에 대한 제한적인 성장조건이 있음을 알 수 있었다. Ga-rich 조건 하에서는 Ga 의 migration 에 의해 보다 표면이

평탄하고 결정성도 좋아 진다.

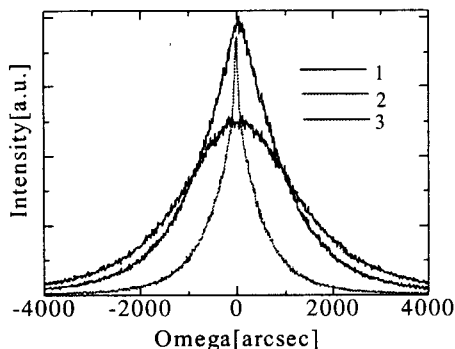


그림 3. 버퍼층인 GaN 을 $\phi_{\text{Ga}}=2.0 \times 10^{-7} \text{Torr}$, $P_{\text{NH}_3}=5.0 \times 10^{-5} \text{Torr}$, $\phi_{\text{Ga}}=3.0 \times 10^{-7} \text{Torr}$, $P_{\text{NH}_3}=5.0 \times 10^{-5} \text{Torr}$, $\phi_{\text{Ga}}=2.0 \times 10^{-7} \text{Torr}$, $P_{\text{NH}_3}=2.5 \times 10^{-5} \text{Torr}$ 에 따른 rocking curve

2.3 GaN 에피텍셀 성장

버퍼 GaN 는 성장온도 400℃에 Ga-rich 조건하에서 질소의 이탈없이 양질의 에피텍셀층을 얻을 수 있었다. 에피텍셀 GaN 의 결정성에 대해 알아보기 위해 성장온도는 850℃에서 $\phi_{\text{Ga}}=5.0 \times 10^{-7} \text{Torr}$, $P_{\text{NH}_3}=5.0 \times 10^{-5} \text{Torr}$, $\phi_{\text{Ga}}=3.0 \times 10^{-7} \text{Torr}$, $P_{\text{NH}_3}=5.0 \times 10^{-5} \text{Torr}$, $\phi_{\text{Ga}}=2.0 \times 10^{-7} \text{Torr}$, $P_{\text{NH}_3}=5.0 \times 10^{-5} \text{Torr}$ 에 따라 결정성을 알아 보았다. AFM 및 XRD 로부터 비교적 N-rich 조건에서 평탄하고 좋은 결정을 얻었다. 특히 샘플 3 번 XRD rocking curve FWHM 은 그림 5 와 같이 8arcmin 가 측정되었다. 표면 거칠기는 7.83nm 로 측정되었고 RHEED 패턴은 streaky 패턴이 관찰되었다. GaN 에피텍셀 성장온도가 850℃로 암모니아가 열분해로 인해 실제 결합에 관여하는 precursor 생성 효율도 증가되지만 표면에서 질소이탈이 생겨 질소공공에 의한 결정성이 떨어지는 것을 알 수 있다. 그림 6 은 샘플 3($P_{\text{Ga}}=2.0 \times 10^{-7} \text{Torr}$, $P_{\text{NH}_3}=5.0 \times 10^{-5} \text{Torr}$, $T_{\text{sub}}=850^\circ\text{C}$) /

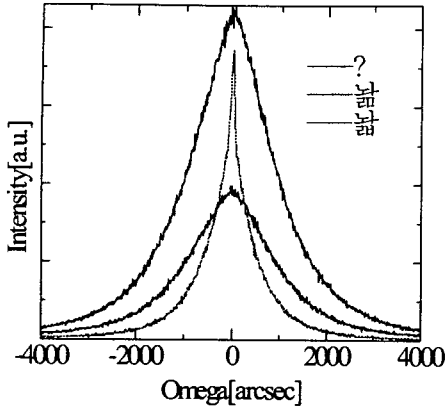


그림 4. GaN epitaxial layer 의 XRD rocking curve

$P_{Ga} = 5.0 \times 10^{-7} \text{ Torr}$, $P_{NH_3} = 5.0 \times 10^{-5} \text{ Torr}$
 $P_{Ga} = 3.0 \times 10^{-7} \text{ Torr}$, $P_{NH_3} = 5.0 \times 10^{-5} \text{ Torr}$
 $P_{Ga} = 2.0 \times 10^{-7} \text{ Torr}$, $P_{NH_3} = 5.0 \times 10^{-5} \text{ Torr}$

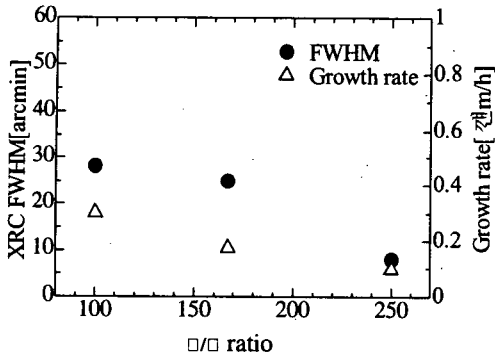


그림 5. γ flow rate 에 따른 GaN 의 FWH 와 Growth rate

Buffer GaN($P_{Ga} = 3.0 \times 10^{-7} \text{ Torr}$, $P_{NH_3} = 5.0 \times 10^{-5} \text{ Torr}$, $T_{sub} = 400^\circ\text{C}$)을 PL 을 이용해 광학적인 특성을 측정해 보았다. GaN 밴드갭 발광의 스펙트럼인 365nm (3.4eV)와 575nm 에서 강도는 작지만 YL(yellow luminescence)에서의 발광도 볼 수 있다. 16K 경우, YL 준위보다 밴드갭 발광강도가 크다는 것을 알 수 있다. YL 발광은 GaN 성장시 3D growth mode, c 축의 일그러짐으로 인해 질소공공이 생성되어 나타난다고 생각되어진다.

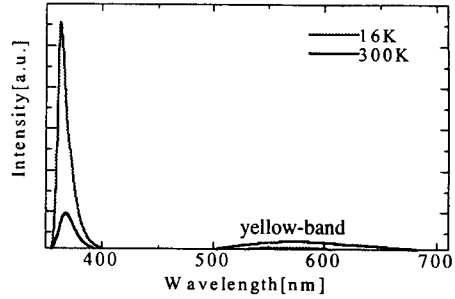


그림 6. GaN 의 PL 특성(excitation laser He-Cd)

V. 결론

본 논문에서는 사파이어기판 위에 GaN epilayer 를 질소원으로 암모니아를 사용해 GSMBE 를 이용해 성장 시켰다. 성장온도, γ flow rate 에 따라 RHEED, XRD, AFM, PL 로 측정했다. 저온성장 된 버퍼 GaN 는 Ga-rich 조건에서 GaN epilayer 는 N-rich 조건에서 성장 시킨 샘플이 streaky, 8arcmin, 7.83nm 을 가진 GaN 를 성장했다. 광학적특성은 밴드갭 발광의 스펙트럼인 365nm 나타났지만 강도는 작지만 YL 스펙트럼 또한 나타났다.

References

- [1] S. Nakamura, T. Mukai, and M. Senoh, Appl Phys Lett 64, 1687, 1994
- [2] S. Nakamura, M. Senoh, S.I. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, Appl Phys Lett 70, 1471, 1997
- [3] T. Muka, D. Morita, and Si. Nakamura, J.cryst, Growth 189/190, 778, 1998
- [4] N. grandjean, J.Massies, and M. Leronx Appl Phys Lett 69, 2071, 1996
- [5] H. Amano, N. Samuki, I. Akasaki and Y. Toyoda Appl Phys Lett 48, 353, 1986