

## 질화처리에 의한 기판 평면 평활도의 변화가 GaN 성장에 미치는 영향

정재식\* · 변동진 · 김병호 · 이재인\* · 유지범\*\* · 금동화\*

고려대학교 공과대학 재료공학과

\* 한국과학기술연구원 금속연구부

\*\* 성균관대학교 공과대학 재료공학과

### Effect of Substrate Surface Roughness Modified by Nitridation on GaN Growth

Jaesik Jeong\*, Dongjin Byun, Byongho Kim, J. I Lee\*, Ji-Beom Yoo\*\* and Dong-Wha Kum\*

Department of Materials Science and Engineering, Korea University, Seoul 136-701

\* Division of Metals, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 136-791

\*\* Department of Materials Science and Engineering, Sung kyun kwan University, Seoul 440-746

(1997년 8월 18일 받음, 1997년 9월 24일 최종수정본 받음)

**초 록** LED와 LD의 수명과 효율은 결정에 존재하는 결함의 밀도에 반비례하며, 이러한 결함의 밀도는 적당한 기판을 사용하거나, 기판의 표면을 적절하게 제어함으로써 줄일 수 있다. GaN 성장시 원자 단위의 매끄러운 표면은 완충층 성장이나 질화처리를 함으로써 얻어질 수 있다. 이렇게 얻어진 원자 단위의 매끄러운 표면에 의해 기판과 박막사이의 계면 자유에너지가 감소하기 때문에 2D성장이 촉진된다. 사파이어( $Al_2O_3(0001)$ )기판을 사용한 GaN 완충층성장과 질화처리에 대한 최적조건은 AFM (Atomic Force Microscope) 측정 결과에 의해 결정되었다. AFM에 의해 얻어진 표면 평활도의 개념은 사파이어 기판을 사용한 GaN박막 성장의 최적조건을 결정하는 데 있어서 높은 신뢰도를 가질 수 있다.

**Abstract** Efficiency and lifetime of light emitting diodes and laser diodes inversely depend on defect density of the crystal, and reduction of defect density is accomplished by a proper choice of substrate or a deliberate modification of the substrate surface. Buffer growth or nitridation can yield an atomically flat surface and the roughness of a substrate surface for GaN deposition can be controlled by either method such that lateral film growth can be promoted. The effect of nanoscale surface roughness on photoluminescence and crystal quality of GaN/ $Al_2O_3(0001)$  has been studied. The optimal conditions for  $N_2$ -nitridation or/and GaN-buffer growth correlate well with the minimum surface roughness and surface morphology as determined by AFM and it is suggested that this can be used for process optimization of GaN film growth.

### 1. 서 론

wurtzite구조를 가지는 GaN은 상온에서 3.4eV의 직접 천이 밴드 갭(direct band gap)을 가지고 있으며, 같은 wurtzite구조를 가지며 각각 직접 천이 밴드갭이 1.9eV, 6.2eV인 InN, AlN과 연속적인 고용체를 형성하기 때문에 GaN은 파란색과 자외선 영역에서 LED와 LD의 제작 시에 매우 유용한 재료이다<sup>1-3)</sup>.

LED와 LD의 수명과 효율은 일반적으로 박막에 존재하는 결함 밀도와 관련이 있다. 일반적으로 MOCVD에 의해서 성장된 GaN 박막의 결함밀도는 약  $10^{10}cm^{-2}$  정도로 높다. 결함은 대부분이 HCP구조에서 c-축 방향으로 자라는 완전전위인 threading 전위이며, 약간의 적층 결함과 약간의 전위 루프로 구성되어 있다. 적층 결함은 부분 전위로 둘러 싸인 threading 전위사이에서 생기며, 주로 c-축방향을 따라 존재한다. 이러한 결함의 대부분은 기판과 박막사이의 계면에서 출발하여 박막과 함께 성장한다. 반대 방향의 버거스 벡터를 가진 threading 전위는 서로 만날 수 없

으며 따라서 없어지지 않으며 GaN 성장에서 결함 밀도는 줄어들지 않는다. 이것은 c-축 방향으로 자라는 wurtzite 구조의 III-V 질화물에서 일반적으로 나타나는 문제이다. 따라서 결함 밀도를 줄이기 위해서는, 성장 초기부터 결함의 밀도를 최소로 제어해야 한다.

수직 방향으로의 표고의 변화는 AFM에 의해 나노미터 영역에서 쉽게 측정될 수 있으므로, 기판의 표면 형상을 연구하는 데 있어 AFM은 유용한 측정 방법이다. AFM분석은 핵생성 자리를 관찰하고 SiC기판을 사용한 GaN 완충층 성장에 대한 공정 변수를 최적화 하는 데 사용되어 왔다<sup>4)</sup>.

MOCVD에 의해 사파이어 기판 위에 성장된 AlN나 GaN완충층은 양질의 GaN박막의 성장을 촉진시킨다<sup>4-6)</sup>. 또한 박막 성장 전에  $NH_3$ 에 의한 기판의 질화처리로도 양질의 GaN을 얻을 수 있다고 보고되었다<sup>7-13)</sup>. 위의 두 경우 모두 최적의 결정성을 가지도록 하는 최적의 성장조건이 있다. 그러나 양질의 박막을 얻기 위한 공정은 일반적으로 각각 다른 성장 시스템에서 시간과 온도의 함수로 기록된다. 따라서 모든 시스템에 적용할 수 있는 새로운 기준을 개발

이 필요하다. 본 연구에서는 질화처리에 의해 GaN 박막의 특성이 변화하는 것을 표면거칠기의 변화와 연계하는 방법을 발견해 평면 평활도의 변화가 GaN박막의 광학적 성질과 결정성에 미치는 영향을 연구하였다. AFM에 의해 측정된 평면 평활도는 MOCVD에 의한 GaN의 성장에서 재료의 질을 결정하는 척도로써 사용되었다.

## 2. 실험방법

모든 공정은 상압에서 IR lamp로 가열하는 수평 MOCVD 장치에서 실행되었다. Ga와 N의 원천으로는 각각 TMG (trimethylgallium)와 NH<sub>3</sub> (ammonia)을 사용하였다. 질소 가스는 TMG에 대한 이송 가스와 희석 가스로서 사용되었다. 사파이어 기판은 10% 불산 용액에 10분간 담구어 두었으며 DI water로 처리하였다.

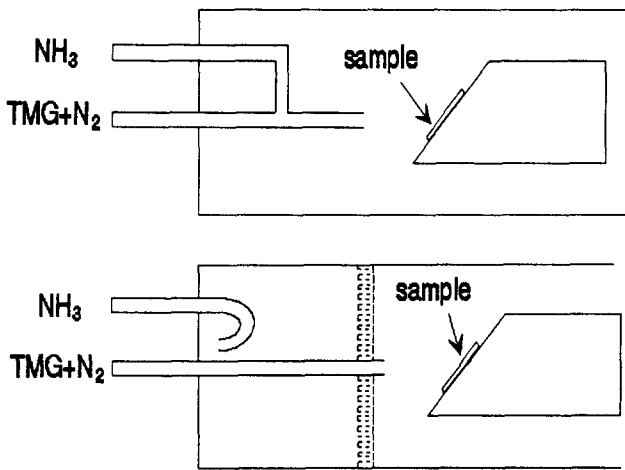


Fig. 1. Schematic views of two types of gas delivery geometry. Type I and type II were used for nitridation study of sapphire, and only type I was used only for the buffer layer optimization.

그림 1에서 보는 것처럼 두 가지 유형의 가스 전송 시스템이 사용되었다. 유형I과 유형II의 가스 전송 시스템은 사파이어 기판의 서로 다른 장치에서 질화처리의 효과를 보고자 하는 데 사용되었다. TMG와 암모니아의 유량은 각각 4.5 $\mu$ mole/min, 1slm이었으며, N<sub>2</sub>의 유량은 유형I과 유형II의 가스 전송 시스템에 대해서 각각 1slm, 1.2slm이었다. 질화처리효과를 보기 위하여 모든 시편들은 1,020 $^{\circ}$ C에서, 질소만으로 질화처리 시간을 변화하며 처리하였으며, 그 다음 단계로 550 $^{\circ}$ C에서 2분간 GaN완충층을 성장시킨 후 1,020 $^{\circ}$ C에서 다시 최종 GaN박막이 45분간 성장되었다. 성장된 GaN박막의 두께는 약 1 $\mu$ m이었다.

질화처리후의 표면 형상은 4Hz의 주사 주파수로 AFM (Atomic Force Microscope : Park Scientific Instrument STM-SU2-210)분석을 통하여 관찰하였다. 질화처리 층의 화학적인 상태를 분석하기 위해서 XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy : SSI2803-S XPS with Mg)측정을 하였다. GaN박막의 결정성을 분석하기 위해 DCXRD (Double Crystal X-Ray Diffractometer)측정을 하였다. 또한 GaN박막의 광학적 특성을 확인하기 위해 10K에서 He-Cd레이저( $\lambda=325$ nm)를 사용하여 PL(Photoluminescence)측정을 하였다. PL측정에 사용된 레이저의 출력과 출력밀도는 각각 40mW와 6W/cm<sup>2</sup> 이었다.

## 3. 결과 및 고찰

그림 2는 두 개의 가스 전송 시스템을 이용한 질화처리후 처리 시간에 따른 평면 평활도의 변화를 보여주는 AFM분석 결과이다. 그림에서 관찰되는 RMS(root mean square) 평면 평활도 값과 평균(average) 평면 평활도 값은 1,020 $^{\circ}$ C에서 질화처리만을 한 후 측정된 것이다. 평활도는 초기에는 감소하여 첫째 최소 값에 도달한 후 최대로 증가하며 다시 두 번째의 최소 값을 가진다. 그 후에 질화 처리시간

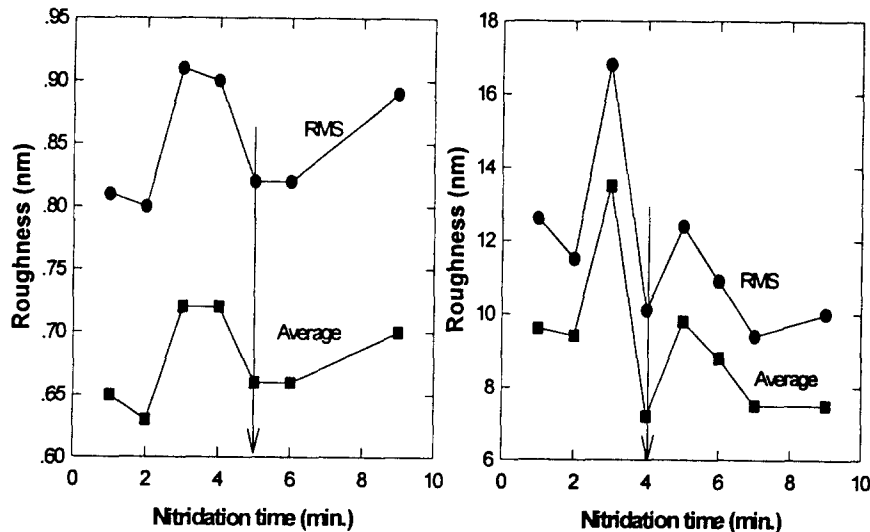


Fig. 2. RMS and average roughness of nitrided surfaces are shown as a function of nitridation time using two types of gas delivery system. Note the roughness is minimum for the 5 and 4 minutes nitrided specimen for type I and type II gas delivery system.

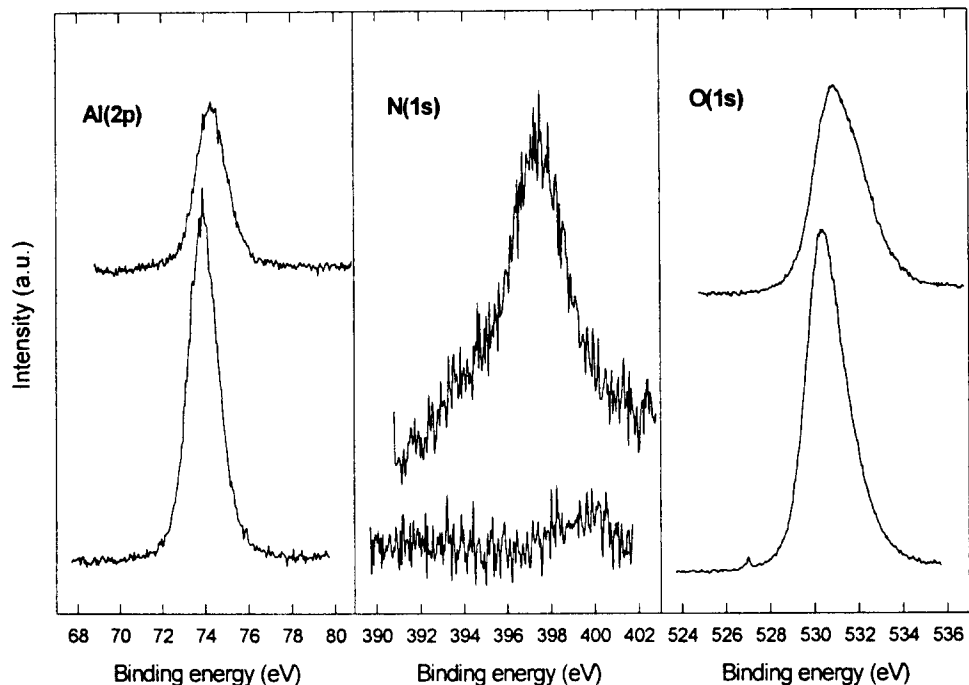


Fig. 3. XPS spectra of specimen without (bottom spectra) and with 4 minutes nitrided layer (top spectra) are presented to confirm the formation of nitridation layer.

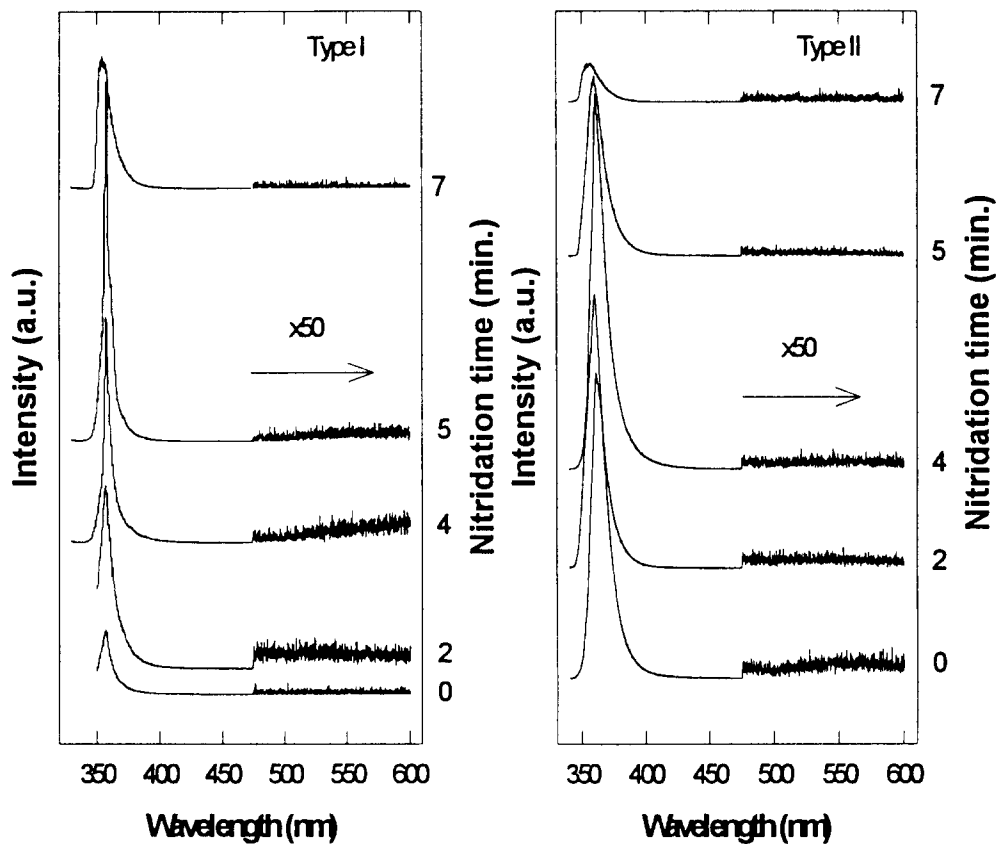


Fig. 4. Low temperature (10K) PL spectra of GaN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) are presented. Minimum value of FWHM is obtained at 5 and 4 minutes of nitridation from type I and type II gas delivery system, respectively.

이 증가함에 따라 평면 평활도는 점차적으로 증가함을 알 수 있다. 두 번째의 최소 평활도를 나타내는 질화 처리시간은 유형I과 유형II의 가스 전송 시스템에 대해서 각각 5분과 4분임이 관찰되었다. 이러한 결과는 질화처리 시간이 증

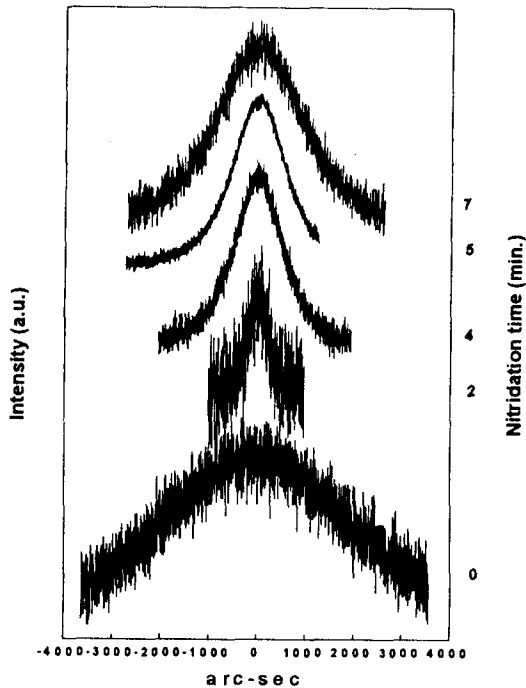


Fig. 5. DCXRD spectra of GaN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) are presented. Minimum value of FWHM is obtained at 4 minutes of nitridation from type II gas delivery system.

가하면, 3-D hillock이 형성된다고 밝힌 바 있는 Uchida 등의 결과와 일치하였다<sup>8,11)</sup>.

그림 3은 4분 동안 질화처리를 한 사파이어(0001)표면과 질화처리를 하지 않은 사파이어표면을 XPS로 분석한 Al<sub>2p</sub>, N<sub>1s</sub>, O<sub>1s</sub> 피크를 보여주고 있다. Al<sub>2p</sub>와 O<sub>1s</sub>의 피크 세기가 질화처리를 한 후 눈에 띄게 감소하는 반면, 질화처리를 하기 전에는 보이지 않던 N<sub>1s</sub> 피크가 질화처리후 나타남을 알 수 있었으며, 이 결과로부터 질소가 질화처리 되는 동안에 사파이어 기판표면에 질소를 함유하는 새로운 상이 생성되었음을 확인할 수 있었다. 평면 평활도는 질화처리 시간에 따라 변화하기 때문에, 질화처리로 인해 새로운 상이 형성되었다는 것을 확인할 수 있었다. 1,050°C에서 NH<sub>3</sub>를 사용하여 질화처리를 하였을 때 Uchida 등은 질화처리로 인해서 사파이어 기판 위에 비정질 상이 형성되었다고 밝힌 반면에<sup>8,11)</sup>, Masu 등은 1 nm 정도의 AlN 단결정이 형성되었다고 보고한바 있다<sup>7)</sup>. 현재까지의 연구에서는 Al<sub>2p</sub>의 피크 이동과 N의 화학적인 본질은 명확하게 밝혀내지는 못했지만 관찰된 새로운 상은 AlN과 N을 함유하는 알려지지 않은 상의 혼상일 가능성이 있다.

그림 4는 질화처리로 인한 표면 평활도의 변화가 GaN 박막의 광학적 성질에 미치는 영향을 알아보기 위하여 두 개의 가스 전송 시스템을 이용해 증착한 GaN 박막의 저온(10K) PL 측정결과이다. 이전의 연구 결과와 마찬가지로 모든 시료는 3.47eV 근처에서 donor bound exciton peak가 나타났으며<sup>1~14)</sup> 노란 색 영역의 피크강도는 보이지 않았다. PL곡선의 최소 반치폭은 AFM 측정에서 유형 I의 경우에는 5분, 유형 II의 경우에는 4분으로 관찰된 두 번째

최소 평활도를 나타내는 질화 처리시간에서 성장된 시료에서 나타났고 따라서 이 결과는 매우 눈여겨볼 필요가 있다. 유형II의 가스 전송 시스템의 평활도에 비해 표면 평활도가 수백 배가 낮았던 유형I의 가스 전송 시스템에서 성장된 GaN박막의 최소 반치폭이 유형II의 가스 전송 시스템에서 성장된 박막의 최소 반치폭의 약 1/2배로 관찰되었다. 매끄러운 표면을 가진 기판 위에서 성장한 GaN박막의 광학적 성질이 크게 개선되었음이 이러한 PL분석 결과로부터 증명되었다. RMS 평면 평활도는 질화처리한 후에 두 개의 최소 값을 나타내었으며, 두 번째 최소 값을 갖는 표면에 GaN를 증착했을 때 반치폭이 최소임을 알 수 있었다. 현재까지의 결과는 질화처리에 의해 평활도를 향상시킨 기판 위에 성장된 GaN박막의 특성이 향상된다고 발표한 Uchida et. al<sup>8,11)</sup>, Grandjean et. al<sup>12)</sup>, Keller et al<sup>13)</sup>의 최근의 논문 결과와 일치한다.

그림 5는 질화처리로 인한 기판의 표면 평활도의 변화가 기판 위에 성장된 GaN박막의 결정성에 미치는 영향을 관찰하기 위하여 측정된 DCXRD 결과이다. 그림에서 보는 바와 같이 모든 시료의 반치폭이 전반적으로 큰 값을 나타내었다. 이것은 이 연구에서 사용된 MOCVD시스템에서의 완충층의 성장조건이 최적조건이 아니었기 때문이다. 저온(10K)PL 측정 결과에서와 마찬가지로 평면 평활도가 두 번째 최소 값을 가지는 4분간 질화처리를 한 기판 위에 성장된 GaN박막의 반치폭이 가장 작았으며 따라서 4분간 질화처리한 박막의 결정성이 가장 우수함이 증명되었다.

#### 4. 요약 및 결론

AFM분석은 사파이어 기판 위에 질화층 형성이 MOCVD 공정에서 GaN 박막의 물성에 미치는 영향을 조사하기 위해 이루어졌다. 1,020°C에서의 질화층 형성은 기판과 질소의 병합을 초래하여 새로운 상을 형성하였으며, 따라서 평면 평활도가 변화하였다. GaN박막의 물성을 향상시키기 위해서는 질화처리 후에 얻어진 표면 평활도를 조절하여 얻을 수 있으며, 이 연구에서는 두 번째 최소 값의 표면 평활도를 가진 기판 위에 성장된 GaN의 PL반치폭과 DCXRD반치폭이 최소 값을 나타내었다.

GaN박막의 물성은 표면의 평활도에 크게 의존함을 이 연구로부터 알 수 있었으며, 이러한 현상은 SiC기판을 사용한 GaN박막의 성장에서도 보고된 바 있었다<sup>4)</sup>. 기판의 평면 평활도를 조절하는 것은 MOCVD 공정에서 GaN박막의 최적 조건을 결정할 때 매우 믿음만한 방법이라고 여겨진다. 따라서 AFM분석은 GaN 박막의 최적 조건을 결정할 때 매우 간단하고 효과적인 방법이라고 말할 수 있다.

#### 감사의 글

본 연구는 한국과학기술연구소의 K2000 Research Program (Grant No. BSV00020-00204) 연구비 지원으로 수행하였으며 이에 감사드립니다.

## 참고 문헌

1. S. Strite and H. Morkoc, *J. Vac. Sci. Technol.* **B10**, 1237 (1992).
2. I. Akasaki and H. Amano, *H. Electrochem. Soc.* **141**, 2266 (1994).
3. R. F. Davis, *Physica* **B185**, 1 (1993).
4. D. Byun, G. Kim, D. Lim, D. Lee, I.-H. Choi, D. Park and D.-W. Kum, *Thin Solid Films* **283**, 256 (1996).
5. H. Amano, N. Sawaki, I. Akasaki and Y. Toyoda, *Appl. Phys. Lett.* **48**, 353(1986).
6. S. Nakamura, *Jpn. J. Appl. Phys.* **30**, L1705(1991).
7. K. Masu, Y. Nakamura, T. Yamazaki, T. Shibata, M. Takashi and K. Tsubouchi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **34**, L760 (1995).
8. K. Uchida, A. Watanabe, F. Yano, M. Kouguchi, T. Tanaka and S. Minagawa, *J. Appl. Phys.* **79**, 3487 (1996).
9. K. Maier, J. Schneider, I. Akasaki and H. Amano, *Jpn. J. Appl. Phys.* **32**, L846 (1993).
11. R. Dingle, D. D. Sell, S.E. Stokowski and M. Illegems, *Phys. Rev.* **B4**, 1211 (1971).
11. K. Uchida, A. Watanabe, F. Yano, M. Kouguchi, "Proceedings of the International Pymposium on Blue Laser and Light Emitting Diodes", edited by Y. Kishini and K. Yasuda p. 48 (1996).
12. N. Grandjean, J. Massies, and M. Leroux, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 2071 (1996)
13. S. Keller, B. P. Keller, Y.-F Wu, B. Heying, J.S. Speck, U.K. Mishra, and S.P. DenBaars. *Appl. Phys. Lett.* **68**, 1525 (1996).
14. B-C. Chung and M. Gershenson, *J. Appl. Phys.* **72**, 651 (1992).