

GaN 성장을 위한 기판의 Ion Implantation 전처리에 관한 연구

이재석 · 진정근 · 변동진[†] · 이재상* · 이재형* · 고의관**

고려대학교 재료공학과

*한국원자력연구소

**기초과학지원연구원 서울분소

Study of pretreatment with ion implantation on substrate for GaN

J. Lee, J. Jhin, D. Byun[†], J.S. Lee*, J.H. Lee* and W.-K. Koh**

Department of Materials Science & Engineering, Korea University

*Korea Atomic Energy Research Institute, P.O.Box 105

**Seoul Branch, Korea Basic Science Institute

(2004년 6월 17일 받음, 2004년 7월 13일 최종수정본 받음)

Abstract The structural, electrical and optical properties of GaN epilayers grown on various ion-implanted sapphire(0001) substrates by MOCVD were investigated. Sapphire substrates have been widely adopted to grow high quality GaN epilayer despite the large differences of lattice constant and thermal expansion coefficient between them.¹⁾ So, GaN or AlN buffer layer and pre-treatment was indispensably introduced before the GaN epilayer growth. The ion-implanted substrate's surface had decreased internal free energies during the growth of the ions implanted sapphire(0001) substrates. The crystal and optical properties of GaN epilayers grown in ions implanted sapphire(0001) substrate were improved. Also, excessively roughened and modified surface by ions degraded the GaN epilayers. Not only the ionic radius but also the chemical species of implanted sapphire(0001) substrates could improve the properties of GaN epilayers grown by MOCVD.²⁾ This result implies that higher quality of GaN epilayers was achieved by using ion-implanted sapphire(0001) substrate with various ions.

Key words ion-implantation, GaN, MOCVD

1. 서 론

GaN와 그에 관련된 질소화합물들은 청색 및 자외선 영역의 light emitting diodes (LEDs)와 laser diode (LD) 같은 고온, 고전력 소자에 사용되기에 적합한 물리적, 화학적 특성을 가지고 있다.^{3,4)} GaN의 wurzite 구조는 높은 복사 경도(radiation hardness)에, 고효율 광전소자에 사용되기에 적합한 3.4 eV의 직접 천이형 밴드갭을 가지고 있다. 또한 이러한 구조는 완전한 이원계 화합물을 이루게 되며, 같은 wurzite 구조를 가지고 밴드갭이 각각 1.9, 6.2 eV인 InN, AlN과 연속적인 고용체를 형성할 수 있게 해준다.^{5,6)}

단결정 α -Al₂O₃ 기판은 GaN 에피층과의 큰 격자 부정합 및 열팽창계수의 차이에도 불구하고 GaN 에피층을 성장시킬 때 쓰이는 가장 일반적인 기판이다. 그러나 GaN와 사파이어 (0001) 기판과의 큰 부정합 때문에, 고품질의 GaN 에피층을 성장시키기 위해서는 통상적으로

낮은 온도에서 증착시키는 완충층이 필요하다.

질화 처리는 주로 Al₂O₃가 AlN이나 AlON으로 변하는 사파이어 표면의 화학적 변화로 설명할 수 있다. 800 eV 주입 에너지와 1×10^{16} cm⁻²의 dose로 사파이어(0001) 기판에 N⁺이온을 주입한 김⁷⁾과 조⁸⁾의 논문에서 안정된 AlON와 AlN 상이 형성되는 것이 확인되었다.

이 연구에서는 GaN 에피층을 MOCVD (metal organic chemical vapor deposition) 법에 의해 성장 시, 그 sapphire 기판에 다양한 이온을 주입하여 전처리를 하였을 때의 효과를 알아보았다. 이러한 이온 주입에 의한 sapphire(0001)기판의 화학적, 물리적 변화는 GaN 에피층과 사파이어(0001) 기판 간에 열팽창 계수와 격자 상수의 불일치에 의해 생기는 응력을 완화시켜 주게 된다. 사파이어(0001) 기판 위에 H⁺, He⁺, Ar⁺, As⁺, Xe⁺ 이온들을 전처리 기술에 의해 인위적으로 각각 다른 에너지, 다른 dose로 주입시켰다. 성장된 GaN 에피층의 특성은 AFM, DCXRD, Hall Measurement, PL, RAMAN 등을 이용해 측정하였다. 우리는 다양한 이온을 사파이어(0001) 기판에 주입해 고품질의 GaN 에피층의 성장 가

[†]E-Mail : dbyun@korea.ac.kr

능성을 시험해 보았다.

2. 실험 방법

GaN 에피층 성장 전에, 먼저 다양한 종류의 이온 H^+ , He^+ , Ar^+ , As^+ , Xe^+ 을 사파이어 (0001) 기판 위에 주입하였다. 급격한 표면의 손상을 방지하기 위해 높은 에너지로 가속시켜서 이온을 주입하였다. 그러나 그로 인해 기판의 주입 영역에 응력장이 발생되었다. 그리고 도펀트의 채널링을 최소화하기 위해 이온이 주입되는 방향과 기판을 7° 기울여 주사해 주었다. 각기 다른 에너지를 주입한 사파이어(0001) 기판들의 projection range를 계산하기 위해 SRIM2003 프로그램을 이용하였다. 이때, sputtering에 의한 효과는 무시하고 계산된 이온주입을 생각하였다. 따라서 실제적으로 이온주입 공정에서 일어날 수 있는 이온주입에 대한 차이는 차후 관찰하기로 하였다. 이온 주입에 관한 모든 사항은 Table 1에 기재하였다. 이온 dose는 $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ 이고 이온 주입의 current density는 $5.56 \mu\text{A/cm}^2$ 이다.

이온 주입한 사파이어(0001) 기판은 TCE, acetone, methanol 같은 유기 용매로 조심스럽게 세척한 다음, $H_2SO_4:H_3PO_3=3:1$ 의 용액으로 160°C 에서 에칭하였다. 남은 산화층을 제거하기 위해 10% HF 용액으로 다시 에칭하여 주고, 증류수로 씻어낸 다음, 질소 가스로 말려 주었다. 이러한 표면 세척 과정 후에, 전처리 사파이어(0001) 기판들을 즉시 MOCVD 반응기의 susceptor에 장착시켰다.

GaN는 수평 MOCVD 반응기(VTS Corp., VCV403-MO)에 압력을 300 Torr를 유지하며 성장시켰다. Ga와 N

Table 1. The implantation schedules of H^+ , He^+ , Ar^+ , As^+ and Xe^+ .

Implanted ion	Implanted energy (keV)	Dose (ions/cm ²)	Projection range (Å)
H^+	30	1×10^{16}	2240
He^+	30	1×10^{16}	1940
Ar^+	100	1×10^{16}	650
As^+	100	1×10^{16}	570
Xe^+	100	1×10^{16}	297

의 소스로 각각 TMG (Trimethylgallium)와 암모니아 (NH_3)를 사용하였고 이송 가스로는 수소(H_2) 가스를 사용하였다. 비교를 위해 이온 주입을 하지 않은 sapphire 기판도 같은 조건에서 성장시켰다. 열세척을 H_2 분위기, 1100°C 에서 10분간 행한 후, 저온 GaN 완충층을 550°C 에서 120초간 20 nm 두께로 성장시켰다. 그 다음, 3 μm 두께의 GaN 에피층을 1100°C 에서 60분간 성장시켰다.

성장된 GaN 에피층의 구조적, 광학적 특성을 측정하기 위해 DCXRD (double crystal x-ray diffraction), SEM (scanning electron microscopy), PL (photoluminescence)을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1에서 GaN 에피층을 성장하기 전 사파이어(0001) 기판 위에 다양한 종류의 이온 H^+ , He^+ , Ar^+ , As^+ 및 Xe^+ 을 주입시킨 후 AFM으로 표면을 분석하였다. 그림에서 주입한 이온 반경이 커질수록 표면의 거칠기가 커지는 것을 확인 할 수 있었고 이는 다른 연구 논문

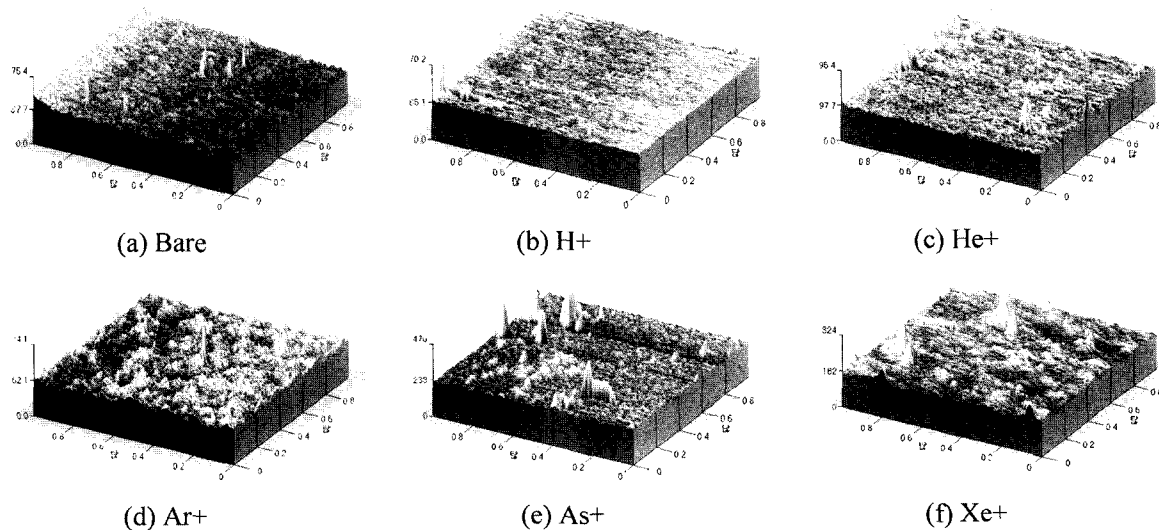


Fig. 1. AFM images of sapphire(0001) (a) non-implanted, (b) H^+ -ion implanted, (c) He^+ -ion implanted, (d) Ar^+ -ion implanted, (e) As^+ -ion implanted, (f) Xe^+ -ion implanted.

서 보인 이온 주입을 통해 표면 거칠기가 증가하는 결과와 일치하는 것을 볼 수 있다.²⁾ 그에 따라 이온 주입한 기판 내부에 응력이 발생했음을 예측할 수 있고 이후 GaN 에피층을 성장시 박막에 영향을 끼친 것으로 판단된다.

Fig. 2에서는 다양한 종류의 이온 H^+ , He^+ , Ar^+ , As^+ 및 Xe^+ 을 주입시킨 사파이어(0001)기판 위에 GaN 에피층을 성장시킨 후 AFM으로 표면을 분석한 것이다. 이 그림에서 보면 약 $4\ \mu m$ 정도의 두께로 성장시킨 GaN 에피층의 표면 거칠기 변화는 거의 없었다. 이는 이온주입 전처리를 통한 기판의 표면 거칠기 변화에 비하여 두 겹께 성장된 GaN 에피층으로 인한 표면 거칠기 변화의 차이는 거의 없었음을 보여주는 것이다. 이에 대한 다양한 종류의 이온을 주입한 기판의 표면과 그 기판 위에 성장시킨 GaN 에피층의 표면 거칠기를 비교하기 위하여 Fig. 3에 AFM 측정을 통한 RMS (root mean square) 표면 거칠기 값을 나타내었다. Fig. 3에서 표면 거칠기 값은 이온 반경이 증가 할수록 점차 증가함을 볼 수 있는데 이는 이미 예상된 결과로 이온 반경이 점차 커짐에 따라서 기판에 높은 응력을 발생시키고 그와 함께 표면에 보다 많은 영향을 끼쳤음을 알 수 있다. 즉, 이온 주입 전처리를 하지 않은 사파이어(0001) 기판의 경우 표면에 거친 면은 나타나지 않지만, 이온주입 전처리가 된 기판의 경우 이온주입이 진행되면서 기판 표면이 완전히 변형되었음을 알 수 있다. Xe^+ 의 경우는 다른 이온들 보다 적은 에너지로 이온을 주입했기 때문에 표면의 많은 영향을 주지 않아 거칠기 값이 다소 감소한 것으로 보인다.

Fig. 4는 각각의 이온 주입된 기판 위에 성장시킨 GaN

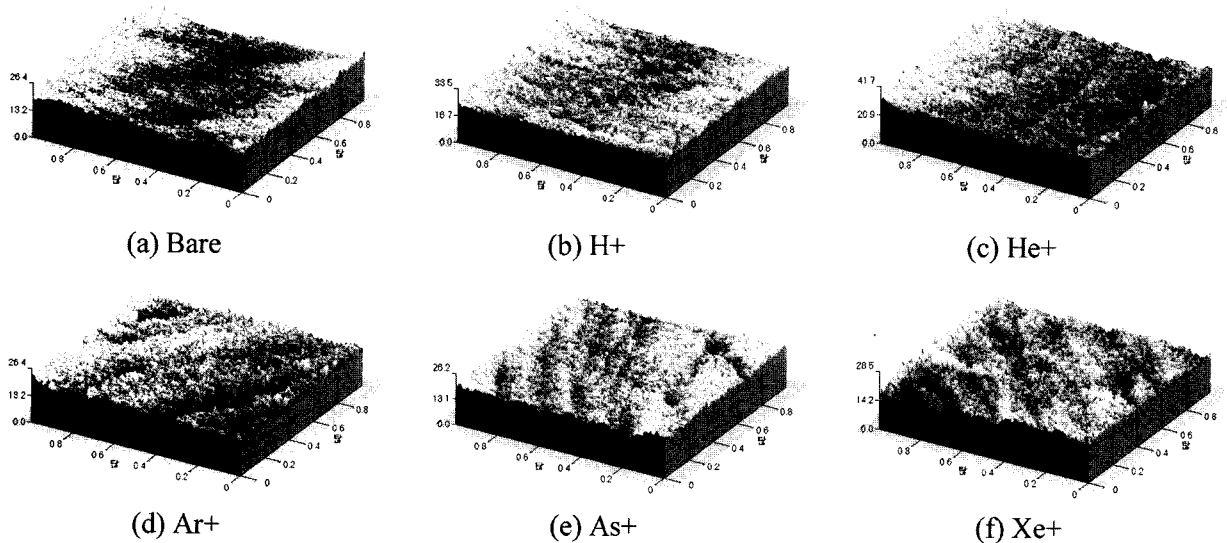


Fig. 2. AFM images of GaN epilayers on sapphire(0001) (a) non-implanted, (b) H^+ -ion implanted, (c) He^+ -ion implanted, (d) Ar^+ -ion implanted, (e) As^+ -ion implanted, (f) Xe^+ -ion implanted.

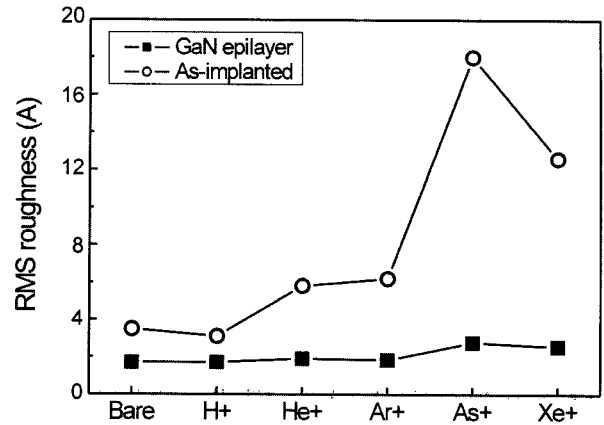


Fig. 3. RMS roughness of surface with as-implanted and GaN epilayer according to various ion-implanted sapphire(0001) substrate.

에피층의 측면 형상을 관찰하기 위하여 SEM을 측정 한 것이다. 그림에서 이온 주입 전처리를 하지 않은 기판과 전처리를 행한 기판 위에 성장한 GaN 에피층의 측면을 관찰한 것이다. 이때의 조건은 동일한 온도와 압력, 5족/3족의 비로 약 $4\ \mu m$ 두께의 GaN 에피층을 성장시킨 것이다.

Fig. 5는 사파이어(0001) 기판 위에 이온 주입을 통한 전처리 방법이 GaN 에피층의 결정성에 미치는 영향을 관찰하기 위하여 DCXRD를 측정한 것이다. Fig. 5는 이온 주입을 하지 않은 기판과 이온 주입을 통한 전처리 기판 위에 각각 성장시킨 GaN 에피층의 GaN (0002) 피크에서의 X-ray rocking curve와 FWHM (full width at half maximum)을 나타낸 것이다. 그림에서 볼 수 있듯

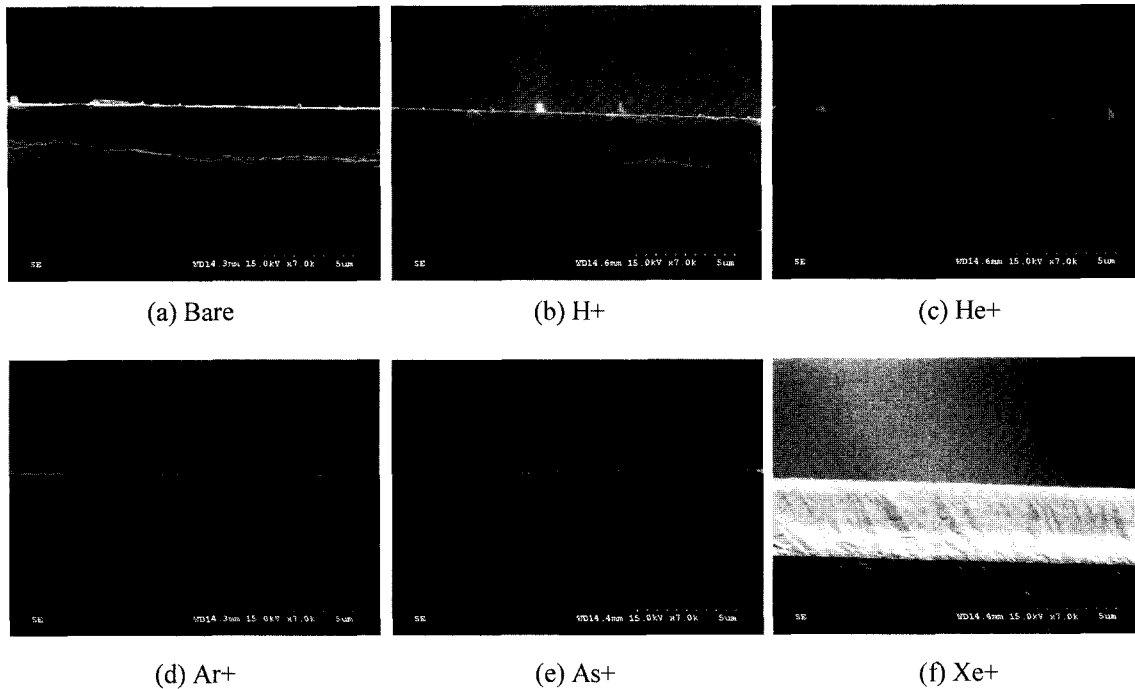


Fig. 4. SEM cross section images of the GaN epilayers on various ion implanted sapphire (0001).

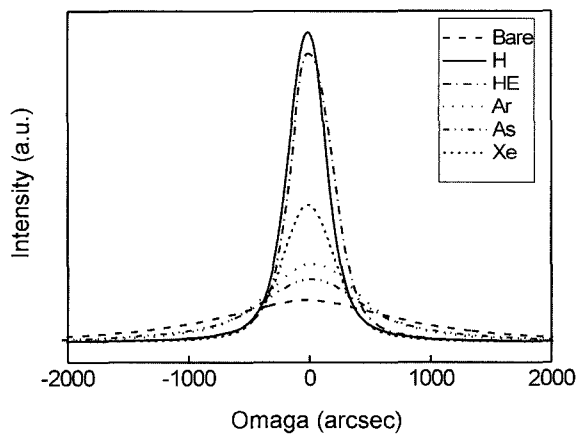


Fig. 5. X-ray rocking curve of the (0002) peak of GaN epilayer grown on various ion-implanted sapphire(0001) substrate. (40 kV, 20 mA)

이 이온 주입 전처리된 기판 위에 성장한 경우 이온 주입하지 않은 기판 위에 성장한 경우보다 결정성이 향상되었으며 특히 이온 반경이 작은 H^+ 와 He^+ 이온을 주입시켰을 때 가장 좋은 결정성을 나타내었고, 이온 반경이 증가할수록 결정성이 떨어지는 것을 확인할 수 있었다. 이는 박막 내부에서 이온 주입을 통한 응력 분포의 변화로 인해 기판과 GaN 박막의 계면 사이에서 완충층의 역할이 이루어져 결정성이 향상되었다고 볼 수 있다. 여기에서 Xe^+ 의 경우는 AFM 측정결과에서 보인 RMS 표면 거칠기 값과 마찬가지로 다른 이온들 보다는

적은 에너지를 가지고 사파이어(0001) 기판에 주입되었기 때문에 이온 반경에 비해 표면에 영향이 덜하여 나타난 현상이라 할 수 있다. 또한 RMS 표면 거칠기 값의 결과와 마찬가지로 이온 반경이 커질수록 결정성이 떨어지는 것을 확인할 수 있었다. GaN 에피층의 측면 성장을 위해서는 크기가 큰 2-D grain 들이 필요하고, 그로 인하여 표면 거칠기가 증가하여 에피층 성장시 자유 에너지를 감소시킨다는 연구보고⁹⁾와 비교해 봤을 때 GaN 에피층의 측면 성장을 촉진시키기 위해서는 어느 정도의 표면 거칠기가 증가하여 크기가 큰 결정립들이 필요하고 그 결과로 표면 거칠기가 증가한 H^+ 와 He^+ 의 경우에 가장 좋은 결정성을 나타내고 있다.

다양한 이온이 주입된 사파이어(0001) 기판 위에 성장시킨 GaN 에피층의 전기적 특성을 조사하기 위해 Hall 효과 측정을 실시 하였다. Fig. 6은 Hall mobility와 carrier concentration의 값을 나타낸 것이다. 그림에서 볼 수 있듯이 사파이어(0001) 기판 위에 He^+ 이온을 주입한 후 GaN 에피층을 성장시켰을 때 가장 높은 Hall mobility와 가장 낮은 carrier concentration을 가짐을 알 수 있었다. 이는 이온 주입을 통한 기판의 표면 거칠기 증가로 인해 기판 내부의 자유에너지가 감소되었고, 또한 GaN 에피층의 측면 성장을 촉진시키는 크기가 큰 2-D grain 들이 형성되어 그로 인해 기판 내부의 응력 변화가 에피층의 결정성을 향상시킨 결과와 일치하는 것을 볼 수 있었다.

한편 이온 주입된 사파이어(0001) 기판 위에 성장된

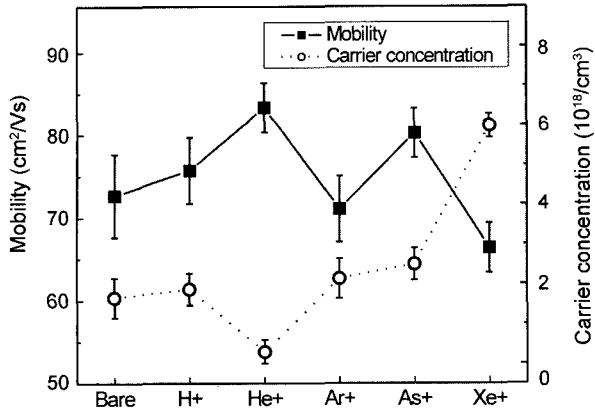


Fig. 6. Hall mobility and carrier concentration of GaN epilayer grown on various ion-implanted sapphire(0001) substrate.

GaN 에피층의 내부 잔류응력을 조사하기 위하여 Raman spectroscopy 측정을 하였다. 그림에서 Ref. 값은 사파이어(0001) 기판 위에 HVPE (hydride vapor phase epitaxy) 방법으로 300 μm 두께로 성장된 E_2 포논 모드 값 $\omega(E_2) = 567.8 \text{ cm}^{-1}$ 인 GaN 에피층에서 측정된 Raman spectroscopy 값이다. 이 Ref. 값은 충분한 두께로 성장되어 있기에 기판의 영향을 거의 받지 않아 내부의 잔류응력이 존재하지 않는다고 가정하여 실험에 의한 시료와의 비교 자료로 삼았다. 그리고 잔류응력의 시료간 차이를 알아보기 위해 점군 C6v 에 속하는 GaN 의 가장 강한 신호인 E_2 포논에 대해서만 조사하였다. 보통 시료내의 잔류응력의 크기는 기본 신호로부터의 변이크기에 선형적으로 비례한다.

$$K_\lambda = -4.51 \text{ (cm}^{-1}/\text{GPa)}\sigma$$

여기에서 K_λ 는 포논 모드의 진동수와 변형력 간의 선형 변형 인자이며, σ 는 잔류응력을 나타낸다.¹⁰⁾ Fig. 7에서 볼 수 있듯이, He^+ 이온이 주입된 사파이어(0001) 기판 위에 성장된 GaN 에피층의 경우 가장 낮은 잔류응력을 나타내고 있음을 알 수 있다. 이는 이온 주입된 사파이어(0001) 기판과 GaN 에피층 사이의 내부 변형 에너지의 감소 효과로 인해 기인된 것으로 볼 수 있다.

이온 주입에 따른 GaN 에피층의 광학적 특성을 분석하기 위하여 15 K에서 측정된 저온 PL 측정 결과를 Fig. 8에 나타내었다. Hall 효과 측정 결과와 마찬가지로 He^+ 이온을 사파이어(0001) 기판에 주입했을 때 가장 높은 통합 강도 특성을 나타내는 것을 볼 수 있었다. 이것은 앞의 GaN 에피층의 결정성을 확인한 DCXRD 결과와 내부응력의 결과를 알 수 있는 Raman spectroscopy와 잘 일치하는 것으로 He^+ 이온이 주입되어 응력변형을 유도한 경우에 가장 품질이 좋은 에피층이 성장되었다는 것

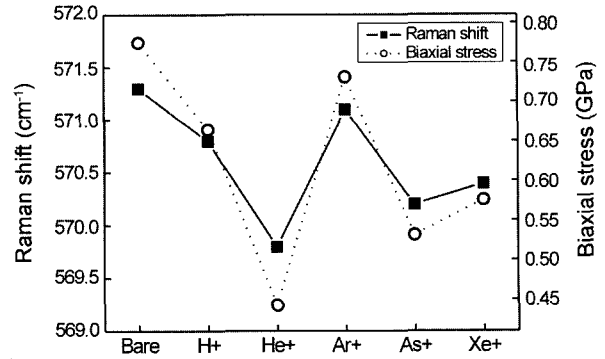


Fig. 7. Raman shift of the E_2 mode and biaxial stress in GaN epilayer grown on various ion-implanted sapphire(0001) substrate

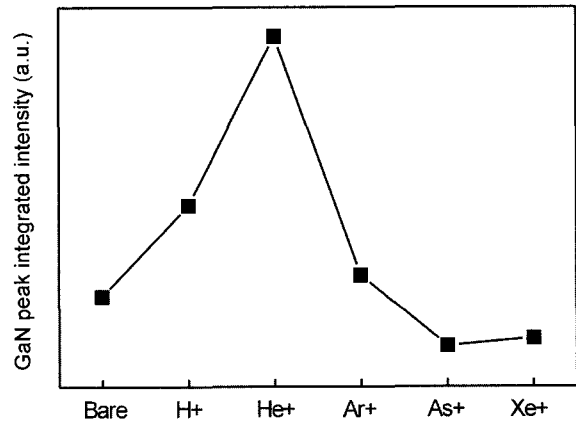


Fig. 8. PL spectra of GaN peak integrated intensity in GaN epilayer grown on various ion-implanted sapphire(0001) substrate. (RPM2000, 15.5 mW, 325 nm)

을 확인할 수 있다. 이를 통해 격자상수 차이가 많이 발생하는 기판에 성장시키게 되는 GaN 에피층의 경우에 이온 주입을 통해 인위적으로 기판의 표면에 변형을 가함으로써 보다 나은 물성의 박막을 얻을 수 있음을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

다양한 이온이 주입된 사파이어(0001) 기판 위에 MOCVD 법을 이용하여 성장시킨 GaN 에피층의 물성을 측정하였다. 이온 주입 시 이온 반경이 커짐에 따라서 사파이어(0001) 기판 표면의 거칠기 값이 증가하였고, 그에 따른 내부 응력이 발생했음을 확인하였다. 결정성이 가장 향상된 He^+ 이온이 주입된 사파이어(0001) 기판 위에 성장된 GaN 에피층의 경우와 마찬가지로 광학적 특성을 나타내는 PL의 통합 강도 측정값도 가장 높게 나왔다. 또한 Raman spectroscopy의 결과에서 알 수 있듯

이 GaN 에피층에 존재하는 내부 응력의 값도 He^+ 이온이 주입된 기판 위에서 성장시켰을 때 가장 낮게 나와 좋은 결과를 얻을 수 있었다.

고품질의 GaN 에피층을 성장하기 위한 여러 가지 공정 중에서 우선 기판에 대한 전처리 공정이 매우 중요하다고 할 수 있다. 이를 위해 GaN 에피층 내에 존재하는 결함을 줄이기 위한 기존의 방법과는 달리 먼저 사파이어(0001) 기판 표면을 다양한 이온들의 주입을 통하여 표면처리를 한 후에 완충층을 사용하는 새로운 방법으로 GaN 에피층의 전기적 특성, 광학적 특성 및 결정성을 향상을 나타내었다.

본 연구에서는 기타 다른 이온들의 이온 주입에 비해 He^+ 이온이 주입된 사파이어(0001) 기판 위에 성장시킨 GaN 에피층의 경우에 가장 효과적인 응력 완화와 향상된 결정성을 얻을 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 2003년도 산학협동재단의 지원을 받아 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

참고 문헌

1. J. Jhin, P. Kang, D. Byun, E.K. Koh, J.S. Lee, J.H. Lee, J. Korean Phys. Soc., **42**, S345 (2003).
2. J. Kim, Y.J.Park, D. Byun, J. Jhin, M. Kang, E.K. KOH, Y. Moon and S.-K. Min, Jpn. J. Appl. Phys., **42**, 3991 (2003).
3. S.C. Binari, L.B. Rowland, W. Kruppa, G. Kelner, K. Coverspike, D.K. Gaskill, Electron. Lett., **30**, 1248 (1994).
4. S. Nakamura, T. Mikai, and M. Senoh, Appl. Phys. Lett., **64**, 1687 (1994).
5. I. Akasaki and H. Amano, J. Electrochem. Soc., **141**, 2266 (1994).
6. S. Strite and H. Morkoc, J. Vac. Sci. technol., **B10**, 1237 (1992).
7. H.-J. Kim, D. Byun, G. Kim and D.-W. Kum, J. Appl. Phys., **87**, 7940 (2000).
8. Y. Cho, E. Koh, Y. Park, D. Koh, E. Kim, Y. Moon, S. Leem, G. Kim and D. Byun, J. Cryst. Growth, **236**, 538 (2002).
9. D. L. Smith, Thin-Film Deposition : Principle and Practice, McGraw-Hill, New York, Chapter 5 (1992).
10. E. Koh, Y. Park, E. Kim, C. Park, S. Lee, J. Lee and S. Choh, J. Cryst. Growth, **218**, 214 (2000).