

여러 질소 플라즈마 상태에서 성장한 wurtzite GaN의 결정특성

조성환 · 김순구 · 유연봉*

동국대학교 자연과학연구원, *삼척산업대학교 교양학과
(1997년 5월 12일 접수)

Crystal properties of wurtzite GaN grown under various nitrogen plasma conditions

Sung Hwan Cho, Soon Koo Kim and Yeon Bong Yoo*

Research Institute for Natural Science, Dongguk University, Seoul 100-715, Korea
*Samchock National University, Samchock 245-080, Korea
(Received May 12, 1997)

요 약 - 다양한 질소 압력, 플라즈마 파워 상태에서 사파이어 기판위에 전자 사이클로트론 공명 MBE로 제작한 wurtzite GaN의 결정특성을 XRD의 반치폭, 주사전자 현미경으로 조사하였다. 질소 압력은 XRD의 반치폭에 커다란 영향을 미치고 있으며 최적 질소 압력에서 제작한 시료에는 높은 dislocation density를 포함하고 있음을 알았다. 이러한 결과들은 갈륨질소의 결정질(crystal quality)은 플라즈마 상태에 매우 민감하며 또한 스트레스 완화는 V/III 비에 의존하고 있음을 나타낸다. 그렇지만 사파이어 기판의 nitridation은 스트레스 완화에 커다란 영향을 미치지 않고 있었다.

Abstract - Crystal properties of wurtzite GaN films grown on $Al_2O_3(0001)$ substrates under various nitrogen pressure and plasma power by electron cyclotron resonance molecular beam epitaxy were investigated by full width at half maximum of X-ray diffraction peak and scanning electron microscope. It was found that the nitrogen pressure has a large effect on the FWHM value of XRD, and the GaN film grown under the optimum nitrogen pressure contains high density of dislocations. These results suggest that the crystal quality is sensitive to the plasma source conditions and that the relaxation of stress depends on V/III ratio. However, substrate-surface nitridation has little effect on the relaxation of misfit stress.

1. 서 론

갈륨질소는 직접천이형의 밴드구조를 갖고 있으며 밴드 갭은 실온에서 약 3.4 eV로 청색이나 자외선 영역의 발광소자 재료로 각광 받고 있다. 최근에 갈륨질소계를 이용한 고광도 청색 발광 다이오드가 MOCVD법에 의해 상업화 되었으며[1], 현재 청색 레이저 다이오드(LD) 개발을 위해 여러그룹에서 연구에 박차를 가하고 있다. 이러한 청색 발광소자가 실용화 된다면 빨간, 초록에 이어 빛의 삼원색이 갖추어져 이를 기초로 하는 저소비전력 full color display의 개발이 가능하게 될 것이며 현재 시판되고 있는 디지털 비디오 디스크(DVD)의 기억 용량도 3배정도 증가되리라 기대된다.

갈륨질소는 성장온도 근처에서 구성원소인 질소의 평형증기압이 10^4 기압에 달하고, 용액성장법에 의한 비교적 넓은 면적의 단결정 bulk 성장이 매우 곤란하며, 또한 격자상수가 일치하는 적당한 기판이 존재하지 않기 때문에 주로 이종기판을 이용한 헤테로 에피택시법이 단결정 갈륨질소 제작의 주류를 이루고 있다. 대표적인 성장방법으로는 MOCVD, MBE 등이 있지만 청색 발광 다이오드를 실용화 시킨 것은 MOCVD 이었으며 최근의 일이었다. MOCVD에서는 질소원으로써 암모니아 가스를 사용하고 있으며 이를 열적으로 분해하는 방법으로 활성화된 질소를 얻고 있다. 이 때문에 성장온도가 매우 높고(약 $1000^\circ C$), Mg을 이용한 p-GaN 성장시 화학반응에 의해 형성된 수소원자가 갈륨위치에 들어가

마그네슘과 결합하여 억셉터를 불활성화 시키는 것으로 보고되고 있다. 억셉터 캐리어를 활성화 시키기 위하여 성장 후 약 700°C, 질소 분위기에서 annealing 등을 행하고 있다[2].

MBE는 현재 반도체의 에피택시 기술로써 종래의 결정 성장법에서 얻을 수 없는 박막 두께 제어의 우수성으로 신소재의 개발등의 분야에서 그 힘을 발휘해 왔다. 플라즈마 여기 MBE에서는 V족 원소인 질소를 플라즈마 방전에 의해 반응성이 높은 질소를 얻고 있고, 성장 온도를 600°C까지 내릴 수 있어 고온 성장에 의한 열적 스트레인을 줄일 수 있는 장점을 가지고 있다. 또한 갈륨질소의 표면상태도 MOCVD보다 평탄하며 Mg를 이용하여 p-GaN을 성장하는 경우 억셉터 캐리어를 활성화 시키기 위하여 annealing 등의 과정을 필요로 하지 않고, 실온에서 10¹⁸ cm⁻³의 억셉터 농도가 보고되고 있다[3]. MBE를 이용한 갈륨질소의 성장에 대하여 보고되고 있으나[4-8] 다양한 플라즈마 상태에 따른 갈륨질소의 결정특성에 관해서는 거의 보고되고 있지 않다.

본 연구에서는 주로 질소 압력, 플라즈마 파워를 변화 시킴으로써 여러 플라즈마 상태에서 갈륨질소를 성장하고 이에 따른 결정특성을 XRD의 반치폭으로 평가하였다.

2. 실험

2.1 성장 장치 및 기판준비

갈륨질소는 MBE를 이용하여 사파이어(0001) 기판위에 제작하였고 질소는 전자 싸이크로트론 공명 방법을 이용하여 여기시켰다. 성장전의 성장실의 압력은 1×10⁻⁷ Pa였고 배기 시스템은 1대의 터보 모레큘러 펌프(600 l/s)로 구성되어 있다. 질소가스는 mass flow meter를 통해 성장실에 주입되었고 갈륨원은 통상의 금속제의 갈륨을 effusion cell에 넣어 분자선의 형태로 날려 주었다. 사파이어 기판은 성장전에 화학적인 에칭과정을 거쳐 성장실에 장입하였다. 사파이어 기판의 etching은 H₂SO₄:H₃PO₄=1:1, 160°C에서 10분간 행하였다. 이러한 과정을 거쳐 장입된 기판은 깨끗한 표면을 얻기위해 성장에 앞서 800°C에서 20분간 thermal cleaning을 행하였다. 갈륨질소 성장에 앞서 사파이어 기판온도를 700°C까지 내려 표면을 질소 플라즈마에 노출시켜 AlN을 형성시켰다. 이러한 과정에서 AlN 형성은 RHEED 패턴에서 streak간격이 달라짐을 관찰하므로써 질화과정을 확인 하였다.

2.2 갈륨질소 박막 성장 및 측정 장치

갈륨질소 성장은 기판온도 700°C에서 질소압력 9.3×10⁻⁴~1×10⁻³ Pa, 플라즈마 파워 60~120 W까지 변화시켰다. 본 실험에서 제작한 갈륨질소 시료의 박막두께는 모두 1 μm 이었다. 갈륨질소의 결정질 평가는 θ-2θ XRD의 (0002) 반사를 이용하여 조사하였고 특성 X선으로는 Kα₁, Kα₂ 모두 이용하였다. 갈륨질소에 존재하는 etch pit는 주사전자 현미경으로 관찰하였다. 갈륨질소의 etch pit 관찰을 위해 사용한 에칭 용액은 NaOH:H₂O:H₂O₂=5:20:5 이었다.

3. 결과 및 논의

Fig. 1에서는 기판온도 700°C, 질소압력 4×10⁻³ Pa, 플라즈마 파워 60 W로 유지하고 사파이어 기판위에 성장한 갈륨질소의 XRD 패턴을 보여주고 있다. 보고되고 있는 것과 마찬가지로 wurtzite GaN 피이크가 34° 부근에서 나타났고, 기판에 의한 Kα₁, Kα₂ 피이크가 42° 부근에서 관측되고 있다. 이러한 결과로 부터 사파이어(0001) 기판위의 갈륨질소는 c축을 따라서 성장하고 있음을 알 수 있다. 갈륨질소 피이크의 반치폭은 10.5분이었으며, 이는 c축의 호트러짐이나 잔류 스트레스가 큰 결정이 성장 되었음을 의미한다. 플라즈마 상태에 따른 갈륨질소 결정특성을 조사하기 위하여 플라즈마 내의 질소압력, 플라즈마 파워등을 변화시켜 여러 플라즈마 상태를 만들었다. 각각의 이러한 상태에서 사파이어 기판위에 갈륨질소를 성장시켜 그 결정특성을 XRD로 조사하였다. 먼저 성장중의 질소 압력에 따른 갈륨질소의 결정질의 변화를 조사하기 위하여 모든 성장조건을 일정하게 유지시키고 질소압력을 9.3×10⁻⁴~1×10⁻² Pa 까지 변화시켜 XRD의 반치폭값의 변화를 관찰하였다. 성장온도는 700°C, 갈륨 cell 온도 950°C, 플라즈마 파워

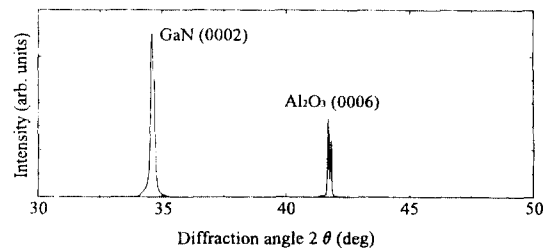


Fig. 1. XRD pattern of a GaN film grown on sapphire (0001) substrate.

는 60 W 이었다. $1.3 \times 10^3 \sim 1 \times 10^2$ Pa의 질소 압력 범위에서 성장속도의 변화는 관찰 할 수 없었다. 이것은, 이 범위 내에서 성장 분위기는 질소 rich 상태이며 성장속도는 갈륨 flux에 제한을 받고 있음을 의미한다. 반면에, 질소압력 9.3×10^4 Pa에서 성장한 시료는 갈륨질소 표면위에 극소량의 Ga-droplet가 관찰 되었다. 질소압력에 따른 XRD의 반치폭은 매우 큰 변화를 보이고 있음을 알 수 있다. 이러한 결과는 V/III비가 스트레스 완화 과정에 관여하고 있음을 의미한다. XRD측정 결과에 의한 최적 질소압력은 4×10^3 Pa이며 이 압력 전후에서 반치폭은 매우 큰 값을 가지는 것을 알 수 있다. 기본적으로 XRD의 반치폭은 격자점위치에서 원자배열의 흐트러짐을 반영하고 있으며 갈륨질소계에서 반치폭이 넓어지는 원인으로서는 결정축의 흐트러짐이나 잔류 스트레스등이 있다. 본 실험에서는 갈륨질소의 박막의 두께는 모두 1 μm 였고, 성장온도는 모두 일정하게 유지시켰으므로 열팽창계수의 차로 인한 열적 스트레스의 효과는 동등하다고 사려된다. 따라서 반치폭 증가 원인이 잔류 스트레스라고 한다면, 이는 격자부정합(16%)에 기인하는 misfit stress의 영향이라 생각된다. 갈륨질소 에피층에 스트레스가 가해지는 경우에 bulk 갈륨질소의 격자상수와 달라지리라 생각되어 본 연구에서 사용한 다섯가지 시료의 격자상수를 XRD의 회절각도로 부터 계산하였다. Fig. 2는 반치폭과 격자상수의 질소압력 의존성의 결과를 보여주고 있다. 반치폭이 좁은 시료의 격자상수는 bulk GaN의 격자상수에 가까우며, 반치폭이 넓은만큼 bulk GaN의 격자상수보다 크게 되고 있음을 알 수 있다. 이러한 결과는 반치폭이 좁은 만큼 격자부정합에

기인하는 misfit strain이 완화되어 있음을 나타내기 때문이다. 이상의 결과로부터 사파이어 기판위의 초기 갈륨질소 성장단계는 다음과 같이 생각할 수 있다. 사파이어 기판의 산소간의 거리는 갈륨질소의 질소간의 거리보다 작기 때문에 초기 성장단계에서 계면부근에서는 표면에 평행한 방향으로 이축성의 압축 스트레스가 작용하게 된다. 그러면 표면에 수직인 방향으로 일축성의 tensile 스트레스가 가해지게 되어 사파이어 기판위의 갈륨질소의 격자상수는 bulk보다 커지리라 예측된다. 즉, 스트레스가 많이 가해질수록 수직방향의 격자상수는 더욱 크게되리라 예측된다. 따라서 스트레스가 적을수록 반치폭은 좁아지며 수직방향의 격자상수는 bulk GaN에 가까워지는 것이다.

일반적으로 격자부정합에 기인하는 misfit strain은 결정 성장중 형성되는 dislocation에 의하여 완화된다고 보고되고 있다. 즉, 성장 초기단계에서 임계막(critical thickness)두께 까지는 2차원적인 성장을 진행하지만 임계막 두께를 넘어서면 계면에서 전위가 발생하여 스트레인을 완화시킨다고 보고 되고 있다. GaN/sapphire의 격자부정합은 16% 정도이므로 임계막의 두께는 매우 얇으리라 생각된다. 현재 보고되고 있는 임계막의 두께는 GaN/AlN/sapphire계에서 약 50 Å정도 이다[9]. 본 연구에서 사용한 시료의 두께(1 μm)는 임계막 두께보다 훨씬 크지만 격자부정합에 의한 스트레인의 영향이 있으리라 생각되어 다섯개의 시료에 대해서 etch pit density를 조사하였다. Fig. 3은 최적 질소압력에서 제작한 갈륨질소 시료의 etch pit 사진이다. Etch pit density는 10^8 cm^{-2} 정도이며 이는 다른 조건의 시료에 비해서 매우

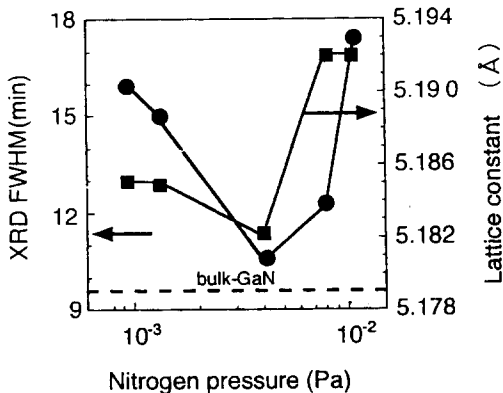


Fig. 2. Variation of FWHM of XRD and lattice constant of GaN films with nitrogen pressure.

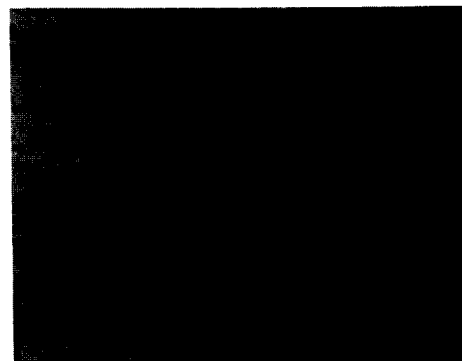


Fig. 3. Scanning electron microscope of GaN surface. The GaN was etched by NaOH:H₂O:H₂O₂ (5:20:5) solution for 25 min at R. T..

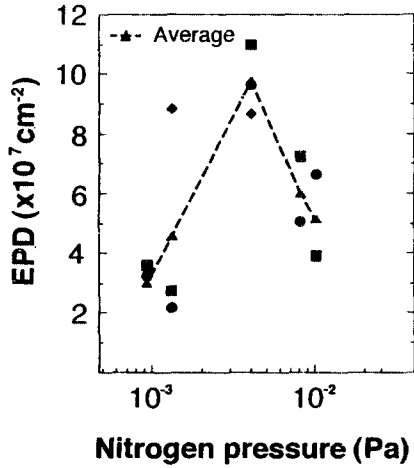


Fig. 4. Plot of etch pit density as a function of nitrogen pressure during growth.

높은 etch pit density를 보여주고 있다. 대체적으로 etch pit들은 시료 전반에 걸쳐 균일하게 분포하고 있었다. 일반적으로 dislocation이나 grain boundary 등의 부분은 화학적으로 결합이 매우 약하기 때문에 에칭 되기가 쉬우며 에칭된 후 etch pit가 나타나게 된다. 즉, etch pit는 dislocation이나 grain boundary를 반영하고 있다고 사려된다. Fig. 4에서는 etch pit의 질소 압력 의존성을 보여주고 있다. 에칭된 후 갈륨질소 표면에 나타나는 etch pit에는 어떠한 최적점이 존재함을 알 수 있다. 최적 질소 압력에서 제작한 시료에서 가장 높은 etch pit density가 관찰 되었고, 이 압력 전후로 etch pit는 크게 감소하고 있다. 이상의 결과로부터 최적 질소압력에서 제작한 갈륨질소 시료에는 충분히 dislocation이 형성되어 이것에 의해 스트레인이 완화되었고 XRD의 반치폭이 감소되었다고 해석 할 수 있다. 또한, misfit dislocation의 형성은 V/III비에 매우 민감함을 알 수 있다. Dislocation 형성에 있어 V/III비의 역할은 아직 명확히 규명되어 있지는 않지만 질소 rich, 갈륨 rich 상태에서는 갈륨이나 질소 interstitial과 같은 결합이 dislocation 형성을 억제하고 있지 않나 추측된다.

질소 여기중에 있어서 질소압력의 증가는 플라즈마 파워의 증가 효과와 동등하게 보고되고 있지만[10-11], 결정질에 미치는 영향은 다르다는 것을 알았다. Fig. 5는 기판온도 700°C, 질소 압력 4×10^3 Pa에서 플라즈마 파워를 60~120 W까지 변화 시켜 성장한 갈륨질소의 XRD 반치폭을 나타내고 있다. 반치폭은 질소 압력의존성의

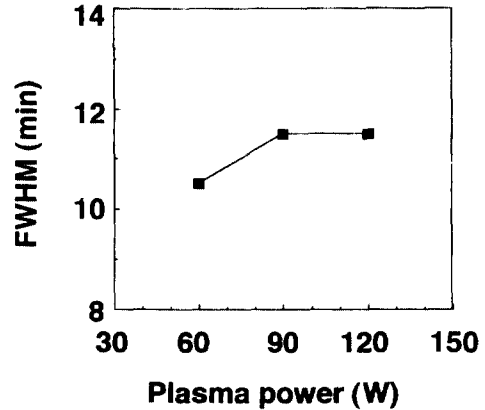


Fig. 5. FWHM value of XRD patterns of GaN film as a function of plasma output power during growth.

결과와는 달리 플라즈마 파워에 대하여 커다란 변화를 관측 할 수 없었다. 일반적으로 질소 플라즈마내에는 여기된 질소이외에 약 30~40 eV의 운동에너지를 갖는 질소이온이 존재한다고 보고되고 있으며, 그러한 이온들의 이온 damage 효과 등으로 갈륨질소의 결정질을 저하시킨다고 알려져 있다. 그렇지만 이러한 이온들은 스트레스 완화에 거의 영향을 미치지 않음을 알 수 있다. 이러한 결과는 주로 여기된 질소가 dislocation 형성에 관여하고 있으며, 플라즈마 파워의 증가는 고에너지 이온들의 형성을 증가시켜 성장표면에 충돌하므로써 point defect 형성에 커다란 영향을 미치고 있다고 할 수 있다.

적자부정합이 큰 헥사 에피택시에서 버퍼층의 효과에 대해서는 이미 여러곳에서 보고된 바 있다. 갈륨질소 제작에 있어 AlN 버퍼층을 성장하였을 경우 성장의 초기단계에서 형성되는 갈륨질소 핵을 보다 작고 고밀도로 또한 균일하게 하여, 그러한 핵의 합체(coalescence)에 의해 결정방위의 호트러짐을 줄여 초기단계에서 갈륨질소 성장을 용이하게 하여 결정질을 향상시키는 역할을 한다고 알려져 왔다[12-13]. 본 연구에서는 사파이어 기판의 nitridation의 시도를 행하였다. 즉 성장전에 사파이어 기판을 질소 플라즈마에 노출시켰다. 일반적으로 nitridation 과정은 사파이어 기판내의 산소가 질소와의 자리 바꿈으로 AlN을 형성한다고 알려져 왔다[14]. Fig. 6은 성장전의 nitridation 시간을 달리해서 성장한 갈륨질소의 XRD의 반치폭을 보여주고 있다. Nitridation 조건은 플라즈마 파워 60 W, 기판온도 700°C, 질소압력 4×10^3 Pa이었다. 10분 정도의 nitridation를 행한 후 성장한 갈륨질소에는 스트레스가 완화되어

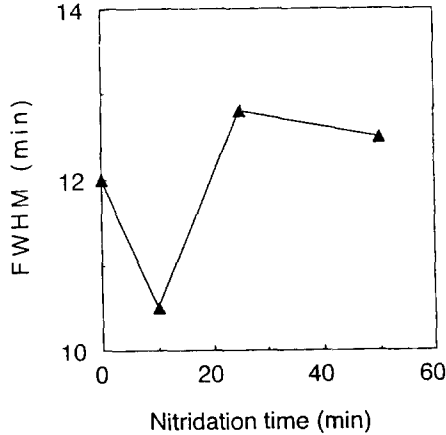


Fig. 6. FWHM value of XRD patterns as a function of initial nitridation time.

반치폭이 좁아지지만 nitridation 시간을 오래하였을 경우 스트레스 완화에는 큰효과를 없었다. 성장조건은 갈륨 cell 온도 950°C, 질소압력 4×10^{-3} Pa, 플라즈마 파워 60 W, 성장온도 700°C이었다. 10분 이상 nitridation을 행하였을 경우 질소이온에 노출되는 시간이 길어져 기판표면에 충돌하는 고에너지이온들에 의해 오히려 점결함을 유발시켜 스트레인완화에 큰 영향을 미치지 않으리라 사료된다. Nitridation의 최적시간은 기판온도 700°C에서 약 10분 정도임을 알았다.

4. 결 론

플라즈마 여기 MBE를 이용하여 사파이어 기판위에 갈륨질소를 성장하였다. III/V비는 스트레인 완화에 관여하고 있으며, 최적성장 조건에서 제작한 시료의 XRD 반치폭이 가장 좁았고 etch pit density가 가장 높음을 알 수 있었다. 즉, 최적 조건에서는 dislocation이 충분히 형성되어 이러한 것들에 의해 misfit strain이 완화되어 XRD 반치폭이 줄었다고 고찰된다. 또한, 시료의 두께는 임계막 두께보다 훨씬 컸지만 misfit strain의

영향이 남아 있음을 알았다. 질소 플라즈마내의 질소압력의 증가와 플라즈마 파워의 증가효과는 같은 것으로 간주되지만 그들이 갈륨질소의 결정질에 미치는 영향은 달랐고, 특히 dislocation 형성에는 질소압력의 영향이 더 큼을 알았다. MOCVD 뿐만 아니라 플라즈마 여기 MBE는 고품질 갈륨질소를 제작하는 유력한 성장 방법임을 알았다.

참고문헌

1. S. Nakamura, T. Mukai and M. Senoh, Appl. Phys. Lett. **64**, 1687 (1994).
2. S. Nakamura, M. Senoh and T. Mukai, Jpn. J. Appl. Phys. **30**, L1708 (1991).
3. T. D. Moustakas and R. J. Molnar, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **281**, 753 (1993).
4. T. Lei, M. Fanciulli, R. J. Molnar, T. D. Moustakas, R. J. Graham and J. Scanlon, Appl. Phys. Lett. **59**, 944 (1991).
5. M. L. Lin, B. Sverdlov, G. L. Zhou and H. Morkoc, Appl. Phys. Lett. **62**, 3479 (1993).
6. A. Ohtani, K.S. Stevens, M. Kinniburgh and R. Beresford, J. Cryst. Growth **150**, 902 (1995).
7. S. H. Cho, T. Maruyama and K. Akimoto, Jpn. J. Appl. Phys. **34**, L1575 (1995).
8. S. H. Cho, U. Tanaka, K. Hata, T. Maruyama and K. Akimoto, Jpn. J. Appl. Phys. **35**, L644 (1996).
9. C. Kim, I. K. Robinson, J. Myoung, K. Shim, M. Yoo and K. Kim, Appl. Phys. Lett. **69**, 2358 (1996).
10. M. L. Lin, B. N. Sverdlov and H. Morkoc, J. Appl. Phys. **74**, 5038 (1993).
11. S. H. Cho, K. Hata, U. Tanaka, T. Maruyama and K. Akimoto, J. Cryst. Growth **174**, (1997, in press).
12. I. Akasaki, H. Amano, Y. Koike, K. Hiramatsu and N. Sawaki, J. Cryst. Growth **98**, 209 (1989).
13. S. Yoshida, M. Misawa and S. Gonda, Appl. Phys. Lett. **42**, 427 (1983).
14. T. D. Moustakas, T. Lei and R. J. Molnar, Physica **B185**, 36 (1993).