



## 저작자표시-비영리-동일조건변경허락 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.
- 이차적 저작물을 작성할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



동일조건변경허락. 귀하가 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공했을 경우에는, 이 저작물과 동일한 이용허락조건하에서만 배포할 수 있습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

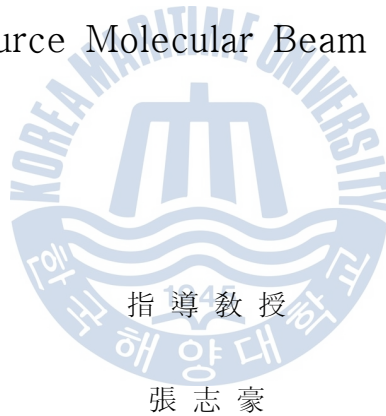
理學碩士 學位論文

Gas Source Molecular Beam Epitaxy를 이용한 고품질 GaN

박막결정 성장에 관한 연구

A Study on the growth of high quality GaN thin films by

Gas Source Molecular Beam Epitaxy



2012年 2月

韓國海洋大學校 大學院

應用科學科 半導體物理專攻

金光喜

本 論文을 金光喜의 理學碩士 學位論文으로 認准함

위원장 安 亨 秀 (인)

위 원 張 志 豪 (인)

위 원 梁 珉 (인)



2012년 2월

한국해양대학교 대학원

# 목 차

국 문 요 약 .....	3
Abstract .....	4
제 1 장 서론 .....	5
1.1 연구 배경 .....	5
1.1.1 GaN 의 필요성 .....	5
1.1.2 GaN 의 특성 .....	11
1.1.2.1 GaN의 물리적 특성 .....	11
1.1.2.2 GaN의 화학적 특성 .....	14
1.1.2.3 GaN의 전기적 특성 .....	15
1.1.2.4 GaN의 광학적 특성 .....	16
1.2 종래의 연구 .....	18
1.3 본 실험의 목적 .....	18
1.4 Reference .....	19
제 2 장 실험방법 .....	22
2.1 결정성장방법 _ MBE .....	22
2.1.1 MBE(Molecular Beam Epitaxy) .....	22
2.2 실험방법 .....	32
2.3 측정방법 .....	33
2.3.1 AFM .....	33
2.3.2 XRD .....	36
2.3.3 PL .....	39
2.3.4 RHEED . .....	42
2.3.5 XPS .....	47
2.4 Reference .....	51

제 3 장 질화 처리 조건 실험 .....	52
3.1 실험 목적 .....	52
3.2 실험 방법 .....	52
3.3 실험 결과 정리 .....	52
3.3.1 XPS 결과 .....	52
3.4 결론 .....	56
3.5 Reference .....	57
제 4 장 고온성장 .....	58
4.1 실험 목적 .....	58
4.2 실험 방법 .....	58
4.3 실험 결과 정리 .....	58
4.3.1 고온성장 조건 .....	58
4.3.1.1 RHEED 결과 .....	58
4.3.1.2 XRD 결과 .....	59
4.3.2 V/III ratio 실험결과 .....	61
4.3.2.1 RHEED 결과 .....	61
4.3.2.2 XRD 결과 .....	62
4.3.2.3 AFM 결과 .....	63
4.3.2.4 PL 결과 .....	64
4.4 결론 .....	65
4.5 Reference .....	65
제 5 장 결론 및 향후계획 .....	66
5.1 결론 .....	66
5.2 향후 계획 .....	67

## 국문 요약

GaN는 광소자 및 전자소자 응용의 관점에서 많은 주목을 받고 있는 물질이다. 하지만 고온에서 높은 질소 분압으로 인하여 벌크 결정을 만들기가 거의 불가능하기 때문에 주로 사파이어나 실리콘 카바이드 등의 이종 기판 위에 성장이 되는데, 이로 인해 큰 부정합 (격자정수, 열팽창계수, 원자가, 결정구조)이 생긴다. 따라서 이러한 부정합을 해소하기 위하여 적절한 버퍼층의 성장 등을 포함한 결정성장 조건을 결정하는 것은 GaN의 연구에 있어서 매우 중요하다. 이 연구에서는, GaN 박막을 sapphire 기판 위에 Gas Source Molecular Beam Epitaxy (GS MBE)를 이용하여 성장시켰다. Sappier 기판 위에 NH<sub>3</sub>를 이용하여, 질화처리를 하고, 저온 GaN buffer layer를 형성시킨 후, 고온에서 GaN 박막을 성장시켰다. 최적 질화 처리시간 확인을 위해 XPS를 사용하였고, 고온 성장 조건의 GaN 성장 후 RHEED, XRD, AFM, PL 을 이용하여, GaN의 역격자구조, 표면구조, 미세구조, 광학적 특성에 대해서 확인해 보았다. 사파이어 기판의 표면 질화 처리는 온도와 NH<sub>3</sub> 처리 시간을 최적화 하였다. NH<sub>3</sub> 처리시간 30 min에서 XPS를 통해 최적화 하였다.

GaN 고온 성장에서는 성장온도와 V/III 비를 최적화 하였다. 성장온도를 변화시켰을 때, 성장률의 변화를 관찰하였고, 성장온도를 920 °C 에서 V/III비를 변화시키며, 성장속도와 RHEED reconstruction 의 관찰로부터 성장 조건을 최적화하였다.

## Abstract

GaN is a material of great interest for both electronic and optoelectronic applications. Since bulk GaN substrates are not available due to the high partial pressure of nitrogen at high temperature, the GaN is usually grown on heterogeneous substrates such as sapphire and SiC. Hence, the growth of GaN thin films is closely related with reducing mismatches between substrate and film.

In this study, GaN thin films were grown on a sapphire substrate by gas source molecular beam epitaxy (GS-MBE). After the thermal cleaning of the substrate, nitridation of the sapphire surface was performed by using the  $\text{NH}_3$ . The nucleation of GaN was started at low temperature ( $\sim 600^\circ\text{C}$ ), then the substrate temperature increased to grow GaN thin film ( $\sim 900^\circ\text{C}$ ).

To optimize the nitridation of sapphire surface, we have changed the substrate temperature and  $\text{NH}_3$  exposure time. The nitrogen content on the sapphire surface was observed by X-ray photoelectron spectroscopy. And the growth temperature and V/III ratio for high temperature growth were optimized.

## 제 1 장 서론

### 1.1 연구 배경

#### 1.1.1 GaN 의 필요성

최근 반도체 분야에서 III-V족 화합물 반도체의 실용화 및 소형 경량화, 저소비 전력, 긴 수명 등의 특징을 나타내는 광소자의 응용분야에 대한 발전 속도는 급속하게 진행되고 있다. 특히 GaN, SiC와 같은 Wide Bandgap 반도체 재료를 바탕으로 하는 소자는 최근 많은 관심의 대상이 되고 있다. 이들은 대표적인 반도체인 Si나 GaAs와 비교해서 표 1-1에서 나타낸 것처럼 고온에서 안정성, 높은 열전도도, 높은 항복전압(Breakdown Voltage) 특성 때문에 고온 동작 소자, 고출력 소자, 단파장 광소자 등의 응용에 많은 잠재력을 가지고 있다[1]-[4]. 밴드갭 에너지가 큰 재료인 이들을 사용하여 반도체 레이저를 제작함으로써 광디스크 분야에서의 정보저장 기록밀도 향상을 위한 DVD(Digital Versatile Disk)용 단파장 광원의 필요성이 요구되고 있다. 또한 고온, 고출력에서 동작 가능한 전자소자는 자동차나 항공기 엔진과 같은 고온에서 동작하는 시스템 등에 사용될 수 있으며, Wide Bandgap 특성에 의해 Full Color Display 등과 같은 광전자 시스템에 유용하다.

이러한 광 소자용 핵심부품들의 제조 기술에 사용되는 재료는 발광 천이 확률이 높은 직접 천이형 구조를 지녀야 하며 비발광 Center가 작아 p-n 접합의 형성이 양호해야 할 뿐 아니라, 이를 위한 고품질의 단결정 기판이 필요하다. SiC 단결정은 우수한 단결정 박막 성장 기술이 개발되어 초기에는 단파장 광원으로 큰 각광을 받았지만, 간접 천이형 반도체라는 물질 자체의 단점으로 인해 소자 특성의 개선 연구가 더디다. 반면 GaN는 상온에서 3.4eV의 밴드갭 에너지를



갖는 질화물 반도체로써 직접 천이형 화합물 반도체이다. 질화물 반도체는 밴드갭 조절을 통해 에너지 간격이 1.9eV(InN)에서 6.2eV(AIN)까지 광범위하게 조절할 수 있는 넓은 밴드갭 반도체(Wide Bandgap Semiconductor)이기 때문에 GaAs, InP 등의 기존 화합물 반도체로는 불가능했던 자외,가시광 영역에서 동작하는 광소자에 응용하여 밴드 천이형(Band to Band) 빛을 생성하는데 적합하다[2],[5]. 또한 기존의 화합물 반도체에 비해 높은 열전도도, 높은 파괴전압, 큰 포화전자속도를 갖고 고온에서 구조적 안정성이 매우 우수한 고유한 장점을 가지고 있어 광소자뿐만 아니라 내환경 고온, 고출력 전자소자 제조용 소재로도 주목을 받고 있다.



Table 1. 대표적인 반도체와 Wide band-gap 반도체의 성질

Properties	Semiconductor Materials					
	Si	GaAs	GaP	h-GaN	3C-SiC	6H-SiC
Bandgap(eV) at RT	1.1	1.4	2.3	3.39	2.2	2.9
Band transition type	Indirect	Direct	Indirect	Direct	Indirect	Indirect
Crystal Structure	Diamond	Zinc-Blende	Zinc-Blende	Wurtzite	Zinc-Blende	Hexagonal
Lattice parameters (Å)	a=5.4310	a=5.6533	a=5.4505	a=3.189 c=5.185	a=4.3596	a=3.08 c=15.12
Melting point	1420	1240	1470	-	2830	-
Density (g/cm <sup>3</sup> )	2.32002	5.3176	4.138	6.10	3.166	3.211
Thermal expansion coefficient (10 <sup>-6</sup> /K)	$\Delta a/a=3.59$	$\Delta a/a=6$	$\Delta a/a=5.5$	$\Delta a/a=5.59$ $\Delta c/c=3.17$	$\Delta a/a=2.77$	$\Delta a/a=4.2$ $\Delta c/c=4.68$
Thermal conductivity (W/cmK)	1.5	0.5	0.8	1.3	4.9	5
Electron mobility, RT (cm <sup>2</sup> /Vs)	1400	8500	350	900	1000	600
Hole mobility, RT (cm <sup>2</sup> /Vs)	600	400	100	20	40	15-21
Break-down field (10 <sup>6</sup> V/cm)	0.3	0.4	-	4	4	5
Saturated electron drift velocity (10 <sup>7</sup> cm/s)	1	2	-	2	2	2.7

질화물 반도체는 공통적으로 강한 화학결합을 가지는 특성을 보이는데, 이것은 가공을 어렵게 하는 원인이 되며 특히 정밀한 제작을 요구하는 전자 및 광소자에서는 가장 큰 장애 요인이 되고 있다. 또한 질화물 박막의 제조에서는 구성원소의 일정한 조성을 유지하기가 매우 어려운데 이는 평형 상태에서 질소 기체의 증기압이 높아서 많은 양의 질소가 방출되기 때문인 것으로 알려져 있다. 이를 방지하기 위하여 성장온도를 낮추면 전체원소의 확산이 낮아져서 결정 성장에 어려움이 있고, 온도를 높이면 특정 원소의 방출 및 분해로 제 2차상이 형성되는 등의 문제가 발생한다. 가장 큰 문제점 중의 하나는 현재까지 GaN와 격자정합(lattice match)을 이루는 기판이 개발되지 못해 단결정 박막을 성장시킬 적당한 기판재료가 없다는 것이다. 앞서 언급한 바와 같이 질화물 소재의 덩어리 결정은 제조 자체가 어려우며 따라서 유사한 결정구조를 가지는 기판 위에 이종에피택시(heteroepitaxy)에 의한 단결정 박막층을 성장시켜야 하는데 이를 위해서는 기판과 박막간의 격자상수 차이가 가능한 한 적은 소재를 선택하는 것이 결정결합을 최소화할 수 있는 방법이다. 격자의 불일치 정도는 일반적으로 다음과 같이 나타낸다.

$$f = \frac{a_1}{a_2} - 1 \dots\dots\dots(\text{식1.1-1})$$

여기에서  $a_1$ 과  $a_2$ 는 각각 박막과 기판의 격자상수이며, GaN의 경우 가장 성공적인 기판소재로 사파이어( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ )가 이용되는데 이 경우 수평으로  $30^\circ$ 가량 회전한 상태에서 성장한다. 기판소재를 선택하는 것은 GaN 뿐 아니라 대부분의 물질 성장에 있어 가장 중요한 관건의 하나로 고려되고 있다. 또한, 박막성장이 대부분 고온에서 이루어지고 상온에서 분석되기 때문에 각 소재간의 열팽

창 계수 차이가 중요한 문제가 된다. 이러한 이유에서 최근까지는 GaN와 격자 정합이 비슷한 기판  $\alpha$ - and  $\beta$ - SiC[6,7], Si[8], MgAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>[9], MgO[10], GaAs[11] 등을 이용하여 GaN 박막을 제조하여 소자에 이용하고 있기는 하나 GaN와 이들 기판과의 격자 부정합 때문에 계면과 제조된 GaN 박막에 많은 격자 결함이 생겨 고성능을 요하는 통신 및 정밀계측기계의 제어에 이용되는 소자에 이용하기는 어려운 실정이다. Table 2는 질화물 반도체의 구조 특성과 질화물 반도체 박막 성장에 사용되는 기판의 격자상수와 열팽창 계수의 불일치성을 비교한 것이다[12-15]. 또한, 기판과 GaN 간의 격자상수와 열팽창계수와의 차이로 인한 문제점과 더불어 그 밖의 성장법이나 원료물질에 따라 GaN 내에는 선 어긋남 (threading dislocation), 반대자리(antislite), 빈자리(vacancy)와 같은 결함들이 발생된다[16, 17]. 투과전자현미경(Transmission Electron Microscopy, TEM) 측정에 의하면 GaN 내에 존재하는 주요 결함들은 GaN와 기판간의 격자 부정합에 의해 생기는 이중형태경계(double positioning boundaries)와 전이영역경계 (inversion domain boundaries, IDB)로 이러한 결함들은 박막의 질을 저하시키는 요인으로 작용하여 구조적, 광학적, 전기적으로 많은 영향을 미치고 있다 [18]. 결국, 고품질 GaN 에피층을 얻기 위해서는 격자정합을 이루는 이상적인 기판을 개발해야 한다. 현재, GaN연구는 고품위 에피층을 성장하는데 필요한 격자 부정합이 없는 기판 개발에 중점을 두고 있는데 이러한 기판을 얻기 위해서는 적절한 크기의 GaN 결정이 필수이며, GaN 기판은 고품질의 GaN 에피층을 얻을 수 있는 최적의 성장용 기판이다.

Table 2. III족 질화물의 특성

Properties	GaN	AlN	InN	
Room temperature energy gap (eV)	3.44	6.2	1.89	
Lattice constant, (Å)	a = 3.18 c = 5.19	a = 3.11 c = 4.98	a = 3.545 c = 5.703	
Thermal expansion coefficient, $\alpha_a$ ( $10^{-6} \text{ K}^{-1}$ )	4.2 (17-477°C)	5.27 (20-800°C)	5.6 (280°C)	
Thermal expansion coefficient, $\alpha_c$ ( $10^{-6} \text{ K}^{-1}$ )	4.0 (17-477°C)	4.15 (20-800°C)	3.8 (280°C)	
Thermal conductivity, $\kappa$ (W/cm · K)	1.3	2.0	-	
Melting point (°C)	>1700	3000	1100	
Density (g/cm <sup>3</sup> )	6.095	3.255	6.81	
Mobility (cm <sup>2</sup> /V · s)	electrons	≤ 440	-	250
	hole	-	14	-
Breakdown voltage ( $10^6/\text{V} \cdot \text{cm}$ )	5.0	-	-	
$\Delta G^0$ (kcal/mol)	-33	-68.2	-23.0	
Heat capacity, $C_p$ (cal/mol · K)	9.7	7.6	10.0	

## 1.1.2 GaN의 특성

### 1.1.2.1 GaN의 물리적 특성

AlN, GaN, InN와 같은 III-V족 화합물 반도체 결정들은 일반적으로 그림2-1에서 보인 바와 같이 세 가지의 결정 구조를 가지는 것으로 알려져 있다. 기본적인 화학식은 동일하지만 각각 Wurtzite, Zinc blende, Rock salt 구조를 갖는다. Wurtzite 구조는 hexagonal unit을 가지므로 2개의 격자 상수  $a$ 와  $c$ 를 가지고 space group symmetry는  $P6_3mc(C_{6v}^4)$ 이고, point group symmetry는  $C_{6v}(6mm)$ 이다[19]. 여기에 두 개의 hexagonal closed packed 구조의 sub-lattice들이 C축으로 5/8만큼의 차이를 두고 두 종류의 원자들이 결합된 구조이다. Zinc blende 구조는 cubic unit을 가지고, 4개의 III족 원자와 4개의 질소 원자를 포함하고 있는 구조이며  $F4_3m(Td^2)$ 의 space group을 가진다. Rocksalt 구조는 cubic unit을 가지고, 각 원자는 6개의 nearest neighbor를 가지는 구조이다. Rock salt 구조의 space group은  $Fm\bar{3}M(O_h^5)$ 이다[20].

GaN, AlN, InN의 경우, Wurtzite 구조가 열역학적으로 안정된 구조라고 알려져 있으며 Zinc blende 구조는 GaN와 InN의 경우에 Si나 MgO, 혹은 GaAs의 (001)면 위에 성장시킬 경우 안정된 구조라고 알려져 있다. 일반적으로 cubic(Zinc blende)과 hexagonal(Wurtzite) 구조를 이루는 GaN, AlN, InN의 polytype은 tetrahedral 결합 구조를 이루고 결합 길이도 비슷하지만, III족과 V족 원소 적층 순서의 차이로 구별된다. Wurtzite 구조와 Zinc blende 구조는 [0001]방향에 따른 적층 순서만 다르고 그 구조가 비슷하여 물리적 특성은 서로 비슷하다.

Zinc blende 구조 : GaANAGaBNBGaCNCGaANAGaBNBGaCNC.....

Wurtzite 구조 : GaANAGaBNBGaANAGaBNBGaANAGaBNB.....

Juza와 Hahn에 의하여 처음으로 Wurtzite 구조를 가지는 GaN의 격자 상수가 보고된[21] 이후로 많은 연구가 진행되었으며 결정 두께, 전자 농도, 성장 방법에 따라 조금씩의 차이는 있지만, 현재 상온에서 strain이 풀어진 상태는 Maruska와 Tietjen이 보고한 값인  $a = 3.189 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.185 \text{ \AA}$  값이 인정되고 있다[22]. Table 3에 지금까지 알려진 Wurtzite 구조 GaN의 물리적 특성에 대하여 정리하였다.

Bandgap Energy	Bandgap @ 300K = 3.39 eV @ 1.6K = 3.50eV
Bandgap temperature Coefficient (T > 180 K)	$dE_g/(dT) = -6.0 \times 10^{-4} \text{ eV/K}$
Bandgap pressure Coefficient (T = 300 K)	$dE_g/(dT) = -6.0 \times 10^{-4} \text{ eV/kbar}$
Lattice constant (T = 300 K)	$a = 3.189 \text{ \AA}$ $c = 5.185 \text{ \AA}$
Coefficient of thermal Expansion (T = 300 K)	$\Delta a/a = 5.59 \times 10^{-6}/\text{K}$ $\Delta c/c = 3.17 \times 10^{-6}/\text{K}$
Thermal conductivity	$k = 1.3 \text{ W/cm}\cdot\text{K}$
Index of refraction	$n(1 \text{ eV}) = 2.33$ $n(3.38 \text{ eV}) = 2.67$
Effective mass of electron	$m_{e^*} = 0.20 \pm 0.02m_0$
Photon modes (T = 300 K)	$A_1(\text{TO}) = 532 \text{ cm}^{-1}$ $E_1(\text{TO}) = 560 \text{ cm}^{-1}$ $E_2 = 144.569 \text{ cm}^{-1}$ $A_1(\text{LO}) = 710 \text{ cm}^{-1}$ $E_1(\text{LO}) = 741 \text{ cm}^{-1}$

Table 3. Wurtzite GaN의 물리적 특성

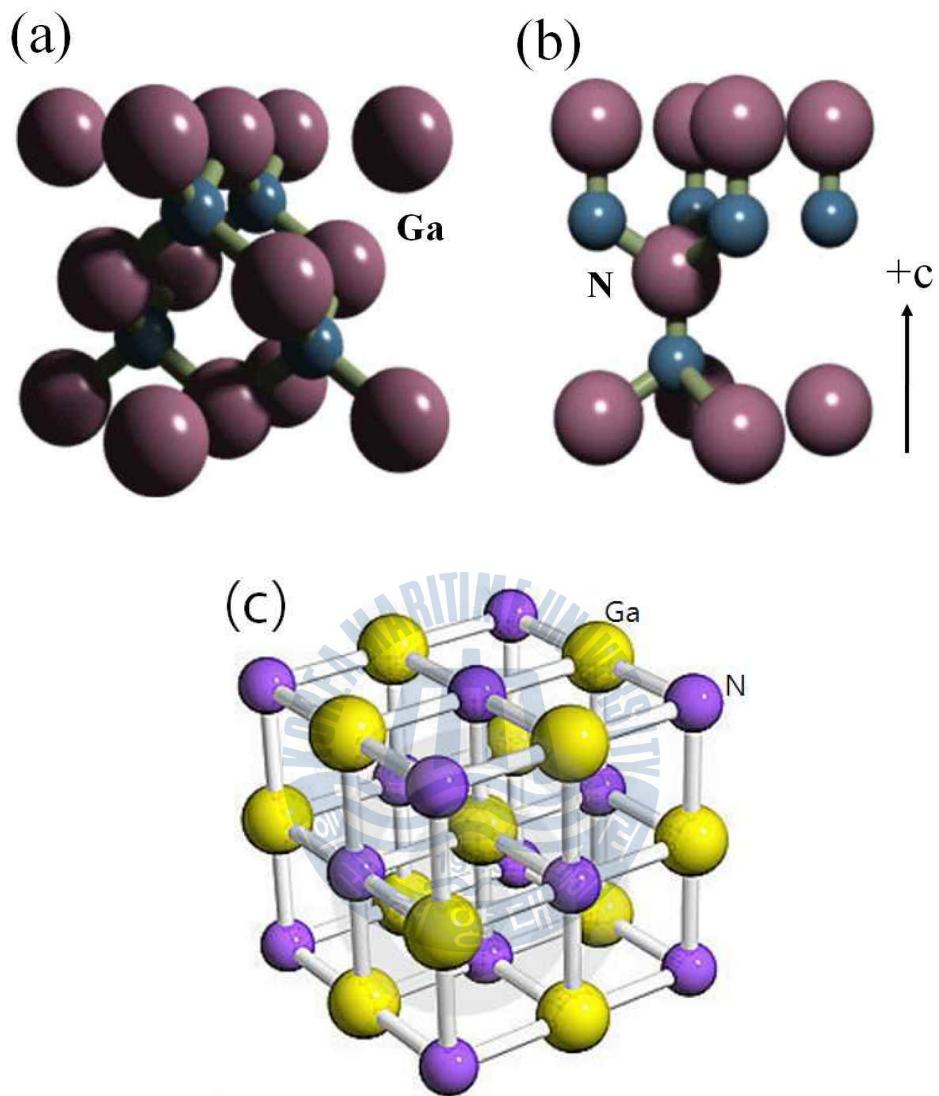
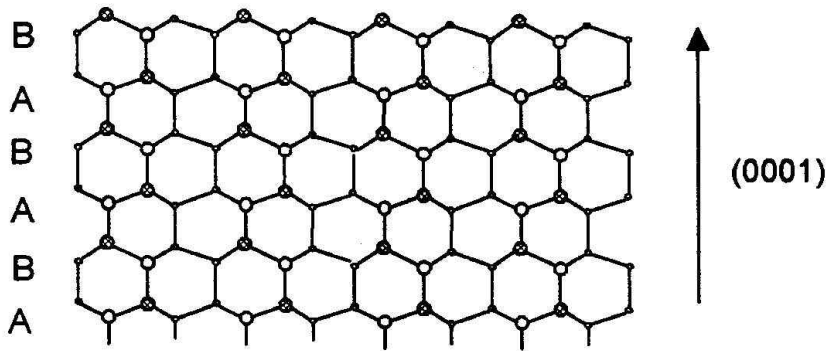
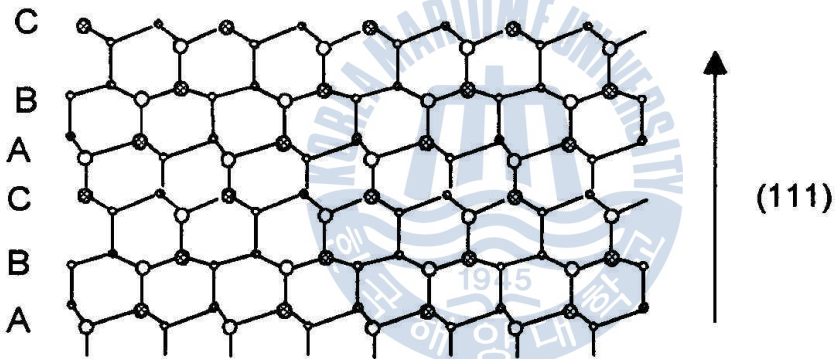


그림 1.1-1. GaN의 3가지 결정구조 (a) zinc blende GaN (b) wurtzite GaN and (c) rock salt GaN





(a) Wurtzite



(b) Zincblende

그림1.2-2. Wurtzite 구조와 Zincblende 구조의 적층순서 차이

### 1.1.2.2 화학적 특성

GaN는 고온에서도 화학적으로 매우 안정하여 고온 및 부식성 환경에서 작동되는 소자의 재료로 응용될 수 있고, 경도가 매우 커서 보호 코팅 재료로서도 이용 가능하다. 그러나 이러한 GaN의 화학적 안정성은 반도체로서 응용될 때

습식 식각(etching)이 어려워 소자 제작 시에 공정을 어렵게 하는 요소로 작용하기도 한다. GaN는 상온에서 H<sub>2</sub>O, 산, 염기에서는 잘 녹지 않지만 뜨거운 알칼리 용액에서는 아주 느린 속도로 녹는다고 알려져 있다[22]. 하지만 결정의 질이 나쁜 경우 NaOH, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>에 빠른 속도로 녹는다. 따라서 이러한 용액에 GaN를 etching 하는 방법으로 박막의 결함과 결함밀도를 정량적으로 결정할 수 있다[23-27]. 수많은 연구자들의 노력에도 불구하고 지금까지 GaN의 화학적 etching 과정에 대한 내용은 정립되지 않은 상태에 있지만 소자 기술 발달로 인하여 GaN의 기본 특성 연구를 더욱 더 필요로 할 것이다. 또한 GaN의 열적 안정성과 분해에 관한 연구가 많이 진행되어 왔지만 각 연구자들이 합성한 GaN의 품질의 차이로 인하여 다양한 결과가 보고되고 있다[25,28-31]. 예를 들면 Furtoda와 Jacob[56]의 경우 750°C의 저온에서도 상당량의 GaN의 질량손실을 관찰하여 이 온도에서도 GaN가 분해되는 것으로 보고하였으나, Moritomo[25]의 경우 1000°C의 고온에서도 질량손실이 거의 없었으며 고온에서도 매우 안정하여 분해되지 않는다고 보고하는 등 서로 상반된 결과를 제시하였다. 그러나 이들은 GaN가 존재하는 분위기에 따라서 고온 안정성이 다르다고 주장하였으며, HCl이나 H<sub>2</sub> 분위기에서 보다는 N<sub>2</sub> 분위기에서 더 안정하다는 것을 관찰하였다. 이 또한 앞으로 많은 연구가 진행되어야 할 분야 중에 하나이며 이러한 GaN의 열적 안정성은 고출력, 고온에서 작동되는 소자의 응용에 중요한 변수가 될 것이다.

### 1.1.2.3 GaN의 전기적 특성

GaN의 전기적 특성을 조절하는 것이 GaN관련 소자 개발에 있어서 가장 난점이 되고 있다. Undoped GaN의 경우 모두가 n형으로 관측되었고, 전자농도가  $\sim 4 \times 10^{16} / \text{cm}^3$  가 지금까지 가장 좋은 전기적 특성을 나타내었다[32-33]. 이러

한 캐리어를 설명하기 위해 많은 연구가 행하여졌지만 아무런 불순물의 존재를 확인하지 못하였다. 그래서 많은 연구자들이 질소의 공공(nitrogen vacancy)으로 인한 자연 결함(native defects)로 인해 대부분 n형 반도체로 존재한다고 생각하고 있다. 따라서 p형 반도체 박막을 얻기 위해 많은 양의 불순물을 도핑하게 되는데, 너무 많은 양을 도핑하면 절연 박막이 되기 쉬우므로 전자 농도가 낮은 GaN 박막 성장이 필요하다. 따라서 GaN의 P형 도핑기술의 기술개발이 주요한 연구 관심이 되고 있고, 고농도 및 양질의 p형 박막을 얻는 데는 상당한 어려움이 있으며 소자 제작을 위해 많은 연구 개발이 있어야 할 분야이다. 현재까지는 주로 n형 불순물로는 Si를, p형 불순물로는 Mg를 사용하고 있다.

#### 1.1.2.4 GaN의 광학적 특성

GaN는 청색 발광소자로서의 가능성 때문에 광학적 특성에 관한 연구가 많이 이루어졌다. Maruska와 Tietjen은 GaN의 에너지 밴드 갭이 3.39 eV 임을 측정하였으며, Pankove 등은 1.6K의 저온 PL 스펙트럼을 보고하였다[34]. GaN가 II-VI족 화합물 반도체에 비해 고 휘도의 발광소자가 되는 이유는 직접 천이형 밴드 갭(direct band gap)을 가지기 때문이며, II-VI족 화합물 반도체의 경우 박막 내에 존재하는 결함밀도에 의해 불균일한 strain을 유발하게 되면 따라서 이것이 광 특성에 큰 영향을 미치는 것으로 알려져 있다. 그러나 GaN의 경우 고 밀도의 결정 결함( $\sim 10^{10} / \text{cm}^3$ )이 박막 내에 존재함에도 불구하고 광 특성에 크게 영향을 주지 않는 것으로 알려져 있다[35].

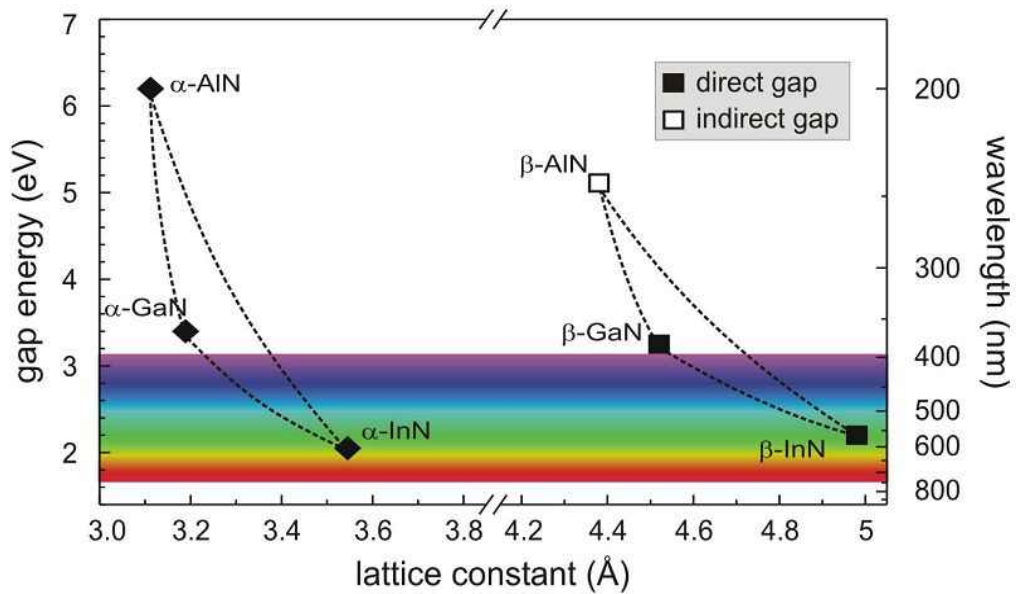


그림1.1-3. III족-질화물 반도체의 Wurtzite와 Zinc blende 구조의 Bandgap Energy와 light wavelength



## 1.2 종래연구

GaN 를 성장하기 위한 방법으로 MBE, MOCVD, HVPE 방법 등이 있으며, 이 중 MBE 는 박막성장시 불순물 농도가 낮은 고품질의 박막을 제작할 수 있어 이를 이용한 연구가 진행되고 있다. GaN 를 성장하기 위해 사파이어 와 같은 이종기판을 사용하고, 큰 격자상수 및 열팽창 계수 부정합을 완화시키기 위해 AlN 나 GaN 와 같은 완충층을 이용하여 GaN 에피층을 성장하는 Heteroepitaxy 가 활발히 진행되어 왔으며, 최근에는 여러가지 기판에 성장하고 LED 등에 응용하기 위한 연구도 진행되고 있다[36]

## 1.3 본 실험의 목적

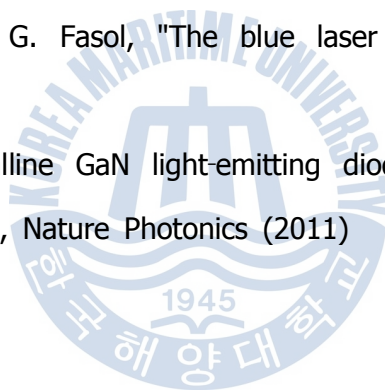
본 연구에서는 여러 기판상에 고품질의 GaN를 제작하기 위한 기초단계로 GaN 성장을 최적화 하기 위한 실험을 진행하였다. RHEED 와 같은 in-situ 측정을 통해 성장중의 성장 변화등을 관측 하였으며, XPS, XRD, AFM, PL 등을 통해 기판의 질화방법, 저온 버퍼층의 성장, V/III ratio에 따른 성장변화 등을 측정하고 최적화 하여 고품질의 박막을 제작 하였다.

## 1.4 Reference

- [1] H. Amano, N. Sawaki, I. Akasaki, and Y. Toyoda, *Appl. Phys. Lett.* 48, 353 (1986).
- [2] H. Morkoc, S. Strite, G. B. Gao, M. E. Lin, B. Sverdlov and M. Burns, *J. Appl. Phys.*, 76, 1363 (1994).
- [3] B. Goldenberg, J. D. Zook and R. J. Ulmer, *Appl. Phys. Lett.* 62, 381 (1993).
- [4] M. A. Khan, J. N. Kuznia, D. T. Olson, W. J. Schaff, J. E. Burns and M. S. Shur, *Appl. Phys. Lett.* 65, 1121 (1994).
- [5] A. J. Steckl, and J. M. Zavada, *Mat. Res. Soc. Bull.*, 24, 33 (1999).
- [6] A. J. Steckl, J. Devrajan , C. Tran , and R. A. Stall, *J. Electron . Mat .* 26, 217 (1997).
- [7] S . Sitar , L. L. Smith, and R. F . Davis, *J. Cryst. Growth* 141, 11 (1994).
- [8] Y. Hiroyama and M. Tamura, *Jpn . J . Appl. Phy s .* 37, L630 (1998).
- [9] A. Kuramata , K. Horino, K. Domen, K. Shinohara , and T .Tanahashi, *Appl. Phy s . Lett .* 67, 2521(1995).
- [10] R. C. Owell, N. E. Lee, Y. W. Kim, and J. E. Greene, *J . Appl. Phys.* 73, 189 (1993).
- [11] S. Miyoshi, K. Onabe, N. Ohkouchi, H. Yahuchi, and R. Ito, *J. Cry st. Growth* 124, 439 (1992).
- [12] P. Kung, A. Saxler, X. Zhang, D. Walker, R. Lavado and M. Razeghi, *Appl. Phys. Lett.* 69, 2116 (1996).

- [13] H. Ohsato and M. Razeghi, In Photodetectors : Materials and Devices II, ed. Gail J . Brown and Manijeh Razeghi, SPIE Proceedings Series (Bellingham, Wash.: SPIE- The International Society for Optical Engineering , 1997), Vol. 2999, p. 288.
- [14] S. Nakamura, M. Senoh, N. Iwasa and S. Nagahama, Jpn . J. Appl. Phys. 34, L797 (1995).
- [15] S. Nakamura, M. Senoh, N. Iwasa and S. Nagahama, Appl. Phys. Lett. 67, 1868 (1995).
- [16] F. A. Ponce, J. S. Major, Jr., W. E. Plano, and D. F. Welch, Appl. Phys. Lett., 65, 2302 (1994).
- [17] X. J. Ning, F. R. Chien, and P. Pirouz, J. W. Yang and M. Asif Khan, J. Mater. Rev., 11(3), 580 (1996).
- [18] B. N. Sverdlov , G. A. Martin, D. J. Smith and H. Morkoc, Appl. Phys. Lett. 67, 2063 (1995).
- [19] J. H. Edgar, "Properties of Group III Nitrides", INSPEC, London.(1994)
- [20] G. Burns, Solid State Physics (Academic Press, New York), chap. 3.(1985)
- [21] R. Juza and H. Hahn, Zdzitschr. Anorgan. Allgem. Chem. 239, 282.(1938)
- [22] H. P. Maruska and J. J. Tietjen, Appl. Phys. Lett. 15, 327. (1969)
- [23] T. L. Chu, J. Electrochem. Soc. 118, 1200, (1971)
- [24] E. Lakshim, Thin Solid Films. 83, L137, (1981)
- [25] Y. Morimoto, J. Electrochem. Soc. 119, 1381, (1974)
- [26] A. Shintani and S. Minagawa, J. Electrochem. Soc. 123, 706, (1976)
- [27] K. Itoh, H. Amano, K. Hiramatsu, and I. Akasaki, Jpn. J. Appl.Phys. 30, 1604, (1991)

- [28] R. C. Schoonmaker, A. Buhl, and J. Lemley, *J. Phys. Chem.* 69, 3455, (1965)
- [29] V. P. Chegnov, A. S. Malkova, A. S. Pashinkin, and E. B. Sokolov, *Inorg. Mater.* 15, 363, (1979)
- [30] M. Furtado and G. Jacob, *J. Cryst. Growth.* 64, 257, (1983)
- [31] J. Karpinski, J. Jun, and S. Porowski, *J. Cryst. Growth.* 66, 1, (1984)
- [32] J. I. Pankove, S. Bloom, and G. Harbeke, *RCA Rev.* 36, 163, (1975)
- [33] S. Nakamura, *Jpn. J. Appl. Phys.* 30, L1705, (1991)
- [34] J. I. Pankove, J. E. Berkeyheiser, H. P. Maruska, and J. Wittke, *Solid State Commun.* 8, 1051, (1970)
- [35] S. Nakamura and G. Fasol, "The blue laser diode", Springer Verlag, (1997)
- [36] Nearly single-crystalline GaN light-emitting diodes on amorphous glass substrates, Jun Hee Choi, *Nature Photonics* (2011)





## 제 2 장

### 2.1 결정 성장 방법 – MBE

#### 2.1.1 MBE(Molecular Beam Epitaxy)

MBE 는 방향성을 가지고 분자간의 충돌이 없는 분자선을 사용하여 적당한 기판에 결정축을 갖추어 결정을 성장시키는 방법이다. 분자선 에피탁시 (Molecular Beam Epitaxy)는 현재 반도체 부품 공정에서 일반적으로 사용되고 있는 액상 성장법, 기상 성장법에 비하여 역사가 얼마 되지 않은 성장법으로 1971년도에 특허가 신청되었다. 그러나 최근에는 분자선 에피탁시와 더불어 그 주변기술의 향상으로 인하여 고품질의 결정박막을 얻을 수 있게 되었다. 또한 종래의 결정 성장법으로는 실현할 수 없었던 단원자 층 수준의 두께 제어로 인하여 새로운 전자 디바이스 혹은 신 재료의 실현을 가능하게 하고 있다. 오래 전부터 사용되어온 진공 증착법은 화학양론적인 조건을 만족할 수 있는 박막을 얻어 낼 수 있으나  $10^5 \sim 10^6$  torr 정도의 그다지 높지 않은 진공도에서 행하여지기 때문에 증착실 내에 잔류가스가 많아 깨끗한 기판 표면을 얻을 수 없고, 또한 증착물 내에 불순물의 혼입이 많다는 문제가 있었다. 이러한 영향을 될 수 있는대로 적게 하기 위하여 성장 속도를 빠르게 하였으나 결과적으로 결정에 결함이 많아 결정으로 보기도 어렵고 또한 특성도 불안정하여 특수한 용도를 제외하고는 전자소자로 사용하는 것이 불가능하였다. MBE장비의 특징으로는 결정원료를 공급하는 원료 공급 점과 결정이 성장하는 기판계가 충분히 멀리 떨어져 있어 각기 독립적으로 제어가 가능하고, 물질의 수송은 증착 물질 그 자체만으로 행해지고, 결정 성장으로 인한 과포화가 낮고, 저온성장이 행해진다. 그 외 여러 가지 MBE 시스템의 특징[1]들이 있다.

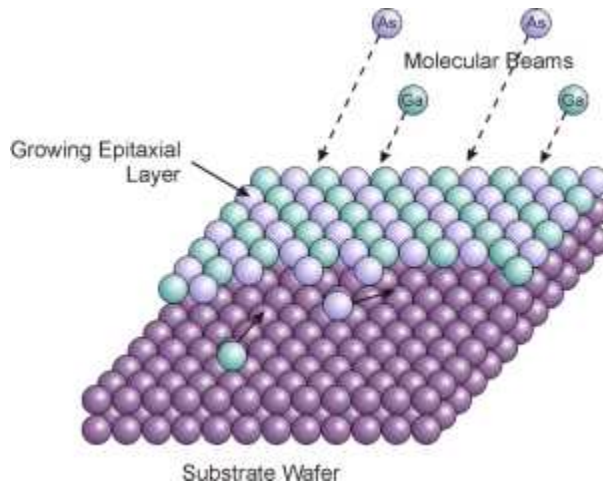


그림 2.1-1 Epitaxial formation

MBE에서 진공조건은 기판으로 향하는 분자선의 물질 흐름 성질이 성장실 (growing chamber)내 잔류 가스의 영향을 받지 않는 범위 내에 있어야 한다. 즉, 분자선이 기판까지 이동하는데 잔류 가스와 충돌이 없어야 한다. 또 MBE의 느린 성장속도로 인하여 반응로 내의 잔류 가스에 의한 오염의 확률도 증가될 수 있으므로, 이것도 진공조건에서 고려되어야 한다.

우선, Beam의 물질 흐름 성질 유지에 의한 진공조건에 대해 알아보자.

일반적으로 박막 성장에 대한 진공의 분류는 반응로 내의 잔류가스의 압력으로 표시하며,  $1.33 \times 10^{-1} \sim 1.33 \times 10^{-7}$  Pa ( $10^{-3} \sim 10^{-9}$  torr) 사이를 고진공(HV : high vacuum)으로,  $1.33 \times 10^{-7}$  Pa ( $10^{-9}$  torr 이상)이하의 압력은 초고진공(UHV : ultra high vacuum)으로 분류한다. 일반적으로 가스의 압력(P)은 이상 기체의 상태 방정식에 의해

$$P = \frac{RT}{V} \dots\dots\dots(\text{식2.1-1})$$

로 표시되며 R은 기체상수(0.0821 atom/mole-K) 이다.

일정한 위치에서 기체 분자의 농도 n(number of molecules/unit vol.)은 압력

P(torr) 와 온도 T(K) 의 함수로 다음과 같이 표시된다.

$$n = \frac{P}{k_B T} \dots\dots\dots(\text{식2.1-2})$$

여기서  $n$  은 볼츠만 상수( $1.38 \times 10^{23}$  J/K)이다. 한편 이상기체의 운동론을 사용하여 기체의 평균 자유행로(mean free path, L)을 구하면

$$L = \frac{1}{\sqrt{2}\pi n d^2} \dots\dots\dots(\text{식2.1-3})$$

이다.  $d$  는 분자의 반경이며  $n$ 은 기체 분자의 농도이다.

위 두 식으로부터 평균 자유 행로는 온도(T), 압력(P), 분자반경(d) 의 함수로 다음과 같이 표시된다.

$$L = 3.11 \times 10^{-24} \frac{T}{P d^2} \dots\dots\dots (\text{식2.1-4})$$

일반적인 MBE 반응로에서 기판과 분자선 발생기의 입구 사이의 거리는 0.2 m 이다. 따라서 성장층 분자선의 유동 성질을 유지하기 위해서는 주어진 압력에서 분자선의 평균 자유 행로가 분자선 발생기의 입구와 기판 표면 사이의 거리

보다 커야한다. 즉,  $L_b > 0.2m$  ..... (식2.1-5)

을 만족해야 한다. 여기서  $L_b$  는 분자선의 평균 자유 행로이다.

분자선과 잔류가스가 함께 혼합체를 형성한다고 가정하면 평균 자유 행로는 다음과 같다.

$$L_b^2 = \sqrt{2}\pi n_b d_b^2 + \pi n_g d_{bg}^2 \sqrt{1 + \left(\frac{V_g}{V_b}\right)} \dots\dots\dots (\text{식2.1-6})$$

$$d_{bg} = \frac{(d_b + d_g)}{2} \dots\dots\dots (\text{식2.1-7})$$

여기서  $n_b$  와  $n_g$  는 분자선과 반응로 내의 잔류 가스의 농도이며,  $d_b$  와  $d_g$  는

분자선과 잔류 가스 분자의 반경이며,  $V_b$  와  $V_g$  는 분자선과 잔류 가스의 평균 속도이다. 일반적으로  $V_g \ll V_b$  이므로, 위 식은

$$L_b^{-1} = \sqrt{2} \pi n_b d_b^2 + \pi n_g d_b^2 \dots\dots\dots (식2.1-8)$$

으로 표시된다. 따라서 잔류 가스의 농도  $n_g$  은 다음과 같이 표시된다.

$$n_g = \frac{L_b^{-1} - \sqrt{2} \pi n_b d_b^2}{\pi d_b^2} \dots\dots\dots (2.1-9)$$

(2.1-8)식과 (2.1-9)식에 의해 잔류 가스의 최대 부분압  $P_g$  는

$$P_g = k_B T \frac{L_b^{-1} - \sqrt{2} \pi n_b d_b^2}{\pi d_b^2} \dots\dots\dots (2.1-10)$$

로 표현된다.

전형적인 MBE 에서 위 값들은 다음과 같다.

$$T = 300K, k_B = 1.381 \times 10^{-23} \text{ J/K}$$

$$L_b = 0.2m, d_g = 3.74 \times 10^{-10} \text{ m}$$

여기서  $d_g$  는 273K 공기의 점도를 측정하여 얻었다.

MBE 는 초고진공조건에서 **Kundsen effusion cell**로부터 분자선을 발생시켜 성장한다. 이 때 기판에서 성장된 단결정 막의 두께와 조성의 균일성은 분자선 양의 균일성과 분자선 발생기와 기판 사이의 기하학적 배치에 의존한다.

먼저 **beam flux** 를 고려해 보자. 구멍이 하나 있는 이상적인 분자선 발생기를 고려하자. 그림 X 에서와 같이 기판에 수직할 때 중심 A 점에서의 **beam flux** 를  $I_A$  라 하면  $\theta$  만큼 떨어진 점 B 에서의 **beam flux** 는

$$I_B = I_A \cos^4 \theta \dots\dots\dots (2.1-11)$$

이며, 기판과  $\phi$  만큼 기울어져 있으면

$$I_A = I_B \cos \phi \dots\dots\dots (2.1-12)$$

$$I_B = I_A \frac{r^2}{r_B^2} \cos\theta \cos(\theta+\varphi) \dots\dots\dots (2.1-13)$$

이다. 여기서 r 과 r<sub>B</sub> 는 기판상의 각 점에서 분자선 발생기와의 거리이다.

그림 X 에서와 같이 점 P 에서 단위시간당 단위면적에 충돌하는 분자의 수 N<sub>p</sub> 는 다음과 같다.

$$N_p = I_A \left( \frac{r}{r_B} \right) \cos\theta \cos(\theta+\varphi) \cos\varepsilon \dots\dots\dots (2.1-14)$$

점 P 를 극좌표계로 표시하면 N<sub>p</sub> m<sub>i</sub> 는 ρ 와 β 의 함수로 표시된다. 단위 시간 당 단위 면적에 증착 되는 I 종의 질량 는

$$\begin{aligned} m_i(\rho, \beta) &= m_{iA} M(\rho, \beta) \\ &= M_i \frac{M(\rho, \beta)}{N_A} \dots\dots\dots (2.1-15) \end{aligned}$$

이며 m<sub>ii</sub> 는 1종의 한 분자의 질량이다. 접착 계수(Sticking coefficient, S<sub>i</sub>)를 1 이라 가정하고 성장 속도(growth rate)를 구하면

$$r_g(\rho, \beta) = \frac{m_i(\rho, \beta)}{d_i} \dots\dots\dots (2.1-16)$$

여기서 t 는 시간이다. 이 때 여러개의 cell 이 있으면 l<sub>i</sub> 는 cell 과 기판 사이의 각 φ 에도 의존한다.

Layer 두께의 불균일성을 평가하기 위해 두께 균일 계수(thickness homogeneity coefficient) γ 를 정의하면 아래와 같다.

$$\gamma = \frac{I_{i(\max)} - I_{i(\min)}}{I_{i(\max)}} \times 100 \dots\dots\dots (2.1-17)$$

k 개의 다른 종이 고려될 때 점 P 에서 1종의 농도(concentration) Q<sub>i</sub> 는

$$Q_i(\rho, \beta) = N_i(\rho, \beta) \left( \sum_{j=1}^k N_j(\rho, \beta) \right)^{-1} \dots\dots\dots (2.1-18)$$

으로 표시된다.

그리고 조성균일계수(composition homogeneity coefficient)  $\eta$  는 다음과 같이 정의된다.

$$\eta = \frac{Q(\lambda_{max}) - Q(\lambda_{min})}{Q(\lambda_{max})} \times 100 \dots\dots\dots (2.1-19)$$

따라서  $\eta$  를 평가하면 분자선 발생기(effusion cell)과 기판 사이의 적당한 기하학적 배열을 얻을 수 있다. 그러나 이를 얻기는 매우 어렵다. 따라서 MBE 에서는 기판을 일정한 각속도로 회전시키며 성장시킨다.

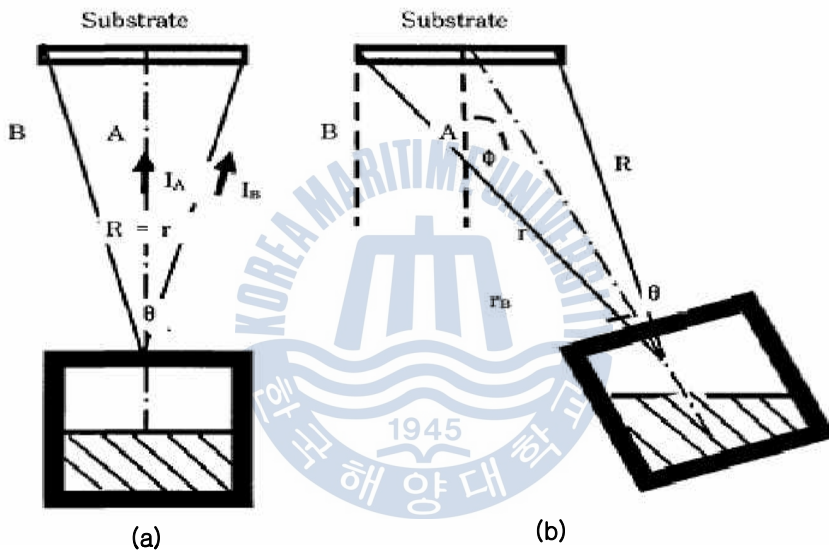


그림 2.1-2 Molecular flux distribution across a substrate in the MBE chamber axially (a) and non-axially (b) with respect to the effusion cell orifice.

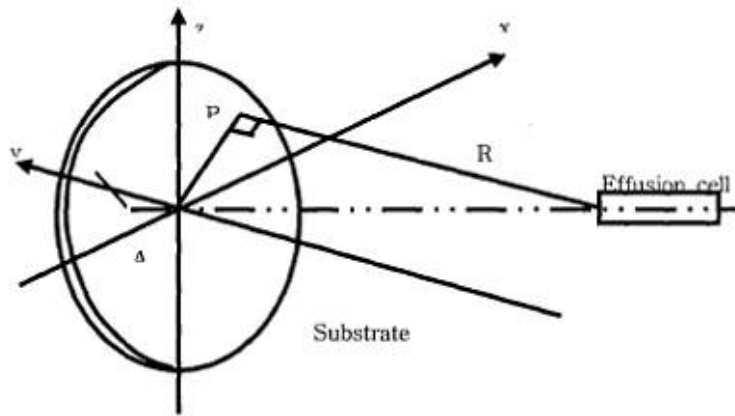


그림 2.1-3 schematic illustration of the geometry of the "substrate-effusion cell" system indicating the polar coordinates of an arbitrary substrate surface

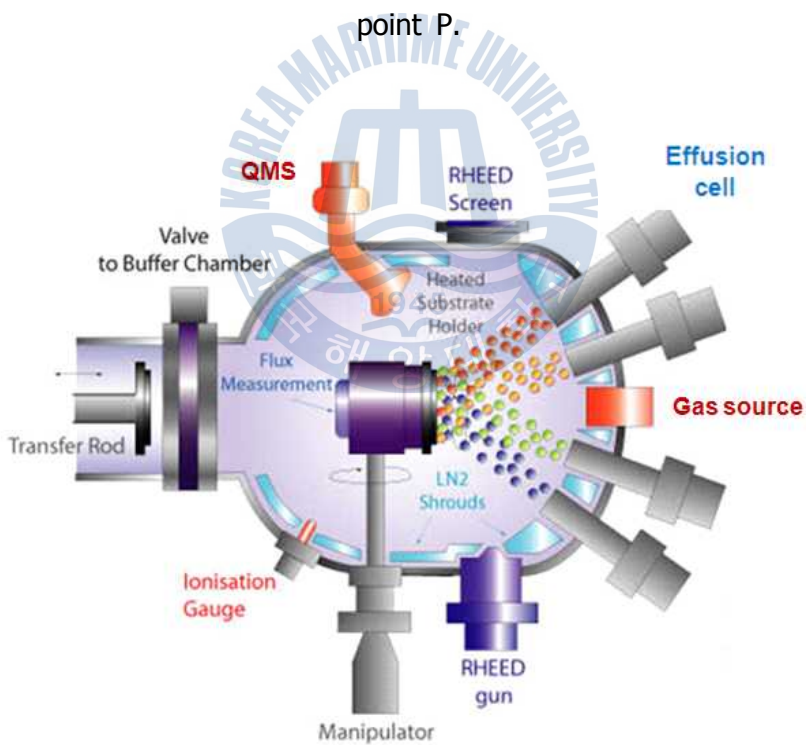


그림 2.1-4 MBE System

MBE 은 분자 혹은 기체 금속유기 화합물보다도 방출 셀로부터 발생하는 원

자 빔을 사용한다. 그리고 두께와 화합물을 원자 레벨로 통제가 가능하고, MOCVD 와 달리 성장률을 제한할 수 있다. 그림 2.1-5는 실제 분자선을 이용하여 성장하는 메카니즘을 보여주고 있다. 그리고 그림 2.1-6는 MBE 에서 분자선이 시료에 성장되는 과정을 보여주고 있다.





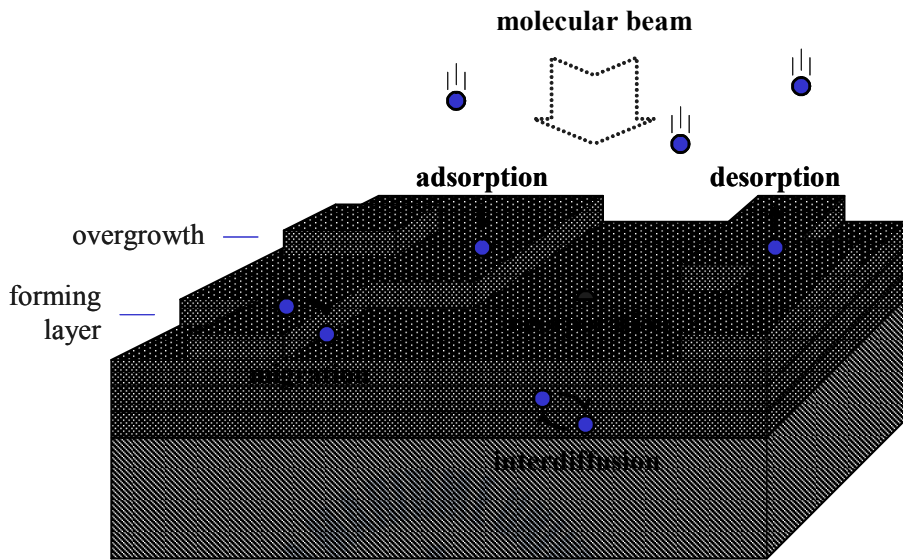
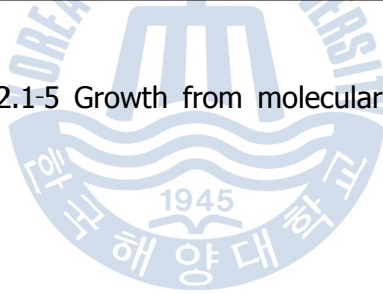


그림 2.1-5 Growth from molecular Beam



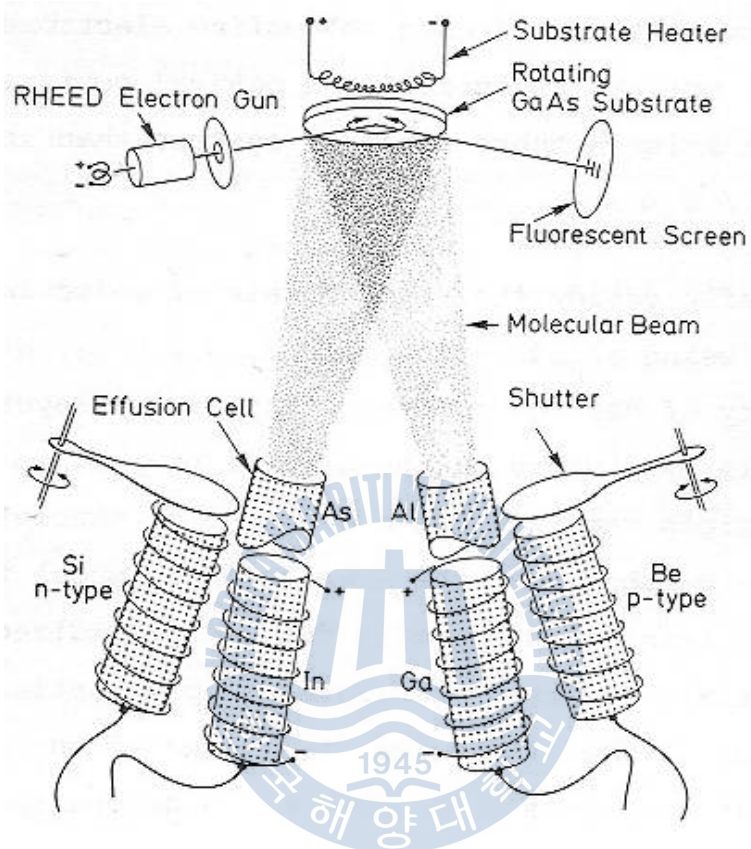


그림 2.1-6 Diagram of MBE reactor

## 2.2 실험방법

본 실험에서의 사용된 기판은 c-plane 을 가지는 sapphire 기판으로 아세톤 10분, 메탄올 10분, DI water 에서 각 10분간 초음파 세척기에 넣어 유기세척 하였다. 준비된 기판은 로드락 챔버에 주입하여 로터리와 터보펌프를 이용하여 초고진공 상태로 준비되고, tray 를 이용하여 메인챔버로 이동 하였다.

메인챔버는 GaN 의 성장을 위해 챔버를 초고진공 상태로 유지하였으며, 액체 질소를 크라이오 쉬라우드(cryo shroud) 에 흘려 냉각함으로써 각종 탈가스에 의한 챔버의 오염을 막았다.

성장에 사용된 Ga effusion cell 은 각 flux 가 발생하는 적정한 온도로 제어하게 되는데  $1 \times 10^{-7}$  torr ~  $1 \times 10^{-6}$  torr의 범위에서 ion gauge 를 사용하여 flux를 측정하였고 각각의 실험조건으로 진행하였다,  $\text{NH}_3$  는 가스 봄베와 연결된 정밀 리크밸브를 사용하여 주입하였으며, 주입시 MFC(Mass Flow Controller) 를 이용하여 가스의 유량을 측정하였으며, 실험시 주입되는 가스의 유량은 5~90 sccm 으로 제어하였다.

메인 챔버로 이동된 기판은 950~970°C 에서 약 30분간 thermal cleaning 을 하였으며 950°C 에서 30분간 질화과정을 거쳤다. 질화가 끝난후 20~30분간 600°C 에서 저온버퍼를 형성하였다. 고온성장은 각각의 V/III ratio 조건에서 900~970°C 에서 성장하였다.

## 2.3 측정 방법

### 2.3.1 AFM(Atomic Force Microscope)

AFM 은 실제로 SPM 의 한 종류이다. SPM 은 Scanning Probe Microscope 의 약자로서 물질의 표면특성을 원자단위까지 측정할 수 있는 새로운 개념의 현미경을 총칭하는 말로써 원자현미경이라고도 부른다. 원자는 너무 작아서(0.1-0.5 nm) 아무리 좋은 현미경로도 볼 수 없다는 기존의 통념을 깨뜨린 원자현미경은 제1세대인 광학현미경과 제2세대인 전자현미경 다음의 제3세대 현미경으로, 배율이 최고 수천만 배로서, 개개의 원자를 관찰할 수 있다. 원자현미경의 수직 방향의 분해능은 수평 방향보다 더욱 좋아서 원자지름의 수십 분의 일(0.01 nm)까지도 측정해낼 수 있다.

AFM 을 설명하기에 앞서, STM 이라는 현미경에 대해 잠깐 소개하겠다. STM 은 Scanning Tunneling Microscope 의 약자로서, 처음 등장한 현미경이다. STM 의 원리는 가느다란 텅스텐 선을 전기 화학적으로 식각 시키면 그 끝이 아주 뾰족하게 되어 맨 끝에는 원자 몇 개만이 있게 된다. 이처럼 예리한 바늘을 고온에서 강한 전기장으로 더욱 예민하게 하고 부식 중에 생긴 산화막을 없애면 훌륭한 STM 탐침(探針)이 된다. 이러한 탐침을 전도체인 시료 표면에 원자 한 두개 크기의 간격( $\sim 0.5$  nm)으로 가까이 접근시키면 비록 두개의 도체가 떨어져 있지만 그 간격이 아주 작아서 양단간에 적당한 전압을 걸어주면 전자가 에너지벽을 뚫고 지나가 전류가 흐르는 양자역학적 터널링(Tunneling) 현상이 일어난다. 이는 마치 우리가 땅바닥의 작은 틈새를 뛰어넘을 수 있는 것과 비슷한 이치이다. 이 틈새가 점점 멀어지면 뛰어넘을 수 있는 확률이 급격히 낮아지는 것과 마찬가지로 STM 의 탐침과 시료 간격이 멀어지면 전자의 터널링 확률이 급격히 낮아져 전류가 급격히 줄어든다. STM 의 탐침은 피에조 세라믹으

로 만들어진 구동기(scanner)에 의해 상하, 좌우, 전후로 움직여지며, 이 구동장치는 0.01 nm 이상의 정밀도를 가지고 있다. 탐침을 통해 흐르는 전류가 일정한 값이 되도록 탐침의 높이를 조정하면서 좌우, 전후로 주사(走査)해 가면 탐침이 시료 위를 저공 비행하듯이 따라가게 된다. 이 때 각 지점에서 탐침을 상하로 움직여준 값을 기록하여 얻어진 수치를 컴퓨터 화면에 밝기로 나타내면 시료의 지형을 나타내는 사진이 된다. 일단 이 사진이 얻어지면 위에서 본 형상뿐 아니라 각 부분의 굴곡도는 물론 단면도, 입체도 및 각종 통계자료를 얻을 수 있다. 그러나 STM은 전기적으로 부도체인 시료를 볼 수 없다는 큰 결점이 있었다. 따라서 AFM은 이러한 STM의 결점을 보완시켜서 부도체도 볼 수 있도록 제작된 측정장치이다. 가장 보편적인 원자현미경으로 AFM에서는 텅스텐으로 만든 바늘 대신에 Micro-machine으로 제조된 캔틸레버(Cantilever)라고 불리는 작은 막대를 쓴다. 캔틸레버는 길이가 100  $\mu\text{m}$ , 폭 10  $\mu\text{m}$ , 두께 1  $\mu\text{m}$ 로서 아주 작아 미세한 힘에 의해서도 아래위로 쉽게 휘어지도록 만들어졌다. 또한 캔틸레버 끝 부분에는 뾰족한 바늘이 달려 있으며, 이 바늘의 끝은 STM의 탐침처럼 원자 몇 개 정도의 크기로 매우 첨예하다. 이 탐침을 시료 표면에 접근시키면 탐침 끝의 원자와 시료표면의 원자 사이에 서로의 간격에 따라 끌어당기거나(인력) 밀치는 힘(척력)이 작용한다. AFM의 측정모드에는 Contact 모드와 Noncontact 모드가 있다.

Contact mode에서는 척력을 사용하는데 그 힘의 크기는 1~10 nN 정도로 아주 미세하지만 캔틸레버 역시 아주 민감하므로 그 힘에 의해 휘어지게 된다. 이 캔틸레버가 아래위로 휘는 것을 측정하기 위하여 레이저 광선을 캔틸레버에 비추고 캔틸레버 윗면에서 반사된 광선의 각도를 포토다이오드(photo-diode)를 사용하여 측정한다. 이렇게 하면 바늘 끝이 0.01 nm 정도로 미세하게 움직이는 것까지 측정해낼 수 있다. 바늘 끝의 움직임을 구동기에 귀환(feedback)하여

AFM의 캔틸레버가 일정하게 휘도록 유지시키면 탐침 끝과 시료사이의 간격도 일정해지므로 STM의 경우에서와 같이 시료의 형상을 측정해낼 수 있다.

Non-contact mode에서는 원자사이의 인력을 사용하는데 그 힘의 크기는 0.1-0.01 nN 정도로 시료에 인가하는 힘이 contact mode에 비해 훨씬 작아 손상되기 쉬운 부드러운 시료를 측정하는데 적합하다. 원자간 인력의 크기가 너무 작아 캔틸레버가 휘는 각도를 직접 잴 수가 없기 때문에 non-contact mode에서는 캔틸레버를 고유진동수 부근에서 기계적으로 진동 시킨다. 시료표면에 다가면 원자간의 인력에 의해 고유진동수가 변하게 되어 진폭과 위상에 변화가 생기고 그 변화를 lock-in amp로 측정한다. 원자간에 상호 작용하는 힘은 시료의 전기적 성질에 관계없이 항상 존재하므로 도체나 부도체 모두를 높은 분해능으로 관찰 할 수 있다.

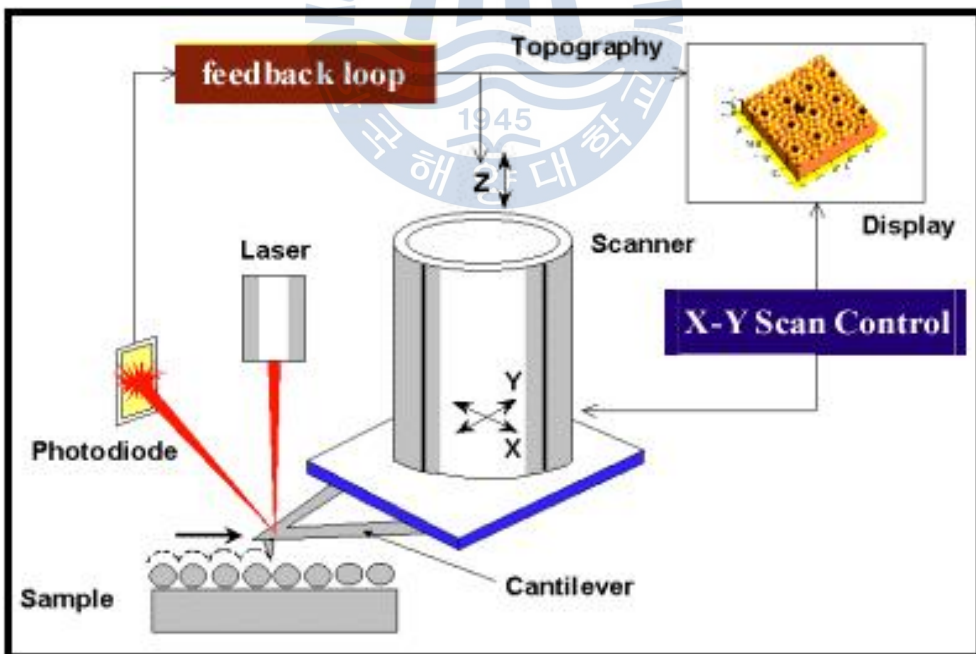


그림 2.3-1 AFM의 구조도

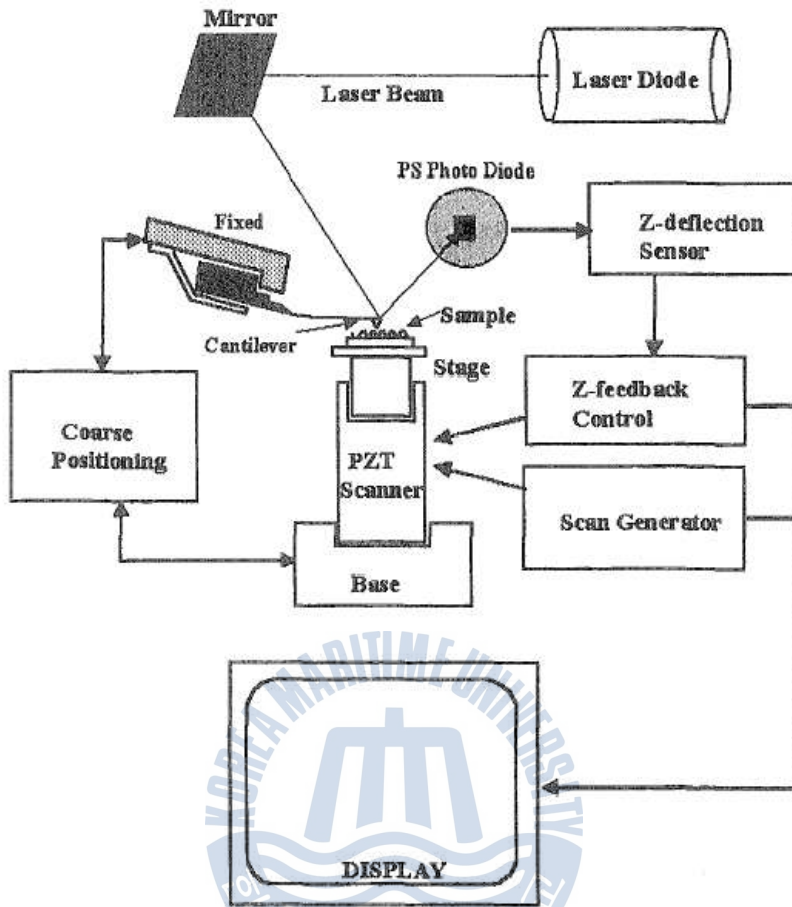


그림 2.3-2 AFM 장비의 모식도

AFM의 구조에 대해 잠시 살펴보면, 캔틸레버라고 불리는 작은 막대 끝부분에 달려있는 탐침과 시료표면의 원자 사이의 힘에 의해 캔틸레버가 아래위로 휘게 되는데, 이때 레이저 광선이 캔틸레버 윗면에서 반사되는 각도를 포토다이오드로 측정함으로써 표면의 굴곡을 알아낸다.

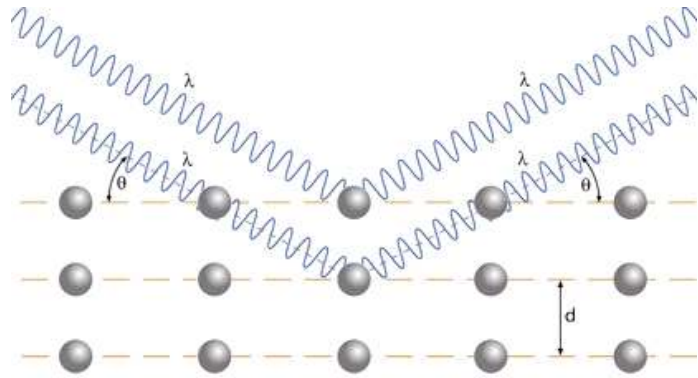
### 2.3.2 XRD(X-ray Diffraction)

X선 회절(X-Ray Diffraction, XRD)은 물질의 내부 미세구조를 밝히는데 매우 유용한 수단이다. X선(X-Rays)이 발견되기 전에 이미 빛의 회절(Diffraction)은

잘 알려져 있었으며, 만일 결정이 일정한 간격으로 규칙적인 배열을 한 원자로 되어 있고, 또 X선이 결정내의 원자 사이의 거리와 거의 비슷한 파장을 가진 전자파라면, X선의 결정에 의해서 회절 될 것이라고 추정하였고, 이것을 실험적으로 성공한 것은 1912년 독일의 van Laue 에 의해서 였다. 같은 해 영국의 W.H. Bragg는 이를 다른 각도로 해석하여 Laue가 사용했던 수식보다 더욱 간단한 수식으로 회절에 필요한 조건을 그림 2.2-3과 같이 Bragg's law ( $2d\sin\theta = n\lambda$ )로 나타내었으며, 이 X선 회절현상을 이용하여 각종 물질의 결정 구조를 밝히는데 성공하였다. 두 개 이상의 파동 사이에 서로 위상차이가 그 파동의 반 파장만큼 있을 때는 서로 상쇄되어 파동이 사라지지만, 위상 차이가 파장의 정수 배 만큼 있을 때는 진폭이 두 배로 되어서 세기가 더 크게 된다. 그림2.3-3에서 A에서 B까지의 거리는  $d\sin\theta$ 가 되며, 이는 B에서 C까지의 거리와도 같다. 따라서,  $\overline{AB} = \overline{BC} = d\sin\theta$ 이며,  $2d\sin\theta = n\lambda$ 를 만족하면 X선은 회절이 되어 강하게 나타나게 된다 [2].

이 X선 회절현상을 이용한 X선 회절 분석법은 초기에 비교적 단순한 형태의 결정 물질 속에 있는 원자들의 배열과 상호거리에 관한 지식과 금속, 중합물질 그리고 다른 고체들의 물리적 성질을 명확하게 이해하는데 많은 도움을 주었다. 또한, 임의 시료가 어떠한 성분으로 구성되어 있는지 몰라도, 이 시료에 X선을 조사시켜서 나타나는 회절 패턴을 이미 알고 있는 시료에서 얻어진 회절 패턴과 서로 비교하여 그 성분을 알아낼 수 있다.





$$\overline{AB} = \overline{BC} = d \sin \theta$$

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

그림 2.3-3 Bragg's law

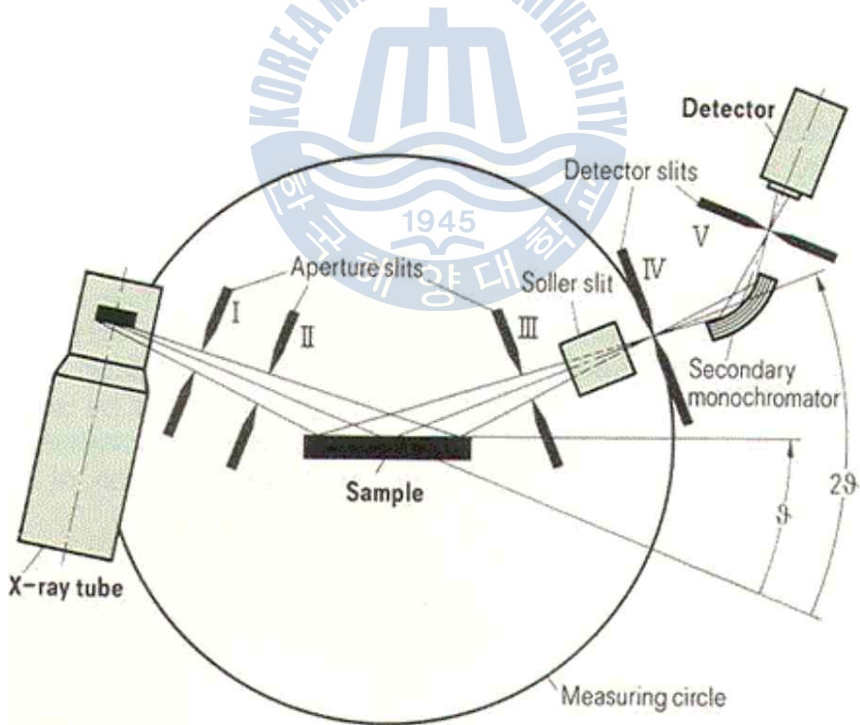


그림 2.3-4 x-ray diffraction

### 2.3.3 PL(photoluminescence)

Luminescence는 물질이 빛, 전기, 방사선 등의 에너지를 흡수하여 여기상태가 되고, 바닥상태로 돌아갈 때 흡수한 일부 에너지를 방출하는 현상이다. 이 발광 물질을 형광체(phosphor)라 하며, 외부 에너지에 따라 photoluminescence, electroluminescence, cathodoluminescence, thermoluminescence, chemiluminescence, bioluminescence로 구분한다.

Photoluminescence는 어떤 종류의 화합물이 광선, 자외선, 및 X선 등의 자극을 받아 그 파장보다 긴 파장의 발광을 하는 현상이다. 박막의 광학적 특성을 분석하기 위해 사용되며, 밴드갭 이상의 에너지 빛을 조사하면 전자들이 전도대(conduction band)로 전이를 하게되고 다시 relaxation을 하면서 빛을 방출하게 된다. Photoluminescence의 개략도는 그림2.3-5와 같으며, 우선 diode와 UV광선을 이용하여 샘플이 발광하는가를 확인한 후 샘플을 고정시킨다. 레이저로부터 여기광이 샘플에 조사되고, 렌즈들은 빛을 집속시킬 때 쓰고 grating을 이용해서 원하는 파장을 갖는 빛만 통과시킨다. 이 때 방출되는 PL 스펙트라는 단색화장치(monochromator)를 지나 검출기에 검출된다. 검출기는 전기적 신호로 바꾸고 lock-in amplifier는 이를 증폭시켜서 방출하는 빛의 파장을 알 수 있다.

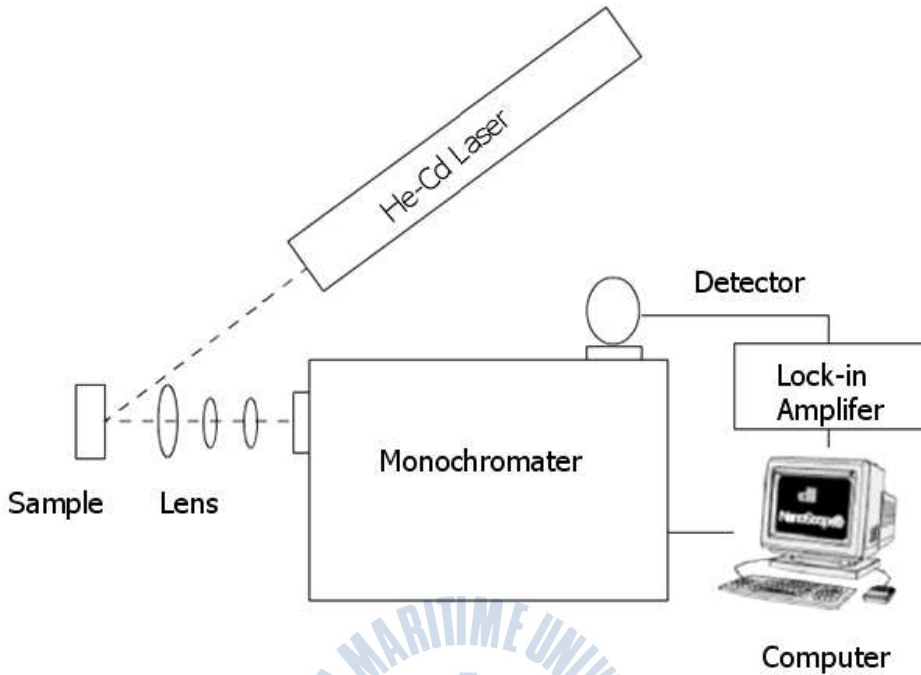


그림 2.3-5 PL(photoluminescence)의 개략도

발광은 어떤 물질의 전자가 에너지를 흡수하여 전도대로 여기 되었다가 여기원을 제거하면 가전자대의 정공과 재결합하게 되는데, 이때 흡수된 에너지의 일부를 포논(phonon)의 형태로 방출한다. 이 때 전자-정공 쌍이 소멸하면서 복사파를 방출하며 이를 재결합 복사라 한다.

발광은 여기원의 종류에 따라 빛의 포톤 에너지를 입사시켜 발광하게 하는 광발광 (PL)과 전자총에서 나오는 음극선을 사용해서 여기 시키는 음극선 발광 (cathodoluminescence: CL) 및 물질에 전기장을 걸어 주어 포논 에너지를 방출하는 전계 발광 (electro luminescence: EL) 등이 있으며, 열에너지를 이용한 열발광 (thermoluminescence: TL) 등이 있다. 이러한 재결합 과정에서는 복사성 재결합과 비복사성 재결합이 있는데 실제 발광에 기여하는 재결합은 복사성 재결합으로 대표적인 발광 모형 등을 그림2.3-6 에 나타내었다. [3]

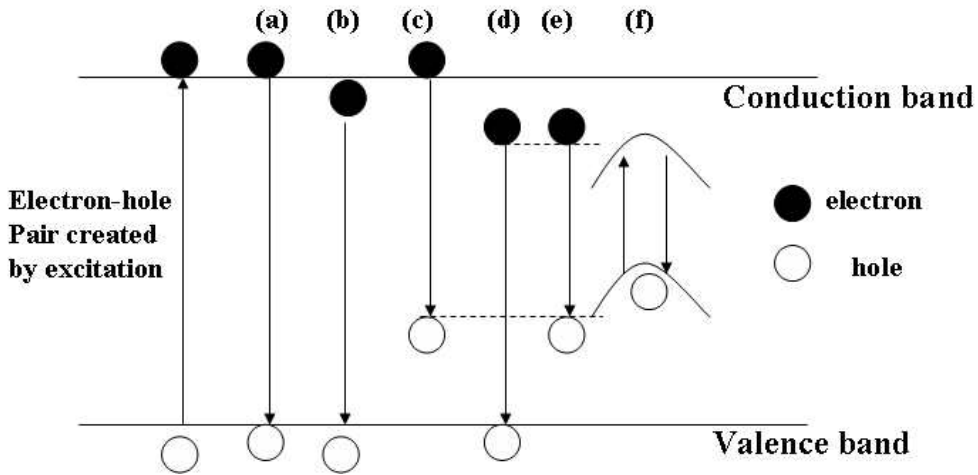


그림 2.3-6 밴드갭의 재결합 모형

그림 2.3-6에서와 같이 에너지 밴드갭 이론에 따라 재결합 모형으로 나타내 보면 (a)는 전도대의 전자와 가전자대의 정공과의 재결합을 의미하며 그 때 방출되는 에너지는 밴드갭 에너지에 해당되며 복사 발광이다. 이 때의 방출 에너지 즉 밴드갭 에너지는 일반적으로 열적인 완화작용이나 격자 결함 등에 의해 잘 나타나지 않으며 매우 순수한 물질에서만 나타난다. (b)는 exciton에 의한 복사 발광으로 전자와 정공의 정전기적 상호 작용, 즉 쿨롱의 힘(coulomb force)로 구속된 상태의 준입자를 말한다. 또 결정내에 어느 특정한 불순물이 존재한다면, 이 불순물은 밴드 내에서 그 고유의 에너지 준위를 갖는 발광 중심을 형성하게 된다. (c)는 전도대로 여기된 전자가 가전자대 위에 있는 acceptor 준위의 정공과의 재결합을 의미하며 [4,5] (d)는 donor 준위에 속박된 전자와 가전자대의 정공과의 재결합을 일컫는다 [6,7] 그리고 (e)는 DAP (donor-acceptor pair: DAP)으로 donor 준위에 속박된 전자와 acceptor 준위에 속박된 정공과의 재결합으로 인한 발광 현상이다. (f)는 제 2의 자유 전자와 원자 내의 전자에서 공명 흡수로 원자가 여기 되었다가 안정된 상태로 전이 할 때 일으키는 발광 현상이다.

### 2.3.4 RHEED (Reflection High Energy Electron Diffraction)

RHEED (Reflection High Energy Electron Diffraction)는 10~50KeV 정도의 전자선 (electron beam)을 1~2도 정도의 각도로 시료표면에 입사시켜 격자에서 회절된 전자선을 반대쪽 형광스크린에 투영시켜 결정표면의 상태를 조사하는 방법이다. 전자의입사각도가 작기 때문에 전자선은 시료표면으로부터 수 원자층 밖에 침투하지 못한다. EK라서 재구성에 매우 민감하다.

면 (hkl)에 파장  $\lambda$ 의 전자선이 입사할 경우 전자는 격장에서 탄성산란 (elastic scattering)되어 식 (2.3-1)과 같은 Bragg 회절식을 만족하는 각도  $\theta$ 의 방향으로 회절 된다.

$$2d\sin\theta = n\lambda \dots\dots\dots (식2.3-1)$$

여기서 입사하는 전자의 파장 ( $\lambda$ )는 가속전압(V)의 함수로 식 (2.3-2)과 같이 된다.

$$= \frac{12.247}{(1 + 10^{-6} V)} \dots\dots\dots (2.3-2)$$

따라서 10 KeV에서 파장은 0.12Å이므로 결정의 단 원자층 두께보다 10배정도 작은 값이다. 입사파(incident wave)를 평면파  $\exp[ikr]$ 로 하면 wave vector k는 입사파의 진행을 나타내며 그 크기는 다음과 같다.

$$|k| = \frac{2\pi}{\lambda} \dots\dots\dots (2.3-3)$$

한편 간섭 조건은 Ewald 구의 역 격자 (reciprocal lattice)를 이용하면 편리한 형태로 표시할 수 있다. a,b,c를 실격자 (real lattice)의 기본 병진벡터 (translationvector)라 하면 역 격자 벡터는

$$a = \frac{b \times c}{a \cdot b \times c} \quad b = \frac{c \times a}{a \cdot b \times c} \quad c = \frac{a \times b}{a \cdot b \times c} \dots\dots\dots (2.3-4)$$

로 된다.

FCC의 실격자와 역격자의 관계는 그림2.3-7 과 같다. FCC의 역 격자는 BCC이고, BCC의 역 격자는 FCC가 된다. 결정의 의한 회절 pattern을 직감적으로 알 수 있는 방법으로는 그림 2.3-8에 표시한 것과 같이 Ewald construction을 이용하면 편리하다. 그림에서 역 격자점 H는 면(hkl)에  $2\pi/d$  대응하고, 역격자 벡터 OH는 그 격자면에 수직하고 크기는 이다.  $2\pi/d$  결정에 wave vector 를 입사한 경우 역격자의 원점 O에서 점 까지를  $L_n(2\pi/\lambda)L$  이라고 하고 L을 중심으로 반경의 구를 그린다. 이 구를 Ewald 구라 부른다. Ewald 구가 역격자점을 통과하면 LH의 방향에서 강한 회절이 얻어진다 이 wave vector를  $H(hkl) \lambda$  라 한다. 이 경우 입사선 LD와 회절선 LH는 격자면에 대하여 의 각도로 대칭이며, 이 회절선 방향이 Bragg 조건을 만족하게 된다

MBE 성장전 substrate의 표면이 화학적 부식에 의하여 거칠어졌을 경우 표면에서의 요철폭이  $100 \text{ \AA}$  이하라면 입사한 전자선은 그림2.2-7와 같이 pit을 투과하여 RHEED 형광 스크린에 회절 pattern을 나타내게 된다.[8]

그림2.3-8에 이와 같은 표면에서의 역 격자와 회절 pattern을 나타내었다.

이것은 FCC type crystal의 (011) 표면에 10 keV의 전자선을 [110] 방향으로 입사시킨 경우이다. (a)는 역 격자와 Ewald구와의 관계를 나타낸 것으로  $L_0 \sim L_2$  선상의 역격자점 근방에서 Ewald 구가 통과하게 되면 강한 회절이 생기게 된다. 이와같이 하여 얻어진 회절 pattern은 (b)와 같은 spot상으로 된다. 이것을 투과상이라 부른다. 한편 그림2.3-9(a)와 같이 substrate에 원자층 step이 무수히 존재할 경우  $2\pi/L$ 이 step의 평균폭을 L이라 하면 표면의 역 격자는 (b)에 표시한 바와 같이 의 폭을 같은 사이트 형태의 rod로 된다. 따라서 step에 수직 방향으로 전자선을 입사시킨 경우 Ewald 구와의 교점은 streak이 된다.

또한 substrate 가 그림2.3-9(a) 와 같이 원자층 수준으로 평탄하다면 그 역 격자는 (b)와 같이 결정면에 수직인 선으로 된다. 따라서 역격자 rod 와 Ewald

구와의 교점은 점으로 되고 (c)에 표시한 바와 같이 회절반점은 0차, 1차 Lauering 위에 있게 된다. 따라서 이들 패턴을 분석하면 결정성장 중에 성장되는 epitaxial layer의 상태를 *in situ* 관찰할 수 있게 된다. 한편 결정이 단위자층씩 성장됨에 따라 형광 스크린에 맺힌 RHEED pattern의 경면 반사점은 강도가 진동을 하게 되는데 이 진동은 성장 되는 epitaxial layer의 성장률과 조성비에 대한 정보를 주게 된다. 그러므로 RHEED는 MBE에서 반드시 있어야 할 분석 장비이다.

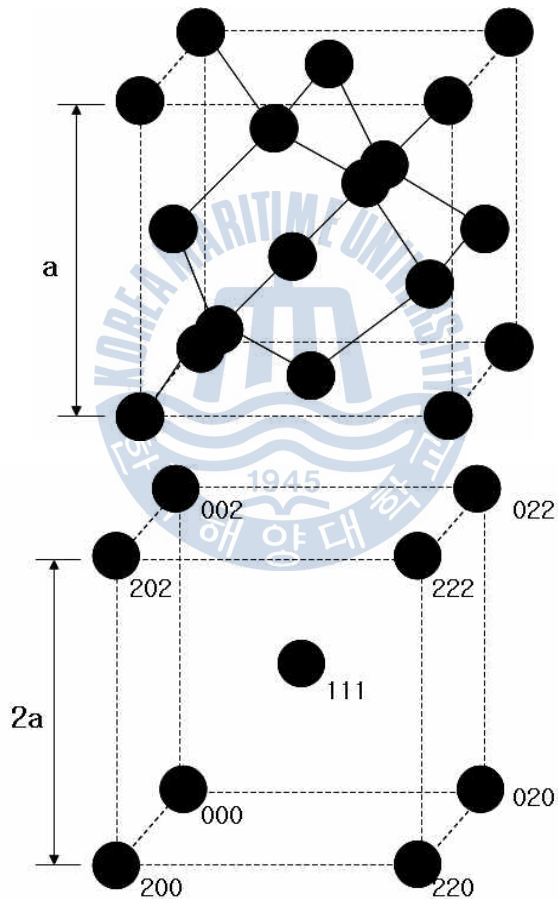


그림2.3-7 Reciprocal lattice of FCC structure

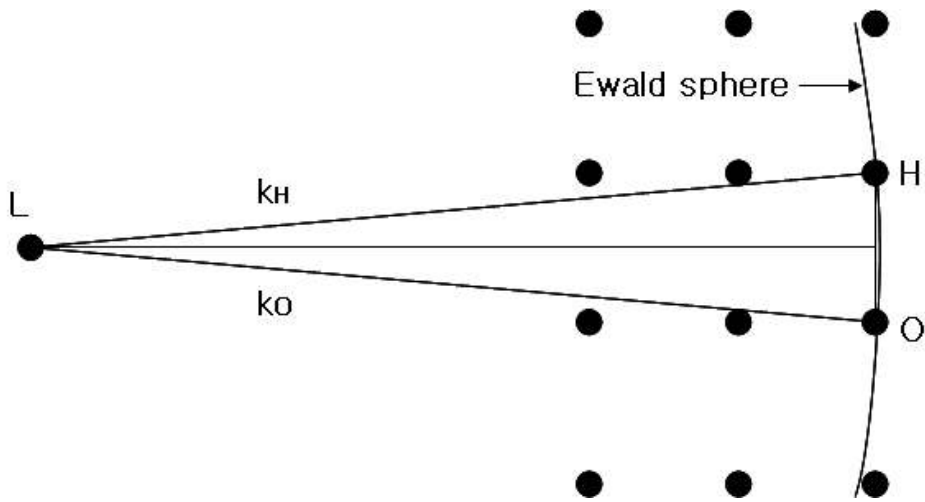


그림2.3-8 Reciprocal lattice and Ewald sphere

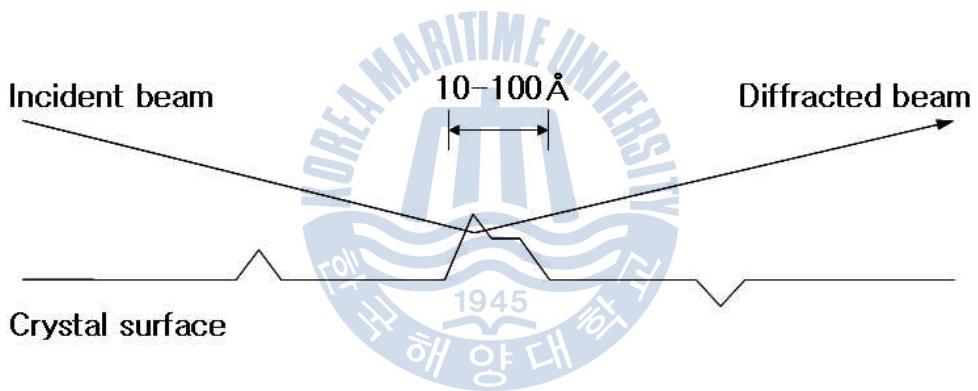


그림2.3-8 Electron diffraction of rough surface



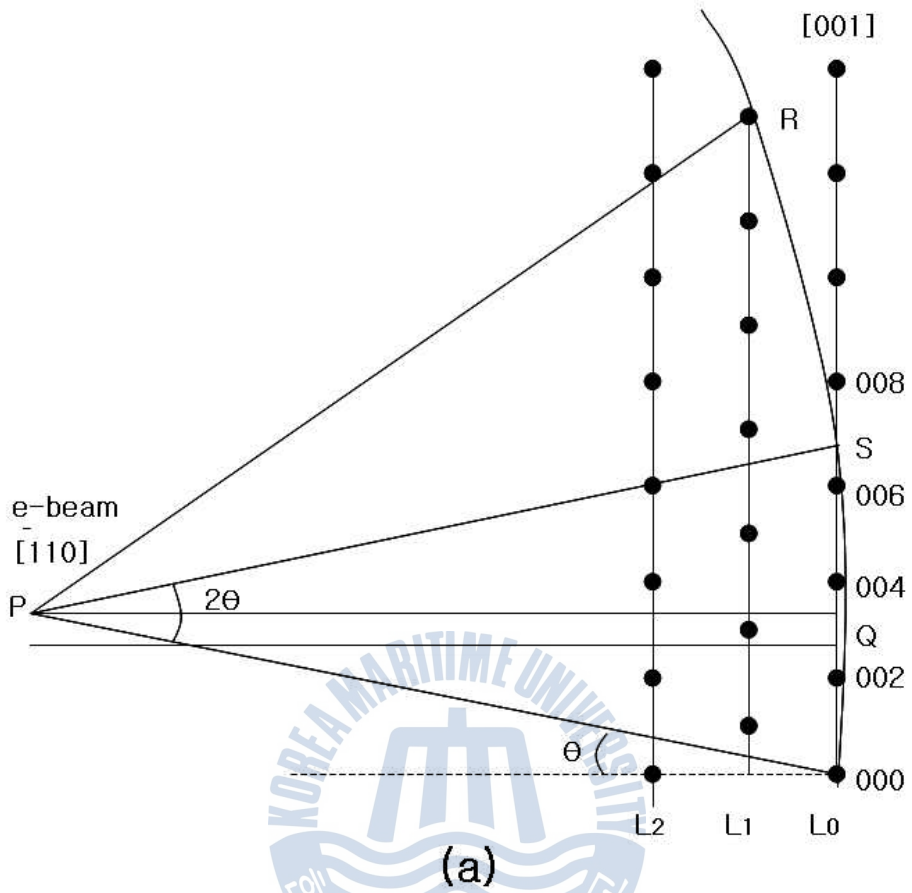


그림2.3-9 Reciprocal lattice and RHEED pattern of rough surface (a)

Reciprocal lattice and Ewald sphere

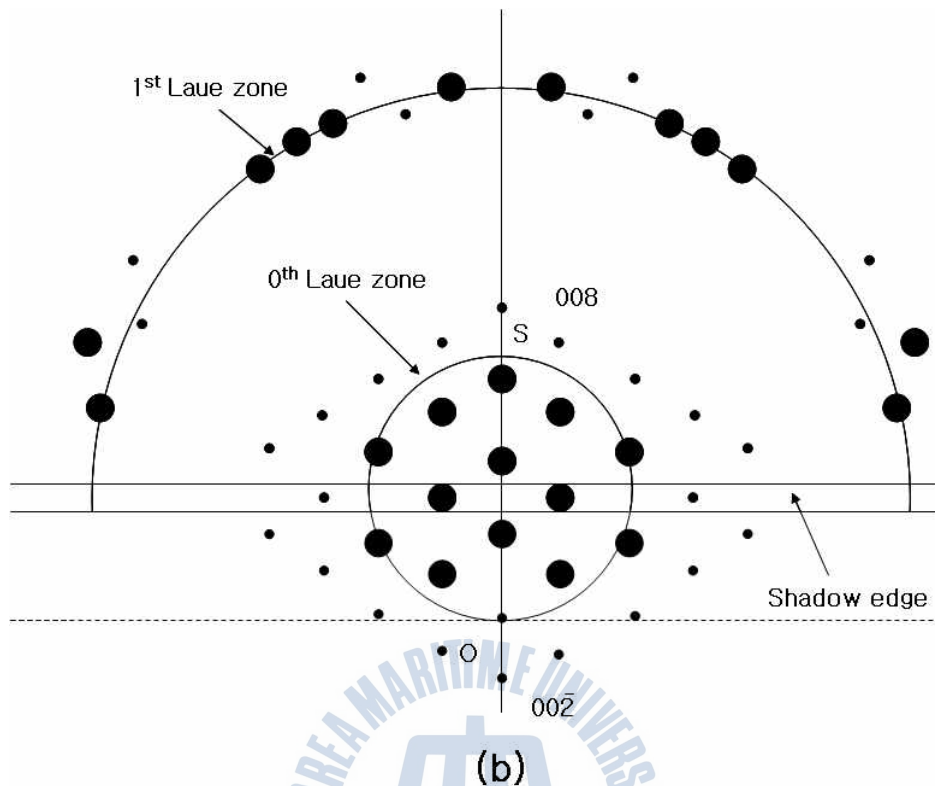


그림2.3-9 Reciprocal lattice and RHEED pattern of rough surface (b) RHEED pattern

### 2.3.5 XPS

광전자 분광법은 얻어 내는 정보의 질이 높고, 다양한 종류의 물질에 쓰일 수 있으며, 이론적인 기반이 잘 닦여져 있어 가장 널리 쓰이고 있는 표면 분석 방법이다. 본 연구에서는 산화막의 외각 층(수 나노미터(nm))의 화학적 조성 및 결합상태를 분석하기 위해 광전자 분광법을 주요 분석법으로 이용하였다. 광전자 분광법은 단일 파장의 빛을 시료에 쬐어서 시료 표면 근처에서 광전효과에 의해서 튀어나오는 전자의 세기를 운동에너지에 따라 분석하여 시료의 전자상태를 알아내는 기술이다. 일정한 에너지의 X선(광자)을 시료에 쬐면 그림

2.3-10과 같이 시료로부터 광전자(photoelectron)들이 방출된다. 이 광전자들의 운동 에너지를 측정하면 다음의 식으로부터 속박 에너지(binding energy)를 알 수 있다. (식 2.3-5)

$$EB = h\nu - KE - \Phi \dots \dots \dots \text{(식2.3-5)}$$

이 때, EB는 속박 에너지,  $h\nu$ 는 쏘여준 빛의 에너지, KE는 검출되는 광전자의 운동에너지,  $\Phi$ 는 고체 내에서의 일함수를 의미한다. 이 속박 에너지는 각 물질마다 고유의 에너지를 가지기 때문에 이를 앞으로써 어떤 원소로 이루어져 있는 지에 대한 분석을 행할 수 있다.

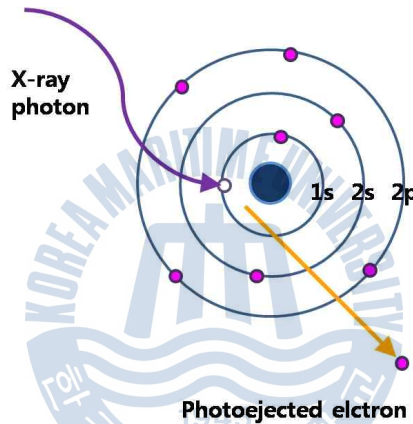


그림 2.3-10 The X-ray photon transfers its energy to a core-level electron.

또한, 속박에너지를 알면 물질이 어떤 화학 조성을 갖고 있는지를 알 수 있다. 고체 내에서 가전자(valence electron)는 화학적 결합(chemical bonding)에 영향을 준다. 내각전자(core electron)는 원자에 속박되어 있어 화학적 결합에 참여하지 못한다. 하지만 내각전자의 속박에너지는 주위 환경의 변화에 많은 영향을 받는다. 이를테면, 표면의 변화, 다른 형태의 결정 구조, 이웃하는 원자의 변화 등은 원자의 가전하(valence charge)의 변화에 영향을 준다. 가전하(valence charge)의 변화는 내각전자(core electron)와 원자핵 사이의 상호작용에 영향을 주고 이는 결국 내각전자의 속박상태에 영향을 준다.

이 때문에 측정된 내각준위(core level)의 속박에너지(binding energy)로부터 전기적, 화학적, 구조적 정보를 얻을 수 있다.

광전자 분광법에서 수직분포분석(depth profiling)을 하기 위해선 다음의 두 가지 방법을 이용할 수 있다. 첫째로, 광전자의 방출 각도(emission angle)를 조절하여 광전자의 평균자유경로를 조절하는 방법이다. 두 번째 방법으로는 입사하는 광자(hv)의 에너지를 달리하는 방법이다. 입사하는 광자의 에너지를 조절하여 광전자의 운동에너지를 조절하고 이를 통해 평균자유경로를 조절하여 깊이 에 따른 정보를 획득하는 방법이다. 이 두 가지 모두 광전자의 탈출 깊이(escape depth)를 이용한 방법이다. 광전자의 탈출 깊이는 광전자가 가지는 운동에너지에 따라 변화한다. 입사하는 광자는 물질 깊이까지 침투하지만, 입사한 광자에 의해 생겨난 광전자는 광자에 비해 매우 짧은 거리만을 이동할 수 있다. 광전자가 표면으로 빠져나와 분석기에 측정되기 위해서는 험난한 여정을 거쳐야 하기 때문인데, 광전자들이 물질 내에서 표면으로 이동하는 동안 플라즈몬 들뜸(plasmon excitation), 전자-홀 생성(electron-hole pair generation), 그리고 가전자-전자 상호작용으로 인하여 상당한 양의 에너지를 잃어버리기 때문이다. 이러한 과정을 거치는 동안 에너지를 잃어버리는 것을 비탄성 산란 효과(inelastic scattering)라고 하는데, 이것은 물질의 종류에 거의 무관하고 광전자의 평균자유경로(mean free path,  $\lambda$ )에 영향을 미친다. 방출된 광전자의 운동에너지와 그 평균자유경로의 관계는 universal curve 그림 2.3-12 형태로 나타난다. 즉, 광전자의 운동에너지가 커질수록 평균자유경로가 커지고 이는 더 깊은 곳에서 광전자가 튀어 나올 수 있는 확률이 그만큼 커진다는 것을 의미한다. 비 탄성 산란효과에 의해 광전자가 에너지를 많이 잃은 경우 하나의 peak으로써 나타나지 않고 배경효과(background)로서 나타나게 되는데 피팅시 적분화 방법(integrated background method)에 의해 계산된다

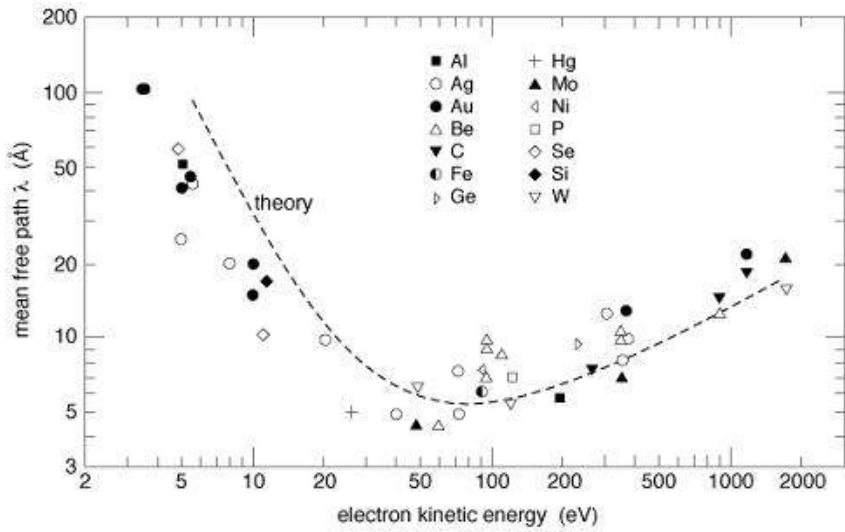


그림 2.3-11. The X-ray photon transfers its energy to a core-level electron.

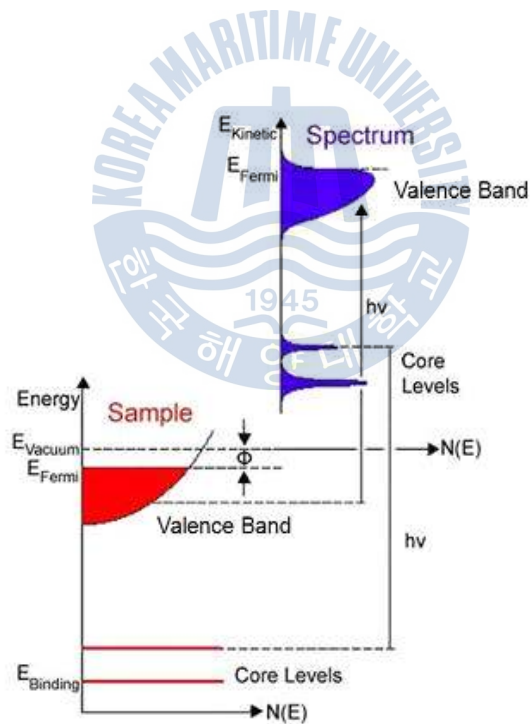
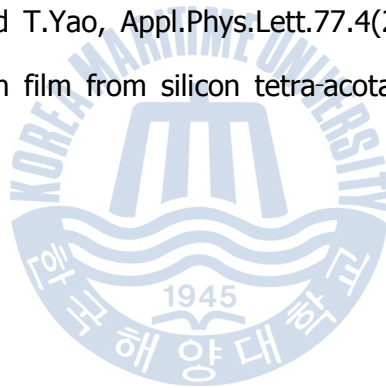


그림 2.3-12 Universal curve for electron mean free path.

## 2.4 Reference

- [1] S.H.Jeong, I.S.Kim, J.K.Kim, B.T. Lee, Journal of Crystal Growth 264 (2004)
- [2] Charles Kittel, " Introduction to Solid State Physics" 8 Edition
- [3] H. Akasens, J. Electrochem. Soc. 100, 72 (1995)
- [4] J. Lamve and C.C. Klick, Phys. Rev 76, 909 (1995)
- [5] J. H. Schulman, R. J. Ginther and C.C Klick, K. Electron. Soc. 97, 123 (1950)
- [6] T. Mitsuyu,S. One and K.Wasa, Jan.J.Appl.Phys.20, 99(1981)
- [7] H.J.Ko, Y.F.Chen, and T.Yao, Appl.Phys.Lett.77.4(2000)
- [8] Synthesis of SiO<sub>2</sub> thin film from silicon tetra-acotate by the thermal CVD  
Kim Yong Seok(1997)



## 제 3 장 질화 처리 조건 실험

### 3.1. 실험 목적

GaN 박막을 사파이어 기판상에 성장하기 위한 전처리 공정으로서 기판의 질화 처리가 필요한데 이는 표면에 질화알루미늄 층을 형성시킴으로서 GaN 박막과의 계면에너지 및 격자상수 불일치를 줄여 GaN 층의 성장을 촉진시킬 수 있기 때문이다 [1-4]. 따라서 본 실험에서는 암모니아를 고온의 기판상에 주입시 분해되는 질소를 이용하여 사파이어 기판을 질화처리 하였다

### 3.2. 실험방법

본 실험에서는 c-면 사파이어를 950℃ 에서 30분간 thermal cleaning 하고, 기판온도 950℃ 에서 90sccm의 암모니아를 주입하여 각각 10, 20, 30, 60분 동안 질화하였으며, 기판의 질화정도를 판단하기 위하여 기판표면의 물질조성을 XPS 를 이용하여 관찰하였다.

### 3.3. 실험결과 정리

#### 1.1.1. XPS 결과

XPS 측정에서는 N 계열에서 N1s#2(N-Al) 와 Al 계열에서 Al2p #1 (Al-N)의 바인딩 에너지를 관측하였다. 그림 3.3-1 은 질소계의 바인딩에너지 범위에서 측정된 샘플의 XPS 결과이다

측정결과에 따르면 10분 질화한 샘플 메인피크가 399.1eV, 20분은 398.94eV, 30분은 397.2eV, 60분은 398.8eV 으로 30분간 질화한 샘플이 N1s#2(N-Al) 의

바인딩 에너지(396.4eV) [5-10] 에 가장 근접하는 것을 알 수 있었다. 그림 3.3-2는 알루미늄 계열에서의 XPS 결과를 나타낸 것이며 10분 질화한 샘플의 피크가 73.8eV, 20분은 73.88eV, 30분은 73.6eV, 60분은 73.82eV 으로 나타나 30분간 질화한 샘플이 가장 Al2p #1 (Al-N)의 바인딩 에너지(73.5eV ) [5-10]에 근접하였다.

측정결과를 통해 30분의 질화조건에서 AlN화 조건에 알맞은 것을 알 수 있었다.





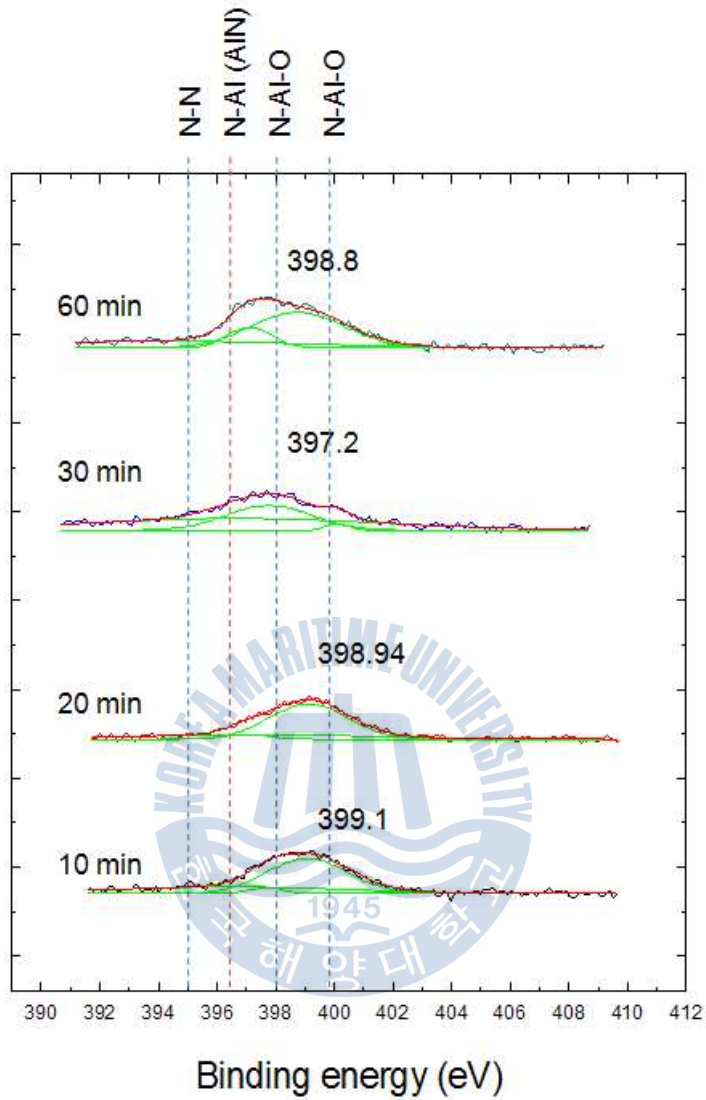


그림 3.3-1 질화처리 시간에 따른 XPS 결과(N 계열)

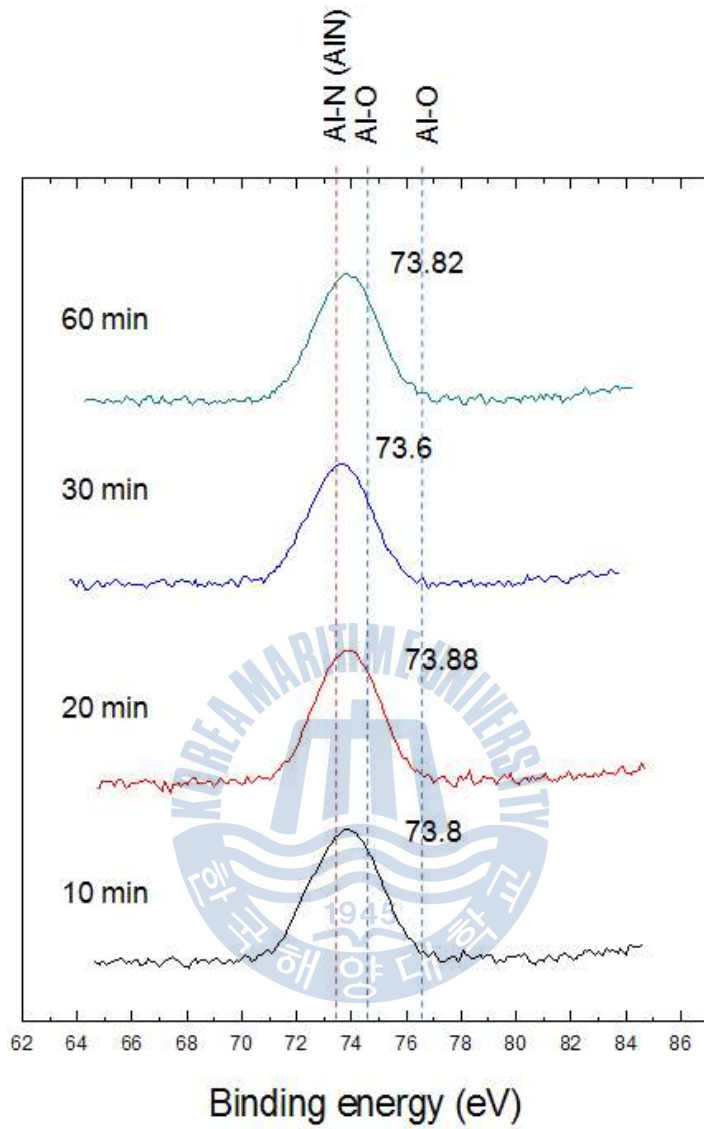


그림3.3-2 질화처리 시간에 따른XPS 결과(Al 계열)

### 3.4. 결론

본 실험에서는 c-면 사파이어를 950°C 에서 30분간 Thermal cleaning 하고, 기판온도 950°C 에서 90sccm의 암모니아를 주입하여 각각 10, 20, 30, 60분 동안 질화 하였으며, XPS측정결과를 통해 30분의 질화조건에서 N1s#2(N-Al) 와 Al2p #1 (Al-N)의 피크가 397.2, 75.6 eV 로 각각 질소 및 알루미늄 계열에서 AlN화 조건에 알맞은 것을 알 수 있었다. 이는 암모니아 주입시간이 길어짐에 따라서 AlN 형성이 이루어지다가 30분이 지난 시점에서는 암모니아가 사파이어 기판 표면에 있는, Al 과 결합하지 못하고 기화되는 현상에 의해서 , peak값이 나빠지는 것으로 판단된다.



### 3.5. References

- [1] L. Liu and J. H. Edgar, Mater. Sci. Eng., R. 37, 61 2002
- [2] J. crystal growth 221(2000) 258-261
- [3] J. crystal growth 178(1997) 220-228
- [4] J. crystal growth 200(1999) 52-62
- [5] D. Manova, V. Dimitrova, W. Fukarek, D. Karpuzov, Surf. Coat. Technol. 1998, 106, 205
- [6] D. Manova, V. Dimitrova, D. Karpuzov, R. Yankov, Vacuum 1999, 52, 301.
- [7] J. Bermudo, M. I. Osendi, J. L. G. Fierro, Ceram. Int. 2000, 26, 141.
- [8] N. Duez, B. Mutel, O. Dessaux, P. Goudmand, J. Grimblot, Surf. Coat. Technol. 2000, 125, 79.
- [9] A. Mahmood, R. Machorro, S. Muhl, J. Heiras, F. F. Castillon, M.H. Farias, E. Andrade, Diamond Relat. Mater. 2003, 12, 1315.
- [10] P. M. Raole, P. D. Prabhawalkar, D. C. Kothari, P. S. Pawar, S. V. Gogawale, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B 1987, 23, 329.

## 제 4 장 고온성장

### 4.1. 실험 목적

고품질의 박막을 성장하기 위하여 고온 성장에서 가장 중요한 Factor는 성장 온도와 V/III ratio 로 확인 할 수 있다. 성장온도를 결정하기 위해, 1) Ga Flux 를 고정하여 온도 변화를 확인하였으며, 2) V/III ratio를 변화하였으며, N-rich, Ga-rich 등의 조건에 따른 RHEED, AFM, XRD, PL 관찰을 통해 성장 최적화를 진행하였다. 또한, 성장온도 최적화를 통해 결함밀도가 낮은 박막을 제작 함을 목적으로 하였다.

### 4.2. 실험 방법

본 실험에서는 c-면 사파이어를 950°C 에서 30분간 thermal cleaning 하고, 기판온도 950°C 에서 90sccm의 암모니아를 주입하여 각각 30분 동안 질화 하였으며, 600°C 에서 저온 GaN buffer층을 성장하였으며, 고온 GaN 성장을 위해 Ga Flux를  $4 \times 10^7$  torr로 고정을 하고 성장온도를 결정하는 실험을 실시하였다. 또한 V/III ratio 확인을 위하여, 온도를 920°C 로 고정을 하고, Ga Flux를  $6 \times 10^7$  torr에서  $1.1 \times 10^6$  torr까지 변화를 주었다.

### 4.3. 실험결과 정리

#### 4.3.1 성장온도 결과

##### 4.3.1.1 RHEED 결과

성장온도를 900~970°C 의 범위에서 변화하여 성장하였으며 RHEED 패턴을 관찰하였다. 920°C 를 제외한 샘플에서 결함이 발견되었으며 2D 성장과 함께 3D 성장이 진행되는 것을 알 수 있다.

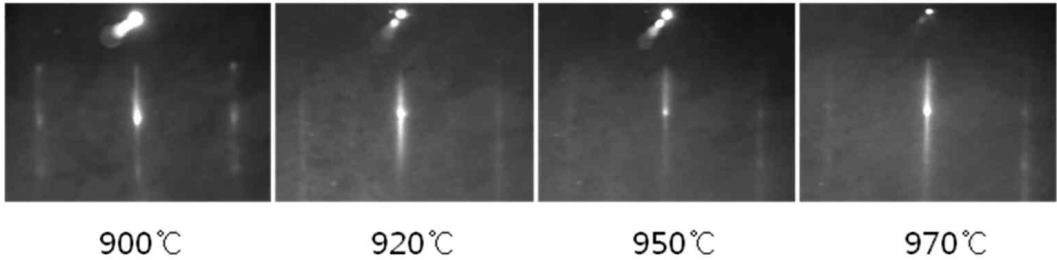


그림 4.3-1 성장온도에 따른 RHEED pattern

#### 4.3.1.2 XRD 결과

그림 4.3-2 과 그림 4.3-3의 그림은 성장온도에 따른 XRD 결과를 확인한 결과, 성장온도가 증가할수록 XRD 결과가 더 좋은 것을 보여준다.

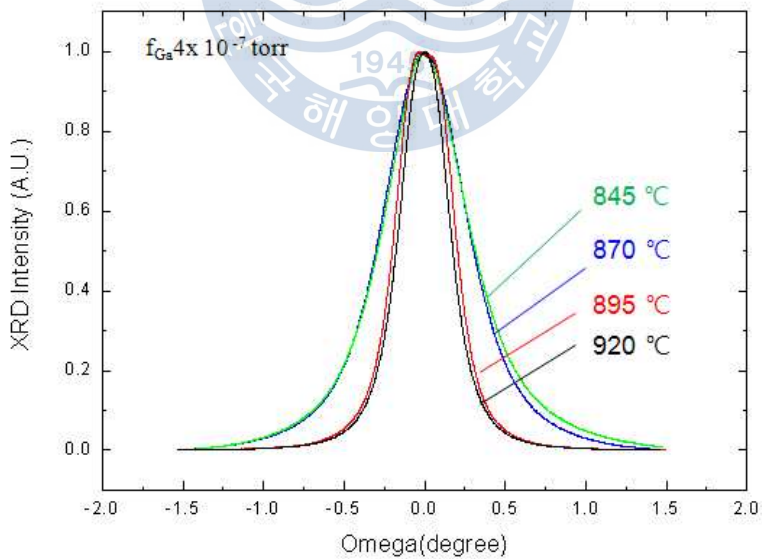


그림 4.3-2 성장 온도 별 XRD 결과 (omega scan)

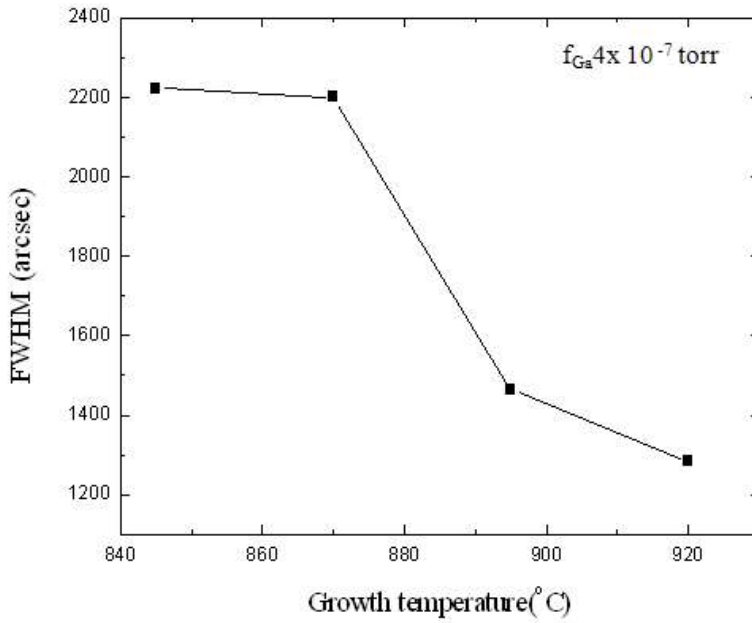


그림 4.3-3 성장 온도 별 XRD 결과 (FWHM)



### 4.3.2 V/III ratio 실험결과

#### 4.3.2.1 RHEED 결과

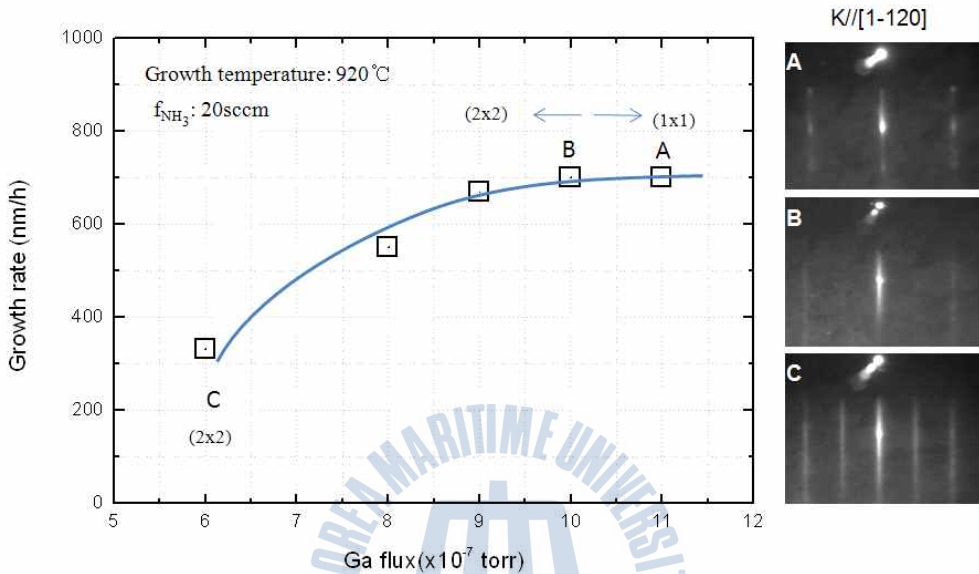


그림 4.3-4 V/III ratio 변경에 따른 Growth rate / RHEED 결과

전 영역의 성장조건 중,  $8 \times 10^7$  torr 이하의 Ga flux에서 성장된 샘플에서 N-rich 조건에서 발생하는 (2x2) reconstruction 이 관찰 되었으며, Ga flux  $1 \times 10^6$  Torr 조건에서 (1x1) 패턴으로 변하는 것으로 보이며, 동 지점을 Ga-rich 조건이라고 판단 할 수 있다.[000] 또한  $1 \times 10^6$  Torr 지점에서 RHEED 패턴이 (1x1) 으로 변화하며, 성장률 데이터 또한  $1 \times 10^6$  Torr 의 Ga flux에서 saturation되는 것으로 보아  $8 \times 10^7 \sim 10 \times 10^6$  Torr 의 조건에서 stoichiometric 조건을 갖는것이라 판단 할 수 있다



#### 4.3.2.2 XRD 결과

V/III ratio 변경에 따른 XRD 결과를 확인한 결과, Ga flux가 증가할수록 XRD peak에서 반치폭이 더 좁은 것을 확인 할 수 있지만,  $8 \times 10^7 \sim 1.1 \times 10^6$  torr 까지는 반치폭의 변화가 그리 크지는 않은 것으로 보아서, stoichiometric point가  $8 \times 10^7 \sim 1.0 \times 10^6$  torr 있는 것으로 추정이 된다.

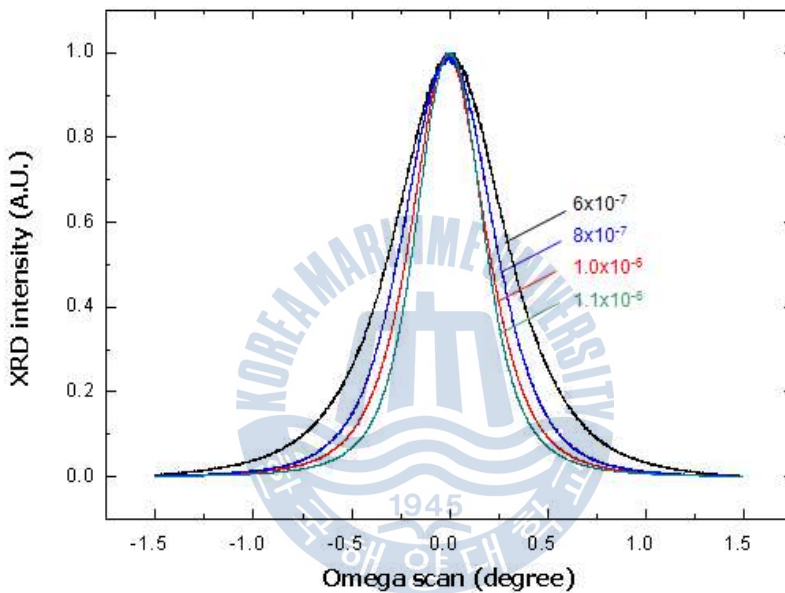


그림 4.3-5 V/III ratio 변경에 따른 XRD 결과 (omega scan)

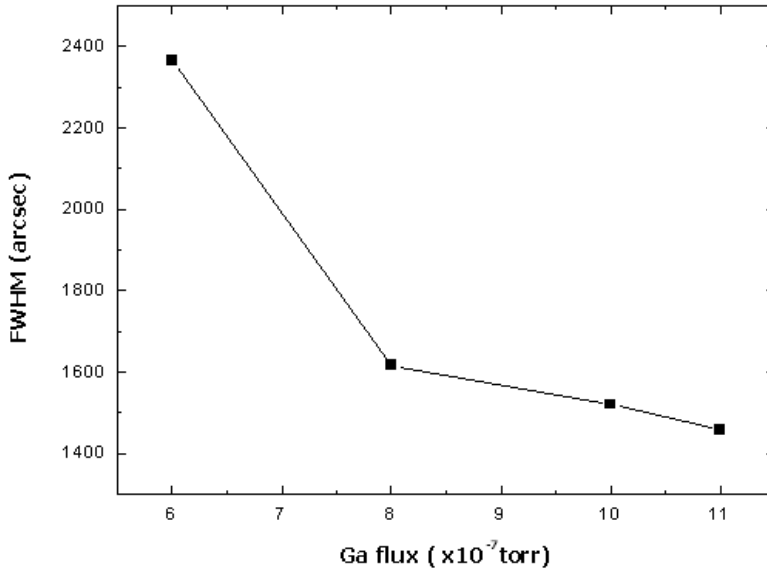


그림 4.3-6 V/III ratio 변경에 따른 XRD 결과 (FWHM)

#### 4.3.2.3. AFM 결과

그림 4.3-7은 Ga Flux 변경에 따른 AFM image를 확인한 결과이다. 위의 image를 확인했을 때,  $1.0 \times 10^6$  torr에서 육각기둥의 모양을 띠는 구조를 확인 할 수 있다. 이는 wurzite GaN 구조를 나타낸다고 할 수 있다.

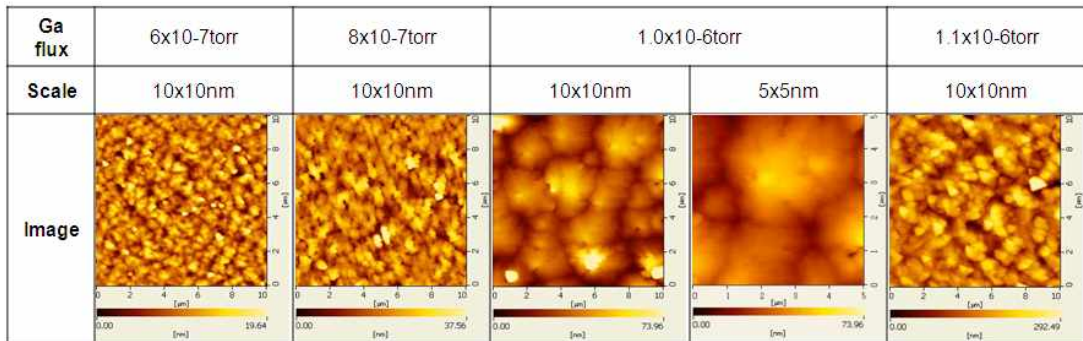


그림 4.3-7 V/III ratio 변경에 따른 AFM 결과

#### 4.3.2.4. PL 결과

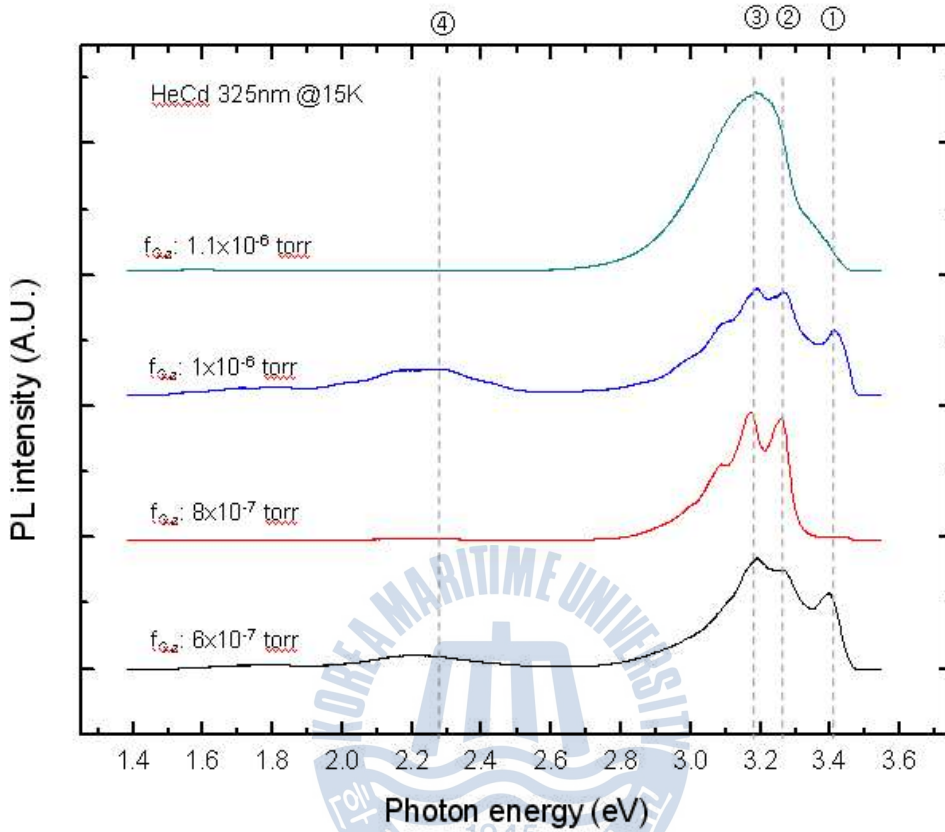


그림 4.3-8 V/III ratio 변경에 따른 AFM 결과

본 실험에서 사용한 PL은 저온 PL 로 He-Cd장비를 이용하여서 측정을 하였다. 그림 4.3-8은 V/III ratio 변경에 따른 PL 결과를 나타낸다. PL의 peak가 크게 4가지로 존재하는 것을 확인 할 수 있다. [3] ①의 peak(3.41eV)는 Y2이라고 불리는 peak로 inversion domain으로 불리는 결함이다. 다른 말로 stacking fault 라는 결함으로도 불리우며, 온도가 상승하면서, N이 증발하면서 GaN가 형성이 되지 못하고 stacking이 되면서 결함으로 나타나는 peak라고 알려져 있다. ② peak (3.27 eV)는 는 DAP (Donor Acceptor Pair) peak으로 알려져 있다. ③ peak (3.16eV) 는 DAP cubic GaN peak 으로 불순물에 의해서 wurtzite 구조에서 zinc

blend 구조로 변화된 것으로 확인 된다. ④ peak (2.28ev) 는 YL 이라고 불리는 C 불순물이 doping이 되어서 나타나는 peak이다. C 는 일반적인 유기물로 chamber 內 , 불순물들이 존재한다고 판단이 되어진다.

#### 4.4. 결론

본 실험에서는, 고온 GaN 성장을 위해 성장온도 및 V/III ratio 변화가 GaN 성장에 미치는 영향에 대해서 분석을 하였다. GaN 성장 온도는 920 °C 에서 XRD 및 RHEED Image에서 가장 결정성이 좋다는 것이 확인이 되었다. V/III ratio 변화에서는 Ga-rich 조건으로 갈 수록, stoichiometric 에 가까워 진다는 결론을 얻을 수 있다. 하지만 PL 결과를 근거로 하여서, 광학적 특성에 대해서 불순물 제거를 위한 추가적인 실험 (Chamber baking 온도 등) 이 필요한 것으로 판단된다.

#### 4.5. References

- [1] Journal of Crystal Growth 201/202 (1999) 359~364
- [2] Journal of Crystal Growth 318 (2011) 450~453
- [3] J.Appl.Phys.97,061301 (2005)

## 5.1 결론

본 연구는 GS MBE를 이용하여, sapphire 기판 위에 품질의 GaN를 박막을 얻기 위한 실험을 실시해서 여러가지 분석을 통해서 고찰을 실시하였다. 먼저 sapphire 기판에 900°C에서 NH<sub>3</sub>를 사용하여 질화처리를 통해 AlN 층을 형성시켜주었다. 여기서는 질화처리 시간에 따른 AlN의 미세결정에 대해서 XPS로 확인한 결과 NH<sub>3</sub>: 30min에서 10min, 20min, 60min 대비하여서 가장 AlN peak에 근접한 결과를 얻을 수 있었다. 질화처리 후 저온 GaN buffer 층을 형성시킨 후, 고온에서의 고품질의 GaN 박막을 형성 시켜주기 위해서, GaN의 성장온도와 V/III ratio 변화에 대해서 실험을 실시해보았다. GaN의 성장온도 변화 실험에서는 역격자 구조를 확인 할 수 있는 RHEED에서 타 온도에서는 결함이 발생하는 구조를 나타내고 있으나, 성장 온도는 920 °C 에서 결함 발생이 없이 2차원적인 성장을 하는 것으로 확인이 되었으며, 미세구조를 확인 할 수 있는 XRD 결과에서도, 920°C 다른 온도 대비해서 가장 좋은 특성을 나타내고 있다. 또한 이 결과를 바탕으로 920°C 에서의 V/III ratio 변화를 확인한 결과 역격자 구조를 확인 할 수 있는 RHEED에서 Ga flux가 1x10<sup>6</sup> torr에서 Stoichiometric 한 부분이 있는 것으로 확인이 되었다. 미세구조를 확인 할 수 있는 XRD 결과에서는 8x10<sup>7</sup> ~ 1x10<sup>6</sup> torr 에서 Stoichiometric 이 있는 것으로 확인이 되었다. 표면의 상태를 확인하는 AFM 측정 결과에서도 1x10<sup>6</sup> torr 에서 육각기둥 형태를 나타내고 있다. 하지만, PL 결과에서 불순물들에 의해서 광학적 특성이 좋게 나타나지 않은 부분은 불순물 제거를 위한 추가적인 실험이 필요한 것으로 생각되어진다.

## 5.2 향후계획

본 실험은 GS MBE를 이용하여 Sapphire 기판에 질화처리 + 저온 GaN buffer + 고온 GaN 박막을 형성시키는 실험이었다. 앞에서 진행된 질화처리 조건 및 고온 GaN 성장조건에 대해서는 조건이 확인이 되었으나, 본 실험에서 진행되지 않았던, 저온 Buffer에 조건에 대해서는 추가적으로 실험이 필요할 것으로 판단이 된다.

또한 고온 GaN 박막 성장조건 실험에서 V/III ratio 에 대한 광학적 특성 연구에 대해서는 baking 조건 변경 등을 통한 MBE chamber 내, 불순물 제거가 이루어 질 수 있는 조건에 대한 실험도 필요할 것으로 판단이 된다.



## 감사의 글

2012년을 시작하면서 인생에서 또 하나의 전환점이 될 만한 결실을 맺었습니다. 지금까지 도움을 주신 많은 분들께 미약하나마 작은 학업의 성과인 졸업 논문을 바칩니다. 먼저 본 논문이 완성되기까지 학문 및 인격적 성숙을 위해 아낌없는 지도와 조언으로 항상 아버지처럼 저를 이끌어주신 장지호교수님께 머리 숙여 감사의 말씀을 올립니다. 부족한 부분이 많지만 교수님의 가르침을 바탕으로 부끄럽지 않은 제자가 되도록 노력 하겠습니다.

또한 바쁘신 와중에도 보다 알찬 논문이 되도록 심사해주시고 지도해주신 양민교수님, 양형수교수님, 김홍승교수님 감사합니다.

학부 때부터 많은 가르침을 주신 이상녕교수님, 이봉춘조교님 감사합니다.

학업과 일을 동시에 병행하면서, 배우는 것도 때가 있다며 주말 혹은 급할일이 있을때에는 회사일은 걱정하지 말라고 격려해주신, 김응수수석님, 민병승책임님, 이재언책임님, 허재영선임님, 이호영선임님, 또 나의 아우 복상현주임, 엄미현사원에게도 다시한번 감사의 말씀을 드립니다.

또한 언제나 연구실의 최고 말형으로써 항상 연구에 대한 자세 및 사회 생활에 대한 많은 조언을 주신 중국에 계신 박승환선배님, 나이는 어리지만 연구실 생활에서의 왕언니 미나, 그리고 본 논문에서 핵심요원인 성국이 정말 고생 많았다. 니가 있었기에 이 논문이 나올 수 있었다.

항상 잘 웃는 대학원 입학 동기 지은이, 항상 과묵하지만 묵하는 졸업동기 영지, 연구실의 얼굴 진엽이, 연구실의 사고몽치 수훈이, 연구실 마스코트 유진이, 항상 자유 분방한 원범이, 소극적이지만 뭐든 열심히인 재균이, 어리바리한 것처럼 보이지만 실상은 아닌 가영이 모두에게 감사하다는 말을 전합니다. 또한 내가 힘들 때 위로가 되어준 나의 친구 최석철 군, 광주에 있으면서도 항상

나의 안부를 묻고 논문 상황에 대해서 도움을 준, 동생 홍상현 군에 감사의 말씀을 드립니다. 또한 저를 만나면서 제가 힘들어 할 때 마다 같이 힘들어 해주고 격려해준 곧 나의 여자친구 장경아양 에게 감사의 말씀을 드립니다.

무엇보다도 제가 이 자리에 있기까지 물심양면으로 많은 지원을 해주신 저의 강인한 아버지, 따뜻한 어머니에게 그리고 하나뿐이 동생에게 서면으로나마 감사의 글을 올립니다. 가족들이 저의 버팀목이 되어서 지금의 제가 있을수 있습니다. 앞으로도 열심히 하는 아들이 되도록 하겠습니다.

언제나 건강하시고 행복하시길 기원합니다.

다시 한번 머리숙여 감사합니다.

2012년 1월 김광희 올림

