

HF 크리닝 처리한 코발트실리사이드 버퍼층 위에 PA-MBE로 성장시킨 GaN의 에피택시

하준석¹, 장지호², 송오성^{3*}
¹전남대학교 응용화학공학부
²한국해양대학교 나노반도체공학과
³서울시립대학교 신소재공학과

GaN Epitaxy with PA-MBE on HF Cleaned Cobalt-silicide Buffer Layer

Jun-Seok Ha¹, Ji-Ho Chang² and Ohsung Song^{3*}

¹Faculty of Applied Chemical Engineering, Chonnam National University

²Department of Nano Semiconductor Engineering, Korea Maritime University

³Department of Materials Science and Engineering, University of Seoul

요약 실리콘 기판에 GaN 에피성장을 확인하기 위해, P형 Si(100) 기판 전면에 버퍼층으로 10 nm 두께의 코발트실리사이드를 형성시켰다. 형성된 코발트실리사이드 층을 HF로 크리닝하고, PA-MBE (plasma assisted-molecular beam epitaxy)를 써서 저온에서 500 nm의 GaN를 성장하였다. 완성된 GaN은 광학현미경, 주사탐침현미경, TEM, HR-XRD를 활용하여 특성을 확인하였다. HF 크리닝을 하지 않은 경우에는 GaN 에피택시 성장이 진행되지 않았다. HF 크리닝을 실시한 경우에는 실리사이드 표면의 국부적인 에칭에 의해 GaN성장이 유리하여 모두 GaN 4 μm 정도의 두께를 가진 에피택시 성장이 진행되었다. XRD로 GaN의 <0002> 방향의 결정성 (crystallinity)을 ω -scan으로 판단한 결과 Si(100) 기판의 경우 2.7도를 보여 기존의 사파이어 기판 정도로 우수할 가능성이 있었다. 나노급 코발트실리사이드를 버퍼로 채용하여 GaN의 에피성장이 가능할 수 있었다.

Abstract We fabricated 10 nm-thick cobalt silicide(CoSi_2) as a buffer layer on a p-type Si(100) substrate to investigate the possibility of GaN epitaxial growth on $\text{CoSi}_2/\text{Si}(100)$ substrates. We deposited 500 nm-GaN on the cobalt silicide buffer layer at low temperature with a PA-MBE (plasma assisted-molecular beam epitaxy) after the CoSi_2/Si substrates were cleaned by HF solution. An optical microscopy, AFM, TEM, and HR-XRD (high resolution X-ray diffractometer) were employed to determine the GaN epitaxy. For the GaN samples without HF cleaning, they showed no GaN epitaxial growth. For the GaN samples with HF cleaning, they showed 4 μm -thick GaN epitaxial growth due to surface etching of the silicide layers. Through XRD ω -scan of GaN <0002> direction, we confirmed the crystallinity of GaN epitaxy is 2.7° which is comparable with that of sapphire substrate. Our result implied that $\text{CoSi}_2/\text{Si}(100)$ substrate would be a good buffer and substrate for GaN epitaxial growth.

Key Words : GaN, Epitaxy, PA-MBE, Cobalt Silicide Buffer, Silicon Substrate

1. 서론

최근의 GaN을 이용한 LED (light emitting diode)는 새로운 조명소자로 에너지와 환경면에서 각광 받고 있다.

LED 공정에는 pn junction의 효율을 높이고 누설전류 (leakage current)를 줄여 효율성을 높이기 위해 양질의 GaN 층의 에피택시 성장이 필수적이다. GaN 에피성장을 위해서는 가장 이상적으로는 GaN 단결정 기판을 사용하

이 논문은 2009년도 서울시립대학교 교내학술연구비에 의하여 연구되었음.

*교신저자 : 송오성(songos@uos.ac.kr)

접수일 09년 06월 16일

수정일 (1차 09년 11월 14일, 2차 10년 01월 15일)

게재확정일 10년 02월 24일

는 것이나, 현재 bulk GaN의 단결정 제조 기술이 확보되지 않아 차선택적으로 이중기판인 사파이어 또는 6H-SiC 기판이 사용되고 있다. [1]

궁극적으로 경제적인 대량생산을 위해서는 기존 반도체 공정에서 검증된 대구경 실리콘 기판의 채용이 필요하다 할 수 있다. 그러나 실리콘 기판은 wurtzite 구조의 GaN과 -17%의 격자간 상수 차이와 115%에 이르는 열팽창계수 차이가 있어, 직접 실리콘 기판 위에 GaN을 성장시키기에는 많은 어려움이 있다. 이를 위하여 두 물질사이에 적절한 버퍼층을 형성시켜 GaN 층을 성장하는 연구가 많이 진행되고 있다. 최근 이를 위하여 여러 가지 방법이 적용되고 있는데, 버퍼층으로서 GaN과 같은 wurtzite 결정구조를 가진 AlN나 ZnO등의 재료가 사용하여 GaN 층과의 격자간 상수 차이와 열스트레스를 감소시키는 방법이나, 기판에 의도적으로 패턴을 도입하여 특정 면방향의 GaN 층을 성장시키는 방법, 그리고 성장시 GaN 버퍼층을 먼저 성장시킨 후 이를 버퍼로 작용시켜 고온 후막 GaN 층을 만드는 방법이 2단계 성장법 등이 연구되고 있다.

J. X, Zhang 등[2]은 Si(111) 기판에 AlN 버퍼층을 채용하여 기존의 AlN/사파이어기판 조합과 비슷한 정도의 GaN 에피 성장을 확보한 보고를 하였다. ZrN/AlN 복합 버퍼층을 이용한 연구[3]와 ScN과 같은 새로운 나이트라이드 화합물[4] 및 SiN[5]을 이용한 다양한 시도가 진행되고 있으나 아직 사파이어 기판과 비교할 때 결정성 향상 및 결정성장법의 단순화 등의 문제가 존재한다. 또한 패턴이 형성된 miscut Si 기판 (7° off)을 이용한 GaN 성장 연구[6,7]등 버퍼층 대신 실리콘의 다양한 면 방향을 이용하여 GaN 에피성장을 이루려는 노력도 있지만 아직 초기단계이다.

이러한 여러 가지 버퍼층 소재 중에서 코발트 실리사이드가 가능하다. 실리사이드 (silicide)는 실리콘과 천이 금속의 중간상으로 현대의 상용화된 대부분의 MOSFET (metal oxide semiconductor field emission transistor) 소자의 접촉 저항을 줄이고, 배선층의 확산 방지막, 메탈 컨택 에치 (metal contact etch)시의 stopping layer로서의 역할을 위해 개발되었다.

실리콘 기판위에 직접 금속층을 성장하고 실리사이드화 반응을 시키는 열처리에 의해 실리사이드를 제작하는 살리사이드 (self-aligned silicide) 공정을 통하여 구현되는 기존의 저저항 특성을 가지는 실리사이드로는 WSi_2 , $TiSi_2$, $CoSi_2$, $NiSi$ 등이 있다. 특히 단결정 실리콘 기판과 epitaxy를 이루는 실리사이드로는 $CoSi_2$, VSi_2 , $CrSi_2$, $MoSi_2$, WSi_2 등이 가능하다. 실리사이드는 실리콘기판과의 에피텍시가 용이하여 GaN과의 격자간 불일치와 열팽

창계수 차이를 줄여주어 GaN의 에피텍시 성장에 버퍼역할을 함과 동시에, 최종 실리사이드가 저저항을 가진 도전체로서 궁극적으로 전극역할을 할 수 있어서 최근에 개발되는 수직형 LED 제조에 공정 단순화를 제공할 수 있는 장점이 있다. 또한 실리콘 기판과 자립형 GaN 층을 분리하는데 필요한 선택적인 에칭이 용이할 것이 기대된다. 나노급 $CoSi_2$ 는 이미 제조공정이 잘 알려져 있고 고온안정성이 우수하지만 HF 크리닝에 따른 표면변화는 잘 알려져 있지 않다 [8,9]

PA-MBE (plasma-assisted molecular beam epitaxy)는 초고진공에서 원자단위의 정밀성막이 가능한 기차재료 본 연구에서는 플라즈마에 의해 성장속도가 향상된 장비를 채용하여 성장하였다. 기존의 GaN를 제작하는 후막용 장비인 HVPE (hydride vapor phase epitaxy)가 1000도 이상의 고온에서 성장하는데 비해서 800도 정도의 비교적 저온에서 성장이 가능한 장점이 있다. [10]

본 연구에서는 실리콘 기판 위에 버퍼층으로 나노급 코발트실리사이드를 만들고 다시 실리사이드 층을 불산으로 크리닝 처리한 후 PA-MBE로 GaN 층을 성장한 후 HVPE로 에피성장을 진행함으로써 실리콘 기판에 GaN의 에피성장 가능성을 확인하여 보았다.

2. 실험방법

실험에 사용된 기판은 직경 100 mm, 두께 500 μm 의 p-type(100) 단결정 실리콘 웨이퍼로서 크리닝이 완료된 기판은 자연 산화막이 형성되기 전에 1 nm 두께의 코발트 금속을 전자총 증착기 (e-gun evaporator)로 증착시켜 최종적으로 1 nm-Co/Si 구조의 시편을 준비하였다.

완성된 시편들은 10^{-3} torr의 진공에서 7쌍의 할로겐 램프로 구성된 RTA를 활용하여 800°C의 조건에서 40초간 열처리하여 실리사이드가 생성되도록 하였다. 열처리가 완료된 시편들은 잉여금속을 제거하기 위해서 80°C에서 30 vol.-%-황산에 10분간 담가 처리하였다. 완성된 기판은 1×1 cm² 크기로 다이아몬드 소우 (saw)로 다이싱하여 이후 한 조각을 증착장비에 장입하여 GaN 층을 성장시키기 용이하도록 하였다.

준비된 시료는 MBE 장입 전에 아세톤, 메탄올, 초순수 순으로 각 10분간 유기세척을 실시하였고, 세척 후 장입직전에 10% HF 수용액에 30초간 침지하고 초순수로 세척하는 공정을 3회 반복하여 장입하였다. 비교를 위해서 HF 크리닝을 실시하지 않은 시편도 같이 장입하였다.

GaN를 성장하기 위해 PA-MBE 장비를 활용하였다. Ga의 공급에는 Knudsen cell 을 사용하였고, N의 공급은

플라즈마 소스를 사용하였다. 성장률은 시간당 500 nm 정도로 제어되었으며, 장입된 기판은 850°C에서 30분간의 열처리 후, 기판 온도 500°C에서 저온에서 버퍼층을 50 nm 성장하고 연속하여 기판 온도 800°C에서 유지하여 230 nm로 성장을 실시하였다.

PA-MBE로 에피성장인 시료에 대해서 HVPE로 1040°C에서 20분간 고온 GaN 성장을 실시하여 다시 4 μm의 후막 GaN을 성막 하였다.

완성된 박막은 박막 진행에 따라 광학현미경, 주사전자현미경, 주사탐침현미경과 HR-XRD를 활용하여 미세구조와 결정성을 확인하였다.

Olympus사의 UV 광원 기능이 부가된 광학 현미경을 활용하여 500배까지 관찰하였다. 광학현미경을 활용하면 거시적인 표면미세구조와 특히 GaN 층은 통상 UV 광에 대해 형광색을 띠므로 UV 광원모드로 쉽게 형광색의 확인과 국부적인 표면 색 변화에 따라 스트레스에 따른 밴드갭의 변화를 간접적으로 확인하였다.

SEIKO사의 SII AFM의 컨택 모드를 사용하여 GaN 층의 표면조도와 표면 이미지를 측정하였다.

TEM(transmission electron microscope) 관찰을 위한 시편은 일반적인 수직단면 관찰용 TEM 시편 제작방법 [11]을 이용하여 제작한 후 TEM을 써서 GaN 에피택시부의 bright field image를 찍어서 실리사이드 층의 두께와 미세구조를 확인하였다.

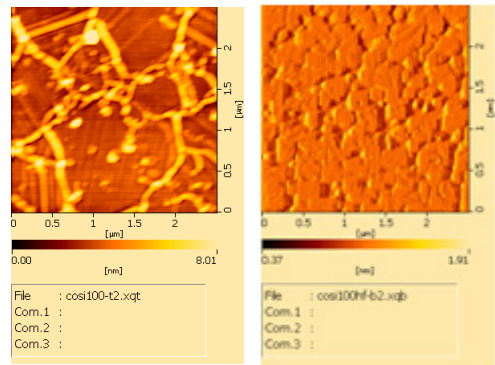
고해상도 X선회절 분석 장치를 사용하여 상분석과 결정성을 해석하였다. CuKα (λ=1.5406 Å)선을 이용하여 2θ=20~100°까지의 wide scan을 이용하여 GaN 상의 존재 유무를 확인하였고, θ=17.3° 부근의 GaN(0002) 면의 오메가(ω) scan을 실시하여 결정성 (crystallinity)을 정량적으로 판단하였다.

3. 실험결과 및 토의

육안분석을 통하여 완성된 CoSi₂/Si(100) 기판은 CoSi₂ 층이 실리콘 기판과 비슷한 정도의 광택도를 유지하면서 더욱 진한 진회색의 표면을 보여 증착 전과 비교하여 간접적으로 CoSi₂ 층의 존재를 확인할 수 있었다. GaN 층은 통상 무색투명한 것으로 알려져 있으나 하지층이 불투명한 CoSi₂/Si(100) 기판이므로 성막직후에 표면색상의 변화로 GaN층의 존재를 육안으로도 확인이 가능하였다.

그림 1에는 HF크리닝 전후의 코발트 실리사이드 층의 AFM 이미지를 나타내었다. (a)는 HF크리닝 전의 Si(100) 위의 코발트실리사이드가 형성된 직후의 표면이미지로서 2μm정도의 결정립을 가지고 있는 구조를 보이고 있다.

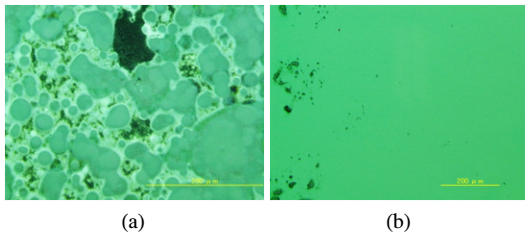
(b)에 나타낸 불산 처리 후의 표면형상은 코발트실리사이드의 특정 부분들이 선택적으로 에칭되어 0.5μm정도의 피치를 가진 결정립계를 보이고 있다. 결과적으로 HF 처리에 따른 에칭으로 표면조도 rms (root mean square)는 HF크리닝에 따라 1.5에서 2.0 nm로 증가하였으며, 이러한 표면조도의 증가와 결정립의 미세화는 궁극적으로 표면적을 넓혀 후속 GaN의 성장에 유리할 것으로 기대되었다. 일반적으로 실리사이드는 HF에도 내식성이 뛰어난 것으로 알려졌으나 나노급 코발트실리사이드는 30초간의 에칭에도 식각이 발생하여 버퍼층으로서 표면형상 조절을 위해 HF크리닝 처리가 가능함을 보였다.



[그림 1] 코발트실리사이드의 AFM 이미지:
(a) CoSi₂/Si(100), HF 크리닝 처리,
(b) CoSi₂/Si(100), HF 크리닝 미처리.

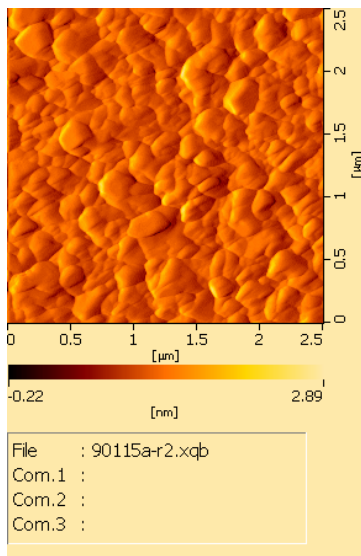
그림 2에는 HF 크리닝 처리 유무에 따라 PA-MBE로 GaN 성막한 시편들의 GaN 층을 광학현미경으로 관찰한 이미지를 나타내었다. (a)에 나타낸 코발트실리사이드 층을 HF처리를 하지 않고 GaN을 성막한 시편은 모두 육안으로도 표면광택이 없었고 불균일한 표면을 확인할 수 있었고 사진과 같이 어둡게 나타난 부분만이 부분적으로 GaN가 성막되었음에 근거하여 GaN의 에피성장이 진행되지 않았음을 알 수 있었다.

반면 그림 2(b)의 HF 처리를 실시하고 진행한 CoSi₂/Si(100) 기판의 GaN은 고배율 광학현미경에도 매우 균일한 표면 이미지를 보였다. 사진에서 검은 부분은 MBE공정에서 Ga-과잉상이 출현하여 금속 Ga이 응집되어 나타난 것이다. Ga의 존재와 GaN의 존재는 광학현미경의 UV 모드로 GaN의 황색 형광특성을 이용하여 확인하였다.



[그림 2] PA-MBE로 성장한 GaN 층의 광학이미지:
(a) GaN/CoSi₂/Si(100), HF 크리닝 미처리,
(b) GaN/CoSi₂/Si(100), HF 크리닝 처리.

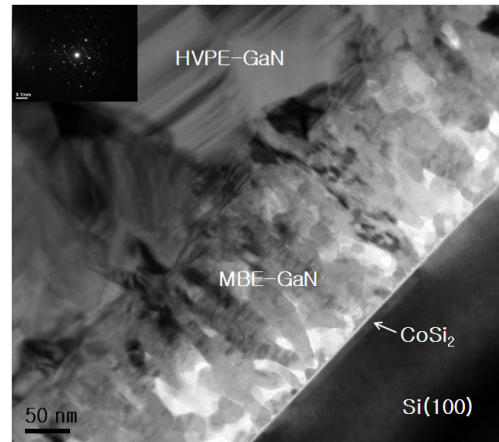
그림 3에는 HF 크리닝을 실시하고 난 후 성장시킨 GaN/CoSi₂/Si(100) 구조의 GaN 층의 표면 조도와 결정립 크기를 확인한 AFM 이미지이다. 평균 결정립크기가 355 nm였고 표면조도 rms가 1.5 nm로 매우 평탄하였다. 이러한 결과는 동일한 PA-MBE 공정 조건으로 제작된 AlN 버퍼층/(0001) 사파이어 기판 위에 성장시킨 GaN가 195 nm 정도의 결정립 크기를 보이고 표면조도 rms도 2.4 nm 임을 비교하여 코발트실리사이드/실리콘 기판도 기존의 사파이어 기판과 비슷한 정도의 표면조도와 결정립 성장을 가지고 GaN 에피 성장에 활용될 수 있음을 의미하였다.



[그림 3] HF 크리닝 처리 후 성장시킨 GaN/CoSi₂/Si(100) 구조의 GaN 층의 AFM 이미지.

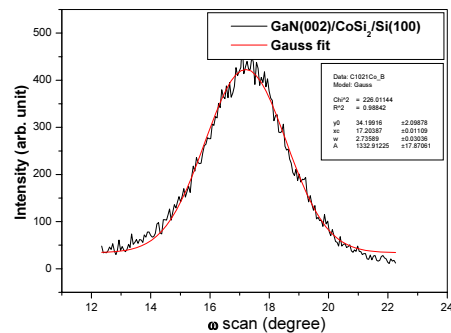
그림 4에는 CoSi₂/Si 기판 위에 형성된 GaN 층의 TEM 수직단면 이미지를 나타내었다. 약 10 nm 두께의 CoSi₂ 위에 평균 4.43 μm 두께의 GaN 에피택시 층이 형성되었다. CoSi₂와 GaN 경계면에서 GaN 성장방향으로 약 55

nm 두께까지는 GaN 에피택시 층이 일정한 성장방향 없이 무질서하게 성장하였으나, 55 nm 이후부터는 얇은 주상정 모양의 GaN 에피택시 층이 경계면에 수직인 방향으로 등축 성장하여, 약 225 nm 부터는 넓은 폭의 결정립을 가진 GaN 에피택시 층이 성장하였음을 확인하였다. 또한 좌상단에 나타난 SADP는 단결정화된 GaN의 패턴을 보여 GaN 에피택시 층의 존재를 직접적으로 증명하고 있다.



[그림 4] CoSi₂ 기판 위에 형성된 GaN 층의 TEM 수직단면 이미지.

그림 5에는 CoSi₂/Si 기판 위에 형성된 GaN 층의 (0002) 방향의 결정성 (crystallinity)을 XRD의 ω-scan에 의해 정량적으로 확인한 결과를 나타내었다. Ga(0002) 방향의 Θ=17.3°에서의 반가폭으로 결정성을 판단한 결과 2.7°이었다. 동일한 공정으로 AlN/사파이어 기판에 성장시킨 결정성이 1.4° 임에 비추어 공정조건을 개선하면 충분히 우수한 결정성을 확보할 수 있음을 의미하였다.



[그림 5] CoSi₂ 기판 위에 형성된 GaN 층의 (0002) 방향의 ω-scan 상분석.

4. 결론

(100)면지수의 실리온 기판에 형성된 나노급 두께의 코발트실리사이드를 버퍼층을 HF로 크리닝 처리 유무에 따라 PA-MBE를 활용하여 GaN의 에피 성장을 진행하였다. 코발트실리사이드를 HF에 크리닝한 경우 코발트 실리사이드층의 국부적인 표면에칭이 발생하였고 이러한 현상이 GaN의 에피성장에 도움을 주었다. 성장된 GaN층의 결정성은 TEM과 XRD ω -scan 으로 확인한 결과 기존의 사파이어/AlN 기판 정도로 우수할 수 있었다.

참고문헌

[1] F. Dwikusuma, J. Mayer, T. F. Kuech, "Nucleation and initial growth kinetics on GaN on sapphire substrate by hydride vapor phase epitaxy", *J. Cryst. Growth* 258, (2003) 65.

[2] J. X. Zhang, Y. Qu, Y. Z. Chen, A. Uddin, Shu Yuan, "Structural and optical characterization of GaN epilayers grown on Si(111) substrates by hydrid vapor- phase epitaxy", *J. Cryst. Growth* 282, (2005) 137.

[3] M. H. Oliver, J. L. Schroeder, D. A. Ewoldt, I. H. Wildeson, V. Rawat, R. Colby, P. R. Cantwell, E. A. Stach, T. D. Sand, "Organometallic vapor phase epitaxial growth of GaN on ZrN/ AlN/Si substrates", *Appl. Phys. Lett.* 93, (2008) 023109.

[4] M. A. Moram, S. V. Novikov, A. J. Kent, C. Norenberg, C. T. Foxon, C. J. Humphreys, "Growth of epitaxial thin films of scandium nitride on 100-oriented silicon", *J. Cryst. Growth* 310, (2008) 2746.

[5] E. Arslan, M. K. Ozturk, S. Ozcelik, E. Oabay, "The effect of Si_xN_y interlayer on the quality of GaN epitaxial layers grown on Si(111) substrates by MOCVD", *Current Appl. Phys.* 9, (2009) 472.

[6] T. Hikosaka, T. Narita, Y. Honda, M. Yamaguchi, N. Sawaki, *Appl. Phys. Lett.* 84, (2004) 4717

[7] T. Hikosaka, Y. Honda, M. Yamaguchi, N. Sawaki, *J. Appl. Phys.* 101, (2007) 103513.

[8] D. Mangelinck, J. Y. Dai, J. S. Pan and S. K. Lahiri, *Appl. Phys. Lett.* 75, (1999) 1736.

[9] K. Maex, *Mater. Sci. Engin.* R11, (1993) 53.

[10] J. S. Park, S. K. Hong, T. Minegishi, I .H. Im. S. H. Park, T. Hanada, J. H. Chang, M. W. Cho, T. Yao, "The high quality ZnO growth on c-Al₂O₃ substrate with Cr₂O₃ buffer layer using plasma-assisted molecular beam epitaxy", *Appl. Surf. Sci.* 254, (2008) 7786.

[11] D. B. Williams, C. B. Carter, *Transmission Electron Microscopy Basics I*, 1st ed., P.152-170, Plenum Press,

NewYork, U.S.A. (1996).

[12] M. A. Sanchez-Garcia, E. Calleja, E. Monroy, F. J. Sanchez, F. Calle, E. Munoz, R. Beresford, "The effect of the III/V ratio and substrate temperature on the morphology and properties of GaN- and AlN-layers grown by molecular beam epitaxy on Si(111)", *J. Cryst. Growth* 183, (1998) 23.

하 준 석(Jun-Seok Ha)

[정회원]



- 1997년 2월 : 홍익대학교 금속재료공학과 (공학사)
- 1999년 2월 : 서울대학교 재료공학부 (공학석사)
- 2002년 8월 : 서울대학교 재료공학부 (공학박사)
- 2010년 3월 ~ 현재 : 전남대학교 응용화학공학부 조교수

<관심분야>

화합물반도체재료, 발광다이오드

장 지 호(Ji-Ho Chang)

[정회원]



- 1991년 2월 인하대학교 전자공학과 (공학사)
- 2001년 3월 Tohoku 대학 대학원 응용물리학과 (공학박사)
- 2003년 2월 ~ 현재 : 한국해양대학교 나노반도체공학과 부교수

<관심분야>

화합물반도체재료, 발광다이오드

송 오 성(Oh-sung Song)

[정회원]



- 1987년 2월 :서울대학교 금속공학과 (공학사)
- 1989년 2월 : 서울대학교 금속공학과 (공학석사)
- 1994년 5월 : MIT 재료공학과 (공학박사)
- 1997년 9월 ~ 현재 : 서울시립대학교 신소재공학과 교수

<관심분야>

반도체 재료, 자성 재료, 보석재료