

실시간 X-선 산란을 이용한 *p*-GaN 위에 Ni/Au 오믹 접촉의 산화과정 연구

이성표 · 장현우 · 노도영†

광주과학기술원 신소재공학과
(논문접수일 : 2005년 6월 20일)

In situ X-ray Scattering Study on the Oxidation of Ni/Au Ohmic Contact on *p*-GaN

Sung-pyo Lee, Hyun-woo Jang, Do-young Noh†

Gwangju Institute of Science and Technology, Gwangju, 500-712, Korea

(Received June 20, 2005)

요 약

실시간 x-선 산란기법을 이용해 *p*형 질화물 위에 성장된 Ni(400 Å)/Au(400 Å) 박막의 공기 중에서 산화과정 동안 일어나는 구조적인 변화를 조사하였다. 350 °C의 열처리 온도에서 산화과정 동안 니켈과 금 박막들이 서로 섞인다는 것을 확인하였고 금의 회절 프로파일의 우측 부근에서 니켈의 양이 서로 다른 금 고용체의 새로운 상이 형성되는 것을 발견하였다. 또한, 이런 금 고용체에 포함된 니켈 원자는 산화가 더욱 진행함으로써 바깥쪽으로 확산하여 산소와 결합하여 NiO의 새로운 상이 형성되는 것을 알 수 있었다. 650 °C의 열처리 온도에서는 완전히 산화가 일어났음에도 불구하고 금(111) 벌크 회절 프로파일에 소량의 니켈 원자가 포함되어 있음을 확인하였다.

주제어 : Ni/Au, 오믹접촉, GaN, X-선 산란

Abstract

The structural evolution of Ni(400 Å)/Au(400 Å) films on *p*-type GaN during thermal oxidation in air was investigated by in situ x-ray scattering experiments. These results indicate that Ni layer and Au layer intermix during thermal oxidation. Au-rich solid solutions containing the different amount of Ni atoms are formed during oxidation. The Ni atoms in Au-rich solid solution out-diffuse as the oxidation proceeds resulting in the formation of NiO(111) phase. Despite of the complete oxidation at 650 °C, the position of bulk Au(111) diffraction profile indicates that small amount of Ni atoms are still incorporated in the Au phase.

Key Words : Ni/Au, Ohmic contacts, GaN, X-ray scattering

1. 서 론

질화물 GaN 반도체는 파란색의 가시광선 영역과 자외선 영역의 발광소자와 레이저 다이오드와

같은 광전자 소자에 있어서 가장 중요한 물질 중의 하나이다. 최근 높은 품질의 질화물 결정체 박막의 성장은 실온에서 고휘도의 청색 발광소자와 레이저 다이오드의 빠른 발전에 영향을 주었다 [1-4]. 그러

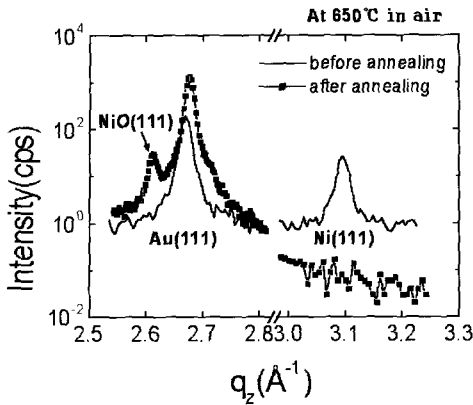


Figure 1. The x-ray diffraction profiles along the surface normal q_z direction for Ni(400 Å)/Au(400 Å) film on *p*-type GaN before and after annealing at room temperature.

나, 이러한 광전자 소자들은 효율을 향상시키기 위하여 질화물 반도체 위에 낮은 저항의 저항성(옴) 접촉의 형성이 필요하다. 이러한 저항성 접촉의 형성은 발광 효율과 관련된 높은 투과도와 열적 안정성, 균일한 전류 확산이 수반되어야 한다. *p*형 질화물 반도체 위에 50 Å의 두께를 가진 Ni/Au 박막의 저항성 접촉은 500 °C에서 열처리 후에 낮은 접촉 저항($\sim 10^{-4} \Omega\text{cm}^2$)과 높은 투과도(>80%) 때문에 많은 연구가 행하여져 왔다 [5-10]. 지금까지, 이런 낮은 저항의 옴 접촉은 *p*형 질화물 반도체 위에 Ni/Au의 열처리 후에 형성된 NiO [3-6]의 질화물 반도체와의 접촉 때문이라고 여겨져 왔다. 또한, 높은 전기 전도도는 열처리 후 금의 질화물 반

도체와의 접촉 때문 [11]이라고 여겨져 왔다. 이런 탁월한 전기적 성향들은 *p*형 질화물 반도체의 낮은 저항과 관련된 Ni/Au 박막의 현상 변화를 분석하기 위해 열처리 전과 열처리 후의 산화된 Ni/Au 박막의 구조에 대한 상세한 연구를 활성화시켰다. 그럼에도 불구하고, 질화물 반도체 위에 Ni/Au 박막의 산화 과정 동안 구조적인 변화에 관한 자세한 사항은 충분히 연구되어지지 않았다.

이 연구에서, 질화물 반도체 위에 Ni/Au 박막의 산화 과정 동안 일어나는 구조적인 변화를 실시간 x-선 산란을 이용하여 상세하게 분석하였다. 이를 바탕으로 반응 메커니즘과 확산 거동도 논의하였다.

2. 실험 방법

이 연구에 사용된 *p*형 GaN 박막은 (0001) 사파이어 기판 위에 MOCVD장비를 이용하여 성장하였다. 초기에 2.4 μm 두께의 도핑되지 않은 GaN 박막이 성장되었고, 다음에 Mg을 도핑한 *p*형 질화물이 1 μm 두께로 성장되었다. Ni/Au의 증착 전에, 질화물 반도체 기판을 트리클로로에틸렌, 아세톤, 메탄올, 그리고 중성 물의 순서로 각각 5분씩 세척하였다. 그리고 최종적으로 BOE (Buffered Oxide Etchant)에서 20분간 세척한 후 중성 물에서 5분 동안 행구었다. 계속해서, 전자빔 증착 시스템을 이용하여 이렇게 세척된 질화물 기판을 장착한 후에 Ni/Au 박막을 연속적으로 각각 400 Å씩 증착하였

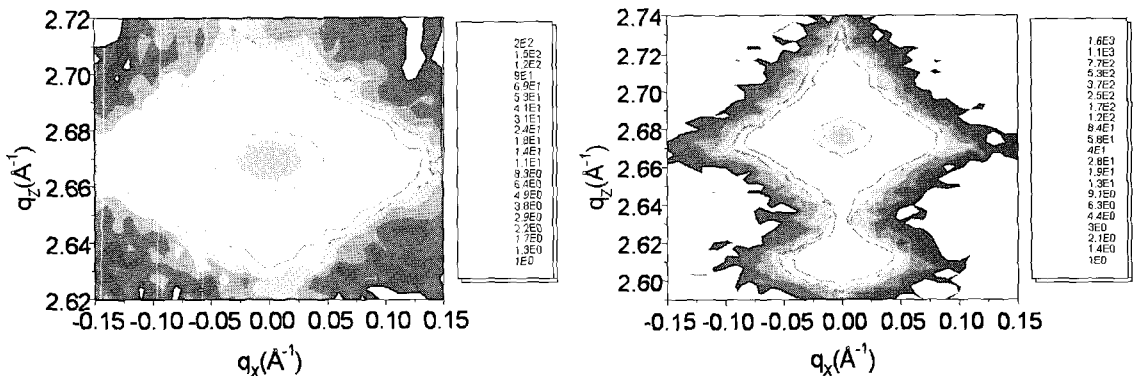


Figure 2. (a) The contour scan curves of Au(111) phase of Ni(400 Å)/Au(400 Å) layers before annealing and (b) after annealing. These process were performed in in-house x-ray setup using Cu $K\alpha$, that is, $\lambda = 1.541 \text{\AA}$

다. 이렇게 준비된 샘플을 공기 중 650 °C에서 1시간 동안 열처리하였으며 주사전자 현미경(FESEM)을 이용하여 각각의 형상분석을 수행하였다.

질화물 반도체 위에 Ni/Au 박막의 산화과정 동안 일어나는 구조적인 변화를 자세히 관찰하기 위해 열처리는 더 낮은 온도인 350 °C에서 실행하였다. 이런 열처리 동안 일어나는 Ni/Au 박막의 구조적인 변화를 포항공속기연구소의 5C2 빔라인에서 실시간 x선 산란 연구를 통하여 관찰하였다. 이때 포항공속기연구소의 방사광 x-선은 처음에 세로 방향으로 거울에 의해 초점이 맞춰지고, 다음에 두개의 실리콘 단색광장치에 의해 1.239 Å의 파장을 가진 단파장의 x-선으로 초점이 맞춰진다.

3. 결과 및 고찰

그림 1의 x-선 회절에서 p형 질화물(0002) 반도체 위에 Ni/Au 400 Å 두께의 박막은 (111)방향으로 성장됨을 알 수 있었다. 그리고 역격자 공간에서 q_z , 즉, 표면에 수직인 방향을 따라 x-선 회절 실험을 실행하였다. 공기 중 650 °C에서 열처리 후 니켈은 완전히 사라지고 새로운 NiO가 (111) 방향으로 생성되었다. 또한, 열처리 후 금(111) 회절의 위치는 2.669 \AA^{-1} 에서 2.676 \AA^{-1} 로 더 큰 q_z 방향으로 이동하였다 [Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS)에서 벌크 금(111) 회절의 q_z 값은 2.668 \AA^{-1} 이다]. 이런 결과는 열처리 후 금에 여전히 적은 양의 니켈 원자가 포함되어 있다는 것을 나타낸다 [금 원자 반지름은 1.442 \AA 으로써 니켈 원자 반지름 1.246 \AA 보다 더 큼]. 그림 2 (a)와 (b)는 각각 샘플의 열처리 전과 열처리 후의 금(111) 상에 대한 x-선 회절 상을 이차원 적으로 나타낸 것이다. 열처리 후 q_z 방향으로 금의 전체 너비의 감소는 금의 도메인 크기가 증가했다는 것을 나타낸다. Sherrer 식 (12)을 적용결과 즉, $L(\text{domain size}) = 2\pi/\Delta q(\text{FWHM})$, 도메인 크기는 332 \AA 에서 415 \AA 으로 증가함을 확인하였다. 또한, q_x 방향으로 전체 폭의 감소는 금의 결정성이 향상되었음을 의미한다. 또한 열처리 후에 NiO의 새로운 상이 생성됨을 알 수 있었다.

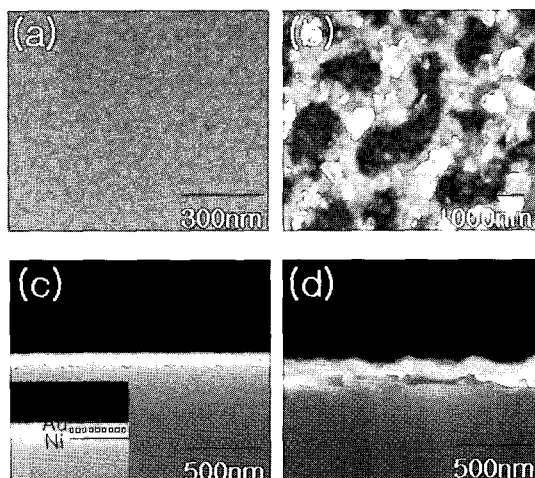


Figure 3. (a) Surface morphology of Au(400 Å)/Ni(400 Å)/p-GaN observed by FESEM before thermal oxidation and (b) after thermal oxidation at 650 °C in air. (c) Cross-sectional SEM image of Au(400 Å)/Ni(400 Å)/p-GaN before thermal oxidation and (d) after thermal oxidation at 650 °C in air.

열처리 전후의 박막 표면의 형태는 주사 전자 현미경에 의해 관측된 그림 3 (a)와 (b)로 알 수 있다. 그림 3 (a)는 열처리 전 샘플의 표면으로써 표면이 어떤 특이한 점이 없이 고르다는 것을 알 수 있다. 하지만 열처리 후 그림 3(b)의 표면에서는 많은 변화가 일어났다. 우선 어떤 아일랜드 모양의 표면이 형성되었다. 이런 아일랜드 모양의 표면은 이전 논문들에 의하면 금과 니켈 박막의 열처리 중 혼합에 의한 것과 니켈의 바깥쪽으로는 확산과 또한, 니켈의 충분한 산화의 결과로 보고 있다 [14-15]. 이런 결과들은 후에 논의될 실시간 x선 산란의 결과와도 일치한다. 그림 3 (c)와 (d)는 샘플의 단면 형상으로 열처리 후 단면에 많은 구멍들이 생겼다는 것을 알 수 있었다. 그림 3 (c)의 삽입 그림에서 열처리 전 니켈과 금의 계면이 확실하게 관측되었다. 하지만 열처리 후 그림 3 (d)에서와 같이 니켈과 금은 전혀 구분되지 않았으며 표면이 상당히 거칠어졌음이 관측되었다. 이런 현상은 니켈과 금의 산화과정 중 혼합과 대부분의 니켈이 산화되어 NiO의 새로운 상이 형성된 결과라고 생각할 수 있다. 또한, 열처리 후 시료의 전체 두께는 초기 두께의

두 배 이상인 1,800 Å 정도로 증가되었다. 이런 결과는 많은 구멍들이 생김으로써 이 부분을 채우지 못한 만큼 전체 두께가 증가한 것으로 예측할 수 있다. 하지만 열처리 후에 형성된 이런 많은 구멍들은 p형 질화물 반도체 접촉 면적의 감소를 낳음으로써 어떤 전기적 특성에 악영향을 미칠 것은 분명하다. 따라서 접촉 저항도 증가되리라 예상된다 [13].

이런 열처리 전과 열처리 후의 산화 과정 동안 일어나는 구조 변화를 상세히 연구하기 위하여 낮은 온도인 350 °C에서 열처리를 실행하였다. 물론 이런 낮은 온도는 400 Å 두께를 가진 니켈 박막을 충분히 산화시켜 NiO로 완전히 변화시키는 부족한 열적 에너지를 가졌다. 하지만 낮은 온도에서는 산화가 천천히 일어나므로, 산화과정 동안 일어나는 구조적인 변화를 세밀히 관찰할 수 있었다.

p형 질화물 반도체 위에 Ni/Au 박막의 공기 중에서 350 °C로 열처리 할 때 일어나는 산화과정 동안 일어나는 구조적인 변화는 그림 4의 실시간 x선 산란 프로파일에서 보여진다. 공기 중에서 열처리가 시작되면서 금(111) 회절의 위치는 열적 팽창의 영향으로 더 작은 q_z 방향으로 이동하였다. 지속적인 열처리에 의해 금 쪽으로 니켈 원자가 확산함으로써 즉, 금의 원자 반지름 보다 더 작은 니켈 원자가 들어옴으로써, 더 큰 q_z 방향으로 금의 회절 위치가 이동하는 것을 관측할 수 있었다. 또한 열처리 시간 746초 때에는 금 회절 프로파일 근처의 날개에서 간섭 무늬들을 관측할 수 있었다. 이런 간섭 무늬들은 금의 도메인들이 잘 배열돼 있음을 뜻하고 배열 도메인들의 표면과 계면이 원자적으로 매끄럽다는 것을 나타낸다. 하지만 니켈 회절 프로파일 근처에서는 금에서와 같이 간섭 무늬들을 확연하게 관측할 수 없었다. 이런 금에서의 간섭 무늬들은 열처리 시간이 지나면서 1,429초 때에는 관측되지 않았다. 이러한 현상은 산화과정 동안 니켈과 금 박막의 계면이 무너지면서 서로 원자적으로 섞인다는 것을 암시해 주는 것이다. 또한, 열처리 시간 1,429초에서 금 (111) Bragg 회절 상 우측에 화살 표시한 새로운 상이 나타나는 것을 볼 수 있다. 이것은 니켈 원자의 금쪽으로는 확산에 의한 결과로 니켈 원자의 양이 틀린 금 원자 추가되는

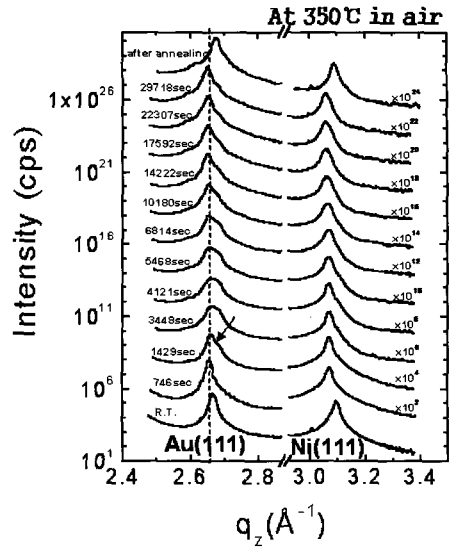


Figure 4. Series of in situ x-ray diffraction profiles for Ni/Au layers obtained during thermal oxidation at 350 °C in air as a function of oxidation time.

고용체를 생성하는 것을 의미한다. 또한 이런 금 고용체의 산란 강도는 점점 커지다가 열처리 시간 4,121초에서 최고로 세지고 그 이후로 감소하는 것을 볼 수 있다. 이는 금고용체에 포함되어 있는 니켈원자의 산소와 결합하기 위한 밖으로의 확산에 의한 것으로 이러한 과정을 통하여 NiO가 형성되었다. 이런 니켈 원자의 바깥쪽으로는 확산에 의해 NiO가 형성되는 것이다. 동시에 니켈 (111) Bragg 회절강도는 지속적으로 감소하였으며 이는 니켈원자의 확산에 의해 감소한 니켈원자들이 NiO로 변형되었음을 증명해주는 것이다.

그림 4의 350 °C에서 산화과정 후 상온에서 측정된 금의 회절 상에서 니켈이 완전히 없어지지 않았음에도 불구하고 그림 5 (a)에서 금(111) 회절상의 좌측으로 NiO(111) 회절 프로파일을 확인함으로써 분명히 NiO의 새로운 상이 형성되었다는 것을 알 수 있었다. 그림 5 (a)의 x선 회절 프로파일은 Au(111) 회절의 specular 위치로부터 1° 벗어난 off-specular 방향에서 측정하였다. 그림 5 (b)와 (c) 각각 NiO와 금의 횡단 록킹한 것으로 산화 후 금의 반치폭이 작아짐을 확인하였으며 이로부터 금의 결정성이 향상되었음을 확인하였다.

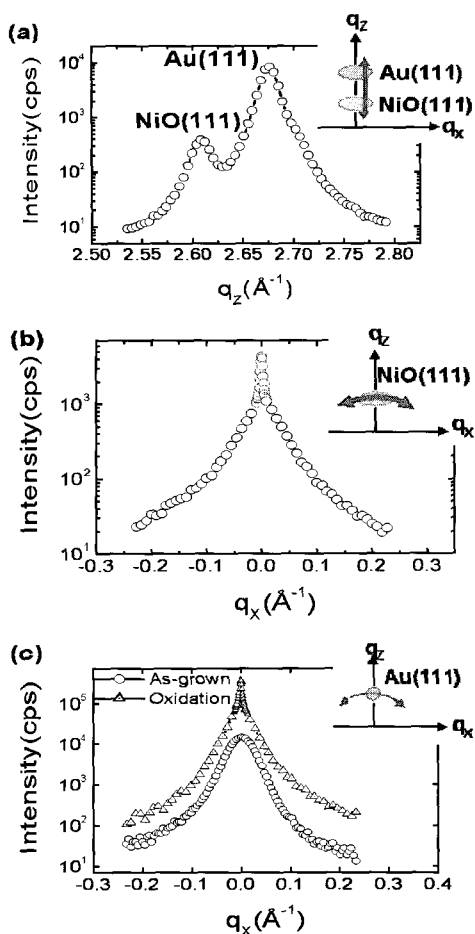


Figure 5. (a) Powder x-ray diffraction profiles measured in the off-specular direction at the angle of 1° away from the peak of the rocking curves of Au(111). (b) Transverse rocking profile of NiO(111). (c) Transverse rocking profile before and after annealing of Au(111)

4. 결론

실시간 x-선 산란을 이용하여 p형 질화물 위에 Ni(400 Å)/Au(400 Å) 박막의 공기 중에서 산화과정 동안 일어나는 구조적인 변화를 조사하였다. 그 결과 350 °C의 열처리 온도에서 산화과정 동안 니켈과 금 박막들이 서로 섞인다는 것을 확인하였고 금 회절 상의 우측에서 니켈의 양이 틀린 금 고용체의 새로운 상이 생성됨을 확인하였다. 또한, 이런

금 고용체에 포함된 니켈 원자는 산화의 진행에 따라 밖으로 확산함으로써 새로운 상이 형성되었음을 확인하였다. 최종적으로, 금 고용체에 포함된 니켈 원자의 바깥쪽으로의 확산에 의해 하나의 벌크 금(111) 회절 위치로 이동함을 관측하였고, 이러한 금 벌크 자체도 여전히 소량의 니켈 원자를 포함하고 있다는 것을 알 수 있었다. 이러한 결과는 650 °C에서 열처리 한 후의 금의 회절 상에서도 확인할 수 있었다.

5. 감사의 글

한국 광기술원의 고효율 대면적 청색 발광소자 칩에 대한 광산업 연구과제는 부분적으로 이 연구를 지원했다. 이 연구는 또한 과학기술부의 국가지정연구실 사업에 의해 지원되었다.

참고 문헌

- [1] S. Nakamura, T. Mukai, and M. Senoh, Appl. Phys. Lett. **64**, 1687 (1994).
- [2] S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita, Y. Sugimoto, and H. Kiyoku, Jpn. J. Appl. Phys. **36**, L1130 (1997).
- [3] S. Nakamura, M. Senoh, and T. Mukai, Appl. Phys. Lett. **62**, 2390 (1993).
- [4] S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita, H. Kiyoku, Y. Sugimoto, T. Kozaki, H. Umemoto, M. Sano, and K. Chocho, Appl. Phys. Lett. **72**, 2014 (1998).
- [5] J.-K. Ho, C.-S. Jong, C. C. Chiu, C.-N. Huang, K.-K. Shih, L.-C. Chen, F.-R. Chen, and J.-J. Kai, J. Appl. Phys. **86**, 4491 (1999).
- [6] L.-C. Chen, J.-K. Ho, C.-S. Jong, C. C. Chiu, K.-K. Shih, R.-F. Chen, J.-J. Kai, and L. Chang, Appl. Phys. Lett. **76**, 3703 (2000).
- [7] Y. Koide, T. Maeda, T. Kawakami, S. Fujita, T. Uemura, N. Shibata, and M. Muraka-

- mi, J. Electron. Mater. **28**, 341 (1999).
- [8] T. Maeda, Y. Koide, and M. Murakami, Appl. Phys. Lett. **75**, 4145 (1999).
- [9] D. Qiao, L. S. Yu, S. S. Lau, J. Y. Lin, H. X. Jiang, and T. E. Haynes, J. Appl. Phys. **88**, 4196 (2000).
- [10] C. C. Kim, J. K. Kim, J.-L. Lee, J. H. Je, M. S. Yi, D. Y. Noh, Y. Hwu, and P. Ruerana, Appl. Phys. Lett. **78**, 3773 (2001).
- [11] R.-H. Horng, D.-S. Wu, and Y.-C. Lien, W.-H. Lan, Appl. Phys. Lett. **79**, 2925 (2001).
- [12] B. E. Warren, *X-ray diffraction*, (Addison-Wesley, Reading MA, 1969), Chap. 13.
- [13] L.-C. Chen, F.-R. Chen, and J.-J. Kai, L. Chang, J.-K. Ho, C.-S. Jong, C. C. Chiu, C.-N. Huang, C.-Y. Chen, and K.-K. Shih, J. Appl. Phys. **86**, 7 (1999).
- [14] H. W. Jang, S. Y. Kim, and J.-L. Lee, J. Appl. Phys. **94**, 3 (2003).
- [15] Y. Hagio, H. Sugahara, T. Maruyama, Y. Nanishi, K. Akimoto, T. Miyajima, and S. Kijima, Jpn. J. Appl. Phys. **41**, 2493 (2002).