플라즈마분자선에피탁시법을 이용한 사파이어 기판 위 질화알루미늄 박막의 에피탁시 성장

이효성* · 한석규* · 임동석** · 신은정** · 임세환** · 홍순구*,***†
정명호*** · 이정용*** · Takafumi Yao****

*충남대학교 신소재공학과, **충남대학교 녹색에너지기술전문대학원, ***KAIST 신소재공학과
****Tohoku University Center for Interdisciplinary Research

Growth of Epitaxial AlN Thin Films on Sapphire Substrates by Plasma-Assisted Molecular Beam Epitaxy

Hyosung Lee*, Seok Kyu Han*, Dong Seok Lim**, Eun-Jung Shin**, Se Hwan Lim**, Soon-Ku Hong*,***†, Myoungho Jeong***, Jeong Yong Lee*** and Takafumi Yao****

*Department of Advanced Materials Engineering, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea

**Graduate school of Green Energy Technology, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea

***Department of Materials Science and Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology, Daejeon 305-701, Korea

****Center for Interdisciplinary Research, Tohoku University, Sendai 980-8578, Japan

(2011년 10월 6일 접수 : 2011년 10월 26일 최종수정 : 2011년 11월 7일 채택)

Abstract We report growth of epitaxial AlN thin films on c-plane sapphire substrates by plasma-assisted molecular beam epitaxy. To achieve two-dimensional growth the substrates were nitrided by nitrogen plasma prior to the AlN growth, which resulted in the formation of a two-dimensional single crystalline AlN layer. The formation of the two-dimensional AlN layer by the nitridation process was confirmed by the observation of streaky reflection high energy electron diffraction (RHEED) patterns. The growth of AlN thin films was performed on the nitrided AlN layer by changing the Al beam flux with the fixed nitrogen flux at 860°C. The growth mode of AlN films was also affected by the beam flux. By increasing the Al beam flux, two-dimensional growth of AlN films was favored, and a very flat surface with a root mean square roughness of 0.196 nm (for the $2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$ area) was obtained. Interestingly, additional diffraction lines were observed for the two-dimensionally grown AlN films, which were probably caused by the Al adlayer, which was similar to a report of Ga adlayer in the two-dimensional growth of GaN. Al droplets were observed in the sample grown with a higher Al beam flux after cooling to room temperature, which resulted from the excessive Al flux.

Key words AlN, molecular beam epitaxy, Al adlayer, Al droplet, RHEED.

1. 서 론

상온에서 각각 0.7eV, 3.2eV, 6.2eV의 직접 천이형 띠 간격을 가지는 질화인듐(InN), 질화갈륨(GaN), 질화알루미늄(AlN)으로 대변되는 III-질화물 반도체는 이러한 세 물질 간의 연속적인 고용체를 만들 수 있으며, 이들의 조성을 변화 시킴으로써 다양한 띠 간격과 그에 따른 파장의 변화를 가지는 광소자 제조가 가능하다.¹⁾ 최근 깊은 자외선 영역 범위의 발광파장을 가지는 광소자는 살

균, 공기오염 정화와 같은 환경 및 의료용 응용, 고용량 광기록저장매체 기기 응용, 자외 발광소자 및 이에 기반을 둔 백색광원 응용 등 다양한 분야로의 응용이 기대되고 있다.

280 nm 이하 파장을 갖는 UV-C영역은 뛰어난 살균효과와 오염물질 정화능력이 입증 되었으며, 사회적 문제인 희귀질병 예방과 환경오염 개선에 큰 영향을 줄 것이라 기대되고 있다.²⁻⁴⁾ 특히, 6.2eV의 띠간격을 가지는 질화알루미늄은 200 nm의 파장을 가지는 광소자의 제작이 이론적으로 가능하게끔 하는 매우 중요한 물질로서 III-질화물 반도체 기반의 깊은 자외 발광소자 상용화를 위해서는 고품질 질화알루미늄박막의 성장이 필요하다.⁵⁻⁸⁾

†Corresponding author

E-Mail : soonku@cnu.ac.kr (S. -K. Hong)

본 논문에서는 플라즈마 분자선에피탁시 방법을 사용하여 c-면 사파이어 기판 위에 에피탁시 질화알루미늄 박막을 성장하였으며, 성장 중의 알루미늄 소스 플럭스의 변화에 따른 성장과정 및 성장된 박막의 구조적 특성에 대하여 조사하였다.

2. 실험 방법

질화알루미늄 박막은 c-면 사파이어 기판에 플라즈마 분자선에피탁시 장비를 이용하여 성장하였다. 사파이어 기판은 다음의 3단계의 세척과정을 거쳐서 준비되었다. 첫째 아세톤, 메탄올, 증류수에서 각 10분씩 초음파 세척, 둘째 황산:인산 (3:1 부피 비) 용액을 이용하여 160°C 에서 15분간 화학적 세척, 셋째 성장챔버에서 900°C 에서 20분간 열적세척을 실시하였다. 질화알루미늄의 성장을 위한 소스로는 고체알루미늄 방출셀과 질소 플라즈마 셀을 이용하였다. 성장 챔버의 초기 진공도는 약 9×10^{-9} torr 이었으며, 성장 시 공급하는 0.76sccm로 고정된 질소 가스 유량 (플라즈마 파워는 150W)으로 성장 중 챔버의 진공도는 약 3.2×10^{-5} torr 였다. 질화알루미늄 박막의 성장은 알루미늄 플럭스를 변화시켜 실시하였으며, 알루미늄 플럭스는 beam equivalent pressure (BEP)로 2.5, 2.6, 2.7, 2.8×10^{-7} torr 이다. 성장 시 기판온도는 860°C 로 고정하였으며 성장된 질화알루미늄 박막의 두께는 약 200~230 nm 이다.

성장 시 성장거동, 기판과의 방향관계, 표면의 모폴로지 변화는 고에너지반사전자회절 (reflection high energy electron diffraction, RHEED)로 관찰하였다. 추가로 성장된 시료의 표면은 원자력간현미경(atomic force microscope, AFM)과 주사전자현미경(scanning electron microscope, SEM)을 이용하여 관찰하였으며, 에너지분산분광기(energy dispersive spectroscopy, EDS)를 사용하여 표면에서 특정 지역의 성분을 조사하였다. 성장된 질화알루미늄 박막의 구조 및 결정성은 Θ -2 Θ X-선회절(X-ray diffraction, XRD)로 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

C-면 사파이어 기판에 질화알루미늄 박막을 성장하기 전 사파이어 기판은 질소플라즈마를 이용하여 860°C 에서 질화처리를 하였다. Fig. 1은 질화처리 과정 중 관찰한 RHEED 패턴의 변화를 보여준다. Fig. 1(a) 와 (b)는 질화처리 전 열적세척이 끝난 사파이어 기판에서 얻은 RHEED 패턴으로서 Al_2O_3 [10-10] azimuth와[11-20] azimuth에 해당되는 단결정 사파이어 패턴을 각각 보여준다. 여기서 RHEED 패턴이 streaky 하게 관찰되는 것으로 보아,

Fig. 1. RHEED patterns for the nitridation process of a c-plane sapphire substrate. Before the nitridation (a and b), during the nitridation (c and d) and after the nitridation (e and f). Additional streaky diffraction lines appeared by nitridation were marked by arrows.

사파이어 기판이 원자레벨로 매우 평평한 상태임을 알 수 있다. Fig. 1(c)와 (d)는 질화처리 중의 RHEED 패턴을 보여준다. 여기서 보듯이 질화처리 시 기존 사파이어 기판에서 관찰되었던 회절패턴에 화살표로 표시한 바와 같이 추가적으로 회절이 관찰되며 이는 질화처리에 의하여 사파이어 기판에 매우 얇은 질화알루미늄 층이 생성되는 것을 보여준다. 이러한 질화알루미늄 층의 생성은 Fig. 1(e)와 (f)의 질화처리가 완료된 후 관찰한 RHEED 에서 명확히 알 수 있다. 즉, Fig. 1(e)와 (f)를 보면 Fig. 1(a)와 (b)의 사파이어 기판에서 관찰되는 RHEED 패턴과 전혀 다른 새로운 RHEED 패턴을 볼 수 있으며 이 패턴은 AlN [11-20] azimuth와 [10-10] azimuth 에 해당되는 단결정 질화알루미늄 패턴을 각각 보여준다. 여기서 질화알루미늄 패턴 역시 streaky 하게 관찰되는 것으로 보아, 질화처리에 의하여 사파이어 기판 위에 원자레벨로 매우 평평한 질화알루미늄 층이 형성되었음을 알 수 있다. 관찰된 RHEED 패턴으로부터 사파이어 기판과 질화알루미늄 층 사이의 에피탁시 관계는 $[11-20]\text{AlN}/[10-10]\text{Al}_2\text{O}_3$ 와 $[10-10]\text{AlN}/[11-20]\text{Al}_2\text{O}_3$ 임을 알 수 있으며 이는 질화알루미늄이 사파이어에 대하여 결정학적으로 30° 회전하여 생성되었음을 보여주며 이는 사파이어 기판과 질화알루미늄 층 사이의 격자부정합을 감소시키기 위한 결과이다.⁹⁾

질화알루미늄 박막은 질화처리가 끝난 사파이어 기판

Fig. 2. RHEED patterns observed just before the growth finish from the AlN films grown with different Al BEP values of (a, b) 2.5×10^{-7} torr, (c, d) 2.6×10^{-7} torr, (e, f) 2.7×10^{-7} torr and (g, h) 2.8×10^{-7} torr.

위에 성장하였다. Fig. 2는 알루미늄 플렉스를 변화시켜 성장된 질화알루미늄박막의 RHEED 패턴을 보여준다. Fig. 2에서 보듯이 관찰된 RHEED 패턴은 단결정 질화알루미늄의 [11-20] azimuth 와 [10-10] azimuth 에서 얻어지는 단결정 패턴을 보여주며, 질화알루미늄박막이 단결정 박막으로 성장되었음을 말해준다. 관찰된 RHEED 패턴으로부터 사파이어 기판과 성장된 질화알루미늄박막 사이의 에피택시 관계는 [11-20]AlN//[10-10]Al₂O₃와 [10-10]AlN//[11-20]Al₂O₃임을 알 수 있다. Fig. 2(a), (b)와 (c), (d)는 각각 알루미늄 소스의 플렉스가 BEP 2.5×10^{-7} torr와 2.6×10^{-7} torr에서 성장 한 시료로서 spotty한 RHEED 패턴을 보여준다. 이는 island 형태의 3차원 성장이 이루어졌음을 암시한다. 반면에 Fig. 2(e), (f)와 (g), (h)는 각각 알루미늄 소스의 플렉스가 BEP 2.7×10^{-7} torr와 2.8×10^{-7} torr에서 성장 한 시료로서 streaky한 RHEED 패턴을 보여주며, 이는 2차원 성장이 이루어졌음을 암시한다. 따라서 본 실험에서는 알루미늄 플렉스가 질화알루미늄 박막의 성장거동에 매우 큰 영향을 미치며, 알루미

Fig. 3. XRD θ - 2θ scan results from the samples grown with different Al BEP. (Peak positions marked by each symbol correspond to; ∇ : AlN(0002)plane, $\blacktriangledown$: AlN(0004)plane, $\square$: Al(111)plane, $\blacksquare$: Al(200)plane, $\circ$: Al₂O₃ (0006) plane, $\diamond$: W-filament).

늄 플렉스가 BEP 2.5×10^{-7} torr 에서 2.8×10^{-7} torr으로 증가함에 따라 2차원 성장이 촉진됨을 알 수 있다. Fig. 2(e) 와 (g)의 RHEED 패턴을 보면 화살표로 표시한 곳에 추가적인 회절이 관찰되고 있음을 알 수 있는데 이에 대한 토의는 뒤에 언급하였다.

Fig. 3은 앞서 알루미늄 소스의 플렉스를 달리하여 성장한 질화알루미늄 박막의 XRD θ - 2θ scan 분석 결과이다. 알루미늄의 플렉스가 BEP 2.8×10^{-7} torr의 시료를 제외하고 모든 시료에서 알루미늄 (0002)면, (0004)면 피크와 사파이어 (0006)면 만이 관찰된다. 그러나 알루미늄의 플렉스가 BEP 2.8×10^{-7} torr인 시료는 추가적으로 알루미늄 (111)면과 (200)면 피크가 관찰되며, 이는 알루미늄 플렉스가 공급되는 질소 플렉스에 비하여 과도하게 잉여로 존재하여 반응하지 못한 알루미늄이 표면에 존재하고 있음을 의미한다. 이러한 것을 확인하기 위하여 알루미늄의 플렉스가 BEP 2.8×10^{-7} torr인 시료의 표면을 SEM으로 관찰하였으며 그 결과 Fig. 4에서 보듯이 표면에 5~10 μ m 크기의 둥그런 형상의 모양을 가지는 덩어리들이 관찰되었다. Table 1에 제시한 Fig. 4의 A와 B

Fig. 4. Plan-view SEM image of the AlN film grown with the Al BEP of 2.8×10^{-7} torr sample (EDS composition analysis was performed on the two positions marked A and B as shown in Table 1).

Table 1. Average atomic percentage composition on the position A and on the B marked in Fig. 4.

Elements	Point A: bottom surface	Point B: droplet
N	51.17 at. %	-
C	-	5.97 at. %
O	-	1.93 at. %
Al	48.83 at. %	91.65 at. %
Ag	-	0.45 at. %
Total	100.00 at. %	100.00 at. %

지역에 대하여 얻은 EDS 분석결과에서 보듯이 Fig. 4의 평평한 박막지역 A에서의 조성은 알루미늄과 질소가 거의 50%로 균등하게 나타나는 반면에 둥그런 형상의 모양을 가지는 덩어리 지역 B의 조성은 90% 이상이 알루미늄임을 알 수 있다. 본 실험에서 성장온도가 860°C 이고 알루미늄의 용점이 660°C 인 것을 고려하면, 알루미늄의 플럭스가 BEP 2.8×10^{-7} torr인 시료의 경우 잉여로 남은 알루미늄이 성장 중에 박막 표면에 용융된 알루미늄 형태로 존재하다가 성장이 끝난 후 시료가 상온으로 냉각되어 고체 알루미늄으로 남게 된 것임을 유추할 수 있으며 이러한 이유로 둥그런 덩어리 형태로 관찰됨을 알 수 있다. 여기서 Fig. 2의 RHEED 패턴을 고려하면 알루미늄 플럭스가 BEP 2.8×10^{-7} torr인 시료에서도 streaky한 RHEED 패턴이 관찰되는 것을 보아 잉여로 존재하였던 알루미늄이 성장 중에는 매우 얇고 평평한 액체 층 또는 Al 잉여층(adlayer)로 존재하고 있었을 것으로 생각된다. 이러한 표면에서의 III족 원소의 잉여층에 대한 관찰은 GaN의 성장에 있어서도 이미 보

Fig. 5. AFM image of the AlN film grown with the Al BEP of 2.7×10^{-7} torr.

고된 바 있으며¹⁰⁾ 이러한 III-족 잉여층은 GaN에서 관찰되는 1X1 RHEED 패턴에 추가적인 회절에 의한 회절띠를 생성하여 소위 말하는 '1X1' 표면구조가 관찰되는 것으로 알려져 있다.¹⁰⁾ 앞서 언급한 바와 같이 Fig. 2(e)와 (g)의 RHEED 패턴을 보면 화살표로 표시한 곳에 추가적인 회절이 관찰되고 있음을 알 수 있다. AlN [10-10]면의 면간거리를 고려하여 화살표로 표시한 추가적으로 나타나는 회절패턴의 면간거리를 계산하면 약 0.24 nm 로 Al (111)면의 면간거리와 유사함을 알 수 있다. 그러나 여기서 알루미늄 플럭스가 BEP 2.7×10^{-7} torr로 성장된 시료의 경우 성장이 완료된 후 표면에서 알루미늄 덩어리를 관찰할 수 없었으며 이로부터 알루미늄 플럭스가 BEP 2.7×10^{-7} torr로 성장된 시료의 경우에는 RHEED 패턴에서 추가적인 회절에 의한 회절띠를 생성시킨 Al 잉여층의 양이 매우 적은 것으로 판단된다. Fig. 5는 알루미늄 플럭스가 BEP 2.7×10^{-7} torr로 성장된 시료의 AFM 이미지로서 표면의 거칠기는 0.196 nm 로 매우 평탄한 면을 가지고 있음을 알 수 있다. 여기서 존재할 것으로 예상되는 Al 잉여층의 모습은 확인하기 어려우며 이러한 점은 GaN의 경우에도 Ga 잉여층의 높이가 1-2 원자층 높이로¹⁰⁾ 매우 작음을 고려하면 이해할 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 플라즈마 분자선에피탁시 장치를 이용하여 c-면 사파이어 기판 위에 질화알루미늄 박막을 에피택시 성장을 하였다. 우선 사파이어 기판을 질소플라즈마로 질화처리 하여 기판 표면에 질화알루미늄 층이 2차원 성장됨을 RHEED 패턴에서 확인할 수 있었다. 이

러한 표면에 알루미늄 플럭스 양을 변화시켜 성장한 질화알루미늄 박막의 경우 알루미늄 양이 $\text{BEP } 2.5 \times 10^{-7} \text{ torr}$ 에서 $2.8 \times 10^{-7} \text{ torr}$ 으로 증가함에 따라 3차원 성장에서 2차원 성장으로 성장거동이 바뀌었다. 2차원 성장을 하여 원자레벨로 매우 평평한 모폴로지를 가지는 시료에서 GaN 박막 성장에서 보고된 Ga 잉여층에 의한 소위 말하는 '1X1' 표면구조와 유사하게 Al 잉여층의 존재 결과에 기인한 것으로 생각되는 추가적인 회절선이 RHEED 패턴에서 관찰되었다. 성장된 시료 중에서 알루미늄 플럭스 양이 가장 많은 시료의 경우 표면에 용융되었다가 응고한 결과로 예상되는 둥그런 덩어리 형태의 Al이 관찰되었다. 이러한 알루미늄 덩어리 없이 2차원 성장된 질화알루미늄 박막의 표면 조도는 0.196 nm 로 매우 평탄하였다.

감사의 글

본 연구는 2011년도 한국연구재단의 중견연구자지원사업(핵심연구)의 지원을 받아 수행하였습니다(과제번호:2011-0016137).

참 고 문 헌

1. H. Morkoc, Handbook of Nitride Semoconductors and Devices, Vol. 1, p.1-100, Wiley-VCH, Germany (2008).
2. S. Vilhunen, H. Sarkka and M. Sillanpaa, Environ. Sci. Pollut. Res., **16**, 439 (2009).
3. A. Kinoshita, H. Hirayama, M. Ainoya, Y. Aoyagi and A. Hirata, Appl. Phys. Lett., **77**, 175 (2000).
4. H. Hirayama, S. Fujikawa, N. Noguchi, J. Norimatsu, T. Takano, K. Tsubaki and N. Kamata, Phys. Status Solidi, **206**, 1176 (2009).
5. C. Zhang, Z. B. Hao, F. Ren, J. N. Hu and Y. Luo, Chin. Phys. Lett., **27**, 058101 (2010).
6. N. Faleev, H. Lu and W. J. Schaff, J. Appl. Phys., **101**, 093516 (2007).
7. A. M. Cardenas-Valencia, S. Onishi and B. Rossie, Phys. Lett., **375**, 1000 (2011).
8. K. S. Baek, M. S. Jo, Y. G. Lee, K. G. Sadasivam, Y. H. Song, S. H. Kim, J. K. Kim, S. R. Jeon and J. K. Lee, Kor. J. Mater. Res., **21**(5), 273(2011) (in Korean).
9. F. Dwikusuma and T. F. Kuech, J. Appl. Phys., **94**, 5656 (2003).
10. A. R. Smith, R. M. Feenstra, D. W. Greve, M. S. Shin, M. Skowronski, J. Neugebauer and J. E. Northrup, J. Vac. Sci. Tech. B, **16**, 2242 (1998).