플라즈마분자선에 피탁시법을 이용한 C-면 사파이어 기판 위 질화인듐갈륨박막의 에피탁시 성장

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

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

Plasma-Assisted Molecular Beam Epitaxy of $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ Films on C-plane Sapphire Substrates

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

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

**Department of Advanced Materials Engineering, 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

(2012년 3월 11일 접수 : 2012년 3월 27일 최종수정 : 2012년 3월 30일 채택)

Abstract We report plasma-assisted molecular beam epitaxy of $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ films on c-plane sapphire substrates. Prior to the growth of $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ films, GaN film was grown on the nitride c-plane sapphire substrate by two-dimensional (2D) growth mode. For the growth of GaN, Ga flux of 3.7×10^{-8} torr as a beam equivalent pressure (BEP) and a plasma power of 150 W with a nitrogen flow rate of 0.76 sccm were fixed. The growth of 2D GaN growth was confirmed by *in-situ* reflection high-energy electron diffraction (RHEED) by observing a streaky RHEED pattern with a strong specular spot. InN films showed lower growth rates even with the same growth conditions (same growth temperature, same plasma condition, and same BEP value of III element) than those of GaN films. It was observed that the growth rate of GaN is 1.7 times higher than that of InN, which is probably caused by the higher vapor pressure of In. For the growth of $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ films with different In compositions, total III-element flux (Ga plus In BEPs) was set to 3.7×10^{-8} torr, which was the BEP value for the 2D growth of GaN. The In compositions of the $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ films were determined to be 28, 41, 45, and 53% based on the peak position of (0002) reflection in x-ray θ -2 θ measurements. The growth of $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ films did not show a streaky RHEED pattern but showed spotty patterns with weak streaky lines. This means that the net sticking coefficients of In and Ga, considered based on the growth rates of GaN and InN, are not the only factor governing the growth mode; another factor such as migration velocity should be considered. The sample with an In composition of 41% showed the lowest full width at half maximum value of 0.20 degree from the x-ray (0002) omega rocking curve measurements and the lowest root mean square roughness value of 0.71 nm.

Key words InGa_xN, GaN, InN, plasma-assisted molecular beam epitaxy, growth mode.

1. 서 론

III-V족 화합물 반도체인 질화인듐(InN), 질화갈륨(GaN)은 직접천이형 물질로 0.7 eV(질화인듐, InN)에서 3.4 eV

(질화갈륨, GaN)까지의 넓은 에너지 밴드갭과 높은 캐리어 이동성 및 고온에서의 화학적 안정성 그리고 방사선에 대한 저항성을 가지고 있어 전기적, 광학적 소자로서 응용이 많은 물질이다.¹⁾ 특히 질화갈륨은 인듐(In)과 알루미늄(Al)을 이용하여 에너지 띠 간격을 자유롭게 조절할 수 있어 청색과 녹색의 발광다이오드(LED)나 레이저 다이오드(LD)소자로 응용되고 있다.²⁾ 또한 질화인듐갈륨

†Corresponding author

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

은 인듐의 조성에 따라서 밴드갭에너지가 0.7~3.4 eV까지 변화가 가능하므로 태양광 에너지 스펙트럼의 전체 범위를 커버하여 태양전지소자로서의 응용이 기대된다.³⁾ 그러나 이러한 특성에도 불구하고 질화갈륨과 질화인듐의 최적의 결정성장 조건이 서로 달라 양질의 질화인듐갈륨 박막의 성장이 어려울 뿐만 아니라 질화인듐갈륨 박막의 성장에 있어 목표하는 에너지 밴드갭을 결정 하기 위한 인듐 조성 제어가 매우 어렵다는 문제점을 가지고 있다.

본 논문에서는 c-면 사파이어 기판 위에 플라즈마 분자선 에피택시 방법을 사용하여 질화인듐갈륨 박막을 성장하였으며, 인듐과 갈륨 소스의 플럭스 변화에 따른 질화인듐갈륨 박막의 인듐 조성변화 및 성장된 박막의 구조적 특성에 대하여 조사하였다.

2. 실험 방법

질화인듐갈륨 박막은 c-면 사파이어 기판에 플라즈마 분자선 에피택시 장비를 이용하여 성장하였으며, 질화인듐갈륨 박막 성장 전 사파이어 기판을 화학적 세척과 열적 세척을 통하여 준비하였다. 화학적 세척은 아세톤과 메탄올 그리고 증류수에서 각 10분씩 초음파 세척을 하고 이후 황산:인산 ($H_2SO_4:H_3PO_4=3:1$ 부피 비) 용액을 이용하여 160°C에서 15분간 화학적 세척을 하였다. 화학적 세척을 끝낸 사파이어 기판은 성장 챔버 내에 장입 후 900°C에서 30분간 열적 세척을 진행하였다.

질화인듐갈륨 성장을 위한 소스로는 질소 플라즈마 방출셀(effusion cell)과 고체인듐 방출셀 그리고 고체갈륨 방출셀을 이용하였으며, 성장 시 공급하는 질소 가스 유량은 0.76sccm이고 플라즈마 파워는 150W로 고정하였다.

실험은 세 단계에 걸쳐 진행하였다. 첫 단계 실험은 질화인듐 박막과 질화갈륨 박막을 같은 성장조건 (동일 기판온도, 동일한 소스 플럭스 값)으로 성장시킨 후, 각 박막의 성장속도를 구하여 동일한 성장조건으로 성장한 두 물질간의 성장속도 차이를 계산하였다. 이 때 성장온도는 620°C로 고정하였으며, 인듐(In)은 $1.0, 2.4 \times 10^{-8}$ torr BEP (Beam Equivalent Pressure), 갈륨은 $1.0, 2.4 \times 10^{-8}$ torr BEP로 각 1시간 동안 성장 한 후 박막의 두께를 분석하였다. 두 번째 단계 실험은 질화갈륨 박막이 고정된 질소 유량에서 이차원적인 성장 거동을 나타내는 최적의 성장 조건을 찾는 실험을 하였다. 질화갈륨 박막 성장은 기판온도와 갈륨의 BEP를 $1.0\sim6.0 \times 10^{-8}$ torr의 조건으로 변화시켜 실시하였으며, 이때의 기판온도는 560°C ~ 640°C 까지 변화를 주어 진행하였다.

세 번째 단계 실험은 질화갈륨을 원충충으로 사용하고 그 위에 질화인듐갈륨 박막을 성장하는 것으로, 질화갈륨 박막이 이차원 성장을 하는 갈륨의 BEP를 인듐과 갈륨

의 총량으로 고정한 후 각 박막의 성장 속도를 고려하여 인듐의 BEP가 1.6, 1.9, 2.3, 2.6×10^{-8} torr 이고, 갈륨의 BEP가 2.2, 1.9, 1.5, 1.2×10^{-8} torr 가 되는 질화인듐갈륨 ($In_xGa_{1-x}N$) 박막을 성장하였다. 성장된 질화인듐갈륨 박막의 두께는 대략 180~200 nm이다.

질화인듐갈륨 박막 성장에 있어 물질간의 성장속도가 미치는 영향과 구조 및 결정성을 X-선회절(X-ray diffraction, XRD, RIGAKU-D/Max-RC)로 평가하였고, 성장 시 성장 거동, 기판과의 관계, 표면의 모폴로지 변화는 고에너지 반사전자회절(reflection high energy electron diffraction, RHEED)로 관찰하였다. 또한 성장된 시료의 표면은 원자력간현미경(atomic force microscope, AFM)과 주사전자현미경(scanning electron microscope, SEM)을 이용하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

질화갈륨 박막과 질화인듐 박막은 동일한 성장시간과 동일한 소스의 BEP로 박막을 성장하여도 물질의 종류에 따라 성장속도가 서로 다르다는 것을 확인할 수 있었다. 동일한 온도에서 동일한 BEP값으로 성장하였으나 질화갈륨 박막의 성장속도가 질화인듐 박막보다 약 1.72 배 컸다. 이는 인듐의 기화압력이 갈륨의 경우보다 크므로 동일한 BEP라도 실제로 박막의 성장에 기여하는 소스의 양이 갈륨의 경우가 인듐보다 크기 때문인 것으로 이해할 수 있다. 질화갈륨 박막과 질화인듐 박막의 성장속도 차이는 후에 진행된 질화인듐갈륨 박막 성장 시 예상 인듐 조성에 따른 인듐의 BEP를 적용할 때 사용하였다.

질화인듐갈륨 박막과 질화갈륨 박막이 단결정으로 성장하기 위해서는 사파이어 기판 위에 질화처리가 수반되어야 하는데, 사파이어 기판 위의 질화처리는 후에 성장될 질화갈륨, 질화인듐갈륨 박막과 사파이어 기판과의 격자부정합을 감소시키기 위함이다.^{4,5)} 이러한 질화처리는 c-면 사파이어 기판 위에 질소플라즈마를 이용하여 860°C에서 15분 동안 실시하였으며, 질화처리를 통하여 매우 얇은 질화알루미늄을 사파이어 기판에 형성하게 되고, 이는 실시간 RHEED 관찰을 통해 확인하였다.

질화처리된 사파이어에 기판 위에 성장한 질화갈륨 박막의 성장 거동은 갈륨소스의 플럭스와 성장온도 변화에 따라 다르게 나타났는데, 본 실험에서는 성장온도 620°C에서 갈륨 BEP가 $3.7\sim3.8 \times 10^{-8}$ torr일 때 질화갈륨 박막이 이차원(two-dimensional) 성장모드로 성장하였다. Fig. 1(a)는 질화갈륨의 [11-20] azimuth (b)는 질화갈륨의 [10-10] azimuth에서 관찰한 RHEED 패턴으로써 streaky 한 패턴을 보여준다. 특히 Fig. 1의 원으로 표시한 바와 같

Fig. 1. RHEED patterns from the GaN film grown on the nitride c-plane sapphire substrate. (a) GaN [11-20] azimuth and (b) GaN [10-10] azimuth. Strong specular spots can be seen as marked by circles.

Fig. 2. RHEED patterns from the $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ films grown with the different BEPs for Ga and In fluxes as mentioned in Table 1. The circles in the sample 1-pattern indicate rotated diffraction.

이 강한 specular spot을 관찰할 수 있는데 이는 질화갈륨 박막이 이차원성장 모드로 성장되어 매우 평탄한 표면을 가짐을 의미한다.

Fig. 3. θ -2 θ XRD patterns from the samples grown with different indium composition of 28, 41, 45, and 53%. (peak positions marked by each symbol correspond to; ∇ : InGaN (0002) plane, $\blacklozenge$: W-filament, $\circ$: Al_2O_3 (0006) plane, $\square$: holder, $\triangle$: InGaN (0004) plane).

질화인듐갈륨 박막은 이차원성장을 한 질화갈륨 박막 위에 성장하였다. 이때 질화인듐갈륨 박막 성장에 있어 갈륨과 인듐의 BEP 총량을 $3.7\sim 3.8 \times 10^{-8}$ torr로 고정하여 인듐과 갈륨의 BEP를 설정 하였으며 이 실험조건은 Table 1에 제시하였다. Fig. 2는 Table 1에서 제시된 시료 1~4에 대한 실험 조건에 따라 인듐과 갈륨의 BEP를 달리하여 90분간 성장된 질화인듐갈륨 박막의 [11-20] azimuth와 [10-10] azimuth에서의 RHEED 패턴을 보여준다. 성장된 질화인듐갈륨 박막은 Fig. 2에서 보듯이 spotty 한 패턴과 분산되어 빔 세기가 약해 보이는 streaky 한 패턴이 섞여 있는 모습을 보여준다. 이러한 RHEED 패턴의 모습은 결정 입자들이 회전을 하는 경우나, 전체적인 입자들의 크기가 어느 정도 크며 동시에 입자와 입자 사이에 골은 존재하나 입자 하나 하나의 표면은 비교적 평탄한 경우에 나타날 수 있다. Fig. 2의 sample 1의 RHEED 패턴을 자세히 보면 원으로 표시한 부분에서 관찰되는 회절의 경우 회전한 모습을 발견할 수 있는데 이것은 결정입자가 회전되어 나타난 결과로 해석된다. 반면에 sample 2의 경우는 spotty 한 경향이 더 나타나나 이러한 회절패턴의 회전된 모습은 보이지 않는다. Fig. 2의 sample 3, 4의 경우는 streaky 한 패턴의 모습이 sample 1, 2에 비하여 상대적으로 더 나타나는데, 이러한 것은 뒤에서 설명할 Fig. 4의 AFM 이미

Table 1. Experimental growth conditions for the $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ samples.

Sample	In BEP ($\times 10^{-8}$ Torr)	Ga BEP ($\times 10^{-8}$ Torr)	N flow rate / Plasma power
1	1.6	2.2	0.76 sccm / 150 W
2	1.9	1.9	0.76 sccm / 150 W
3	2.3	1.5	0.76 sccm / 150 W
4	2.6	1.2	0.76 sccm / 150 W

Fig. 4. AFM images for (a) In_{0.28}Ga_{0.72}N, (b) In_{0.41}Ga_{0.59}N, (c) In_{0.45}Ga_{0.55}N and (d) In_{0.53}Ga_{0.47}N films. RMS roughness values for each sample was plotted in (e).

Fig. 5. (0002) omega XRD rocking curves from the InGaN films with the indium compositions of 28, 41, 45, and 53%, respectively. The FWHM values were 0.61°, 0.20°, 0.31°, and 0.24°, respectively.

지를 보면 sample 1, 2에 비하여 입자의 크기가 커지고 입자 하나 하나의 표면은 평탄하나, 입자와 입자 사이의 골은 더 깊은 것을 볼 수 있다. 이러한 이유로 spotty함이 섞여 있는 streaky RHEED 패턴을 보여주는 것으로 판단된다. 그러나 이와 같이 입자와 입자 사이의 골은 더 깊으므로 Fig. 4에서 Root Mean Square (RMS) 표면 거칠기는 더 커짐을 알 수 있다. 이와 같이 인듐과 갈륨의 BEP를 달리하여 성장된 질화인듐갈륨 박막의 θ -2 θ X선 회절 결과를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3에서 보듯이 모든 시료에서 질화인듐갈륨 (0002)면과 (0004)면에 해당하는 회절피크와 사파이어 (0006)면에 해당하는 회절피크가 관찰되었고, 특히 (0002)면의 질화인듐갈륨 회절피크는 인듐 BEP가 클수록 질화갈륨 (0002)면 회절피

크인 34.562도에서 질화인듐 회절피크인 31.339도를 향해 이동하는 모습을 확인할 수 있다. 질화인듐갈륨 박막의 경우 질화갈륨과 질화인듐의 구조가 wurtzite 구조로 같아, 질화갈륨에 인듐을 첨가하는 경우에도 구조가 변하지 않고 다만 격자상수만 변화하므로 Vegard 법칙을 이용하여 인듐의 조성 비율을 결정할 수 있다.⁶⁾ 따라서 본 실험에서는 정확한 조성 측정 방법인 Rutherford Back Scattering 방법을 사용하지 않고 θ -2 θ X선 회절 결과에서의 질화인듐갈륨 (0002)면 회절피크의 위치로부터 Vegard 법칙을 이용하여 인듐의 조성 비율을 결정하였다. Fig. 3에서 보여지는 (0002)면의 질화인듐갈륨 회절피크의 위치로부터 구한 인듐의 조성은 각 28, 41, 45, 53%로 나타났다. Fig. 4는 AFM 이미지를 보여주는데, 각 시료의 RMS 표면 거칠기는 각 1.20, 0.71, 1.11, 1.25 nm로, 인듐 조성 41%를 갖는 질화인듐갈륨의 표면거칠기가 가장 작게 나타났다. Fig. 5는 (0002)면의 ω x-ray rocking curve (XRC)를 보여주는데, 각 시료의 반치폭은 각각 0.61°, 0.20°, 0.31°, 0.24°로 역시 인듐조성 41%를 갖는 질화인듐갈륨의 XRC 반치폭이 가장 작게 나타났다.

4. 결 론

본 연구에서는 플라즈마 분자선에피택시 장비를 이용하여 질화처리를 한 c-면 사파이어 기판 위에 이차원성장 모드로 성장한 질화갈륨 박막을 완충층으로 성장한 후, 인듐의 양과 갈륨의 양을 변화시켜 질화인듐갈륨 박막을 성장하여 인듐 양과 갈륨 양의 변화에 따른 질화인듐갈륨

박막의 구조특성 변화를 연구하였다. 이차원성장을 한 질화갈륨 질화인듐갈륨 박막의 성장시, 인듐과 갈륨의 기화압력차에 따른 성장속도차이를 고려하여 인듐과 갈륨의 총량을 정하였음에도 질화인듐갈륨 박막은 질화갈륨 박막에서 관찰된 것과 같은 2D 성장의 RHEED 패턴을 보여주지 않았다. 이는 질화인듐갈륨 박막성장에 있어 III족 원소의 박막성장기여도를 단순히 기화압력 차뿐만이 아니라 기판에서의 이동도와 같은 변수도 고려해야 함을 의미하는 것으로 해석된다. 본 실험에서 인듐과 갈륨의 조성을 달리하여 성장한 질화인듐갈륨 박막의 인듐 조성은 각 28, 41, 45, 53%이었으며, (0002)면의 ω -XRC 반치폭은 각 0.61° , 0.20° , 0.31° , 0.24° 로 인듐 조성이 41% 시료의 경우 가장 작게 나타났다. 또한 위 반치폭 값이 인듐 조성이 가장 작은 41% 시료의 RMS 표면 거칠기가 0.71 nm 로 가장 작게 나타났다.

감사의 글

본 연구는 2011년도 한국연구재단의 중견연구자지원사업(핵심연구)의 지원을 받아 수행하였습니다(과제번호: 2001-0016137).

참 고 문 헌

1. A. Kraus, S. Hammadi, J. Hisek, R. Buß, H. Jönen, H. Bremers, U. Rossow, E. Sakalauskas, R. Goldhahn and A. Hangleiter, *J. Cryst. Growth*, **323**, 72 (2011).
2. H. Lee, S. K. Han, D. S. Lim, E. -J. Shin, S. H. Lim, S. -K. Hong, M. Jeong, J. Y. Lee and T. Yao, *Kor. J. Mater. Res.*, **21**(11), 634 (2011) (in Korean).
3. F. K. Yam and Z. Hassan, *Superlattice. Microst.*, **43**, 1 (2008).
4. N. Grandjean, J. Massies, Y. Martinez, P. Vennegues, M. Leroux and M. Laugt, *J. Cryst. Growth*, **178**, 220 (1997).
5. Y. Nanishi, Y. Saito, T. Yamaguchi, M. Hori, F. Matsuda, T. Araki, A. Suzuki and T. Miyajima, *Phys. Status Solidi*, **200**, 202 (2003).
6. Y. Guo, X. L. Liu, H. P. Song, A. L. Yang, X. Q. Xu, G. L. Zheng, H. Y. Wei, S. Y. Yang, Q. S. Zhu and Z. G. Wang, *Appl. Surf. Sci.*, **256**, 3352 (2010).