

질화물반도체 박막 성장용 나노 다공성 사파이어 기판 제작공정

백하봉, 최재호, 김근주

전북대학교 기계공학과/ 공업기술연구소

초록

We fabricated nano-structures of the anodic aluminum oxides on sapphire substrates. Two processes of nano-structured sapphire surface have present: the one is the template mask and the other is the anodic oxidized aluminum deposited on sapphire substrate. The formation of nano-structures has investigated by FE-SEM measurement. The etched surface by the template showed periodic lattice but the deposited surface showed the randomly distributed phase of nanoholes instead of the periodic lattice.

1. 서론

현재 사파이어(Al_2O_3)기판을 GaN반도체 박막성장용 기판으로 사용하고 있다. 하지만 사파이어 기판과 GaN사이에는 13.6%의 격자 부정합이 존재하고 이로 인해 threading dislocation이 커지게 되어 전자 이동도가 적어진다. 이 결정 결함을 줄이기 위하여 초격자(superlattice)의 구조를 GaN의 하부나 사파이어 기판 표면에 제작하거나 SiO_2 를 이용하여 격자 구조를 제작하여 격자의 결함을 줄이는 방법이 연구되고 있다. 또한 기판에 직접 패턴을 제작하여 기판과 GaN 박막간의 스트레스를 줄이는 방법이 사용되고 있다[1]. 하지만 현재 이 패턴은 수에서 수십 마이크로의 크기를 가지고 있으며 스트레스를 더 줄이는 방법의 하나로 패턴을 nano-size로 제작할 필요성이 있다.

Nano-size를 만들기 쉬운 방법중의 하나가 Al 양극산화 기술이다. Al을 양극 산화하면 Al표면에 산화층이 형성되고 이때 산화층을 anodic aluminum oxide (AAO) 또는 porous anodic alumina (PAA)라 한다[2]. 이 나노 패턴을 이용하여 다양한 소재의 나노 패턴 공정에서 마스크로 이용할 수 있다[3]. AAO는 구멍을 가지고 있지 않은 장벽층(barrier layer)과 구멍이 잘 발달된 다공층(porous layer)로 구성되어 있고 Al과 장벽층을 제거하면 나노구조를 형성시킬 마스크인 다공층만을 제작할 수 있다[4-5].

본 연구에서는 나노크기의 패턴화된 기판을 제작하기 위해 사파이어 기판 위에 AAO층을 형성하는 기초단계로 사파이어 기판 표면에 나노구조를 형성하는 공정에 관한 것이다. 먼저 사파이어 기판 위에 AAO템플릿을 부착하여 식각하는 공정으로 Al에 AAO를 형성하였으며 다음으로 사파이어 기판 위에 알루미늄을 증착하고 양극산화 공정을 통하여 AAO를 형성했다.

2. 실험 방법

보편적으로 AAO를 제작하기 위한 공정을 알아 보면 그림 1과 같은 양극산화 장치를 이용하여 양극 산화를 실시하였다. 옥살산을 전해질로 사용하여 AAO를 제작하고자 하는 Al을 양극에 그리고 음극에는 백금을 사용하였다. 이때 화학반응은 그림1에서와 같이 양극에선 산화반응이 일어나 Al을 이온화시키고 전해질의 산소이온과 반응하여 AAO가 형성되고 음극에선 환원반응이 일어나 양극에서 생성된 전자와 전해질의 수소 이온이 반응하여 수소기체를 발생시킨다.

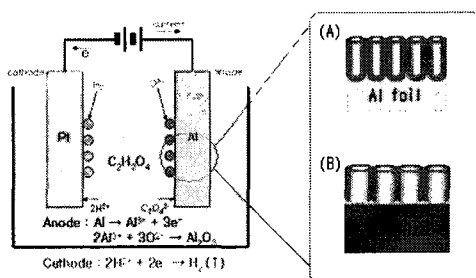


그림 1. AAO를 제작하기 위한 양극산화공정

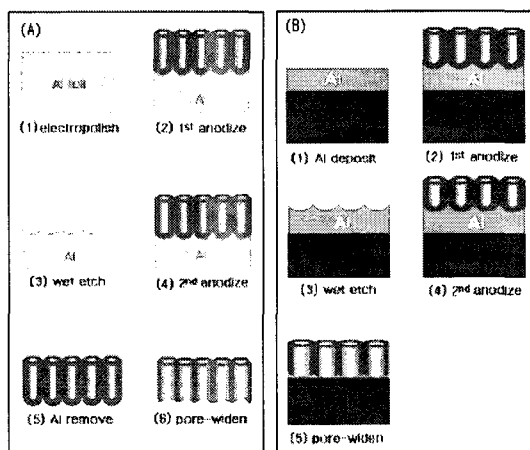


그림 2. 양극산화공정: (A) 알루미늄을 템플릿으로 이용하는 공정, (B) 증착을 이용하여 AAO를 나노 구조로 이용하는 공정

기존에 많이 사용되는 양극산화를 이용한 나노구조 형성을 그림 1의 (A)와 같은 AAO를 템플릿으로 이용하는 공정형태로 보다 자세한 공정흐름은 그림 2의 (A)와 같다. 먼저 AAO는 표면에 있는 자연산화층과 압연자국 같은 경계 면에서 형성되며 전 면에 걸쳐 규칙적인 AAO를 형성해 주기 위해 표면을 거울과 같은 면으로 만들기 위하여 전해연마를 실시하였다. 이후 1차 양극산화를 시켜 AAO를 형성하였다. 이렇게 생성된 AAO는 전해연마하여 거울 면을 만들어졌지만 어느 정도 경계면은 남아있어 이것의 영향으로 다공성 AAO는 주기적이며 나노구조가 곧은 형태를 가지고 있지 않다. 하지만 밀면의 장벽형의 AAO의 경우 매우 주기적인 나노구조를 가지고 있어 이 형태를 경계면으로 하여 양극산화시키면 주기적인 나노구조를 가질 수 있게 된다. 그래서 다음으로 이 불규칙한 다공성 AAO를 제거하고 다시 2차적으로 양극산화를 실시하였다. 그리고 나노구조의 구멍 크기를 넓혀주고 장벽형의 AAO를 제거하기 위하여 구멍 넓힘 공정을 수행하였다. 이 AAO를 템플릿으로 사용하기 위하여 밀면의 Al을 제거하는 공정을 시행하면 다공성 AAO만이 남게 된다. 이렇게 제작된 템플릿을 사파이어 기판에 부착시키고 ICP를 이용하여 식각하면 템플릿의 패턴이 사파이어 기판에 전사되고 템플릿을 제거하면 원하고자 하는 나노구조가 형성된 사파이어 기판을 얻을 수 있다. 이러한 식각 공정은 추계 학회에서 발표 할 예정이다.

두번째 방법으로 그림 2의 (B)와 같은 공정으로 증착을 이용하는 방법이다. 알루미늄을 증착하는 방법은 thermal evaporation 방법을 사용하였다. thermal evaporation의 경우 grain사이의 빈틈은 없으나 Al 표면에 cluster들이 덧 증착되는 경우가 생겼다. 이때 증착된 Al의 두께는 3000Å이다. 템플릿 방식과 마찬가지로 증착한 Al을 1차 양극 산화시키고 제거한 다음, 2차 양극 산화공정을 실시하였다. 그리고 구멍 넓힘을 공정을 하여 장벽형 AAO와 Al을 함께 제거하였다.

위와 같은 증착 방식을 이용할 경우 마지막 공정인 구멍 넓힘을 통하여 장벽형 AAO와 Al을 함께 제거하여야 하기 때문에 장벽형 AAO와 Al이 사파이어 기판과 다공형 AAO 사이에 충분히 제거될 수 있도록 2차 양극산화의 시간을 제어하는 것이 중요하다.

3. 실험결과 및 고찰

그림 3은 AAO 템플릿으로 이용하기 위해 Al에 만들어진 AAO의 표면 FE-SEM 사진으로써 교칙적이고 주기적인 나노구조를 가지고 있는 것을 볼 수 있다. 형성된 구멍의 크기는 약 30nm이고 격자간의 간격은 약 60nm 정도이다.

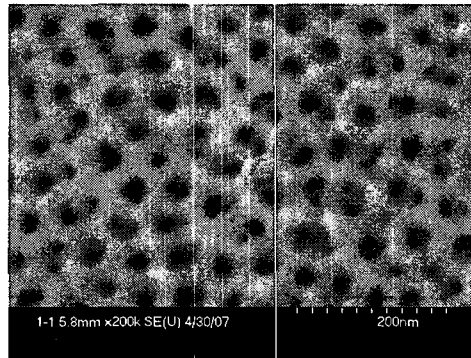


그림 3. Al에 형성된 AAO의 FE-SEM 사진

그림4는 sapphire표면에 thermal 증착을 이용하여 Al을 증착하고 양극 산화한 AAO의 FE-SEM 사진이다. Sapphire층 위에 증착한 알루미늄 두께가 너무 얇아서 알루미늄의 형성과 용해작용에 충분한 시간을 줄 수 없어서 템플릿을 이용하여 식각한 나노구조보다 주기성이 좋지 않은 것을 볼 수 있다. 구멍의 크기는 약40nm이며 구멍 사이의 간격은 약 80nm이다.

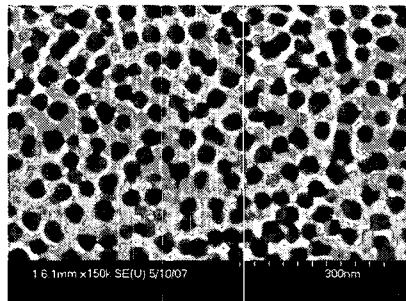


그림 4. Sapphire표면에 thermal 증착을 이용한 알루미늄의 FE-SEM 사진

추후에, thermal 증착의 경우 증착된 알루미늄의 표면이 grain과 grain 사이의 틈은 존재하지 않지만 알루미늄 cluster들이 존재하여 양극산화에 영향을 제공하기도 하므로 열처리를 하여 보다 주기적인 AAO를 형성하려 한다.

4. 결론

본 연구에서는 사파이어 기판 표면에 AAO를 이용한 나노구조를 형성하여 이후 GaN 성장에 결정질을 높이기 위한 것으로써 사파이어 기판에 나노구조를 형성하기 위하여 2가지 공정을 수행하였다. AAO를 템플릿으로 사용하여 나노구조를 형성하는 공정과 직접 사파이어에 Al을 증착하여 AAO를 형성시키고 나노구조를 형성하는 공정이다. AAO를 템플릿으로 사용하여 나노구조를 형성하는 공정 경우 형성된 구멍의 크기는 약 30nm이고 격자간의 간격은 약 60nm 정도이며 주기적인 구조를 가지고 있다. 직접 사파이어에 Al을 증착하여 AAO를 형성시키고 나노구조를 형성하는 공정은 구멍의 크기는 약40nm이며 구멍 사이의 간격은 약 80nm으로 주기성이 좋지 않다. 추후에 열처리를 하여 결정면의 조도를 향상시키면 보다 좋은 주기성을 보일 것으로 예상된다.

감사의 글

"이 논문은 2006년 정부 (교육인적자원부)의 재원으로 한국학술진흥재단의 지원을 받아 수행된 연구임" (KRF-2006-511-D00166)

참고문헌

- [1] I. Akasaki and H. Amano, Jpn. J. Appl. Phys. vol. 36, p. 5393, (1997)
- [2] J. P. O'Sullivan, G. C. Wood, Proc. Roy. Soc. Land. A. vol. 317, p. 511, (1970)
- [3] D. Crouse, Yu-Hwa Lo, A. E. Miller and M. Crouse, Appl. Phys. Lett. vol. 76, p. 48, (2000)
- [4] W. Hu, D. Gong, Z. Chen, L. Yuan, K. Saito, C. A. Grimes and P. Kichambare, Appl. Phys. Lett. vol. 79, p. 3083, (2001)
- [5] H. Masuda, T. Yanagishita, K. Yasui, K. Nishio, I. Yagi, T. N. Rao and A. Fujishima, Adv. Funct. Mater. vol. 13, p. 247, (2001)