

사파이어 {1120} 표면에 증착된 GaN 박막의 미세구조

김유택, 박진호*, 신건철**

경기대학교 첨단산업공학부, 수원, 442-760

*영남대학교 화학공학 및 공업화학부, 경산, 712-749

**강원대학교 재료공학과, 춘천, 200-701

Microstructure of GaN films on sapphire {1120} surfaces

Yootaek Kim, Chinho Park* and Kunchul Shin**

Division of Advanced Industrial Engineering, Kyonggi University, Suwon 442-760, Korea

**School of Chemical Engineering and Technical, Yeungnam University, Kyongsan 712-749, Korea*

***Department of Materials Engineering, Kangwon National University, Chuncheon 200-701, Korea*

요 약 기존보다 낮은 온도에서 buffer layer를 도입하지 않고 직접 사파이어 {1120} 기판 위에 GaN 박막을 OMVPE 방식으로 증착시킨 결과 양호한 계면상태를 가지는 양질의 GaN epilayer를 얻을 수 있었다. GaN epilayer의 주된 성장 방향은 <0002>로 밝혀졌고 적어도 4개 종류 이상의 epilayer들이 서로 경쟁적으로 성장하는 것으로 판단되어진다. Buffer layer의 부재에도 불구하고 계면의 adhesion이 우수하였고 다만 계면으로부터 2~3 nm 이내의 lattice들에서 기판과의 lattice mismatch에 의한 distortion이 발견되어졌다. 따라서 일반적으로 GaN 박막 증착시에 가장 많이 사용되는 사파이어 basal plane외에 {1120} plane 위에도 양질의 GaN epilayer가 buffer layer없이 증착된다는 사실을 TEM 관찰을 통하여 알 수 있었다.

Abstract GaN epilayers having good adhesion and quality were obtained directly on the sapphire {1120} substrates by the OMVPE method without introducing a buffer layer at the lower temperature. The preferred orientations of epilayers turned out to be <0002> and at least 4 kinds of epilayers were competitively grown. Slight distortions of lattices caused by lattice mismatches between sapphire and GaN were observed at the lattices within 2~3 nm region from the interface. Accordingly, TEM investigation revealed that GaN epilayers could be grown on sapphire {1120} planes without a buffer layer.

1. 서 론

GaN는 넓은 band gap을 가지고 있기 때문에 고성능 트랜지스터, light emitting diode(LED), field emission display(FED)와 같은 광전소자의 재료로 매우 유망하다 [1-3]. 최근 InGaN의 발광소자 상업화는 III족 Nitride 화합물의 개발에 더욱 관심을 집중시키고 있다[4]. III족 Nitride 화합물은 자외선에서 오렌지색의 파장영역까지 발광할 수 있기 때문에 완벽한 천연색 디스플레이를 이루기 위해서는 반드시 개발되어야 한다. 최근에는 410 nm에서 작동되는 실험적인 레이저 다이오드가 개발되어 고밀도 광저장, reprographics, 해저통신 등에의 이용을 위한 coherent light emitter의 상업화에 관심이 높다[3].

최근의 이러한 성공적인 연구에도 불구하고, GaN의

상업화를 위해서는 아직 해결되지 않은 문제점들이 많이 남아 있다. 지난 수년간 GaN 박막은 OMVPE(organo-metallic vapor phase epitaxy)에 의해 증착되어 왔으나, GaN와 열적으로 그리고 화학적으로 안정하며 격자불일치 문제가 거의 없는 기판재료의 부재는 GaN 광전소자의 기능향상에 큰 장애요소가 되어 왔다. 또한 광전소자 내의 높은 결함밀도와 OMVPE 증착시 높은 온도 사용에 따른 첨가물질(dopant)의 사용 제약 역시 장애요인들로 작용하고 있다[5-7].

따라서 본 연구에서는 GaN 증착에 사용되고 있는 여러 가지 방향성을 가진 사파이어 기판중 {1120} 방향 기판에 OMVPE로 증착시킨 GaN 박막의 특성을 다양한 분석기법에 의해 밝히고자 하였다. 특히 사파이어 {1120} 기판과 GaN 박막 사이 계면의 고분해 투과전자 현미경(HRTEM) 관찰은 현재까지 보고된 바 없기

때문에, 본 연구를 통하여 두 물질 사이의 격자 불일치, 기판 방향에 따른 GaN의 증착 방향성 등 OMVPE 증착시 GaN의 물리적인 기본 성질들을 밝히고자 하였다.

2. 실험

상업용으로 매우 잘 연마된 Union Carbide사의 $\{11\bar{2}0\}$ 방향(a-plane) 사파이어 기판을 사용하였기 때문에 전처리 없이 기판은 증착 전에 methanol로 간단히 세척한 후 건조하여 사용하였다.

증착시 압력은 85 torr로 유지시켰으며, 사파이어 기판은 850°C 질소분위기에서 10분간 전처리하였고, 온도를 650°C로 낮춰 30초간 암모니아로 전처리 하였다. 이와 같은 전처리 후 850°C에서 V/III 몰랄 입력분율을 3324로 유지시키면서 GaN 증착이 90분간 이루어졌다. Table 1은 증착시 조건들을 요약한 것이다.

원료 가스로는 TEGa(triethyl gallium)와 고순도 ammonia(NH₃)를 사용하였다. 반응기는 downstream 형태의 stainless-steel 재질이였으며, mechanical booster가 부착된 로타리 펌프로 진공이 유지되었다. 기판의 가열은 RF heating을 사용하였다.

GaN films의 질과 방향성은 X-ray diffractometer (XRD)에 의해 시험되어졌다. 미세구조의 관찰 및 결정성을 관찰하기 위하여 transmission electron microscopy(TEM)를 사용하여 cross-sectional image 및 diffraction pattern을 얻었다. 특히 시험편의 준비시 기존의 ion milling 방식이 아닌 focused ion beam(FIB) 방식을 채택하여 시험편 준비의 성공률을 높였다.

3. 결과 및 고찰

Table 1
Summary of growth conditions

Items	Specifications
Reactor	A planar horizontal configuration
Substrate	Alpha-alumina $\{11\bar{2}0\}$ surfaces
Precursors	TEGa and ammonia
Carrier gases	Nitrogen and Hydrogen: 2.5~3.0 slm
V/III inlet molar ratio	3324
Pressure (torr)	85
Growth temp. (°C)	850

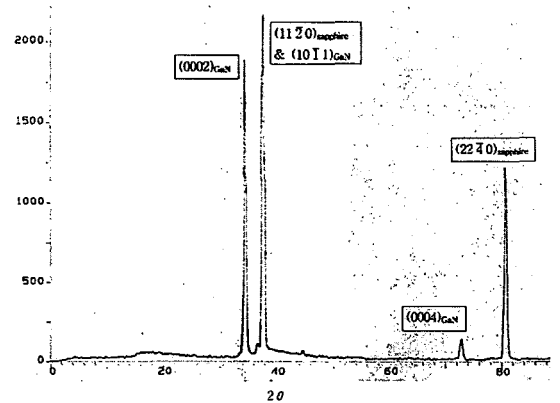


Fig. 1. XRD pattern from GaN film on the sapphire substrate.

3.1. XRD 해석

Fig. 1은 사파이어 $\{11\bar{2}0\}$ 면으로 배향된 사파이어 기판위에 성장된 GaN 에피박막을 XRD로 시험한 결과이다. 사파이어 기판에 의한 XRD 피크는 $2\theta=37.8^\circ$ ($d=2.38 \text{ \AA}$)과 80.8° ($d=1.19 \text{ \AA}$)에서 발견되어졌고, 이는 각각 사파이어 $\{11\bar{2}0\}$ 면과 $\{22\bar{4}0\}$ 면으로부터 회절된 피크이다. $2\theta=34.6^\circ$ ($d=2.59 \text{ \AA}$), 36.7° ($d=2.45 \text{ \AA}$), 72.9° ($d=1.30 \text{ \AA}$)에서 각각 GaN $\{0002\}$, $\{10\bar{1}1\}$, $\{0004\}$ 에 해당되는 피크를 얻었다. $2\theta=37^\circ$ 부근에서 주피크가 발견된 이유는 사파이어 $\{11\bar{2}0\}$ 면과 GaN $\{10\bar{1}1\}$ 면으로부터 발생된 피크가 겹쳐져 나타났기 때문이라고 사료되며, 실제로 사파이어의 주피크는 $2\theta=37.76^\circ$ 에서, 그리고 GaN의 주피크는 $2\theta=34.6^\circ$ 에서 나타난다. GaN의 피크강도에 의해 판단할 때 사파이어 $\{11\bar{2}0\}$ 면 위에 증착되는 GaN 에피층의 우선 성장면은 $\{0002\}$ 면이며, 소량이지만 $\{10\bar{1}1\}$ 과 같은 high index plane들도 함께 성장되는 것으로 보인다. 이러한 결과는 기존에 발표된 기판방향과 에피층의 방향성에 관한 발표와 잘 일치한다 [8].

XRD 해석결과 본 연구의 실험조건에서는 GaN 에피층의 결정구조가 전형적인 wurtzite 구조를 하고 있음을 확인할 수 있었으며, 사파이어 $\{11\bar{2}0\}$ 면 위에는 GaN $\{0002\}$ 면이 우선 성장하는 것으로 판단되었다.

3.2. AFM 관찰

기판으로 사용한 사파이어 $\{11\bar{2}0\}$ 면과 GaN 증착면을 AFM(atomic force microscope)으로 관찰하였다. Fig. 2a와 2b는 사파이어 기판 $\{11\bar{2}0\}$ 면을 $4 \mu\text{m} \times 4 \mu\text{m}$, $0.8 \mu\text{m} \times 0.8 \mu\text{m}$ 영역에서 관찰한 것이고, Fig. 3a~3c는 GaN 증착층 표면을 $4 \mu\text{m} \times 4 \mu\text{m}$, $90 \text{ nm} \times 90 \text{ nm}$, 30

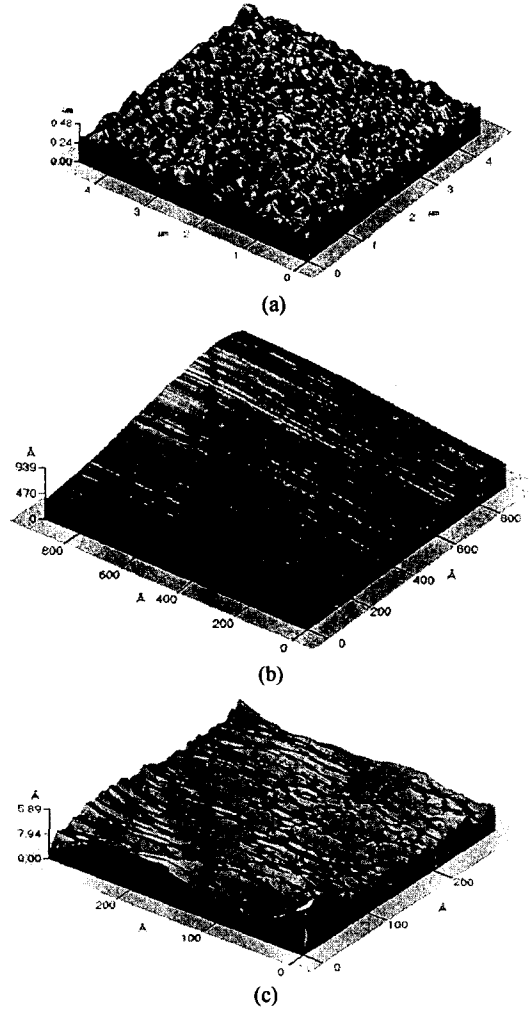
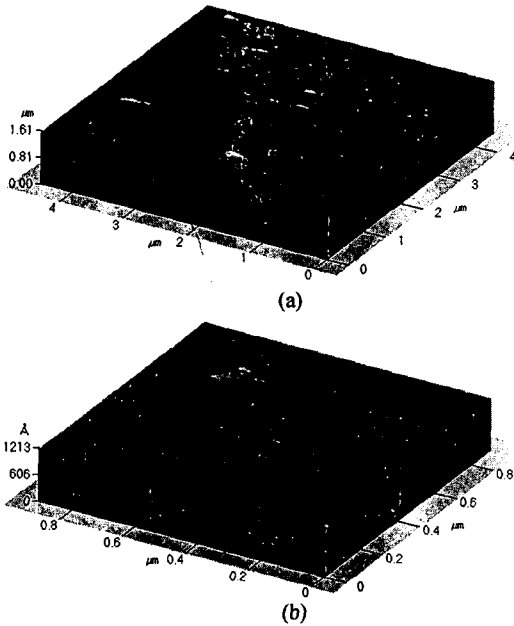


Fig. 2. AFM images from the surface of sapphire {1120} substrate. (a) $4 \times 4 \mu\text{m}^2$ scan, (b) $0.8 \times 0.8 \mu\text{m}^2$ scan.

Fig. 3. AFM images from the surface of GaN film. (a) $4 \times 4 \mu\text{m}^2$ scan and (b) $90 \times 90 \text{nm}^2$ scan (c) $30 \times 30 \text{nm}^2$.

nm \times 30 nm 영역에서 관찰한 AFM 영상이다. Figs. 2와 3을 해석하여 종합한 것을 Table 2에 나타내었다.

사파이어 기판은 관찰영역에서 RMS roughness값 2.09 nm를 갖는 더 이상의 처리없이 as-received 상태로 사용할 수 있을 만큼 우수한 평탄도를 가진 기판이었으며, 그 위에 증착된 GaN 표면은 roughness가 증가하여 관찰영역에서 RMS roughness값 30.2 nm를 갖는 것으로 측정되었다. 이는 관찰영역이 같다고 가정하더라도 평탄도가 사파이어 기판보다 십배 이상 나빠진 것을 알 수 있다. 하지만 GaN층의 평탄도가 기존 논문에서 발표되었던 것[6-8]보다는 좋았다. AFM 관찰을 통하여 grain boundary나 결함 등을 발견할 수는 없었다.

3.3. TEM 관찰

Fig. 4는 저배율의 cross-sectional TEM 영상으로 약 500 nm 정도의 GaN층이 사파이어 기판층 위에 성장된 모습을 보여주고 있다. 표면의 roughness는 AFM 관찰의 결과와 잘 일치하며, GaN 증착층 위에 얇고 평탄한

Table 2
Analytical data of Figs. 2 and 3

	Analyzed region	Maximum height difference	RMS roughness	Average height	Surface area	Figures
Sapphire	$2.231 \mu\text{m}^2$	35.9 nm	2.09 nm	7.05 nm	$2.240 \mu\text{m}^2$	Fig. 2a
	$0.1174 \mu\text{m}^2$	1.53 nm	0.226 nm	1.72 nm	$0.1175 \mu\text{m}^2$	Fig. 2b
GaN	$3.993 \mu\text{m}^2$	197 nm	30.2 nm	123 nm	$4.802 \mu\text{m}^2$	Fig. 3a
	$1.648\text{e-}03 \mu\text{m}^2$	45.9 nm	8.42 nm	53.8 nm	$3.626\text{e-}03 \mu\text{m}^2$	Fig. 3b
	$1.642\text{e-}04 \mu\text{m}^2$	0.47 nm	0.072 nm	0.51 nm	$1.674\text{e-}05 \mu\text{m}^2$	Fig. 3c

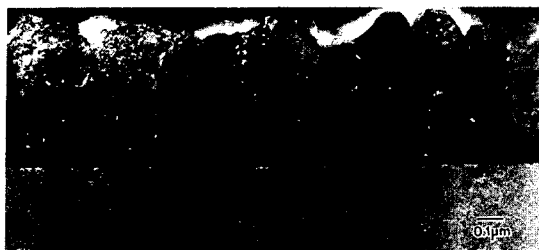


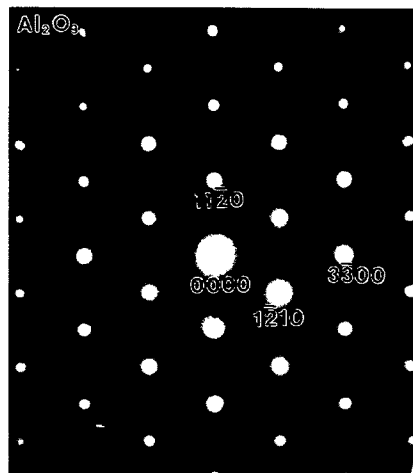
Fig. 4. Cross-sectional TEM micrograph at a low magnification.

비정질형태의 층은 시편 준비과정에서 형성된 epoxy 막이다. 기존의 논문에서 보고되어진 기판층에 수직으로 배열된 dislocation들이 많이 보이고 있다[9]. Grain boundary의 명확한 구분은 보이지 않는다.

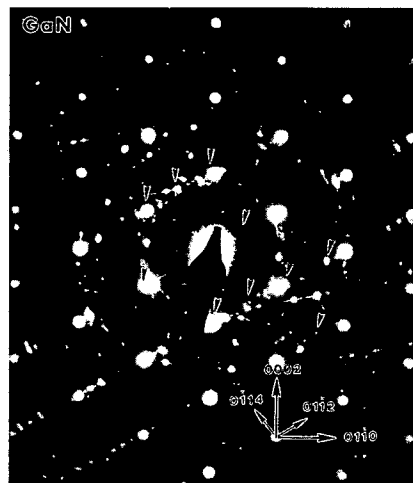
Fig. 5a는 사파이어 기판으로부터 얻은 SAD 패턴이고, Fig. 5b는 사파이어 기판과 GaN 증착층 경계면에서 얻은 SAD 패턴이다. Fig. 5a에서 보듯이 사파이어 기판은 완벽한 단결정으로 되어 있고 거의 오차없이 $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ 방향으로 배향되어 있는 것이 확인되어진다. 한편 GaN 증착층은 Fig. 5b에서 보듯이 여러 방향으로 배열되어 있고 뚜렷한 결정성도 없어 보인다. 하지만 자세히 살펴보면 여러 가지 회절 패턴중 희미하지만 규칙적으로 배열된 패턴을 인식할 수 있다. Fig. 5b에 인식 가능한 한가지 패턴중 몇 개의 spot 만을 화살표로 표기하였다. 이 패턴의 분석결과를 Fig. 5c에 schematic diagram으로 표기하였다. 분석된 각 회절 점들의 index와 전자빔의 방향을 그림에 표기하였다. 이러한 분석을 토대로 cross-sectional high resolution microscopy(XHREM) image를 분석한 결과는 다음과 같다.

Fig. 6에서 보는 바와 같이 사파이어와 GaN 박막의 경계면에 아무런 second phase나 amorphous layer 없이 곧바로 epilayer들이 자란 것을 확인할 수 있다. 증착 전에 buffer layer형성을 위하여 ammonia를 30초간 흘려주었으나 실제로 buffer layer는 형성되지 않고 다만 기판의 표면층에 nitrogen 분위기를 형성시켜 주어 Ga source가 투입되었을 때 GaN epilayer가 증착되기 쉽도록 해준 것으로 판단된다. 경계면의 lattice는 lattice mismatch 때문에 bulk에서와 비교할 때 약간 뒤틀린 것이 확인된다. 경계면을 제외한 나머지 넓은 부위에서 일정한 lattice fringe를 관찰할 수 있다. Fig. 5b에서 나타난 희미한 점도형 회절 패턴은 epilayer로부터 기인된 것으로 생각되며, 회절 도형 분석결과 이 layer는 $\langle 0002 \rangle$ 방향으로 성장한 것으로 판단된다.

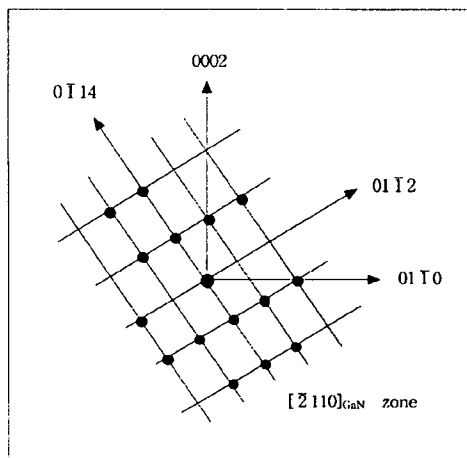
Fig. 7a와 7b는 같은 시편의 다른 부위를 관찰한 것으로서 여러 가지 방향으로 epilayer들이 성장한 것을 알



(a)



(b)



(c)

Fig. 5. SAD patterns from (a) sapphire substrate, (b) interface and (c) a schematic diagram of the Fig. 5b.

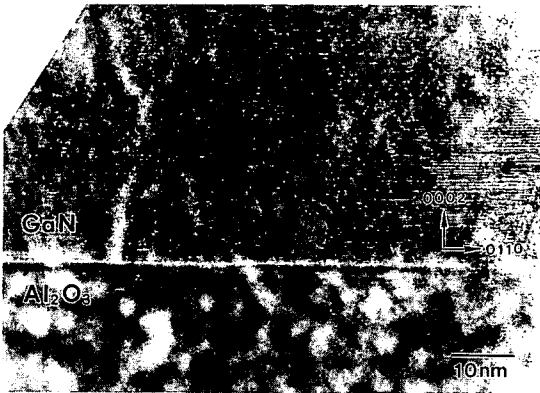
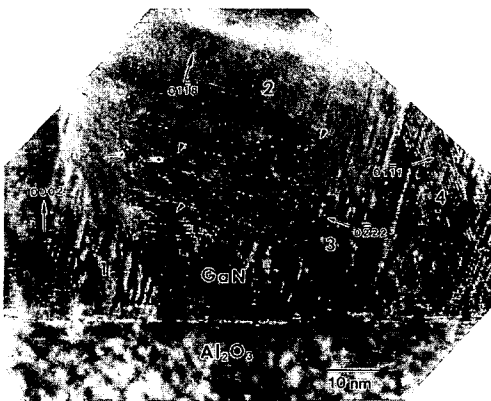


Fig. 6. Cross-sectional HRTEM at the interface.

수 있다. 그 증거로 여러 곳에서 Moiré fringe(화살표로 표기)들이 발견되고 있다. Fig. 7a에서는 크게 4가지의 epilayer가 존재하는 영역들이 발견되는데 이를 번호 1, 2, 3, 4로 그림에 표기하였다. 각 면들의 방향성 역시 그림에 표기하였다. 따라서 Fig. 6과 같이 단일 epilayer로 성장한 지역도 발견되지만 대부분의 영역에서는 다양한



(a)



(b)

Fig. 7. Cross-sectional HRTEM at the interfaces. (a) showing four kinds of epilayers in the GaN film, (b) amorphous regions (marked as 5), dislocation and twins indicated by arrows.

방향성을 갖는 epilayer들이 서로 경쟁적으로 성장하는 것으로 판단되어진다. Fig. 7b는 같은 시편의 또 다른 영역으로부터 관찰된 사진으로서 역시 여러 종류의 epilayer들이 발견되어지나 특이하게도 amorphous 영역(Fig. 7b에 5로 표기된 곳) 역시 발견되어진다. 이러한 비정질 영역은 시편 전체를 통하여 극히 드물게 발견되어진다. 또한 Fig. 7b를 보면, 두 개의 화살표로 표기된 방향의 fringe들은 twin band 또는 dislocation들로 판단된다. 그림에 화살표로 표기된 부분들을 자세히 관찰하면 lattice의 distortion 및 twinning 현상을 뚜렷이 볼 수 있다.

TEM 관찰결과를 종합해 보면, 사파이어 {1120} 기판 위에 증착된 GaN epilayer들은 계면에 별도의 buffer layer를 형성하지 않고 곧바로 증착되었으며, lattice mismatch로 인해 계면에서 수 nm 정도에서만 lattice의 distortion이 발견될 뿐 나머지 영역에서는 비교적 규칙적인 lattice를 갖는 epilayer들이 잘 성장되었다. 주 성장 방향은 <0002>로 판단되었고 이 외에도 3~4개 정도의 방향성을 갖는 epilayer들이 경쟁적으로 성장하는 것으로 생각되어진다. Epilayer의 질과 결함의 내재 정도, 그리고 계면상태를 기준으로 판단할 때 기준에 발표된 사파이어 basal plane을 이용한 GaN film과 비교하여 동등한 수준의 GaN 박막이 사파이어 {1120} 기판에서도 증착되었음을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

1) 기존보다 낮은 온도(850°C)에서 buffer layer를 도입하지 않고 직접 사파이어 {1120} 기판위에 GaN epilayer를 OMVPE 방식으로 증착시킬 수 있었다.

2) TEM 관찰을 통하여 사파이어 {1120} 기판 위에 증착된 GaN epilayer의 주된 성장 방향은 <0002>로 밝혀졌고 적어도 4개 종류 이상의 결정면이 서로 경쟁적으로 성장하는 것으로 판단되어진다.

3) Buffer layer의 부재에도 불구하고 계면의 adhesion이 우수하였고 다만 계면으로부터 2~3 nm 이내의 lattice들에서 lattice mismatch에 의한 distortion이 발견되어졌다.

감사의 글

본 연구는 96년도 과학재단 특정연구과제 분야(과제 번호: 96-0300-14-01-3) 지원 연구비에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- [1] I. Akasaki and H. Amano, *J. Crystal Growth* 146 (1995) 455.
- [2] H. Amano and N. Sawaki, *Appl. Phys. Lett.* 45 (1996) 353.
- [3] T. Matsuoka, A. Ohki, T. Ohno and Y. Kawaguchi, *J. Crystal Growth* 138 (1994) 727.
- [4] S. Nakamura, *J. Crystal Growth* 145 (1994) 911.
- [5] S. Strite and H. Morkoc, *J. Vac. Sci. Technol. B* 10 (4) (1992) 1237.
- [6] M. Sato, *Appl. Phys. Lett.* 68(7) (1986) 935.
- [7] W. Van der Stricht, I. Moerman, P. Demeester, J.A. Crawley and E.J. Thrush *MIJ-NSR* 1 (1982) Article 3.
- [8] J.S. Hwang, A.V. Kuznetsovand, S.S. Lee, H.S. Kim, J.G. Choi and P.J. Chong *J. Crystal Growth* 142 (1994) 5.
- [9] S. Shrianiensen, M. Albrecht, W. Dorsch, H.P. Strunk, C. Zanotti-Fregonara, G. Salviati A. Pelzmann and M. Mayer *MIJ-NSR* 1 (1998) Article 19.