

PAMBE를 사용하여 Si 기판 위에 성장된 AlN 박막의 결정성 분석

홍성의* · 한기평 · 백문철 · 조경익 · 윤순길*

한국전자통신연구원(ETRI), *충남대학교 재료공학과
(2000년 3월 2일 접수)

Microstructural analysis of AlN thin films on Si substrate grown by plasma assisted molecular beam epitaxy

Sung-ui Hong,* Gee-pyeong Han, Mun-cheol Paek, Kyoung-ik Cho, and Soon-gil Yoon*

Electronics and Telecommunications Research Institute(ETRI),

*Department of Materials Engineering, Chungnam University

(Received March 2, 2000)

요약 - Plasma assisted molecular beam epitaxy(PAMBE)를 사용하여 Si 기판 위에 성장시킨 AlN 박막에 대하여 성장온도 및 기판의 방향성에 따른 박막의 결정성 변화를 분석하였다. Reflection high energy electron diffraction(RHEED) 패턴을 이용하여 성장 중의 결정성을 관찰하였고, 성장 후에는 X-ray diffraction(XRD), double crystal X-ray diffraction(DCXD), transmission electron microscopy/diffraction(TEM/TED) 분석을 하였다. 850°C 이상의 온도에서 Si(100)위에 성장된 AlN박막은 육방정계의 c축 방향으로 우선 배향되어있음을 확인하였으며 Si(111)위에 성장된 AlN박막의 경우 AlN(0001)/Si(111), AlN(1 $\bar{1}$ 00)/Si(110), AlN(11 $\bar{2}$ 0)/Si(112)의 결정방위를 가지고 성장하였음을 확인하였다. 또한 Si(111) 기판 위에서는 전위와 적층결함 등 많은 결정결함에 의해 DCD 패턴의 반치폭이 $2\theta = 36.2^\circ$ 에서 약 3000arcsec에 이르는 등 결정성은 좋지 않았으나 AlN박막이 단결정으로 성장된 것으로 나타났다.

Abstract - Microstructures of AlN thin films on Si substrates grown by plasma assisted molecular beam epitaxy were analyzed with various growth temperatures and substrate orientations. Reflection high energy electron diffraction (RHEED) patterns were checked for the in-situ monitoring of the growth condition. X-ray diffraction (XRD), double crystal X-ray diffraction (DCXD), and transmission electron microscopy/diffraction (TEM/TED) techniques were employed to characterize the microstructure of the films after growth. On Si(100) substrates, AlN thin films were grown mostly along the hexagonal c-axis orientation at temperature higher than 850°C. On the other hand, the AlN films on Si(111) were epitaxially grown with directional coherencies in AlN(0001)/Si(111), AlN(1 $\bar{1}$ 00)/Si(110), and AlN(11 $\bar{2}$ 0)/Si(112). The microstructure of AlN thin films on Si(111) substrates, with a full width at half maximum of almost 3000 arcsec at $2\theta = 36.2^\circ$, showed that the single crystal films were grown, even if they include a lot of crystal defects such as dislocations and stacking faults.

1. 서론

AlN는 6.2 eV 정도의 넓은 에너지 밴드폭을 갖고 있는 질화물 반도체 물질로써 Si, GaAs에 비해 에너지 밴드폭이 크기 때문에 높은 항복전압과 물리적인 강도를 가지고 있어서 고온 고전력 전자소자 [1]로 응용이 되며, 압전특성이 우수하기 때문에 표면탄성파(SAW) 필터 소자에 응용 [2, 3] 되어진다. 일반적으로 AlN박막의 성장은 Al₂O₃ 기판을 많이 사용해왔으며 최

근 GaN 박막성장을 위한 원충층으로써 많이 적용되고 있다. 그러나 최근에는 Si기판을 사용한 연구가 많이 보고 되어지고 있다. 이러한 이유는 Si기판이 Al₂O₃ 기판에 비해 가격 경쟁력이 월등히 높고, 보다 대면적의 기판을 얻을 수 있으며 특히 박막의 성장기술이 발전함에 따라 기술적인 어려움이 극복되고 있기 때문이다. 박막의 성장을 위해서는 metal organic chemical vapor deposition(MOCVD), plasma assisted molecular beam epitaxy(PAMBE), sputtering, pulsed laser deposition

(PLD), 등이 활용되어지고 있는데 각각의 장단점을 가지고 있으며 성장변수가 많아 다양한 각도에서 연구가 되어지고 있다.

본 실험은 PAMBE장비를 사용하여 5인치 직경의 Si(100) 및 Si(111) 기판 위에 AlN박막을 성장시키고 성장온도에 따른 결정성의 변화를 살펴보고자 하였다. 특히 기판의 표면 방향성에 따른 AlN 박막의 결정상태와 성장구조 등을 관찰하고 이에 대한 이유를 분석하고자 하였다.

2. 실험방법

박막의 성장을 위하여 사용된 장비는 프랑스의 RIBER사에서 제작된 MBE로서 고체원료를 사용하던 것을 질화물 화합물 반도체의 결정성장에 적용하기 위하여 개조한 것이다. Al의 원료는 기존의 고체원료로서 Al effusion cell 을 사용하였으며 질소의 원료로는 기체원료인 N_2 gas를 이용하였다. 그림 1은 이를 위하여 장착한 rf plasma source system을 나타낸 것으로서 N_2 gas는 plasma 발생영역에서 분해가 되어 main chamber로 유입이 되어진다. Plasma source system은 13.56 MHz의 rf를 사용하며 600 W까지 사용이 가능하다. rf matching은 조절이 가능한 가변 capacitor를

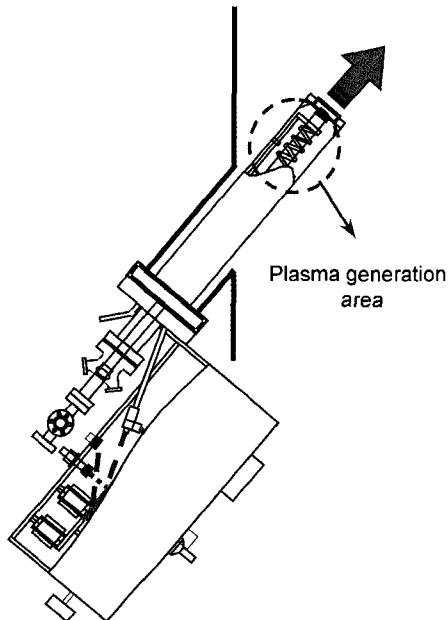


그림 1. MBE 장비에 부착된 Plasma Source System.

사용하여 reflect power를 5%이하로 조절 할 수 있으며, N_2 gas유량은 MKC사의 MFC를 사용하여 일정한 유량을 유지하여 안정된 plasma를 형성토록 하였다. Main chamber는 turbo molecular pump, titanium sublimation pump, 그리고 ion pump등을 사용하여 실험 전의 초기 진공도를 약 4×10^{-11} torr정도로 유지하였으며, load lock chamber는 turbo-molecular pump를 사용하여 진공도를 약 8×10^{-8} torr정도로 유지하였다. AlN의 성장 시의 진공도는 약 4×10^{-5} torr정도이었다. 박막성장을 위한 기판은 5 inch 직경의 Si(100) 및 Si(111) 웨이퍼를 사용하였다.

AlN 단결정을 성장시키기 위해 필요한 여러 변수들 중에서 성장온도를 택하여 750~900°C까지 변화시켜가며 실험을 수행하였다. Si기판을 main chamber내로 장입한 후, Si기판 표면에 존재하는 자연산화막을 탈착시키기 위해 기판의 온도를 기판 heater를 사용하여 850°C까지 서서히 올린 후 Kikuchi line이 있는 7×7 구조의 RHEED pattern이 나올 때까지 약 20분 정도를 고진공 상태에서 유지하였다. Al의 flux양을 5.1×10^{-7} torr로, N_2 gas의 양을 2 sccm으로, 그리고 이 때의 plasma power를 360 W(reflect power 4 W)로 고정된 후 3시간동안 성장을 하였다. AlN의 성장 중에는 RHEED를 이용하여 10 keV의 전자선으로 AlN박막의 결정성을 살펴보고, 성장된 AlN 박막은 XRD($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$, kV/mA = 30/40), DCD($2\theta = 36.2(0002)$, $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$, kV/mA = 40/50), 그리고 TEM 등을 통하여 결정성을 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

AlN 박막의 성장에 사용된 기판은 5인치 직경의 Si(100), Si(111) 웨이퍼로서 초기의 성장조건을 잡기 위하여 RHEED pattern을 조사하였으며 그 결과를 그림 2에 나타내었다. 본 실험조건에서는 Si(100)과 Si(111)에서 모두 800°C 이하에서 비정질 또는 다결정일 때 나타나는 ring pattern이 관찰되었고, 850°C 이상에서 spot pattern이 관찰되었다. 이는 AlN 박막 성장 시 비정질 및 다결정질에서 단결정 또는 우선배향 성장하는 임계온도가 800에서 850°C 사이에 있음을 암시하는 것으로써 본 실험에서는 박막의 결정성 연구를 위한 목적으로 850°C 이상의 성장온도에서 실험을 수행하였다. 그림 3은 Si(100)기판 위에 약 5000 Å의

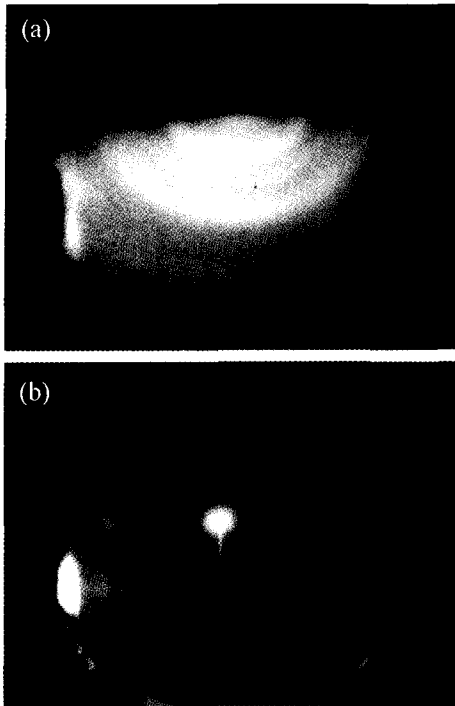


그림 2. AlN를 Si기판위에 성장시키는 과정에서 측정된 RHEED Pattern이다. (a)는 800°C에서 성장되어지는 AlN이며 비정질 또는 다결정을 나타내는 ring pattern을 보인다. (b)는 850°C에서 성장되어지는 AlN이며 spot pattern이 관찰된다.

두께로써 성장한 AlN 박막에 대하여 θ - 2θ XRD 분석을 수행한 결과이다. 이 그림에서 알 수 있듯이 850°C로 성장한 경우에 AlN는 Si(100)기판 위에서 육방정계 구조의 기저면인 (0002)면을 적층면으로 하여 성장하고 있다. 정확한 결정성을 알아보기 위해 double crystal x-ray rocking curve를 측정하였으나 반치폭이 측정되지 않았다. 이러한 결과는 반치폭이 수 이상임을 암시하며 AlN박막이 다결정질이거나 우선배향 형태를 취하고 있음을 뜻한다. Meng 등 [4]은 AlN를 Si(100)기판 위에 성장시킨 시편을 평면 TEM으로 관찰하여 직경 100 Å 정도 크기의 작은 입자가 무질서하게 배열되어있는 주상구조(columnar structure)의 성장결과를 발표하였으며 Lei 등 [5]은 Si(100)기판 위에 배향성 다결정질(highly oriented polycrystalline) GaN를 성장시키는 실험에서 유사한 결과를 발표하였다. 그러나 본 실험에서는 작은 입자의 무질서한 방향성이나 다결정질의 확인을 할 수 없었으며 그림 3에 따르면 기저면에 대한 우선 배향 특성을 강하게 보였다. 이것은 육방정

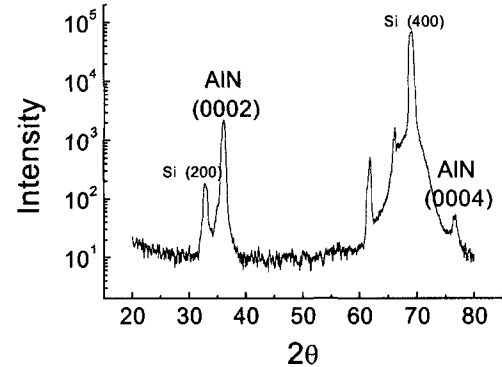


그림 3. 850°C에서 성장된 AlN/Si(100)의 XRD Pattern이다. (0002)면 방향으로 성장됨을 알 수 있다.

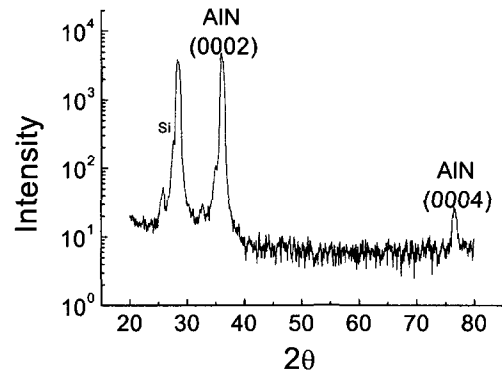


그림 4. 850°C에서 성장된 AlN/Si(111)의 XRD Pattern이다. (0002)면 방향으로 성장됨을 알 수 있다.

계의 조밀 결정면인 (0002) 기저면에서 표면에너지가 가장 낮으므로 Si(001) 면에서 초기에는 비정질층이 형성된 후에 자연스럽게 (0002)면을 적층면으로 하여 결정성장을 하는 것으로 판단된다. Yong [6] 등은 이러한 결과를 고분해능 TEM을 이용하여 분석하였다.

같은 성장조건에서 Si(111)기판을 사용하여 실험을 수행 하였으며 θ - 2θ XRD 분석결과를 그림 4에 나타내었다. 여기에서는 AlN의 기저면인 (0002) 및 (0004)면의 회절피크가 나타나있으며 온도에 따른 변화는 보이지 않았다. Auner 등 [7]은 400~600°C 부근의 저온에서 PAMBE로 성장한 AlN 박막의 분석에서 성장 초기에 비정질 층이 존재함을 RHEED로 확인하고 두께가 증가하면서 결정화하는 현상을 보고하였다. 여기서 비정질 층의 존재 및 두께는 성장온도에 따라 다르며 저온일수록 그 현상이 심화되는 것으로 보고하였다. 그러나 Si(111)기판에서는 850°C 이상의 상대적 고온에서 수행하여 비정질 층의 존재를 확인할 수 없었으며

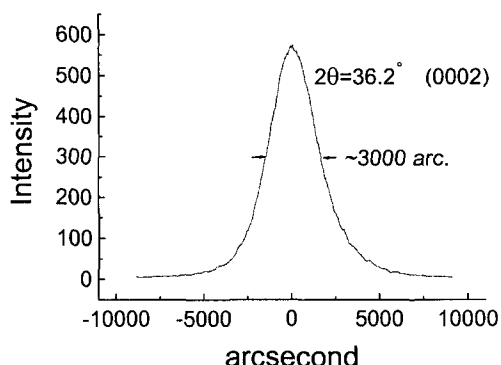


그림 5. 850°C에서 성장된 AlN/Si(111)의 DCD Pattern이다. $2\theta = 36.2^\circ$ (0002)면에서의 반치폭은 약 3000 arcsecond이다.

초기부터 결정질로 성장하는 것으로 판단되었다. 그림 5는 이 시편에 대해 double crystal x-ray rocking curve에 의해 박막의 결정성을 분석한 결과이다. 측정결과 반치폭은 약 3000 arcsec로써 Si(100)기판에 비해 상대적으로 결정화 상태가 좋은 것으로 보인다. 이것은 우선 배향성이 매우 우수하거나 단결정 성장이 된 것으로 판단되는데 이를 자세하게 분석하기 위하여 TEM을 이용하였다.

그림 6(a)는 Si(111) 기판에 성장한 AlN 박막에 대해 계면을 중심으로 각 층의 단면을 관찰한 것이다. 여기에서는 각 층 간의 격자불일치 및 열팽창계수 차이로 인한 기계적인 응력에 의해 Si 기판에 많은 변형 콘트라스트가 발생한 것을 알 수 있다. 그리고 AlN 박막 중에는 수직방향으로 수많은 결함들이 나타났는데 이들은 모두 전위 및 적층결함 등의 결정결함이며 명시야

및 암시야 분석에 의해서는 결정입계가 관찰되지 않았다. 이 전위와 적층결함은 초기 성장과정에서 비정질 층의 완충이 없이 직접 성장했으므로 매우 높은 밀도로 분포하고 있으며 특히 계면에서의 기계적인 응력이 집중되어 Si 기판에 많은 응력분포 현상이 나타난 것으로 보인다. 이러한 많은 수의 결정결함은 결과적으로 그림 5의 rocking curve에서 반치폭의 증가를 초래하였고 심한 경우 주상구조 및 다결정질로 성장하게 하는 것으로 보인다. 그림 6(b), (c)는 각각 AlN/Si 계면에서 동시에 두 개의 층에 대해 회절패턴을 얻은 사진으로써 각각 Si(110) 및 Si(112) 방향에 대해 분석한 것이다. (d)는 AlN의 평면관찰 회절패턴으로써 (0001)면에 대한 회절패턴을 보여준다. 사진에서는 AlN 층과 Si 층이 서로 epitaxial 방향성을 가지고 있으며 AlN의 경우 단결정을 이루고 있는 것을 알 수 있다. 그러나 18.9%의 격자 불일치는 그대로 존재하고 있으며 이것이 수많은 결정결함의 주요 생성요인인 것으로 판단된다. 따라서 이러한 결함을 줄이기 위해서는 layer by layer(2차원)성장과 island(3차원)성장과정 중에서 AlN의 양을 조절하여 2차원 성장을 하도록 하여 3차원 성장에 비해 AlN의 결정성을 향상시킬 수 있도록 실험을 수행하며 또한 격자불일치를 줄이기위한 방법으로 저온성장된 AlN와 같은 완충층 위에 AlN 박막을 성장하면 격자결함이 줄어들것으로 여겨진다.

Si(100)과 Si(111)기판 위에 850°C 이상의 온도에서 AlN를 성장시켰을 때 비정질 층은 형성되지 않았으며 각각 계면에 대하여 [0002] 방향에 우선배향 성장을 한 것으로 나타났고, 특히 Si(111)기판에서는 AlN가

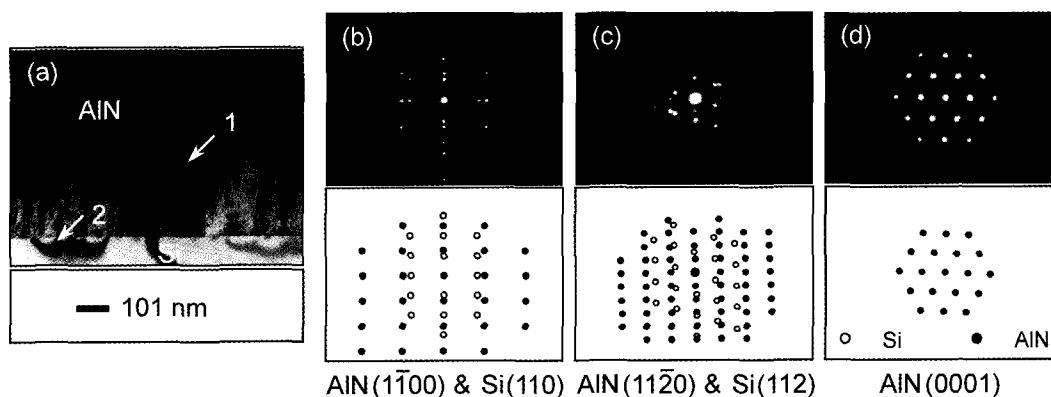


그림 6. 850°C에서 성장된 AlN/Si(111)의 TEM/TED이다. (a)는 cross section image이며 (b), (c), 그리고 (d)는 TED Pattern이다. (a)의 1은 각 층 간의 격자불일치로 인한 전위 및 적층결함 등의 결정결함을 나타내며 2는 격자불일치 및 열팽창계수 차이로 인한 기계적인 응력에 의해 Si 기판에 많은 변형 콘트라스트가 발생한 것을 알 수 있다.

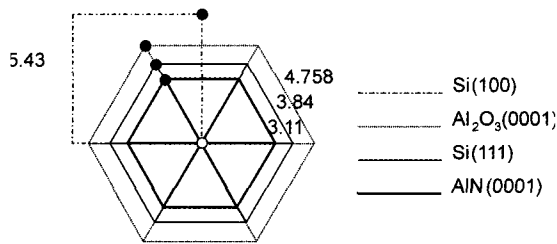


그림 7. 각 물질의 격자상수 모식도.

단결정으로 성장된 것을 여러 가지 분석을 통하여 확인하였다. 여기에는 수많은 변수가 있을 것으로 추측되지만 가장 큰 이유는 각 기판의 표면 결정방위에 의한 표면 에너지 차이인 것으로 판단된다. Si(111)면의 구조는 Si(001) 면에 비하여 상대적으로 AlN 육방정계의 기저면과 유사하며 표면 에너지가 낮아서 Al 및 N 원자의 표면이동이 용이하고 결정화 및 기저층의 형성이 유리한 것으로 보인다. 그림 7은 각 Si 기판과 Al₂O₃ 기판에 대한 AlN 대비 격자불일치 정도를 도식적으로 나타낸 것이다. 그림에서와 같이 AlN과 단순비교를 하면 Si(111) 보다 Al₂O₃에서 더 큰 격자불일치를 보인다. 그러나 실제로는 Al₂O₃ 기판 위에서 훨씬 안정적인 단결정 AlN이 성장되는 것으로 알려져 있으며 이것은 단순 격자상수 비교 이외의 변수가 더 중요하다는 것을 뜻한다.

4. 결 론

위의 결과들로부터 첫 번째의 실험변수인 성장온도의

변화에 따라 실험한 결과, Al(5.1×10^{-7} torr), N₂ (2 sccm), rf Plasma Power(360 W), 증착온도(850°C), 증착시간(3 hrs)의 조건에서 단결정 AlN를 Si(111)기판 위에 성장하는 결과를 얻어내었다. Si(100) 기판 위에서는 AlN 박막의 성장이 (0002) 면에 대하여 수직방향으로 우선배향하는 것을 확인하였으며 이것은 AlN 육방정계의 조밀 결정면을 기준으로 적층성장을 하기 때문에 나타나는 현상으로 파악하였다. Si(111) 면에서는 많은 결정결함을 포함하고 있으나 단결정의 형태로 epitaxial 성장을 한 것으로 나타났으며 그 이유에 대해서는 기판 표면의 결정면에 대한 표면 에너지의 차이로 해석하였다. 즉, Al과 N 원자의 표면 이동도에 따라 단결정 또는 주상구조로 구분되면 이러한 경향은 온도, 압력, 성장원료의 유입량 차이등에 의해 크게 변화할 것으로 보인다.

참고문헌

- [1] S. Strite and H. Morcoc, *J. Vac. Sci. Technol. B* **10**, 1237 (1992).
- [2] H. Okano, N. Tanaka, K. Shibata, and S. Nakano, *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1* **32**, 4052 (1993).
- [3] H. Okano, Y. Takahashi, T. Tanaka, K. Shibata, and S. Nakano, *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1* **31**, 3446 (1992).
- [5] T. Lei, M. Fanciulli, R.J. Molnar, T.D. Moustakas, R.J. Graham, and J. Scanlon, *Appl. Phys. Lett.* **59**, 944 (1991).
- [6] Y. J. Yong, J. Y. Lee, H. S. Kim, and J. Y. Lee, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 1489 (1997).
- [7] G. W. Auner, F. Jin, V. M. Naik, and R. Naik, *J. Appl. Phys.* **85**, 11, 7879 (1999).