

## 암모니아를 이용하여 분자선에피탁시 방법으로 AlN/Si 기판에 성장시킨 GaN의 구조적, 광학적 특성

김경현<sup>†</sup> · 홍성의\* · 강석준 · 이상현 · 김창수\*\* · 김도진 · 한기평\* · 백문철\*

충남대학교 재료공학과, 자성재료연구센터

\*한국전자통신연구원 광저장소자팀

\*\*한국표준연구원 재료평가센터

### Optical and Structural Properties of GaN Grown on AlN/Si via Molecular Beam Epitaxy Using Ammonia

K.H. Kim<sup>†</sup>, S.U. Hong\*, S.J. Kang, S.H. Lee, C.S. Kim\*\*, D.J. Kim, K.P. Han\* and M.C. Paek\*

Department of Materials Engineering and ReCAMP, Chungnam National University, Daejeon, 305-764

\*Optical Storage Team, ETRI, Daejeon, 305-350

\*\*Materials Evaluation Center, Korea Research Institute of Standards and Science, Daejeon, 305-606

(2002년 1월 4일 받음, 2002년 5월 8일 최종수정본 받음)

**Abstract** A new approach of using double buffer layers of AlN and GaN for growth of GaN films on Si has been undertaken via molecular beam epitaxy using ammonia. The first buffer layer of AlN was grown using N<sub>2</sub> plasma and the second of GaN was grown using ammonia. The surface roughness of the grown films was investigated by atomic force microscope and was compared with the normally grown films on sapphire. Double crystal x-ray rocking curve and low temperature photoluminescence techniques were employed for structural and optical properties examination. Donor bound exciton peak at 3.481 eV with full width half maximum of 41 meV was observed at 13K.

**Key words**: GaN, molecular beam epitaxy(MBE), ammonia, Si

### 1. 서 론

GaN는 wide band gap(~3.4 eV)을 가지고 있는 direct band gap 반도체로서 차세대 광소자 및 고온용 전자소자로 유용한 반도체로 부각되고 있다. 이미 청색 LED 등으로 개발되어 널리 사용되고 있으나 아직까지도 GaN의 성장과 제작에는 적지않은 문제점이 남아있다. 일반적으로 GaN 성장용 기판으로 가장 널리 이용되고 있는 사파이어(0001) 외에도 GaAs,  $\alpha$ -SiC, ZnO 등의 기판을 사용하고 있다. 이런 종류의 기판의 문제점은 고가이면서도 GaN 기판이 아니므로 이종의 반도체 기판 위에 heteroepitaxy를 해야 하기 때문에 격자불일치로 인한 결정 결함을 피할 수 없다. 따라서 GaN 성장에 있어서 격자불일치 문제가 상존할 수 밖에 없는 상황이라면 대면적으로 저가 생산이 가능한 Si 기판을 이용하는 기술을 개발하는 것은 쉽게 고려할 수 있는 연구 방향이 될 수 있다. 그래서 많은 연구자들이 Si 기판을 이용한 GaN 단결정 성장 연구를 수행하고 있으나, 격자 불일치와 열팽창계수 차가 매우 커서 Si 기판 위에 GaN을 직접 성장시키는 것은 대단히 어려운 것으로 알려져 왔다. 지금까지 SiC와 AlN 완충층을 사용해서 metal-organic chemical vapor deposition (MOCVD)

방법으로 Si(111) 기판 위에 GaN의 성장을 시도한 Takeuchi<sup>1)</sup> 등과 Watanabe<sup>2)</sup> 등이 있으며, Guha 그룹에서는 molecular beam epitaxy (MBE)을 이용하여 질소 RF-Plasma 방법으로 Si(111) 기판 위에 AlN 완충층을 사용해서 GaN LED를 제작한 바 있다.<sup>3)</sup>

본 연구진은 얇은 AlN 완충층을 Si(111) 기판 위에 성장시킨 웨이퍼를 기판으로 하여 그 위에 암모니아 MBE를 사용하여 GaN 완충층을 성장시키고 주된 GaN 층을 성장시키는 새로운 성장 방법을 최초로 시도하였다. 격자 불일치와 열팽창계수 차에 의한 결함을 최소화함과 동시에 암모니아 가스를 사용하여 기존의 RF-plasma 성장법의 단점인 낮은 성장율을 극복하고 에피층의 이온 피해를 최소화시킬 수 있는 장점이 있다. 본 논문에서는 이러한 새로운 성장법으로 성장한 GaN의 특성과 기존에 보고된 결과와 비교해 보고, 나아가서 GaN 결정 품질의 향상을 위한 중요한 실험 변수에 대해서 논의하고자 한다.

### 2. 실험 방법

Si(111) 기판을 trichloroethylene, acetone, methanol을 사용하여 5분간 초음파 세척한 후, 10% HF 용액을 사용하여 자연산화막을 제거하였다. 우선 MBE 챔버 내에서

<sup>†</sup> E-mail: khyun@cnu.ac.kr

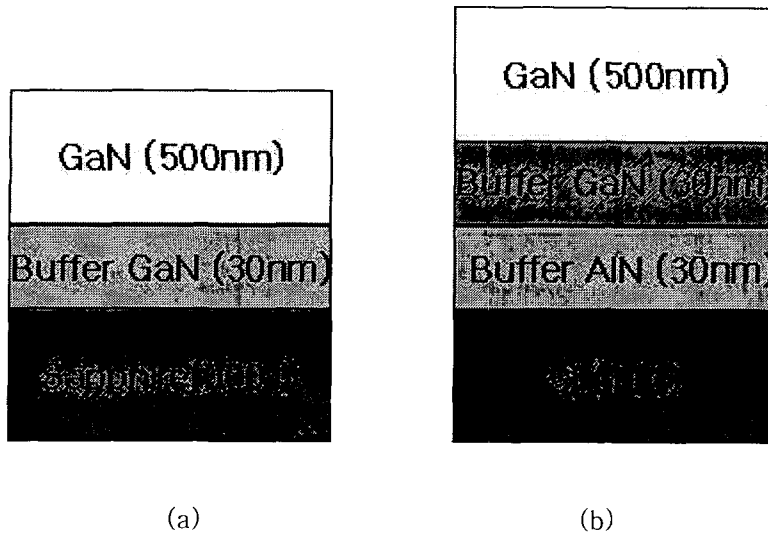


Fig. 1. Schematic diagram of the GaN structures grown on (a) sapphire and (b) AlN/Si(111).

기판온도를 올려 850°C에서 7×7 reflection high-energy electron diffraction (RHEED) pattern이 나타날 때까지 thermal cleaning하였다. 다음 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 막의 형성을 억제하기 위해 수 monolayer 정도의 Al층을 증착시켰다. 기판온도 700°C에서 N<sub>2</sub> 가스의 유량을 1 sccm, 플라즈마의 전력은 360 W로 고정시킨 후 AlN 완충층을 약 30 nm 정도 성장시켰다. AlN 박막 성장시 챔버압력은 약 4×10<sup>-5</sup> torr 정도였다. 다음 AlN 완충층이 성장된 Si(111) 기판을 암모니아 가스를 사용하는 MBE 챔버에 장입해서 간단한 thermal cleaning을 한 후, 2차 완충층인 GaN 를 성장시키는 450~750°C 온도범위까지 기판온도를 낮춘 후, NH<sub>3</sub> 유량 2 sccm에서 완충층을 성장시켰다. 완충층 성장이 완료되면 Ga cell의 shutter를 닫은 상태로 암모니아를 공급하면서 주 성장층의 성장 온도인 700~900°C까지 20°C/min.의 속도로 상승시킨 후, GaN층을 성장시켰다. 앞서 설명한 이중 완충층 구조를 일반적인 성장구조와 비교하여 Fig. 1에 나타내었다.

Si(111) 기판에 AlN 완충층을 성장시킬 때 GaN 성장용 챔버와 별도로 마련된 플라즈마용 MBE 챔버를 사용하였다. 동일한 성장 챔버를 사용할 경우, GaN를 성장시킨 후 잔류하는 암모니아 가스 때문에 차기 실험을 위한 Si(111) 기판의 thermal cleaning, 또는 완충층 성장 전에 비정질 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 가 형성되어 양질의 AlN 완충층을 성장시키는 것이 어렵다고 판단되었다. 실제로 Nikishin 그룹은 잔류 암모니아 가스가 비정질 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 를 형성시키고 AlN와 GaN의 성장에 부정적인 역할을 한다고 보고하고 있다.<sup>4)</sup> 성장된 에피층의 분석을 위해서 atomic force microscope (AFM), x-ray diffraction (XRD), 그리고 photoluminescence (PL) 측정을 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

AlN 완충층을 성장시킨 Si(111) 기판 위에 2 sccm의 암모니아 가스를 사용하여 기판온도 650°C에서 약 30nm

의 GaN 완충층을 시킨 후, 기판온도 850°C에서 약 500nm 정도의 주 성장층을 성장시켰다. 그런 후에 성장 표면의 형상을 관찰하기 위해 Parks Scientific Instruments (PSI)사의 AFM 장비를 사용하여 상온에서 contact mode로 측정된 AFM 표면 영상을 Fig. 2에 나타내었다. (a)와 (b)는 1차 AlN 완충층 없이 사파이어 기판 위에 성장한 GaN의 표면 형상이며, (c)와 (d)는 AlN/Si(111) 위에 성장시킨 GaN의 표면 형상이다. 두 경우에 GaN 완충층과 주 성장층의 성장 조건은 동일하며, 주 성장층의 암모니아 유량이 40 sccm인 경우와 2 sccm인 경우를 비교하였다. 사용한 기판에 관계없이 표면 AFM 형상은 암모니아 유량이 적을수록 입자의 크기는 상대적으로 작고, RMS roughness 값은 커지는 경향을 보였다. 암모니아 유량이 2 sccm 일 때, 즉 상대적으로 Ga-rich인 경우 기판 상에서 다수의 핵생성이 산발적으로 진행되었음을 시사해주며, 그 후의 성장도 주로 생성된 핵으로부터 진행된다는 것을 말해준다. 한편 암모니아 유량을 증가시켜 상대적으로 NH<sub>3</sub>-rich 상태로 올라감에 따라 다수의 산발적인 핵생성 보다는 소수의 형성된 핵으로부터 빠른 이차원 성장이 활성화되어 상대적으로 큰 입자 형태를 나타내며, 상대적으로 평탄한 성장과 함께 RMS roughness도 작아지게 되는 것이라고 생각할 수 있다. Fig. 2의 (b)와 (d)를 보면, 암모니아 유량이 40 sccm 일 때 사파이어 기판은 RMS roughness가 8nm이고 AlN/Si(111) 기판의 경우 12nm로 사파이어 기판 위에 성장한 경우가 조금 더 평탄한 것으로 보인다.

Fig. 3은 기판온도 850°C에서 암모니아 유량 4 sccm을 사용하여 사파이어 기판과 AlN/Si(111) 기판에 성장시킨 GaN의 double crystal x-ray rocking curve (DCXRC)를 나타낸 것이다. 실선은 사파이어 기판 위에 성장시킨 GaN (0002) peak이고, 점선은 AlN/Si(111) 기판 위에 성장시킨 GaN (0002) peak이다. AlN/Si(111) 기판 위에 성장시킨 GaN의 반치폭은 약 22.5 arcmin이고, 사파이어 기판의 경우에 약 2배 정도 넓은 반치폭을 나타냈다.

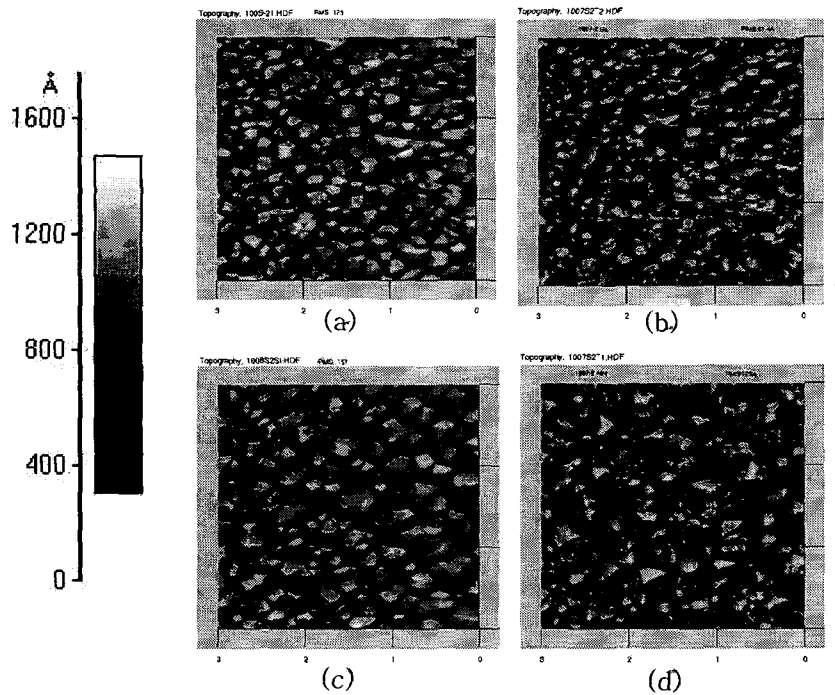


Fig. 2. Surface images of the GaN layers grown on (a, b) sapphire and (c, d) AlN/Si(111). The ammonia flow rates are (a, c) 2 sccm and (b, d) 40 sccm.

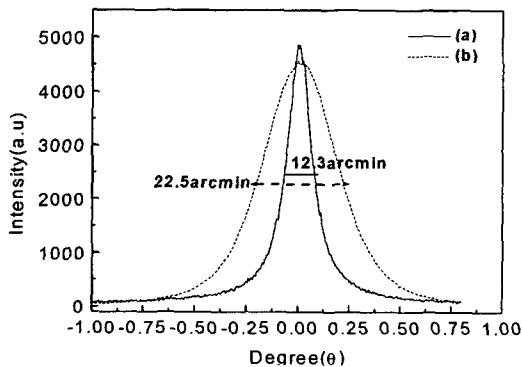


Fig. 3. The x-ray rocking curves of the GaN layers grown on (a) sapphire and (b) AlN/Si(111).

일반적으로 박막의 결정성은 x-ray rocking curve의 반치폭이 좁을수록 결정성이 우수한 것을 나타내므로 사파이어 기판 위에 성장한 GaN의 결정성이 상대적으로 우수함을 알 수 있다. 그러나 이 결과를 단순히 사파이어 기판과 Si기판의 에피탁시 차이로 설명하기는 어렵다. 왜냐하면 사파이어 기판과 Si(111) 기판은 각기 다른 열팽창계수를 가지고 있으므로 열팽창 계수의 차에 의한 잔류응력의 영향에 기인된 결과이기 때문이다. 실제 이러한 열팽창 계수차에 의한 응력의 영향에 대한 Nikishin<sup>4)</sup> 등의 보고에 의하면 Si는 사파이어에 비해 그 위에 성장되는 GaN층에 더 큰 잔류응력이 존재하는 것으로 보고되고 있다. Fig. 3의 결과는 이러한 열팽창 계수차를 감안하지 아니하고, Si(111) 기판과 사파이어 기판 위에 동일한 조건에서 성장시킨 GaN층을 비교한 것으로 각각을 최적화 시킨 결과는 아니다. 따라

서 Si(111) 기판의 큰 열팽창 계수차에 의한 잔류응력을 고려하여 최적으로 성장시킬 경우 결정성은 향상될 가능성이 있다.

GaN의 경우 결정성을 확인할 수 있는 또 다른 방법은 PL 스펙트럼을 측정 비교하는 것이다. Fig. 4는 He-Cd laser를 이용하여 13K에서 측정한 PL 결과이다. Fig. 4(a)와 (b)는 여러 조건에서 성장시킨 GaN층 중에서 가장 우수한 특성을 보인 시편을 비교한 결과인데, 각각의 성장 조건을 Table 1에 정리하였다. Table 1에서 보면, 각각의 최적 성장온도와 암모니아 유량이 기판에 따라 다른 것을 알 수 있는데, 이는 앞에서 언급한 기판의 열팽창계수 차이가 성장층의 결정성에 영향을 미칠 수 있음을 시사하는 것이다. Fig. 4(a)는 사파이어 기판 위에 성장한 GaN의 PL 결과인데, 완충층의 온도 600℃, 주 성장층 온도 900℃, 암모니아 유량은 2 sccm에서 성장시킨 결과이다. DX라고 판단되는 exciton peak이 3.477 eV의 위치에서 관측되었다 (반치폭 37 meV). 사파이어 기판을 사용하는 경우는 일반적으로 보고 되기로 약 3.47 eV의 근처에서 nitrogen vacancy에 의한 DX peak이 존재하는 것으로 알려져 있다. 그리고 Fig. 4(b)는 AlN/Si(111) 기판을 사용하여 기판온도 500℃에서 GaN 완충층을 성장시키고, 주 성장층의 성장에 기판온도를 850℃, 암모니아 유량 4 sccm를 사용했을 때의 결과이다. 3.481 eV의 위치에서 DX (donor bound exciton)라고 판단되는 매우 좁은 exciton peak을 관찰할 수 있다 (반치폭 41 meV). Fig. 4에서 사파이어 기판과 Si(111) 기판의 PL 결과에서 약 4 meV 정도의 차이를 보이며 반치폭에서 큰 차이를 보였던 XRD 결과와

Table 1. The best growth conditions of the GaN layers on sapphire and AlN/Si(111) determined by the photoluminescence measurement.

	Sample	Ga cell temperature(°C)	Substrate temperature(°C)	NH <sub>3</sub> flow(sccm)
Sapphire(0001)	(a)	980	600/900	2
AlN/Si(111)	(b)	980	500/850	4

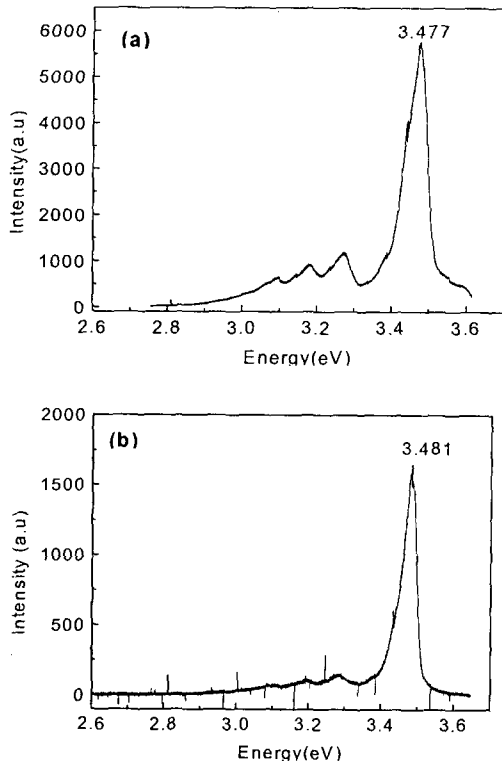


Fig. 4. Photoluminescence spectra of GaN layers grown on (a) sapphire and (b) AlN/Si(111). The measurement temperature is 13K.

는 달리 두 기판에서 결정성이 유사하게 나타났다. 이는 XRD 결과 분석에서 언급했듯이 다소의 잔류응력에 의한 영향이라고도 볼 수 있다. 실제 이러한 광학적 결과에 응력이 영향을 미치는 것을 역시 Nikishin 등이 보고하고 있다. Nikishin은 PL의 측정 결과에 열팽창 계수차에 의한 GaN 박막 내의 잔류 응력 정도가 PL 특성 peak의 위치에 영향을 준다는 것을 Raman 측정을 통해 뒷받침하고 있다. 현재 까지 비교한 기판에 대한 GaN의 PL 특성은 비록 관측되어지는 D<sub>x</sub> peak의 에너지에는 다소 차이가 있을 지라도 PL 곡선의 반치폭 면에서 보면 사파이어 기판의 결과와 대등한 결과라고 여겨진다. 그리고 이 PL 결과는 Nakada 등이 plasma-assisted molecular beam epitaxy를 사용하여 Si(111) 기판 위에 SiN 완충층을 형성하고 그 위에 성장시킨 GaN에서 측정된 광학적인 결과에 비해 상대적으로 우수함을 알 수 있다.<sup>5)</sup> Nakada 등이 극저온인 4.2 K에서 측정된 D<sub>x</sub>의 반치폭은 43 meV 이었으나, 우리의 실험 결과는 상대적으로 높은 온도인 13 K에서 측정하였음에도 불구하고 D<sub>x</sub>의 반치폭이 비슷하였다 (41 meV). 측정 온도를 고려해 본다면, Nakada 등의 결과 보다 더 우수한 광

학적 특성을 보이는 것이라고 판단된다. 그러므로 본 연구진에 의해서 처음 시도한 N<sub>2</sub> plasma 를 이용하여 1차 완충층인 AlN를 성장시키고, 암모니아를 이용해서 2차 완충층인 GaN를 성장시킨 이중 완충층 구조를 갖는 Si 기판 위에 GaN를 성장시키는 경우 우수한 결정을 성장시킬 충분한 가능성이 있음을 본 논문의 실험 결과를 통해서 알 수 있었다.

#### 4. 결 론

Si(111) 기판을 사용하여 1차 완충층인 AlN 층과 2차 완충층으로 GaN를 이용하는 이중 완충층 구조 위에 GaN를 성장시키는 시도를 최초로 수행하였다. 성장시킨 GaN의 AFM 측정 결과 사파이어 기판 위에 성장한 경우와 매우 유사한 표면 형상을 가졌고, RMS roughness는 12.5 nm 정도이었다. 그리고 DCXRD를 이용하여 측정된 결정 특성은 rocking curve의 반치폭이 22.5 arcmin로 나타나, 사파이어 위에 성장시킨 GaN 층에 대한 측정 결과의 약 2배에 이르렀다. 그러나 13K에서 측정된 PL의 D<sub>x</sub> peak의 반치폭이 41meV 정도를 나타내어 지금까지 Si 기판 위에 성장시킨 GaN 중 가장 우수한 광학적 결과를 보였으며, 사파이어 기판 위에 성장시킨 결과와 비슷하였다. 이로써 기존에 SiC 완충층을 이용하는 등 Si 기판 위에 성장시킨 GaN에 대하여 구조적, 광학적 특성 더 우수한 GaN 층을 성장시킬 수 있었다.

#### 감사의 글

K.H. Kim 등은 본 논문이 테라급 나노소자 개발사업단과 ReCAMM의 지원으로 수행되었음에 감사드립니다.

#### 참고 문헌

1. T. Takeuchi, H. Amano, K. Hiramatsu, N. Sawaki, and I. Akasaki, *J. Cryst. Growth* **115**, 634 (1991).
2. A. Watanabe, T. Takeuchi, H. Amano, K. Hiramatsu, and I. Akasaki, *J. Cryst. Growth* **128**, 391 (1993).
3. S. Guha and N. Bojarczuk, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 415 (1998).
4. S.A. Nikishin, N.N. Faleev., V.G. Antipov, S. Francoeur, L. Grave de Peralta, G.A. Seryogin, M. Holtz, and S.N.G. Chu, *Appl. Phys.Lett.* **75**, 2073 (1999).
5. Y. Nakada, I. Aksenov, and H. Okumura, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 827 (1998).