

Effects of AlN buffer layer on optical properties of epitaxial layer structure deposited on patterned sapphire substrate

Kyoung-Wook Park and Young-Hoon Yun[†]

Division of Energy Engineering, Graduate School of Dongshin University, Naju 58245, Korea

(Received February 3, 2020)

(Revised February 11, 2020)

(Accepted February 12, 2020)

Abstract In this research, 50 nm thick AlN thin films were deposited on the patterned sapphire (0001) substrate by using HVPE (Hydride Vapor Phase Epitaxy) system and then epitaxial layer structure was grown by MOCVD (metal organic chemical vapor deposition). The surface morphology of the AlN buffer layer film was observed by SEM (scanning electron microscopy) and AFM (atomic force microscope), and then the crystal structure of GaN films of the epitaxial layer structure was investigated by HR-XRC (high resolution X-ray rocking curve). The XRD peak intensity of GaN thin film of epitaxial layer structure deposited on AlN buffer layer film and sapphire substrate was rather higher in case of that on PSS than normal sapphire substrate. In AFM surface image, the epitaxial layer structure formed on AlN buffer layer showed rather low pit density and less defect density. In the optical output power, the epitaxial layer structure formed on AlN buffer layer showed very high intensity compared to that of the epitaxial layer structure without AlN thin film.

Key words Aluminium nitride (AlN), Sapphire (Al_2O_3), Gallium nitride (GaN), Lattice constant, Lattice mismatch, Crystal quality

패턴화된 사파이어 기판 위에 증착된 AlN 버퍼층 박막의 에피층 구조의 광학적 특성에 대한 영향

박경욱, 윤영훈[†]

동신대학교대학원 에너지공학전공, 나주, 58245

(2020년 2월 3일 접수)

(2020년 2월 11일 심사완료)

(2020년 2월 12일 게재확정)

요약 본 연구에서는 패턴화된 사파이어 기판 위에 HVPE(Hydride Vapor Phase Epitaxy System) 법에 의해 50 nm 두께의 AlN thin film을 증착한 뒤, 에피층 구조가 MOCVD에서 성장되었다. AlN 버퍼층 박막의 표면형상이 SEM, AFM에 의해서, 에피층 구조의 GaN 박막의 결정성은 X-선 rocking curve에 의해 분석되었다. 패턴화된 사파이어 기판 위에 증착된 GaN 박막은, 사파이어 기판 위에 증착된 GaN 박막의 경우보다 XRD 피크 세기가 다소 높은 결과를 나타냈다. AFM 표면 형상에서 사파이어 기판 위에 AlN 박막이 증착된 경우, GaN 에피층 박막의 p-side 쪽의 v-pit 밀도가 상대적으로 낮았으며, 결함밀도가 낮게 관찰되었다. 또한, AlN 버퍼층이 증착된 에피층 구조는 AlN 박막이 없는 에피층의 광출력에 비해 높은 값을 나타냈다.

1. 서론

AlN은 6.2 eV의 넓은 밴드갭을 가지는 직접 천이형 반도체 소재로서, 절연성, 높은 열전도도 외에도, UV-LED, deep-UV LED, photodetector 등 고출력, 고주파

전자소자에 폭넓게 응용이 가능한 AlGaN 소재에 대해 growth 과정에서의 mismatch가 작아서 매우 주목되고 있으며, 상용 저가의 대면적 AlN 기판이 공급되기 어려운 점 때문에, 사파이어 기판 위에 성장된 AlN 박막이 결정질 품질과 효율성 측면에서 관심있게 고려되고 있다 [1-7]. 육방정계 결정구조를 갖는 GaN는 직접천이형 밴드갭을 갖는 반도체 소재로서, 열전도도가 우수하며, 큰 포화전자 이동속도(saturated electron mobile velocity)를

[†]Corresponding author
E-mail: yunh2@dshu.ac.kr

가지는 전기적 특성과 내부식성, 내열성 등의 우수한 물리, 화학적 특성을 가진 물질로서, GaN계 반도체를 기반으로 한 청색 및 백색 LED로 폭넓게 활용되고 있다 [8-10].

GaN 기반 LED 구조 제작 시 GaN는 일반적으로 (0001) c-plane 사파이어 기판 위에 성장시킬 경우[11-13], GaN와 사파이어 기판 사이의 계면 에너지, 열팽창계수 및 격자상수의 차이로 인해 GaN 층에서 많은 양의 전위 발생과 낮은 결정품질을 초래한다[14,15]. 따라서, 이런 문제를 해결하기 위해서 PSS(patterned sapphire substrate)를 이용한 GaN층 성장은 널리 알려진 바와 같이 광추출 효율의 향상과 함께 관통 전위밀도를 감소시킬 수 있기 때문에 패턴 기반 사파이어 기판(PSS)이 GaN 기반 LED에 광범위하게 사용된다. AlGaN-based DUV-LED의 광 추출 효율 증진 및 높은 광출력을 위해서, PSS 위에 낮은 전위밀도의 AlN 버퍼층 박막을 도입하는 것이 필요하다[16].

GaN 에피층 구조 성장을 위한 기술로는 LPE(liquid phase epitaxy), HVPE(hydride vapor phase epitaxy), MOCVD(metal organic chemical vapor deposition) 그리고 MBE(molecular beam epitaxy) 등이 있으며, 그 중 HVPE 방법은 높은 막질의 AlN 박막 성장에 주로 쓰이는 MOCVD에 비교해 빠른 성장률을 가지고 있어 수십~수백 nm 두께의 박막 제조에 유리하여 단결정 기판 위에 AlN 박막을 성장하거나 free-standing 기판을 제작하는데 용이한 장점이 있다[16-18]. 또한 성장률 제어 기능이 발전하면서 HVPE 장치를 이용하여 multi-layer growth에 대한 연구도 진행되고 있다[13-15].

본 연구에서는 HVPE 장치를 사용하여 패턴화된 사파이어 기판 위에 AlN 버퍼층 박막과 GaN 에피층 구조를 성장시켰다. PSS 위에 성장된 AlN 버퍼층 박막의 표면 형상을 주사전자현미경(scanning electron microscope, SEM)으로 관찰하였으며, 성장된 GaN 에피층의 HR-XRC(high resolution X-ray rocking curve)를 이용하여 결정성 분석과 AFM 표면형상 관찰을 통해 결함밀도를 조사하였고, AlN/PSS 위에 형성된 GaN 에피층 구조를 소자로 제작한 시편의 광출력 특성을 조사하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서는 건식에칭에 의해 패턴화된 사파이어 기판(PSS) 위에 HVPE(Hydride Vapor Phase Epitaxy)에 의해 50 nm 두께의 AlN thin film을 증착한 뒤, 에피층 구조(undoped GaN 2 μm /n-GaN 4 μm /MQW 0.2 μm /p-GaN 0.2 μm)를 MOCVD(Metalorganic vapour-phase epitaxy)에 의해 성장되었다. 버퍼층으로 형성된 AlN 박

막의 표면형상은 SEM, AFM에 의해 분석되었으며, 에피층 구조의 GaN 박막의 결정성은 HR-XRC(high resolution X-ray rocking curve) 측정 및 광출력 특성이 조사되었다.

AlN 버퍼층 박막, 표면 물질의 격자상수와 에피층의 GaN 박막 간의 mismatch에 의한 GaN 에피층의 p-side 표면의 결함밀도(pit density)의 변화를 AFM 분석을 통해 확인하였다. 또한 PSS 사파이어 기판위에 형성된 AlN 박막의 SEM 미세구조를 확인하였으며, AlN 박막의 존재에 따른 에피층 소자의 광출력 특성변화를 비교하였다.

3. 결과 및 고찰

본 연구에서는, 패턴화된 사파이어 기판 위에 형성된 AlN 박막의 버퍼층 존재가 GaN 에피층 박막의 결정성과 결함밀도 및 광출력 특성에 끼치는 영향을 조사하였다.

Figure 1은 패턴화된 사파이어 기판 (0001)에 형성된 GaN 에피층 박막(Fig. 1(a))과 AlN/PSS 위에 성장된 GaN 에피층 박막의 X선 회절패턴의 (102) peak(Fig. 1(b))에서 반치폭(FWHM, full width at half maximum)의 결정성 차이를 확인할 수 있었다. GaN과 격자상수가 유사한 AlN 버퍼층 박막 위에서 성장될 경우, X선 회절패턴 peak 강도가 상대적으로 높고, 반치폭이 상대적으로 작은 형태의 peak를 보임으로서, 결정성이 다소 우수한 박막이 형성되었음을 확인하였다. 사파이어와 GaN 에피층의 박막은 16% 정도의 격자상수 차이를 보이지만, AlN과 GaN은 2.4% 정도로 차이가 작아서 mismatch에 의한 영향이 감소하게 된다[19]. 또한, HR-XRC(high resolution X-ray rocking curve) 측정결과에 따른 반치폭에서도 상당한 차이를 나타냈으며, 사파이어 표면에서 성장한 GaN 박막의 asymmetry (102)에서 260 arcsec로 측정되었고, AlN 버퍼층 박막 위에 성장한 GaN 에피층의 박막의 asymmetry (102)에서 반치폭은 190 arcsec로 상당한 감소가 나타났다. GaN 에피층의 박막의 asymmetry (102)는 c축과 a축의 모든 칼날형과 나선형 전위밀도를 측정할 수 있는 것으로 보고되고 있다[20-22].

Figure 2에 SEM 미세구조에서 패턴화된 사파이어 기판 (0001)의 원뿔 패턴 위에 AlN 박막이 증착된 표면형상(Fig. 2(a), (b))과 단면 미세구조(Fig. 2(c), (d))를 관찰하였다. PSS의 원뿔 패턴 위에 대략 50 nm의 균일한 두께로 형성된 AlN 박막의 비교적 거친 표면형상을 확인할 수 있었다. PSS의 원뿔 패턴과 원뿔 사이의 바닥 부분까지 AlN 박막이 전체적으로 균일하게 증착된 미세구조를 관찰할 수 있었다.

사파이어와 AlN의 표면에너지 차이에 기인하여 사파이어의 경우 c-plane과 r-plane의 표면 에너지는 각각 7.4 J/m²과 5.9 J/m²이고[23], AlN의 c-plane, m-plane 그리

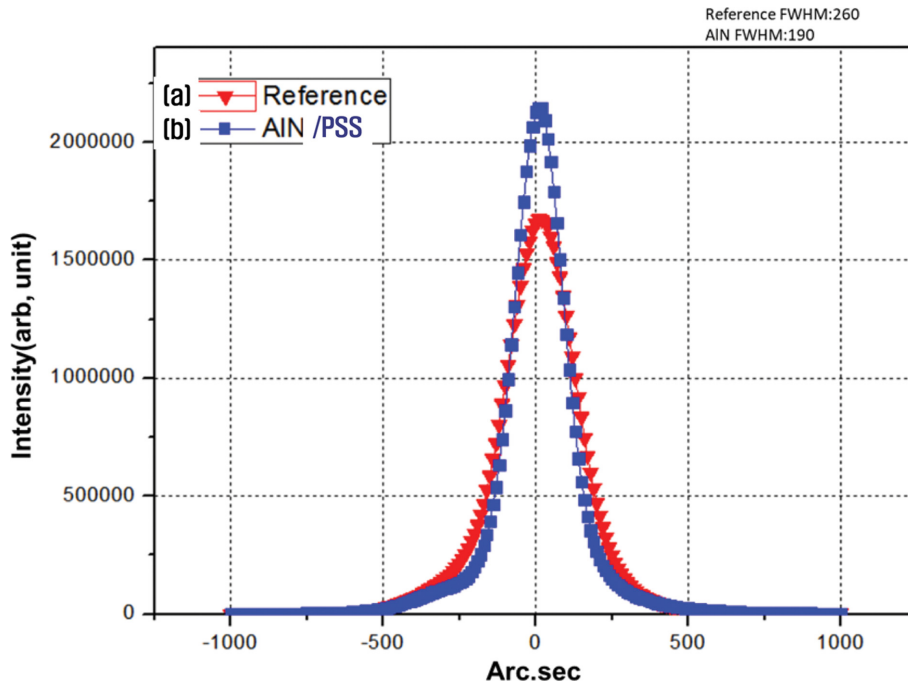


Fig. 1. HR-XRD (102) rocking curves of GaN thin film deposited on AlN/PSS ((a) \blacktriangledown Reference (PSS), (b) \blacksquare AlN/PSS).

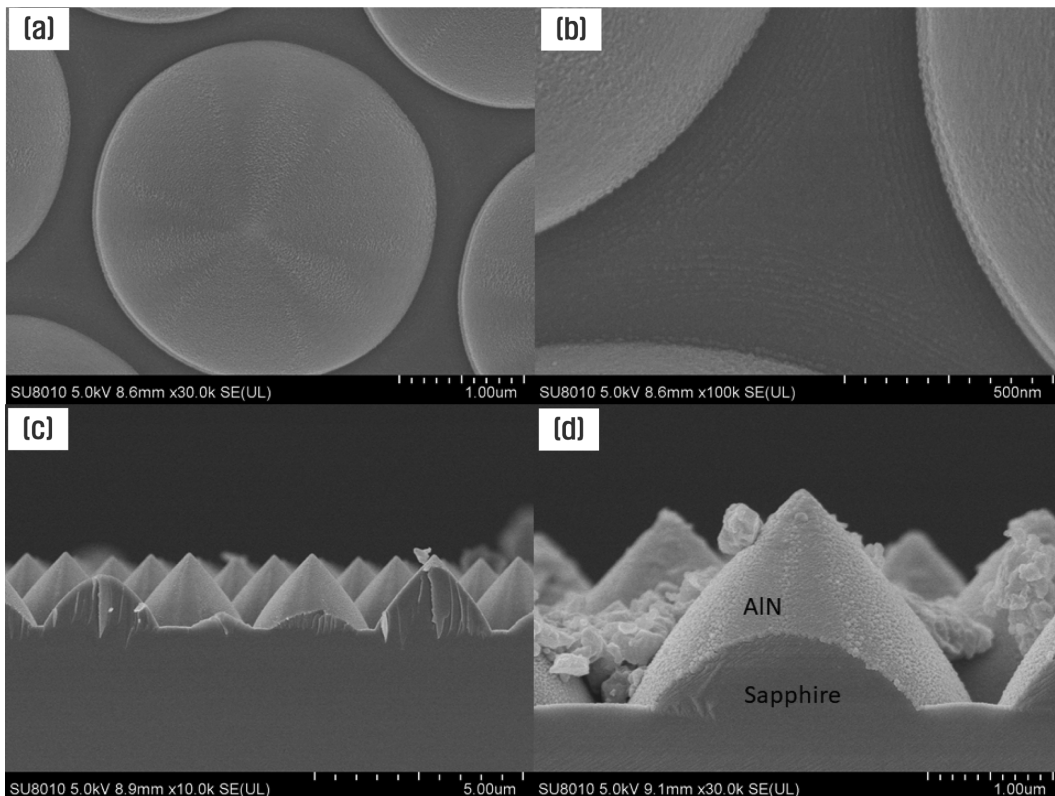


Fig. 2. SEM images of AlN thin film deposited on sapphire substrate.

고 a-plane의 표면에너지는 각각 6.31 J/m^2 , 4.81 J/m^2 그리고 4.97 J/m^2 이다[13]. 그러므로 표면 에너지가 높기 때문에 상대적으로 불안정한 사파이어와 AlN의 c-plane

이 안정화되기 위하여 sapphire의 r-plane 또는 AlN의 m-, a-plane보다 더 불안정한 c-plane에서 우선적인 성장이 일어난다[22]. 이는 PSS 원뿔면과 바닥면에서의 EPI

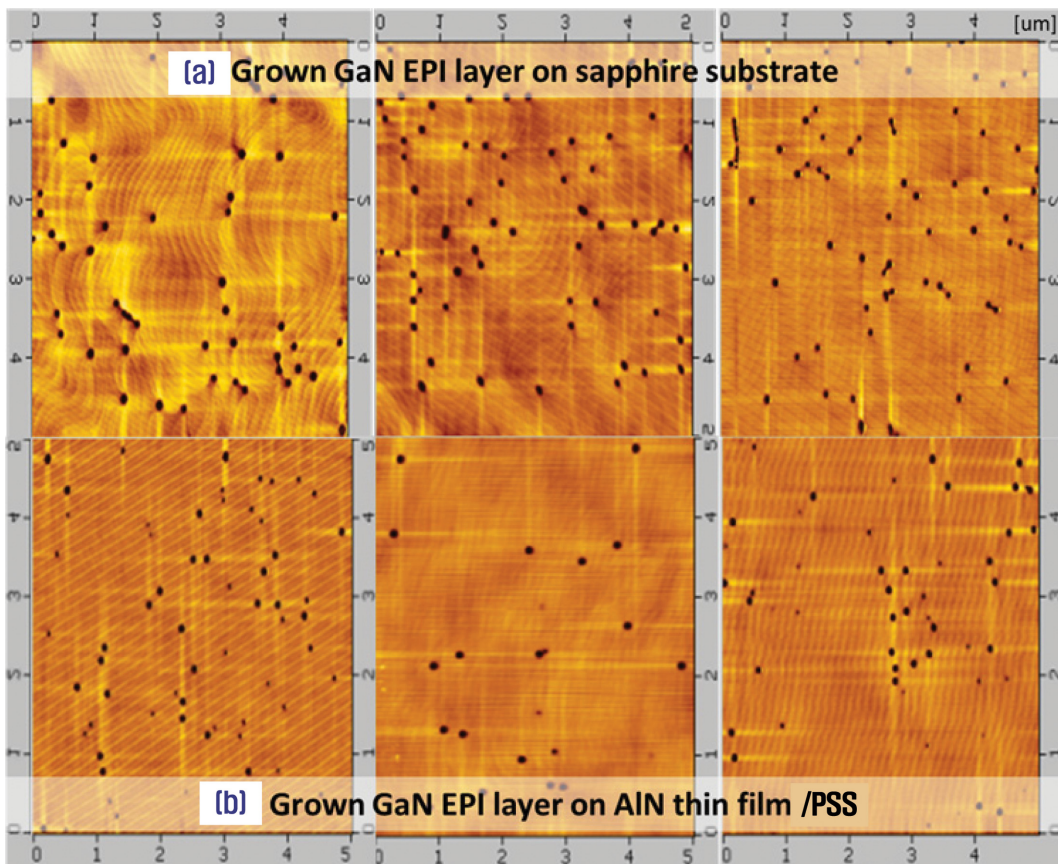


Fig. 3. AFM images of pit density of p-side surface.

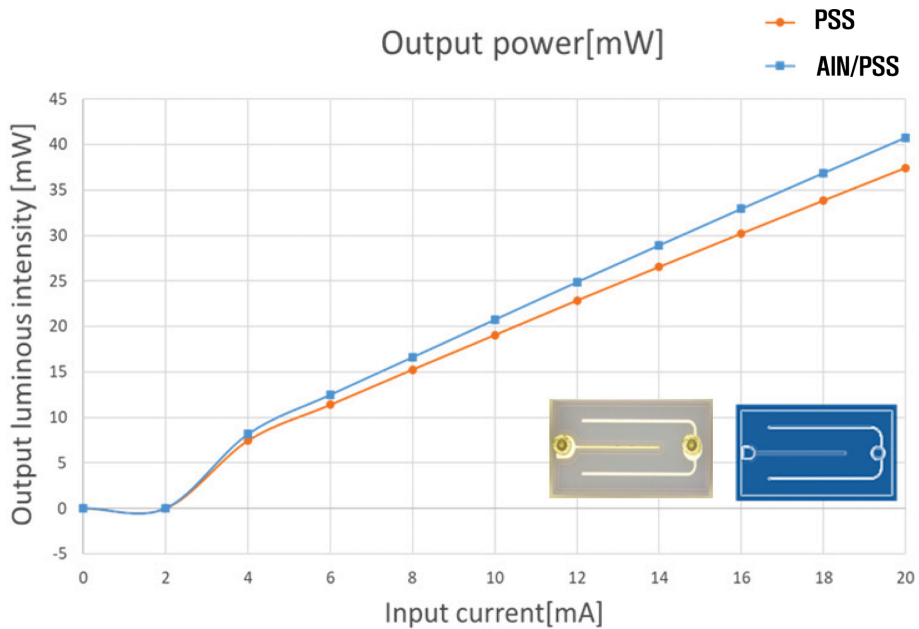


Fig. 4. I-L characteristics of GaN epitaxial structure deposited on PSS and AlN/PSS.

성장 속도가 사파이어 표면보다 AlN 표면에서 보다 균일하게 성장하여 결정성에 영향을 준 것으로 판단된다 [24].

Figure 3에서는 패터화된 사파이어 표면에 증착된 경우(Fig. 3(a))와 AlN 박막이 형성된 패터화된 사파이어 기판(Fig. 3(b)) 위에서 성장된, GaN 에피층 구조 박막

의 p-side 결함밀도 관찰에서 확연한 결함율 차이를 나타내고 있다. 이는 다른 격자상수를 가지는 표면에서 성장된 에피층 구조 GaN 박막이 MOCVD 내에서 형성되는 과정에서 서로 다른 결정성을 가짐을 알 수 있다. 표면결함을 차이에 따라 성장되는 GaN 에피층 구조의 광학적 특성에 영향을 끼칠 것으로 판단되었다[25].

GaN 에피층 박막의 형상이 AlN/PSS 위에 성장시켰을 때와 PSS 위에 성장시켰을 때보다 m-plane과 같은 측면 방향으로 성장이 가능한 면을 더 많이 가지고 있기 때문에 횡축 방향으로의 성장이 더 빠르며, 따라서 AlN 박막층 위의 GaN 에피층 박막의 성장이 더 빠른 횡축 성장 속도를 가진다. 이후 빠른 횡축 성장 속도로 인하여 패턴 위쪽 영역에서의 결함 발생이 상대적으로 감소하는 것으로 추정된다[12].

Figure 4는 AlN/PSS 기판 위에 GaN 에피층 박막의 광출력 특성을 비교하기 위해 PSS 기판 위에 성장된 GaN 에피층 박막 소자로 제작하여 광출력 특성을 나타내었다. 인가전류에 따른 광출력의 차이를 비교하였으며, 패턴화된 사파이어 기판 위에 GaN 에피층 박막 구조를 성장하는 것보다 AlN/PSS 위에 에피층 구조의 GaN 박막을 구성한 소자의 경우에 있어서, 물리적 특성변화에 의해 광출력 특성이 10% 높게 측정되었다. 이는 AlN 버퍼층 박막의 존재로 인하여, 에피층의 GaN 박막에 형성되는 결함의 밀도의 감소에 기인하여 광출력 특성의 향상에 영향을 끼친 것으로 판단된다[26].

본 연구에서, AlN/PSS 기판 위에 형성된 GaN 에피층 박막 구조는 PSS 위에 증착하는 경우보다는, 사파이어 기판과 GaN 박막 간 격자상수 및 열팽창계수 차에 의한 mismatch를 줄일 수 있어서, 에피층 구조의 GaN 박막의 결정성 증진 및 결함밀도 감소로 인한 광출력 특성이 향상되는 것으로 나타났다[27].

4. 결 론

패턴화된 사파이어 기판(PSS) 위에 AlN 버퍼층 박막을 형성시킨 이후, 에피층 구조 박막들을 성장시켰다. 에피층 구조의 GaN 박막층이 AlN 버퍼층 박막의 존재에 의해 GaN 박막층과 사파이어 기판과의 격자상수, 열팽창계수 등 특성 차이에 의한 mismatch를 줄이면서, 이로 인해 epitaxial growth 과정에서 발생하는 성장 결함이 낮아지는 것을 확인하였다. AlN 버퍼층 박막의 존재에 따른 GaN 박막층의 결정성의 차이를 X-선 rocking curve를 통해 확인하였고, SEM 분석으로 미세구조와 균일하게 증착된 AlN 박막의 표면형상을 확인하였다. 또한, AlN 표면에 성장된 GaN 에피층 박막의 표면은 AFM 분석을 통하여 pit density가 감소하는 경향을 확

인하였다. PSS 기판 위에 에피층 구조를 성장하는 것에 비교해 볼 때, AlN/PSS 기판 위에 에피층 구조를 형성시킨 경우의 GaN 박막층은 소자로 구성시, 광출력 특성이 상당히 증가하는 경향을 나타냈으며, 대략 10%의 광출력 차이를 확인할 수 있었다.

References

- [1] T. Mukai, S. Nagahama, M. Sano, T. Yanamoto, D. Morita, T. Mitani, Y. Narukawa, S. Yamamoto, I. Niki, M. Yamada, S. Sonobe, S. Shioji, K. Deguchi, T. Naitou, H. Tamaki, Y. Murazaki and M. Kameshima, "Recent progress of nitride-based light emitting devices", *Phys. Status Solidi A* 200 (2003) 52.
- [2] A. Khan, K. Balakrishnan and T. Katona, "Ultraviolet light-emitting diodes based on group three nitrides", *Nat. Photonics* 2 (2008) 77.
- [3] H. Hirayama, S. Fujikawa, N. Noguchi, J. Norimatsu, T. Takano, K. Tsubaki and N. Kamata, "222~282 nm AlGaIn and InAlGaIn-based deep-UV LEDs fabricated on high-quality AlN on sapphire", *Phys. Status Solidi A* 206 (2009) 1176.
- [4] Y. Liao, C. Thomidis, C.K. Kao and T.D. Moustakasa, "AlGaIn based deep ultraviolet light emitting diodes with high internal quantum efficiency grown by molecular beam epitaxy", *Appl. Phys. Lett.* 98 (2011) 081110.
- [5] J. Yan, J. Wang, Y. Zhang, P. Cong, L. Sun, Y. Tian, C. Zhao and J. Li, "AlGaIn-based deep-ultraviolet light-emitting diodes grown on High-quality AlN template using MOVPE", *J. Cryst. Growth* 414 (2015) 254.
- [6] T.H. Seo, S. Lee, K.H. Min, S. Chandramohan, A.H. Park, G.H. Lee, M. Park, E.K. Suh and M.J. Kim, "The role of graphene formed on silver nanowire transparent conductive electrode in ultraviolet light emitting diodes", *Sci. Rep.* 6 (2016) 29464.
- [7] H. Hirayama, "Growth of high-quality aln on sapphire and development of AlGaIn-based deep-ultraviolet light-emitting diodes", *Semiconductors and Semimetals* 96 (2017) 85.
- [8] C.G. Dunn and E.F. Koch, "Comparison of dislocation densities of primary and secondary recrystallization grains of Si-Fe", *Acta Metall.* 5 (1957) 548.
- [9] S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita H. Kiyoku and Y. Sugimoto, "InGaIn-based multi-quantum-well-structure laser diodes", *Jpn. J. Appl. Phys.* 35 (1996) L74.
- [10] S.C. Jain, M. Willander, J. Narayan and R. Van Overstraeten, "III-nitrides: Growth, characterization, and properties", *J. Appl. Phys.* 87 (2000) 965.
- [11] S. Yoshida, S. Misawa and S. Gonda, "Improvements on the electrical and luminescent properties of reactive molecular beam epitaxially grown GaN films by using AlN-coated sapphire substrates", *Appl. Phys. Lett.* 42 (1983) 427.
- [12] S. Nakamura, "The roles of structural imperfections in InGaIn-based blue light-emitting diodes and laser diodes", *Science* 281 (1998) 956.

- [13] C.E. Dreyer, A. Janotti and C.G. Van de Walle, "Brittle fracture toughnesses of GaN and AlN from first-principles surface-energy calculations", *Appl. Phys. Lett.* 106 (2015) 212103.
- [14] X.H. Wu, P. Fini, E.J. Tarsa, B. Heying, S. Keller, U.K. Mishra, S.P. DenBaars and J.S. Speck, "Dislocation generation in GaN heteroepitaxy", *J. Cryst. Growth* 189 (1998) 231.
- [15] H. Amano, I. Akasaki, K. Hiramatsu, N. Koide and N. Sawaki, "Effects of the buffer layer in metalorganic vapour phase epitaxy of GaN on sapphire substrate", *Thin Solid Film* 163 (1988) 415.
- [16] G.S. Lee, C. Lee, H. Jeon, C. Lee, S.G. Bae, H.S. Ahn, M. Yang, S.N. Yi, Y.M. Yu, J.H. Lee, Y. Honda, N. Sawaki and S.W. Kim, "Growth of AlN layer on patterned sapphire substrate by hydride vapor phase epitaxy", *Jpn. J. Appl. Phys.* 55 (2016) 05FC02.
- [17] C. Sasaoka, H. Sunakawa, A. Kimura, M. Nido, A. Usui and A. Sakai, "High-quality InGaN MQW on low-dislocation-density GaN substrate grown by hydride vapor-phase epitaxy", *J. Cryst. Growth* 189 (1998) 61.
- [18] W.J. Lee, M.S. Park, W.J. Lee, Y.J. Choi and H.Y. Lee, "Characteristic comparison between GaN layer grown on c-plane cone shape patterned sapphire substrate and planar c-plane sapphire substrate by HVPE", *J. Cryst. Growth* 493 (2018) 8.
- [19] S. Yoshida, S. Misawa and S. Gonda, "Improvements on the electrical and luminescent properties of reactive molecular beam epitaxially grown GaN films by using AlN-coated sapphire substrates", *Appl. Phys. Lett.* 42 (1983) 427.
- [20] H.K. Son, Y.J. Lee, M.J. Lee, J.H. Kim, D.W. Jeon, J.H. Hwang and H.Y. Lee, "Properties of GaN film grown on AlN/PSS template by hydride vapor phase epitaxy", *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.* 29 (2016) 348.
- [21] H.Y. Shin, Y.I. Chang, S.K. Kwon, K.T. Lee, M.J. Cho and K.H. Park, "The growth characteristics of a GaN layer on a cone-shaped", *J. Korean Phys. Soc.* 50 (2007) 1147.
- [22] W.J. Lee, M.S. Park, W.J. Lee, I.S. Kim, Y.J. Choi and H.Y. Lee, "Crystalline properties of GaN layers grown on PSS and AlN buffered PSS by HVPE method", *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.* 31 (2018) 386.
- [23] J. Guo, D.E. Ellis and D.J. Lam, "Electronic structure and energetics of sapphire (0001) and (1102) surfaces", *Phys. Rev. B* 45 (1992) 13647.
- [24] K. Hiramatsu, S. Itoh, H. Amano and I. Akasaki, "Growth mechanism of GaN grown on sapphire with AlN buffer layer by MOVPE", *J. Cryst. Growth* 115 (1991) 628.
- [25] E.V. Etzkorn and D.R. Clarke, "Cracking of GaN films", *J. Appl. Phys.* 89 (2001) 1025.
- [26] T. Sugahara, H. Sato, M. Hao, Y. Naoi, S. Kurai, S. Totori, K. Yamashita, K. Nishino, L.T. Romano and S. Sakai, "Direct evidence that dislocations are non-radiative recombination centers in GaN", *Jpn. J. Appl. Phys.* 37 (1998) L398.
- [27] S. Nakamura, "The roles of structural imperfections in InGaN-based blue light-emitting diodes and laser diodes", *Science* 281 (1998) 956.