

HVPE GaN film의 성장과 결함

이성국, 박성수, 한재용

삼성종합기술원, 수원, 440-600

(1999년 1월 15일 접수)

The growth and defects of GaN film by hydride vapor phase epitaxy

Seong Kuk Lee, Sung Soo Park and Jae Yong Han

SAMSUNG, Suwon 440-600, Korea

(Received January 15, 1999)

요 약 HVPE법으로 sapphire 기판 위에 두께 9 μm 의 GaN film을 성장하였다. Sapphire위에 직접 성장된 GaN film은 crack free로 mirror surface를 나타내었고 dislocation density는 $2 \times 10^9/\text{cm}^2$ 이었다. SiO_2 mask pattern을 사용하여 성장된 ELO GaN film도 대부분이 mirror surface를 나타내었으나 표면 일부에서 coalescence가 덜 이루어져 stripe 방향으로 hole이 존재하였다. ELO GaN film의 mask 윗부분은 window부분에 비해 낮은 dislocation density를 나타냈다. 특히 mask center와 window사이 영역에서는 거의 dislocation이 없었다. ELO GaN film의 dislocation density는 평균 $8 \times 10^7/\text{cm}^2$ 이었다.

Abstract The 9 μm GaN films on sapphire substrate were grown by Hydride vapor phase epitaxy. Dislocation density of these GaN films was measured by TEM. GaN film with crack free and mirror surface was directly grown on sapphire substrate. The dislocation density of this GaN film was $2 \times 10^9/\text{cm}^2$. The surface of GaN film on SiO_2 patterned GaN layer also presented a smooth mirror. But a part of GaN surface included holes because of incomplete coalescence. The dislocation density of GaN film above the mask region was lower than that in the window region. Especially, the dislocation density in the region between mask center and window region was close to dislocation free. The average dislocation density of ELO GaN was $8 \times 10^7/\text{cm}^2$.

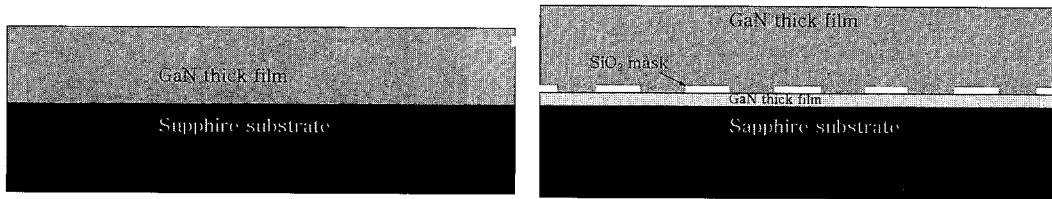
1. 서 론

Blue LED나 LD는 MOVPE(Metal Organic Vapor Phase Epitaxy) 법으로 sapphire 기판 위에 GaN (Gallium Nitride) film을 성장하여 만들어진다. 그런데 sapphire 기판과 GaN film과는 lattice mismatch와 열팽창계수의 차이가 커서 film에 높은 dislocation density가 유발된다. LED의 경우 dislocation density가 높아도 소자가 정상적으로 작동하나 LD 경우에는 동작시 발생하는 열과 이들 defect와의 조합으로 소자의 열화를 가져온다. 이를 해결하기 위해 sapphire와 GaN 사이에 multi buffer layer를 삽입하거나 SiO_2 mask pattern을 이용한 ELO(Epitaxial Lateral Overgrowth) 법을 사용하여 낮은 dislocation density를 가지는 GaN film을 얻는 방법이 연구되어지고 있다[1, 2].

한편 1932년 처음 합성된 GaN은 1969년 HVPE

(Hydride Vapor Phase Epitaxy), 1971년 MOVPE 법으로 sapphire 기판 위에 처음으로 film 증착에 성공되었고 이 이후 여러 group에서 film quality를 향상시키기 위한 연구가 지속되었다[3, 4, 5]. 그러나 이들 연구들은 대부분 MOVPE 법과 buffer layer를 함께 사용하여 얻어졌다[6, 7, 8, 9]. MOVPE는 1~2 $\mu\text{m}/\text{hr}$ 정도로 성장속도가 느려 GaN thick film을 성장하기에는 적절치가 않아 성장속도가 빠른 HVPE 법이 GaN thick film을 성장하는데 주로 사용되었다. 그러나 HVPE법으로 성장된 GaN thick film은 quality가 떨어지는 단점이 있다[10, 11, 12].

본 연구에서는 성장속도가 빠른 잇점을 가지고 있는 HVPE 법으로 고품질의 GaN film을 성장하였고 SEM과 TEM으로 film의 morphology와 quality를 조사하였다. 또한 sapphire 기판 위에 직접 성장한 GaN film과 ELO GaN film의 dislocation density를 비교하였다.



(a) GaN/sapphire

(b) GaN/SiO₂ mask/GaN/sapphire

Fig. 1. Schematic diagram of grown GaN film using two type of substrates.

2. 실험

GaN film은 상압이 유지되는 horizontal flow reactor에서 HVPE 법으로 성장되었다. Ga metal과 ammonia가 precursor로 사용되었고 carrier gas로는 N₂를 사용하였다. Sapphire 기판은 c-plane을 사용하였다. HVPE에 의한 GaN thick film은 Fig. 1에 나타난 두 가지 유형의 구조를 기판으로 사용하여 성장하였다. Fig. 1에서 (a)는 sapphire 기판 위에 GaN film을 직접 성장한 것이고 (b)는 sapphire 기판 위에 1.8 μm GaN을 HVPE로 성장한 후 그 위에 SiO₂ mask pattern을 photolithography 공정으로 형성시키고 그 위에 HVPE로 GaN thick film을 성장한 것이다. SiO₂ film은 PECVD로 성장하였고 pattern은 stripe 형태로 제조하였다. SiO₂ stripe pattern은 SiO₂로 이루어진 mask 부분과 GaN으로 이루어진 window 부분으로 되어 있으며 window width가 4 μm이고 mask width는 5~7 μm로 stripe는 [1-100] GaN 방향으로 배열되었다. 이 두 가지 형태의 기판 위에 GaN film을 성장속도 50 μm/hr로 동등한 조건에서 성장하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. sapphire 기판 위에 직접 성장된 GaN film

Fig. 2에 sapphire 기판 위에 직접 성장된 GaN film의 SEM과 TEM images를 나타냈다. (a)의 cross-section SEM에서 성장된 GaN film은 두께 9 μm로 columnar growth 형태를 보이고 있고 (b)의 plan view SEM에서 성장된 GaN film은 crack free이고 표면이 smooth한 mirror surface를 나타낸다. (c)의 cross-section TEM은 계면에서 표면까지 이어진 수 많은 dislocation line들을 보여주고 있다. 계면부근의 nucleation layer에서는 lattice mismatch에 의해 발생된 dislocation들이 실타래처럼 뭉쳐있고 이곳에서 부터 threading dislocation (TD)들이 성장되는 GaN film 내로 전파되어가는 것을

볼 수 있다. 이들 TD들은 대부분 표면까지 이어지나 도중에 멈추는 것도 있고 또 중간에서 새로이 생성되는 것도 있다. 표면에서 이 GaN film의 dislocation density는 $2 \times 10^9/\text{cm}^2$ 으로 Lester 등이[13] 보고한 dislocation density $2 \sim 10 \times 10^{10}/\text{cm}^2$ 보다 한 order 더 낮다. 이 차이는 성장전 sapphire 기판의 전처리와 성장된 GaN film의 두께에 기인한다고 생각된다.

3.2. ELO GaN film

Fig. 3에 ELO 법으로 성장된 GaN film의 SEM images를 나타내었다. (a)의 cross-section SEM에서 1.8 μm 두께로 성장된 GaN layer 위에 약 10 μm 주기로 기판에 평행하게 형성된 SiO₂ mask 지역이 있고 그 위에 두께 9 μm로 성장된 GaN film을 볼 수 있다. (b)의 plan view SEM에서는 film 표면의 중앙부위에 존재하는 수 많은 hole들을 볼 수 있는데 이 hole들은 양쪽 window에서 선택적으로 성장된 GaN film이 SiO₂ mask 위로 lateral overgrowth가 덜되어, 즉 mask center에서 coalescence가 덜 이루어져 생긴 것으로 stripe 방향과 평행하게 line 형태로 배열되어 있다. 이는 mask width가 6 μm일때 이로부터 성장된 GaN film의 두께가 9 μm이면 아직 SiO₂ mask 위에서 lateral overgrowth가 덜 진행되어 표면이 flat하지 않게 됨을 나타낸다. 그러나 film의 가장자리는 flat하였는데 그 부분을 확대하여 본 것이 Fig. 3(c)이다. 표면은 역시 mirror로 smooth함을 알 수 있다. 이는 lateral growth rate와 vertical growth rate의 비가 약 1:3 정도임을 말해주는 것으로 MOVPE의 1:1에 비하면[14] lateral growth rate가 느린 편이나 HVPE를 사용한 NEC에 비하면 양호한 편이다. NEC는 7 μm의 주기(mask width: 1~4 μm)에서 flat한 면을 얻는데 두께 15 μm가 필요하다고 보고했다[15]. Lateral growth rate는 성장온도, source gas의 flow rate 등에 따라 더 증가시킬 수 있다. Fig. 4에는 성장된 GaN film의 TEM images를 나타냈다. (a)의 cross section TEM에서 sapphire와 GaN film 사이에서 발생한 TD들이 window 영

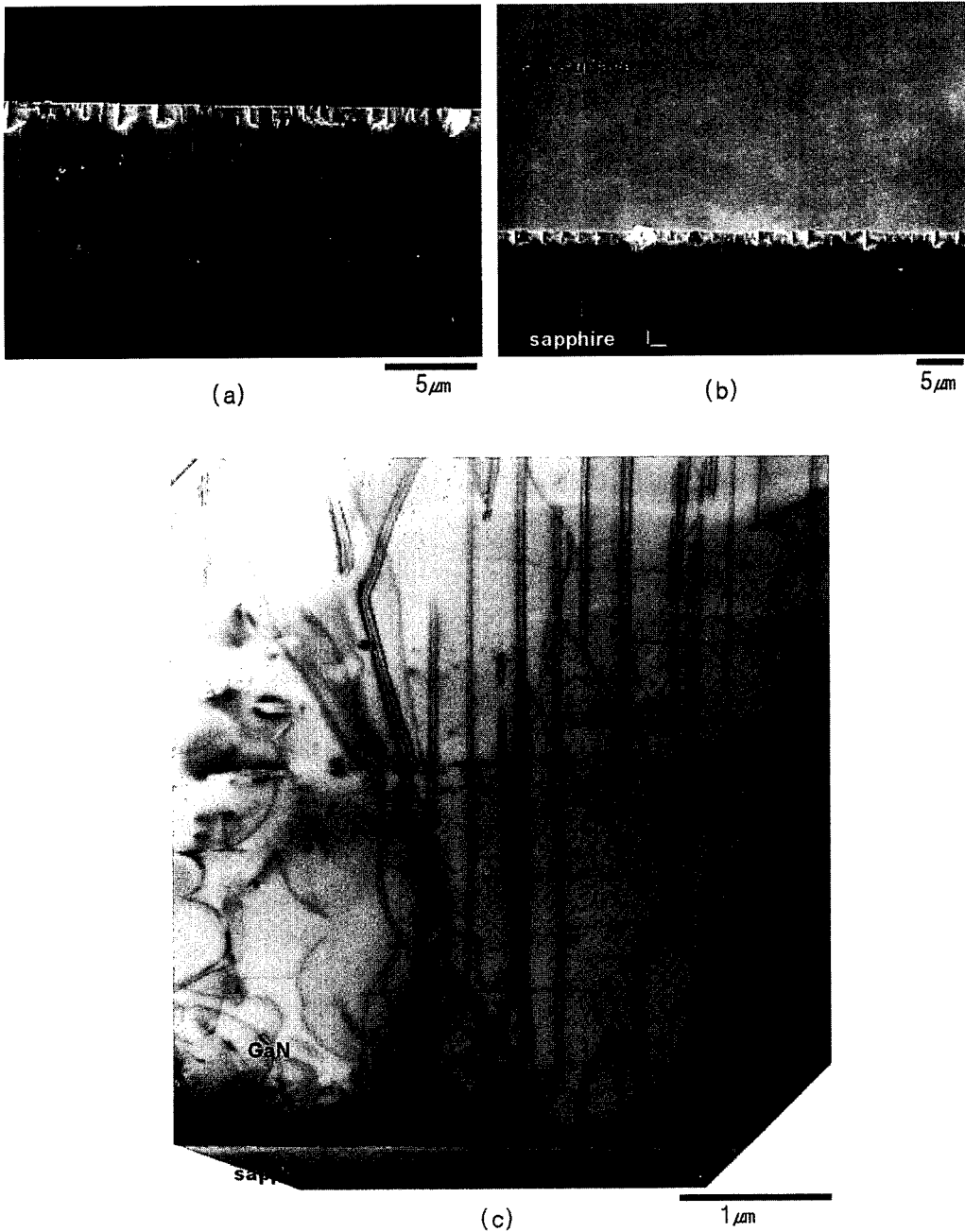


Fig. 2. SEM and TEM images of GaN films directly grown on sapphire substrate (a) cross-section SEM (b) plan view SEW (c) cross-section TEM.

역에서는 표면까지 전파되어 높은 dislocation density를 유지하나 SiO₂ mask 영역에서는 mask에 의해 TD들의 전파가 차단되고 SiO₂ mask 위에서 더 이상의 새로운 TD들이 발생하지 않아 mask 위의 GaN film에서는 dislocation density가 낮다. 그러나 mask 위의 영역에

서 기판과 평행한 dislocation들을 볼 수 있는데 이는 window 영역의 TD들 중 일부가 mask 영역 쪽으로 기판과 평행하게 bending되는 것이다. 또한 mask center에서 새로운 defect 영역이 나타나는데 이는 window 영역에서 mask 영역으로 lateral overgrowth되는 두부분

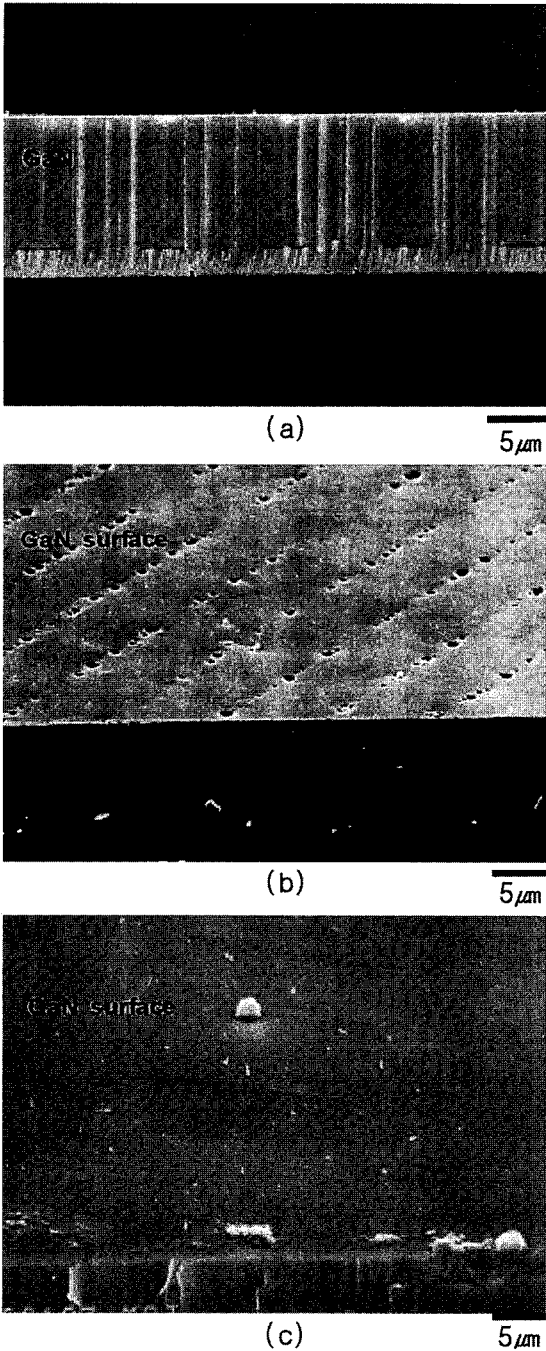


Fig. 3. (a) cross-section and (b), (c) plan view SEM images of ELO GaN film.

이 만나서 생기는 결합지역으로 misorient된 low angle grain boundary라 생각된다. 이러한 dislocation 전과 특성은 표면까지 이어져 mask 위 GaN film의 dislocation density는 window 위의 GaN film보다 수

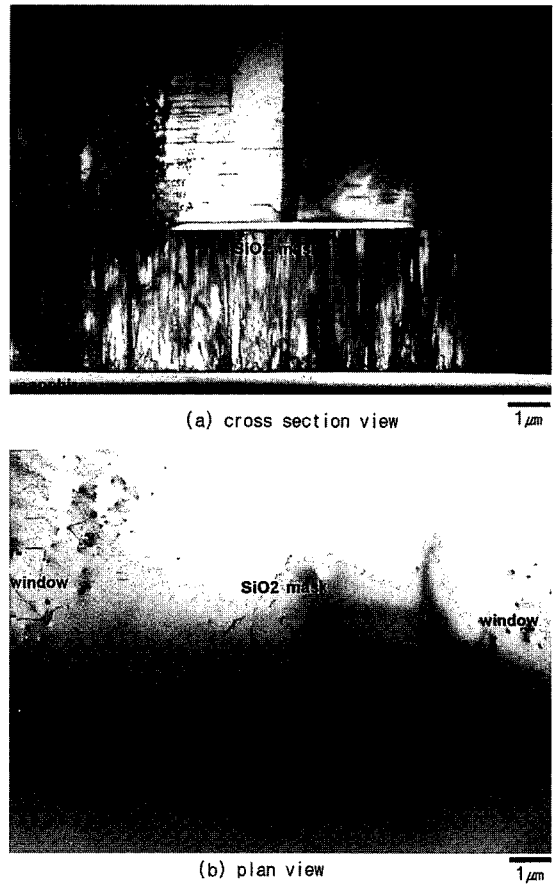


Fig. 4. TEM images of ELO GaN film.

order정도 낮다. 이를 Fig. 4(b)에 나타낸 GaN film의 plan view TEM에서 확인할 수 있다. 사진에서 window 영역에서는 dislocation들이 조밀하게 나타나나 mask 영역에서는 dislocation들이 현저하게 줄어들어 있음을 확인할 수 있다. 특히 window와 mask center 사이 지역에서는 거의 dislocation이 없었다. 이 film의 dislocation density는 평균 $8 \times 10^7/cm^2$ 로 NEC의 경우 ($6 \times 10^7/cm^2$)와 유사하였다.

4. 결 론

HVPE 법으로 두께 9 μm의 GaN film을 sapphire 기판 위에 성장하였다. 성장된 GaN film은 crack free로 mirror surface를 나타냈다. SiO₂ mask pattern을 사용하여 성장된 ELO GaN film에서는 표면 일부에서 coalescence가 덜 이루어져 stripe 방향으로 hole이 존재하였다. ELO GaN의 mask 윗부분은 window부분에

비해 낮은 dislocation density를 나타냈고 mask center와 window 사이 영역에서는 거의 dislocation이 없었다. Sapphire 기판 위에 직접 성장된 GaN film의 dislocation density는 $2 \times 10^9/\text{cm}^2$ 이었고 ELO GaN film의 dislocation density는 평균 $8 \times 10^7/\text{cm}^2$ 이었다.

감사의 글

본 연구는 G7 연구비 지원에 의해 수행되었으며 SEM, TEM 분석에 도움을 주신 삼성종합기술원 백현석 박사, 박경수 박사, 송세안 박사에게 감사드립니다.

참 고 문 헌

- [1] M. Iwaya, T. Takeuchi, S. Yamaguchi, C. Wetzel, H. Amano and I. Akasaki, Jpn. J. Appl. Phys. 37 (1998) L316.
- [2] S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita, H. Kiyoku, Y. Sugimoto, T. Kozaki, H. Umemoto, M. Sano and K. Chocho, Appl. Phys. Lett. 72 (1998) 211.
- [3] W.C. Johnson, J.B. Parsons and M.C. Crew, J. Phys. Chem. 36 (1932) 2561.
- [4] H.P. Maruska and J.J. Tietjin, Appl. Phys. Lett. 15 (1969) 327.
- [5] H.M. Manasevit, F.M. Erdmann and W.I. Simpson, J. Electrochem. Soc. 118 (1971) 1864.
- [6] S. Yoshida, S. Misawa and S. Gonda, Appl. Phys. Lett. 42 (1983) 427.
- [7] H. Amano, N. Sawaki, I. Akasaki, and Y. Toyada, Appl. Phys. Lett. 48 (1986) 353.
- [8] S. Nakamura, Jpn. J. Appl. Phys. 30 (1991) L1705.
- [9] T. Detchprohm, H. Amano, K. Hiramatsu and I. Akasaki, J. Crystal Growth 128 (1993) 384.
- [10] M. Ilegems, J. Crystal Growth 13/14 (1972) 360.
- [11] A. Shintani, Y. Takano, S. Minagawa and M. Maki, J. Electrochem. Soc. 125 (1978) 2076.
- [12] D.K. Wickenden, K.R. Faulkner, R.W. Brander and B.J. Isherwood, J. Crystal Growth 9 (1971) 158.
- [13] S.D. Lester, F.A. Ponce, M.G. Craford and D.A. Steigerwald, Appl. Phys. Lett. 66 (1995) 1249.
- [14] Z. Yu, M.A.L. Johnson, T. McNulty, J.D. Brown, J.W. Cook, Jr and J.F. Schetzina, MRS J. of Nitride Semi. Research, Vol. 3, Article 6 (1998).
- [15] C. Sasaoka, H. Sunakawa, A. Kimura, M. Nido and A. Usui, Proc. 2nd Int. Conf. (Nitride Semiconductors, Tokushima, 1997) p. 452.