

Characterization of In(Al)GaN layer grown by mixed-source hydride vapor phase epitaxy

S.L. Hwang, K.H. Kim, K.S. Jang, H.S. Jeon, W.J. Choi, J.H. Chang, H.S. Kim, M. Yang, H.S. Ahn[†], J.S. Bae* and S.W. Kim**

Department of Applied Sciences, Korea Maritime University, Busan 606-791, Korea

*Busan Branch, Korea Basic Science Institute, Busan 609-735, Korea

**Department of Physics, Andong National University, Andong 760-749, Korea

(Received June 9, 2006)

(Accepted August 11, 2006)

Abstract InGaN layers on GaN templated sapphire (0001) substrates were grown by mixed-source hydride vapor phase epitaxy (HVPE) method. In order to get InGaN layers, Ga-mixed In metal and NH₃ gas were used as group III and group V source materials, respectively. The InGaN material was compounded from chemical reaction between NH₃ and indium-gallium chloride formed by HCl flowed over metallic In mixed with Ga. The grown layers were confirmed to be InGaN ternary crystal alloys by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). In concentration of the InGaN layers grown by selective area growth (SAG) method was investigated by the photoluminescence (PL) and cathodoluminescence (CL) measurements. Indium concentration was estimated to be in the range 3%. Moreover, as a new attempt in obtaining InAlGaN layers, the growth of the thick InAlGaN layers was performed by putting small amount of Ga and Al into the In source. We found the new results that the metallic In mixed with Ga (and Al) as a group III source material could be used in the growth process of the In(Al)GaN layers by the mixed-source HVPE method.

Key words HVPE, Mixed-source, InGaN, InAlGaN, XPS, CL, PL

혼합소스 HVPE에 의해 성장된 In(Al)GaN 층의 특성

황선령, 김경화, 장근숙, 전현수, 최원진, 장지호, 김홍승, 양민, 안형수[†], 배종성*, 김석환**

한국해양대학교 반도체물리학과, 부산, 606-791

*한국기초과학지원연구원 부산분소, 부산 609-735

**안동대학교 물리학과, 안동, 760-749

(2006년 6월 9일 접수)

(2006년 8월 11일 심사완료)

요약 혼합소스 HVPE(hydride vapor phase epitaxy) 방법을 이용하여 InGaN 층을 GaN 층이 성장된 사파이어 (0001) 기판 위에 성장하였다. InGaN 층을 성장하기 위해 금속 In에 Ga를 혼합하여 III족 소스로 이용하였으며 V족 소스로는 NH₃를 이용하였다. InGaN 층은 금속 In에 Ga를 혼합한 소스와 HCl을 흘려 반응한 In-Ga 염화물이 다시 NH₃와 반응하도록 하여 성장하였다. XPS 측정을 통해 혼합소스 HVPE 방법으로 성장한 층이 InGaN 층임을 확인할 수 있었다. 선택 성장된 InGaN 층의 In 조성비는 PL과 CL을 통해서 분석하였다. 그 결과 In 조성비는 약 3%로 평가되었다. 또한, 4원 화합물인 InAlGaN 층을 성장하기 위해 In 금속에 Ga과 Al을 혼합하여 III족 소스로 사용하였다. 본 논문에서는 혼합소스 HVPE 방법에 의해 III족 소스물질로 금속 In에 Ga(Al)을 혼합한 소스를 이용하여 In(Al)GaN 층을 성장할 수 있음을 확인할 수 있었다.

1. 서론

최근 GaN, InN, AlN와 같은 III-V족 화합물 반도체는 높은 경도와 열전도도, 열적 화학적 안정성을 가지며

직접천이형의 넓은 띠간격 반도체의 특성을 가지고 있다. 따라서 단파장 검출기와 고온·고출력 전기소자 및 LED (light emitting diode), LD(laser diode)와 같은 광소자 등에 적용될 수 있어 그 응용 분야가 매우 광범위하다 [1-3]. 특히 3원 화합물인 InGaN는 In 조성비에 따라 0.8 eV에서 3.4 eV까지의 넓은 에너지영역을 가지고 있어 종래의 반도체에 의해서는 불가능했던 자외선영역의 광소자와 수광소자에 응용이 가능하다[4]. 현재에는 InGaN 층

[†]Corresponding author

Tel: +82-51-410-4781

Fax: +82-51-404-3986

E-mail: ahnhs@mail.hhu.ac.kr

의 우수성이 입증되어 청녹색 LED 구현을 위한 활성층으로 널리 이용되고 있다[5].

InGaN 결정은 MOVPE(metalorganic vapor phase epitaxy), MBE(molecular beam epitaxy) 등 다양한 기술로 성장되고 있으나 광소자 제작시 In 조성이 큰 InGaN 층은 사파이어 기판 및 GaN 버퍼층과의 큰 격자 부정합으로 인해 소자 성능이 저하되므로 적당한 조성을 가지는 후막 InGaN 층이 요구되고 있으며 후막 InGaN 결정을 얻기 위해서는 HVPE와 같은 성장율이 빠른 방법이 필요하다. InGaN 결정은 GaN과 InN 사이의 큰 격자상수 차이로 인한 큰 응력(stress)과 상 분리(phase separation)가 일어나기 때문에 In 조성이 큰 InGaN 층은 성장하기가 매우 어렵다[6]. 또한 InGaN 층의 결정성을 향상시키기 위해서는 고온에서 성장해야 하지만 고온에서 성장할 경우에는 높은 In 조성비를 갖는 InGaN 층을 얻기가 어렵다[7, 8].

한편, 결정의 막질을 개선하기 위하여 주로 선택성장 방법이 많이 이용되는데, 선택 성장법은 SiO₂ 마스크가 기판으로부터의 결함 전달을 차단하기 때문에 결함 밀도(dislocation density)를 줄여 결정질을 개선시킬 수 있는 방법이다[9, 10]. 기존의 HVPE 방법으로 InGaN 층을 성장하기 위해서는 In 금속과 Ga 금속을 서로 다른 위치에 장착하고 HCl과 반응시켜서 InCl₃ 및 GaCl₃을 형성하고 이들을 암모니아와 반응시켜 성장하므로 균일한 In의 조성을 갖는 두꺼운 InGaN 층의 성장이 힘들고 또한 장비가 고가이며 매우 복잡한 단점이 있다.

따라서 본 연구에서는 이러한 문제점을 해결하기 위하여 In 금속에 Ga 금속을 직접 녹여 일정한 온도에서 포화시켰으며, 액상에서 Ga의 원자분율 X'_{Ga} 을 조절하여 조성을 조절하였다. 이러한 In-Ga 혼합 금속 용액의 표면 위로 HCl을 흘려 암모니아 가스와 반응시켜 InGaN 층을 성장하는 방법을 도입하였다. 또한 4원 화합물을 성장하기 위해서는 In 금속에 Ga과 Al을 넣어 In-Ga-Al 혼합 금속 용액을 III족 소스물질로 이용하여 같은 방법으로 성장하였다. 선택성장된 InGaN 층과 InAlGaN 층은 XPS(X-ray photoelectron spectroscopy), SEM(scanning electron microscopy), CL(cathodoluminescence) 측정을 통하여 각각 그 특성을 평가하였다.

2. 실험

InGaN 층은 상압이 유지되는 수평형 반응관에서 혼합 소스 HVPE 방법으로 성장되었다. 혼합 소스 HVPE 방법은 성장하고자 하는 물질을 직접 혼합하여 염화물을 형성하는 것으로 다양한 결정을 성장할 수 있는 장점을 가지고 있다[11]. 소스 물질로는 금속 In(99.9999%)에

Ga(99.9999%)을 넣은 혼합소스를 HVPE 반응관 내에 위치시켰다. 금속 In에 Ga를 혼합한 소스는 900°C에서 열적 평형상태가 되도록 용액을 형성하였으며 InGaN 층 성장에 사용한 혼합 용액에서 Ga의 원자분율(X'_{Ga})은 0.25로 하였다. 원자분율은 액상 에피택시 성장법(LPE : liquid phase epitaxy)에서 많이 이용되는 것으로 본 논문에서는 In에 대한 Ga의 원자분율을 계산하였다. 캐리어 가스로 N₂를 사용하였다. 결정 성장에 사용된 기판은 사파이어 (0001)에 MOCVD에 의해 GaN 층이 2 μm 정도 성장된 기판을 이용하였다. InGaN 성장 시에 반응관으로 흘려준 NH₃와 HCl의 가스량은 각각 500 sccm, 10 sccm으로 하였으며 성장온도는 990°C로 하였다. InGaN 층의 선택 성장을 위하여 사용한 SiO₂막은 RF sputter로 2600 Å 정도의 두께로 증착하였다. 선택 성장 패턴은 SiO₂ 마스크 위에 포토 공정과 습식 에칭 공정으로 dot 와 stripe 패턴을 형성하였다. 직경이 3 μm이고 주기가 7 μm인 dot 패턴과 window 영역이 3 μm와 5 μm이고 주기가 10 μm인 stripe 패턴을 이용하였다. 본 논문에서는 또한 HVPE 방법으로 4원 화합물을 성장하기 위해 In 금속에 Ga과 Al을 넣어 600°C에서 포화상태를 형성한 후 990°C에서 InAlGaN 층의 성장을 시도하였다. 이렇게 성장된 결정은 XPS 측정과 AFM(atomic force microscope) 관찰을 통하여 In(Al)GaN 층임을 확인할 수 있었다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 기판 위의 dot 패턴 영역에 30분 동안 선택 성장한 InGaN 층의 SEM 사진을 보여주고 있다. 사진에서와 같이 아주 깨끗한 선택 성장성을 보여주고 있다. Hexagonal 모양의 피라미드 InGaN 층의 높이는 dot 패턴에서 5 μm임을 확인할 수 있었다. 그리고 피라미드 모양의 InGaN 층의 꼭지점 부분에서는 좁은 c-면이 관측되었다.

Fig. 2는 stripe window 영역에 60분 동안 선택 성장한 InGaN 층의 단면 SEM 사진을 보여준다. 혼합 소스 HVPE 방법에 의해 성장된 InGaN 층의 수직 방향 성장 두께는 12 μm이고 수평 방향 성장 두께는 6 μm임을 확인할 수 있었다. 따라서 본 논문에서는 GaN 층이 성장된 사파이어 기판 위에 혼합 소스 HVPE 방법으로 성장한 InGaN 층의 수직방향과 수평 방향에 대한 성장률의 비는 약 2 정도임을 알 수 있었다.

Fig. 3은 혼합소스 HVPE 방법으로 성장된 InGaN 층에 대한 wide scan XPS 측정 결과로서 그래프 안의 그림은 In 원소에 대한 narrow scan 결과를 보여주고 있다. Binding energy가 444 eV인 In3d 피크, 397 eV의

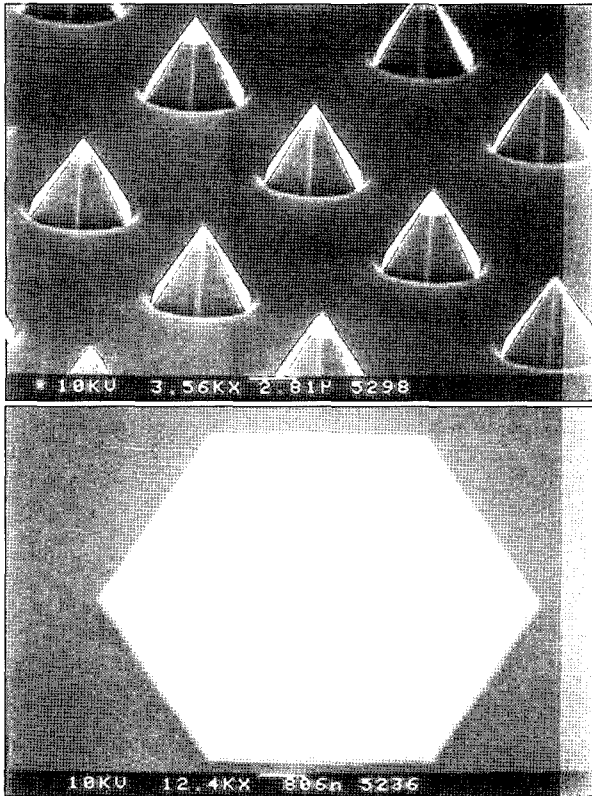


Fig. 1. SEM images of the InGaN layer obtained by selective area growth for 30 min, showing hexagonal pyramid with height 5 μ m.

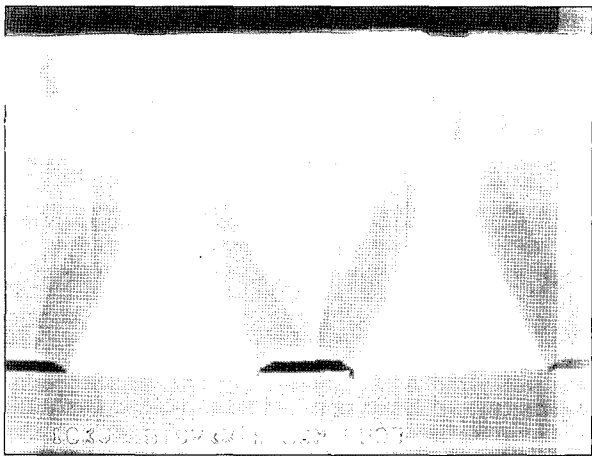


Fig. 2. Cross-sectional SEM image of the InGaN layer with thickness 12 μ m obtained by selective area growth for 60 min.

N1s 피크, 1117 eV의 Ga2p 피크를 확인할 수 있었으며 530 eV의 강한 피크는 oxide에 의한 것으로 판단된다. 이는 HVPE 성장에서 금속 소스, 소스 가스 혹은 반응관 내부에서 기인하는 O₂나 H₂O 등의 불순물에 의한 것으로 판단되며 결정막질을 개선하기 위해서는 성장조건을 최적화하는 것이 필요하다고 할 수 있다.

Fig. 4는 선택성장된 InGaN 층의 광학적 특성을 알아

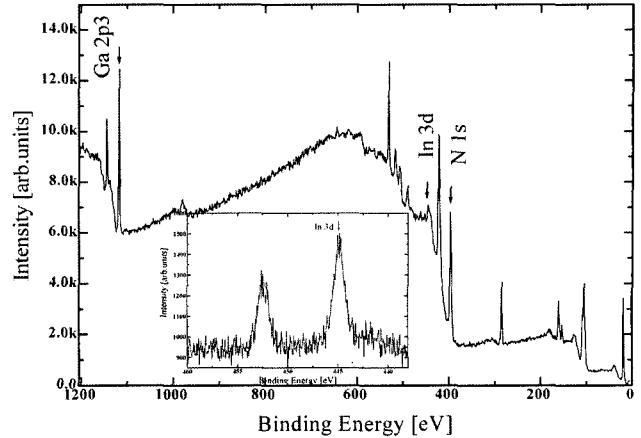


Fig. 3. XPS spectrum for the SAG-InGaN layer grown by the mixed-source HVPE.

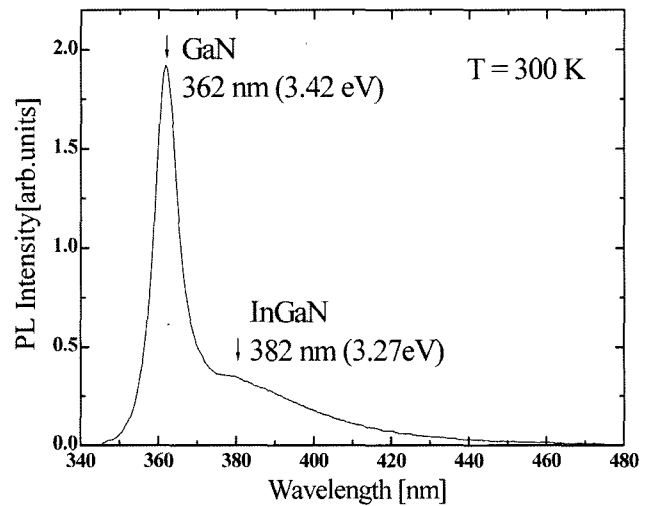


Fig. 4. Typical PL spectrum of SAG-InGaN layer grown by the mixed-source HVPE method.

보기 위한 PL 스펙트럼 측정 결과이다. 362 nm(3.42 eV)에서 나타나는 main 피크와 382 nm(3.27 eV)에서 약한 피크가 관찰되었다. Main peak는 사파이어 기판 위에 성장된 GaN 층에 의한 피크로 판단되며 382 nm의 약한 피크는 InGaN 층에 의한 것으로 판단된다. Vegard의 법칙을 이용하여 In 조성비를 조사해 본 결과 약 3% 정도 되는 것을 확인할 수 있었으며 이 때의 bowing parameter는 1.43 eV로 하였다[12].

Fig. 5는 선택 성장된 InGaN 층의 단면 SEM 사진과 파장에 따른 230 K에서의 CL 상을 보여주고 있다. Fig. 5(a)는 InGaN 층의 단면 SEM 사진이며 Fig. 5(b)는 전채 파장일 때의 CL 상으로 전 성장층에서 발광되는 것을 볼 수 있고 5(c)는 파장이 360 nm 일 때 CL 상으로 GaN 층에서 주로 발광 되는 것을 볼 수 있다. Fig. 5(d)는 파장이 380 nm 일 때의 CL 상을 나타낸 것으로 선택 성장된 InGaN 층에서 주로 발광됨을 관찰할 수 있

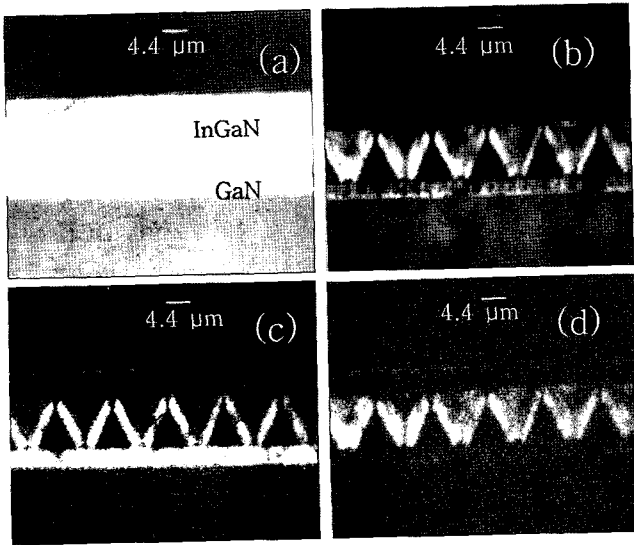


Fig. 5. (a) Cross-sectional SEM image of InGaN layer grown ($X_{Ga} = 0.25$) by the mixed-source HVPE method, and its CL intensity images measured at the peak wavelength of (b) panchromatic, (c) 360 nm, and (d) 380 nm at 230 K.

으며 이 결과로부터 In 조성이 약 3%인 것을 확인할 수 있었다. SEM 사진으로는 기판 위에 선택 성장된 InGaN 층이 2차원으로 평탄하게 성장된 것을 보여주지만 CL 상에서는 선택성장된 InGaN 층 부분의 발광 영역이 불균일하게 나타나는 것을 볼 수 있는데 이는 InGaN 층의 성장 방향에 따라 In 조성비가 변화하기 때문인 것으로 판단된다.

본 논문에서는 InAlGaIn 층을 성장하기 위하여 In-Ga-Al 혼합용액을 사용하였으며 이 때의 In의 원자분율(X'_{In})과 Al의 원자분율(X'_{Al})은 각각 0.33과 0.13으로 하

였다. 소스 온도는 600°C 그리고 990°C에서 성장하였다. Fig. 6은 InAlGaIn 층의 $5 \times 5 \mu m^2$ 영역에 대한 AFM 사진을 보여주고 있다. 성장 두께는 약 3 μm 정도이고 RMS(root mean square) roughness 값은 0.76 nm로 매우 깨끗한 표면을 얻을 수 있었다. 4원 화합물의 경우 임의의 조성을 갖는 InAlGaIn 층은 바로 아래층과의 매우 중요한 요소로 작용하고 있으며 격자 부정합이 큰 경우 성장이 매우 어려운 것으로 알려져 있다. 그러나 본 논문에서는 매우 양호한 결정을 얻었으며 XPS 측정 결과 Al 조성이 14%, In 조성이 3%의 InAlGaIn 층임을 확인할 수 있었다. 앞으로 XRD(X-ray diffraction) 측정을 통하여 격자 부정합 정도를 평가하고자 한다.

4. 결 론

본 연구에서 제안하는 새로운 방법인 혼합소스 HVPE에 의해 In(Al)GaIn 층을 성장하였다. In 금속에 Ga 이나 Al 금속을 직접 녹여 일정한 온도에서 포화시켜 액상에서 각각의 원자분율을 변화하였으며, 이러한 혼합 금속 용액의 표면 위로 HCl을 흘려 암모니아 가스와 반응시켜 In(Al)GaIn 층을 성장하는 방법을 도입하였다.

또한 선택성장법을 통하여 성장된 InGaIn 층의 결정 성장 형태를 조사하였으며 특히 방향에 따라 변화된 조성의 정도를 SEM 사진과 CL 상을 통하여 관찰할 수 있었고, XPS와 PL을 통하여 혼합소스 HVPE 법에 의해 성장된 InGaIn 층의 In 조성이 3% 정도 됨을 확인할 수 있었다. 또한 같은 방법으로 InAlGaIn 층을 성장할 수 있었다.

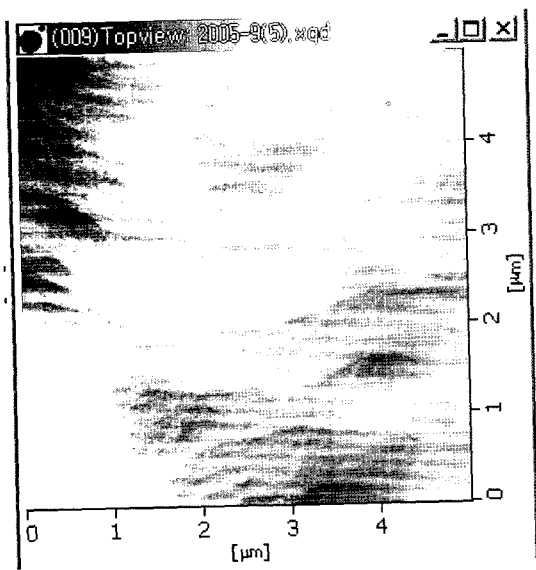


Fig. 6. AFM image ($5 \times 5 \mu m^2$) of InAlGaIn layer grown by the mixed-source HVPE.

참 고 문 헌

- [1] S. Nakamura and G. Fasol, The blue laser diode, Springer, Berlin (1997).
- [2] Y.J. Yu, M.Y. Ryu, P.W. Yu, D.J. Kim and S.J. Park, "Optical investigation of InGaIn/GaN quantum well structures with various barrier widths", J. Korean Phys. Soc. 38 (2001) 134.
- [3] H.M. Kim, J.S. Choi, J.E. Oh and T.K. Yoo, "Cathodoluminescence characterization of GaIn thick films grown by using the HVPE method", J. Korean Phys. Soc. 37 (2000) 956.
- [4] S. Strite and H. Morkoc, "GaIn, AlIn, and InIn : A review", J. Vac. Sci. Technol. B 10 (1992) 1237.
- [5] S. Nakamura, M. Senoh, N. Iwasa and S. Nagahama, "High-brightness InGaIn blue, green and yellow light-emitting diodes with quantum well structures", Jpn. J. Appl. Phys. 34 (1995) L 797.
- [6] H. Selk, M. Amirsawadkouhi, P.L. Ryder, T. Botcher S. Einfeldt, D. Hommel, F. Bertram and J. Christen

- “Compositional inhomogeneities in InGaN studied by transmission electron microscopy and spatially resolved cathodoluminescence”, *Mater. Sci. Eng. B59* (1999) 279.
- [7] H.K. Cho, J.Y. Lee, K.S. Kim and G.M. Yang, “Superlattice-like stacking fault and phase separation of $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ grown on sapphire substrate by metalorganic chemical vapor deposition”, *Appl. Phys. Lett.* 77 (2000) 247.
- [8] M. Shimizu, Y. Kawaguchi, K. Hiramatsu and N. Sawaki, “Metalorganic vapor phase epitaxy of thick InGaN on sapphire substrate”, *Jpn. J. Appl. Phys.* 36(6A) (1997) 3381.
- [9] S. Sanorpim, J. Wu, K. Onabe and Y. Shiraki, “Effects of growth temperature in selective-area growth of cubic GaN on GaAs (100) by MOVPE”, *J. Cryst. Growth* 237-239 (2002) 1124.
- [10] S. Bohyama, H. Miyake, K. Hiramatsu, Y. Tsuchida and T. Maeda, “Freestanding GaN substrate by advanced facet-controlled epitaxial lateral overgrowth technique with masking side facets”, *Jpn. J. Appl. Phys.* 44 (2005) L24.
- [11] H.S. Ahn, K.H. Kim, M. Yang, J.Y. Yi, H.J. Lee, J.H. Chang, H.S. Kim, S.W. Kim, S.C. Lee, Y. Honda, M. Yamaguchi and N. Sawaki, “Characterization of AlGaN layer with high Al content grown by mixed-source HVPE”, *Phys. Stat. Sol.(a)* 202 (2005) 1048.
- [12] K.P. O'Donnell, I. Fernandez-Torrente, P.R. Edwards and R.W. Martin, “The composition dependence of the $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ bandgap”, *J. Cryst. Growth* 269 (2004) 100.