

Growth and characteristics of HVPE thick a-plane GaN layers

C. H. Lee, S. L. Hwang, K. H. Kim, K. S. Jang, H. S. Jeon, H. S. Ahn, M. Yang[†], J. S. Bae*, S. W. Kim**, S. H. Jang***, S. M. Lee***, G. H. Park*** and M. Koike***

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

***Samsung Electro-Mechanics Co., Ltd, Suwon, Gyeonggi-Do 443-743, Korea

(Received November 3, 2006)

(Accepted January 29, 2007)

Abstract The structural and morphological properties of planar, nonpolar (11-20) a-plane GaN layers grown by hydride vapor phase epitaxy on (1-102) r-plane sapphire substrates are characterized. We report on the effect of low temperature (500/550/600/660°C) AlN buffer layers on the structural properties of HVPE grown a-GaN layers. And for the comparison, low temperature GaN and InGaN buffer layers are also tried for the growth of a-plane GaN layers. The structural geometry of a-GaN layers is severely affected on the growth condition of low temperature buffer layers. The most planar a-GaN could be obtained with GaCl₃ pretreatment at the growth temperature of 820°C.

Key words HVPE, Nonpolar, R-plane sapphire, a-plane GaN, Mixed-source, AlN, InGaN, GaN

HVPE 후막 a-plane GaN 결정의 성장과 특성

이충현, 황선령, 김경화, 장근숙, 전현수, 안형수, 양민[†], 배종성*, 김석환**, 장성환***, 이수민***, 박길한***, M. Koike***

한국해양대학교 반도체 물리전공, 부산, 606-791

*한국기초과학연구원 부산분소, 부산, 609-735

**안동대학교 물리학과, 안동, 760-749

***삼성전기, 수원, 443-743

(2006년 11월 3일 접수)

(2007년 1월 29일 심사완료)

요 약 본 연구에서는 HVPE(hydride vapor phase epitaxy) 방법으로 r-plane 사파이어 기판 위에 무극성의 (11-20) a-plane GaN을 성장하여 구조적인 특성을 관찰하였다. HVPE 방법으로 저온(500/550/600/660°C)에서 성장한 AlN 버퍼층이 고온의 a-GaN에 미치는 영향을 확인하였다. 또한, AlN 버퍼층과의 비교를 위하여 저온에서 성장한 GaN 버퍼층과 InGaN 버퍼층 같은 다양한 버퍼층을 이용하여 a-plane GaN의 성장도 실시하였다. 고온에서 성장된 a-GaN의 구조적 형상은 저온버퍼층의 성장 조건에 크게 영향을 받을 수 있었다. GaCl₃ 전 처리를 실시하고 820°C에서 성장한 경우에 가장 평탄한 표면을 가지는 a-GaN을 얻을 수 있었다.

1. 서 론

지금까지 가시영역 및 자외선 영역의 파장을 이용하는 광소자나 고출력 전자소자들은 주로 c-축 방향과 평행한 [0001] 방향으로 성장시킨 박막구조를 이용하였다. 하지만 c-축 방향으로의 성장은 자발분극과 변형을 수반한

압전분극의 영향으로 이종계면에서 강력한 전기장을 발생시킨다. 비록, 외부의 도핑이 없는 FET(field effect transistor)의 이차원적인 전자가스 형성에 있어서는 이러한 전기장의 영향이 유리하게 작용할 수도 있지만, 양자 우물 구조를 주로 사용하게 되는 LED(light emitting diode)나 LD(laser diode)에 있어서는 운동량 공간에서 전자와 정공이 분리를 유발하는 원인이 된다. 이러한 분리는 발광수명을 단축시키고 또한, LED에 있어서 red shift의 원인이 되며 photon 생성에 있어서도 내부 양자 효율이 크게 낮아지는 문제가 발생하게 된다[1, 2]. 따라

[†]Corresponding author

Tel: +82-51-410-4781

Fax: +82-51-404-3986

E-mail: myang@hhu.ac.kr

서 고출력, 고휘도 LED나 LD 등과 같은 광소자의 제작을 위해서는 압전장을 감소시킬 수 있는 결정 방향에 대한 연구가 반드시 이루어져야 할 것으로 생각된다. 이에 따라 최근에는 분극의 영향을 받지 않는 [1-100](m-방향)과 [11-20](a-방향)의 GaN 성장에 관한 연구가 활발하게 진행 중에 있다. 종래 연구 중의 하나로서 a-plane HVPE GaN의 막질을 향상시키기 위해 스퍼터로 고온의 AlN 버퍼층을 증착하는 보고도 있지만 아직까지 후막 a-plane HVPE GaN 결정 성장에 관한 보고는 그다지 많은 편은 아니다[3-8].

본 논문에서는 hydride vapor phase epitaxy(HVPE) 결정 성장 방법을 이용하여 자발분극 및 압전장을 감소시킬 수 있는 결정 성장을 하기 위해서 r-plane 사파이어 기판을 이용하여 a-plane(11-20)을 가지는 후막 GaN 결정 성장에 대한 연구를 실시하였다. c-plane 사파이어 기판의 경우에도 버퍼층이 그 위에 성장되는 고온 GaN 층의 결정질에 매우 큰 영향을 준다는 것은 매우 잘 알려져 있는 사실이다. 따라서 r-plane 사파이어 기판을 이용하여 a-GaN 결정을 성장하는 경우에도 버퍼층의 영향은 매우 클 것으로 예상된다. 본 연구에서는 AlN, GaN, InGaN 등과 같은 다양한 종류의 버퍼층을 이용하여 그들의 성장 조건이 고온에서 성장하는 a-GaN 층의 구조적 결정질에 미치는 영향을 조사하였다. 한편, 결정질이 우수한 후막 a-GaN 결정을 성장하기 위해서는 선택적 결정 성장에 대한 연구도 매우 중요한데 본 연구에서는 stripe 형태의 마스크를 이용한 a-GaN의 선택적 결정 성장도 실시하여 이에 대한 구조적 특성을 조사하였다[9, 10].

2. 실험

AlN 버퍼층, GaN 버퍼층을 성장하기 위해서는 Al 금속과 Ga 금속을 각각 사용하여 HCl과 반응시켜 III족 원료로 사용하였다. V족 원료로는 NH₃가 precursor로 사용되었으며 모든 실험에서 캐리어 가스로는 N₂를 사용하였다. 그러나 InGaN 버퍼층 형성을 위해서는 Ga 금속과 In 금속을 반응관 내에서 독립적으로 사용하는 일반적인 HVPE 방법과는 달리, Ga 금속에 In 금속을 직접 녹여서 사용하는 혼합소스 HVPE 결정 성장 방법을 이용하였다.

모든 버퍼층을 성장하기 전에 사파이어 기판과의 결합 밀도를 줄이고 표면에너지를 변화시켜 AlN/InGaN/GaN 버퍼층의 핵생성과 성장을 돕기 위해 GaCl₃으로 전처리를 5분간 실시하였다.

AlN 버퍼층을 성장하기 위하여 Al 금속 소스 영역의 온도는 750°C로 일정하게 유지하였고 성장영역의 온도

는 500°C, 550°C, 600°C 그리고 660°C까지 변화를 시키면서 AlN 버퍼층의 표면상태 변화를 관찰하였다. 또한 AlN 버퍼층과의 비교를 위해 GaN 버퍼층과 InGaN 버퍼층을 성장하였는데 Ga 금속과 (In+Ga) 혼합소스 금속의 소스영역 온도는 각각 650°C, 800°C로 유지하였고 성장영역의 온도는 450°C에서 820°C까지 다양하게 변화시켜 버퍼층을 성장하였다. 각 버퍼층의 성장시 반응관으로 흘려준 NH₃와 HCl의 가스 유량은 각각 500 sccm, 10 sccm으로 하였다. 평탄한 a-plane GaN를 얻기 위해 각각의 버퍼층 위에 고온-GaN을 성장하였고, 이때 성장영역의 온도는 850°C 소스영역의 온도는 1050°C로 유지하였으며 NH₃와 HCl의 가스 유량은 각각 500 sccm, 10 sccm으로 하여 그 위에 성장 되는 고온-GaN의 표면을 비교 관찰하였다.

선택적 결정 성장을 위해서는 820°C에서 성장한 a-GaN template 층을 이용하였다. 선택 성장을 위하여 사용한 SiO₂막은 RF sputter로 2000 Å 정도의 두께로 증착하였다. 선택 성장 패턴은 SiO₂ 마스크 위에 포토 공정과 습식 에칭 공정으로 window 영역이 10 μm이고 주기가 250 μm인 stripe 패턴의 마스크를 이용하여 형성하였다. 다양한 버퍼층 위에 성장한 a-GaN 및 선택적 결정 성장을 통해 얻어진 a-GaN의 구조적 특성을 광학현미경과 CL(cathodoluminescence) 그리고 SEM(scanning electron microscope) 사진을 통하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 사파이어의 격자구조이다. 사파이어 결정의 다양한 면에 따라 c-plane, r-plane, a-plane 그리고 m-plane의 기판을 얻을 수 있다. 본 논문에서는 a-plane GaN 결정을 얻기 위해 r-plane 사파이어 기판을 이용하였다.

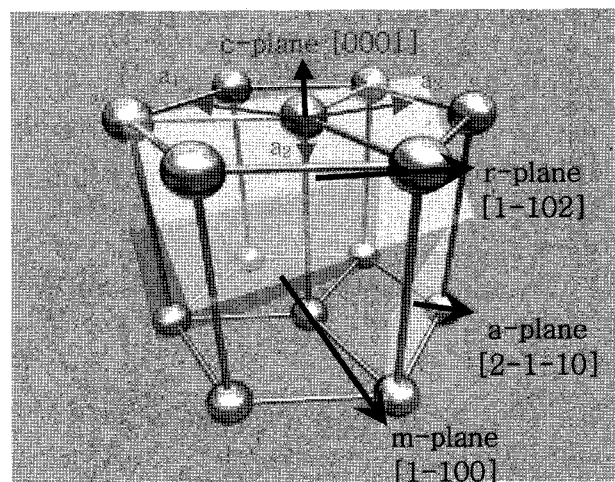


Fig. 1. Schematic lattice structure of sapphire crystal.

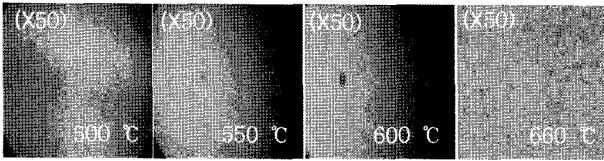


Fig. 2. Microscopic images of the AlN buffer layers.

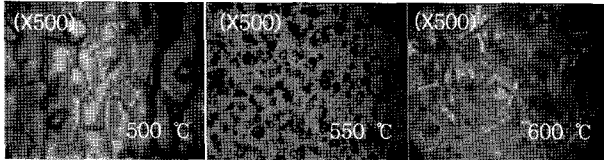


Fig. 3. Microscopic images of the HT (high temperature)-GaN grown on LT (low temperature)-AlN buffer layers.

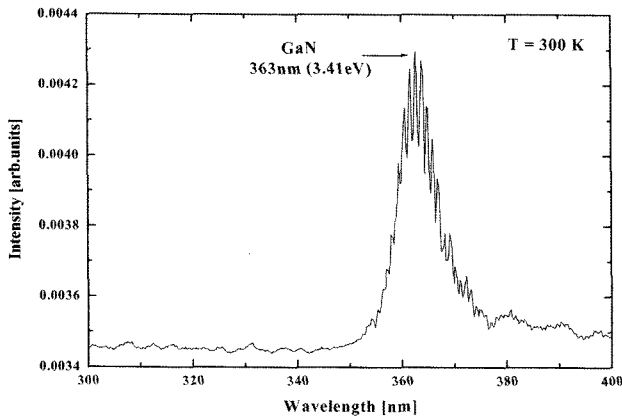


Fig. 4. CL spectrum of the HT-GaN grown on 500°C-AlN buffer layer.

Fig. 2는 HVPE로 성장시킨 저온-AlN 버퍼층의 성장 영역온도(500, 550, 600, 660°C)의 변화에 따른 표면상태의 광학현미경 사진을 나타내었다. 광학현미경 관찰 결과 500°C와 550°C의 경우 particle이 없는 깨끗한 표면을 얻을 수 있었고 600°C 이상의 성장온도에서는 표면에 particle이 형성되는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 particle은 성장온도에 가장 큰 영향을 받고 있음을 알 수 있다.

Fig. 3은 저온-AlN 버퍼층의 성장영역 온도의 변화에 따라 그 위에 성장되는 고온-GaN의 표면상태를 비교한 광학현미경 사진이다. 저온-AlN 버퍼층의 성장온도가 500°C인 경우는 GaN가 사구형태로 성장이 되었고 550°C에서는 육방정계(hexagonal)이 merge된 형태로, 600°C에서는 다결정(poly) 형태의 성장이 이루어 짐을 확인할 수 있었다.

Fig. 4는 500°C-AlN 버퍼층을 이용하여 고온-GaN에 대한 CL 측정결과로써 363 nm(3.41 eV) 근처에서 GaN에 의한 band-edge peak를 확인할 수 있었고 FWHM(full width at half maximum)은 8.2 nm임을 확인할 수

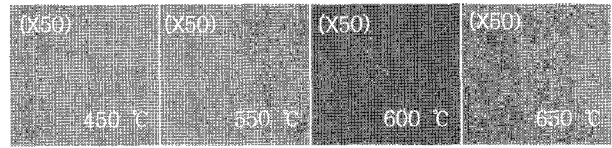


Fig. 5. Microscopic images of the InGaN buffer layers.

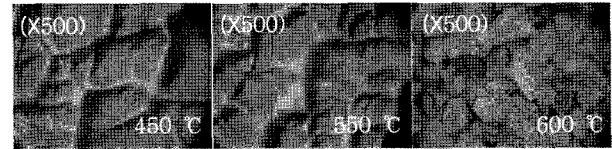


Fig. 6. Microscopic images of the HT-GaN grown on LT-InGaN buffer layers.

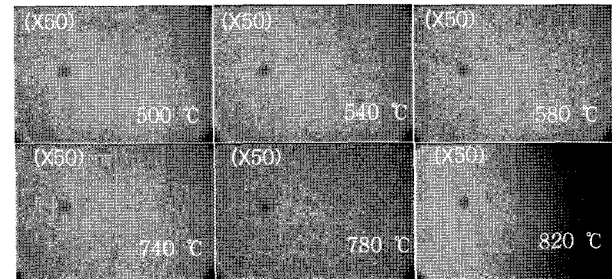


Fig. 7. Microscopic images of the GaN buffer layers.

있었다. 따라서 고온-GaN의 특성은 양호한 것으로 나타났다.

한편, 버퍼층의 종류에 따라 그 위에 성장되는 고온-GaN의 표면 특성을 비교하기 위하여 저온-InGaN 버퍼층과 저온-GaN 버퍼층을 성장하여 그 특성을 비교하였다.

Fig. 5는 저온-InGaN 버퍼층의 성장온도에 따른 버퍼층 표면의 광학현미경 사진이다. 저온-AlN 버퍼층과 마찬가지로 450°C와 550°C에서는 particle이 없는 깨끗한 표면을 가진 InGaN 버퍼층을 얻을 수 있었고 600°C 이상의 온도부터 particle이 형성되기 시작하는 것을 알 수 있었다.

Fig. 6은 InGaN 버퍼층의 성장온도에 따라 그 위에 성장된 고온-GaN 표면의 광학현미경 사진이다. InGaN 버퍼층 성장시 성장온도가 450°C, 550°C에서 성장한 particle이 없고 깨끗한 InGaN 버퍼층을 이용하여 성장한 고온-GaN는 사구모양의 형태로 성장이 이루어졌고 600°C의 경우 육방정계 형태의 성장이 이루어졌다.

Fig. 7은 저온-GaN 버퍼층의 성장온도에 따른 버퍼층 표면의 광학현미경 사진이다. 500°C와 540°C의 성장온도에서 성장한 저온-GaN 버퍼층은 저온-AlN 버퍼층과 마찬가지로 particle이 없는 깨끗한 표면을 얻을 수 있었고 580°C에서부터 온도가 증가함에 따라 particle의 수와 크기가 증가하다가 820°C에서는 비교적 평탄한 a-GaN

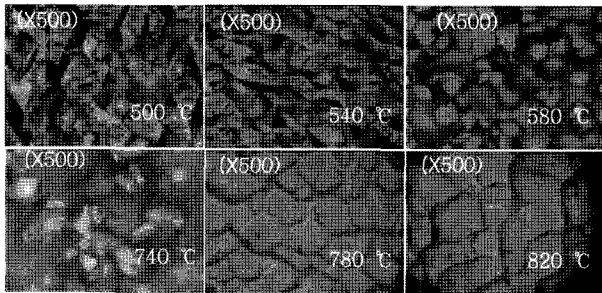


Fig. 8. Microscopic images of the HT-GaN grown on LT-GaN buffer layers.

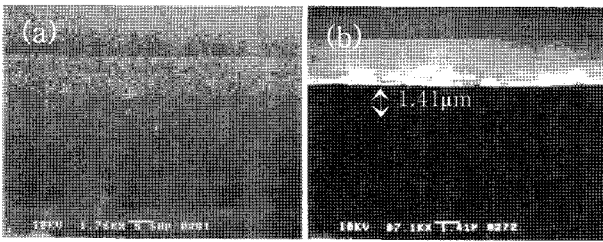


Fig. 9. SEM images of GaN buffer layer grown on r-plane sapphire substrate at 820°C. (a) plane-view (b) cross-section.

버퍼층을 얻을 수 있었다.

Fig. 8은 성장온도에 따른 저온-GaN 버퍼층 위에 고온-GaN를 성장한 표면의 광학현미경 사진이다. Fig. 8의 고온-GaN 표면사진을 보면 500°C와 540°C의 GaN 버퍼층 위에는 다결정 형태의 거북등살 모양으로 성장되었고 580°C와 740°C에서는 다결정 형태의 결정, 780°C와 820°C에서는 사구모양의 형태로 성장이 이루어짐을 확인할 수 있었다.

이러한 모양들은 모두 a-GaN의 특성을 보이고 있으나 평탄한 표면을 얻기 위한 조건으로는 아직 불충분한 것으로 판단된다. 평탄한 a-GaN 층을 얻기 위하여 고온에서 버퍼층의 성장을 시도하였으며 Fig. 9는 820°C에서 성장한 GaN 버퍼층의 표면과 단면 SEM 사진이다. SEM 측정결과 물결 무늬는 확연히 줄었으며 매우 평탄한 a-GaN 층이 성장된 것을 확인할 수 있었다. 이때 a-GaN 층의 두께는 1.41 μm임을 확인하였으며 이 결과로부터 HVPE 방법으로 평탄한 a-GaN 층을 얻을 수 있음을 확인하였다.

Fig. 10은 820°C에서 성장한 a-GaN template층을 이용하여 선택성장으로 GaN를 성장한 SEM 사진이다. 평탄한 후막 a-GaN 층을 얻기 위해 820°C에서 성장한 a-GaN template 층을 이용하여 그 위에 stripe 패턴을 형성한 후 선택성장을 하였다.

Fig. 10의 (a)는 선택성장된 a-GaN의 표면 SEM 사진으로 주기가 250 μm이고 10 μm의 stripe 패턴에 선택성장이 잘 되었음을 알 수 있었다. Fig. 10의 (b)는 선택성장된 a-GaN의 옆면 SEM 사진으로 SiO₂ 마스크 영역과

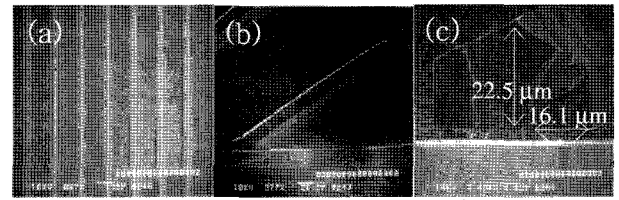


Fig. 10. SEM images of SAG-GaN on GaN template at 820°C. (a) plane-view (b) side-view (c) cross-section.

선택성장된 영역이 매우 잘 구분되어 있으며 SiO₂ 마스크 영역 윗부분에는 다결정 결정과 같은 particle이 전혀 보이지 않음을 알 수 있다. Fig. 10의 (c)는 10분 성장하여 양쪽으로 16.1 μm의 측면 성장을 볼 수 있으며 (11-20) 방향으로 22.5 μm의 선택 성장 층을 얻을 수 있었다.

4. 결 론

HVPE 방법으로 a-plane 후막 GaN을 성장하기 위하여 AlN 버퍼층, InGaN 버퍼층 그리고 GaN 버퍼층을 이용하였다. 각 버퍼층의 성장영역 온도를 변화시켜서 그 위에 고온-GaN를 성장시켜 표면특성을 관찰하였다.

AlN, InGaN, GaN 버퍼층 모두 성장온도가 550°C 이하에서 particle이 없고 깨끗한 버퍼층을 얻을 수 있었고 성장영역 온도가 증가함에 따라 particle의 수와 크기가 증가하였다. 하지만 각각의 버퍼층 위에 성장한 고온의 a-GaN는 버퍼층의 종류에 관계없이 평탄하지 않은 사구 형태의 성장이 이루어졌다. 따라서 지금까지의 실험조건에서는 버퍼층의 종류에 관계없이 비슷한 형태의 고온 a-GaN 층이 성장됨을 확인할 수 있었다. 버퍼층 및 고온의 a-GaN 층의 최적화된 조건을 얻기 위해서는 버퍼층의 두께, 반응관의 압력, III/V ratio 등 다양한 조건들을 변화하여 추가적인 실험이 필요할 것으로 판단된다.

500°C-AlN 버퍼층을 이용하여 성장한 고온-GaN는 CL 측정을 통해 363 nm 근처에서 a-GaN에 의한 band-edge peak를 확인하였고 FWHM은 8.2 nm였다. 한편, 평탄한 후막 a-GaN를 얻기 위한 다른 방법으로 820°C에서 성장한 a-GaN template 층에 stripe 패턴을 형성한 후 선택성장으로 a-GaN를 성장하였고 SEM 측정결과 선택성장이 매우 잘 되었음을 확인할 수 있었다. 향후, 선택성장을 이용한 ELO(epitaxial lateral overgrowth) 방법으로 양질의 후막 a-GaN 층은 HVPE 방법을 이용하여 얻을 수 있을 것으로 기대된다.

감사의 글

This work was supported by the Korea Research

Foundation Grant funded by the Korean Government (MOEHRD, Basic Research Promotion Fund) (KRF-2006-521-D00285).

참고 문헌

- [1] R. Langer, J. Simon, V. Ortiz, N.T. Pelekanos, A. Barski, R. Andre and M. Godlewski, "Giant electric fields in unstrained GaN single quantum wells", *Appl. Phys. Lett.* 74 (1999) 3827.
- [2] T. Deguchi, K. Sekiguchi, A. Nakamura, T. Sota, T. Matsuo, S. Chichibu and S. Nakamura, "Quantum-confined stark effect in an AlGaIn/GaN/AlGaIn single quantum well structure", *Jpn. J. Appl. Phys. Part 2-Lett.* 38(8B) (1999) L914.
- [3] X. Ni, Y. Fu, Y.T. Moon, N. Biyikli and H. Morkoc, "Optimization of (11-20) a-plane GaN growth by MOCVD on (1-120) r-plane sapphire", *J. Crystal Growth* 290 (2006) 166.
- [4] B.A. Haskell, F. Wu, S. Matsuda, M.D. Craven, P.T. Fini, S.P. DenBaars, J.S. Speck, and S. Nakamura, "Structural and morphological characteristics of planar (11-20) a-plane gallium nitride grown by hydride vapor phase epitaxy", *Appl. Phys. Lett.* 83 (2003) 1554.
- [5] B.A. Haskell, F. Wu, H. Sasano, P.T. Fini, S.P. DenBaars, J.S. Speck and S. Nakamura, Presented at the IWN 2004, July 19-23, Pittsburgh PE (2004).
- [6] T. Paskova, P.P. Paskov, E. Valcheva, V. Darakchieva, J. Birch, A. Kisic, B. Arnaudov, S. Tungasmita and B. Monemar, "Polar and nonpolar GaN grown by HVPE: Preferable substrates for nitride-based emitting devices", *Phys. Stat. Sol. (a)* 201 (2004) 381.
- [7] T. Paskova, E. Valcheva, J. Birch, S. Tungasmita, P.O. A. Persson, P.P. Paskov, S. Evtimova, M. Abrashev and B. Monemar, "Defect and stress relaxation in HVPE-GaN films using high temperature reactively sputtered AlN buffer", *J. Crystal Growth* 230 (2001) 381.
- [8] T. Paskova, B. Monemar, M.O. Manasreh, I.T. Ferguson (Eds.), *III-Nitride Semiconductor Growth*, Taylor and Francis Books, New York (2003) 175
- [9] M.D. Craven, S.H. Lim, F. Wu, J.S. Speck and S.P. DenBaars, "Threading dislocation reduction via laterally overgrown nonpolar (11-20) a-plane GaN", *Appl. Phys. Lett.* 81 (2002) 1201.
- [10] B.A. Haskell, F. Wu, M.D. Craven, S. Matsuda, P.T. Fini, T. Fujii, K. Fujito, S.P. DenBaars, J.S. Speck and Shuji Nakamura, "Defect reduction in (11-20) a-plane gallium nitride via lateral epitaxial overgrowth by hydride vapor-phase epitaxy", *Appl. Phys. Lett.* 83 (2003) 644.