

Growth of semi-polar (1-101) InGaN/GaN MQW structures on 8° off -axis (100) patterned Si substrate by MOVPE

Y.H. Han, H.S. Jeon, S.H. Hong, E.J. Kim, A.R. Lee, K.H. Kim, H.S. Ahn, M. Yang[†], T. Tanikawa*, Y. Honda*, M. Yamaguchi* and N. Sawaki*

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

*Department of Electronics, Nagoya University, Nagoya 464-8603, Japan

(Received October 30, 2008)

(Accepted December 9, 2008)

Abstract In this study, we performed growth of InGaN/GaN multi quantum well (MQW) structures on semi-polar (1-101) GaN facet on 8-degree off oriented stripe patterned (100) Si substrates by MOVPE. The structural and optical properties of the InGaN/GaN multi quantum well (MQW) structures grown on (1-101) GaN stripe depend on NH₃ flow rate, TMI flow rate and growth temperature are characterized by cathodoluminescence (CL) and scanning electron microscopy (SEM). With the decrease of NH₃ flow rate, the threading dislocation of (1-101) GaN is considerably reduced. We could control the transition wavelength of InGaN/GaN MQW structures from 391.5 nm to 541.2 nm depend on the growth conditions.

Key words Si, non-polar, MOVPE, Metal organic vapor phase epitaxy, GaN, CL, MQW, Multi quantum well

8°-off (100) Si 기판위의 반극성을 가지는 (1-101) InGaN/GaN 다중양자우물 구조의 MOVPE 성장

한영훈, 전현수, 홍상현, 김은주, 이아름, 김경화, 안형수, 양민[†], T. Tanikawa*, Y. Honda*, M. Yamaguchi*, N. Sawaki*

한국해양대학교 반도체 물리전공, 부산, 606-791

*나고야대학 전자공학과, 일본, 464-8603

(2008년 10월 30일 접수)

(2008년 12월 9일 심사완료)

요약 본 연구에서는 metal organic vapor phase epitaxy(MOVPE) 방법으로 8°-off (100) Si 기판 위에 분극이 완화된 (1-101) GaN를 성장한 후 광소자로서의 가능성을 확인하고자 (1-101) GaN 위에 InGaN/GaN MQW 구조를 제작하였으며 암모니아 유량, TMI 유량 그리고 성장 온도 등 다양한 성장 조건에 따른 구조적, 광학적인 특성을 scanning electron microscopy(SEM)와 cathodoluminescence(CL) 을 통하여 관찰하였다. (1-101) GaN 성장시 암모니아 유량이 적을수록 관통전위가 현저히 줄어드는 것을 확인하였다. (1-101) GaN stripe 위에 성장시킨 InGaN/GaN MQW 구조를 이용하여 성장조건에 따라서 391.5 nm부터 541.2 nm에 이르는 넓은 영역의 범위에서 발광 스펙트럼을 조절할 수 있음을 확인하였다.

1. 서론

현재까지 대부분의 질화물 반도체를 이용한 광소자나 고출력 전자소자들은 주로 사파이어 기판을 사용하고 있다. 사파이어는 열 특성이 우수하고 고온 성장에 적합하다는 장점이 있지만 커다란 격자상수와 열팽창 계수 차이로 인해 결정 결함의 밀도가 높고 전기전도도가 없기

때문에 광소자 또는 전자소자를 제작하는 경우 제작 공장이 복잡해진다[1, 2]. 특히 c-plane 사파이어 방향으로의 성장은 분극의 영향으로 이중접합 구조의 이중계면에서 강력한 전기장을 발생시켜 양자우물구조의 광소자에 있어서 전자와 정공이 분리되는 원인이 된다. 이러한 분리는 LED에 있어서 red shift의 원인이 되며 photon 생성에 있어서도 내부 양자효율 크게 낮아져 발광수명이 단축되는 문제가 발생하게 된다[3, 4].

이러한 문제의 해결책으로 최근에 분극의 영향을 받지 않는 m-plane [1-100]와 a-plane [11-20] 방향의 무극성의 GaN 성장에 관한 연구가 활발하게 진행 중이다[6-11].

[†]Corresponding author

Tel: +82-51-410-4780

Fax: +82-51-410-4781

E-mail: myang@hhu.ac.kr

본 논문에서는 metal organic vapor phase epitaxy (MOVPE) 방법을 이용하여 종래의 r-plane과 m-plane의 사파이어 기판이 아닌 8°-off (100) Si 기판을 이용하여 분극이 완화된 (1-101) GaN를 성장하고 광소자로서의 가능성을 확인하기 위해 InGaN/GaN multi quantum well(MQW) 구조의 성장에 대한 연구를 실시하였다. 사파이어가 아닌 Si 기판을 이용한 경우 대면적화가 용이하고 사파이어 기판에 비해 가격이 경제적이며 전기전도도가 좋아 광소자의 제작시 공정 과정을 비교적 간소화할 수 있다는 사실은 매우 잘 알려져 있다[12, 13]. 본 연구에서는 성장 온도, 암모니아 유량 그리고 TMI 유량의 조건을 달리하여, 이러한 다양한 성장 조건이 8°-off (100) Si 기판을 이용하여 성장된 반분극 (1-101) GaN와 그 위에 성장된 InGaN/GaN MQW 구조에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실험

분극이 완화된 (1-101) GaN의 최적의 결정면을 선택 성장하기 위해서 (100) Si 기판을 KOH 용액을 사용하여 에칭을 실시하였다. 선택성 성장을 위하여 우선 RF sputter를 이용하여 70 nm 두께의 SiO₂ 막을 증착하고 photolithography 작업을 통해서 SiO₂ stripe pattern(window/mask = 2 μm/2 μm)을 형성한 후 KOH 용액에 의한 에칭을 실시하였다. 에칭 용액은 KOH 8.5 g을 DI water 25 cc에 용해시켜서 사용하였으며 에칭 온도는 40°C로 하여 7분간 에칭을 실시하였다.

Fig. 1은 8°-off (100) Si 기판을 이용하여 (1-101) 면을 가지는 GaN 결정 성장에 대한 모식도를 나타내었다. KOH 용액에 의하여 두개의 (111) 면이 노출되는데 한 쪽 (111) 면에만 결정 성장이 이루어지도록 하기 위해서 기판을 경사지게 세워서 또 한 번의 SiO₂ 막을 30 nm의 두께로 증착하여 한 쪽 (111) 면만을 노출시켰다. 이러한 공정을 통하여 준비된 (100) Si 기판은 buffered oxide echant (BOE)를 이용하여 표면처리를 하였다.

(1-101) GaN의 결정 성장은 대기압의 수직형 metalorganic vapor phase epitaxy(MOVPE) 방법을 통해 수

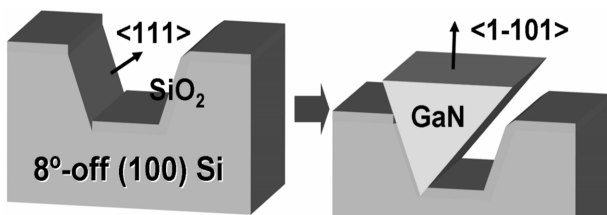


Fig. 1. Schematic of (1-101) GaN grown on 8 degree of (001) Si substrate.

행하였다. Ga, Al, In 그리고 N의 소스 가스로는 trimethylgallium(TMg), trimethyl aluminum(TMA), trimethylindium(TMI) 그리고 암모니아를 각각 사용하였다.

GaN 결정핵의 원활한 생성과 Si 기판의 에칭을 방지하기 위해 100 nm 두께의 AlN 버퍼층을 성장하였다. 이때 TMA는 10 sccm, 성장 온도는 1120°C에서 8분간 성장하였다. GaN는 두 단계의 온도를 나누어서 실시하였다. 첫 번째는 1070°C에서 30분간 결정을 성장하였는데 이는 (1-101) 면을 가지는 stripe의 형성이 원활하도록 하기 위한 것이며 두 번째는 이보다 약간 낮은 온도 (1035°C, 1020°C)에서 30분간 결정 성장을 실시하였는데 이는 stripe들의 병합(coalescence)을 원활하게 하기 위한 과정이다. TMG의 양은 8 sccm으로 고정하고 V/III 비율의 영향을 알아보기 위해 암모니아의 유량 (500 sccm, 700 sccm, 1500 sccm)을 변화를 주었다.

또한, (1-101) GaN 위에 광소자로서의 응용 가능성을 확인하기 위해서 3주기의 InGaN/GaN MQW 구조를 성장하였다. InGaN/GaN MQW 구조는 TMI의 유량(50 sccm, 100 sccm, 150 sccm), 성장온도(750°C, 800°C, 850°C) 그리고 암모니아의 유량(500 sccm, 1500 sccm, 3500 sccm)을 변화를 주면서 성장하였다. 다양한 성장 조건에 따른 분극이 완화된 (1-101) GaN 및 InGaN/GaN MQW 구조의 광학적, 구조적 특성은 cathodoluminescence(CL)와 scanning electron microscopy(SEM)을 통하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

TMG의 양은 8 sccm으로 고정하고 V/III 비율의 영향을 알아보기 위하여 암모니아의 양은 500 sccm(a), 700 sccm(b) 그리고 1500 sccm(c)의 세 가지로 변화를 주었다.

Fig. 2는 8°-off (100) Si 기판 위에 암모니아의 유량 변화에 대한 (1-101) GaN의 성장 모형과 관통 전위(threading dislocation: TD)의 분포와 밀도 변화를 알 수 있도록 단면과 표면에서 관찰된 SEM 및 CL image를 나타내었다. 이때 성장 조건은 1차 GaN의 성장 온도는 1070°C, 2차 성장 온도는 1035°C로 하였다. CL image에서도 알 수 있듯이 높은 밀도의 관통전위가 GaN stripe의 한쪽 방향으로 분포하는 것을 확인할 수 있다. 관통전위의 발생 원인은 Si 기판과 AlN 또는 GaN와의 격자 상수 차이에 의한 것으로 성장 초기에 <0001> 방향의 수직으로 결정성장이 시작되는 역삼각형 모양의 GaN stripe에서 다수의 관통전위가 발생하지만 coalescence가 되는 부분을 제외한 나머지 부분에서는 관통전위의 밀도가 현저하게 줄어드는 것을 관찰할 수가 있다. 그리고 암모니아의 유량이 작은 경우가 큰 경우에 비해서 관통

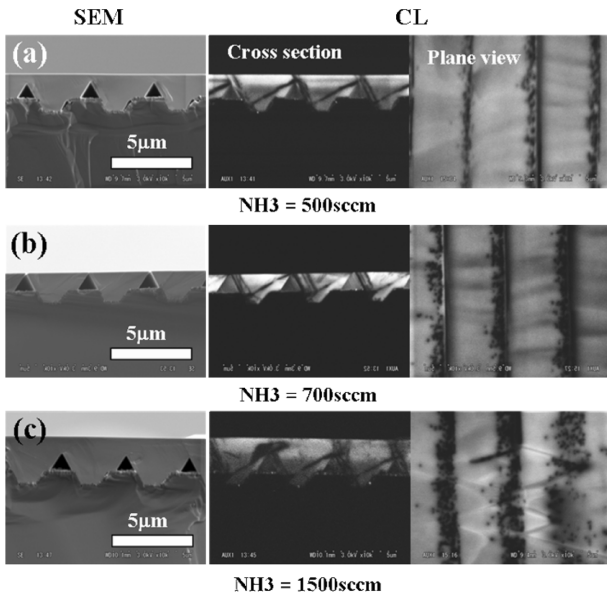


Fig. 2. SEM and CL images of (1-101) GaN grown on 8° off-axis (100) Si substrate. (a) NH₃ 500 sccm, (b) NH₃ 700 sccm, (c) NH₃ 1500 sccm.

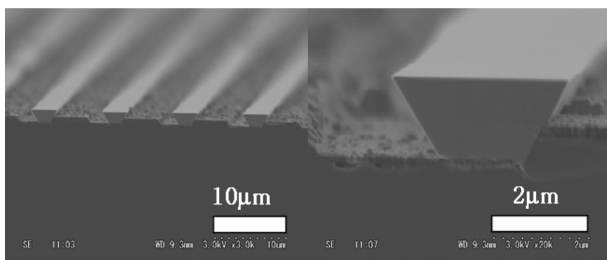


Fig. 3. Cross-section of SEM images of (1-101) InGaN/GaN MQW structure.

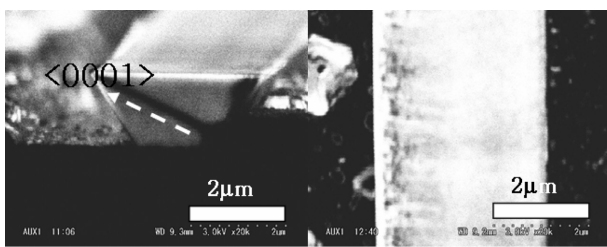


Fig. 4. Cross section and plane view of CL images of (1-101) InGaN/GaN MQW structure.

전위의 밀도가 작게 나타남을 확인할 수가 있었다.

Fig. 3은 (1-101) GaN 위에 성장된 InGaN/GaN MQW stripe 구조의 단면 SEM image를 보여준다. 공정 조건 안정화로 InGaN/GaN MQW stripe 구조들이 예칭된 (001) Si 기판의 왼쪽 (111) 면 위에만 선택적으로 깨끗하게 잘 성장되었음을 확인할 수 있었다.

Fig. 4는 CL image를 통해 InGaN/GaN MQW 구조에서 관통전위의 분포를 나타내었다. 중앙 부위의 일부

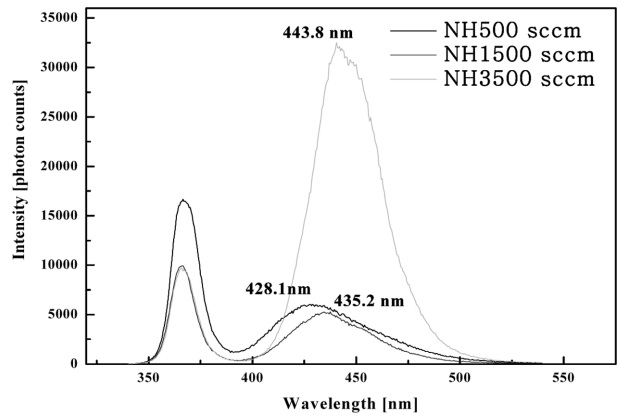


Fig. 5. CL spectrum of InGaN/GaN MQW structures depend on NH₃ flow rate.

관통 전위는 <0001> 방향으로 진행 하지만 대부분 성장 초기에 <0001> 방향으로 진행하던 관통전위가 꺾어져서 한쪽 표면까지 도달하는 모습을 CL image를 통해서 관찰할 수 있으며 stripe의 다른 쪽은 관통전위가 보이지 않고 우수한 결정질을 가짐을 확인할 수 있었다.

한편, InGaN/GaN MQW 구조의 광학적 특성을 비교하기 위해 암모니아 유량과 TMI 유량, 성장 온도 등의 성장 조건을 변화를 주었다. Fig. 5는 암모니아 유량에 변화를 준 경우의 InGaN/GaN MQW 구조의 CL 스펙트럼 결과이다. 이때 TMI는 100 sccm 그리고 성장 온도는 800°C로 유지하였다. 암모니아의 유량은 500 sccm, 1500 sccm 그리고 3500 sccm으로 변화를 주었는데 암모니아의 유량이 증가함에 따라서 InGaN/GaN MQW의 peak 파장은 428.1 nm, 435.2 nm 그리고 443.8 nm의 값을 나타내었으며 indium의 조성이 조금씩 증가하며 band edge 발광 강도와 비교하여 볼 때에 InGaN/GaN MQW로부터의 발광의 강도가 점점 증가함을 알 수 있다. 이러한 결과는 V/III 원료 비율의 증가에 따라서 indium의 MQW 구조로의 incorporation 효율의 증가 또는 결정결함의 증가에 의한 indium incorporation의 증가에 그 원인이 있다고 추측된다[14-16].

In 조성비를 조절 할 수 있는 직접적인 성장 조건으로는 TMI의 유량과 성장 온도의 변화가 있을 수 있는데 우선 Fig. 6는 TMI의 유량변화에 따른 CL 스펙트럼 결과를 나타내었다. TMI의 유량은 50 sccm, 100 sccm 그리고 150 sccm 으로 변화를 주었으며 이때 성장 온도는 800°C, 암모니아는 3500 sccm으로 일정하게 유지하였다. TMI의 유량이 50 sccm, 100 sccm 그리고 150 sccm으로 증가함에 따라서 InGaN/GaN MQW의 peak 파장은 413.1 nm, 443.8 nm 그리고 473.6 nm까지 변화를 보이고 있다.

한편, 앞서 설명한 바와 같이 In의 조성비의 변화를 주기 위한 다른 성장 조건으로 온도 변화를 들 수 있는

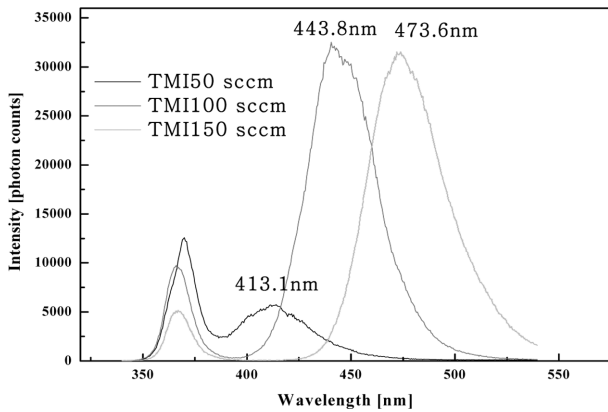


Fig. 6. CL spectrum of InGaN/GaN MQW structures depend on TMI flow rate.

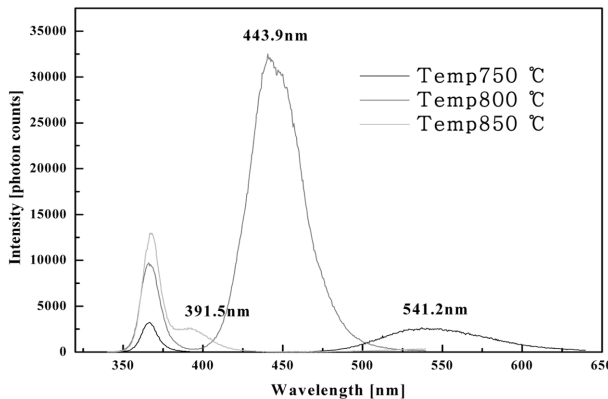


Fig. 7. CL spectrum of InGaN/GaN MQW structures depend on growth temperature.

데 그 결과를 Fig. 7에서 나타내었다. 성장 온도는 750°C, 800°C 그리고 850°C의 세 조건으로 변화를 주었고 이때 TMI는 100 sccm, 암모니아는 3500 sccm으로 일정하게 유지 하였다. CL 스펙트럼의 결과 성장 온도가 750°C, 800°C 그리고 850°C로 변화함에 따라서 InGaN/GaN MQW peak 파장은 541.2 nm, 443.8 nm 그리고 391.5 nm의 범위까지 변화를 보여준다. 비록 다른 조건에 비하여 상대적인 발광 강도는 약한 결과를 보이고 있으나 성장 온도가 750°C의 경우 541.2 nm의 파장을 가짐으로 다른 성장 조건에 비해 In 조성비가 상당히 큰 결과를 보임을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

MOVPE 방법을 이용하여 8°-off (100) Si 기판위에 분극이 완료된 (1-101) GaN 을 성장하였으며 광소자로서의 가능성을 확인하고자 (1-101) GaN 위에 InGaN/GaN MQW 구조를 제작하여 성장 조건의 변화에 따른

구조적 및 광학적 특성을 SEM과 CL을 통하여 관찰하였다. (1-101) GaN 성장 시 암모니아 유량이 500 sccm 일때 관통전위의 밀도가 현저하게 줄어드는 것을 확인할 수 있었다.

InGaN/GaN MQW 구조에서 상대적인 발광 강도는 다르지만 암모니아의 유량 3500 sccm, TMI 유량 150 sccm 그리고 성장 온도가 750°C 일때 peak 파장이 541.2 nm로 In의 조성비가 가장 큰 것을 확인할 수 있었다. 따라서 결정질을 보다 향상할 수 있는 성장 조건을 보완 한다면 (1-101) GaN 위에 극성의 영향이 완화된 녹색 및 노란색까지의 발광 파장을 가지는 광소자의 제작이 가능할 것으로 기대한다.

감사의 글

이 논문은 교육인적자원부의 재원으로 학술진흥재단 (KRF-2007-013-D00061)의 지원을 받아 수행된 연구임.

참 고 문 헌

- [1] H. Zhang, Z. Ye and B. Zhao, "Investigation of preparation and properties of epitaxial growth GaN film on Si(1 1 1) substrate", *J. Crystal Growth* 210 (2000) 511.
- [2] Y. Kumagai, H. Murakami, S. Matsuki, A. Koukitu, K. Takemoto and H. Seki, "Growth of thick hexagonal GaN layer on GaAs (111)A surfaces for freestanding GaN by metalorganic hydrogen chloride vapor phase epitaxy", *Jpn. J. Appl. Phys.* 39 (2000) L703.
- [3] 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.
- [4] M.D. Craven, P. Waltereit, J.S. Speck and S.P. DenBaars, "Well-width dependence of photoluminescence emission from *a*-plane GaN/AlGaIn multiple quantum wells", *Appl. Phys. Lett.* 84 (2004) 496.
- [5] 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.
- [6] 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.
- [7] 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.
- [8] 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).
- [9] T. Paskova, P.P. Paskov, E. Valcheva, V. Darakchieva, J. Birch, A. Kistic, 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.
- [10] 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.
- [11] T. Paskova, B. Monemar, M.O. Manasreh, I.T. Ferguson (Eds.), *III-Nitride Semiconductor Growth*, Taylor and Francis Books, New York (2003) 175.
- [12] H. Zhang, Z. Ye and B. Zhao, "An investigation of structural, optical and electrical properties of GaN thin films grown on Si(111) by reaction evaporation", *Solid State Electronics* 46 (2002) 301.
- [13] N. Takahashi, S. Matsuki, A. Koukitu and H. Seki, "Growth of GaN on GaAs(111)B by metalorganic hydrogen chloride VPE using double buffer layer", *Jpn. J. Appl. Phys.* 36 (1997) L1133.
- [14] X.H. Wu, C.R. Elsass, A. Abare, M. Mack, S. Keller, P.M. Petroff, S.P. DenBaars and J.S. Speck, "Structural origin of V-defects and correlation with localized excitonic centers in InGaN/GaN multiple quantum wells" *Appl. Phys. Lett.* 72 (1998) 692.
- [15] A. Chakraborty, S. Keller, C. Meier, B.A. Haskell, S. Keller, P. Waltereit, S.P. DenBaars, S. Nakamura, J.S. Speck and U.K. Mishra, "Properties of nonpolar *a*-plane *a*-plane GaN", *Appl. Phys. Lett.* 86 (2005) 031901.
- [16] S.N. Lee H.S. Paek, H. Kim, Y.M. Park, T. Jang and Y. Park, "Characterization of *a*-plane InGaN multiple-quantum wells grown on maskless lateral epitaxially overgrown *a*-plane GaN", *Appl. Phys. Lett.* 92 (2008) 111106.