

Effects of the V/III ratio on a-plane GaN epitaxial layer on r-plane sapphire grown by HVPE

Ju-Hyung Ha, Mi-Seon Park, Won-Jae Lee[†], Young-Jun Choi* and Hae-Yong Lee*

Department of Materials and Component Engineering, Electronic Ceramics Center, Dong-Eui University, Busan 614-714, Korea
*LumiGNtech Co., Ltd., Room 206, Business Incubator Building, Seoul 153-801, Korea

(Received June 5, 2014)

(Revised June 16, 2014)

(Accepted June 18, 2014)

Abstract In this study, effects of the V/III ratio on a-plane GaN epitaxial on r-plane grown by HVPE have been investigated. According to increasing of V/III ratio, the value of FWHM of a-plane (11-20) GaN and the value of surface roughness (Ra) were decreased. Growth rate of a-plane GaN epitaxial layer were increased until V/III ratio = 7 as the increasing of V/III ratio, but it was reduced at V/III ratio = 10. At V/III ratio = 10, the FWHM of a-plane (11-20) GaN RC and the surface roughness (Ra) were 829 arcsec and 1.58 nm, respectively, as the lowest value in this study. Also for V/III ratio = 10, cracks under surface or voids were observed the lowest values in images of optical microscope. An M-shaped azimuthal dependence over 360° angle range was observed for all samples. At V/III ratio = 10, the difference of FWHM of a-plane GaN between 0° and 90° was 439 arcsec revealed as the lowest value in the 4 samples.

Key words a-plane GaN, r-plane sapphire, HVPE, Omega scan, AFM

r-Plane sapphire 위에 HVPE에 의해 성장한 a-plane GaN 에피텍셀층의 V/III족 ratio에 따른 특성 변화

하주형, 박미선, 이원재[†], 최영준*, 이해용*

동의대학교 융합부품공학과 전자세라믹센터, 부산, 614-714

*(주)루미지엔테크, 서울, 153-801

(2014년 6월 5일 접수)

(2014년 6월 16일 심사완료)

(2014년 6월 18일 게재확정)

요약 V/III족 ratio의 변화에 따른 r-plane의 sapphire 위에 HVPE로 성장한 a-plane GaN 에피텍셀층의 특성변화를 연구하였다. V/III족 ratio가 증가함에 따라서, a-plane (11-20) GaN에 대한 Rocking Curve의 FWHM의 값이 감소하며, 성장된 GaN의 표면 거칠기도 감소하고, 성장성도는 증가하다가 V/III족 ratio 7까지는 증가하다가 다시 감소하는 경향을 보여준다. 즉 V/III족 ratio 10에서 a-plane (11-20) GaN에 대한 Rocking Curve의 FWHM의 가장 작은 829 arcsec값을 보이고, 표면거칠기도 가장 작은 1.58 nm 값을 보인다. 또한 광학현미경상에서 관찰되는 내부 Crack 또는 void가 가장 적게 발생하였다. 그리고 M모양의 Azimuth angle 의존도를 전 샘플에서 보이며, V/III족 ratio 10에서 FWHM 최대값과 최소값의 편차값이 439 arcsec로 가장 작은 차이를 보였다.

1. 서론

GaN와 InN, AlN들은 최근에 많은 관심 속에서 가시 영역과 자외선영역에서 LED 분야로 성공적인 개발이

이루어져왔다[1]. 이는 0.7 eV(InN)에서 6.2 eV(AlN)에 이르는 넓은 밴드구조를 가지며 자외선에서 적외선 영역까지 폭넓은 발광대역의 조절이 가능할 뿐만 아니라 고온 및 고출력 하에서 안정된 동작이 가능하여 현재 LED(Light Emitting Diode)외에 LD(Laser Diode)와 고주파 장치들에서도 개발이 되고 있다[2, 3].

가시광선영역에서의 기술적인 문제점이 있는데 파장이 길어질수록 외부 양자효율이 급격하게 떨어진다는 점이

[†]Corresponding author

Tel: +82-51-890-1720

Fax: +82-51-890-2631

E-mail: leewj@deu.ac.kr

다[4]. 장파장의 LED를 제조하기 위해 In양을 증가시킬수록 분극 현상(Polarization effect)이 심화되어 녹색 영역(Green gap 영역)인 500 nm 이상에서 양자효율이 10% 미만으로 떨어지게 된다. 또한 GaN 박막에 심한 응력이 생겨 박막에 변형이 심화되어 결국 crack이 생긴다[5].

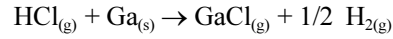
이러한 문제를 비/반극성 GaN 박막을 사용함으로써 해결할 수 있기 때문에 최근 들어 많은 연구그룹에서 비/반극성 UV-LED에 대한 연구를 진행하고 있다. 일반적으로 GaN은 wurzite구조로 되어 있고 c축 사파이어 기판 위에 성장하게 되지만 Ga원자와 N원자가 따로 존재하여 극성을 가지며, Quantum Confined Stark Effect (QCSE)가 발생하게 된다[6-9].

하지만 비/반극성의 경우는 박막에 두 원자가 같이 존재하게 되어 원천적으로 극성이 없으며, 내부 전계 효과가 발생하지 않는다. 따라서 r-plane의 sapphire 위에 양질의 a-plane GaN 에피텍셀층을 성장시키기 위해서는 최적의 성장조건을 설정이 매우 중요하다. 본 연구에서는 V/III족 ratio의 변화에 따른 r-plane sapphire 위에 HVPE로 성장한 a-plane GaN 에피텍셀층의 특성변화를 연구하였다.

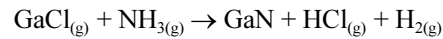
2. 실험방법

GaN 에피텍시층은 국내 자체 제작된 수평형 HVPE 성장로에서 성장시켰으며 Fig. 1에 본 연구에 사용된 HVPE 성장로의 모식도를 보였다. 성장공정은 상압에서 진행되었으며, 6개의 독립적으로 제어되는 히터로 온도를 조절하였다. 공정영역은 소스영역(source zone)과 성장영역(growth zone)의 두 부분으로 구성되어있다. 이때 금속 Ga는 분리된 석영반응관 튜브 내에 위치하고, 보트(boat)가 위치한 영역의 온도는 800°C로 설정하였다.

또한 성장영역 중 기판이 위치하는 지역을 990°C로 설정하였다. 활성가스(Active gas)로는 암모니아(NH₃)와 염화수소(HCl)를 사용하였고, 3족 원료로는 금속 Ga를 사용하였다. 소스 영역에서, 지배적으로 일어나는 반응은 아래와 같은 반응식으로 설명된다.



생성된 GaCl 가스는 캐리어 가스인 질소(N₂)에 의해 성장영역으로 이동된다. 사파이어 기판의 표면의 질화처리와 GaN 성장은 성장영역에서 이루어진다. GaN 성장의 성장영역에서의 반응은, 분리된 관으로 공급된 NH₃와 N₂의 혼합 가스와 소스영역에서 형성된 GaCl과 N₂의 혼합 가스가 반응하게 되는데, 이 성장영역에서 지배적으로 일어나는 반응은 아래와 같은 반응식으로 설명된다.



투입되는 sample의 기판은 c-plane방향으로 0° off-cut된 r-plane (1 -1 0 2)의 사파이어를 사용하였다. 성장영역에 사파이어 기판을 투입한 후, NH₃와 N₂의 혼합 가스를 주입하여 질화 처리를 실행한다. 질화처리 후에 GaN을 성장시킨다. 이때 미반응 가스나, 형성되는 부산물들은 carrier 역할을 하는 N_{2(g)}와 함께 장비외부로 배출된다. 본 실험에서 GaN을 성장시키기 전에 sapphire 표면에 NH₃를 공급하여 5분 동안 sapphire 기판 표면에 질화막을 형성하는 질화 처리를 수행한다. 각 Sample의 성장 시간을 10분으로 고정하였다. V/III ratio의 조정은 HCl 공급량은 700 sccm으로 고정하고 NH₃의 양을 변화시켜 HCl과 NH₃의 ratio를 V/III-ratio로 3, 5, 7 그리고 10 맞추어 성장실험을 수행하였으며, 이에 대한 성장 실험 조건을 Table 1에 나타내었다.

성장 후 분석은 Optical Microscope(OM)(Model 80i, Nikon, Japn)과 Atomic Force Microscope(AFM) (Seiko, SPA-400, Japan)으로 표면을 분석하였고, Scanning

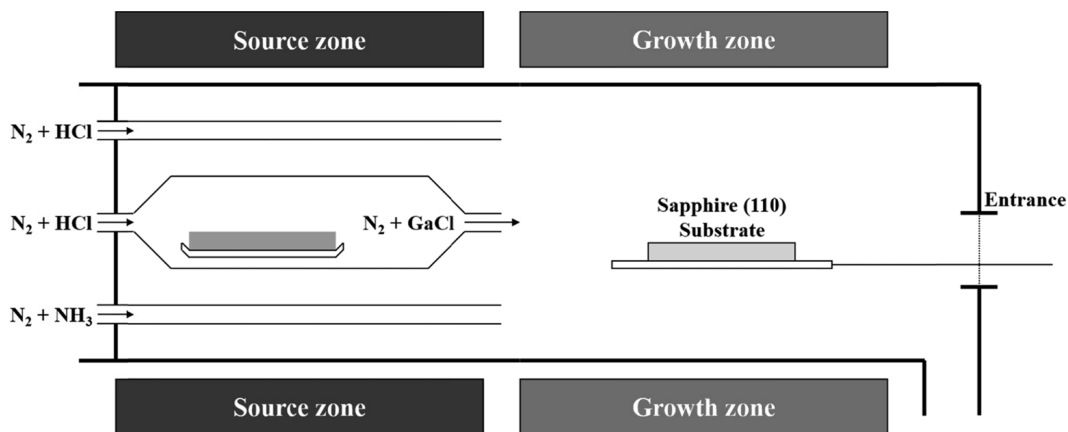


Fig. 1. Image of Homemade Horizon HVPE system.

Table 1
Growth conditions with the different V/III ratios form 3 to 10

Sample ID	Growth Temperature	Ga source HCl (sccm)	NH ₃ (sccm)	V/III Ratio
No. 1	990	700	2100	3
No. 2			3500	5
No. 3			4900	7
No. 4			7000	10

Electron Microscope(SEM)(FEI, Quanta 200 FEG FE-SEM, Japan)으로 단면을 측정하여 두께를 얻었다. High resolution X-ray를 이용한 omega scan 및 2theta-theta scan으로 GaN epi-layer층의 결정질을 분석하였고, omega scan을 통한 (11-20)면의 Rock curve측정시에는 샘플의 c-축 [0001] GaN 방향과 x-ray의 입사되는 방향이 평행할 때를 0°로 기준을 설정하고, 0°와 90°일때(즉 m-축 [1-100]과 평행할 때)를 측정하였으며, Azimuthal angle에 따른 FWHM의 변화관찰을 위해 0~360° 구간을 3°마다 회전시키면서 13회 측정하였다.

3. 결과와 고찰

Fig. 2에서 V/III족 ratio의 변화에 따른 a-plane(11-20) GaN에피텍셀층의 표면을 광학현미경 200배로 관찰한 사진과 5 μm × 5 μm scanning을 한 AFM의 3차원 이미지를 보여주고 있다. 광학 현미경관찰에서, m-axis(1-100)방향으로 형성되는 Crack이 관찰되는데 이는 성장면의 표면까지 형성되어 있지 않고 내부에 존재하는 crack이다[10]. 이러한 crack은 NH₃ 유량이 많아질수록 감소하는 경향을 보이고 있다. 또한 NH₃ 유량이 제일 많은 V/III족 ratio 10 경우에, AFM의 3차원 이미지에서 표면에 GaN C방향(0001)으로 a-plane GaN stripes가 확연히 드러난다[11].

Fig. 3과 같이 Sample No. 1(다른 샘플 사진 없는지?)에 대하여 단면에 대하여 SEM관찰을 수행하였다. 광학현미경에서 관찰된 내부 형성 crack에 대응하는 void가 SEM에서 관찰되며, 주로 [1 -1 0 0] 방향을 따라 관찰되며 생성되는 주원인은 성장 중에 GaN과 Sapphire간의 응력차이 때문에 발생한다[10, 12].

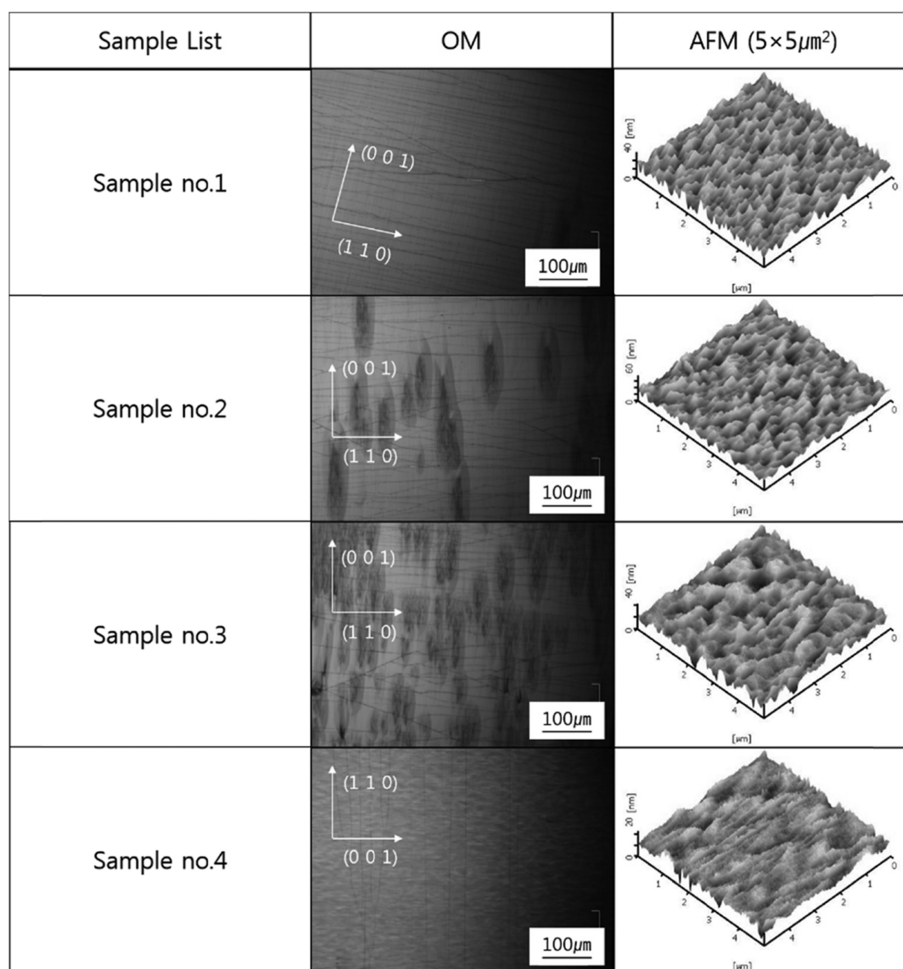


Fig. 2. Images of OM (200×) and 3D scanning image of AFM (5 μm × 5 μm) for all samples.

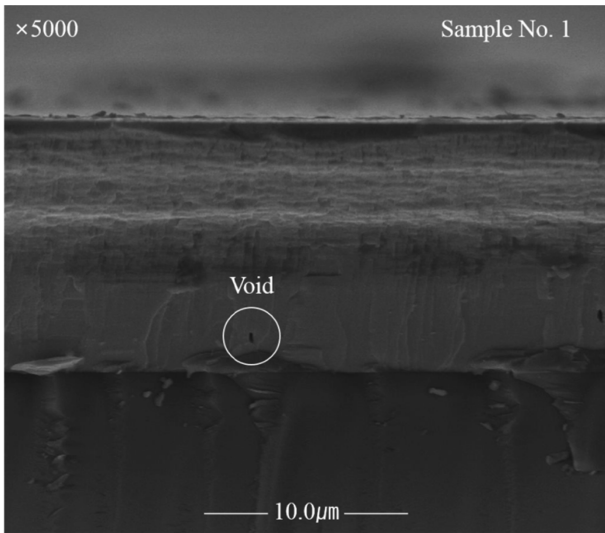


Fig. 3. Cross-section image of SEM (5000×) for sample No. 1.

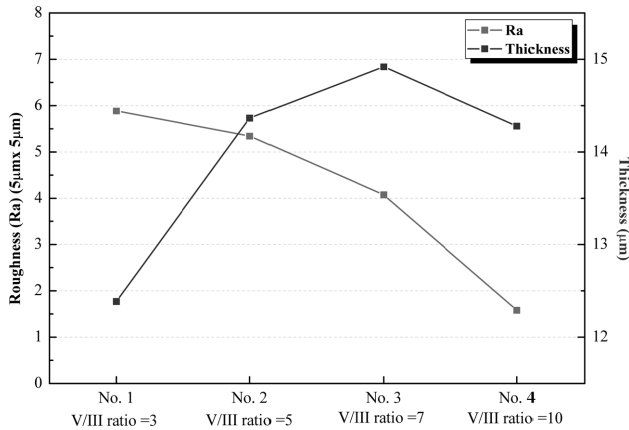


Fig. 4. The plot of Surface Roughness (Ra) and Thickness according to V/III ratios.

V/III족 ratio의 변화에 따른 a-plane GaN 에피텍셜 층의 성장두께와 표면 거칠기에 대한 변화 경향을 분석하기 위하여 그린 그래프가 다음 Fig. 4와 같다. 각 샘플에 대한 성장 두께와 표면 거칠기에 대한 값은 Table 2에 정리하였다. V/III족 ratio의 가 증가함에 따라서, 표면 거칠기는 감소하는 경향을 보인다. 성장 두께는 V/III족 ratio의 증가함에 따라 같이 증가하다가 V/III족 ratio가 10일 때 감소함을 알 수 있다.

Table 2
Data of FWHM of (11-20) RC at azimuth angle (degree) = 0 and 90, Roughness (Ra) and thickness for 4 samples

Sample ID	FWHM of (11-20) RC Azimuth angle (deg.) = 0 (arcsec)	FWHM of (11-20) RC Azimuth angle (deg.) = 90 (arcsec)	Roughness (Ra) (nm)	Thickness (μm)
No. 1	1290	2338	5.88	12.38
No. 2	1373	2122	5.35	14.37
No. 3	971	1970	4.07	14.92
No. 4	829	1268	1.58	14.28

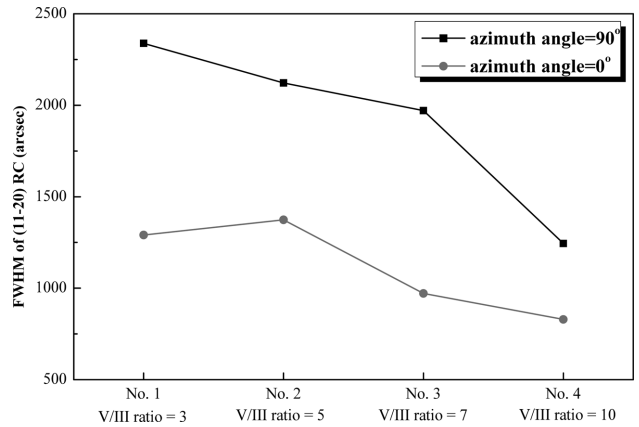


Fig. 5. FWHM of the (11-20) rocking curve at azimuth angle = 0° and 90° (azimuth angle is defined as 0° when the projection of the incident beam is parallel to the c-axis [0001] GaN direction, as 90° when the projection of the incident beam is parallel to the m-axis [1100] GaN direction.).

Azimuth angle의 0°와 90°의 두 위치에서 모든 샘플에 대하여 Fig. 5와 같이 X-ray Rocking curve 측정하였다. Azimuth angle이 0°일 때 즉 [0001] 방향과 평행할 때 FWHM 값은 상대적으로 낮은 값을 보이고, Azimuth angle이 90°일 때 즉 [0001] 방향과 수직일 때는 FWHM가 높은 값을 보인다. V/III족 ratio가 증가함에 따라, a-plane(11-20) GaN의 RC의 FWHM 값이 전체적으로 보았을 때 감소한다. 각 샘플에 대한 FWHM 값을 Table 2에 정리하였다. FWHM 값의 결정방향에 대한 이방성은 결정방향에 따른 성장속도의 차이에서 기인하여 내부 crack 발생 및 basal-plane stacking faults 발생등과 결정방향 [1-100]과 [0001]의 strain차이 등 연관된 것으로 해석되고 있다[10, 13, 14]. 본 실험에서의 (11-20)의 FWHM 값의 이방성이 일반적으로 2~4배 차이를 보이는 것에 비하여, 상대적으로 낮게 관찰되어서, FWHM값의 차이가 2배 이하이다. 특히 샘플 No. 4에서 0°일 때 측정된 FWHM이 829 arcsec이며, 90°일 때 측정된 FWHM이 1268 arcsec로써 둘의 FWHM의 편차는 439 arcsec로써 가장 작은 차이를 보여주고 있다.

샘플 No. 4에 대하여 0°~360°에서 30°마다(11-20) RC의 FWHM을 측정하였으며, 이에 대한 Azimuth angle 의존성을 Fig. 6에 표시하였다. M자형 Azimuth angle의 의존성을 보여주고 있다.

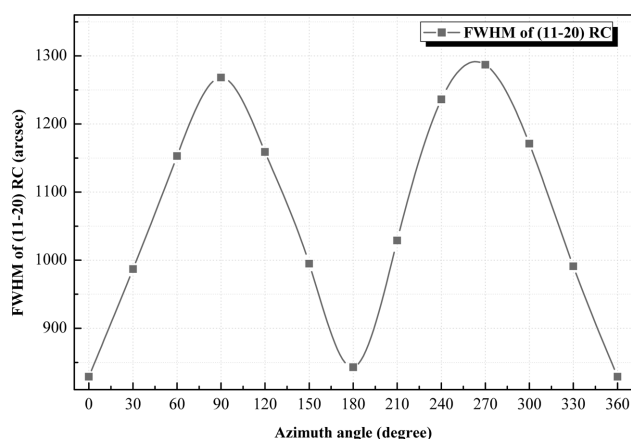


Fig. 6. Azimuth angle dependence of the FWHM of the (11-20) rocking curves for a-plane GaN epitaxial layer.

4. 결 론

V/III족 ratio의 변화에 따른 r-plane의 sapphire 위에 HVPE로 성장한 a-plane GaN 에피텍셀층의 특성변화를 연구하였다. V/III족 ratio가 증가함에 따라서, a-plane (11-20) GaN에 대한 Rocking Curve의 FWHM의 값이 감소하며, 성장된 GaN의 표면 거칠기도 감소하고, 성장 성도는 증가하다가 V/III족 ratio 7까지는 증가하다가 다시 감소하는 경향을 보여준다. 즉 V/III족 ratio 10에서 a-plane(11-20) GaN에 대한 Rocking Curve의 FWHM의 가장 작은 829 arcsec값을 보이고, 표면거칠기도 가장 작은 1.58 nm 값을 보인다. 또한 광학현미경상에서 관찰되는 내부 Crack 또는 void가 가장 적게 발생하였다. 이는 결정 방향 (0001)과 (11-20)방향으로 성장속도 이방성서에 기인하는 것으로 추정하고 있다. 또한 이러한 이방성에 따라서 M모양의 Azimuth angle 의존도를 전 샘플에서 보이며, V/III족 ratio 10에서 FWHM 최대값과 최소값의 편차값이 439 arcssec로 가장 작은 차이를 보였다.

References

- [1] J. Jang, G. Yoo and O. Nam, "Current status of non-/semi-polar GaN based light emitting diodes", *J. Photon. Sci. Technol.* 1 (2011) 1.
- [2] S. Nakamura, T. Mukai and M. Senoh, "High-power GaN P-N junction blue-light-emitting diodes", *Jpn. J. Appl. Phys.* 30 (1991) L1998.
- [3] S. Nakamura, "InGaN/GaN/AlGaIn-based laser diodes grown on free-standing GaN substrates", *Mater. Sci. Eng. B* 59 (1999) 370.
- [4] 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) L914 (1999)
- [5] F. Bernardini, V. Fiorentini and D. Vanderbilt, "Spontaneous polarization and piezoelectric constants of III-V nitrides", *Phys. Rev. B* 56 (1997) R10024.
- [6] P. Waltereit, O. Brandt, A. Trampert, H.T. Grahn, J. Menniger, M. Ramsteiner, M. Reiche and K.H. Ploog, "Nitride semiconductors free of electrostatic fields for efficient white light-emitting diodes", *Nature* 406 (2000) 865.
- [7] H.M. Ng, "Molecular-beam epitaxy of GaN/Al_xGa_{1-x}N multiple quantum wells on R-plane (1012) sapphire substrates" *Appl. Phys. Lett.* 80 (2000) 4369.
- [8] E. Kuokstis, C.Q. Chen, M.E. Gaevski, W.H. Sun, J.W. Yang, G. Simin, M.A. Khan, H.P. Maruska, D.W. Hill, M.C. Chou, J.J. Gallagher and B. Chai, "Polarization effects in photoluminescence of C- and M-plane GaN/AlGaIn multiple quantum wells", *Appl. Phys. Lett.* 81 (2002) 4130.
- [9] M.D. Craven, P. Waltereit, J.S. Speck and S.P. DenBaars, "Well-width dependence of photoluminescence emission from a-plane GaN on AlGaIn multiple quantum wells", *Appl. Phys. Lett.* 84 (2004) 496.
- [10] J. Liu, X. Liu, C. Li, H. Wei, Y. Guo, C. Jiao, Z. Li, X. Xu, H. Song, S. Yang, Q. Zhu, Z. Wang, A. Yang, T. Yang and H. Wang, "Investigation of cracks in GaN films grown by combined hydride and metal organic vapor phase epitaxial method", *Nanoscale Resch Lett.* 6 (2011) 69.
- [11] Y.-H. Wu, C.-H. Lee, C.-M. Chu, Y.-H. Yeh, C.-L. Chen and W.-I. Lee, "A simple growth method to produce a-plane GaN thick films by hydride vapor phase epitaxy", *Jpn. J. of Appl. Phys.* 52 (2013) 08JB08.
- [12] T. Böttcher, S. Einfeldt, S. Figge, R. Chierchia, H. Heinke, D. Hommel and J.S. Speck, "The role of high-temperature island coalescence in the development of stresses in GaN films", *Appl. Phys. Lett.* 78 (2001) 1976.
- [13] H. Wang, C. Chen, Z. Gong, J. Zhang, M. Gaevski, M. Su, J. Yang and M.A. Khan, "Anisotropic structural characteristics of (110) GaN templates and coalesced epitaxial lateral overgrown films deposited on (102) sapphire", *Appl. Phys. Lett.* 84 (2004) 499.
- [14] Paskova T. Paskova, V. Darakchieva, P.P. Paskov, J. Birch, E. Valcheva, P.O.A. Persson, B. Arnaudov, S. Tungasmita and B. Monemar, "Nonpolar a-plane HVPE GaN growth and in-plane anisotropic properties", *Journal of Crystal Growth* 281 (2005) 55.