

Characterizations of graded AlGa_N epilayer grown by HVPE

Chanbin Lee, Hunsoo Jeon, Chanmi Lee, Injun Jeon, Min Yang, Sam Nyung Yi, Hyung Soo Ahn[†], Suck-Whan Kim*, Young Moon Yu** and Nobuhiko Sawaki***

Department of Electronic Material Engineering, Korea Maritime and Ocean University, Busan 606-791, Korea

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

***LED-MCT R&BD Center, Pukyong National University, Busan 608-737, Korea*

****Department of Electrical and Electronics Engineering, AIT, Aichi 470-0392, Japan*

(Received February 5, 2015)

(Revised March 11, 2015)

(Accepted March 20, 2015)

Abstract Compositionally graded AlGa_N epilayer was grown by HVPE (hydride vapor phase epitaxy) on (0001) c-plane sapphire substrate. During the growth of graded AlGa_N epilayer, the temperatures of source and the growth zone were set at 950°C and 1145°C, respectively. The growth rate of graded AlGa_N epilayer was about 100 nm/hour. The changing of Al content was investigated by field emission scanning electron microscope (FE-SEM) and energy dispersive spectroscopy (EDS). From the result of atomic force microscope (AFM), the average of roughness in 2 inch substrate of graded AlGa_N epilayer was a few nanometers scale. X-ray diffraction (XRD) with the result that the AlGa_N (002) peak (Al_{0.74}Ga_{0.26}N) and AlN (002) peak were appeared. It seems that the graded AlGa_N epilayer was successfully grown by the HVPE method. From these results, we expect to use of the graded AlGa_N epilayer grown by HVPE for the application of electron and optical devices.

Key words Graded AlGa_N epilayer, FE-SEM, AFM, XRD, HVPE

HVPE 방법에 의해 성장된 graded AlGa_N 에피층의 특성

이찬빈, 전현수, 이찬미, 전인준, 양민, 이삼녕, 안형수[†], 김석환*, 유영문**, Nobuhiko Sawaki***

한국해양대학교 전자소재공학과, 부산, 606-791

*안동대학교 물리학과, 안동, 760-749

**부경대학교 LED-MCT R&BD 센터, 부산, 608-737

***AIT 전기전자공학과, 아이치, 일본, 470-0392

(2015년 2월 5일 접수)

(2015년 3월 11일 심사완료)

(2015년 3월 20일 게재확정)

요약 본 논문에서는 Al 조성이 점진적으로 변화된 AlGa_N 에피층을 HVPE (hydride vapor phase epitaxy) 방법에 의하여 성장하였다. 소스영역의 온도는 950°C, 성장 영역의 온도는 1145°C에서 연속적으로 (0001) 사파이어 기판위에 성장되었고, AlGa_N 에피층은 시간당 100 nm의 성장률을 보였다. FE-SEM 측정과 EDS 측정으로부터 성장층의 Al 변화를 확인하였으며, AFM 측정결과 2인치 기판위에 성장된 graded AlGa_N 에피층의 거칠기는 수십 nm였다. Al 조성의 변화는 XRD 측정에 의하여 확인하였으며, Al 조성 74%의 (002) AlGa_N의 주피크 관측과 함께 연속적으로 (002) AlN 층의 피크가 확인되었다. 이는 하나의 층에 사파이어 기판으로부터 Al 조성이 점진적으로 변화하는 에피층을 HVPE 방법으로 얻었음을 증명하며, 이 결과로부터 다양한 광소자 및 전자소자의 응용이 기대된다.

[†]Corresponding author

Tel: +82-51-410-4781

Fax: +82-51-404-3986

E-mail: ahnhs@kmou.ac.kr

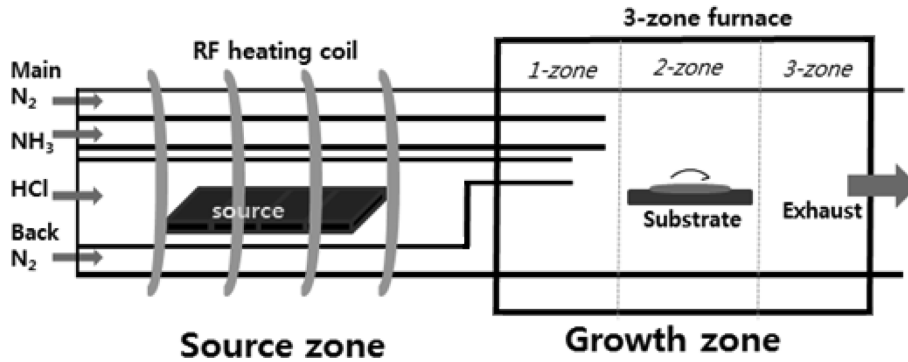


Fig. 1. Schematic diagram of HVPE system.

1. 서 론

III-V족 화합물 반도체 중의 하나인 AlGaIn 결정은 wurtzite 구조의 직접천이형 물질로, 넓은 에너지 밴드갭을 가지며 Al 조성비에 따라 3.4 eV에서 6.4 eV까지 밴드갭 조절이 가능하다. 최근 자외선 영역의 각종 빛 검출기, 살균기 등 여러 분야에 응용되면서 자외선 영역의 발광 실현이 가능한 AlGaIn 에피층을 활성층으로 하는 광소자 역시 주목 받고 있다[1-3]. 대부분의 질화물계 기반의 소자에서 다층구조의 에피를 성장하기 위한 방법으로는 MOCVD(metal organic chemical vapor deposition) 나 MBE(molecular beam epitaxy) 방법과 HVPE(hydride vapor phase epitaxy)이 이용된다[4]. 특히 HVPE법은 높은 성장률의 장점으로 고품질의 두꺼운 에피성장이 가능하다[5-8]. AlGaIn 에피층을 이용한 광소자를 자외선 응용분야에 적용하기 위해서는 고품질의 AlGaIn 에피층으로 이루어진 활성층이 필요하지만 GaIn 결정 위에 성장 시 격자상수 차이로 인한 부정합과 열팽창계수 차이로 인하여 인장변형이 발생한다[9, 10]. 이로 인해 기존의 HVPE법을 이용하여 AlGaIn 에피층을 성장할 경우 Al 소스와 Ga 소스 각각에 HCl 가스 공급을 위한관이 필요하게 되어 장비구조가 복잡해지며 Al 성분과 Ga 성분이 무작위로 반응하여 AlGaIn 에피층이 생성되므로 Al 조성비를 조절하기가 어렵다는 단점이 있다. 한편, graded AlGaIn 에피층은 분극도핑을 유도하고 이로인해 높은 전하이동도를 갖는 트랜지스터, LED(light emitting diode) 그리고 LD(laser diode)뿐만 아니라 solar cell에서 종래의 불순물 도핑에 의해 발생될 수 없는 고농도의 홀도핑이 가능하기 때문에 최근 중요한 분야로 관심을 받고 있다[11-19].

본 논문에서는 이러한 단점을 보완하고자 흑연보트에 Al과 Ga 금속을 혼합하여 이를 이용하는 혼합소스 방법을 적용하여 장비의 구조를 보다 간소화 하였으며, Al 첨가량의 조절로 Al 조성비가 서로 다른 graded AlGaIn 에피층을 성장하였다. 본 논문에서는 흑연보트를 이용한

혼합소스 HVPE 방법으로 성장시킨 graded AlGaIn을 FE-SEM(field emission scanning electron microscope), AFM(atomic force microscope), XRD(X-ray diffraction) 그리고 EDS(energy dispersive spectroscopy)를 측정하여 성장결과를 확인하였다.

2. 실험방법

Al 조성이 점진적으로 변화된 AlGaIn 에피층을 HVPE 방법으로 성장하였다[20, 21]. Fig. 1은 실험에서 사용된 HVPE 성장장비의 개략도를 보여준다. HVPE 성장장비는 소스영역과 성장영역으로 구성되어 있으며, 각 영역별 온도를 독립적으로 950°C와 1145°C로 제어하여 설정할 수 있다. 또한 graded AlGaIn 에피층의 성장에 이용된 소스는 III족 Al과 Ga 금속을 이용하였다. 흑연보트를 이용하여 Al과 Ga를 혼합하였고 소스영역은 흑연보트를 반응관 내부에 장착하여 고주파유도가열(RF: rapid frequency) 장치를 이용해 가열하였다. 성장영역은 hot-wall 퍼니스에 의하여 온도를 조절하였다. 반응에 필요한

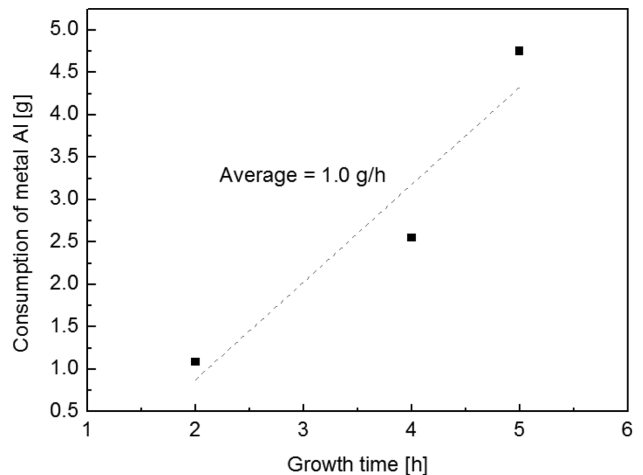


Fig. 2. Consumption of metal Al to growth time.

가스는 NH_3 가스와 HCl 가스를 사용하였다. 이 때, NH_3 가스는 표면의 질화처리를 위해 성장영역의 중앙부분이 약 1000°C 가 되었을 때 미리 기판으로 흘러주었다. HCl 과 NH_3 가스는 각각 100 sccm과 2000 sccm으로 흘러주었다. 각종 가스의 수송 가스로는 N_2 가스를 반응관 내부 영역과 역류를 방지하기 위해 반응관 외부로 각각 5500, 2200 sccm을 성장 전후로 안정된 분위기를 위해 흘러주었다. Fig. 2는 graded AlGaIn 에피층을 성장하기 위하여 사용된 Al의 소모량을 나타낸 것으로 시간당 1g이 소모됨을 알 수 있다. 이는 적은 양의 Al 양으로 Al 조성이 점진적으로 변화된 AlGaIn 에피층을 성장 할 수 있음을 보여주고 있다.

3. 실험결과 및 논의

성장된 graded AlGaIn 에피층의 결정성 분석을 위해 FE-SEM, EDS, AFM 및 XRD를 이용해 표면거칠기 및 미세구조를 분석하였다. Fig. 3은 graded AlGaIn 에피층의 광학사진과 FE-SEM 그리고 AFM 이미지를 보여 주고 있다. Fig. 3(a)는 2인치 graded AlGaIn 에피층의 표면을 광학 사진으로 관찰한 결과로서 깨끗한 표면을 나타내고 있다. Fig. 3(b)는 graded AlGaIn 에피층의 단면을 측정된 FE-SEM 사진으로 240 nm의 성장 두께를 가짐을 알 수 있다. HCl 가스를 100 sccm 흘려 주었을 때 성장률은 100 nm/hr 정도로 낮게 조절하였다. Fig. 3(c)

는 AFM을 이용하여 $4.5 \mu\text{m} \times 4.5 \mu\text{m}$ 의 넓이로 측정된 RMS 측정결과이다. 3차원의 성장 graded AlGaIn 에피층의 RMS는 수십 nm였고, 이는 국부적으로 높은 Al 농도에 의해 생성된 거친 표면의 존재 때문인 것으로 판단된다. Fig. 3(c)에서 2차원 평면성장보다는 3차원의 성장이 많았다. RMS 값은 다른 연구결과에 비해 비교적 높은 수치를 보였다. 이는 높은 N의 활성화로 인해 Al 원자가 기판표면에서의 충분한 이동을 하기 전 단계에서 합성으로 야기되어진 결과라고 볼 수 있다. 초기 핵 성장에서 다양한 방향의 결정이 생성되었다가 점차 불안정한 면들이 소멸되고 그로인해 가장 안정된 면으로 성장이 활발히 이루어지는 것으로 판단된다. 초기 핵 성장의 방향성은 이후 성장형태에 큰 영향을 끼치므로 초기의 3차원적인 형태가 현저히 보였던 것은 성장 핵의 배향성이 단순히 표면에너지만의 원인이 아닌 초기 성장의 전체적인 조건에서 비롯된 과포화(supersaturation)가 큰 영향을 주기 때문에 양질의 결정을 얻기 위해서는 기판과 기상물질간의 반응성을 높이는 것이 매우 중요하다고 판단된다.

Fig. 4는 Fig. 3의 (b) 시료의 단면을 라인 스캔한 EDS 결과(내부 SEM사진)이다. Al, Ga 그리고 N 성분이 측정되었으며 C와 O 성분의 불순물도 포함되어 있었다. C 성분은 흑연으로 이루어진 보트에서 기인되었고, 성분표의 원자백분율로부터 AlGaIn 에피층임을 알 수 있다. 기판에 근접한 경우 Al의 wt%가 높은 것으로 관측되었으며 기판으로부터 표면으로 갈수록 Al의 wt%가

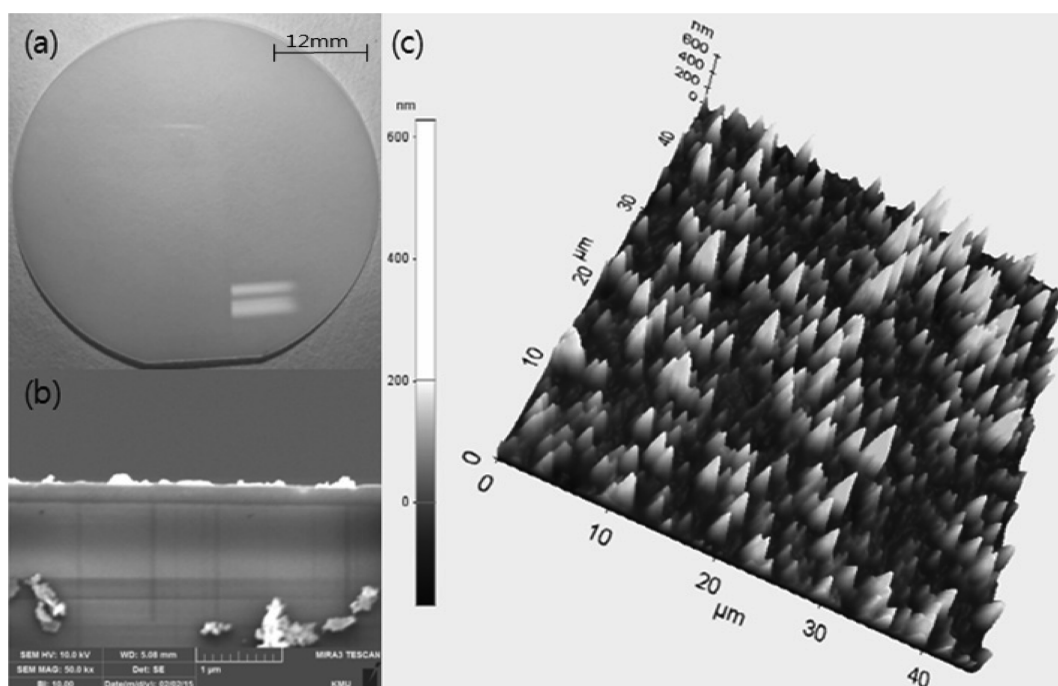


Fig. 3. Images of graded AlGaIn epilayer (a) optical microscope image of 2 inch graded AlGaIn epilayer (b) cross-sectional SEM image of the graded AlGaIn epilayer (c) AFM image.

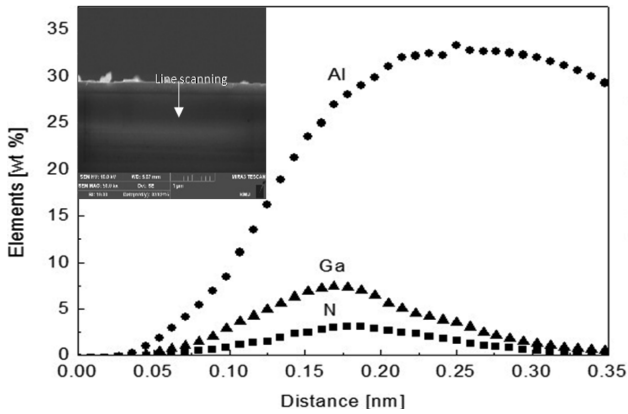


Fig. 4. Linescan EDS measurement result of the cross-sectional SEM image of the graded AlGaIn epilayer depend on distance.

줄어 든 것으로 관측되었다. 이는 소스영역의 메탈 Ga 과 메탈 Al이 HCl과 반응하여 금속염화물을 형성하며, 이 중 AlCl₃의 분압이 가장 높고, 성장 온도 1145°C에서 AlCl₃과 NH₃의 높은 구동력에 의해 Al 조성이 높은 AlGaIn 에피층이 먼저 성장되고 연이어 Al 조성이 낮은 graded AlGaIn 에피층이 성장 된 것으로 판단된다[16].

Fig. 5는 (002) 배향특성 변화를 확인하기 위한 XRD 측정결과를 나타낸 것이다. Fig. 5(a)에서는 2theta-omega XRD 피크패턴을 나타낸 것으로, (002) 면에 대해 20에서 80° 범위를 측정하여 스캔한 결과이다. 35.69°에서 (002) 결정면의 결정성 강도가 가장 강함을 확인할 수 있었다. 이후 75.67°에서 (004) 면에 대한 피크와 41.66°의 사파이어 기판 피크도 같이 볼 수 있다. c-축 방향을 제외한 다른 방향으로 향하는 면에 대한 피크가 관찰되지 않음을 통해 결정성을 가진 성장을 확인할 수 있다. (002) 면에 대한 반치폭 값은 약 1008 arcsec가 측정되었다. 다른 연구와 비교했을 때 비교적 큰 반치폭 값을 보여 주고 있으며, (004) 면에 대한 반치폭 값은 1850 arcsec가 측정되었다. Fig. 5(b)에서는 35.69°에서 (002) 결정면의 확대 XRD 측정 결과로서 35.69°의 오른쪽 부분에서 36.2°의 AlN 피크를 관측할 수 있었다. 또한 75.67°의 (004)면 피크에서 76.4°의 AlN 피크를 Fig. 5(c)에서 관측할 수 있었다. 이는 성장된 층의 Al 조성이 변하고 있음을 보여주는 것으로, graded AlGaIn 에 피층이 성장되었음을 확인할 수 있다.

Fig. 6은 재현성을 확인하기 위하여 성장된 다른 시료의 XRD 측정결과를 나타낸 것이다. Fig. 6(a)에서는

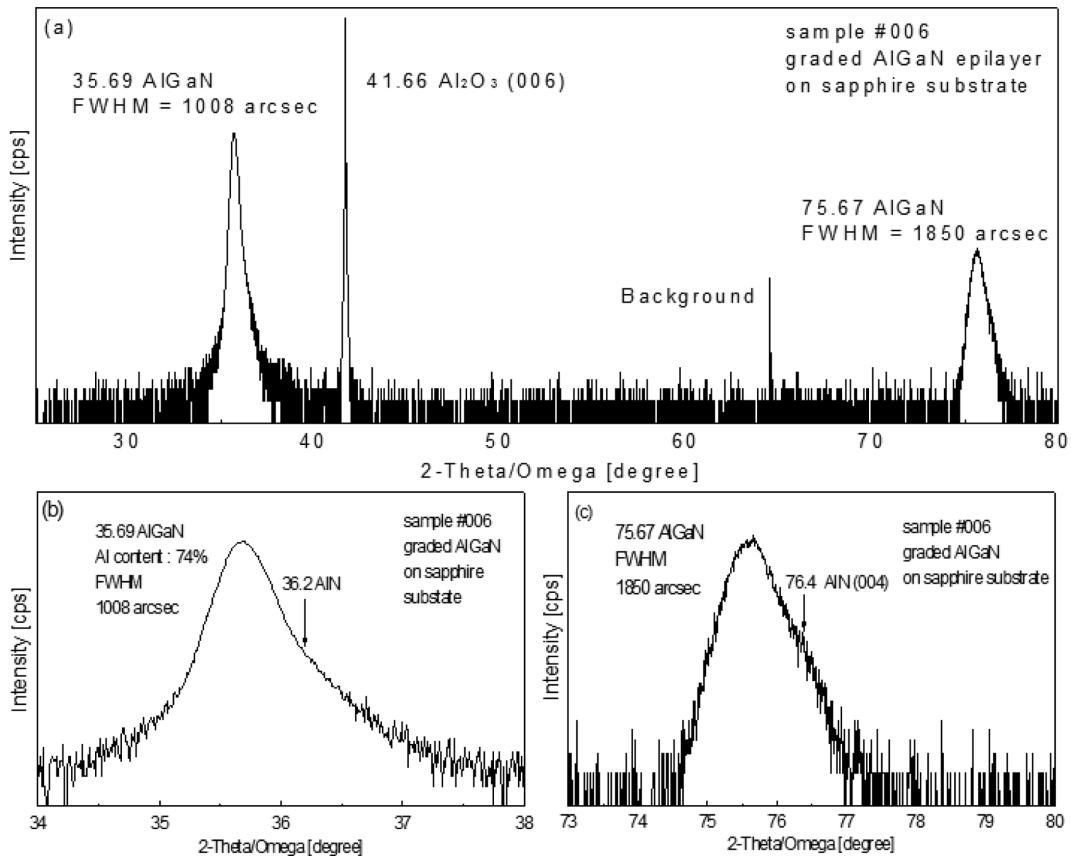


Fig. 5. 2theta-omega XRD measurement result of the graded AlGaIn epilayer grown on the sapphire substrate. (a) From 20 to 80 degree. (b) From 34 to 38 degree. (c) From 73 to 80 degree.

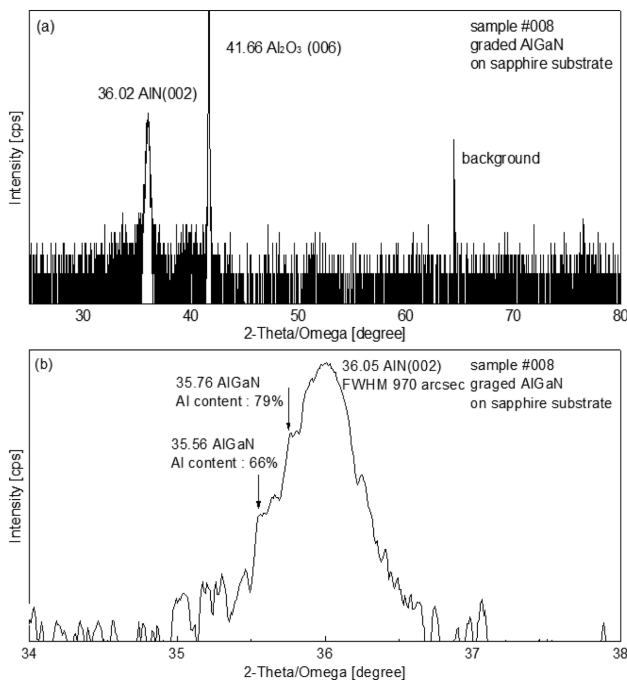


Fig. 6. XRD measurement result of the graded AlGaIn epilayer grown on the sapphire substrate. (a) From 20 to 80 degree. (b) From 34 to 38 degree.

(002)면에 대해 20에서 80° 범위를 스캔한 2theta-omega XRD 피크패턴을 나타낸 것으로, 36.05°에서 AlN (002) 결정면의 결정성 강도가 가장 강함을 확인할 수 있었다. Fig. 6(b)에서는 36.05°에서 (002) 결정면의 확대 XRD 측정 결과로서 36.05°의 왼쪽 부분에서 35.56°의 Al 조성 66% 피크와 35.76°의 Al 조성 79% 피크가 관측되었다. 따라서 이 결과로부터 graded AlGaIn 에피층이 재현성 있게 성장 될 수 있음을 확인하였다.

4. 결 론

HVPE 성장 방법으로 2인치 (0001) 사파이어 기판위에 graded AlGaIn 에피층을 성장하였다. 금속 Ga 양과 금속 Al 양에 의하여 Al 조성의 변화는 조절되었으며, 소스영역의 온도와 성장 영역의 온도는 각각 950°C와 1145°C로 연속적으로 한 개의 AlGaIn 에피층이 성장되었다. FE-SEM 측정과 EDS 측정으로부터 성장층의 Al 변화를 확인하였으며, XRD 측정 결과로부터 Al 조성은 (002) AlGaIn 에피층의 주 피크 관측과 동시에 연속적으로 (002) AlN 에피층의 피크가 확인되었다. 이는 하나의 층에 사파이어 기판으로부터 Al 조성이 점진적으로 변화하는 에피층을 HVPE 성장방법으로 얻었음을 증명하며, 이 결과로부터 다양한 광 및 전자소자의 응용이 기대된다.

감사의 글

본 연구는 지식경제부 산업원천기술개발사업(과제번호: 10037416, 해양 LED 융합기술지원 기반구축 및 상용화 기술개발)으로 지원된 연구임.

References

- [1] S. Nakamura and G. Fasol, "The blue laser diode", (Springer, Berlin, 1997) 3.
- [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. 28 (2001) 134.
- [3] J.H. Chen, Z.C. Feng, H.L. Tsai, J.R. Yang, P. Li, C. Wetzel, T. Detchprohm and J. Nelson, "Optical and structural properties of InGaIn/GaN multiple quantum well structure grown by metalorganic chemical vapor deposition", Thin Solid Films 498 (2005) 123.
- [4] H.M. Kim, J.S. Choi, J.E. Oh and T.K. Yoo, "Cathodoluminescence characterization of GaN thick films grown by using the HVPE method", J. Korean Phys. Soc. 37 (2000) 956.
- [5] S.L. Hwang, K.H. Kim, H.S. Jeon, C.H. Lee, S.H. Hong, I.H. Heo, M. Yang, H.S. Ahn, S.W. Kim, S.C. Lee, I.S. Cho, W.T. Lim, J.H. Lee and S.K. Shee, "Characterization of a SAG-InGaIn/AlGaIn LED by mixed-source HVPE with a multi-sliding boat system", J. SID 16, 4 (2008) 541.
- [6] M. Kim, M.J. Shin, H.S. Jeon, H.S. Ahn, S.N. Yi, S.C. Choi, S.G. Lee, Y.M. Yu and N. Sawaki, "Crystal orientation of GaN nanostructures grown on Al₂O₃ and Si(111) with a Zr buffer layer", Jpn. J. Appl. Phys. 51 (2012) 1.
- [7] Z.C. Feng, "III-Nitride semiconductor materials" (World Scientific, Singapore, 2006) 1.
- [8] Z.C. Feng, "III-Nitride semiconductor materials" (World Scientific Singapore, 2006) 17.
- [9] I.S. Seo and S.J. Lee "The role of AlN buffer layer in Al_xGa_{1-x}N/GaN heterostructures with x from 0.35 to 0.5 grown on sapphire (0 0 0 1)", J. Cryst. Growth 241 (2002) 297.
- [10] D. Tsvetkov, Y. Melnik, A. Davydov, A. Shapiro, O. Kovalenkov, J. B. Lam, J.J. Song and V. Dmitriev, "Growth of submicron AlGaIn/GaN/AlGaIn heterostructures by hydride vapor phase epitaxy (HVPE)", Phys. Stat. Solidi (c) 188, 1 (2001) 429.
- [11] S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. matsushita, Y. Sugimoto and H. Kiyoku, "InGaIn-based multi-quantum-well-structure laser diodes", J. Appl. Phys. Lett. 70 (1997) 14.
- [12] S. Rajan, S.P. DenBaars, U.K. Mishra, H. Xing and D. Jena, "Electron mobility in graded AlGaIn alloys", J. Appl. Phys. Lett. 88 (2006) 1.
- [13] E.C. Yong, F. Wu, A.E. Romanov, D.A. Haeger, S. Nakamura, S.P. Denbaars, D.A. Cohen and J.S. Speck, "Compositionally graded relaxed AlGaIn buffers on semipolar GaN for mid-ultraviolet emission", J. Appl.

- Phys. Lett. 101 (2012) 9.
- [14] P. Das, N. Halder, R. Kumar, S.K. Jana, S. Kabi, B. Borisov, A. Dabiran, P. Chow and D. Biswas, "Graded barrier AlGa_N/AlN/GaN heterostructure for improved 2DEG carrier concentration and mobility", *Electron Mater. Lett.* 10, 6 (2014) 1087.
- [15] A. Able, W. Wegscheider, K. Engl and J. Zweck, "Growth of crack-free GaN on Si (111) with graded AlGa_N buffer layers", *J. Cryst. Growth* 276, 3 (2005) 415.
- [16] D. Guojian, G. Liwei, X. Zhigang, C. Yao, X. Peiqiang, J. Haiqiang, Z. Junming and C. Hong, "Characteristics of GaN grown on 6H-SiC with different AlN buffers", *J. Cond. 31*, 3 (2010) 3.
- [17] L.W. Kumar, V. Piner, E.L. Adesida and L. Ilesanmi, "DC, RF, and microwave noise performance of AlGa_N-GaN field effect transistors dependence of aluminum concentration", *IEEE Trans. On Electron Devices.* 50, 4 (2003) 1069.
- [18] S. Oktyabrsky, Y. Nishi, S. Koveshnikov, W.E. Wang, N. Goel and W. Tsai, "Materials and technologies for III-V MOSFETs", *Fundamentals of III-V Semiconductor MOSFETs* (2010) 195.
- [19] Y.L. Hsiao, Y.J. Wang, C. Chang, Y.C. Weng, Y.Y. Chen, K.W. Chen, J.S. Maa and E.Y. Chang, "Investigation of the low-temperature AlGa_N interlayer in AlGa_N/Ga_N/AlGa_N double heterostructure on Si substrate", *Appl. Phys. Lett.* 7, 11 (2014) 1.
- [20] S.G. Jung, H.S. Jeon, G.S. Lee, S.M. Bae, W.I. Yun, K.H. Kim, S.N. Yi, M. Yang, H.S. Ahn, S.W. Kim, Y.M. Yu, S.H. Cheon and H.J. Ha, "The properties of AlGa_N epi layer grown by HVPE", *J. Korean Cryst. Growth Cryst. Technol.* 22 (2012) 11.
- [21] K.H. Kim, K.S. Jang, S.L. Hwang, H.S. Jeon, W.J. Choi, M. Yang, H.S. Ahn, S.W. Kim, Y. Honda, M. Yamaguchi, N. Sawaki, J. Yoo, S.M. Lee and M. Koike, "Fabrication of SAG-AlGa_N/InGa_N/AlGa_N LEDs by mixed-source HVPE with multi-sliding boat system", *Phys. Stat. Solidi (c)* 4 (2007) 29.