

Multi-step growth of *a*-plane GaN epitaxial layer on *r*-plane sapphire substrate by HVPE method

Won-Jun Lee, Mi-Seon Park, Yeon-Suk Jang, Won-Jae Lee[†], Ju-Hyung Ha^{*}, Young-Jun Choi^{*}, Hae-Yong Lee^{*} and Hong-Seung Kim^{**}

Advanced Materials Engineering, Electronic Ceramics Center, Dong-Eui University, Busan 47340, Korea

**LumiGNtech Co., Ltd., Gwangmyeong 14322, Korea*

***Department of Nano Semiconductor Engineering, Korea Maritime and Ocean University, Busan 49112, Korea*

(Received April 11, 2016)

(Revised May 2, 2016)

(Accepted May 13, 2016)

Abstract In this study, the crystalline property of *a*-plane GaN epitaxial layer grown on *r*-plane sapphire by a HVPE method has been investigated according to the V/III ratio and the growth time of multi-step growth. Furthermore, these results were compared with the previous result obtained from the single-step growth of *a*-plane GaN on *r*-plane sapphire substrate. In the multi-step growth for *a*-plane GaN epitaxial layer on *r*-plane sapphire, the FWHM values of rocking curve in GaN epitaxial layer were decreased as the HCl source flow rate and the growth time were increased. The void formed in epitaxial layer was continuously decreased as the growth time in first step and second step using a higher HCl flow rate was increased. As a result, the GaN layer obtained with the longest growth time on the first step and second step exhibited the lowest FWHM values of 584 arcsec and the smallest dependence of azimuth angle.

Key words *a*-Plane GaN, *r*-Plane sapphire, HVPE, Azimuth angle, Multi step

HVPE를 이용하여 *r*-plane 사파이어 위에 multi-step으로 성장시킨 *a*-plane GaN 에피층의 특성 연구

이원준, 박미선, 장연숙, 이원재[†], 해주형^{*}, 최영준^{*}, 이해용^{*}, 김홍승^{**}

동의대학교 신소재공학과 전자세라믹센터, 부산, 47340

**(주)루미지엔테크, 광명, 14322*

***한국해양대학교 전자전기정보공학부, 부산, 49112*

(2016년 4월 11일 접수)

(2016년 5월 2일 심사완료)

(2016년 5월 13일 게재확정)

요약 본 연구에서는 HVPE(Hydride Vapor Phase Epitaxy)를 이용하여 각각 다른 V/III ratio를 가지는 multi-step의 성장 시간 변화에 따라 *r*-plane 사파이어 위에 성장되는 *a*-plane GaN 에피층의 결정성에 대하여 연구하였다. 또한 이번 연구의 결과를 선행 연구에서 single-step으로 *r*-plane 사파이어 위에 성장시킨 *a*-GaN 에피층의 결과와 비교하였다. Multi-step으로 *r*-plane 사파이어 위에 *a*-plane GaN 에피층을 성장시켰을 때, source HCl의 유량과 성장 시간이 증가함에 따라 *a*-plane GaN 에피층에 대한 rocking curve의 FWHM(Full Width at Half Maximum) 값이 감소하였다. 높은 source HCl의 유량을 갖는 first step과 second step의 성장 시간과 source HCl의 유량이 증가할수록 *a*-plane GaN 에피층 내부의 void가 감소하였다. 결과적으로 first step과 second step의 성장 시간이 가장 긴 조건에서 성장된 *a*-plane GaN 에피층이 가장 낮은 FWHM 값인 584 arcsec을 가지며, azimuth angle의 의존도가 가장 적은 것으로 확인되었다.

[†]Corresponding author
E-mail: leewj@deu.ac.kr

1. 서 론

V/III족 질화물 반도체인 GaN와 InN, AlN 등은 우수한 특성들 때문에 가시광선 영역과 자외선 영역에서 LED(Light Emitting Diode) 분야로 성공적인 개발이 이루어져왔다[1]. 이러한 질화물 반도체들은 0.7 eV(InN)에서 6.2 eV(AlN)의 범위에 이르는 넓은 밴드구조를 가지며 자외선에서 적외선 영역에 이르기까지 폭넓은 발광대역의 제어와 고온 및 고출력 환경에서 소자의 안정된 동작이 가능하다는 장점들로 인해 현재 LED 외에 LD (Laser Diode)와 고주파 장비들에서도 개발이 활발히 이루어지고 있다[2, 3].

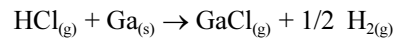
현재 상용화 되어 있는 GaN계 LED용 기판재료로 *c*-plane 사파이어 기판이 가장 널리 이용되고 있으나, *c*-plane GaN 발광층은 자발 분극(Spontaneous polarization)과 압전 분극(Piezoelectric polarization)에 의해 내부양자효율이 저하 되는 현상이 발생한다[4, 5]. 언급한 문제들을 비/반극성 GaN 박막을 사용하여 해결할 수 있기 때문에 최근 들어 비/반극성 UV-LED에 대한 연구와 결정성을 향상시키기 위해 multi-step을 이용한 성장에 대해 많은 연구가 진행되고 있다[6, 7].

따라서 *r*-plane 사파이어 위에 고품질의 *a*-plane GaN 에피층을 성장시키기 위해서 최적의 성장조건을 확립하는 것이 매우 중요하다. 본 연구에서는 각각 다른 V/III ratio를 가지는 multi-step의 성장 시간 변화에 따라 HVPE를 이용하여 *r*-plane 사파이어 위에 성장된 *a*-plane GaN 에피층의 특성변화를 연구하였다.

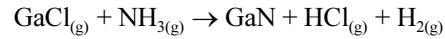
2. 실험 방법

a-Plane GaN 에피층은 국내에서 자체적으로 제작된 수평형 HVPE로 성장시켰으며, 본 연구에 사용한 장비의 개략도를 Fig. 1에 나타내었다. *a*-Plane GaN 에피층

의 성장 공정은 상압에서 진행 하였으며, 독립적으로 제어할 수 있는 6개의 저항 가열방식으로 온도를 제어하였다. HVPE 장비의 내부는 크게 소스 영역(source zone)과 성장 영역(growth zone)의 두 부분으로 구성되어있다. Source로 사용되는 Ga 금속은 석영 보트에 담아 석영관 내에 위치시키고 소스 영역의 온도는 800°C로 설정하였으며 성장 영역 내에 기판이 위치하는 영역의 온도를 1000°C로 설정하였다. 반응 기체로는 고순도 암모니아(NH₃, 99.9999%)와 고순도 염화수소(HCl, 99.999%)를 사용하였다. 소스 영역에서 지배적으로 일어나는 반응은 아래와 같은 반응식으로 설명된다.



Ga 금속과 HCl의 반응으로 인해 생성된 GaCl 가스는 캐리어 가스인 질소(N₂)에 의해 성장 영역으로 이동되며, 성장 영역에서 사파이어 기판 표면의 질화처리를 한 후에 *a*-plane GaN 에피층의 성장이 이루어진다. 성장 영역에서 이루어지는 반응은 공급된 NH₃와 N₂의 혼합 가스와 소스 영역에서 성장 영역으로 이동되는 GaCl과 N₂로 이루어진 혼합 가스의 반응이 이루어지는데, 이때 성장영역에서 지배적으로 일어나는 반응은 아래와 같은 반응식으로 설명된다.



본 실험에 사용된 사파이어 기판은 *c*-plane 방향으로 0° off-cut된 *r*-plane 사파이어를 사용하였으며, *a*-plane GaN을 성장할 때 미반응 가스와 형성되는 부산물들은 캐리어 가스인 N_{2(g)}와 함께 정화장치를 거쳐 정화된 후 장비외부로 배출된다. 모든 시편들은 1000°C에서 각각 다른 V/III ratio를 가지는 4단계로 구성된 multi-step으로 *a*-plane GaN 에피층을 성장하였다. First step과 second step은 source HCl : NH₃가 각각 700 : 7000 sccm과 600 : 6000 sccm으로 상대적으로 높은 V/III ratio를 가지며 third step과 fourth step은 source HCl : NH₃가 각각

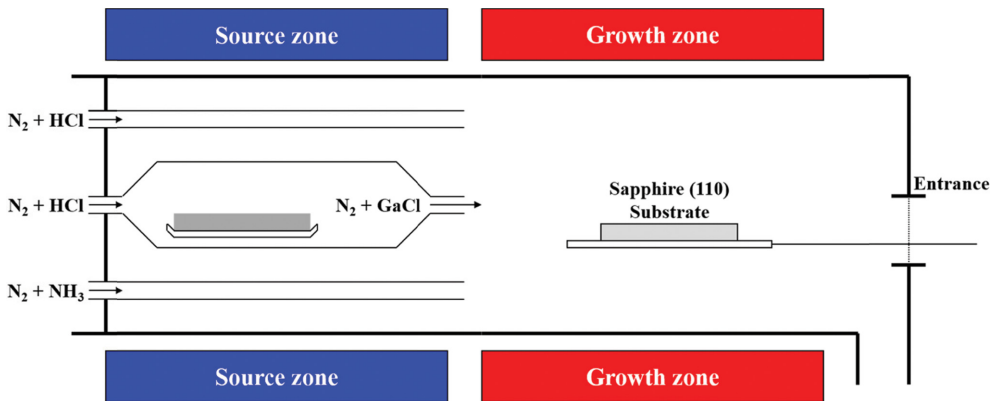


Fig. 1. Image of homemade horizontal HVPE system.

Table 1
Growth conditions different V/III ratio and growth rate with each step in multi-step growth

Sample ID	Ref.	A	B	C	D	E	
Temperature (°C)	1000						
First Step HCl : NH ₃ = 700 : 7000 (sccm)	Growth time (min)	10	2	3	3	5	7
Second Step HCl : NH ₃ = 600 : 6000 (sccm)	Growth time (min)	-	2	3	3	5	7
Third Step HCl : NH ₃ = 400 : 2000 (sccm)	Growth time (min)	-	3	2	7	5	8
Fourth Step HCl : NH ₃ = 300 : 900 (sccm)	Growth time (min)	-	3	2	7	5	8
Total growth time (min)	10	10	10	20	20	30	

400 : 2000 sccm과 300 : 900 sccm으로 first step과 second step에 비해 상대적으로 낮은 V/III ratio를 가진다. *a*-Plane GaN 에피층의 성장 조건을 Table 1에 정리하였다.

Multi-step으로 성장시킨 *a*-plane GaN 에피층과 선행 연구에서 single-step으로 성장시킨 *a*-plane GaN 에피층 시편들 중 rocking curve의 FWHM 값이 가장 낮은 시편[8]을 reference로 선택하여 multi-step으로 성장시킨 *a*-plane GaN 에피층과 특성을 비교하였다. 성장 후, 모든 시편들의 분석은 optical microscope(OM, Nikon, Model 80i, Japan)과 atomic force microscope(AFM, Seiko, SPA-400, Japan)을 이용하여 표면의 형상과 표면 거칠기(Ra) 값에 대하여 분석하였고, scanning electron microscope(SEM, FEI, FE-SEM Quanta 200 FEG, Japan)으로 성장된 *a*-plane GaN 에피층의 단면 관찰과 두께를 측정하였다.

또한, high resolution X-ray를 이용하여 rocking curve의 FWHM을 측정함으로써 *a*-plane GaN 에피층의 결정성을 분석하였다. (11-20)면의 FWHM 측정 시 성장된 시편의 [0001] 방향과 X-ray beam이 입사되는 방향이 평행할 때를 0°로 기준으로 설정하고, azimuthal angle에 따른 FWHM 값의 변화를 관찰하기 위해 0~360°까지 30°씩 회전시키면서 총 13회 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

성장된 *a*-plane GaN 에피층의 표면을 광학현미경으로 관찰한 사진과 5 μm² 영역에 대하여 AFM을 이용하여 표면 형상을 관찰한 3차원 이미지를 Fig. 2에 나타내었다. 광학 현미경으로 표면을 관찰한 결과, 성장된 *a*-plane GaN 에피층의 [1-100] 방향으로 crack이 형성된 것을 확인할 수 있었다. 이러한 crack은 성장된 *a*-plane GaN 에피층의 표면까지 형성된 것이 아니라 내부에 존재하는 crack으로써[9], *a*-plane GaN 에피층이 성장될 때, 내부에 형성되는 void들이 서로 연결되어 이와 같은

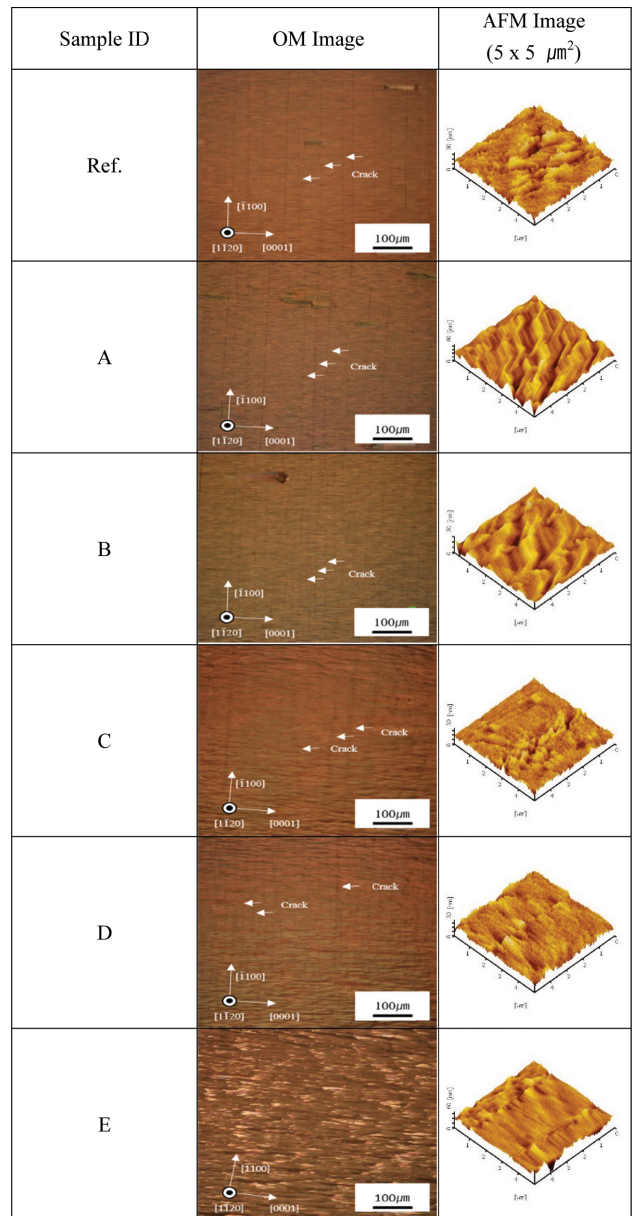


Fig. 2. Images of OM ($\times 200$) and 3D scanning image of AFM ($5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$) for the samples.

Table 2
Thickness, roughness average (Ra), FWHM of rocking curve and growth rate of *a*-plane GaN epitaxial layer

Sample ID	Thickness (μm)	AFM Ra (μm)	Rocking curve FWHM (arcsec)	Growth rate ($\mu\text{m}/\text{min}$)
Ref.	21.7	2.5	734	2.2
A	15.1	7.2	1055	1.5
B	15.9	1.9	941	1.6
C	36.9	2.0	795	1.8
D	33.1	2.3	641	1.7
E	49.8	2.5	584	1.7

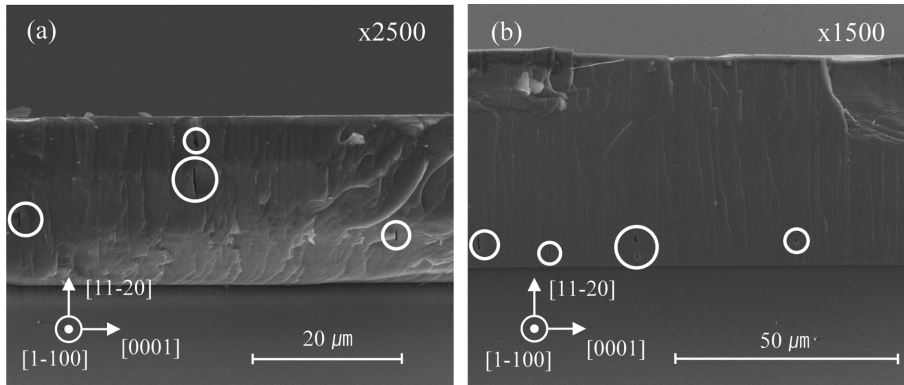


Fig. 3. Cross-sectional SEM image along the $[1-100]_{\text{GaN}}$ direction of GaN layer for (a) sample Ref. and (b) sample E.

crack으로 발전된다[10].

Source HCl의 공급유량이 높은 first step과 second step의 시간이 증가할수록 내부에 존재하는 crack은 감소하는 경향을 보여준다. 또한 AFM으로 측정한 3차원 이미지로 각 시편들의 표면 형상의 차이를 확인할 수 있는데, 시편 A와 B의 표면에 줄무늬가 관찰된다. 이러한 줄무늬가 생기는 이유는 *a*-plane GaN 에피층이 단결정으로 성장되는 특성에 의해 형성되는데, Table 2에 나타난 바와 같이 성장 속도가 느린 시편에서 줄무늬가 형성되는 것을 알 수 있다[11, 12].

SEM을 이용하여 reference 시편과 multi-step으로 성장된 *a*-plane GaN 에피층들 가운데 rocking curve의 FWHM 값이 가장 낮은 시편 E의 단면을 비교 관찰하여, Fig. 3에 두 시편의 단면 이미지를 나타내었고 그 결과 Fig. 3에 표시된 void는 $[1-100]$ 방향을 따라 주로 관찰되었다. Void가 형성되는 주된 원인은 *a*-plane GaN 에피층의 성장 시 GaN과 사파이어 사이에 응력이 발생하는데, 이러한 응력을 줄이기 위해 형성되는 것으로 알려져 있다[13, 14]. SEM을 이용하여 두 시편의 단면을 비교하였을 때, void가 적을수록 rocking curve의 FWHM 값이 감소하며 더 좋은 결정성을 가지는 것으로 볼 수 있다.

Multi-step으로 성장된 *a*-plane GaN 에피층과 reference 시편의 두께와 표면 거칠기 값의 상관 관계를 Fig. 4에 나타내었다. Single-step으로 성장시킨 Reference 시편과

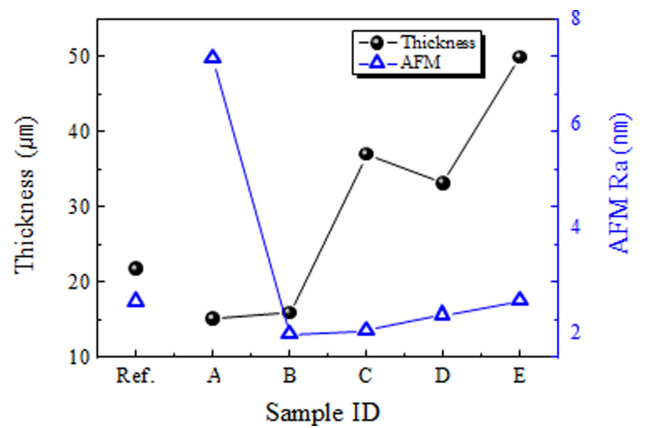


Fig. 4. The plot of thickness and roughness average (Ra) for the *a*-plane GaN epitaxial layers.

Multi-step으로 성장시킨 시편들을 비교해 보았을 때, single-step으로 성장시킨 경우보다 multi-step으로 성장시킨 경우 표면 거칠기 값이 더 낮거나 유사한 값을 가지는 것을 확인할 수 있다. 시편 A를 제외한 multi-step으로 성장시킨 시편들을 비교해보면, first step과 second step의 성장 시간이 증가할수록 표면 거칠기 값이 증가하는 경향이 나타난다. 이는 상대적으로 Source HCl의 공급유량이 많고, V/III ratio가 높은 first step과 second step의 빠른 성장속도로 인해 초기성장 시 결정 표면이 거칠게 성장되는데 기인하는 것으로 추측된다.

Multi-step으로 성장된 *a*-plane GaN과 reference 시편

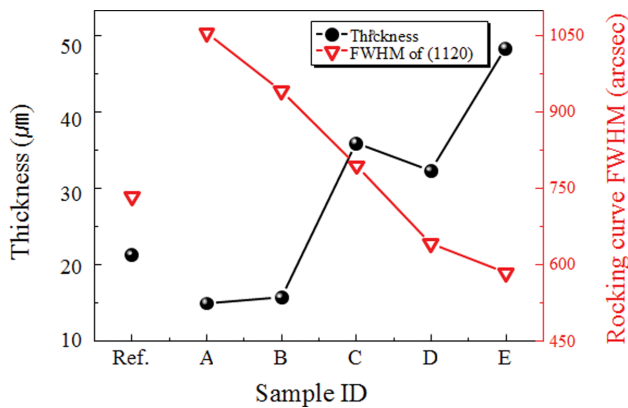


Fig. 5. The plot of thickness and FWHM of rocking curve for the *a*-plane GaN epitaxial layers.

의 두께와 rocking curve의 FWHM 값의 상관 관계를 Fig. 5에 나타내었다. Multi-step으로 성장시킨 시편들을 비교해 보았을 때, 상대적으로 source HCl의 유량이 많고 V/III ratio가 높은 first step의 성장 시간을 증가시킬수록 더 좋은 결정성을 가지는 경향을 보여주고 있다. Fig. 3(a)의 Reference 시편의 경우, single-step과 높은 V/III ratio를 가지는 성장조건 하에 빠른 성장속도로 *a*-plane GaN 에피층이 성장된다. 그로 인해 *a*-plane GaN과 사파이어의 계면뿐만 아니라 *a*-plane GaN 에피층의 표면 근처에서도 void가 관찰 되는 것을 확인할 수 있다. 반면에 Fig. 3(b)는 초기 성장 시 first step의 빠른 성장속도 때문에 Fig. 3(a)와 같이 *a*-plane GaN과 사파이어의 계면에서 void와 같은 결함들이 많이 발생하지만 *a*-plane GaN 에피층의 표면 근처에서는 void가 형성 되지 않은 것을 알 수 있다. 결과적으로 second step과 third step 그리고 fourth step의 느린 성장속도로 인해 결함이 *a*-plane GaN의 표면까지 전파되지 않도록 억제하여 결정성이 향상되는 것으로 판단된다.

Reference 시편과 multi-step으로 성장시킨 시편들 중 rocking curve의 FWHM 값이 가장 낮은 시편 E를 비교해 보았을 때, single-step으로 성장하였을 때보다 multi-step으로 성장된 *a*-plane GaN이 더 좋은 결정성을 가지는 것으로 나타났다. 성장된 *a*-plane GaN 에피층에 대한 Azimuth angle의 의존성을 알아보기 위하여 single-step으로 성장된 reference 시편과 multi-step으로 성장된 *a*-plane GaN 에피층 시편들 중 rocking curve의 FWHM 값이 가장 낮은 시편 E를 비교한 그래프를 Fig. 6에 나타내었다. 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 때)는 FWHM 값이 높게 나타난다. 이와 같이 결정 방향에 따라 FWHM 값이 많은 차이를 보이는 이유는 이방성으로 인해 결정의 방향에 따라 결정이 성장되는 속도 차이

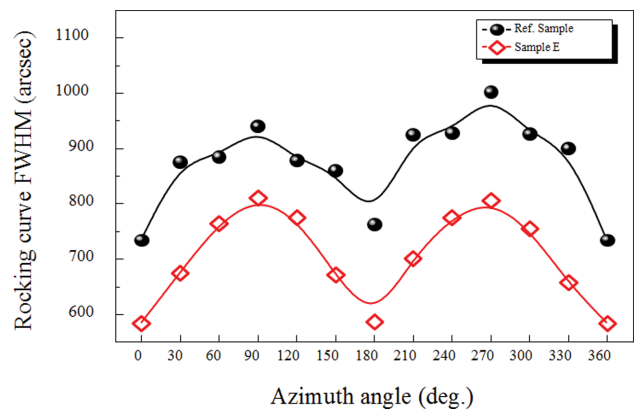


Fig. 6. Azimuth angle dependence of the FWHM of the (11-20) rocking curves for *a*-plane GaN epitaxial layer.

에 의해서 사파이어와 *a*-plane GaN 에피층의 계면에서 발생하는 basal-plane stacking faults, 내부에 형성되는 crack, 그리고 [1-100]과 [0001]의 strain 차이 등으로 인해 발생하는 것으로 이해되고 있다[11, 15].

Reference 시편에 대한 azimuth angle의 최대값과 최소값의 편차는 268 arcsec이며, 본 실험에서 가장 낮은 FWHM 값을 가지는 시편 E는 227 arcsec의 편차를 보여준다. Azimuth angle의 최대값과 최소값의 편차는 reference 시편보다 시편 E가 39 arcsec 더 낮으며, Fig. 6과 같이 시편 E의 azimuth angle에 대한 의존성이 선행 연구 결과보다 더 적은 것으로 확인되었다.

4. 결 론

본 연구에서는 HVPE를 이용하여 각각 다른 V/III ratio를 가지는 multi-step의 성장 시간 변화에 따라 *r*-plane 사파이어 위에 *a*-plane GaN 에피층을 성장하였고, 선행 연구에서 single-step으로 성장시킨 *a*-plane GaN 에피층과의 비교를 통해 특성 변화를 연구하였다.

초기 성장 시 first step의 상대적으로 많은 source HCl 유량과 높은 V/III ratio로 인해 빠른 성장속도를 가지며, *a*-plane GaN과 사파이어의 계면에서 void와 같은 결함들이 많이 발생하고 표면 거칠기가 증가하였다. 그러나 third step과 fourth step은 낮은 V/III ratio로 인해 *a*-plane GaN 에피층이 상대적으로 느린 성장속도로 성장되면서 결함이 *a*-plane GaN 에피층의 표면까지 전파되지 않도록 억제하여 결정성이 향상되며 표면이 안정화되는 것으로 판단된다.

Multi-step의 성장 시간을 각각 7분, 7분, 8분, 8분으로 설정하여 성장된 시편 E의 표면 거칠기 값이 reference 시편과 유사한 2.591 nm를 가지지만, rocking curve의 FWHM 값이 584 arcsec로 가장 우수한 결정성을 가지

는 것으로 나타났다.

Reference 시편과 시편 E를 azimuth angle에 대한 의존성을 확인하기 위해 (11-20)면에 대한 rocking curve의 FWHM 값을 비교 분석한 결과, multi-step으로 성장된 시편 E가 azimuth angle에 대한 의존도가 감소한 것으로 확인되었다.

References

- [1] J.J. Jang, G.H. Yoo and O.H. 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] D.A.B. Miller, D.S. Chemla, T.C. Damen, A.C. Gossard, W. Wiegmann, T.H. Wood and C.A. Burrus, "Electric field dependence of optical absorption near the band gap of quantum-well structures", Phys. Rev. B 32 (1985) 1043.
- [5] P. Waltereit, O. Brandt, A. Trampert, H.Y. 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.
- [6] J.-H. Ha, M.-S. Park, W.-J. Lee, Y.-J. Choi and H.-Y. Lee, "Effects of the V/III ratio on a-plane GaN epitaxial layer on r-plane sapphire grown by HVPE", J. Korean Cryst. Growth Cryst. Technol. 24 (2014) 89.
- [7] F. Habel, P. Bruckner and F. Scholz, "Marker layers for the development of a multistep GaN FACELO process", J. Crystal Growth 272 (2004) 515.
- [8] J.-H. Ha, M.-S. Park, Y.-S. Jang, W.-J. Lee, Y.-J. Choi and H.-Y. Lee, "The effects of growth temperatures and V/III ratios at 1000°C for α -plane GaN epi-layer on r-plane sapphire grown by HVPE", J. Korean Cryst. Growth Cryst. Technol. 25 (2015) 56.
- [9] 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 Res. Lett. 6 (2011) 69.
- [10] C. Roder, S. Einfeldt, S. Figge, T. Paskova, D. Hommel, P.P. Paskov, B. Monnemar, U. Behn, B.A. Haskell, P.T. Fini and S. Nakamura "Stress and wafer bending of α -plane GaN layers on r-plane sapphire substrates", J. Appl. Phys. 100 (2006) 103511.
- [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. Appl. Phys. 52 (2013) 08JB08.
- [12] H.M. Wang, C.Q. Chen, Z. Gong, J.P. Zhang and M. Gaevski, "Anisotropic structural characteristics of (110) GaN templates and coalesced epitaxial lateral overgrown films deposited on (102) sapphire", Appl. Phys. Lett. 84 (2004) 499.
- [13] 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 Res. Lett. 6 (2011) 69.
- [14] 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.
- [15] T. Paskova, V. Darakchieva, P.P. Paskov, J. Birch, E. Valcheva, P.O.A. Persson, B. Arnaudov, S. Tungasmitta and B. Monemar, "Nonpolar α -plane HVPE GaN growth and in-plane anisotropic properties", J. Crystal Growth 281 (2005) 55.