

Variation of optical characteristics with the thickness of bulk GaN grown by HVPE

Hee Ae Lee*, Jae Hwa Park***, Jung Hun Lee*, Joo Hyung Lee*, Cheol Woo Park***, Hyo Sang Kang***, Suk Hyun Kang*, Jun Hyeong In* and Kwang Bo Shim*†

*Division of Advanced Materials Science and Engineering, Hanyang University, Seoul 04763, Korea

**AMES Micron Co. LTD, Gimpo 10124, Korea

(Received December 4, 2017)

(Revised December 27, 2017)

(Accepted January 4, 2018)

Abstract In this work, we investigated the variation of optical characteristics with the thickness of bulk GaN grown by hydride vapor phase epitaxy(HVPE) to evaluate applicability as GaN substrates in fabrication of high-brightness optical devices and high-power devices. We fabricated 2-inch GaN substrates by using HVPE method of various thickness (0.4, 0.9, 1.5 mm) and characterized the optical property with the variation of defect density and the residual stress using chemical wet etching, Raman spectroscopy and photoluminescence. As a result, we confirmed the correlation of optical properties with GaN crystal thickness and applicability of high performance optical devices via fabrication of homoepitaxial substrate.

Key words Bulk GaN, Thickness, Optical property, Defect density, Residual stress

HVPE로 성장시킨 bulk GaN의 두께에 따른 광학적 특성 변화

이희애*, 박재화***, 이정훈*, 이주형*, 박철우***, 강효상***, 강석현*, 인준형*, 심광보*†

*한양대학교 신소재공학과, 서울, 04763

** (주)에임즈마이크론, 김포, 10124

(2017년 12월 4일 접수)

(2017년 12월 27일 심사완료)

(2018년 1월 4일 게재확정)

요약 본 연구에서는 고휘도·고출력 광학소자 제조에 GaN 기판으로서의 적용가능 여부를 평가하고자 HVPE 법으로 성장된 bulk GaN 결정의 두께 증가에 따른 광학적 특성 변화를 분석하였다. HVPE를 이용하여 다양한 두께(0.4, 0.9, 1.5 mm 이상)의 2인치 GaN 기판을 제작한 뒤, 화학 습식 에칭, Raman, PL 등을 이용하여 기판의 결함밀도와 잔류응력 변화에 따른 광학적 특성을 분석하였다. 이를 통해 제작된 GaN 기판의 결정 두께와 광학적 특성과의 상관관계를 확인하였으며, 동종기판의 제작을 통한 고성능 광학소자로의 응용가능성을 확인하였다.

1. 서론

GaN은 III-V족 화합물 반도체로써 넓은 에너지 밴드 갭 특성을 갖고 있기 때문에 청색이나 자외선 영역의 범위에서 동작하는 발광소자에 응용이 기대되는 재료이다 [1, 2]. 특히, GaN의 뛰어난 발광 특성과 더불어 고온에서 구조적 안정성이 매우 우수하고 높은 경도와 열전도, 화학적 안정성 등과 같은 특징을 갖고 있기 때문에 광소자 뿐만 아니라 고출력 소자, 고온에서 작동 가능한 소

자에 이르기까지 다양하게 응용할 수 있으며, 최근에는 이와 같은 특성을 바탕으로 고휘도 LED, LD에 적용하기 위한 많은 연구가 진행되고 있다[3, 4]. LED를 표시소자로 사용할 경우에는 휘도가 큰 문제가 되지 않았지만, LCD의 백라이트나 백색광원용 LED에 적용할 경우 강한 빛을 내야하므로, 휘도가 가장 큰 이슈로 등장하게 되었다[5]. 특히, 고휘도 백색 LED의 개발과 조명에의 응용이 에너지 위기와 환경오염을 극복할 수 있는 국가적 대안으로 떠오르면서 현재 시장의 수요가 큰 청색 및 근자외선 LED 응용과 관련한 연구가 진행되고 있다[6].

고휘도의 GaN 소자를 제조하기 위해서는 기판의 특성이 매우 중요한데, 현재는 경제적인 이유 때문에 사파

†Corresponding author

E-mail: kbshim@hanyang.ac.kr

이어 기판을 주로 사용하고 있다[7]. 사파이어는 GaN과 큰 격자 부정합(16.09%)과 열팽창계수의 큰 차이(25.5%) 때문에 양질의 GaN 에피층 성장이 어렵고, 성장되는 GaN 에피층의 내부에는 잔류응력과 $10^8 \sim 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ 정도의 결정결함이 존재하게 된다[4]. 이와 같은 잔류응력과 결정결함은 발광소자의 발광효율은 물론 전자소자의 동작특성 향상에 있어 수명 감소 등 저해요인으로 작용한다[8]. 따라서, 동종 기판인 GaN 기판의 사용이 필연적인데, HVPE 법에 의한 GaN bulk 기판 성장 시 결정의 두께가 증가함에 따라서 결함밀도의 감소뿐만 아니라 잔류응력이 완화된다는 현상이 보고되고 있으나[9], 현재 GaN 결정의 광학적 특성분석은 광루미네센스의 간략한 해석에 국한되어 있을 뿐 이 현상과 관련하여 발광효율에 미치는 영향에 대한 고찰은 부족하다[9-11]. 따라서 GaN 결정을 고휘도 LED나 고출력 LD와 같은 광학 소자에 효율적으로 적용하기 위해서는 GaN 단결정의 광학적 특성에 관한 심도 있는 연구가 필요하다.

따라서, 본 연구에서는 vertical HVPE 성장로를 이용하여 사파이어 기판 위에 성장한 bulk GaN 결정의 두께 0.4, 0.9, 1.5 mm의 위치에서, GaN 결정의 두께 증가에 따른 광학적 특성을 photoluminescence(PL), Raman 등의 방법을 이용해 분석함으로써, 고휘도 · 고출력 광학소자 제조로의 응용에 관하여 논하고자 한다.

2. 실험과정

자체 제작한 vertical HVPE 성장로를 사용하여 사파이어 기판(0001) 위에 bulk GaN 단결정을 성장시켰다[3]. Ga source로는 금속 Ga를 HCl 가스에 반응시켜 $700 \sim 800^\circ\text{C}$ 에서 GaCl 기체를 형성하였고, 이를 N source로 사용된 NH_3 가스와 반응시켜, $1000 \sim 1100^\circ\text{C}$ 의 성장온도에서 $100 \mu\text{m}/\text{h}$ 의 성장속도를 유지하며 두께 0.4~1.5 mm 이상으로 GaN 단결정을 성장하였다. 성장한 bulk GaN 단결정은 diamond slurry를 이용한 mechanical polishing 방법으로 Fig. 1에 나타난 바와 같이 직경 2인치 크기의

두께 0.4, 0.9, 1.5 mm GaN 기판을 제작하였다[3].

제작된 GaN 기판은 KOH/NaOH eutectic 조성의 용액을 이용하여 화학적 에칭을 실시한 후 결정 두께 증가에 따른 GaN 결정의 결함밀도 분석을 행하였다[12]. GaN의 두께 증가에 따른 잔류 응력의 변화는 Raman spectrometer(JASCO, NRS-3100, England)를 사용하여 분석하였으며, excitation laser sources는 534 nm 파장이고, power는 2.5 mW이다. 광학적 특성을 평가하기 위해서는 상온에서 photoluminescence(PL, Dongwoo Optron, MonoRa750i, Korea)를 사용하여 측정하였다. 이때 excitation source로는 GaN의 band gap energy보다 큰 energy를 갖고 있는 He-Cd 레이저의 325 nm 파장을 사용하였으며, laser의 power는 2.5 mW이었다.

3. 결과 및 토론

KOH/NaOH eutectic 조성의 etchant를 활용하여, EPD의 변화를 측정된 결과, 0.4 mm 두께에서는 약 $9 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ 의 전위밀도를 가지며, 0.9 mm에서는 약 $2 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$, 두께 1.5 mm에서는 약 $5 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ 로 결정의 두께가 증가함에 따라 전위밀도가 현저하게 감소하는 것을 확인할 수 있었다[12, 13].

Fig. 2는 각각 두께가 0.4 mm, 0.9 mm, 1.5 mm인 GaN에 대하여 상온에서 측정된 PL 스펙트럼을 나타낸 것이다. 모든 샘플의 PL 스펙트럼에서 약 3.4 eV 부근의 강한 peak는 강하게 나타나는 energy gap 주위의 exciton 소멸에 의한 발광인 near band edge emission(NBE)을 나타내며, GaN의 band gap energy인 약 3.41 eV와 거의 일치함을 확인할 수 있다[14]. PL 스펙트럼에서 GaN 결정의 두께가 두꺼워짐에 따라 NBE peak의 세기가 증가하는데, 이는 두께 증가에 따른 기판의 특성(quality)이 증가함을 의미한다[15]. 또한, GaN의 두께가 증가함에 따라 NBE peak의 위치가 낮은 에너지 쪽으로 이동하는 blue shift가 나타나는데, 이는 GaN과 사파이어 기판 사이의 계면에서 열팽창계수 차이에 의하여 발생된

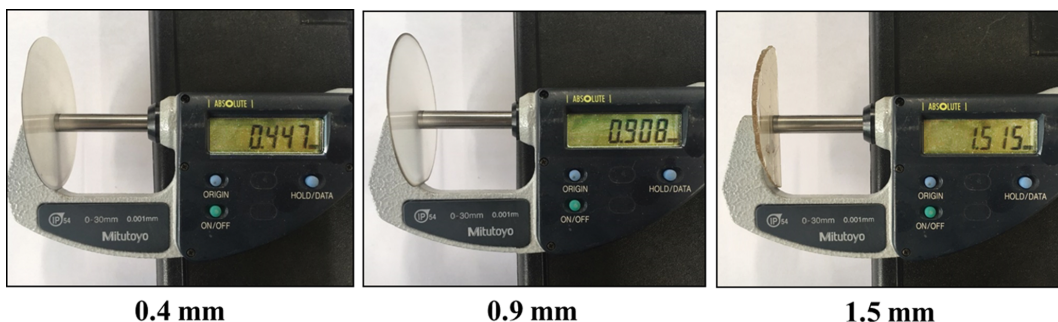


Fig. 1. Both side polished GaN substrate with different thickness.

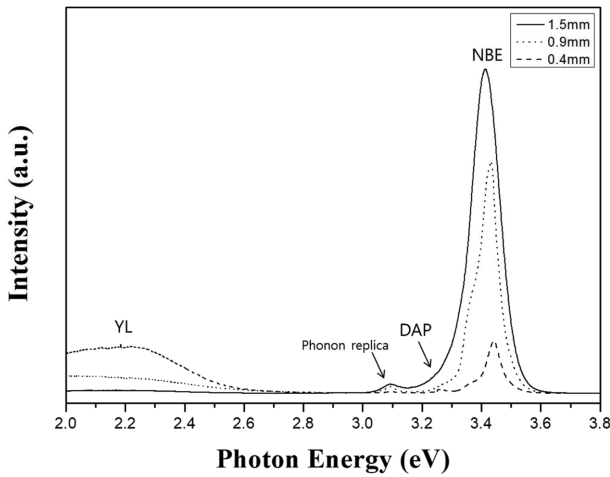


Fig. 2. The variation of room temperature PL peaks with the different thickness.

응력이 GaN의 두께가 두꺼워짐에 따라 이완되기 때문이다[16]. 한편, 모든 샘플의 약 3.27 eV의 부근에서는 얇은 donor-acceptor pair(DAP) recombination에 의한 약한 강도의 peak가 관찰되었으며, 이보다 낮은 에너지인 약 3.09 eV에서는 phonon replica에 의한 peak가 나타났다[17]. 일반적으로 사파이어 기판 위에 성장된 불순물이 첨가되지 않은 GaN에서는 3.27 eV 부근에서의 발광피크 강도가 exciton 관련 발광 강도에 비하여 상대적으로 작거나 관찰되지 않는데[16], 0.4 mm 두께 샘플의 경우 0.9 mm, 1.5 mm 기판과 비교하여 3.27 eV 부근의 peak가 뚜렷하게 관찰되는 것으로 보아 다른 샘플들 보다 불순물의 양이 많은 것으로 추정할 수 있다.

한편, 약 2.2 eV 부근에서 broad한 peak는 deep-level에서 결정의 결함 또는 불순물에 의하여 yellow luminescence (YL)가 나타난다. 이러한 YL은 적층결함 및 전위와 같은 구조적 결함과 관련되어 GaN의 광 특성을 크게 저하시키며[3], 특히 LED를 제조할 때 blue emission을 saturation시켜 full color 구현에 방해가 되는 요인이다[18], GaN 결정의 두께가 증가함에 따라 YL band의 세기가 현저하게 감소하고, 1.5 mm의 샘플의 경우 YL band가 거의 나타나지 않은 것을 확인할 수 있다. 현재 이 YL band에 대한 원인으로 nitrogen vacancy[19], C-O와 관련된 불순물[20], dislocation에 함유된 Si 불순물[13] 등의 주장이 있지만 명확하게 규명된 바는 없다.

두께가 0.4 mm, 0.9 mm, 1.5 mm인 GaN 결정에 대하여 각각의 재료 내부에 존재하는 잔류응력을 평가하기 위해 상온에서 Raman을 측정하여 Fig. 3에 나타내었다. 육방정 대칭구조(C6v)를 갖는 GaN의 Raman mode는 $2A_1$, $2E_1$, $2E_2$, $2B_1$ 이 있으며, bulk GaN의 경우 $A_1(\text{TO}) = 531.8 \text{ cm}^{-1}$, $E_1(\text{TO}) = 558.8 \text{ cm}^{-1}$, $E_2(\text{low}) = 144 \text{ cm}^{-1}$, $E_2(\text{high}) = 567.6 \text{ cm}^{-1}$, $A_1(\text{LO}) = 734 \text{ cm}^{-1}$, $E_1(\text{LO}) = 741$

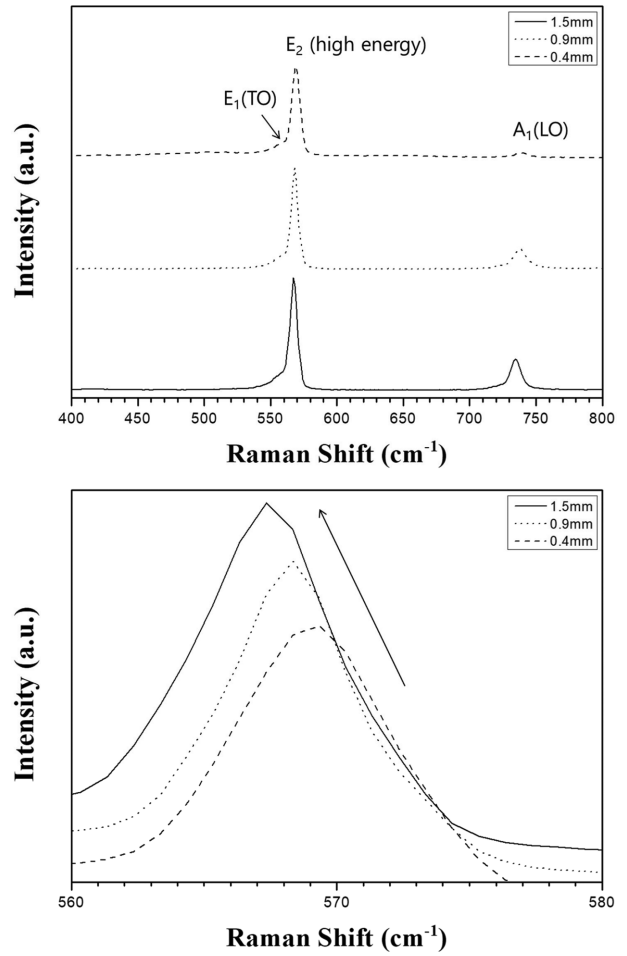


Fig. 3. The variation of room-temperature Raman spectra with the different thickness.

cm^{-1} 로 6개의 mode가 존재한다[21]. Raman 스펙트럼에서 강하게 나타나는 $E_2(\text{high})$ mode는 GaN의 두께가 증가함에 따라 완벽한 결정의 $E_2(\text{high})$ mode로부터 더 작은 주파수로 peak가 이동하였다. $E_2(\text{high})$ mode는 결정 내에 존재하는 응력 또는 외부에서 인가하는 압력에 대하여 mode 주파수가 변화되는데[15], 완벽한 결정의 $E_2(\text{high})$ mode를 기준으로 낮은 주파수로 이동하면 인장 응력이, 높은 주파수로 이동하면 압축응력과 관련된 것으로 보고 되고 있다[22]. 이는 파장과 포논의 진동수는 반비례 관계이므로 압축응력이 작용할 경우 포논의 진동수는 감소하게 되며, Raman shift는 오른쪽으로 이동하게 되는 것이다[9]. 따라서 두께가 증가할수록 $E_2(\text{high})$ peak가 낮은 주파수로 이동하는 것을 통해 압축응력이 완화되는 것을 확인하였으며, 이는 앞서 기술한 PL 스펙트럼에서 NBE peak가 blue shift하는 결과와 일치한다. 또한, $E_2(\text{high})$ mode의 FWHM은 결정의 품질에 의해 영향을 받는데[23], 결정의 결함은 포논의 산란에 기여하게 됨으로써 포논의 유효파장을 감소시키게 되며, 결정의 결함밀도가 감소함에 따라 포논 peak의 FWHM

이 감소하게 된다[15]. Raman 스펙트럼에서 GaN 기판의 두께가 증가할수록 $E_2(\text{high})$ mode의 FWHM은 감소하게 되며, 이를 통해 두께 증가에 따라 결정성이 향상됨을 확인할 수 있다.

한편, $A_1(\text{LO})$ mode는 내부결함에 포함된 불순물의 양에 따라서 mode 주파수가 변화되는데[7], 불순물의 양이 증가함에 따라 carrier concentration이 증가하게 되면서 $A_1(\text{LO})$ mode의 intensity가 감소하게 된다[24]. Fig. 3의 Raman 스펙트럼에서는 GaN 결정의 두께가 증가함에 따라 $A_1(\text{LO})$ mode의 peak가 sharp 해지며 intensity는 증가하였는데, 이를 통해 GaN 결정의 두께가 증가할수록 불순물의 양이 감소하였으며, 결과적으로 결정내부의 결함이 감소함을 확인할 수 있다.

4. 결 론

두께에 따른 EPD 측정을 통한 내부 결함의 관찰결과, 두께 증가에 따라서 EPD가 현저히 감소됨을 확인하였다. PL 분석을 통하여, GaN 결정의 두께가 증가함에 따라 NBE peak의 세기가 강해지고, YL band의 세기는 감소하는 것을 관찰하였으며, 이를 근거로 결정의 두께 증가에 따라 광학적 특성이 향상되는 것을 확인하였다. 또한 Raman 측정 결과 GaN 결정의 두께가 증가할수록 잔류응력이 감소하는 것을 확인하였으며, 이는 PL의 결과와 일치하였다. 위의 결과를 바탕으로 HVPE법으로 제작된 GaN 기판의 경우 결정의 두께가 증가할수록 전위밀도와 잔류응력이 감소하게 되어 광학적 특성이 향상됨을 확인하였다. 이를 통해 GaN 소자 제조시 성장두께를 증가시켜 얻은 동종 GaN 기판을 사용하면, 고출력 및 고회도 GaN LED의 제조에 활용할 수 있을 것으로 기대된다.

감사의 글

본 연구는 산업통상자원부에서 주관하는 소재원천기술개발사업(과제번호: 10080599)과 (주)에임즈마이크론과 한양대학교 산학협력단의 산학공동 연구과제(과제번호: 20160000002413)로 수행되었습니다.

References

[1] C.H. Roh, Y.J. Park, E.K. Kim and K.B. Shim, "The synthesis and characterization of GaN micro-crystals", J. Korean Cryst. Growth Cryst. Technol. 11 (2001) 43.
[2] S.H. Hong, H.S. Jeon, Y.H. Han, E.J. Kim, A.R. Lee,

K.H. Kim, S.L. Hwang, H. Ha, H.S. Ahn and M. Yang, "Characteristics of selective area growth of GaN/AlGaIn double heterostructure grown by hydride vapor phase epitaxy on r-plane sapphire substrate", J. Korean Cryst. Growth Cryst. Technol. 19 (2009) 6.
[3] D.K. Oh, B.G. Choi, S.Y. Bang, J.W. Eun, J.H. Chung, S.K. Lee, J.H. Chung and K.B. Shim, "Fabrication and characterization of GaN substrate by HVPE", J. Korean Cryst. Growth Cryst. Technol. 20 (2010) 164.
[4] C. Lee, "Study on the optical properties of gallium nitride" (KAIST, Korea, 1999) p. 84.
[5] Y.G. Lee, "LED industry and latest technology trend", (EPNC, Korea, 2009) p. 52.
[6] E.K. Suh, C.H. Hong, H.S. Kim and J.H. Cho, "Physics and technological overview of III-V nitride semiconductor based light-emitting diodes", Physics and High Technology (2014) 16.
[7] Y.J. Lee and S.T. Kim, "Properties of freestanding GaN prepared by HVPE using a sapphire as substrate", Korean J. Met. Mater. 8 (1998) 591.
[8] S.T. Yoon, "Thermal annealing treatment and optical properties of GaN single crystal grown using the HVPE" (Hanyang University, Korea, 2007) p. 11.
[9] J.H. Park, H.A. Lee, J.H. Lee, C.W. Park, J.H. Lee, H.S. Kang, H.M. Kim, S.H. Kang, S.Y. Bang, S.K. Lee and K.B. Shim, "Crystal characteristics of bulk GaN single crystal grown by HVPE method with the increase of thickness", J. Ceram. Proc. Res. 18 (2017) 93.
[10] J.H. Park, H.A. Lee, J.H. Lee, C.W. Park, J.H. Lee, H.S. Kang, S.H. Kang, S.Y. Bang, S.K. Lee and K.B. Shim, "Thickness optimization of the bulk GaN single crystal grown by HVPE processing variable control", J. Korean Cryst. Growth Cryst. Technol. 27 (2017) 89.
[11] F.C. Wang, C.L. Cheng, Y.F. Chen, C.F. Huang and C.C. Yang, "Residual thermal strain in thick GaN epilayers revealed by cross-sectional Raman scattering and cathodoluminescence spectra", Semicond. Sci. Technol. 22 (2007) 896.
[12] J.H. Park, Y.P. Hong, C.W. Park, H.M. Kim, D.K. Oh, B.G. Choi, S.K. Lee and K.B. Shim, "The molten KOH/NaOH wet chemical etching of HVPE-grown GaN", J. Korean Cryst. Growth Cryst. Technol. 24 (2014) 135.
[13] H. Gu, G. Ren, T. Zhou, F. Tian, Y. Xu, Y. Zhang, M. Wang, Z. Zhang, D. Cai, J. Wang and K. Xu, "Study of optical properties of bulk GaN crystals grown by HVPE", J. Alloys Compd. 674 (2016) 218.
[14] D.K. Oh, V.T.H. Lai, B.G. Choi, S. Yi, J.H. Chung, S.K. Lee and K.B. Shim, "Characterizations of GaN polarity controlled by substrate using the hydride vapor phase epitaxy (HVPE) technique", J. Korean Cryst. Growth Cryst. Technol. 18 (2008) 97.
[15] M.A. Reshchikov, "Evaluation of GaN by photoluminescence measurement", Phys. Status Solidi C 8 (2011) 2136.
[16] Y.J. Lee and S.T. Kim, "Optical properties of HVPE grown thick-film GaN on MgAl_2O_4 substrate", Korean J. Mater. Res. 8 (1998) 526.
[17] S.T. Kim and D.C. Moon, "Optical properties of HVPE grown GaN substrate", J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng. 11 (1998) 784.
[18] K.H. Kim, "The study on GaN grown by hydride vapor

- phase epitaxy” (Korea Maritime University, Korea, 2004) p. 46.
- [19] M.H. Lee, “A study on the fabrication GaN substrates by HVPE method” (Hanbat National University, Korea, 2003) p. 37.
- [20] L. Li, J.Yu, Z. Hao, L. Wang, J. Wang, Y. Han, H. Li, B. Xiong, C. Sun and Y. Luo, “Influence of point defects on optical properties of GaN-based materials by first principle study”, *Comput. Mater. Sci.* 129 (2017) 49.
- [21] H. Siegle, G. Kaczmarczyk, L. Filippids, A.P. Litvinchuk, A. Hoffmann and C. Thomsen, “Zone-boundary phonons in hexagonal and cubic GaN”, *Phys. Rev. B: Condens. Matter* 55 (1997) 7000.
- [22] C. Roder, F. Lipski, F. Habel, G. Leibiger, M. Abendroth, C. Himcinschi and J. Kortus, “Raman spectroscopic characterization of epitaxially grown GaN on sapphire”, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 46 (2013) 285302.
- [23] K.S. Lee, “Studies on the epi-growth and characterization of GaN using modified HVPE method” (Yeungnam University, Korea, 2001) p. 24.
- [24] M. Seon, T. Prokofyeva and M. Holtz, “Selective growth of high quality GaN on Si(111) substrates”, *Appl. Phys. Lett.* 76 (2000) 1842.