

## A study on the nitridation of GaN crystal growth by HVPE method

Seung Hoon Lee<sup>\*</sup>, Joo Hyung Lee<sup>\*</sup>, Hee Ae Lee<sup>\*</sup>, Nuri Oh<sup>\*</sup>, Sung Chul Yi<sup>\*\*</sup>, Hyo Sang Kang<sup>\*,\*\*\*</sup>,  
Seong Kuk Lee<sup>\*\*\*</sup>, Jae Duk Yang<sup>\*\*\*</sup> and Jae Hwa Park<sup>\*\*\*,†</sup>

<sup>\*</sup>Division of Advanced Materials Science and Engineering, Hanyang University, Seoul 04763 Korea

<sup>\*\*</sup>Department of Chemical Engineering, Hanyang University, Seoul 04763 Korea

<sup>\*\*\*</sup>AMES Micron Co. Ltd., Gimpo 10124 Korea

(Received August 8, 2019)

(Revised August 13, 2019)

(Accepted August 14, 2019)

**Abstract** HVPE is one of the GaN single crystal manufacturing methods which has been commercially widely used due to its high growth rate. HVPE method consists of a number of processes, in particular the nitridation of the substrate prior to GaN growth has a significant effect on the crystalline quality of the manufactured GaN single crystal. In this study, we investigated the effect of nitridation for crystalline quality of GaN when it was grown on the sapphire substrate. The whole growth conditions except for the nitridation process were the same, and the gas flow rate supplied to the sapphire substrate was variously changed during the nitridation. Here, we examined the effect of nitridation via the surface characterization of GaN single crystal grown by HVPE.

**Key words** Gallium nitride, HVPE, Nitridation, Surface morphology, Hillock

## HVPE 법을 활용한 GaN 성장 시 질화처리에 관한 연구

이승훈<sup>\*</sup>, 이주형<sup>\*</sup>, 이희애<sup>\*</sup>, 오누리<sup>\*</sup>, 이성철<sup>\*\*</sup>, 강효상<sup>\*,\*\*\*</sup>, 이성국<sup>\*\*\*</sup>, 양재득<sup>\*\*\*</sup>, 박재화<sup>\*\*\*,†</sup>

<sup>\*</sup>한양대학교 신소재공학과, 서울, 04763

<sup>\*\*</sup>한양대학교 화학공학과, 서울, 04763

<sup>\*\*\*</sup>에임즈마이크론(주), 김포, 10124

(2019년 8월 8일 접수)

(2019년 8월 13일 심사완료)

(2019년 8월 14일 게재확정)

**요 약** HVPE는 GaN 단결정의 제조 방법 중 하나로 빠른 성장 속도가 장점인 상업적으로 널리 사용되는 성장 방법이다. HVPE 법에 의한 GaN 단결정 성장은 여러 공정으로 이루어지며, 특히 GaN 성장 전 기판의 질화 처리는 성장되는 GaN 단결정 품질에 상당한 영향을 미친다. 본 연구에서는 사파이어 기판 위에 GaN 단결정 성장 시 기판의 질화처리가 성장되는 GaN 단결정 품질에 미치는 영향을 알아보고자 하였다. 질화 처리를 제외한 다른 성장 조건은 동일하게 하였고 질화처리 시 기판에 공급되는 가스 유량을 다양하게 변화시킨 후 GaN 박막을 성장시키고, 성장된 GaN의 표면 특성평가를 통하여, HVPE 법에서의 질화처리 효과를 고찰하여 보고자 하였다.

### 1. 서 론

III-족 질화물계 화합물 반도체의 대표적인 물질인 gallium nitride(GaN)는 3.4 eV의 넓은 에너지 밴드갭을 가지며, 높은 항복 전압과 전자 이동도 그리고 고온에서의 안정성과 같은 우수한 특성을 지닌 소재로써, 이러한 특성을 활용하여 고휘도 LED(light emitting diode), LD

(laser diode)와 같은 광학 소자뿐만 아니라 전력 반도체, 5G에 적용 가능한 RF 소자, 고온에서 작동이 가능한 소자 등에 응용이 가능한 차세대 반도체 기판소재로써 각광 받고 있다[1-3]. 이와 같이 여러 응용 분야의 기판으로 적용되기 위해서는 고품위의 GaN 단결정 확보가 중요한데, 성장 방법, 성장 조건 등에 의하여 다양한 품질의 GaN 단결정이 제조된다[4,5].

현재 GaN 단결정의 성장은 빠른 성장 속도를 기반으로 고품위 GaN 단결정을 빠르게 확보할 수 있다는 점에서 상업적으로 유리한 HVPE(hydride vapor phase epitaxy)

<sup>†</sup>Corresponding author

E-mail: jhpark@amesmicron.com

법이 주로 활용된다. HVPE 성장법의 경우 반응기 대부분을 각 연구기관이 독자적인 구조로 자체적으로 개발하고 있어 반응기 내부 구조가 상이하기 때문에, 성장 시 각 공정에서의 반응기에 맞는 최적화 조건이 필요하다[6].

GaN 단결정 성장을 위하여 사용되는 기판은 동종 기판인 GaN 기판을 사용할 경우 고품위의 GaN 단결정의 확보가 가능한 것으로 알려져 있으나, GaN 기판의 부재와 고가의 기판 가격으로 인해 주로 sapphire 단결정이 GaN 성장을 위한 기판으로 사용된다[7]. 사파이어 기판 위에 GaN 성장은 이종 성장으로 물질 간의 격자 부정합을 줄이기 위해 여러 가지 다양한 공정을 거치게 되는데, 그중에서 특히 사파이어 기판의 질화처리(nitridation)는 GaN 성장 초기 기판의 표면을 개질 시킴으로써, 고품위의 GaN 단결정 성장을 가능하게 하는 중요 공정이며, 다양한 소스를 활용한 질화처리 통하여 사파이어 기판 표면을 개질 시키고 있으며, 이에 따라 다양한 품질의 GaN이 확보된다고 보고되고 있다[8-11].

본 연구에서는 자체적으로 설계 제작한 HVPE를 활용하여, 사파이어 기판 위에 GaN을 성장할 때 초기 실시되는 질화처리 공정 시 다양한 조건을 사용하여 사파이어 기판의 표면을 개질시키고, 그 위에 GaN 단결정을 성장하였다. 성장된 GaN 단결정의 표면 분석을 통하여, 기판의 질화처리 공정이 GaN 품질에 미치는 영향에 관하여 고찰하였다.

## 2. 실험

자체 제작한 수직형 HVPE로 대기압 하에서 2인치 사파이어 기판(0001) 위에 GaN 단결정을 성장시켰다. Source

zone에서 Ga metal을 HCl gas와 반응시켜 GaCl를 형성시켰고, growth zone에서 GaCl와 NH<sub>3</sub>를 반응시켜 사파이어 기판 위에 GaN 단결정 성장을 유도하였으며, carrier gas로 N<sub>2</sub> gas를 사용하였다[11]. 질화처리 공정 효과를 알아보고자 질화처리를 진행하지 않은 공정과 진행한 공정을 비교하였다. 각 공정에 따른 정확한 비교를 위하여 성장 조건인 V/III 비와 성장 시간을 동일하게 고정하였으며, 질화처리 공정 중 HCl 유량에 따른 GaN 단결정의 특성 변화를 분석하기 위해 HCl 유량을 점차 증가시키며 질화처리를 거친 후 성장을 진행하였다. 성장된 GaN의 표면 관찰은 광학현미경(BiMeince, S39CM, Korea)을 통해 기판 표면에 형성된 pits과 hillock 등을 관찰 하였으며, 백색광 간섭계(NanoSystem, NanoView, Korea)를 이용하여 표면에 생성된 GaN의 형상을 보고하였다. GaN 단결정의 결정성 분석은 X-ray rocking curve(XRC)의 full width at half maximum(FWHM)을 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 사파이어 기판의 질화처리 유무에 따라 성장된 GaN template와 광학현미경 사진을 보여준다. Fig. 1(a)은 질화처리를 거치지 않고 성장된 GaN template로 성장된 GaN 표면의 균일도가 떨어지며, 전체적으로 크기가 작은 GaN hillocks 들이 표면에 다수 형성하고 있는 반면, Fig. 1(b)의 경우 질화처리를 거친 GaN template로 성장된 GaN 표면이 균일하고 생성된 GaN hillocks 들이 상대적으로 더 크게 형성된 것을 확인할 수 있다.

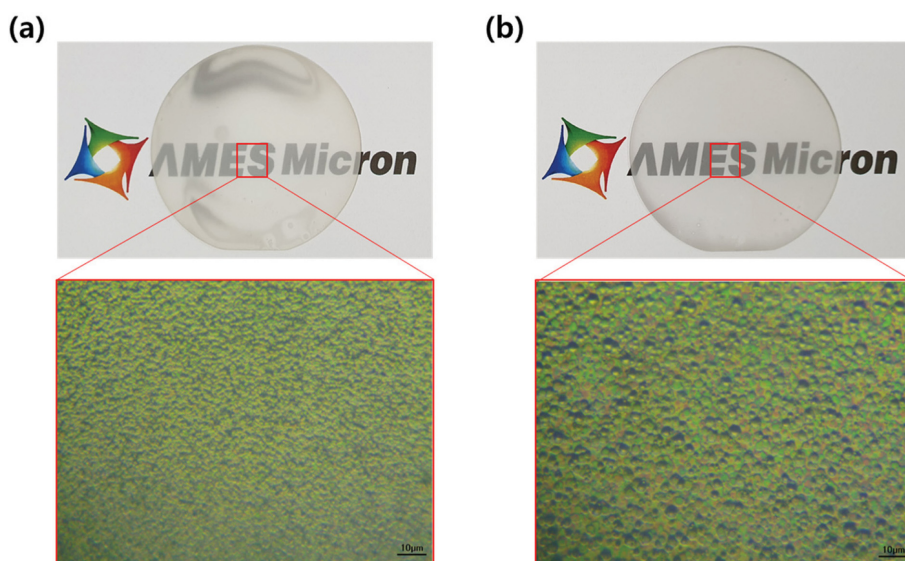


Fig. 1. GaN templates and surface OM images grown by HVPE: (a) without nitridation, (b) with nitridation.

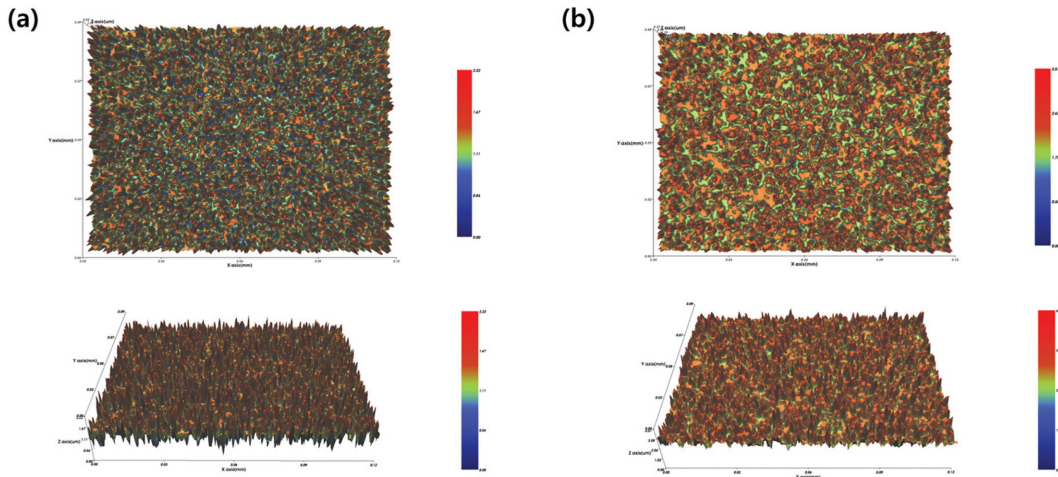


Fig. 2. Surface morphologies of GaN template using the optical profiler: (a) without nitridation, (b) with nitridation.

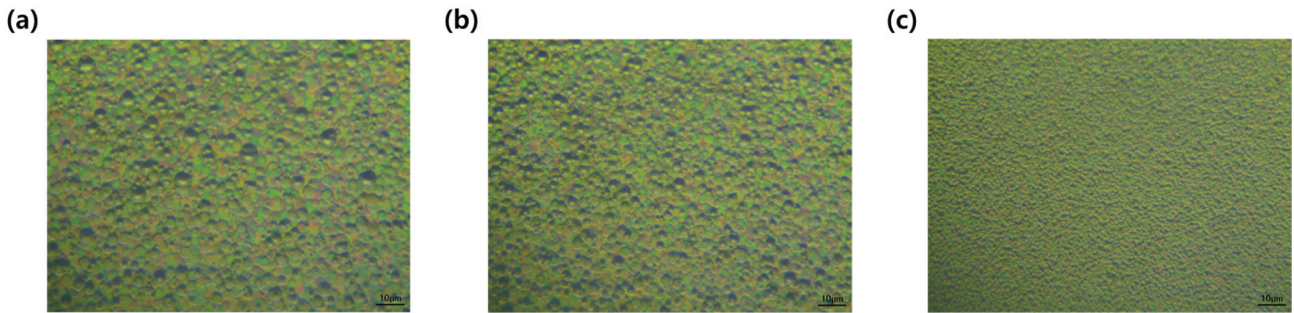
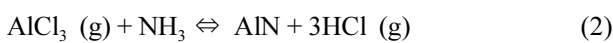


Fig. 3. OM images of GaN surface with nitridation condition (V/III): (a) 30, (b) 15, (c) 10.

Fig. 2는 질화처리 유무에 따른 GaN template의 표면 형상을 더 자세히 관찰하기 위하여 백색광 간섭계를 활용하여 측정된 표면이다. Fig. 2(a)에서 보는 바와 같이 질화처리를 거치지 않고 성장된 GaN의 경우 그 표면이 상당히 거친 표면을 보이는 반면, Fig. 2(b)에서 보는 바와 같이 질화처리를 거친 GaN template의 경우 상대적으로 표면이 완만하고, 특히 일부 영역에서는 island 들이 merging이 되면서 형성되는 면들이 관찰되는 것을 볼 수 있다. 이는 질화처리를 통하여 사파이어 기판 표면에 aluminum nitride nucleation site가 형성되어 이것이 GaN 성장을 위한 seed로 작용하기 때문으로 판단되며, 이러한 질화처리 시 표면의 반응은 다음과 같은 화학반응식에 따라 생성된다고 보고되고 있다[11].



위와 같이 질화처리 공정은 고품질의 GaN 막을 얻기 위한 필수 공정으로 사파이어 기판의 표면 개질을 통해 기판인 사파이어와 성장되는 GaN 단결정 사이의 물성적 차이로 인해 발생하는 다양한 문제점을 개선하는데

용이하다[7]. GaN 단결정 성장에 있어서 질화처리 공정은 다양한 역할을 수행하는데, 사파이어에 비해 질화처리 공정을 통해 표면에 생성되는 AlN의 경우 상대적으로 성장되는 GaN과의 lattice mismatch와 열팽창계수 차이가 적어, 성장된 GaN 내부의 전위밀도 감소와 stress 완화에 우수한 효과를 보인다고 알려져 있다[7,8].

Fig. 3은 질화처리 시 기판 표면에 공급되는 HCl 양이 질화처리에 미치는 영향을 관찰하기 위하여, 질화처리 시 HCl 유량 변화에 따른 NH<sub>3</sub>/HCl 비율을 조절하여 질화처리를 진행한 후 그 표면을 관찰한 광학현미경 사진이고, Fig. 4는 Fig. 3에서 광학현미경 사진으로부터 표면에 성장된 GaN hillock의 평균 크기를 나타낸 그래프이다. 두 그림에서 보는 바와 같이 HCl 유량이 점차 증가함에 따라, 표면에 생성되는 GaN의 크기가 점차 감소하는 경향을 확인할 수 있다. HCl과 NH<sub>3</sub>의 혼합된 형태로 질화처리를 진행할 때, HCl gas가 사파이어 기판의 표면에 산소 원자를 제거하여 dangling bond를 형성하게 되고, 이후 NH<sub>3</sub> gas가 표면의 Al 원자와 반응하여 AlN이 형성이 되는 메커니즘으로 진행하게 된다[11]. 이 때 HCl의 유량 증가는 기판상에서 AlN 형성을 용이하게 함은 물론, 생성되는 AlN 들의 크기가 성장하는

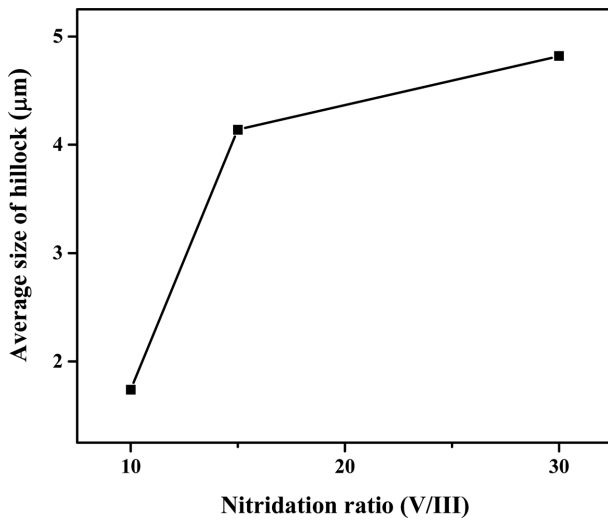


Fig. 4. Average hillock size with nitridation ratio.

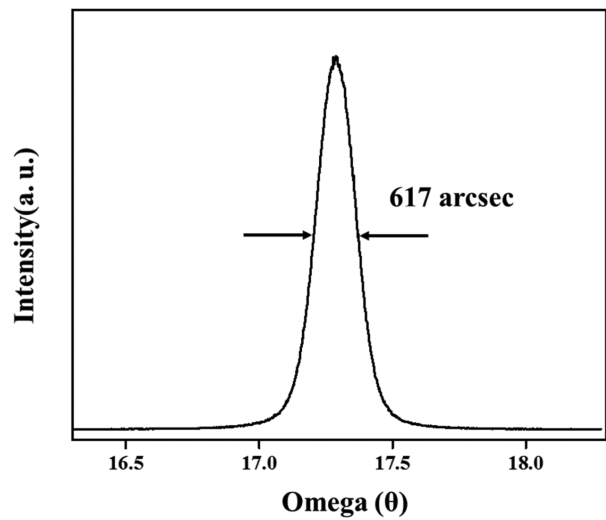


Fig. 6. XRC FWHM of GaN template.



Fig. 5. GaN template grown by HVPE.

것을 억제하여, 초기에 생성되는 GaN island 크기를 조밀하게 만든 것으로 판단되며, 이러한 결과를 근거로 HCl gas의 유량을 증가함에 따라 초기 핵 생성층의 상태 제어를 통하여 고품위 GaN 박막을 형성 할 수 있으나, 성장되는 GaN의 두께가 증가하면 할수록 기판인 사파이어와의 물성적 차이에 의해서 높은 잔류 열 응력이 발생하며, 이러한 요인으로 인하여 GaN 단결정의 bow, 내부 crack 등이 발생하게 된다. 따라서 후막 GaN 또는 bulk GaN의 성장을 위해서는 buffer layer 형성이 필요하며, 이는 또 다른 조건의 질화처리 공정이 필요하다는 것을 반증한다.

Fig. 5는 이러한 질화처리 후 성장 시간을 늘려 성장한 두께 약  $7\mu\text{m}$  GaN template로 육안상 크랙이 없는 투명한 결정을 확인할 수 있다. Fig. 6은 성장된 GaN template의 결정품질 평가를 위하여, HR-XRD로 측정된 X-ray rocking curve의 반치폭 값이다. 측정된 반치폭 값은 (0002)에서 617 arcsec의 값을 가지는 GaN template임을 확인할 수 있으며, 기존 성장한 두께에서의 FWHM 값과는 유사하나, heteroepitaxy를 이용한 고품질의 GaN을 확보하기 위해서는 이후의 추가적인 두께 성장이 필요하다.

#### 4. 결 론

자체 설계 제작한 HVPE를 활용하여 다양한 분위기에서의 질화처리 공정을 통하여 2인치 GaN template를 제조하였다. 성장된 GaN template의 두께는 약  $7\mu\text{m}$ 였으며, X-ray rocking curve의 반치폭은 (0002)에서 617 arcsec 값을 가졌다.  $\text{NH}_3$ 와 HCl gas를 동시에 공급하여 실시하는 질화처리 공정상에서 HCl 유량이 증가할수록, 초기 성장되는 GaN 입자의 크기가 작아지는 경향을 확인할 수 있었으며, 이러한 결과는 GaN 박막의 제조를 위해서는 HCl 유량의 증가가 유리하나, GaN 막의 두께가 두꺼워지는 후막이나 bulk GaN 성장을 위해서는 성장하고자 하는 두께에 따른 질화처리 공정개발이 필요함을 본 연구를 통하여 확인할 수 있었다.

#### 감사의 글

본 연구는 산업통상자원부에서 주관하는 소재부품기술 개발(소재부품패키지형)(과제번호: 10080599)으로 수행되었습니다.

#### References

- [1] D. Ehrentraut and Z. Sitar, "Advances in bulk crystal growth of AlN and GaN", MRS Bull. 34 (2009) 259.
- [2] H.M. Foronda, A.E. Romanov, E.C. Young, C.A. Robertson, G.E. Beltz and J.S. Speck, "Curvature and bow of bulk GaN substrates", J. Appl. Phys. 120 (2016) 035104.
- [3] 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.
- [ 4 ] K. Fujito, S. Kubo, H. Nagaoka, T. Mochizuki, H. Namita and S. Nagao, "Bulk GaN crystals grown by HVPE", *J. Cryst. Growth* 311 (2009) 3011.
- [ 5 ] H.A. Lee, J.H. Park, J.H. Lee, C.W. Park, H.S. Kang, J.H. In and K.B. Shim, "The industrial trends of GaN substrates on the power electronic semiconductors", *J. Korean Cryst. Growth Cryst. Technol.* 28 (2018) 159.
- [ 6 ] E. Richter, Ch. Hennig, M. Weyers, F. Habel, J.D. Tsay, W.Y. Liu, P. Bruckner, F. Scholz, Yu. Makarov, A. Segal and J. Kaeppler, "Reactor and growth process optimization for growth of thick GaN layers on sapphire substrates by HVPE", *J. Cryst. Growth* 277 (2005) 6.
- [ 7 ] X. Liu, D. Li, X. Sun, Z. Li, H. Song, H. Jiang and Y. Chen, "Stress-induced in situ epitaxial lateral overgrowth of high-quality GaN", *CrystEngComm.* 16 (2014) 8058.
- [ 8 ] K. Hiramatsu, S. Itoh, H. Amano, I. Akasaki, N. Kuwano, T. Shiraishi and K. Oki, "Growth mechanism of GaN grown on sapphire with AlN buffer layer by MOVPE", *J. Cryst. Growth* 115 (1991) 628.
- [ 9 ] K. Uchida, A. Watanabe, F. Yano, M. Kouguchi, T. Tanaka and S. Minagawa, "Nitridation process of sapphire substrate surface and its effect on the growth of GaN", *J. Appl. Phys.* 79 (1996) 3487.
- [10] G. Namkoong, W.A. Doolittle, A.S. Brown, M. Losurdo, P. Capezuto and G. Bruno, "Role of sapphire nitridation temperature on GaN growth by plasma assisted molecular beam epitaxy: Part I. Impact of the nitridation chemistry on material characteristics", *J. Appl. Phys.* 91 (2002) 2499.
- [11] M.S. Lee, D. Mikulik and S.S. Park, "Thick GaN growth via GaN nanodot formation by HVPE", *Cryst. Eng. Comm.* 19 (2017) 930.