

Study on residual stress characteristics according to the substrate type and V/III ratio during GaN growth by HVPE

Joo Hyung Lee*, Seung Hoon Lee*, Hee Ae Lee*, Hyo Sang Kang^{*,***,†}, Nuri Oh*, Sung Chul Yi**, Seong Kuk Lee^{***} and Jae Hwa Park^{***,†}

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

**Department of Chemical Engineering, Hanyang University, Seoul 04763 Korea

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

(Received March 27, 2020)

(Revised April 7, 2020)

(Accepted April 13, 2020)

Abstract The characteristics of the residual stress on the types of the substrate was investigated with adjusting the V/III ratio during GaN growth via the HVPE method. GaN single crystal layers were grown on a sapphire substrate and a GaN template under the conditions of V/III ratio 5, 10, and 15, respectively. During GaN growth, multiple hexagonal pits in GaN single crystal were differently revealed in accordance with growth condition and substrate type, and their distribution and depth were measured via optical microscopy(OM) and white light interferometry(WLI). As a result, it was confirmed that the distribution area and depth of hexagonal pit tended to increase as the V/III ratio increased. Moreover, it was found that the residual stress in GaN single crystal decreased as the distribution area and depth of the pit increased through measuring micro Raman spectrophotometer. In the case of GaN growth according to substrate type, the GaN on GaN template showed lower residual stress than the GaN grown on sapphire substrate.

Key words Gallium nitride, HVPE, V/III ratio, Hexagonal pit, Stress

HVPE 법을 통한 GaN 성장 시 기판 종류 및 V/III 비에 따른 잔류 stress 특성 연구

이주형*, 이승훈*, 이희애*, 강효상^{*,***,†}, 오누리*, 이성철**, 이성국^{***}, 박재화^{***,†}

*한양대학교 신소재공학과, 서울, 04763

**한양대학교 화학공학과, 서울, 04763

***에임즈마이크론(주), 김포, 10124

(2020년 3월 27일 접수)

(2020년 4월 7일 심사완료)

(2020년 4월 13일 게재확정)

요약 본 연구에서는 HVPE 성장법으로 GaN 성장 시 GaN 내에 잔류하는 stress로 인한 crack 현상을 감소시키고자 기판 종류 및 V/III 비를 조절하여 잔류 stress 특성을 알아보고자 하였다. Sapphire, GaN template 위에 각각 V/III 비 5, 10, 15의 조건으로 GaN을 성장시켜 형성된 hexagonal pit의 분포 및 깊이를 분석하였다. 이를 통해 GaN on GaN template 성장에서 V/III 비가 높을수록 hexagonal pit의 분포 영역 및 깊이가 증가하는 것을 확인하였다. Raman 측정을 통해 hexagonal pit 영역 및 깊이가 컸던 GaN on GaN template 성장에서 V/III 비가 높을수록 stress가 감소하는 것을 확인하였다. 이를 통해 hexagonal pit의 분포 및 깊이가 증가할수록 잔류 stress가 낮아짐을 확인할 수 있었으며, 향후 후막 GaN 성장 시 stress 감소 가능성에 대해 확인하였다.

[†]Corresponding author

E-mail: jhpark@amesmicron.com

1. 서 론

Gallium nitride(GaN)는 gallium과 nitrogen 간의 공유 결합으로 이루어진 3.41 eV의 wide bandgap을 가지는 화합물 반도체 재료로서 높은 항복 전압 및 전자포화속도를 가지고 있어 고내압, 고전류가 가능하며, 이러한 특성을 활용하여 고효율 light emitting diode(LED), laser diode(LD), power device 등에 응용이 가능하다[1].

이러한 응용이 가능하기 위해서는 GaN 내 전자나 빛의 산란을 일으키는 결함을 최소화하는 단결정 성장이 필요한데, 액상에서의 GaN 단결정 성장은 높은 질소 분압을 필요로 하기 때문에 기술적으로 어려우며 성장 속도도 느려 상업적으로 효율적이지 못하다[2]. 이로 인해 hydride vapor phase epitaxy(HVPE), metal organic chemical vapor deposition(MOCVD), ammonothermal, Na-flux, molecular beam epitaxy(MBE) 등과 같은 다양한 GaN 성장 방법이 제안되었는데, 이 중 HVPE 법은 다른 GaN 성장법에 비해 상압에서 성장이 가능하고, 성장 속도가 약 100 $\mu\text{m}/\text{h}$ 이상으로 빠른 성장이 가능하여 상업적으로 유용하다[3]. HVPE 법은 성장 온도, 반응 기체의 유량 등 다양한 성장 변수가 존재하며, 그 중 precursor인 NH_3 와 GaCl의 투입 유량 비율인 V/III 비는 중요한 성장 변수로 작용한다. 일반적으로 V/III 비율이 낮을수록 2D lateral 성장을 하여 smooth surface를 이루나 성장 속도가 낮으며, 비율이 높으면 3D vertical 성장을 하여 성장 속도가 빠르지만 표면에 hexagonal pit density가 증가한다고 알려져 있다[4,5]. 특히, V/III 비가 높을 때 발생하는 hexagonal pit은 성장 과정에서 threading dislocation들을 병합하는 효과를 가진다고 알려져 있어 stress 완화에 영향을 주는 것으로 보고되고 있다[6-8].

따라서, 본 연구에서는 자체 제작한 HVPE 반응기를 활용하여, sapphire 기판과 GaN template 위에 다양한 V/

III 비로 각각 GaN을 성장시킨 후 분석을 통해 hexagonal pit 분포에 따른 stress 변화를 비교하였다.

2. 실험 과정

자체 제작한 수직형 HVPE 장비를 사용하여, 2 inch c-plane sapphire 기판 위에 GaN을 성장시켰다. 800°C의 온도에서 Ga metal과 HCl gas를 반응시켜 GaCl를 형성하였고, 1050~1100°C의 온도에서 NH_3 와 GaCl의 유량 비율인 V/III 비를 각각 5, 10, 15로 조절하여 10분간 성장하였다. GaN on GaN template의 경우 동일한 장비를 이용하여 V/III 비를 10으로 10분간 성장한 GaN template를 모체 기판으로 하여 GaN on sapphire와 동일하게 각각 V/III 비를 5, 10, 15로 조절하여 10분간 성장하였다.

성장된 GaN on sapphire 및 GaN on GaN template 기판은 optical microscopy(OM, BiMeince, S39CM, Korea)를 이용하여 표면 형상과 cross section 단면 관찰을 통해 성장된 GaN 두께를 측정하였다. White light interferometry(WLI, NanoSystem, Nanoview E-Series, Korea)를 이용하여 표면 형상 및 거칠기, hexagonal pit 분포 면적을 측정하였다. 또한, 표면 및 subsurface에 대한 잔류 stress 확인을 위해 micro Raman spectrophotometer(JASCO, NRS-3100, England)를 이용하였다. 이때, excitation laser source는 532 nm 파장을 사용하였고, laser power는 1.3 mW를 사용하였다.

3. 결과 및 토론

Figure 1은 sapphire 및 GaN template 위에 각각 성장

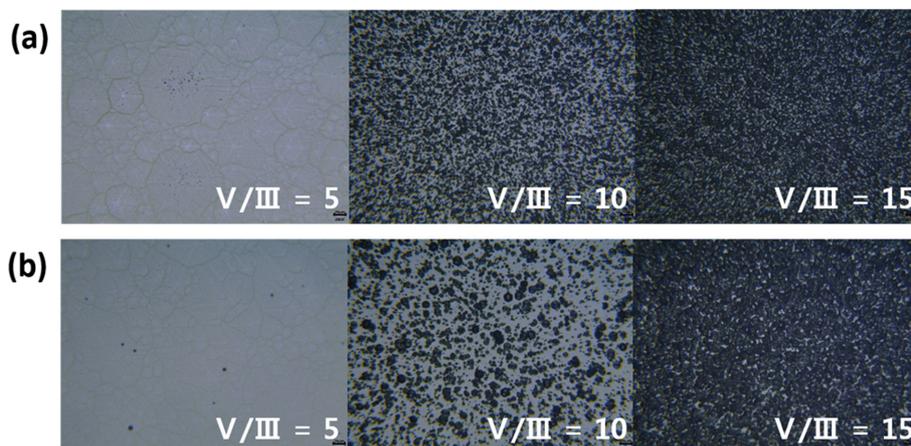


Fig. 1. 2D optical microscopy images of the GaN surface due to the change in the V/III ratio. (a) GaN on sapphire, (b) GaN on GaN template.

된 GaN 단결정 layer의 V/III 비 변화에 따른 표면 형상을 광학현미경으로 관찰한 이미지이다. Figure 1(a)는 V/III 비를 5, 10, 15로 변화시키면서 sapphire 기판 위에 GaN을 성장한 것이며, Fig. 1(b)는 위와 동일한 비율로 GaN template 위에 GaN을 성장한 것이다. 성장된 GaN 면의 경향을 살펴보면, Fig. 1(a)와 Fig. 1(b) 모두 V/III 비가 증가할수록 표면 상에 c-plane 영역(밝은 영역)은 감소하고, hexagonal pit 영역(어두운 영역)이 증가하는 것을 확인할 수 있다. V/III 비를 5로 하여 성장했을 경우 hexagonal pit이 거의 나타나지 않으나, V/III 비를 15로 증가하여 성장했을 경우 반대로 경면이 거의 형성되지 않는 것을 확인할 수 있다. 또한, GaN on sapphire와 GaN on GaN template 표면을 비교하였을 때, 같은 V/III 비로 성장했을 경우, GaN on GaN template에서 hexagonal pit의 크기가 증가하는 것을 확인할 수 있다. GaN on GaN template 성장 시 V/III 비가 5인 성장조건에서는 GaN on sapphire 성장과 비교했을 때 오히려 hexagonal pit이 일부 발견되는 것을 확인할 수 있는데, 이것은 기존 GaN template상에 존재하던 hexagonal pit 중 일부가 잔류한 채로 GaN이 성장되었기 때문인 것으로 판단된다. 이를 통해 GaN on GaN template 성장 진행 시 모체 기판의 표면 상태에 따라 성장되는 면의 특성이 영향을 받는 것을 확인할 수 있었다.

Figure 2는 sapphire 및 GaN template 위에 각각 성장된 GaN 단결정 layer의 V/III 비의 변화에 따른 표면 형상을 WLI로 측정된 3D image이다. Figure 2(a)는 V/III 비를 5, 10, 15로 변화시키면서 sapphire 기판 위에 GaN을 성장한 것이며, Fig. 2(b)는 위와 동일한 비율로 GaN template 위에 GaN을 성장한 것이다. 3D 표면 형상을 관찰하면 앞선 Fig. 1에서의 경향성과 상당히 일치하는

것을 확인할 수 있다. 특히, V/III 비 5 성장의 경우 붉은 원으로 표시한 것과 같이 spiral growth에 따른 pyramid 형상이 관찰되는 것을 알 수 있는데, 이는 lateral growth를 발생시키는 주요 요인으로 알려져 있다[9]. V/III 비가 증가할수록 hexagonal pit의 면적과 깊이가 증가하는 것을 알 수 있으며, 그에 따라 total height of roughness profile(Rt)가 증가하는 것을 확인할 수 있다. 또한, GaN on sapphire 성장보다 GaN on GaN template 성장에서 전반적으로 hexagonal pit의 면적과 크기가 더 커지는 것을 알 수 있는데, 이것은 NH₃의 active N 원자가 GaN 성장 시 표면 상에서 nucleation site로서 작용하기 때문으로 사료된다[4,5]. NH₃의 비율이 증가할수록 (0001) 면에 active N 원자가 증가하게 되고, N 원자에 의해 Ga 원자가 쉽게 trapping 되어 짧은 확산거리를 가지게 된다[4,5]. 이로 인해 (0001) 면 성장이 우세하게 일어나 (0001) 면의 높이가 점차 증가하게 되고, 성장 속도 차이로 인해 hexagonal pit의 크기와 깊이는 증가하게 된 것으로 사료된다.

Figure 3는 각 샘플의 단면을 OM으로 측정된, 성장된 GaN 단결정의 두께를 그래프로 나타낸 것이다. V/III 비가 증가함에 따라 공통적으로 성장된 GaN의 두께가 증가하는 경향을 확인할 수 있다. GaN on sapphire 성장에서는 10분 성장 시 두께가 각각 14.71, 21.32, 22.99 μm 순으로 증가하며, GaN on GaN template 성장 시에는 GaN template에서의 기존 GaN 박막의 두께를 포함하여 31.69, 32.16, 39.13 μm 순으로 성장 두께가 점점 증가하는 것을 확인할 수 있다. V/III 비가 증가하면 active N 원자로부터 Ga ad-atom의 평균 확산거리가 감소함에 따라 c축 3D 성장이 우세하게 진행하게 되며, 결과적으로 hexagonal pit을 남기면서 (0001) 면의 성장

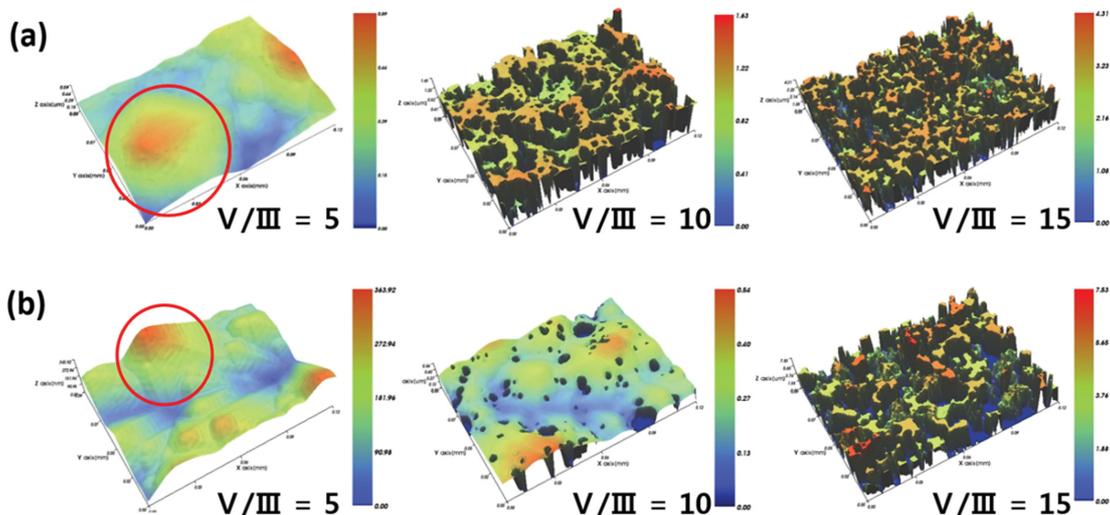


Fig. 2. 3D white light interferometry images of the GaN surface due to the change in the V/III ratio. (a) GaN on sapphire, (b) GaN on GaN template.

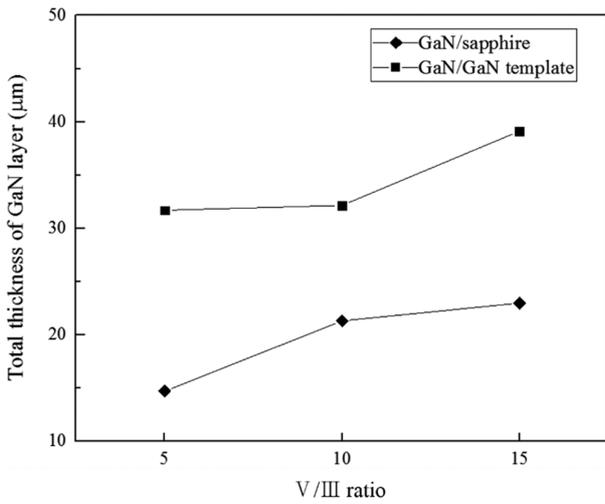


Fig. 3. Variation of the total thickness values of the GaN layer with the V/III ratio.

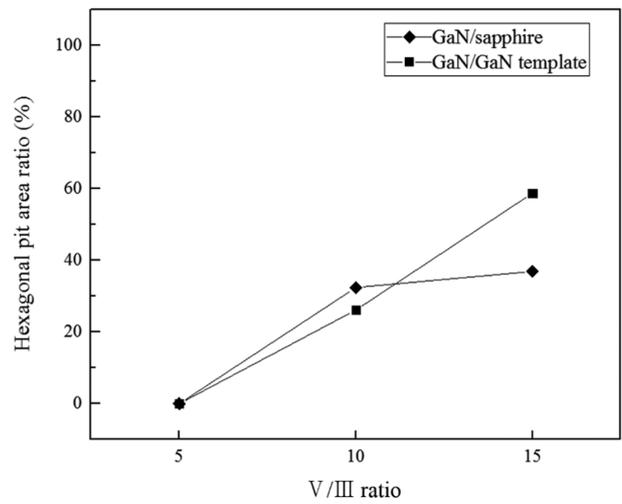


Fig. 5. Variation of hexagonal pit area ratio values with the V/III ratio.

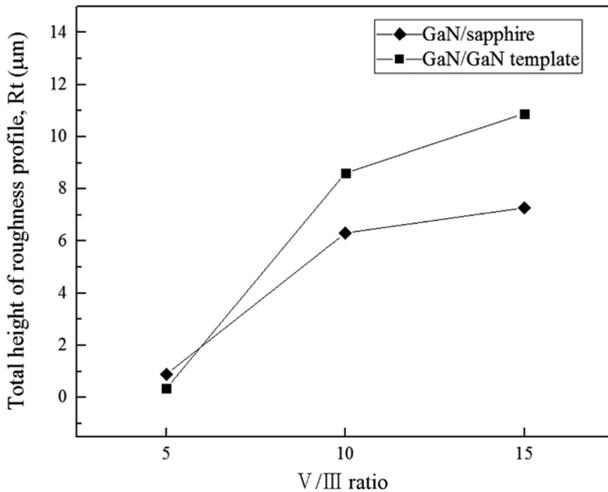


Fig. 4. Variation of the total height values of the roughness profile with the V/III ratio.

속도가 빠르게 증가하는 것으로 판단된다[4,5].

Figure 4는 각 샘플들의 표면 거칠기 Rt를, Fig. 5는 hexagonal pit의 area를 각각 WLI로 측정하여 비율로 환산한 그래프이다. Hexagonal pit의 깊이 값이 반영된 peak-valley의 차이에 대한 표면 거칠기 Rt 값을 측정한 결과, GaN의 표면 거칠기 또한 V/III 비에 비례해서 증가하는 것을 확인할 수 있다. V/III 비가 5인 공정에서는 GaN on sapphire와 GaN on GaN template 성장 모두 거칠기가 1 μm 이하인 것을 알 수 있는 반면, GaN template위에 V/III 비 15에서 공정을 진행한 경우 Rt가 최대 10.89 μm까지 증가하였다. 이러한 결과에 따라 V/III 비가 증가할수록 pit과 flat 영역 사이의 깊이가 증가하는 것을 확인할 수 있는데, active N에 의한 nucleation이 NH₃가 많아질수록 (0001) 표면에만 우세하게 일어난 영향으로 (0001) 면과 pit의 깊이 차이가 증가한 것으로

판단할 수 있다[4,5]. 또한, 전체 면적 대비 hexagonal pit의 면적을 측정한 결과, GaN on GaN template와 GaN on sapphire의 경우 모두 V/III 비에 따라 pit 면적이 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 모든 실험 결과 중 GaN template 위에 V/III 비 15 공정을 진행하였을 때 58.7%로 pit 면적이 전체의 과반 이상을 차지할 정도로 큰 것을 확인할 수 있다. 이러한 결과는 hexagonal pit이 V/III 비가 증가함에 따라 (0001) 면과 pit 사이 깊이 뿐만 아니라 크기 또한 증가한다는 것을 의미한다. 또한, active N에 의한 (0001) 면 우세 성장에 따라 2D lateral growth가 감소하게 되고, hexagonal pit이 차지하는 면적이 더 늘어난 것으로 사료된다. 위 결과들을 종합하였을 때 V/III 비가 증가할수록 3D vertical 성장이 우세하게 되어 (0001) 면적이 감소하면서 높이가 증가하고, pit 면적이 늘어나면서 깊이는 더욱 깊어지는 것으로 판단할 수 있다.

Hexagonal pit의 면적과 깊이의 증가가 성장된 GaN 단결정 내 stress에 어떠한 영향을 미치는지 확인하기 위해 micro Raman spectrophotometer를 측정하였다. Wurtzite GaN의 Raman mode는 2A₁, 2E₁, 2E₂, 2B₁이 있으며, 이 중 6개의 Raman active phonon인 A₁(TO), A₁(LO), E₁(TO), E₁(LO), E₂(low), E₂(high)가 1차 Raman scattering에 의해 검출된다[10]. 이 중 강하게 나타나는 E₂(high) mode는 GaN 결정의 c-plane에 수직 진동 모드로서 격자 상수 a와 관련하여 민감하게 작용하며[10], 이로 인해 E₂(high) peak의 변화에 따라 GaN 재료 내부의 잔류 stress 변화를 반영하게 된다[11]. 문헌에 따르면 응력이 free한 bulk GaN의 경우 E₂(high) phonon mode 값은 567.6 cm⁻¹를 나타낸다[12]. 이 E₂(high) mode값을 기준으로 낮은 주파수로 shift되면 tensile stress, 높은 주파수로 shift되면 compressive stress가 재료 내에 작용하고

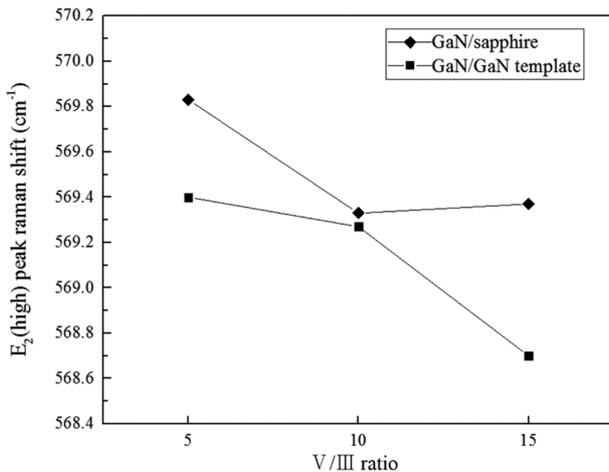


Fig. 6. Variation of Raman $E_2(\text{high})$ peak shift values with the V/III ratio.

있는 것으로 보고되고 있다[13]. Figure 6의 Raman 측정 결과를 보면 모든 Raman shift 값이 stress-free bulk GaN의 $E_2(\text{high})$ 값인 567.6 cm^{-1} 보다 높은 것을 알 수 있으며, 이는 모든 sample에 공통적으로 compressive stress가 잔류하고 있는 것을 의미한다. $E_2(\text{high})$ mode 값이 가장 큰 것은 GaN on sapphire 중 V/III 비 5로 성장한 것으로, nucleation에 의해 형성된 GaN island의 surface에서 낮은 N 원자 분포에 따른 Ga 원자 확산거리의 증가가 직접적인 원인인 것으로 판단된다[4,5]. Ga 원자의 확산거리 증가에 따른 2D 성장의 우세로 표면에 충분한 hexagonal pit이 형성되지 못하면서 GaN이 조밀하게 성장하게 되는데, 이로 인해 기판의 cooling 공정에서 sapphire와의 열팽창계수 차이로 인해 발생하는 stress가 재료 내에 더 많이 잔류하게 되는 것으로 사료된다. 또한, 문헌에 따르면 HVPE로 성장시킨 bulk GaN에 대해 두께가 증가할수록 압축응력이 완화되는 것을 확인할 수 있는데[12], Fig. 3에서의 결과에 따라 GaN 성장 두께가 가장 적기 때문에 결과에 영향을 주었을 것으로 판단된다. 반대로 GaN on GaN template 중 V/III 비 15로 성장하였을 때 raman shift가 가장 크게 감소하였는데, 이것은 기존의 GaN template 상에 잔류하던 stress의 relaxation이 가장 잘 이루어졌기 때문인 것으로 판단된다. 이러한 결과는 표면 상에 hexagonal pit의 분포와 깊이가 가장 커 stress를 효과적으로 pit 내에 제어하여 완화시킨 것으로 해석할 수 있다[7,8]. 또한 GaN 영역의 두께가 가장 두꺼워 sapphire와 GaN 계면에서부터 발생한 dislocation들이 두 번의 성장 공정을 거치면서 감소한 것도 작용하였다고 볼 수 있다[13]. 이러한 결과를 통해 GaN on GaN template 성장, V/III 비 증가에 따라 대체로 hexagonal pit의 면적 및 깊이, GaN 성장 두께 증가가 이루어지는 경향성을 확인할 수

있었으며, hexagonal pit의 면적 및 깊이, GaN 성장 두께가 증가할수록 stress 완화 효과가 증가하는 것으로 판단할 수 있다.

4. 결 론

GaN on GaN template 및 GaN on sapphire 성장을 V/III 비 5, 10, 15로 10 min 간 진행시켰다. OM 측정 결과 V/III 비가 증가할수록 표면 상에 hexagonal pit의 면적이 증가함을 확인하였고, GaN on GaN template 성장에서는 hexagonal pit 간 병합으로 인해 pit의 크기가 증가함을 확인하였다. 또한, 단면 측정 결과 V/III 비가 증가할수록 성장되는 GaN 두께가 증가함을 확인하였다. WLI 측정 결과 V/III 비가 증가함에 따라 hexagonal pit의 면적 및 깊이가 증가하며, GaN on sapphire 보다 GaN on GaN template 성장에서 hexagonal pit의 면적과 깊이가 증가함을 확인하였다. Raman 측정을 통해서 GaN on GaN template, V/III 비가 높을수록 compressive stress가 감소함을 확인하였다. 이러한 결과를 바탕으로 GaN on GaN template, V/III 비가 높을수록 stress relaxation 효과가 잘 일어남을 확인하였으며, 단순 GaN on sapphire 성장보다 GaN on GaN template와 같이 V/III 비의 변화 step을 주는 layer-by-layer growth에서 stress 감소 효과를 확인할 수 있었다. 연구 결과를 바탕으로 향후 후막 GaN 기판 제작 시 V/III 비에 따른 stress relaxation 특성을 활용하여 stress로 인한 crack 현상을 감소시킬 수 있을 것으로 기대된다.

감사의 글

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

References

- [1] 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 (4) (2018) 160.
- [2] K. Naniwae, S. Itoh, H. Amano, K. Itoh, K. Hiramatsu and I. Akasaki, "Growth of single crystal GaN substrate using hydride vapor phase epitaxy", *J. Cryst. Growth* 99 (1990) 381.
- [3] J.H. Park, "Characterization of the bulk GaN single

- crystal grown by HVPE method” (Hanyang University, Korea, 2015) p. 2.
- [4] W. Luo, J. Wu, J. Goldsmith, Y. Du, T. Yu, Z. Yang and G. Zhang, “The growth of high-quality and self-separation GaN thick-films by hydride vapor phase epitaxy”, *J. Cryst. Growth* 340 (2012) 20.
- [5] L. Zhang, J. Yu, X. Hao, Y. Wu, Y. Dai, Y. Shao, H. Zhang and Y. Tian, “Influence of stress in GaN crystals grown by HVPE on MOCVD-GaN/6H-SiC substrate”, *Sci. Rep.* 4: 4179 (2015) 3.
- [6] K. Motoki, T. Okahisa, S. Nakahata, N. Matsumoto, H. Kimura, H. Kasai, K. Takemoto, K. Uematsu, M. Ueno, Y. Kumagai, A. Koukitu and H. Seki, “Growth and characterization of freestanding GaN substrates”, *J. Cryst. Growth* 237-239 (2002) 919.
- [7] T.B. Wei, P. Ma, R.F. Duan, J.X. Wang, J.M. Li, Zh. Liu and Y.P. Zeng, “Cathodoluminescence and Raman research of V-shape inverted pyramid in HVPE grown GaN film”, *Mater. Lett.* 61 (2007) 3884.
- [8] M. Zhang, D. Cai, Y. Zhang, X. Su, T. Zhou, M. Cui, C. Li, J. Wang and K. Xu, “Investigation of the properties and formation process of a peculiar V-pit in HVPE-grown GaN film”, *Mater. Lett.* 198 (2017) 14.
- [9] B. Heying, E.J. Tarsa, C.R. Elsass, P. Fini, S.P. DenBaars and J.S. Speck, “Dislocation mediated surface morphology of GaN”, *J. Appl. Phys.* 85 (1999) 6471.
- [10] 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) 897.
- [11] H. Harima, “Properties of GaN and related compounds studied by means of Raman scattering”, *J. Phys.: Condens. Matter* 14 (2002) R978.
- [12] H.A. Lee, J.H. Park, J.H. Lee, J.H. Lee, C.W. Park, H.S. Kang, S.H. Kang, J.H. In and K.B. Shim, “Variation of optical characteristics with the thickness of bulk GaN grown by HVPE”, *J. Korean Cryst. Growth Cryst. Technol.* 28[1] (2018) 11.
- [13] C. Röder, 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) 5.