Journal of the Korean Crystal Growth and Crystal Technology
Vol. 32, No. 3 (2022) 83-88
https://doi.org/10.6111/JKCGCT.2022.32.3.083

p-ISSN 1225-1429
e-ISSN 2234-5078

Effect of low-temperature GaN grown at different temperature on residual stress of epitaxial GaN

Seung Hoon Lee*, Joo Hyung Lee**, Nuri Oh**, Sung Chul Yi*,***, Hyung Bin Park****, Ran Hee Shin**** and Jae Hwa Park****,†

*Ceramic Research Institute, Hanyang University, Seoul 04763, Korea
**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-si 10124, Korea

(Received May 31, 2022)
(Revised June 3, 2022)
(Accepted June 9, 2022)

Abstract To improve the crystallinity of GaN, there are researches on surface treatment to control the difference in physical properties between GaN and heterogeneous substrate. 'Low-temperature GaN (LT-GaN)' is one of the ways to solve the problem and we investigated the relationship between growth temperature and properties of LT-GaN in our homemade vertical type HVPE. The LT-GaN nuclei were formed on the sapphire surface at low growth temperatures and they presented differences in the density and crystallinity depending on the growth temperature. Significantly, the stress relaxation effect on the epitaxial GaN (epi-GaN) was affected by the crystallinity of LT-GaN. However, the high crystallinity of LT-GaN exacerbated the crystal quality of epi-GaN because they worked as a catalyst and seed of polycrystalline.

Key words Low temperature GaN, Residual stress, Nuclei density, HVPE

저온 GaN의 성장 온도에 따른 에피택셜 GaN의 stress relaxation 효과

이승훈*, 이주형**, 오누리**, 이성철*,***, 박형빈****, 신란희****, 박재화****,†

*한양대학교 세라믹연구소, 서울, 04763
**한양대학교 신소재공학과, 서울, 04763
***한양대학교 화학공학과, 서울, 04763
****에임즈마이크론(주), 김포, 10124

(2022년 5월 31일 접수)
(2022년 6월 3일 심사완료)
(2022년 6월 9일 게재확정)

요 약 이종 기판과 GaN의 물성 차이로 인해 발생하는 결함을 제어하기 위한 다양한 방법 중 동종 물질을 완충층으로 사용하는 LT-GaN 방법을 사용하여 완충층과 성장 온도의 상관성을 자체 제작한 성장 장비를 통해 확인하고자 하였다. 성장 온도에 따라 표면에 형성된 LT-GaN 결정성에 변화가 있었으며, annealing 후 LT-GaN가 나타내는 결정성에 따라 epi-GaN의 응력 완화 효과에 차이점이 있었다. 반면 LT-GaN의 높은 결정성은 다결정을 형성하는 원인으로 작용하여 그 위에 성장하는 epi-GaN의 결정질을 저해하는 결과를 유발하였다.

1. 서 론

InN, AlN, GaN과 같은 3족 질화물 반도체는 직접 천이 electron band 구조와 넓은 bandgap을 가지며, 3족 원소의 혼합 비율에 따라 다양한 색상 구현이 가능하여 광학 소재로 많이 사용되고 있다. 특히 GaN의 고 전력에서의 높은 안정성, 빠른 switching 속도와 낮은 switching 전력 손실 등 우수한 특성으로 소자의 소형화 및 경량화가 가능하여 전기자동차, RF device 분야에서 응용 소재로 많은 관심을 받고 있다[1-3].

GaN의 단결정 성장을 위해 다양한 성장 방법이 제시되

†Corresponding author
E-mail: jhpark@amesmicron.com

www.kci.go.kr

었으며, 대표적으로 hydride vapor phase epitaxy(HVPE), metal organic chemical vapor deposition(MOCVD), molecular beam epitaxy(MBE)이 있다. 그 중 HVPE 방법은 빠른 성장속도를 구현할 수 있는 장점으로 상업적으로 유리한 성장 방법으로 사용되고 있다[4,5].

하지만, 이종 기판 위에서 성장하는 GaN는 기판과의 물성 차이로 휨, 전위, 균열과 같은 여러 결함이 발생하는 것을 피할 수 없다. 이와 같은 결함을 제어하기 위해 사파이어의 질화처리[6], epitaxial lateral overgrowth (ELOG) 법[7], etching 방법[8], low-temperature GaN (LT-GaN) buffer layer 법 등 다양한 표면처리 방법이 제시되고 있다. 그 중 LT-GaN는 Nakamura Shuji와 연구진에 의해 제시되었으며, 동종의 물질을 완충층으로 사용하는 방법으로 GaN를 저온에서 성장시켜 다공성 구조를 형성시키는 방식이다[9]. 동종의 물질이라는 점에서 그 위에 성장하는 epi-GaN과 사파이어 사이의 계면에서 발생하는 결함을 최소화하고 이종 기판과의 물성 차이로 발생하는 응력을 다공성 구조에 집중시키며 완충 역할을 한다는 장점이 있다[10,11]. 하지만, 현재 HVPE 반응기의 경우 이를 제작·판매하는 기관이 없고, 그에 따라서 모든 기관이 각기 다른 반응기 디자인으로 철저한 보안 하에서 운용하고 있다. 더욱이 HVPE 반응기의 크기 및 내부 온도 구배의 차이로 인하여 반응 가스 및 carrier 가스의 유량이 상이하고, 각기 다른 조건이 요구되며 다른 결과들이 나타난다[12].

따라서 본 연구에서는 자체 제작한 HVPE 반응기를 이용하여 성장 온도가 LT-GaN의 결정성에 미치는 영향과 특성을 분석하고, epi-GaN 내의 잔류하는 응력에 어떤 상관성이 있는 파악하고자 하였다.

2. 실험 방법

자체 제작한 수직형 HVPE를 이용하여 LT-GaN와 epi-GaN를 사파이어 기판 (0001) 위에 성장시켰다. Ga와 N source는 Ga metal과 HCl을 반응시켜 형성된 $GaCl_x$와 NH_3를 사용하였다. 두 반응 가스는 1000~1100°C의 성장 구역에서 반응하여 사파이어 기판 위에 GaN를 성장하였으며, carrier gas로 N_2를 사용하였다.

사파이어 표면은 NH_3 분위기에서 10분간 질화처리를 진행하고, 450~850°C의 각기 다른 온도에서 V/III ratio 3으로 1분간 LT-GaN를 성장하였다. 그 후, 1000~1100°C의 온도에서 10분 동안 NH_3 분위기하에 annealing 공정을 진행하였다. 이후 V/III ratio 5로 약 70 μm의 epi-GaN를 annealing된 LT-GaN 위에 성장시켰다.

성장 온도에 따른 LT-GaN의 표면 형상 및 annealing 전, 후 변화를 field emission scanning electron microscopy (FE-SEM)(JEOL, JSM-6701F, Japan)을 통해 관찰하였고, annealing 공정이 LT-GaN에 미치는 영향과 LT-GaN의 결정성과 완충 효과를 확인하기 위해 high-resolution X-ray diffraction(HR-XRD)(SmartLab, Rigaku, Japan)과 Raman spectroscopy(JASCO, NRS-3100, US)를 활용하였고, 표면 및 단면 관측을 위해 optical microscopy (OM)(BiMeince, S39CM, Korea)를 사용하였다.

3. 결과 및 토론

Figure 1은 성장 온도에 따른 LT-GaN의 표면 형상을 FE-SEM을 통해 확인한 것으로 Fig. 1의 왼쪽은 annealing

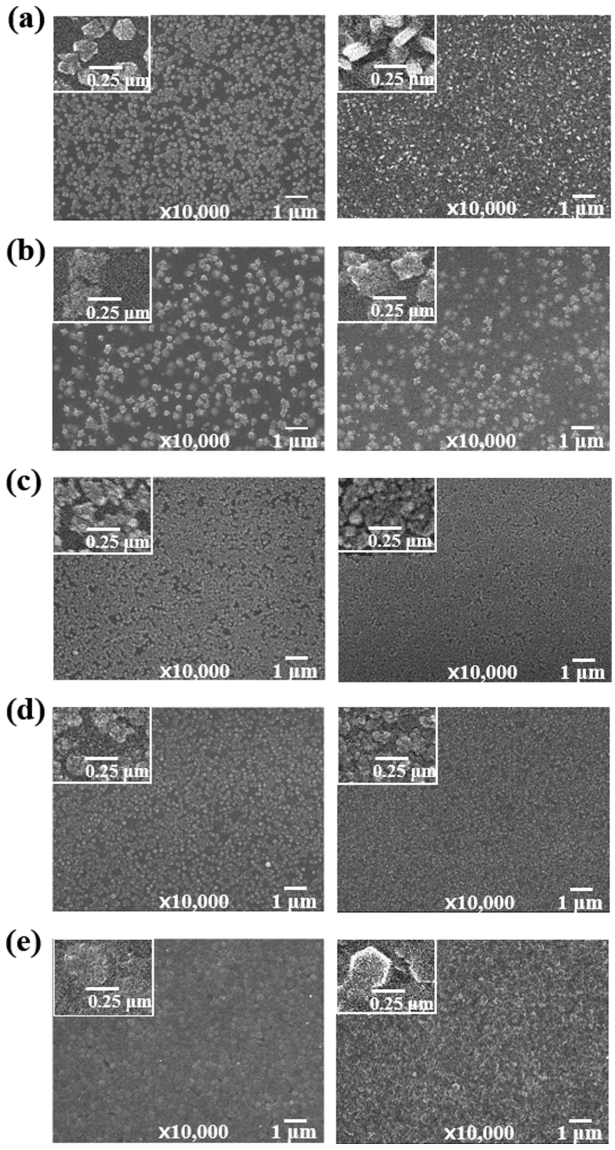

Fig. 1. SEM images before (left) and after annealing (right) of low-temperature GaN grown at different temperatures: (a) 450°C, (b) 550°C, (c) 650°C, (d) 750°C, and (e) 850°C.

www.kci.go.kr

처리 이전, 오른쪽은 annealing 처리 이후의 형상 변화를 보여준다. 반응 가스의 반응률은 온도에 높은 의존성을 보이며 특히 NH_3의 radical 형성 온도가 450°C 이상임을 고려하면 1000°C 이상에서 성장하는 GaN보다 LT-GaN은 상대적으로 느린 성장 속도를 보인다. 그 결과 저온도에서는 직경이 작고 밀도가 낮은 형성물이 표면에 존재함을 확인할 수 있다. 반면 성장 온도가 상승할수록 형성물의 밀도와 응집 영역이 증가하는 것을 볼 수 있다. 성장 온도가 증가할수록 앞서 기술한 NH_3의 radical 형성이 촉진되며 표면에 형성되는 형성물의 양이 증가하고 핵 형성이 촉진되며 표면적도 비례하여 증가한다[13-15]. Annealing 공정 중 고온에서 활성화된 원자들의 이동이 발생하며, 원자들의 표면 확산에 의해 형성물의 응집이 촉진되고 Fig. 1 오른쪽에 모든 시편에서 노출된 sapphire 영역이 감소하는 것을 확인할 수 있다. 특히, 550°C에서 성장된 LT-GaN의 경우 상대적으로 낮은 밀도와 큰 직경의 핵을 보이고 있다(Fig. 1(b)). 550°C 시편이 보이는 낮은 밀도, 상대적으로 큰 직경의 형성물은 성장 온도에 따른 반응 가스의 반응률, 금속 원자의 표면 확산, 그리고 핵 생성의 복합적 요인에 의한 것으로 사료된다. 500°C 이상에서 GaN가 성장하고, 580°C 이상에서는 Ga metal이 기판 위에 형성될 수 없다는 연구결과를 토대로[16-18], 450°C 시편 표면에 형성된 형성물이 Ga metal로 구성된 미반응물임을 유추할 수 있다. 성장 온도의 상승으로 550°C 시편에서 $GaCl_x$와 NH_3의 반응 촉진되어 GaN 핵이 부분적으로 형성되고, 형성된 핵을 중심으로 미반응 Ga metal이 응집되면서 상대적으로 큰 직경을 형성하여 Fig. 1(b)와 같이 나타난 것으로 보인다.

Figure 2는 LT-GaN의 annealing 전, 후 결정성 변화를 나타낸다. GaN (0002)와 AlN (0002)의 peak이 각각 34.5°와 36° 부근에 위치하며[19,20], annealing 전 650°C 이하에서 성장한 시편들에서는 보이지 않는 GaN (0002) peak이 750°C 이상에서 성장한 시편에서 나타났다. 성장 온도에 따라 반응 가스의 반응률 변화를 고려하면, 650°C 이하에서 성장된 LT-GaN은 표면에 소량의 GaN와 그 외 다수의 반응 부산물이 형성되어 GaN의 peak이 검출되지 않은 것으로 사료된다. 저온에서 GaN를 성장하게 되면 반응 가스의 활성도가 억제되어 미반응물이 증가하게 되고 $GaCl_x$의 일부가 사파이어에 표면에 Ga metal을 형성한다[18]. 즉, Fig. 1(a)와 (b)에서 450°C 시편이 550°C 시편보다 높은 형성물 밀도를 보인 이유는 낮은 온도에서 더 많은 미반응 Ga source가 사파이어 표면에 Ga metal을 형성하였기 때문이다. 반면, 750°C 이상의 온도에서는 상대적으로 GaN의 형성이 촉진되어 XRD data에 GaN (0002)에 대한 peak이 나타났지만, 저온도에서 성장된 GaN의 낮은 결정질로 상대적으로 반치폭이

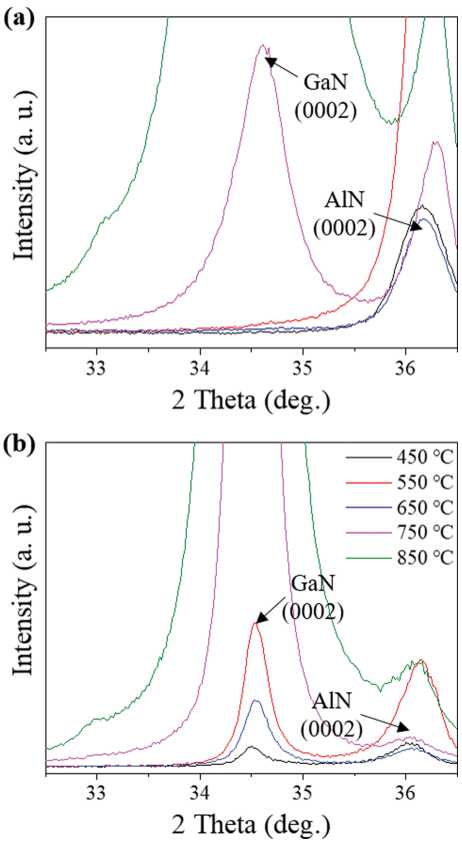

Fig. 2. XRD data of LT-GaN grown at different temperatures (a) before and (b) after annealing process.

넓은 peak을 보였다(Fig. 2(a)). Annealing 후 모든 시편에서 GaN (0002) peak intensity가 증가한 반면 AlN (0002) peak의 경우 상대적으로 감소하였다(Fig. 2(b)). 이는 annealing 과정에서 NH_3와 미반응 Ga metal의 반응으로 형성된 GaN 및 기존에 형성된 GaN의 결정화와, 표면에 형성된 핵의 응집에 의한 노출된 사파이어 면적의 감소에 의한 것이다. 즉, epi-GaN 성장 전 annealing 공정은 LT-GaN의 결정화를 촉진하여 LT-GaN으로부터

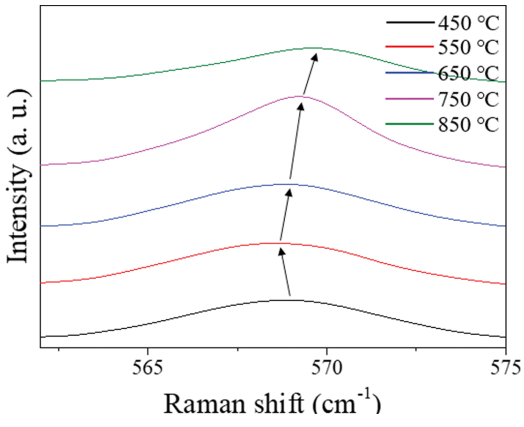

Fig. 3. E_2 (high) peak of each epi-GaN on LT-GaN grown at different temperatures.

www.kci.go.kr

발생하는 다결정 형성을 억제하는 단계이다[21,22].

Figure 3는 각기 다른 LT-GaN가 epi-GaN의 잔류 응력에 미치는 영향을 보여준다. 550°C에서 성장한 시편에서 상대적으로 red shift가 발생하였으며 이는 LT-GaN의 응력 완화 효과가 나타났음을 보여준다[10,23]. LT-GaN는 잔류 응력과 더불어 GaN의 표면 형상에도 영향을 미치며, 550°C LT-GaN 위에 성장한 epi-GaN를 제외한 나머지 시편에서 균열과 다결정이 관찰되었다(Fig. 4). 높은 밀도의 Ga droplet을 가진 450°C 시편과 높은 밀도의 핵 및 LT-GaN의 결정성이 가장 좋았던 850°C 시편에서 부분적인 다결정이 형성되었고, 650°C와 750°C 시편에서는 표면 균열이 관찰되었다. 이와 같은 형상 차이는 크게 두 가지 요인으로 볼 수 있다. 첫째로, 저온에서 형성된 미반응 Ga metal의 양이다. 금속 원자는 다른 원자에 비해 상대적으로 이동이 자유로우며, GaN의 경우 Ga 원자의 이동도가 N 원자보다 높다. 다량의 Ga metal을 함유한 핵의 경우, Ga metal에 의해 main 성장에서 측면 성장이 촉진되어 경면을 형성하게 된다[24,25]. 하지만, 450°C 시편의 경우, Fig. 4(a)에서 구형의 형상으로부터 다결정이 형성되는 것을 확인하였다. 450°C 시편에서 다량의 Ga metal은 annealing 과정에서 metal droplet으로 응집하고 해리 방지를 위해 사용한 NH_3와 반응하여 poly-GaN를 형성한다. 그리고 main 성장에서 사파이어에 수직 방향과 다른 방향으로 성장이 진행되며 다결정을 유발한다. 즉, 낮은 온도에서 성장이 진행되면 과량의 미반응물이 표면에 잔류하게 되고, 그로부터 다결정이 형성되어 epi-GaN의 결정질이 저하된다. 두번째는 LT-GaN의 다공성 구조이다. 저온에서 성장된 GaN의 경우, annealing 과정에서 GaN의 형성 및 결정화가 일어나지만 여전히 상대적으로 넓은 반치폭을 보이고 있으며 치밀하지 못한 구조를 가지게 된다[26]. LT-GaN의 다공성 구조는 LT-GaN과 사파이어 사이의 계면에서 발생하는 응력을 계면에 집중시키면서 상부로 전파되는 응력의 상당량을 억제한다. 하지만 annealing 후에도 낮은 결정질을 가지는 LT-GaN이 고밀도로 형성되어 있을 경우, LT-GaN이 epi-GaN의 결정질에 미치는

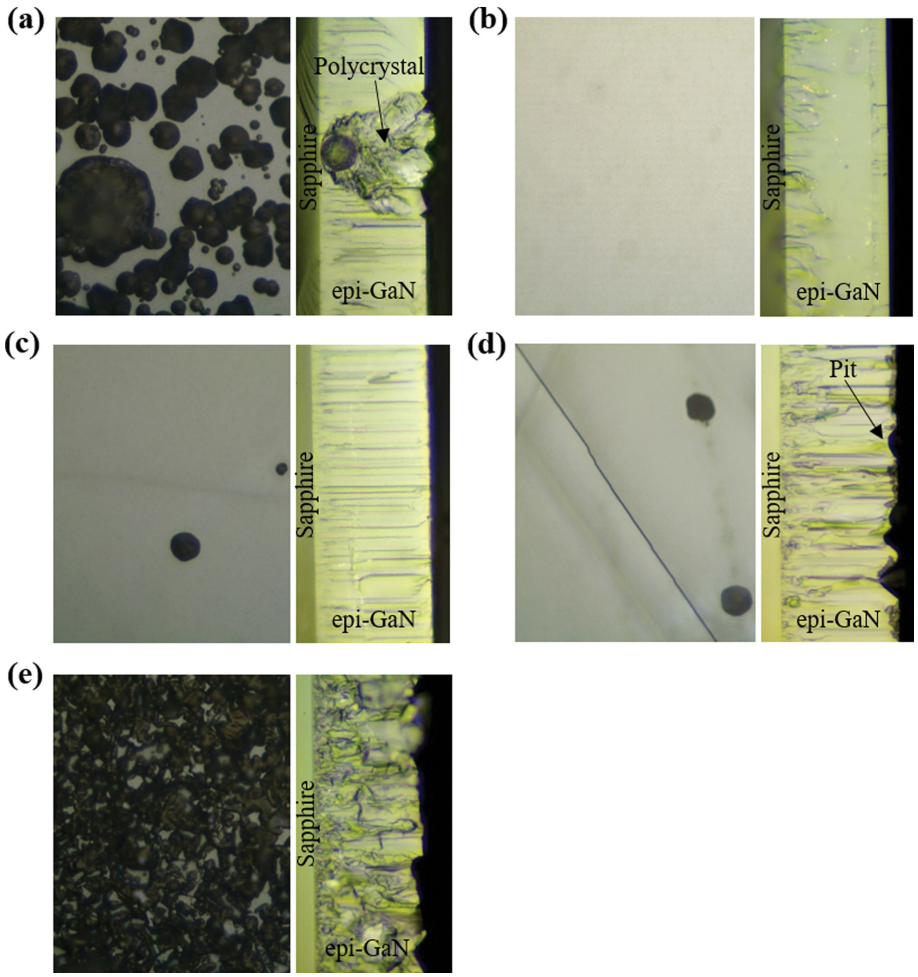

Fig. 4. Surface and cross-section OM images of epi-GaN on LT-GaN grown at different temperatures: (a) 450°C, (b) 550°C, (c) 650°C, (d) 750°C, and (e) 850°C.

www.kci.go.kr

영향이 커지면서 epi-GaN에 다결정을 유발하는 원인으로 작용하게 된다[27]. 이는 850°C와 750°C 시편에서 다결정이 형성된 것으로 확인할 수 있다(Fig. 4(d), (e)). 이를 통해 표면에 형성된 LT-GaN의 결정 상태와 밀도에 따라 epi-GaN의 응력 완화 효과 및 형상에 차이점을 볼 수 있었다. 상기 내용을 고려했을 때, 550°C에서 성장된 LT-GaN을 사용 시, epi-GaN의 효과적인 응력 완화와 높은 결정질을 얻을 수 있었다.

4. 결 론

자체 제작한 수직형 HVPE 성장 장비를 활용하여 LT-GaN의 성장 온도에 따른 특성 변화와 epi-GaN에 응력 완화 효과를 확인하였다. 성장 온도에 따라 반응 가스 활성도의 변화로 LT-GaN의 결정 상태와 밀도에 차이가 있었다. Annealing 과정 이후 LT-GaN 위에 성장된 epi-GaN 중 550°C에서 성장한 LT-GaN를 사용한 시편에서 가장 낮은 잔류 응력을 보였다. 반면 450°C에서 성장한 LT-GaN을 사용한 시편의 경우, Ga droplet로부터 다결정이 형성되었고, 750°C 이상에 성장한 LT-GaN을 사용한 시편의 경우 다수의 pit과 균열 그리고 다결정을 형성하고 있었다. LT-GaN의 다공성 구조와 Ga metal의 밀도는 GaN의 측면 성장을 촉진함과 동시에 계면에서 발생하는 응력을 흡수하는 역할을 하였지만, 너무 낮은 온도 혹은 높은 온도에서 형성되는 다량의 Ga metal과 고밀도의 LT-GaN은 오히려 다결정과 결함을 유발하는 원인으로 작용하는 것을 확인할 수 있었다.

감사의 글

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

References

[1] J.H. Edgar, “Properties of group III nitrides” (Institution of Electrical Engineers, London, 1994).
[2] S. Strite, M.E. Lin and H. Morkoç, “Progress and prospects for GaN and the III-V nitride semiconductors”, Thin Solid Films 231 (1993) 197.
[3] I.M. Watson, “Metal organic vapour phase epitaxy of AlN, GaN, InN and their alloys: A key chemical technology for advanced device applications”, Coord. Chem. Rev. 257 (2013) 2120.
[4] T.J. Flack, B.N. Pushpakaran and S.B. Bayne, “GaN technology for power electronic applications: a review”, J. Electron. Mater. 45 (2016) 2673.
[5] J. Hu, H. Wei, S. Yang, C. Li, H. Li, X. Liu, L. Wang and Z. Wang, “Hydride vapor phase epitaxy for gallium nitride substrate”, J. Semicond. 40 (2019) 101801.
[6] K.S.H. Kawakami, K. Tsubouchi and N. Mikoshiba, “Epitaxial growth of AlN film with an initial-nitriding layer on a-Al_2O_3 substrate”, Jpn. J. Appl. Phys. 27 (1988) L161.
[7] D.S. Wuu, W.K. Wang, K.S. Wen, S.C. Huang, S.H. Lin, S.Y. Huang and C.F. Lin, “Defect reduction and efficiency improvement of near-ultraviolet emitters via laterally overgrown GaN on a GaN/patterned sapphire template”, Appl. Phys. Lett. 89 (2006) 161105.
[8] Q. Huo, Y. Shao, Y. Wu, B. Zhang, H. Hu and X. Hao, “High quality self-separated GaN crystal grown on a novel nanoporous template by HVPE”, Sci. Rep. 8 (2018) 3166.
[9] S. Nakamura, “GaN growth using GaN buffer layer”, Jpn. J. Appl. Phys. 30 (1991) L1705.
[10] F.-W. Yang, Y.-Y. Chen, S.-W. Feng, Q. Sun and J. Han, “Effects of thickness of a low-temperature buffer and impurity incorporation on the characteristics of nitrogen-polar GaN”, Nanoscale Res. Lett. 11 (2016) 509.
[11] E. Richter, Ch. Hennig, M. Weyers, F. Habel, J.-D. Tsay, W.-Y. Liu, P. Bruckner, F. Scholz, Yu. Makarov, A. Segal and J. Kaeppeler, “"Reactor and growth process optimization for growth of thick GaN layers on sapphire substrates by HVPE”, J. Cryst. Growth 277 (2005) 6.
[12] C.E.C. Dam, P.R. Hageman and P.K. Larsen, “Carrier gas and position effects on GaN growth in a horizontal HVPE reactor: An experimental and numerical study”, J. Cryst. Growth 285 (2005) 31.
[13] J. Meng and Y. Jaluria, “Numerical simulation of GaN growth in a metalorganic chemical vapor deposition process”, J. Manuf. Sci. Eng. 135 (2013) 061013.
[14] P. Kempisty and S. Krukowski, “Crystal growth of GaN on (0001) face by HVPE-atomistic scale simulation”, J. Cryst. Growth 303 (2007) 37.
[15] A.H. White and W. Melville, “The decomposition of ammonia at high temperatures”, J. Am. Chem. Soc. 27 (1905) 373.
[16] S.A. Kukushkin, V.N. Bessolov, A.V. Osipov and A.V. Luk’yanov, “Mechanism and kinetics of early growth stages of a GaN film”, Phys. Solid State 44 (2002) 1399.
[17] S. Alexandrov, A. Kovalgin and D. Krasovitskiy, “A study of CVD of gallium nitride films by in situ gas-phase UV spectroscopy’, J. Phys. IV 05 (1995) 183.
[18] Z. Dong, Y. Andre, V.G. Dubrovskii, C. Bougerol, C. Leroux, M.R. Ramdani, G. Monier, A. Trassoudaine, D. Castelluci and E. Gil, “Self-catalyzed GaAs nanowires on silicon by hydride vapor phase epitaxy”, Nanotechnol. 28 (2017) 125602.
[19] E. Ruiz, S. Alvarez and P. Alemany, “Electronic structure and properties of AlN”, Phys. Review B 49 (1994) 7115.
[20] R. Ramesh, R. Loganathan, S.S. Menon, K. Baskar and S. Singh, “Controlled nucleation and growth of nanostructures by employing surface modified GaN based

www.kci.go.kr

layers/heterostructures as bottom layer", RSC Adv. 4 (2014) 7112.
[21] T. Onozu, R. Miura, S. Takami, M. Kubo, A. Miyamoto, Y. Iyechika and T. Maeda, "Investigation of thermal annealing process of GaN layer on sapphire by molecular dynamics", Jpn. J. Appl. Phys. 39 (2000) 4400.
[22] J.C. Zolper, M.H. Crawford, A.J. Howard, J. Ramer and S.D. Hersee, "Morphology and photoluminescence improvements from high-temperature rapid thermal annealing of GaN", Appl. Phys. Lett. 68 (1996) 200.
[23] L. Zhen-Kun, K. Yi-Lan, H. Ming, Q. Yu, X. Han and N. Hong-Pan, "An experimental analysis of residual stress measurements in porous silicon using micro-raman spectroscopy", Chin. Phys. Lett. 21 (2004) 403.
[24] T. Zywietz, J. Neugebauer and M. Scheffler, "Adatom diffusion at GaN (0001) and (000$\bar{1}$) surfaces", Appl. Phys. Lett. 73 (1998) 487.
[25] H. Fujikura, K. Iizuka and S. Tanaka, :Realization of low dislocation GaN/sapphire wafers by 3-step metalorganic vapor phase epitaxial growth with island induced dislocation control", Jpn. J. Appl. Phys. 42 (2003) 2767.
[26] Y. Tian, Y. Shao, X. Hao, Y. Wu, L. Zhang, Y. Dai, Q. Juo, B. Zhang and H. Hu, "Preparation and optimization of freestanding GaN using low-temperature GaN layer", Front. Mater. Sci. 13 (2019) 314.
[27] J. Prażmowska, R. Korbutowicz, R. Paszkiewicz, A. Szyszka, J. Serafinczuk, A. Podhorodecki, J. Misiewicz and M. Tlaczala, "Optimization of GaN nucleation layer deposition conditions on sapphire substrates in HVPE system", Vacuum 82 (2008) 988.

www.kci.go.kr