

Thickness optimization of the bulk GaN single crystal grown by HVPE processing variable control

Jae Hwa Park*, Hee Ae Lee*, Joo Hyung Lee*, Cheol Woo Park*, Jung Hun Lee*, Hyo Sang Kang*, Suk Hyun Kang***, Sin Young Bang**, Seong Kuk Lee*** and Kwang Bo Shim*†

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

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

***UNIMO Photron, Seoul 06584 Korea

(Received April 7, 2017)

(Revised April 15, 2017)

(Accepted April 19, 2017)

Abstract GaN single crystals were grown by controlling of various processing parameters such as growing temperature, V/III ratio and growing rate. We optimized thickness of bulk GaN single crystal by analyzing defect of surface and inside of the GaN single crystal for application to high brightness and power device. 2-inch bulk GaN single crystals were grown by HVPE (hydride vapor phase epitaxy) on sapphire and their thickness was 0.3~7.0 mm. Crystal structure of the grown bulk GaN was analyzed by XRD (X-ray diffraction). The surface characteristics of the grown bulk GaN were observed by OM (optical microscope) and SEM (scanning electron microscopy) with measuring EPD (etch pits density) of the GaN crystals.

Key words HVPE, GaN, Dislocation density, Hexagonal V-pit

HVPE 법에서의 공정변수 조절에 의한 bulk GaN 단결정의 두께 최적화

박재화*, 이희애*, 이주형*, 박철우*, 이정훈*, 강효상*, 강석현***, 방신영**, 이성국***, 심광보*†

*한양대학교, 신소재공학과, 서울, 04763

** (주)에임즈마이크론, 김포, 10124

***유니모포트론, 서울, 06584

(2017년 4월 7일 접수)

(2017년 4월 15일 심사완료)

(2017년 4월 19일 게재확정)

요약 다양한 성장온도, V/III 비율, 성장속도와 같은 공정변수의 조절을 통하여 GaN 단결정을 성장시키고, 그에 따른 표면 및 재료 내부의 결함분석을 통하여 고휘도·고출력의 소자적용을 위한 bulk GaN 단결정의 두께를 최적화하였다. 2인치 직경의 sapphire 기판 위에 HVPE(hydride vapor phase epitaxy) 공정변수들을 조절하여, 0.3~7.0 mm 두께의 GaN 결정을 성장시켰다. 성장된 GaN 단결정의 구조분석을 위하여 XRD 분석을 사용하였고, 공정변수의 변화에 따른 표면 특성은 광학현미경을 이용하여 관찰하였다. 성장된 두께에 따른 결함밀도 분석을 위하여 화학습식 에칭하였고, 에칭된 표면을 SEM으로 관찰하였다.

1. 서론

III족 질화물계 화합물 반도체 중 하나인 GaN(gallium nitride)는 wurtzite 구조를 가지는 직접 천이형 재료로, 3.4 eV의 넓은 에너지 밴드갭을 가지는 반도체 물질이다.

특히, GaN는 InN(1.92 eV)나 AlN(6.2 eV)와의 연속적인 고용도를 가져, $In_xGa_{1-x}N$ 나 $Ga_xAl_{1-x}N$ 와 같은 삼원계의 고용체 형성이 가능하며, 가시광선영역부터 자외선 영역까지 넓은 파장영역에서 LD(laser diode), LED(light emitting diode)와 같은 광학 재료로의 응용이 가능하다 [1, 2]. 뿐만 아니라 높은 열전도도(1.3 W/cm)와 고온에서의 안정성, 포화 전자이동도가 큰 장점을 가져, 고온, 고출력 전자소재로의 활용가능성도 기대된다[3, 4].

†Corresponding author

E-mail: kbshim@hanyang.ac.kr

GaN은 열역학적으로는 매우 안정하다고 알려져 있지만, 630°C 이상의 온도에서 분해되는 특성과 용점 부근에서의 질소의 높은 분압 등의 요인으로 액상으로 결정을 성장시키는 성장법의 적용이 어렵다[5, 6]. 따라서 현재 GaN의 성장은 MOCVD(metal-organic chemical vapor deposition)이나, HVPE(hydride vapor phase epitaxy)와 같은 기상이동 방식의 화학반응법 등이 주로 사용하게 되는데[7], 기상법으로 성장 시 액상법에 비하여 결함의 발생이 용이하고, 특히 사용되는 이중기판의 영향으로 GaN 단결정 내부는 필연적으로 결함을 함유하게 되는데, 생성된 결함의 밀도는 GaN의 응용분야를 결정하는 주요한 요소이다[8].

초고휘도의 LED, LD 그리고 전력소자로의 응용을 위해서는 양질의 GaN 단결정 기판이 필요하며, 이를 위한 방법으로 GaN 단결정을 두껍게 성장시키는 bulk GaN 단결정의 성장은 결함밀도를 감소시킬 수 있는 방법 중 하나이다[8]. 하지만, 두께가 증가된 만큼 오랜 시간의 성장이 진행되어야 하기 때문에 성장 과정 중, 여러 공정변수의 조절이 불가피하다. 따라서, 본 연구에서는 vertical HVPE 성장장치를 활용하여 다양한 두께로 성장시킨 GaN 단결정의 내부 결함 및 표면에 생성되는 결함 등을 분석하여, GaN 기판을 전자소자로 응용하기 위한 결정 두께와 공정을 최적화 하고자 하였다.

2. 실험과정

GaN 단결정 성장은 수직형 HVPE 성장장치를 활용하여 대기압에서 2인치의 (0001) sapphire 기판 위에 성장시켰다. Ga 소스로는 Ga metal(6N)을 사용하였고, HCl 가스(6N)에 반응시켜 GaCl을 형성하였다. 질소(N) 소스로는 NH₃ 가스를 사용하였으며, carrier 가스로는 액체 질소를 기화시켜 사용하였다. 성장된 GaN 단결정의 두께는 Fig. 1에 나타난 바와 같이 0.3~7.0 mm이었으며,

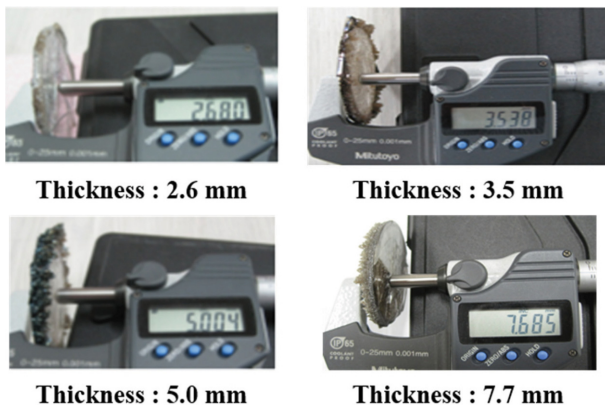


Fig. 1. Thickness of GaN grown by HVPE method.

공정변수는 이전의 발표한 내용과 같다[10].

성장된 GaN의 결정구조의 분석은 X-선 회절법(XRD, Rigaku, RAD-C, Japan)을 활용하였다. 성장된 GaN 단결정 (0001) 면의 표면 관찰을 위하여 광학현미경(OM, BiMeince, S39CM, Korea)을 사용하였다. 두께 증가에 따른 결함밀도의 분석은 KOH-NaOH eutectic 조성의 용융액을 이용하여 실시하였으며, 410°C에서 25분 가량 GaN 단결정을 에칭 한 후, 그 표면을 SEM(Jeol, JSM-5900LV, Japan)을 이용하여 분석하였다[11].

3. 결과 및 토론

Fig. 2는 두께 변화에 따른 성장된 GaN 단결정의 GaN 면과 sapphire 기판면을 보여준다. 두께가 증가함에 따라 sapphire 기판면에 cracking이 발생하는 모습을 보여준다. 이러한 cracking은 단결정의 성장 도중 혹은 성장 후 냉각 중에 발생한다고 알려져 있다[12]. 성장 시 발생하는 크랙의 경우는 GaN 단결정과 sapphire 결정기판 사이의 약 a-축으로 약 13.1% 차이를 보이는 격자 부정합이 주된 요인이고[13], 후자의 경우는 GaN 단결정과 sapphire 결정 기판 사이의 a_c 방향으로 약 -25.5% 열팽창 계수 차이에 의한 크랙의 생성이며, 이는 결정의 크랙 발생의 가장 직접적인 원인으로 보고되고 있다[14].

본 연구에서는 이러한 문제를 극복하기 위하여 성장초기에 완화층을 성장하고, 성장 후 냉각시 HVPE 성장로의 서냉 공정을 도입 함으로써, 크랙의 생성을 방지하고자 하였다[15]. Fig. 2에서 약 0.3 mm로 성장된 GaN 결정면과 sapphire 기판의 경우, GaN 결정면과 sapphire 기판 모두 크랙이 발생하지 않았으나, GaN 결정과 sapphire 기판이 동시에 휘어졌다. 이는 성장 시 격자 부정합에 의한 인장력이 완화층 삼입으로 인하여 다소 감소하였으나, 냉각 시 발생하는 잔여 응력이 더해지며, 기

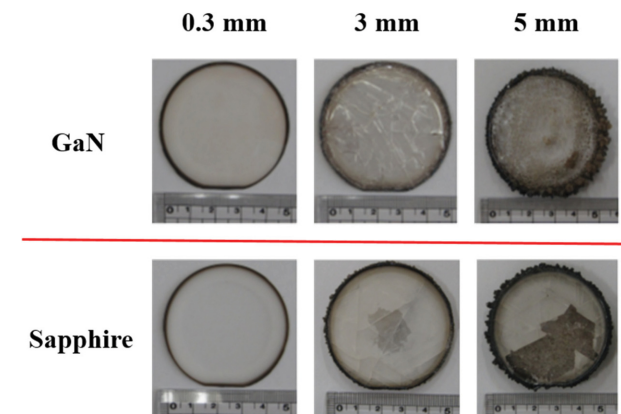


Fig. 2. Relationship between crack and thickness of the GaN single crystal.

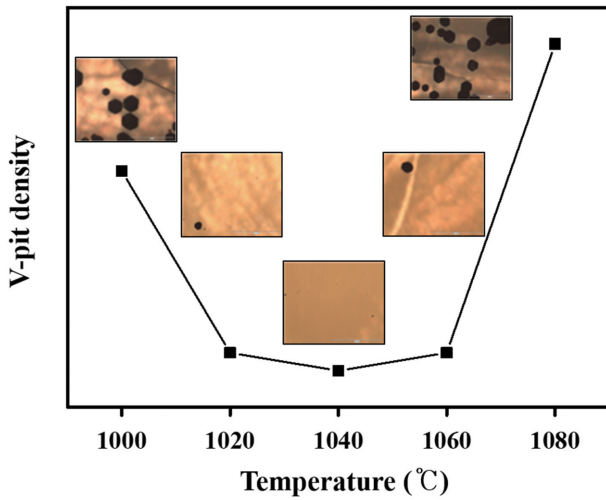


Fig. 3. Variation of hexagonal V-pits morphology with growth temperature.

판을 휘게 만드는 것으로 판단된다[16]. GaN 막 두께를 1.5 mm 증가하였을 경우, 성장된 GaN 결정과 sapphire 기판 모두 크랙이 발생하였음을 확인할 수 있었는데, 위 결과를 바탕으로 도입된 완화층 및 서냉공정이 이 두께에서 발생하는 잔류 응력을 해결할 수 없음을 확인할 수 있다.

GaN 단결정을 3.0 mm 두께이상으로 성장시킬 경우, sapphire 기판에서만 crack이 발생하였고, 성장된 GaN 단결정에서는 crack이 형성되지 않았다. 즉, 3.5 mm 이상 bulk GaN으로의 성장을 통해 crack free한 GaN 단결정을 얻을 수 있었으며, 이는 성장초기 도입한 완화층의 성장 및 서냉 공정이 bulk GaN의 성장 시 crack을 제어할 수 있는 공정임을 확인할 수 있었다.

GaN의 성장시 대표적인 공정변수는 성장온도, V/III 비율, 성장속도, 기판의 회전속도이며, 이들을 최적으로 조절하는 것이 GaN 단결정의 품질 향상시키기 위한 핵심 포인트라고 할 수 있다. Fig. 3은 성장온도 변화에 따른 표면의 육각 V-pit들의 변화를 보여준다. 1000°C 이하의 온도에서는 결정의 표면이 매끄럽지 못하고, V-pit의 크기가 크고, 밀도 또한 높은 것을 볼 수 있으며, 온도가 증가함에 따라서 성장된 표면이 평탄화 되며, 표면의 V-pit이 제어되었음을 확인할 수 있다. 1040°C 이상의 온도에서는 V-pit들이 다시 생성되었으며, 1080°C에서는 V-pit들이 다수 발생하였으며, 표면에 Ga 금속이 존재함을 확인하였다. 이는 높은 성장온도로 인하여, GaN 단결정의 표면 일부가 Ga과 N으로의 해리가 일어났기 때문으로 판단된다[17].

Fig. 4는 V/III 비에 따른 표면에 존재하는 V-pit과 poly-crystal의 밀도를 나타낸 것이다. Fig. 4(a)에서 보는 바와 같이, 초기 V/III 비가 4.0 일 때, 표면의 다수의 poly-crystal이 형성되었으며, V/III 비가 증가함에 따라

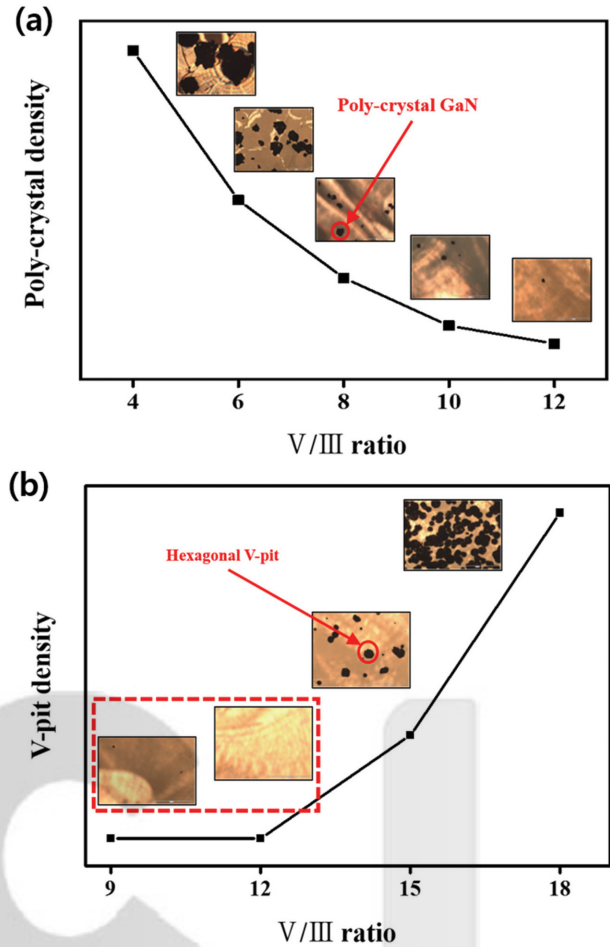


Fig. 4. Variation of surface defects morphology with V/III ratio: (a) Poly-crystalline GaN, (b) hexagonal V-pits.

서 입자의 크기가 작아지고, 점차 소멸되는 현상을 확인할 수 있었으며, 표면에 생성되는 V-pit들의 경우, V/III 비가 9.0~12.0 사이에서 V-pit이 존재하지 않는 매끄러운 성장된 면이 관찰되었으며, 그 이상으로 비가 변할 경우 점차적으로 pit의 크기들이 증가하고, 그 밀도 또한 증가함을 확인할 수 있다. 표면에 생성되는 다결정 입자들의 경우 성장속도를 높이기 위하여 적당량 이상의 HCl 가스를 공급하거나, NH₃ 가스에 비하여 HCl 가스의 양이 많아짐에 따라서 발생의 빈도가 높으며, 위 결과를 바탕으로 성장의 최적 V/III 비는 9.0~12.0 사이로 판단된다.

Fig. 5는 성장속도의 변화가 결정에 미치는 영향이다. 성장속도는 GaN 단결정의 상업성을 높이기 위한 핵심 인자이다. 100 μm/hr 이하의 온도에서는 표면의 V-pit들이 생성되지 않았으나, 그 이상의 온도에서는 V-pit들이 점차적으로 생성되기 시작하였으며, 125 μm/hr 이상의 성장속도에서는 V-pit뿐만 아니라, GaN 다결정이 표면에 생성됨을 확인할 수 있었다. 이러한 결과로 미루어 볼 때, 경제성 있는 GaN의 성장을 위하여, 표면의

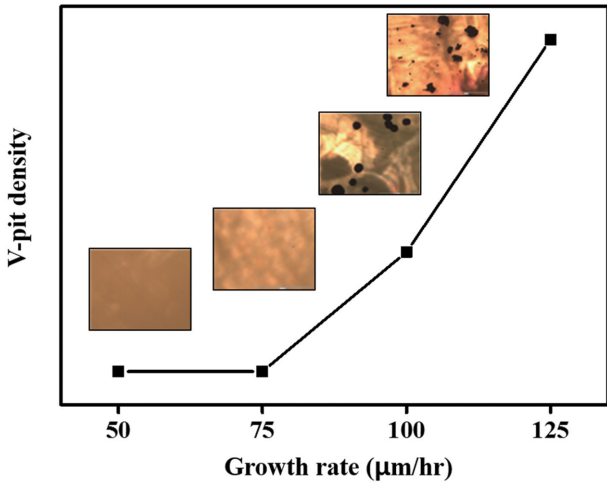


Fig. 5. Variation of hexagonal V-pits morphology with growth rate.

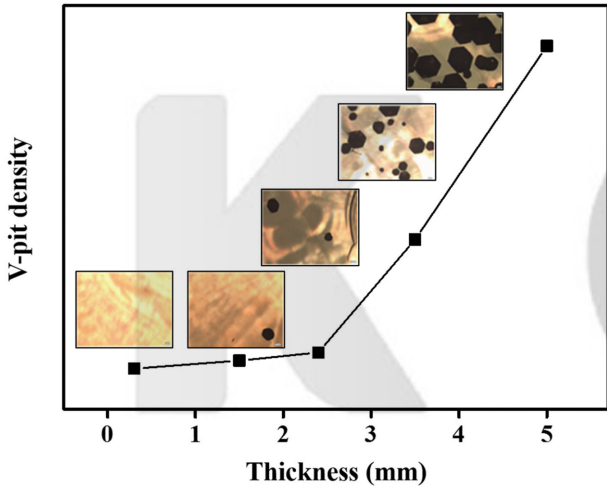


Fig. 6. Variation of hexagonal V-pits morphology with thickness of GaN single crystal.

결함을 제어하면서, 성장속도를 높이기 위해서는 다른 공정변수와 연동하여, 성장조건을 확립이 절실함을 확인할 수 있었다. 따라서, 품질이 우수한 bulk GaN 단결정의 성장을 위해서는 이러한 대표적인 공정변수들의 최적화를 요한다.

Fig. 6은 앞선 내용을 바탕으로 성장시킨 GaN의 두께에 따른 GaN 단결정의 표면을 보여준다. 0.3 mm의 결정 두께에서는 기 확립된 조건으로 표면의 결함이 없는 투명한 결정을 성장시킬 수 있었으나, 성장과정 중 기판 소재인 sapphire의 bowing 현상으로 인하여, 기판의 뒷면 일부에도 GaN이 생성되었음을 확인하였다. 1.5 mm 두께에서는 소량의 V-pit 들이 관찰되었으며, 기판과 GaN 사이의 열팽창 계수 차에 의하여, crack이 심하게 생성되었음을 확인할 수 있었으며, 이는 2.4 mm 두께에서도 해결되지 않았다. 3.5 mm 이상의 두께에서는 V-pit

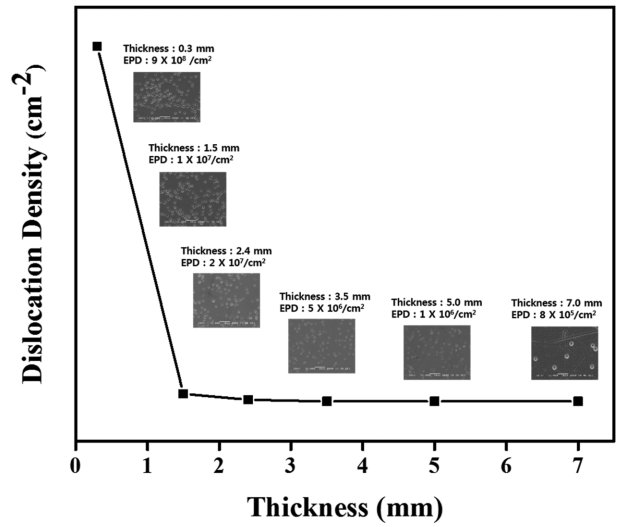


Fig. 7. Variation of dislocation density with increasing thickness of GaN crystal growth.

이 일부 표면에 생성되었으며, 가장자리 부근에 많은 다결정들의 생성이 있었다. 이렇게 생성된 가장자리의 다결정은 본 연구실에서 고안한 석영링을 활용하여 효과적으로 제거할 수 있었다. 5 mm 두께로 성장한 GaN의 경우 GaN 단결정 내의 크랙이 발생하지 않았으며, 결정 표면에서 형성되기 시작하였던 다결정 및 육각 V-pit 들의 크기가 커지기 시작하였으며, 7.0 mm가 되어서는 표면의 crack은 없었으나, 표면의 다량의 표면결함이 관찰되었다.

Fig. 7은 KOH/NaOH eutectic 조성의 etchant를 활용하여, 성장된 단결정의 두께에 따른 EPD(etch pits density)의 변화를 측정하여, Sapphire 기판과의 계면 부근에서는 약 $10^{12}/\text{cm}^2$ 의 전위밀도를 가졌으나, 0.3 mm 두께에서는 약 $9 \times 10^9/\text{cm}^2$ 를 보였으며, 2.4 mm까지는 전위밀도가 급속도로 감소하다가 그 이상의 두께에서는 완만하게 감소하는 경향을 보이고, 두께 1.0 mm 이상에서는 $10^7/\text{cm}^2$ 로 감소함을 확인할 수 있다. 5 mm 두께까지 성장한 GaN의 경우 EPD 값은 $10^6/\text{cm}^2$ 였으며, 7.0 mm까지 성장시킨 GaN의 경우 $8 \times 10^5/\text{cm}^2$ 으로, 5 mm GaN에 비하여 EPD 값의 소폭의 감소가 있었음을 확인할 수 있다.

4. 결 론

HVPE 법으로 0.3~7.0 mm의 두께로 성장한 GaN 단결정은 XRD를 활용하여 [0002] 방향으로 성장되었음을 확인하였다. 광학현미경을 활용하여 성장된 GaN 단결정의 표면 관찰 결과, 5 mm 이상의 두께에서 표면에 다량의 hexagonal V-pit 일부의 다결정 상들이 관찰되었다.

반면, 7.0 mm 두께까지 성장시킨 GaN의 경우 표면의 대부분이 다결정상 이었음을 확인할 수 있었다. 두께에 따른 EPD의 측정을 통한 내부 결함의 관찰결과, 두께 증가에 따라서 EPD의 감소는 확인되었으나, 표면에 생성된 결함밀도 등과 종합적으로 볼 때, 본 연구실에서 보유한 HVPE 성장로를 활용할 경우, 5 mm의 두께에서 양질의 GaN 단결정을 얻을 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 산업통상자원부에서 주관하는 소재원천기술 개발사업(과제번호: 10041188)과 (주)에임즈마이크론과 한양대학교 산학협력단과의 산학공동 연구과제(과제번호: 20160000002413)로 수행되었습니다.

References

- [1] D. Ehrentraut and Z. Sistar, "Advances in bulk crystal growth of AlN and GaN", *MRS Bull.* 34 (2009) 259.
- [2] D.G. Zhao, D.S. Jiang, J.J. Zhu, H. Wang, Z.S. Liu, S.M. Zhang, Y.T. Wang, Q.J. Jia and H. Yang, "An experimental study about the influence of well thickness on the electroluminescence of InGaN/GaN multiple quantum wells", *J. Alloys Compd.* 489 (2010) 461.
- [3] D.K. Oh, B.G. Choi, S.H. Kang, S.Y. Kim, S.A. Kim, S.K. Lee, J.H. Chung, K.H. Kim and K.B. Shim, "Surface morphology variation during wet etching of GaN epilayer grown by HVPE", *J. Korean Cryst. Growth Cryst. Technol.* 22 (2012) 261.
- [4] H. Morkoc, S. Strite, G.B. Gao, M.E. Lin, B. Sverdlov and M. Burns, "Large-band-gap SiC, III-V nitride, and II-VI ZnSe-based semiconductor device technologies", *J. Appl. Phys.* 76 (1994) 1363.
- [5] D. Brunner, H. Angerer, E. Bustarret, F. Freudenberg, R. Hopler, R. Dimitrov, O. Ambacher and M. Stutzmann, "Optical constants of epitaxial AlGaIn films and their temperature dependence", *J. Appl. Phys.* 82 (1997) 5090.
- [6] M. Krysko, M. Sarzynski, J. Domagala, I. Grzegory, B. Lucznik, G. Kamler, S. Porowski and M. Leszczynski, "The influence of lattice parameter variation on microstructure of GaN single crystals", *J. Alloys Comp.* 401 (2005) 261.
- [7] H.P. Maruska and J.J. Tietjen, "The preparation and properties of vapor-deposited single-crystal-line GaN", *Appl. Phys. Lett.* 15 (1969) 327.
- [8] N. Chaaben, T. Boufaden, A. Fouzri, M.S. Bergaoui and B. El Jani, "High resolution X-ray diffraction of GaN grown on Si (1 1 1) by MOVPE", *Appl. Surf. Sci.* 253 (2006) 241.
- [9] 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.
- [10] D.K. Oh, S.Y. Bang, B.G. Choi, P. Maneeratanasam, S.K. Lee, J.H. Chung, J.A. Freitas Jr. and K.B. Shim, "Surface morphology and optical property of thermally annealed GaN substrates", *J. Cryst. Growth* 356 (2012) 22.
- [11] J.H. Park, Y.P. Hong, C.W. Park, H.M. Kim, D.K. Oh, B.G. Choi and K.B. Shim, "The molten KOH/NaOH wet chemical etching of HVPE-grown GaN", *J. Korean Cryst. Growth Cryst. Technol.* 22 (2012) 261.
- [12] E. Arslan, M.K. Ozturk, A. Teke, S. Ozcelik and E. Ozbay, "Buffer optimization for crack-free GaN epitaxial layers grown on Si(111) substrate by MOCVD", *J. Phys. D : Appl. Phys.* 41 (2008) 155317.
- [13] D. Zhu, D.J. Wallis and C.J. Humphreys, "Prospects of III-nitride optoelectronics grown on Si", *Rep. Prog. Phys.* 76 (2013) 106501.
- [14] K. Hiramatsu, T. Detchprohm and I. Akasaki, "Relaxation mechanism of thermal stresses in the heterostructure of GaN grown on sapphire by vapor phase epitaxy", *Jpn. J. Appl. Phys.* 32 (1993) 1528.
- [15] U. Jahn, M. Musolino, J. Lahnemann, P. Dogan, S.F. Garrido, J.F. Wang, K. Xu, D. Cai, L.F. Bian, X.J. Gong and H. Yang, "The hydride vapor phase epitaxy of GaN on silicon covered by nanostructures", *Semicond. Sci. Technol.* 31 (2016) 065018.
- [16] 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.
- [17] F. Kelly, R. Chodelka, R.K. Singh, S.J. Pearton, M. Overberg and J. Fitz-Gerald "GaN films annealed under high pressure", *Sol. Sta. Elec.* 47 (2003) 1081.