

## Fabrication and characterization of GaN substrate by HVPE

Dong Keun Oh, Bong Geun Choi, Sin Young Bang, Jong Won Eun, Jun Ho Chung, Seong Kuk Lee\*, Jin Hyun Chung\* and Kwang Bo Shim†

Division of Materials science and Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

\*UNIMO Photron, Seoul 133-791, Korea

(Received August 2, 2010)

(Revised August 13, 2010)

(Accepted August 16, 2010)

**Abstract** Bulk GaN single crystal with 1.5 mm thickness was successfully grown by hydride vapor phase epitaxy (HVPE) technique. Free-standing GaN substrates of  $10 \times 10$ ,  $15 \times 15$  mm size were fabricate after lift-off of sapphire substrate and their optical properties were characterized properties for device applications. X-ray diffraction patterns showed (002) and (004) peak, and the FWHM of the X-ray rocking curve (XRC) measurement in (002) was 98 arcsec. A sharp photoluminescence spectrum at 363 nm was observed and defect spectrum at visible range was not detected. The hexagonal-shaped etch-pits are formed on the GaN surface in  $200^\circ\text{C}$   $\text{H}_3\text{PO}_4$  at 5 minutes. The defect density calculated from observed etch-pits on surface was around  $5 \times 10^6/\text{cm}^2$ . This indicates that the fabricated GaN substrates can be used for applications in the field of optodevice, and high power electronics.

**Key words** Bulk GaN, HVPE, FWHM, Etch-pit, LED, LD

## HVPE법으로 성장시킨 GaN substrate 제작과 특성 평가

오동근, 최봉근, 방신영, 은종원, 정준호, 이성국\*, 정진현\*, 심광보†

한양대학교, 신소재공학과, 서울, 133-791

\*유니모포트론, 서울, 133-791

(2010년 8월 2일 접수)

(2010년 8월 13일 심사완료)

(2010년 8월 16일 게재확정)

**요약** 본 연구에서는 HVPE를 이용하여 sapphire(001) 기판 위에 직경 2 inch, 두께 약 1.5 mm인 bulk GaN를 성장하고, 이를 mechanical polishing을 통해  $10 \times 10$ ,  $15 \times 15$  mm 크기의 free-standing GaN template을 제작하여 그 특성을 평가하였다. 성장된 GaN 단결정의 X-ray diffraction pattern 결과 (002) 및 (004) 면으로부터의 회절에 의한 peak가 나타났으며, (002) 면의 DCXRD(Double crystal X-Ray diffraction) rocking curve peak의 반치폭(FWHM)은 98 arcsec으로 나타났다. 제작한 GaN template는 363 nm 파장에서 sharp한 PL spectrum을 나타내었으며, 불순물 defect에 의한 yellow 영역에서의 broad peak은 관찰되지 않았으며, 제작된 GaN template표면의 etch-pit 밀도는  $5 \times 10^6/\text{cm}^2$ 으로 매우 낮았다. 이러한 분석결과를 통하여 성장된 GaN template는 LED 및 LD 등의 청색 발광소자 및 고온, 고출력 소자용 기판재료로 응용이 가능할 것으로 생각 된다.

### 1. 서 론

Gallium nitride(GaN)는 상온에서 3.4 eV의 wide band-gap을 갖는 직접천이형 화합물 반도체로, 청색 발광 소자용 재료로서 세계적으로 활발하게 연구되고 있는 대표적인 물질이다. 기존의 화합물 반도체(ZnS, InP, GaAs 등)

에 비해 고온에서 구조적 안정성이 매우 우수하고 높은 경도와 열전도, 화학적 안정성 등과 같은 특성을 가졌기 때문에 고온 고출력 전자소자로도 각광을 받고 있다 [1, 2]. 이러한 장점으로 인하여 지난 몇 년 동안 bulk 형태의 GaN ingot을 성장시키기 위해 많은 연구자들이 노력을 해 왔고, 현재도 여전히 bulk 형태의 GaN 성장은 매우 중요한 이슈이다.

하지만, III족 질화물 반도체는 높은 용점 및 용점 부근에서의 질소의 높은 분압으로 인해 bulk 형태로 성장하기가 매우 어려운 문제점을 안고 있다. 즉, GaN는 열

†Corresponding author

Tel: +82-2-2220-0501

Fax: +82-2-2291-7395

E-mail: kbshim@hanyang.ac.kr

역학적으로 매우 안정한 편이지만 630°C 이상의 온도에서부터 분해되기 때문에[3, 4] 일반적인 결정성장방법으로 성장하기가 거의 불가능하여 현재는 MOCVD(metal-organic chemical vapor deposition)나 HVPE(hydride vapor phase epitaxy) 같은 기상이동방식(vapor transportation)을 이용한 화학반응(chemical reaction) 방법을 사용하여 GaN 단결정을 성장시키기 위한 연구가 지속되고 있다[5].

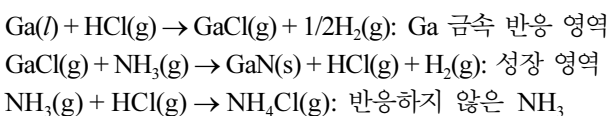
또 한가지의 문제점으로는 GaN 단결정을 성장시키기 위한 격자 정합 기판이 없다는 것이다. GaN 성장을 위해 Sapphire, SiC, GaAs, Si, ZnO 등의 많은 기판이 사용되어 왔으나 좋은 특성을 갖는 GaN 단결정은 SiC와 Sapphire 외의 다른 기판에서는 얻지 못하였다. SiC의 경우 성장된 GaN의 품질은 좋은 반면에 상대적으로 가격이 Sapphire보다 비싸다는 단점 때문에 현재 세계적으로 기상성장에 의한 GaN 단결정 성장에는 Sapphire가 대부분 사용되고 있다[6].

본 연구에서는 성장속도가 빠르면서도(>100  $\mu\text{m/hr}$ ) 양질의 결정을 얻을 수 있다는 장점을 갖고 있는 HVPE법으로 sapphire(001) 기판 위에 두께 약 1.5 mm의 bulk GaN 단결정을 성장하였고, self-separation방법을 사용하여 sapphire 기판 분리를 통해 freestanding bulk GaN 단결정을 제조하였으며, diamond slurry를 이용한 mechanical polishing 방법으로 10 × 10 mm, 15 × 15 mm 크기의 free-standing GaN template 기판을 제작하였다. 이와 같이 제조된 GaN 기판의 LED/LD 소자용 wafer로의 응용 가능성을 알아보기 위해 광학 현미경과 SEM을 이용하여 GaN 단결정의 표면상태와 미세구조를 관찰하였고, x-선 회절장치를 이용해 결정 구조를 확인하고, 이중 결정 x-선 회절(DCXRD)의 반치폭(FWHM)과 etching에 의한 결함밀도 측정을 통해 결정 품질을 평가하였다. 또한, 광 루미네센스(PL) 측정을 통하여 광학적 특성을 평가해 보았다.

## 2. 실험

본 연구에서는 bulk GaN 성장을 위해 자체 제작한 HVPE 시스템을 사용하였다.

Ga금속에 HCl 기체를 반응시켜 GaCl 기체를 만들고 이를 NH<sub>3</sub> 가스와 반응시켜 GaN을 성장시켰다. 이러한 기본적인 반응들은 다음과 같이 이루어진다.



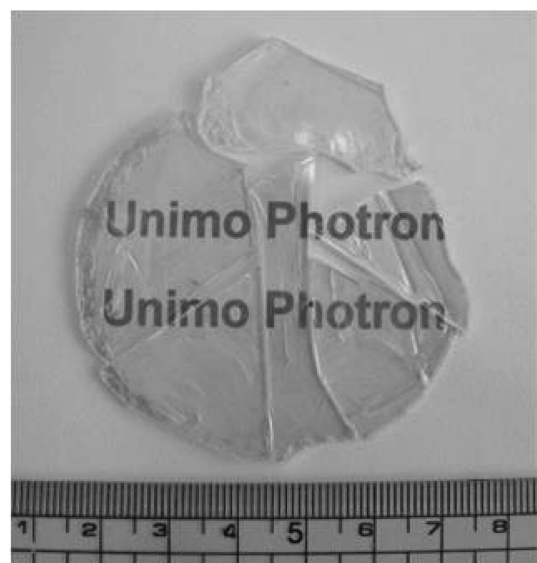
결과적으로, GaN, NH<sub>4</sub>Cl, HCl, H<sub>2</sub>가 얻어지며, 단지 GaN만이 성장온도에서 기판 위에 성장된다. 성장 속도는

약 70~120  $\mu\text{m/hr}$ 가 되게 조절 하였다.

성장된 GaN 단결정의 결정 배향을 관찰하기 위해 High Resolution X-ray Diffraction을 관찰하였다. High Resolution x-ray diffraction 측정은  $\lambda = 1.542(\text{Cu K}\alpha)$ 를 사용하여  $\theta/2\theta$  scan을 20~80° 영역에서 측정하였다. 또한 광학적 특성 평가를 위해 상온 에서 PL을 측정 하였으며, 여기원으로는 파장 325 nm를 갖는 연속파형 He-Cd 레이저(power: 2.5 mW)를 사용하였다, 또한 제작된 free-standing GaN template의 etch-pit을 관찰하기 위해 광학 현미경(Optical Microscope)과 주사전자현미경(SEM)을 이용하였다.



(a)



(b)

Fig. 1. (a) As grown GaN (2 inch, 1.5 mm), (b) After separate of sapphire.

### 3. 결과 및 고찰

일반적으로 HVPE법에 의해 성장된 GaN 박막은 증착 속도가 빠른 반면 표면 거칠기가 크고 박막내의 결함이 많은 것으로 알려져 있으나, 기판의 증착온도, 질화온도 및 원료가스의 몰분율 등 증착변수를 적절히 조절하여 최적의 증착조건을 구현할 경우, 표면 거칠기가 양호하고 결정성이 뛰어난 양질의 GaN 박막증착이 가능한 것으로 알려져 있다[7]. 본 연구에서는 HVPE 반응기를 사용하여 증착한 GaN 결정의 품질은 성장 온도에 의하여 크게 영향을 받았고, 950~1100°C 성장온도 영역에서 두께 약 1.5 mm의 GaN 단결정을 성장하였으며, Fig. 1(a) (b)에 나타내었다.

HVPE법으로 성장된 bulk GaN 단결정의 X-ray diffraction pattern을 Fig. 2에 나타내었다. GaN의 XRD peak들은  $2\theta = 34.7^\circ, 73.0^\circ$  위치에서 나타났으며 이들 peak들은 각각 육방정 GaN의 C축 방향에 해당되는 (002) 및 (004) 면으로부터의 회절에 의한 것으로, 성장된 GaN은 C축 방향으로 배향된 단결정 상태임을 알 수 있었다.

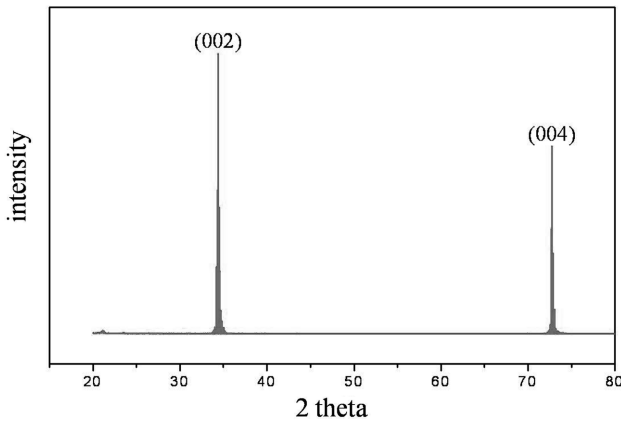


Fig. 2. X-Ray diffraction pattern of as grown GaN.

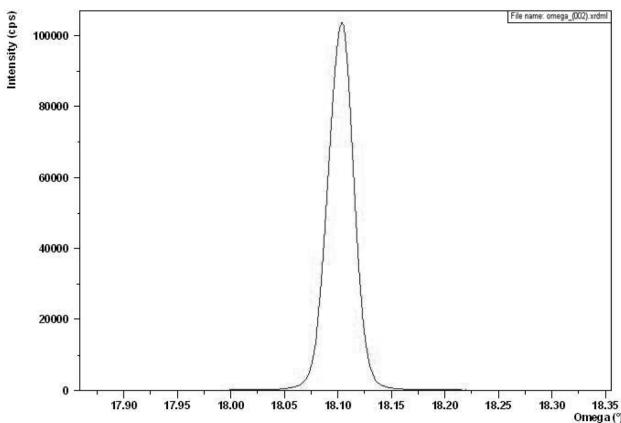


Fig. 3. X-Ray rocking curve of (002).

Fig. 3은 (002) 면의 DCXRD(Double crystal X-Ray diffraction) rocking curve를 보여 주고 있다. rocking curve를 통해 성장된 막의 결정질을 알 수 있는데 결정의 완전성이 높을수록 그의 반치폭이 좁고 피크강도가 크게 된다[8]. X-선 회절 peak의 반치폭(FWHM)은 98 arcsec이며, XRD 결과와 DCXRD rocking curve를 통해 성장된 bulk GaN 품질 또한 우수함을 알 수 있었다.

Fig. 4는 성장된 GaN의 광학적 특성을 알아보기 위해 photoluminescence(PL)을 측정된 결과이다. PL 측정시 excitation 광원으로는 파장이 325 nm인 He-Cd 레이저를 사용하였다. 그림에서 볼 수 있듯이 성장된 GaN은 상온에서 363 nm의 파장에서 최대 peak를 나타내었다. GaN 성장시, deep-level에서의 불순물에 의한 yellow 영역에서의 broad한 peak가 관찰되기도 하는데[9] 이는 nitrogen vacancy와 관련된 deep intrinsic level에서의 재결합으로 인한 것으로 알려져 있으며, 적층 결함 및 전위와 같은 구조적 결함과 관련되어 박막의 광 특성을 크게 저하시킨다[10].

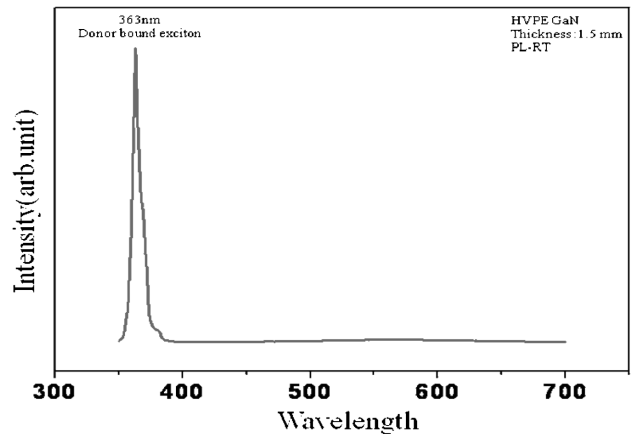


Fig. 4. PL spectra of as grown GaN.

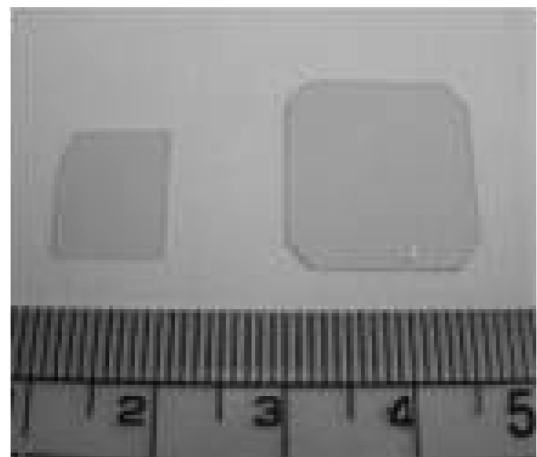


Fig. 5. Free-standing GaN substrate (10 × 10, 15 × 15 mm).

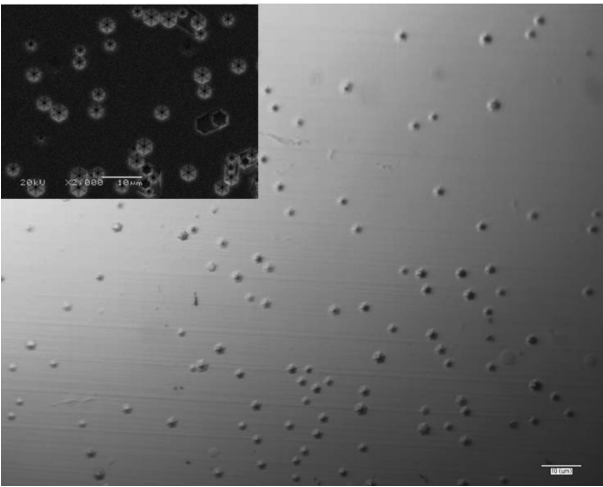


Fig. 6. OM, SEM image of after 200°C H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> etching at 5 min.

성장된 GaN에서는 yellow luminescence peak가 거의 발견되지 않는 것으로 보아 광학적 특성 또한 매우 우수한 것으로 판단된다. Fig. 5는 성장된 GaN 단결정에서 사파이어 기판을 분리 후 diamond slurry를 이용하여 Ga-face를 경면 가공하여 만든 10 × 10, 15 × 15 mm 크기의 free-standing GaN Template이다. 제작된 GaN template의 결함 밀도를 알아보기 위하여 200°C H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 용액에 5분간 etching하여 나타난 etch-pit을 Fig. 6에 나타내었다. OM 및 SEM 사진에서 보이는 육각형 모양들은 하나의 결함에 해당하는 etch-pit들이며, 이때의 결함 밀도는  $5 \times 10^6/\text{cm}^2$  이었다.

#### 4. 결 론

HVPE 방법을 이용하여 Sapphire(001) 기판 위에 두께 1.5 mm의 bulk GaN 단결정을 성장하고, 사파이어 기판을 제거 후 diamond slurry를 이용하여 Ga-face의 mechanical polishing을 통해 free-standing GaN template을 제작 하였다.

성장된 GaN 단결정의 XRD 측정결과 c축(002) 방향으로 성장되었음을 확인 할 수 있으며, DCXRD FWHM은 98 arcsec으로 결정 품질이 우수함을 알 수 있었다. PL spectrum에서는 363 nm 파장에서 최대 peak가 관찰되었고, 제작된 GaN template을 200°C H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 용액으로 5분간 etching 했을 때 육각형 모양의 etch-pit이 나타났

으며 이때의 개수는  $5 \times 10^6/\text{cm}^2$ 으로 결함밀도가 매우 낮은 상태이며 LED 및 LD 등의 청색 발광소자용 기판 재료로 응용이 가능할 것으로 사료된다.

#### 감사의글

본 연구는 중소기업청 기술혁신 개발사업(08.12.01~10.11.31)의 지원으로 인해 이루어졌습니다.

#### 참 고 문 헌

- [ 1 ] H. Morkoc, et al., "Large-band-gap SiC, III-V nitride, and II-VI ZnSe-based semiconductor device technologies", J. Appl. Phys. 76 (1994) 1363.
- [ 2 ] S. Yoshida, S. Miswa and S. Gonda, "Properties of Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N films prepared by reactive molecular beam epitaxy", J. Appl. Phys. 53 (1982) 6844.
- [ 3 ] I. Grzegory, J. Jun, M. Bockowski, S. Krukowski, M. Wroblewski, B. Lucznik and S. Porowski, "III-V Nitrides-thermodynamics and crystal growth at high N<sub>2</sub> pressure", J. Phys. Chem. Solids 56 (1995) 639.
- [ 4 ] O. Ambacher, M.S. Brandt, R. Dimitrov, T. Metzger, M. Stutzmann, R.A. Fischer, A. Miehler, A. Bergmaier and G. Dollinger, "Thermal stability and desorption of Group III nitrides prepared by metal organic chemical vapor deposition", J. Vac. Sci. Techno. B14 (1996) 3532.
- [ 5 ] H.P. Maruska and J.J. Tietjen, "The preparation and property of vapor-deposited single-crystal-line GaN", Appl. Phys. Lett. 15 (1974) 327.
- [ 6 ] O. Madelung, Data in Science and Technology, edited by R. Poerschke (Springer, Berlin, 1991).
- [ 7 ] T. Detchprom, K. Hiramatsu, K. Itoh and I. Akasaki, "Relaxation process of the thermal strain in the GaN/a-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> heterostructure and determination of the intrinsic lattice constant of GaN free from the strain", Jpn. J. Appl. Phys. 31 (1992) L1454.
- [ 8 ] H.K. Jung and S.J. Chung, "Investigation of the Polarity in GaN Grown by HVPE", Korean J. Crystallography 14(2) (2003) 93.
- [ 9 ] J.W. Lee, J.B. Yoo, D.J. Byun and D.H. Kum, "Study on the growth characteristics of thin GaN on sapphire substrate using hydride vapor phase epitaxy", Korean Journal of Materials Research 7(6) (1997).
- [ 10 ] M. Herrera-Zaldivar, P. Hernandez, J. Piqueras, V.V. Sukhoveyev, V.A. Inavtsov and Y.G. Shereter, "Origin of yellow luminescence from reduced pressure grown bulk GaN crystals", Appl. Phys. A 71 (2000) 55.