

논문 2011-48IE-2-1

HVPE(Hydride Vapor Phase Epitaxy) 성장법으로 Ti metal mask를 이용한 GaN 성장연구

(GaN Grown Using Ti Metal Mask by HVPE(Hydride Vapor Phase Epitaxy))

김 동 식*

(Dong Sik Kim)

요 약

HVPE법으로 $3\mu\text{m}$ 의 GaN epi를 성장하고 이 위에 DC 마그네트론 Sputter를 이용하여 Ti stripe 패턴 형성하였으며 다시 HVPE를 이용하여 $120\mu\text{m} \sim 300\mu\text{m}$ 두께의 GaN를 overgrowth하였다. 성장된 GaN는 SEM 측정으로 Ti 패턴한 부분에서 void가 관찰되었고 보다 두꺼운 GaN를 성장시에는 크랙이 void를 따라 발생할 수 있음을 확인하였으며 XRD측정으로 FWHM은 188 arcsec로 측정되었다. 성장전의 GaN epi와의 반치폭을 비교하였을 때 패턴에 사용된 Ti는 overgrowth시 결정성에는 크게 영향을 주지 않는다는 것을 확인하였다.

Abstract

The epitaxial GaN layer of $120\mu\text{m} \sim 300\mu\text{m}$ thickness with a stripe Ti mask pattern is performed by hydride vapor phase epitaxy(HVPE). Ti stripe mask pattern is deposited by DC magnetron sputter on GaN epitaxial layer of $3\mu\text{m}$ thickness is grown by hydride vapor phase epitaxy(HVPE). Void are observed at point of Ti mask pattern when GaN layer is investigated by scanning electron microscope. The Crack of GaN layer is observed according to void when it is grown more thick GaN layer. The full width at half maximum of peak which is measured by X-ray diffraction is about 188 arcsec. It is not affected its crystallization by Ti material when GaN layer is overgrown on Ti stripe mask pattern according as it is measure FWHM of overgrowth GaN using Ti material against FWHM of first growth GaN epitaxial layer.

Keywords : HVPE, GaN, Ti strip, void

I. 서 론

질화 갈륨(GaN) 직접 천이형 넓은 대역 간극(wide band gap)의 III-V 화합물 반도체로 InN(1.95eV), AlN(6.2eV)와 이종 접합을 만들거나 성분 변화를 주어 다양한 밴드 구조를 갖게 할 수 있어 가시광 영역에서

부터 UV영역까지 여러 파장영역에서의 광전자 소자에 응용이 가능하고, 또한 고출력 전자 소자나 고온 동작 소자, 고주파수 동작 SAW(surface acoustic wave) 소자 등에 응용 가능성이 높은 물질이다^[1]. 질화 갈륨 기판은 Homoepitaxial 성장이 가능하게 하여 우수한 결정질의 III족 질화물 소자 구조를 구현할 수 있다. 질화 갈륨 기판은 사파이어 기판을 사용할 때 Heteroepitaxial 성장에 따른 문제점인 높은 결함밀도와 상당한 내부 응력을 극복할 수 있으며, 사파이어 기판이 가지는 문제점인 열전도도가 좋지 않아 고전원을 인가시 발열의 문제, 절연으로 인한 수직전극 제작의 불가능 등을 극복할 수 있게 하여 소자 제작시 공정을 쉽게 할 수 있으

* 평생회원, 인하공업전문대학 컴퓨터시스템과
(Dept. of Computer Systems & Engineering, Inha Technical College)

※ 본 연구는 2010학년도 인하공업전문대학 교내 연구
비지원에 의하여 수행 되었습니다.
접수일자: 2011년3월17일, 수정완료일: 2011년6월15일

며, 소자의 특성 및 수명을 향상시킬 수 있다.

HVPE 방법은 2인치 질화갈륨 기판을 얻기 위한 일반적인 방법으로 알려져 있으며 사파이어 기판위에 200 μm 이상의 질화갈륨 후막을 성장하고 이것을 레이저를 조사하여 분리하는 방법이 주로 사용되고 있다^[2~4]. 이 레이저를 이용한 분리 방법은 많은 시간을 요하며, 성공률도 낮아 질화갈륨 기판의 비용을 상승시키는 요인이 된다.

레이저를 이용한 분리 방법을 대체하기 위하여 CrN 버퍼를 성장하고 이를 화학적으로 제거하거나^[5], GaN nanorod^[6], 매우 얇은 AlN 패턴^[7], SiNx 패턴^[8], NH₄Cl^[12] 등을 형성하여 온도차와 사파이어와 GaN 사이의 스트레인에 의한 자립 분리 방법이 연구되어지고 있다.

본 연구에서는 사파이어 기판과 GaN막을 분리를 쉽게 하는 방법으로 Ti stripe 패턴 mask를 이용하여 Overgrowth를 진행하고 성장 후 Ti 금속을 화학적으로 제거하고, Ti 금속이 제거된 부분을 통해 GaN etching 용액을 투입시켜 확대시킴으로써 기판과 overgrowth된 막을 쉽게 분리하려는 목적^[13]으로 Ti를 이용하여 stripe 패턴을 형성하고 그 위의 HVPE를 이용하여 GaN를 overgrowth하여 그 특성을 살펴보았다.

II. 실험 방법

실험은 HVPE에 의한 GaN epi 성장, DC 마그네트론 스퍼터에 의한 stripe Ti 패턴 형성 그리고 HVPE를 이용한 Ti 패턴 형성된 GaN위에 후막 GaN를 성장하는 순서로 진행하였다. 기판으로는 2인치 (0001)방향의 430 μm 두께의 C plane 사파이어 기판을 이용하였다.

본 실험에 사용된 HVPE는 수평형으로서 6개의 온도 존을 제어할 수 있는 전기로로 구성되어 있으며 그중 1 ~ 3 존은 Ga 금속을 HCL과 반응시켜 GaCl을 형성시키는 소스 존, 4 ~ 6 존은 소스 존에서 형성된 GaCl과 암모니아 가스가 결합되어 성장이 이루어지는 성장존으로 나누어 일정한 온도를 조절할 수 있도록 하였다. 이번 실험에서는 소스 존의 온도는 830 $^{\circ}\text{C}$, 성장 존은 1030 $^{\circ}\text{C}$ 로 각각 온도를 유지하였다. III 소스로는 6N의 순도의 Ga 금속과 5N 순도의 HCl 가스가 결합하여 GaCl을 형성하였고, V족 소스로는 6N NH₃ 가스를 GaN 성장을 위한 소스로 사용하였다. 그리고 HCl, NH₃, GaCl을 운반하기 위한 캐리어 가스 및 전체적인 분위기 가스로

는 질소 가스를 사용하였다.

GaN를 epi를 성장하기 위하여 사파이어 기판을 성장 영역에 투입 후 성장온도인 1030 $^{\circ}\text{C}$ 까지 올려 NH₃ 가스를 이용하여 Nitridation과정을 거치면서 웨이퍼 클리닝 및 초기에 GaN가 쉽게 성장될 수 있는 조건을 만들어 주었다. 그 후 Ga 금속이 있는 소스 영역에 HCl 가스를 투입함으로써 성장이 진행되게 된다. 이때 공급된 가스의 조건은 HCl 50 sccm, NH₃ 1000 sccm, 캐리어 가스 및 전체적인 분위기 가스인 N₂는 7 SLM를 공급하였다. 성장은 대기압에서 진행되었다. 성장은 3 μm 두께를 성장하였다.

HVPE를 이용하여 성장된 GaN epi위에 Ti 패턴은 Loadlock시스템이 장착된 DC 마그네트론 스퍼터를 이용하여 진행하였다. 소스 타겟은 6N Ti metal을, 전체적인 분위기 가스는 4N의 Ar 가스를 이용하였다. 성장 전 초기 진공은 TMP를 이용하여 3.8×10^{-7} Torr까지 형성시켰으며 이후 Ar 가스 20scccm을 투입하여 진공도가 9.6×10^{-3} Torr에서 플라즈마를 발진시켜 Ti를 증착 하였다. 이때의 스퍼터진 조건은 272V, 0.40A 이었다. Stripe Ti 패턴은 SUS재질의 open 5 μm , blank 10 μm 를 이용하여 형성하였고 <110> 방향이 되게 하였으며, 상온에서 100 Å 두께를 증착하였다. 그림 1은 SUS로 제작된 shadow mask microscope 사진을 보였다.

이렇게 Ti pattern이 형성된 GaN epi를 다시 HVPE에 투입하여 regrowth를 진행하였다. 성장 온도 조건은 소스 영역과 성장영역 각각 830 $^{\circ}\text{C}$, 1030 $^{\circ}\text{C}$ 이었으며, 가스 공급은 HCL, NH₃, N₂ 각각 50 sccm, 1000 sccm, 7000 sccm을 공급하였다.

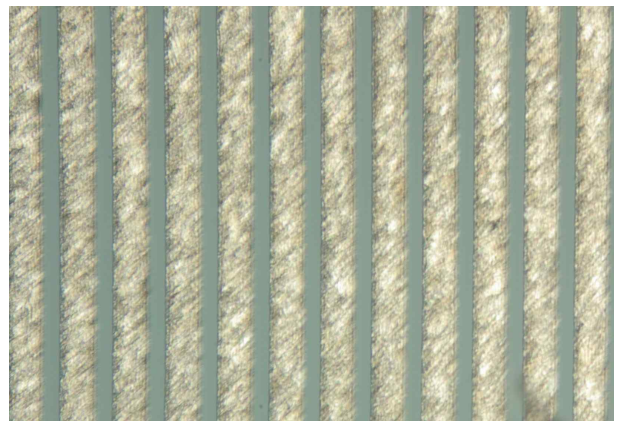


그림 1. SUS shadow mask 마이크로스코프 사진.(open 5 μm , blank 10 μm)

Fig. 1. Photograph of microscope about SUS shadow mask.(open 5 μm , blank 10 μm)

Regrowth 성장에서는 Ti stripe 패턴과 NH₃의 반응으로 TiN 형성이 되지 않도록 nitridation을 진행하지 않고 동시에 III, V 소스를 공급함으로써 성장이 되게 하였다. 성장은 <1100> 방향, 100Å 두께의 Ti stripe pattern에 대해 120μm, 300μm 두께를 수행하였다. 성장 후 CuKα 방사를 이용한 X-ray diffraction(XRD)으로 결정구조를 관찰하였는데, 이때의 XRD 출력은 45kV-40mA이고 2θ 34.56°에서 ω 스캔하였다. 성장된 GaN의 단면 특성을 HITACHI S-4200 Scanning electron microscopy(SEM)을 이용하여 관찰하였다.

III. 실험결과 및 논의

그림 2는 사파이어 기판위에 HVPE를 이용하여 3μm

의 GaN epi를 성장시키고 그 위에 100Å두께의 Ti metal을 <1100>방향을 따라 stripe 패턴을 형성하고 다시 HVPE를 이용하여 overgrowth 한 GaN 단면의 SEM 이미지 사진이다.

그림 2의 (a), (b), (c)는 120μm두께로 Ti stripe 패턴 위에 overgrowth한 샘플에 대한 SEM 이미지 사진이다. 그림 2 (a)는 사파이어 기판부터 전체적인 모습을 보인 이미지 사진이고, 그림 (b)는 그림 2 (a)에서 일부 확대한 SEM 이미지 사진이다. 그림 2 (c)는 그림 (a)와 다른 부분에서의 SEM 단면 이미지이다. 그림 2 (d)는 300μm두께로 Ti stripe 패턴위에 overgrowth한 샘플의 SEM 단면 이미지이다. 그림 2 (a)에서 보이는 것처럼 사파이어기판, 초기 GaN epi, regrowth GaN된 부분이 확실하게 구분이 되어 진다. 특히 GaN epi 위에

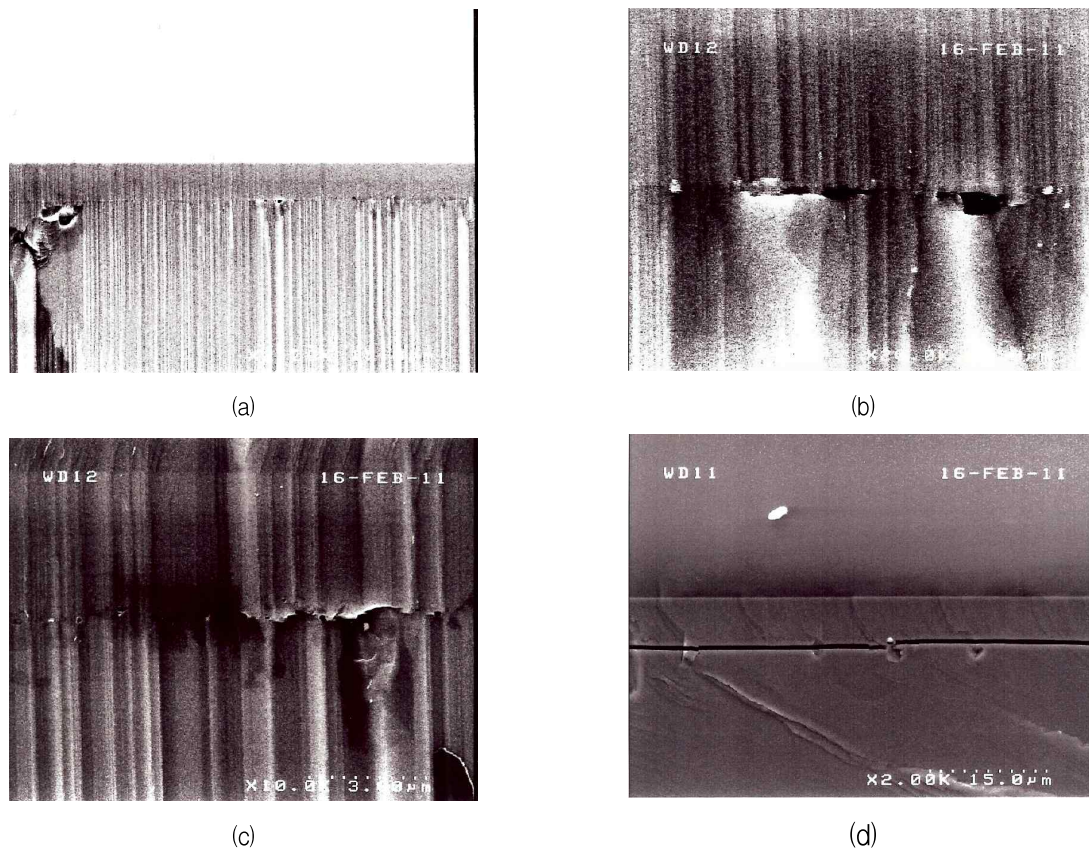


그림 2. Ti stripe 패턴을 사용하여 성장한 GaN의 SEM 사진.

(a) 120μm 두께로 재성장한 GaN의 단면사진(배율 X2,000), (b) 120μm 두께로 재성장한 GaN의 단면 사진 (배율 X20,000), (c) 120μm 두께로 재성장한 GaN의 다른 지점 단면 사진 (배율 X10,000) (d) 300μm 두께로 재성장한 GaN의 단면사진 (배율 X2,000)

Fig. 2. SEM images of GaN layer using Ti stripe pattern.

(a) cross section(X2000), (b) cross section(X20000), (c) other point cross section(X10000) of 120μm thickness overgrowth, (d) cross section(X2000) of 300μm thickness GaN overgrowth

Ti stripe 패턴된 layer 부분에서 크거나 작은 void가 보인다. 이와 같은 현상은 M. Hainno와 K. Hiramatsu은 텅스텐 금속을 mask를 형성하였을 경우, K.Hara은 Ta 금속을 mask로 사용하였을 때도 이와 비슷하게 void가 형성된다고 보고 하였다^[9~11]. M. Hainno 등은 이와 같은 현상을 수소분위기에서 W 금속이 촉매로서 작용하여 radical hydrogen을 생성하고 이것이 GaN의 decompose를 쉽게 하여 Ga과 NH₃로 해리되고 해리된 Ga이 GaN 층을 etching한다고 설명하였다. K.Hara는 TaN의 형성으로 GaN가 해리되고 해리된 Ga이 GaN층을 etching하는 것으로 설명하였다. 이와 마찬가지로 본 실험에서도 Ti 금속을 이용한 stripe 패턴은 쉽게 TiN를 형성하고 이는 GaN의 해리를 촉진하여 이로 인해 해리된 Ga은 GaN막을 에칭하여 void가 형성된 것으로 보인다. Void의 크기는 TiN 형성되는 양에 따라 비례하는 할 것으로 예상되며 Ti 금속의 두께에 따라 조절할 수 있을 것으로 보인다. 이와 비슷한 실험으로는 K.Hara는 Ta 금속의 두께가 증가함에 따라 Void의 크기가 증가됨을 보고하였다^[11]. 그림 2 (c)는 (a)와 다른 부분에서의 SEM 이미지를 보인 것으로 void 현상이 일부에 국한된 것이 아니고 Ti stripe 패턴이 적용된 layer 전체적으로 나타남을 알 수 있다. 그림 2 (d)는 300 μ m 두께로 GaN를 overgrowth 하였을 때의 단면 이미지이다. 전체적으로 균일하게 형성된 것은 아니지만 일부 void가 형성된 부분의 면을 따라 크랙이 발생하였다. 이것은 300 μ m 두께로 성장된 GaN와 사파이어 기판사이의 물성차이에 의해 스트레스가 발생하여 void가 형성된 지점이 다른 부분보다 쉽게 크랙을 유발한 것으로 보인다. 그림 2 (a), (b), (c)의 120 μ m 두께로 GaN를 overgrowth하였을 때의 결과는 형성된 void가 사파이어 기판과 성장된 GaN 층 사이의 물리적 특성을 완충시켜주는 역할을 한 것으로 생각된다. 이에 따라서 void 크기, 양, 주기성을 조절함으로써 사파이어 기판위에 원하는 두께로 크랙 없이 성장도 가능하며, 또는 Laser lift-off 방법이 아닌 물리적 차이를 이용한 self lift-off 또는 보다 쉬운 lift-off가능 할 것으로 보인다.

그림 3은 HVPE로 성장된 GaN의 (0002) 면의 ω scan의 rocking curve 결과이다. 그림 3 (a)는 사파이어 위에 3 μ m 두께의 GaN epi를 성장한 샘플을 측정하고, 그림 3 (b)는 GaN epi위에 Ti mask를 사용하여 120 μ m 두께로 regrowth한 샘플의 측정 결과이다. (0002) 면에 대한 ω scan의 반치 폭은 3 μ m 두께의 GaN epi는

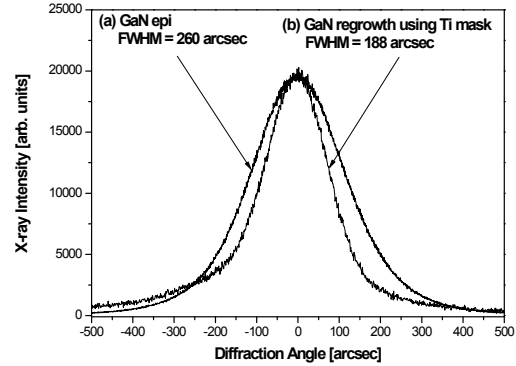


그림 3. HVPE로 성장한 GaN의 XRD(X-ray diffraction) rocking curve.

(a) 3 μ m 두께의 GaN epi, (b) Ti stripe 패턴을 이용하여 120 μ m 두께로 재성장한 GaN

Fig. 3. XRD(X-ray diffraction) rocking curve spectrum of GaN layer by HVPE.

(a) 3 μ m GaN epi, (b) 120 μ m thickness GaN regrowth using Ti stripe pattern

260 arcsec의 값이, GaN epi위에 Ti mask를 사용하여 120 μ m 두께로 regrowth한 샘플은 188 arcsec 값이 측정되었다. XRD의 반치폭(FWHM)은 결정성에 영향을 받기 때문에 GaN epi위에 Ti mask를 사용하여 120 μ m 두께로 regrowth한 샘플이 반치 폭이 좋아지는 것은 Ti metal이 GaN 성장 시에 결정성에는 크게 영향을 주지 않는다는 것을 보여준다. 또한 GaN epi위에 Ti mask를 사용하여 120 μ m 두께로 regrowth한 샘플의 ω scan의 rocking curve를 보면 약간 비대칭성의 모양을 보이고 있다. 이것이 GaN가 두껍게 지면서 사파이어 기판과 GaN사이의 압축성 응력이 작용해서인지 아니면 Ti 패턴에 따른 dislocation들이 몰려서 인지는 보다 많은 검증이 필요할 것으로 보인다.

IV. 결론

HVPE법으로 Ti stripe 패턴을 3 μ m 두께의 GaN epi 위에 제작하고 그것을 다시 overgrowth한 GaN의 특성을 살펴보았다. 성장된 GaN의 단면을 SEM 측정으로 Void를 확인할 수 있었으며, GaN를 보다 두껍게 성장 시에는 이 void가 크랙에 영향을 줄 수 있음을 보였다. XRD 결과로 패턴 형성 시 사용된 Ti는 overgrowth시 GaN의 결정성에는 크게 영향을 주지 않음을 확인할 수 있었다. Ti 패턴에 의하여 크랙감소 또는 Lift-off의 효과에 대하여는 Ti 패턴의 두께에 따라, 패턴 모양에 따

라 그리고 overgrowth되는 GaN의 성장 공정조건에 대한 연구는 추가적으로 필요할 것으로 보인다.

참 고 문 헌

- [1] S. Nakamura, S. Pearton, and G. Fasol, "The Blue Laser Diode"(Springer, New York, 1997).
- [2] E. Richter, Ch. Henning, 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, 6 (2005).
- [3] K. Fujito, Sh. Kubo, H. Nagaoka, T. Mochizuki, H. Namita, and S. Nagao, "Bulk GaN crystals grown by HVPE", J. Cryst. Growth 311, 3011 (2009).
- [4] B. Monemar, H. Larsson, C. Hemmingsson, I. G. Ivanov, and D. Gogova, "Growth of thick GaN layers with hydride vapour phase epitaxy", J. Cryst. Growth 281, 17 (2005).
- [5] H. Jong. Lee, J. S. Ha, H. Jae. Lee, S. W. Lee, S. H. Lee, H. Goto, S. K. Hong, M. W. Cho, T. Yao, K. Fujito, K. Shimoyama, H. Namita, S. Nagao, "Hydride vapor phase epitaxy of GaN on the vicinal c-sapphire with a CrN interlayer", J. Cryst. Growth 311(3), 470 (2009).
- [6] C. L. Chao, C. H. Chiu, Y. J. Lee, H. C. Kuo, P.-C. Liu, J. D. Tsay, and S. J. Cheng, "Freestanding high quality GaN substrate by associated GaN nanorods self-separated hydride vapor-phase epitaxy", Appl. Phys. Lett. 95, 051905 (2009).
- [7] E. Zaus, M. Hermann, M. Stutzmann, and M. Eickhoff, "Fabrication of freestanding GaN microstructures using AlN sacrificial layers", Phys. Stat. Sol. (RRL) 1(1), R10 (2007).
- [8] P. Brückner, Annual Report 2006, Inst. Optoelectronics, Ulm University.
- [9] M. HAINO, M. YAMAGUCHI, H. MIYAKE, A. MOTOGAITO, K. HIRAMATSU, Y. KAWAGUCHI, N. SAWAKI, Y. IYETSIKA, T. MAEDA, "Buried Tungsten Metal Structure Fabricated by Epitaxial-Lateral-Overgrown GaN via Low-pressure metalorganic vapor phase epitaxy", Jpn. J. Appl. Phys. 39, L449 (2000).
- [10] K. HIRAMATSU, A. MOTOGAITO, H. MIYAKE, Y. HONDA, Y. IYETSIKA, T. MAEDA, F. BERTRAM, J. CHRISTEN and A. HOFFMANN, "Crystalline and Optical Properties of ELO GaN by HVPE Using Tungsten Mask", IEICE TRANS. ELECTRON., E83-C(4), 620 (2000).
- [11] K. HARA, T. NAOI and S. SAKAI, "GaN Re-growth Using Ta Mask by Metalorganic Chemical Vapor Deposition", ICNS-8, MP9 (2009).
- [12] H. J. Lee, S. W. Lee, H. Goto, H. J. Lee, J. S. Ha, K. Fujii, M. W. Cho, T. Yao, S. K. Hong, "The roles of low-temperature buffer layer for thick GaN growth on sapphire", J. Cryst. Growth 310(5), 920 (2008).
- [13] H. H. Huang, H. Y. Zeng, and W. I. Lee, "Preparation of extended microtunnels in GaN by wet chemical etching", Phys. Stat. Sol. (b) 244(6), 1872 (2007).

저 자 소 개

김 동 식(평생회원)

대한전자공학회 논문지

제45권 1E편 제3호 참조

현재 인하공업전문대학 컴퓨터시스템과 부교수