

The properties of AlGa_N epi layer grown by HVPE

Se-Gyo Jung, Hunsoo Jeon, Gang Seok Lee, Seon Min Bae, Wi Il Yun, Kyoung Hwa Kim, Sam Nyung Yi, Min Yang, Hyung Soo Ahn[†], Suck-Whan Kim*, Young-Moon Yu**, Seong Hak Cheon*** and Hong Ju Ha****

Department of Applied Science, Korea Maritime University, Busan 606-791, Korea

**Department of Physics, Andong National University, Andong 760-749, Korea*

***Pukyong National University LED-Marine Convergence Technology R&BD Center, Busan 608-739, Korea*

****Cs Solution. Co., Ltd., Busan 619-961, Korea*

(Received October 14, 2011)

(Revised December 17, 2011)

(Accepted December 30, 2011)

Abstract The AlGa_N layer has direct wide bandgaps ranging from 3.4 to 6.2 eV. Nowadays, it is becoming more important to fabricate optical devices in an UV region for the many applications. The high quality AlGa_N layer is necessary to establish the UV optical devices. However, the growth of AlGa_N layer on GaN layer is difficult due to the lattice mismatch and difference thermal expansion coefficient between GaN layer and AlGa_N layer. In this paper, we attempted to grow the LED structure on GaN template by mixed-source HVPE method with multi-sliding boat system. We tried to find the optical and lattice transition of active layer by control the Al content in mixed-source. For the growth of epi layer, the HCl and NH₃ gas were flowed over the mixed-source and the carrier gas was N₂. The temperature of source zone and growth zone was stabled at 900 and 1090°C, respectively. After the growth, we performed the x-ray diffraction (XRD) and electro luminescence (EL) measurement.

Key words Hydride vapor phase epitaxy (HVPE), AlGa_N, Light emitting diode (LED), x-Ray diffraction (XRD), Electro luminescence (EL), Double heterostructure (DH)

HVPE에 의해 성장된 AlGa_N epi layer의 특성

정세교, 전현수, 이강석, 배선민, 윤위일, 김경화, 이삼녕, 양민, 안형수[†], 김석환*, 유영문**, 천성학***, 하홍주****

한국해양대학교 응용과학과, 부산, 606-791

*안동대학교 물리학과, 안동, 760-749

**부경대학교 LED-해양융합기술연구센터, 부산, 608-739

***Cs Solution. Co., Ltd., 부산, 619-961

(2011년 10월 14일 접수)

(2011년 12월 17일 심사완료)

(2011년 12월 30일 게재확정)

요약 AlGa_N는 3.4~6.2 eV까지 넓은 밴드갭을 가지는 직접천이형 반도체이다. 최근에 자외영역의 광소자가 다양하게 응용되면서 자외선 발광이 가능한 AlGa_N 역시 주목받고 있다. 이를 위해서는 고품질의 AlGa_N 층이 필요하지만 GaN 층 위에 AlGa_N 층을 성장하는 것은 이들의 격자상수와 열팽창계수 차이로 인해 어렵다. 본 논문에서, multi-sliding boat법이 적용된 혼합소스 HVPE법을 이용하여 GaN template 위에 LED 구조를 성장하였다. 활성층의 Al 조성을 조절함으로써 AlGa_N의 격자상수 변화와 광학적 변화를 관찰하고자 하였다. 에피 성장을 위해 HCl과 NH₃ 가스를 혼합소스 표면으로 흘려주었고, 수송가스로는 N₂를 사용하였다. 소스영역과 성장영역의 온도는 각각 900과 1090°C로 안정화하였다. 성장 후 샘플은 x-ray diffraction(XRD)과 electro luminescence(EL) 측정을 하였다.

[†]Corresponding author

Tel: +82-51-410-4781

Fax: +82-51-404-3986

E-mail: ahnhs@hhu.ac.kr

1. 서 론

III-V족 화합물 반도체 중 하나인 AlGaIn는 wurtzite 구조의 직접 천이형 물질로, 넓은 에너지 밴드갭을 가지며 Al의 조성비에 따라 3.4 eV에서 6.4 eV까지 밴드갭 조절이 가능하다. 최근 자외 영역의 빛이 각종 검출기, 살균기 등 여러 분야에 응용되면서 자외 영역의 발광 실현이 가능한 AlGaIn을 활성층으로 하는 광소자 역시 주목 받고 있다[1, 2].

AlGaIn를 이용한 광소자를 자외선 응용분야에 적용하기 위해서는 고품질의 AlGaIn 결정으로 이루어진 활성층이 필요하지만 GaN 결정 위에 성장 시 격자상수 차이로 인한 부정합과 열팽창계수 차이로 인하여 인장 변형이 발생하므로 성장이 어려운 것이 사실이다[3]. 이 때문에 Al조성비의 제어로 결함밀도를 감소시키고 인장변형을 감소시킨 고품질의 AlGaIn 활성층의 성장이 요구된다.

본 논문에서는 multi-sliding boat법이 적용된 혼합소스 HVPE법으로 AlGaIn층을 활성층으로 하는 DH(double heterostructure)를 선택 성장하였다. 기존의 HVPE법으로 AlGaIn를 성장할 경우 Al 소스와 Ga 소스 각각에 HCl 가스 공급을 위한관이 필요하여 장비 구조가 복잡해지며 AlN과 GaN가 무작위로 반응하여 AlGaIn가 생성되므로 Al 조성비를 조절하기 어렵다는 단점이 있다. 이러한 단점을 보완하고자 Al과 Ga 금속 소스를 하나의 보트에 혼합한 혼합소스를 적용하여 장비의 구조를 보다 간소화 하였으며 Al 첨가량의 조절로 Al조성비가 서로 다른 AlGaIn층을 성장하였다.

2. 실험방법

혼합소스를 만들기 위해 Ga를 제외한 금속 Al과 n-type dopant인 Te, p-type dopant인 Mg을 HCl과 DI water의 비율이 1 : 3인 용액에 표면을 에칭 한 후 DI

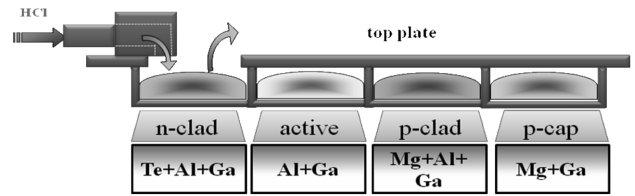


Fig. 1. The schematic of multi-sliding boat with mixed-source.

water에 세척하였다. 세척한 금속 소스들은 Fig. 1에 나타난 바와 같이 multi-sliding boat의 각 well에 한꺼번에 넣어 혼합하였다. 소스의 혼합과정에서 발생할 수 있는 불순물을 제거하여 고순도의 박막을 얻기 위해 900°C의 HVPE 반응관 내에서 2시간 동안 열처리하여 혼합 하였다.

DH를 성장하기 위해 c-sapphire위에 유기금속화학기상증착법(MOCVD: Metal Organic Chemical Vapor Deposition)으로 성장된 undoped-GaN 기판을 아세톤과 메탄올에 유기 세척한 후 HF 용액에 1분 동안 식각하여 산화막을 제거하였다.

혼합소스 내의 Al 함량 차이에 따른 AlGaIn층의 변화를 알아보기 위해 활성층을 성장하기 위한 혼합소스에서 Ga 20 g당 Al의 첨가량을 0.1, 0.4, 0.6 g으로 조절하여 각각을 활성층으로 가지는 DH를 성장하였다. HVPE 장비의 소스영역과 성장영역의 온도를 각각 900°C와 1090°C로 설정하여 안정화 하였다. 성장을 위하여 혼합소스 표면에 HCl을 20 sccm, NH₃를 800 sccm 흘려주면서 성장하였고, 수송 가스는 N₂만 사용하였다. p-cap층을 제외한 모든 층은 각각 10분간 성장하였고, p-cap층은 40초 동안 성장하였다.

3. 실험결과 및 논의

선택성장된 DH의 단면과 표면 관찰을 위해 SEM 측

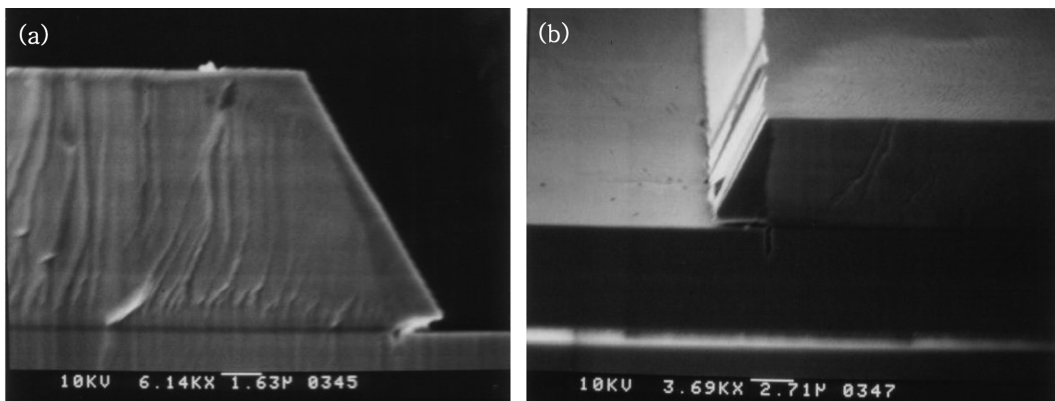


Fig. 2. The SEM images of double heterostructure grown on undoped-GaN.

정을 하여 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다. SEM 측정으로는 각 층의 두께는 확인하기는 어려웠으나, Fig. 2의 (b)에서 선택 성장된 표면은 아주 깨끗하다는 것을 볼 수 있었다. 최종 성장된 DH의 두께가 9.8 μm이고 총 성장 시간이 30분 40초 이므로 평균 성장률은 0.32 μm/min임을 볼 수 있다. 일반적인 HVPE의 성장률이 2 μm 정도 임을 볼 때 10배 정도의 감소된 성장률을 얻을 수 있고, 이는 multi-sliding boat법이 적용된 혼합소스 HVPE 방법이 DH와 같은 소자 성장에 적당함을 잘 알 수 있다[7-10].

Al 조성비에 따른 AlGa_N층의 격자상수 변화를 알아보려 XRD 측정을 시행하였고 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. GaN peak는 본 연구에서 사용한 HVPE법으로 성장한 GaN의 (0002)면에 대한 것이고 2θ = 34.76에서 나타났다. XRD 측정에서 Al 첨가량이 증가함에 따라 AlGa_N의 peak가 GaN peak로부터 분리되어 멀어지며 반치폭 또한 증가하는 것을 볼 수 있었다. 이는 AlGa_N층에서 Al 조성비가 증가할수록 격자상수가 감소하여 GaN과 AlGa_N 간의 격자 부정합이 커지기 때문에 AlGa_N 박막이 인장 응력을 받은 영향으로 판단된다 [4, 5]. Al의 첨가 함량에 따라 변하는 AlGa_N의 (0002)

면의 2θ 측정값을 Bragg 법칙과 육방정계의 면간 거리를 구하는 공식에 적용하여 c축의 격자상수를 구하였다. Al 첨가량에 따른 격자상수의 변화와 X-ray 회절 각도를 Table 1에 나타내었다. 구해진 AlGa_N의 격자상수로부터 Al첨가량이 높아질수록 AlGa_N 결정의 격자상수가 감소함을 알 수 있었다. 또, XRD 측정 결과로부터 얻어진 c축의 격자상수를 식(1)에 대입하여 Al 조성비를 구할 수 있었다[6]. 그 결과 혼합소스의 Al 함량이 증가할수록 AlGa_N층의 Al 조성 역시 증가함을 보았다.

$$x(\text{composition}) = \frac{c_{\text{AlGa}_N} - c_{\text{GaN}}}{c_{\text{AlN}} - c_{\text{GaN}}} \quad (1)$$

활성층에서 Al의 조성 변화에 따른 발광 변화를 알기 위해 EL 측정을 하여 그 결과를 Fig. 4와 Table 1에 나타내었다. 주입전류 20 mA에서 EL 측정결과 Fig. 4에 나타낸 바와 같이 GaN는 435 nm, 0.1 g의 Al이 첨가된 AlGa_N 활성층은 420 nm, 0.4 g의 Al이 첨가되었을 때

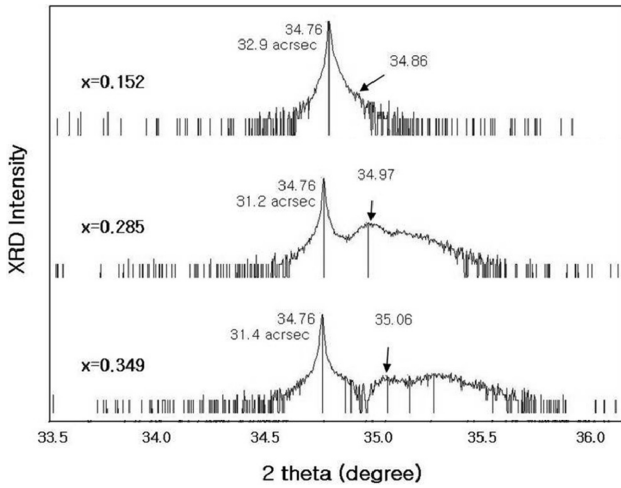


Fig. 3. The results of XRD measurement of AlGa_N active layer by change the Al composition.

Table 1
The transition of Al composition, lattice constant and wavelength by change the Al content

Al contents (g)	X-ray diffraction angle (0002) (degree)	Lattice constant of c-axis (Å)	Al composition (%)	Wavelength (nm)
0	17.38	5.185	0	435
0.1	17.43	5.143	0.152	420
0.4	17.49	5.127	0.285	410
0.6	17.52	5.117	0.334	390

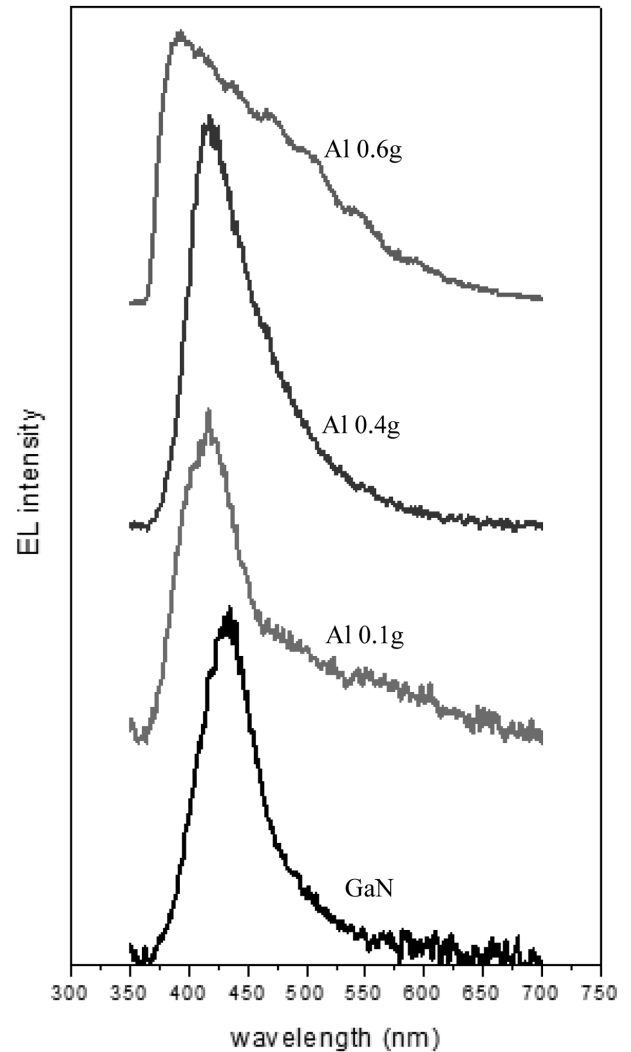


Fig. 4. The EL spectra by change the Al contents.

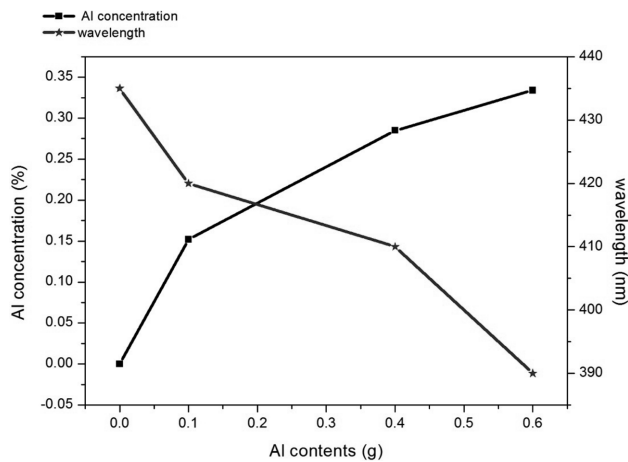


Fig. 5. The transition of Al composition and wavelength by change the Al contents.

는 410 nm, 0.6 g의 Al이 첨가되었을 때에는 390 nm에서 발광 스펙트럼을 보였다. 스펙트럼에서 보이듯이 Al의 첨가량이 증가할수록 발광 파장이 단파장으로 이동하는 현상을 보였다. Al을 0.6 g 추가한 경우에서의 EL 결과에서는 430 nm 부근에서 약간의 peak가 보였는데 본 실험에서 GaN를 활성층으로 가지는 DH의 EL 측정결과 peak이 435 nm에서 보인 것으로 미루어 볼 때 GaN의 peak으로 추측되며 성장된 AlGa_xN 박막에서 Al이 균일하게 분포되지 못하여 부분적으로 GaN가 있기 때문인 것으로 추측된다. 이러한 것로부터 미루어 볼 때 혼합소스법을 이용하여 Al의 조성비는 조절이 가능해졌으나 AlGa_xN의 균일도를 위해서는 Al의 적절한 조성비가 중요하다고 생각된다.

혼합소스내의 Al 함량 변화에 따른 발광파장의 변화와 Al 조성비 변화를 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5의 결과로부터 혼합소스에 첨가하는 Al 함량을 조절함에 따라 성장된 AlGa_xN층의 Al 조성비를 조절 할 수 있으며 그에 다른 발광파장 또한 조절이 가능함을 확인하였다.

4. 결 론

기존의 HVPE법과 달리 Ga 금속과 Al 금속을 직접 혼합하는 혼합소스 HVPE법으로 undoped-GaN/Al₂O₃ 기판 위에 AlGa_xN층을 성장하였다. 성장온도 1090°C에서 금속 Ga 20 g당 금속 Al의 첨가량을 0.1 g~0.6 g까지 조절하여 성장하였다. 성장된 시료의 XRD 측정을 통해 격자상수 값을 얻을 수 있었다. 이로부터 성장된 AlGa_xN층이 wurtzite 구조임을 확인하였고 혼합소스의 Al 함량이 증가함에 따라 격자상수가 감소함을 보았다. Vegard 법칙을 이용해 AlGa_xN층에서 Al의 조성비를 구할 수 있었는데, Al함량이 증가할수록 조성비 또한 증가

함을 보였다. 발광특성을 보기 위해 실시한 EL 측정을 통해 Al의 조성비가 증가할수록 밴드갭 에너지가 증가하여 발광파장이 짧아짐을 알 수 있었다. 앞선 결과들로부터, 기존의 HVPE법이 아닌 혼합소스 HVPE법을 이용한다면 Al의 조성을 보다 쉽게 조절할 수 있고 그에 따라 원하는 파장대의 발광이 가능한 활성층을 가진 양질의 LED 소자를 제작할 수 있을 것으로 기대된다.

감사의 글

본 연구는 지식경제부 산업원천기술개발사업(과제번호: 10037416, 해양 LED 융합기술지원 기반구축 및 상용화 기술개발)으로 지원된 연구임.

참 고 문 헌

- [1] Motoaki Iwaya and Shinji Terao, "Suppression of phase separation of AlGa_xN during lateral growth and fabrication of high-efficiency UV-LED on optimized AlGa_xN", *Journal of Crystal Growth* 237-239 (2002) 951-955.
- [2] A.A. Allerman and M.H. Crawford, "Growth and design of deep-UV (240~290 nm) light emitting diodes using AlGa_xN alloys", *Journal of Crystal Growth* 272 (2004) 227.
- [3] I.-S. Seo and S.-J. Lee "The role of AlN buffer layer in Al_xGa_{1-x}N/GaN heterostructures with x from 0.35 to 0.5 grown on sapphire (0 0 0 1)", *Journal of Crystal Growth* 241 (2002) 297.
- [4] T. Namazu and S. Inque, "Characterization of single crystal silicon and electroplated nickel films by uniaxial tensile test with in situ X-ray diffraction measurement", *Fatigue Fract. Engng. Mater. Struct.* 30 (2007) 13.
- [5] A. Krost and J. Blasing, "Nearly strain-free AlGa_xN on (0 0 0 1) sapphire: X-ray measurements and a new crystallographic growth model", *Journal of Crystal Growth* 221 (2000) 251.
- [6] A. SH. Hussein and Z. Hassan, "Effect of Al mole fraction on structural and electrical properties of Al_xGa_{1-x}N/GaN heterostructures grown by plasma-assisted molecular beam epitaxy", *Applied Surface Science* 257 (2011) 4159.
- [7] H. Ashraf and J.L. Weyher "Thick GaN layers grown by HVPE: Influence of the templates", *Journal of Crystal Growth* 310 (2008) 3957.
- [8] B. Lucznik and B. Pastuszka, "Deposition of thick GaN layers by HVPE on the pressure grown GaN substrates", *Journal of Crystal Growth* 281 (2005) 38.
- [9] Yamina Andre and Agnès Trassoudaine, "Low dislocation density high-quality thick hydride vapour phase epitaxy (HVPE) GaN layers", *Journal of Crystal Growth* 306 (2007) 86.
- [10] S.T. Kim and Y.J. Lee, "Preparation and properties of free-standing HVPE grown GaN substrates", *Journal of Crystal Growth* 194 (1998) 37.