

The growth of GaN on the metallic compound graphite substrate by HVPE

Ji Young Kim, Gang Seok Lee, Min Ah Park, Min Jeong Shin, Sam Nyung Yi, Min Yang, Hyung Soo Ahn[†], Young Moon Yu*, Suck-Whan Kim**, Hyo Suk Lee***, Hee Shin Kang****, Hun Soo Jeon***** and Nobuhiko Sawaki*****

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

**LED-MCT R&BD Center at Pukyong National University, Busan 608-737, Korea*

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

****L&L.Co., Ltd., Suwon, 443-470, Korea*

*****CSsol.Co., Ltd., Busan 619-961, Korea*

******Department of Electrical Engineering and Computer Sciences, Nagoya University, Nagoya 464-8603, Japan*

******Department of Electrical and Electronics Engineering, AIT, Toyota, Aichi 470-0392, Japan*

(Received August 29, 2013)

(Revised September 17, 2013)

(Accepted September 27, 2013)

Abstract The GaN layer was typical III-V nitride semiconductor and was grown on the sapphire substrate which cheap and convenient. However, sapphire substrate is non-conductivity, low thermal conductivity and has large lattice mismatch with the GaN layer. In this paper, the poly GaN epilayer was grown by HVPE on the metallic compound graphite substrate with good heat dissipation, high thermal and electrical conductivity. We tried to observe the growth mechanism of the GaN epilayer grown on the amorphous metallic compound graphite substrate. The HCl and NH₃ gas were flowed to grow the GaN epilayer. The temperature of source zone and growth zone in the HVPE system was set at 850°C and 1090°C, respectively. The GaN epilayer grown on the metallic compound graphite substrate was observed by SEM, EDS, XRD measurement.

Key words GaN, Graphite, HVPE, EDS, SEM, XRD

HVPE 방법에 의한 금속 화합물 탄소체 기판 위의 GaN 성장

김지영, 이강석, 박민아, 신민정, 이삼녕, 양민, 안형수[†], 유명문*, 김석환**, 이효석***, 강희신****, 전현수*****,
Nobuhiko Sawaki*****

한국해양대학교 응용과학과, 부산, 606-791

*부경대학교 LED해양융합기술연구센터, 부산, 608-739

**안동대학교 물리학과, 안동, 760-749

***L&L.Co., Ltd., 수원, 443-470

****CSsol.Co., Ltd., 부산, 619-961

*****나고야대학교 전자공학 및 컴퓨터 과학과, 나고야, 464-8603, 일본

*****AIT 전기전자공학과, 아이치, 470-0392, 일본

(2013년 8월 29일 접수)

(2013년 9월 17일 심사완료)

(2013년 9월 27일 게재확정)

요약 GaN는 대표적인 III-V족 질화물반도체로 주로 값싸고 다루기 쉬운 사파이어 기판 위에 성장된다. 하지만 사파이어 기판은 부도체이며, GaN과의 격자부정합을 일으키고 열전도도 또한 낮은 기판으로 알려져 있다. 본 논문에서는 방열 기능과 열·전기전도도가 뛰어난 금속 화합물 탄소체 기판 위에 poly GaN epilayer를 HVPE법으로 성장시켜보았다. 비정질의 금속 화합물 탄소체 기판위에 성장되는 GaN epilayer의 성장메카니즘을 관찰하였다. GaN epilayer의 성장을 위해 HCl과 NH₃를 흘려주었다. 성장하기 위해 source zone과 growth zone의 온도는 각각 850°C와 1090°C로 설정했다. 성장이 끝난 샘플은 SEM, EDS, XRD측정을 통해 분석하였다.

[†]Corresponding author

Tel: +82-51-410-4781

Fax: +82-51-410-4780

E-mail: ahnhs@hhu.ac.kr

1. 서 론

GaN나 AlN과 같이 직접천이형의 넓은 에너지 밴드갭을 가진 III-V족 질화물반도체에 대한 연구가 활발해지면서 가시광선영역뿐만 아니라 자외선영역까지 가지는 LED와 고 이동도 트랜지스터, 고온 및 고출력 전자소자에 응용이 매우 활발해졌다[1-5]. 대부분의 III-V족 질화물반도체는 주로 사파이어 기판 위에 성장시킨다. 사파이어기판은 다른 기판에 비해 비교적 구하기가 쉽고 가격이 저렴하여 III족 질화물반도체 성장에 자주 이용된다[6, 7]. 하지만 GaN 기반의 epi layer와 기판과의 격자부정합으로 인해 높은 결함밀도(dislocation density)가 발생되고 이로 인한 응력으로 인해 압전분극도 생길 수 있으며, 기판자체가 부도체의 성질을 가지고 있으며, 열전도성도 매우 낮은 문제점들이 있다[8-13]. 특히 낮은 열전도성은 고온에서 동작하는 전자소자 및 많은 양의 열이 발생하는 고출력 LED와 고출력 전자소자에 치명적인 단점이다. 소자 내부에서 발생된 열은 전자의 움직임 방해할 뿐만 아니라 발광되는 빛의 파장대에도 영향을 끼친다. 그래서 소자의 광학적, 전기적 성질에 영향을 끼치는 방열문제에 대해 많은 연구가 이뤄지고 있다 [14, 15].

금속 화합물 탄소체 기판은 다공성의 탄소체(graphite) 구조에 비철금속을 고온·고압에서 주입하여 만든 기판이다. 비철금속으로는 주로 구리, 알루미늄, 아연, 주석, 니켈, 금, 은 등이 있으며, 본 논문에서는 약 15%의 구리가 사용되었다. 탄소들로 이뤄진 탄소체는 기판의 형태를 유지하며, 탄소와 탄소 사이에 미세한 구멍들이 형성되어 있고, 미세한 구멍에 비철금속인 구리가 함침되어 있는 형태이다. 주입된 비철금속은 반도체가 금속 화합물 탄소체 기판에 성장할 수 있도록 도와준다. 이렇게 만들어진 금속화합물탄소체 기판은 비철금속이 탄소체 구조에 함유됨으로써, 높은 열팽창율과 열전도성을 가지고, 전도체의 성질을 지닌다. 그래서 금속화합물탄소체 기판을 사용한 소자는 일반 사파이어 기판을 사용한 소자에 비해 방열기능이 뛰어나 고온에서 작동하기 용이하고, 많은 양의 열이 발생되더라도 소자의 성능에 열적인 영향을 크게 끼치지 않게 할 수 있다. 부가적으로 탄소체와 금속으로 이뤄진 기판은 보다 높은 전기전도성을 가지므로 보다 쉬운 전극형성이 이뤄질 수 있다.

본 논문에서는 비정질(amorphous)구조의 금속 화합물 탄소체 기판 위에 poly GaN epilayer를 성장시킴으로써, 차후 에피와 heat sink 소재의 일체형 기판으로서의 응용 가능성을 조사하며, 성장 조건의 최적화에 의해 향상된 결정질을 가진 epilayer를 통한 소자의 구현을 달성하기 위한 기초 실험을 하였다. 나아가 비정질을 가지는 기판 위에 결정질이 우수한 질화물반도체를 성장시키는

것을 최종 목표로 하였다. 결정질을 향상시키기 위해 저온에서부터 성장을 시작하여 비철금속과 반도체간의 반응성을 높였으며, 성장시간과 온도에 따라 seed layer, buffer layer가 순서대로 형성되고, 마지막에 질화물반도체 층이 형성될 수 있도록 하였다. 마지막으로 SEM을 통해서 금속 화합물 탄소체 기판의 형태와 질화물반도체의 성장에 중요한 역할을 하는 seed를 관찰하고, EDS와 XRD를 통해 성장된 질화물반도체의 결정질과 성분을 알아보았다.

2. 실험방법

본 논문에서는 방열기능이 뛰어난 기판에 III-V족 질화물반도체인 GaN epilayer를 HVPE 방법으로 성장시켜 보았다. 대부분의 질화물반도체는 MOCVD를 이용하여 성장하지만 본 논문에서는 빠른 증착속도를 가진 HVPE를 이용하여 비교적 불순물 농도가 낮은 epilayer를 성장시켜 보았다. HVPE는 크게 source zone과 growth zone으로 나뉘지는데, source zone에는 3족 금속인 Ga이 들어가고, growth zone에서는 성장시킨 금속 화합물 탄소체 기판이 들어가게 된다. 이 growth zone에서 GaN epilayer가 성장되고, 두 개의 zone은 독립적으로 온도를 설정할 수 있다. Source zone의 온도는 약 850로 설정하고 growth zone의 온도는 1090°C로 설정하였다. 실험이 진행되는 동안 석영(quartz)으로 이뤄진 반응관들의 내부가 안정된 분위기를 가질 수 있도록 N₂를 지속적으로 흘려주었다. Source zone에는 3족 금속인 Ga과 반응하여 GaCl을 만들기 위한 HCl을 흘려주었으며, growth zone에는 NH₃를 흘려주어 source zone에서 형성된 GaCl과 반응하여 최종적으로 GaN가 형성되도록 하였다. 이때 각각의 기체에 대한 캐리어가스로는 N₂가 사용되었다. 가열을 시작하여 Growth zone의 온도가 100°C가 되면 기판의 nitridation을 위해 NH₃를 약 5000 sccm 정도 흘려주고, 200°C가 되었을 때 GaCl 형성을 위해 HCl을 약 100 sccm 정도 source zone에 흘려주었다. 그리고 온도가 약 500°C에 다다르게 되면, 금속 화합물 탄소체 기판 안에 있는 비철금속인 구리가 결정화되기 시작하였다. 비철금속이 결정화되는 온도는 금속에 따라 각각 다른 값을 가진다. 비철금속이 결정화되기 시작하면서 GaN epilayer가 형성될 수 있는 환경이 되었다. 500°C 정도의 낮은 온도에서부터 점점 온도를 올려 seed layer와 buffer layer을 차례대로 성장시켰다. 이때 GaCl+NH₃+Cu가 결합된 결정이 만들어 지게 되고, 이는 GaN epilayer의 성장에 매우 중요한 seed 역할을 하게 된다.

Growth zone의 온도가 설정된 1090°C가 되어 안정화

가 이루어지고 본격적으로 GaN epilayer의 성장이 이루어졌다. source zone의 온도는 이미 850°C으로 안정화가 되어 있었다. 성장시간은 growth zone의 온도가 1090°C 가 되어 안정화가 된 순간부터 한 시간 성장하였다.

3. 실험결과 및 고찰

금속 화합물 탄소체 기판의 SEM사진들을 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1(a)는 열처리공정만 진행한 기판의 모습이다. 기판을 제작할 때 탄소체 사이에 주입되었던 비철금속인 구리가 높은 온도에서 결정화되어 밖으로 나온 것을 볼 수 있다. 결정화된 구리는 GaN epilayer의 성장에 매우 중요한 역할을 한다. Fig. 1(b)는 성장이 완료된 기판의 전체모습이다. 비정질구조에 성장된 GaN epilayer들은 전체적으로 flat한 모양을 가지지 못하고 서로 다른 방향성을 가지고 성장된 poly 형태로 성장되었다. EDS 측정을 통해 열처리된 기판의 성분과 성장이 끝난 기판

의 성분에 대해 알아 볼 것이다. Fig. 2(a)와 Fig. 2(b)는 GaN epilayer의 성장에 매우 중요한 역할을 하는 seed의 모습이다. Fig. 2(a)의 모습은 둥근 형태를 지니고 있고, Fig. 2(b)의 모습은 Fig. 2(a)의 모습에 비해 육각형의 각진 모습을 볼 수 있다.

Fig. 3은 위에서 설명한 SEM사진을 토대로 EDS측정을 한 결과들이다. Fig. 3(a)와 Fig. 3(b)는 열처리된 기판의 각 부분에 point scan으로 측정된 것이다. Fig. 3(a)의 경우에는 기판부분에 point scan하여 측정된 결과이다. 금속 화합물 탄소체 기판의 형태를 이루고 있는 탄소체와 같은 탄소성분이 가장 많이 측정되었다. Fig. 3(b)의 경우에는 기판에 존재하는 결정체에 point scan을 한 결과이다. 탄소체의 미세한 구멍 사이에 있던 비철금속인 구리가 일정 온도에서 결정화가 되어 밖으로 나온 것을 볼 수 있었다. 결정체의 성분 또한 Cu가 주로 관측되었다. 이 결정체는 Ga과 만나 GaN epilayer의 성장에 중요한 seed 역할을 하게 된다. 성장온도가 점점 증가함에 따라 구리의 결정화가 좀더 활발해지고, GaN의

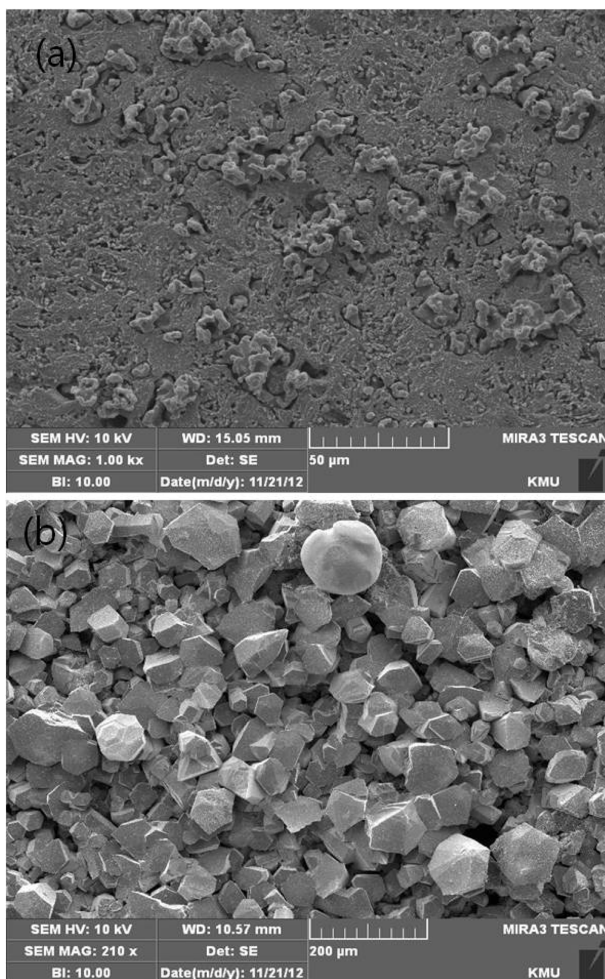


Fig. 1. The SEM images of the metallic compound graphite substrate (a) after heat treatment and (b) after the growth.

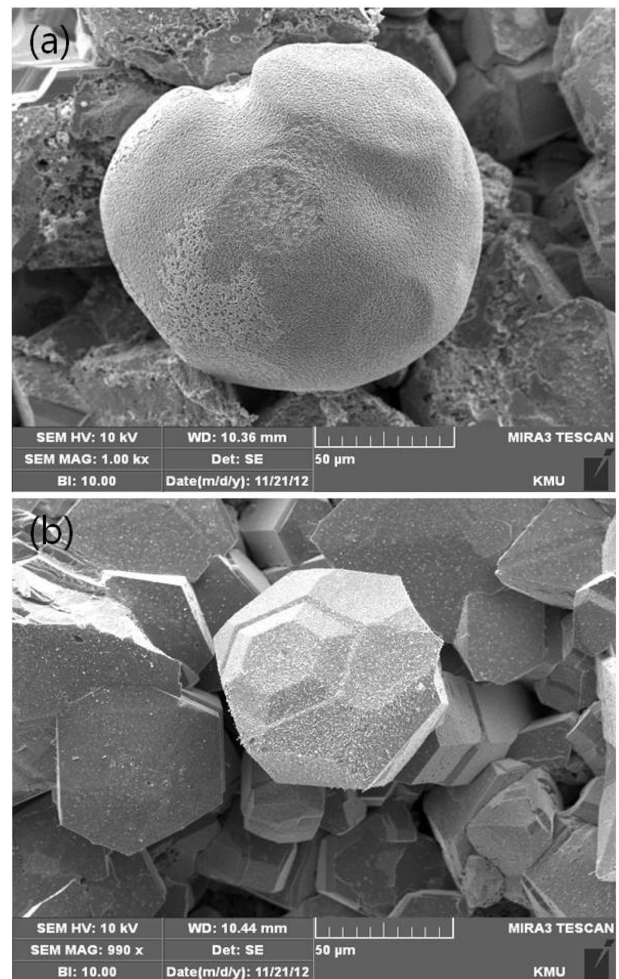


Fig. 2. The SEM images of the seed which very important to the growth of GaN epilayer.

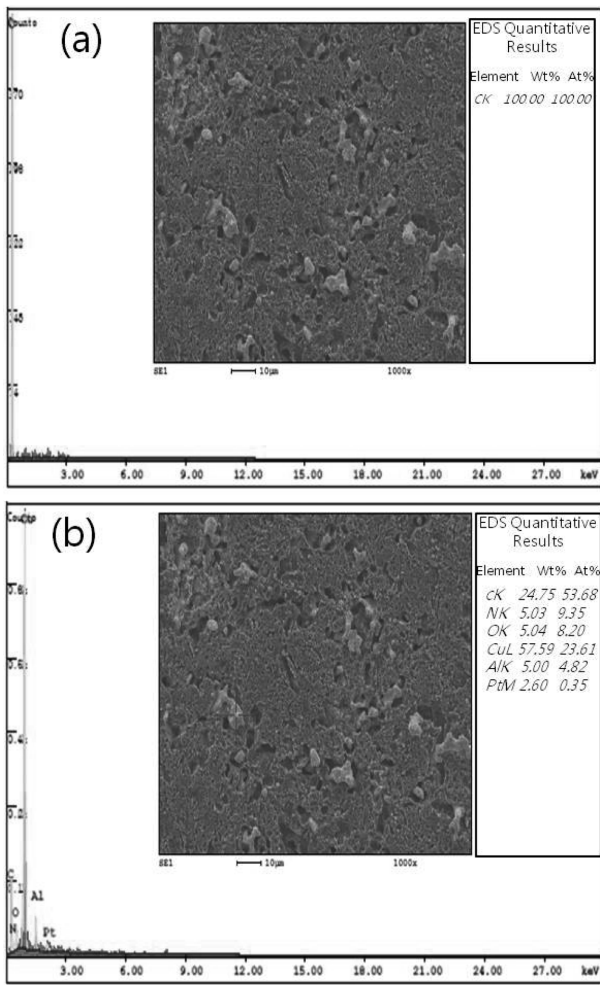


Fig. 3. EDS measurement results of (a) the metallic compound graphite substrate and (b) Cu crystal on the metallic compound graphite substrate.

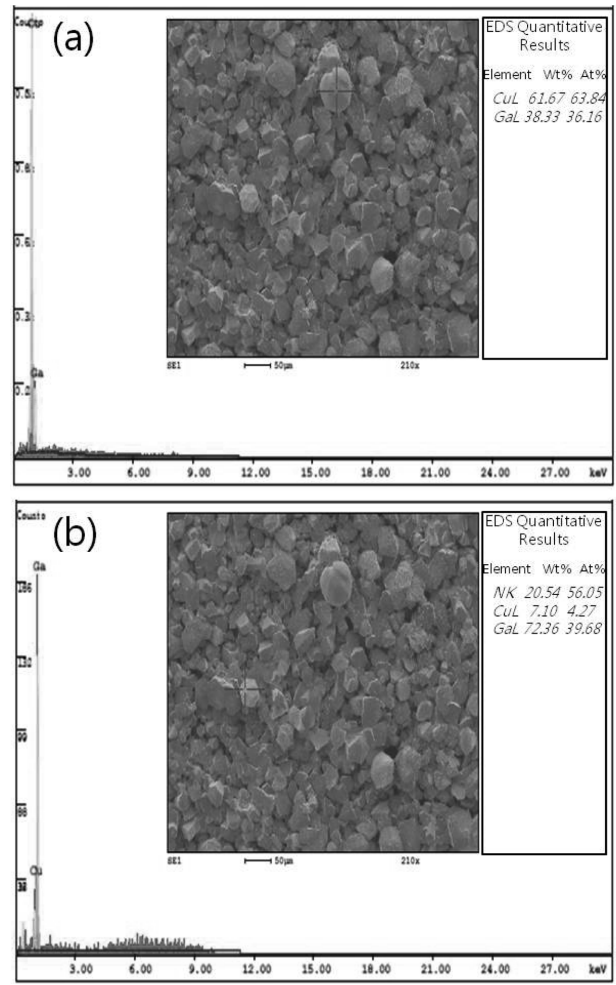


Fig. 4. EDS measurement results of the seed which very important to the growth of GaN epilayer.

성장조건에 알맞은 온도에 가까워 질수록 seed의 성분은 Cu에서 Ga으로 바뀌게 된다. 이런 결과를 잘 나타낸 것들이 Fig. 4(a)와 Fig. 4(b)이다. Fig. 4(a)는 성장이 완료된 기관에서 보여진 둥근 형태의 seed를 point scan한 것이다. 측정결과에서 보이는 것처럼 seed의 성분은 Cu와 Ga이 같이 포함되어 있다는 것을 알 수 있다. Fig. 4(b)의 경우, 육각형의 각진 형태를 가지고 있는 seed를 point scan한 것이다. 마찬가지로 Cu와 Ga이 같이 포함되어 있지만 주로 이루어진 구성성분이 차이가 있다. 특히 seed의 형태에 따라 보았을 때, 비교적 Ga의 성분은 적은 seed의 형태는 둥근 형태를 지니고 있었다. 하지만 Ga의 성분이 높은 seed는 육각형의 형태를 잘 지니고 있다.

금속 화합물 탄소체 기관이 일정한 온도에서 비철금속인 구리가 결정화를 이루게 되고, 이 결정체는 Ga과 반응하여 seed로 변하게 된다. 초반에 성장된 Cu rich-seed들이 seed layer를 이루게 된다. 성장온도가 증가하

고 안정화됨으로써 Ga과 반응이 더욱 활발해지고 Ga rich-seed가 성장되고, Ga 성분이 많아진 seed는 GaN epilayer의 성장에 도움이 되면서 buffer layer의 역할을 한다. 이 buffer layer를 통해 비정질의 금속 화합물 탄소체 기관 위에 GaN epilayer의 성장이 가능해졌다고 볼 수 있다.

Fig. 5는 XRD 측정결과이다. XRD는 2 theta-omega mode로 측정하였으며, 그래프에서와 같이 다양한 피크가 관찰되었다. 특히 그래프 앞쪽에 2 theta값이 32.3°, 34.5°, 36.6°로 세가지 피크가 측정되었다. XRD 측정결과를 ICDD카드를 통해서 분석한 결과, 34.5°의 피크는 [002] 방향의 GaN를 나타내고, 32.3°의 피크는 [100] 방향의 GaN를 나타내고, 36.6°의 피크는 [101] 방향의 GaN를 나타낸다. 또한 그래프 뒤쪽에 있는 피크들은 57.6°, 63.3°로 측정되었다. 마찬가지로 ICDD카드를 이용하여 분석한 결과, 57.6°는 [110] 방향으로 성장된 GaN를 내고, 63.3°는 [103] 방향으로 성장된 GaN를 나타낸다. 상대적인 세기를 통해 [110] 방향과 [103] 방향으로

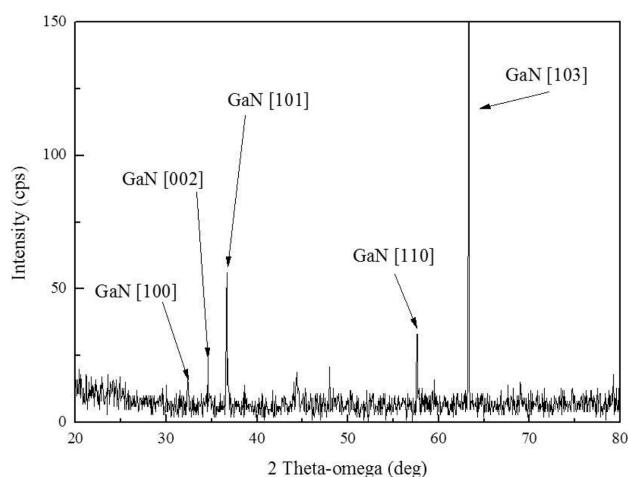


Fig. 5. XRD measurement result of the GaN epilayer grown on the metallic compound graphite substrate.

더 많은 성장이 이루어졌음을 짐작할 수 있다. 이 결과를 토대로 성장된 GaN epilayer는 서로 다른 방향성을 가지고 poly 형태로 성장했다는 것을 알 수 있다.

4. 결 론

비정질의 금속 화합물 탄소체 기판 위에 HVPE 방법으로 poly 형태의 GaN epilayer를 성장하였다. 금속 화합물 탄소체 기판 위에 길러진 GaN epilayer는 poly 형태이긴 하나, 성장이 가능함을 알 수 있었다. XRD 측정을 통해서 다양한 방향을 가진 GaN epilayer를 관찰할 수 있었고, EDS 측정을 통해서 금속 화합물 탄소체 기판을 이루는 성분들에 대해서 알 수 있었다. 또, 성장에 매우 중요한 역할을 하는 seed는 Cu가 결정화된 결정체에서부터 시작된다는 것을 알 수 있었다. Cu의 결정화가 활성화되고, 성장온도도 최적화가 되면 Ga과의 반응이 이뤄지면서 점차 육각형의 기둥 형태를 가지는 것을 볼 수 있었다. 차후 지속적인 연구를 통해 방열기능이 뛰어난 금속 화합물 탄소체 기판에 flat한 형태의 GaN 단결정이 성장가능해지면 매우 혁신적인 기판으로 자리매김할 것이라 기대된다.

감사의 글

이 논문은 2012년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 기초연구사업 지원을 받아 수행된 것임 (2012R1A1A2000886).

참 고 문 헌

- [1] V. Adivarahan, J. Zhang, A. Chitnis, W. Shuai, J. Sun, R. Pachipulusu, M. Shatalov and M. A. Khan, "Sub-milliwatt power III-N light emitting diodes at 285 nm", Jpn. J. Appl. Phys. 41 (2002) 435.
- [2] T.G. Zhu, U. Chowdhury, J.C. Denyszyn, M.M. Wong and R.D. Dupuis, "AlGaIn/AlGaIn UV light-emitting diodes grown on sapphire by metalorganic chemical vapor deposition", J. Cryst. Growth 248 (2003) 548.
- [3] T. Nishida, H. Saito and N. Kobayashi, "Efficient and high-power AlGaIn-based ultraviolet light-emitting diode grown on bulk GaN", Appl. Phys. Lett. 79 (2001) 711.
- [4] H.M. Kim, J.S. Choi, J.E. Oh and T.K. Yoo, "Cathodoluminescence characterization of GaN thick films grown by using the HVPE method", J. Korean Phys. Soc. 37 (2000) 956.
- [5] Y.J. Yu, M.Y. Ryu, P.W. Yu, D.J. Kim and S.J. Park, "Optical investigation of InGaIn/GaN quantum well structures with various barrier widths", J. Korean Phys. 28 (2001) 134.
- [6] B. Luo, J. Kim, R. Mehandru, F. Ren, K.P. Lee, S.J. Pearton, A.Y. Polyakov, N.B. Smirnov, A.V. Govorkov, E.A. Kozhukhova, A.V. Osinsky and P.E. Norris, "Comparison of ohmic contact properties on n-GaN/p-SiC and n-AlGaIn/p-SiC heterojunctions", Solid-State Electron 46 (2002) 1345.
- [7] F. Yun, M.A. Reshchikov, K. Jones, P. Visconti, H. Morkoç, S.S. Park and K.Y. Lee, "Electrical, structural, and optical characterization of free-standing GaN template grown by hydride vapor phase epitaxy", Solid-State Electron 44 (2000) 2225.
- [8] T. Ueda, M. Ishida and M. Yuri, "Laser lift-off of very thin AlGaIn film from sapphire using selective decomposition of GaN interlayer", Appl. Surf. Sci. 216 (2003) 512.
- [9] A. Koukitu, F. Satoh, T. Yamane, H. Murakami and Y. Kumagai, "HVPE growth of Al_{1-x}Ga_xN ternary alloy using AlCl₃ and GaCl", J. Cryst. Growth 305 (2007) 335.
- [10] S.N. Lee, H.S. Paek, J.K. Son, T. Sakong, E. Yoon, O.H. Nam and Y. Park, "Growth of InGaIn multiple quantum wells and GaN epilayer on GaN substrate", Physica B 376-377 (2006) 532.
- [11] K. Kawasaki, C. Koike, Y. Aoyagi and M. Takeuchi, "Vertical AlGaIn deep ultraviolet light emitting diode emitting at 322 nm fabricated by the laser lift-off technique", Appl. Phys. Lett. 89 (2006) 261114.
- [12] J.K. Kang and Y.J. Kim, "Fabrication and characterization of tilted R-plane sapphire wafer for nonpolar a-plane GaN", J. Korean Cryst. Growth & Cryst. Tech. 21(5) (2011) 187.
- [13] 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. Tech. 22(6) (2012) 261.
- [14] H.H. Wu, K.H. Lin and S.T. Lin, "A study on the heat dissipation of high power multi-chip COB LEDs", Microelectr. J. 43 (2012) 280.
- [15] H.H. Cheng, D.S. Huang and M.T. Lin, "Heat dissipation design and analysis of high power LED array using the finite element method", Microelectron. Reliab. 52 (2012) 905.