



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

理學博士 學位論文

새로운 단일 칩 성장공법을 이용한 수직형
발광다이오드 연구

New generation process of single chip growth for vertical
light-emitting diode

指導教授 安 亨 洙

2020年 2月

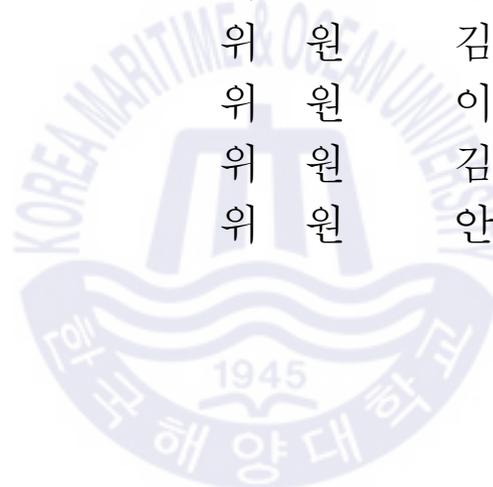
韓國海洋大學校 大學院

應用科學科

李 康 石

본 논문을 이강석의 이학박사 학위논문으로 인준함.

위원장	양 민	(인)
위원	김석환	(인)
위원	이재학	(인)
위원	김홍승	(인)
위원	안형수	(인)



2019년 12 월 11 일

한국해양대학교 대학원

목 차

List of Tables	iii
List of Figures	iv
Abstract	vii
1. 서 론	
1.1 개요	1
2. 실험방법	
2.1 개요	11
2.2 선행실험 GaN 피라미드층 성장	24
2.2.1 피라미드 패턴형성	24
2.2.2 피라미드 성장 후 후막성장	39
2.2.3 피라미드 후막성장 과정의 PA 관찰 실험	39
2.3 SCGP 성장에 의한 칩분리 후 전극형성	49
3. 실험결과	
3.1 구조적 특성	57
3.2 TEM 특성	60
3.3 전기적인 특성과 EL 특성	65
3.4 광학적 특성	72
3.4.1 청색 LED의 특성	72
3.4.1 백색 LED의 특성	77

3.5 자동화 개념제안	82
4. 결론	84
5. 참고문헌	87
6. 감사의 글	



List of Tables

Table 1 GSCP epi-growth conditions	24
Table 2 Deposition conditions of SiO ₂ and AlN by sputtering	25
Table 3 Comparison of conditions between GSCP process and general selective growth (SAG) process	28
Table 4 Native defect levels.....	76



List of Figures

Fig. 1 Difference between existing process and SCGP process	10
Fig. 2 MS-HVPE system	19
Fig. 3 Separate chip sorting process before electrode deposition	20
Fig. 4 Single chip sorting and electrode formation	21
Fig. 5 Equipment and materials necessary for GSCP photo process	29
Fig. 6 Photomicrograph of sample which finished photo process	32
Fig. 7 FE-SEM images of pattern (a) EDS of inside (b) EDS of outside ..	34
Fig. 8 Pyramid formation process	38
Fig. 9 Flatness after pyramid growth	42
Fig. 10 Verify arm growth for planarization after pyramid growth	44
Fig. 11 EDS of pyramid - arm (PA)	46
Fig. 12 Space by pyramid - arm (PA) (0.1 μm space between substrate and single chip)	47
Fig. 13 Schematic of growth mechanism	48
Fig. 14 Spontaneous chip separation photos after growth process	51
Fig. 15 Spontaneous chip separation photos about 100% yield	52
Fig. 16 Metal shadow mask design	53
Fig. 17 (a) ~ (c) p-side pocket shadow mask (d) n-side pocket shadow mask (e) single chip mounting process	54
Fig. 18 Electrode deposition conditions	55
Fig. 19 (a) heat treatment with mask (b) (c) appearance of single chips after heat treatment (d) n-side pyramid array on the p-side is observed through the microscope due to crystal transparency	56

Fig. 20 SEM image and AFM roughness of surface	58
Fig. 21 Cross-sectional LED structure	59
Fig. 22 Cross-sectional HAADF-STEM by location	62
Fig. 23 Planar-view TEM photos by location and SAED pattern	64
Fig. 24 Typical I-V characteristics of HVPE GSCP vertical LED	67
Fig. 25 Various I-V characteristics of HVPE GSCP vertical LEDs	68
Fig. 26 HVPE GSCP EL characteristics	69
Fig. 27 HVPE GSCP EL characteristics by metal shape	70
Fig. 28 Checking the adhesion of electrodes by wire bonding of HVPE GSCP LEDs	71
Fig. 29 EL characteristics and energy diagram of active layer	75
Fig. 30 Optical properties of spontaneously substrate separated vertical LED chips with Al _x Ga _{1-x} N active layers	81
Fig. 31 Model of automation concept of HVPE GSCP vertical LED proposed in this paper	83

New generation process of single chip growth for vertical light-emitting diode

Lee, Gang Seok

Electronic Materials Engineering

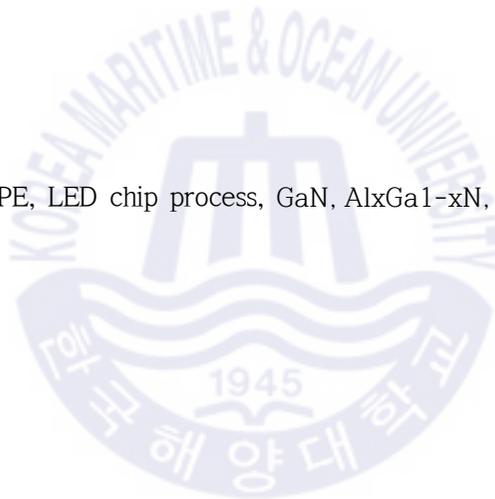
Graduate School of Korea Maritime and Ocean University

Abstract

The light-emitting diode manufacture to get the light from solid-state light sources is mainly executed by epitaxial growth techniques such as a molecular beam epitaxial, a metal organic chemical vapor deposition and a hydride vapor phase epitaxy method. Here we make the light-emitting diode emitting light in the visible spectral range by a new process of the advanced hydride vapor phase epitaxy method with epoch-making subtraction of the steps for a vertical-type light-emitting diode fabrication without a substrate different from the existing hydride vapor phase epitaxy method. The new single chip-growth process is completed by the only 4 steps including the photolithography of the mask manufacture, the epitaxial layer growth, the sorting and the metallization by using the our unique methods at each step, and all of the epitaxial layers consisting a chip are grown consecutively using the multi-boat system with the mixed-source materials in sequence in the each boat by an advanced hydride vapor phase epitaxy method mingling both the in-situ hydride vapor phase epitaxy technology of the vapor phase epitaxy method and the sliding boat system of the liquid phase epitaxy method. These vertical-type light-emitting diodes with the GaN and the Al_xGa_{1-x}N active layers, respectively, grown using the multi-boat system with the mixed-source materials without a substrate provide a new concept in front of the solid-

state light sources from the various measurements to proof the characteristics of the light emitted.

KEY WORDS: MS-HVPE, LED chip process, GaN, Al_xGa_{1-x}N, mixed-source, epitaxy



제 1 장 서 론

1. 개요

전자의 천이를 이용한 light-emitting diode (LED)는 친환경적 전계발광 소자로써, 기존에 사용되던 광 소스들에 비해 높은 에너지 효율을 비롯한 작은 크기, 긴 수명, 유동적인 광도조절, 낮은 작동전압, 손쉬운 on/off 등 LED 소자의 다양한 장점으로 인해 가시광 발광원으로써 상업화 한지 불과 몇 년 사이에 대부분의 조명시장을 점유하고 있다 [1-23]. 물론 지구온난화에 대처하기 위한 국제적 조명규제를 통해서 시장점유가 가속화가 된 것은 사실이지만, CO2 규제와 탈핵 등, 친환경 운동을 통한 발전소 사업, 자동차산업 등의 에너지 산업의 변화와 더불어 각종 생활장치들의 소형화 및 개인화, 각종 문화 콘텐츠 시장의 발전의 행보와 향후 4차 산업의 발전동향을 본다면, LED 소자를 통한 발광원은 최소 인류의 근 미래를 책임져야 할 발광 원 임이 분명하다. 특히 청색 LED는 광학 디스크에 대한 정보 밀도가 높은 스토리지의 개발뿐만 아니라 고해상도 텔레비전 및 컴퓨터 디스플레이, 이미지 스캐너 및 컬러 프린터, 생의학 진단 기기 및 원격 감지와 같은 다양한 응용 분야에 중요하다. 1968 년 최초의 상업용 LED가 출시 된 지 30 년이 지난 지금 새로운 소자의 세대가 전개되고 있다.

질화 갈륨은 녹색과 청색 LED 및 청색 레이저와 같은 광전자 장치에서 실질적인 성공을 거둔 직접적이고 넓은 밴드 갭 반도체이다. 또한 광학 디스플레이, 광학 정보 처리 시스템, 광원 및 광학 검출기와 같은 많은 응용 분야에서 널리 사용되고 있다. GaN의 발전은 또한 고출력, 고주파 전자 장치에 상당한 영향을 미쳤다. III- 질화물, AlN, GaN, InN 및 이들의 합금, AlGaIn, GaInN 및 AlGaIn은 청록색 광 광전자 소자, 특히 LED, LD 및 검출기를 제조하기 위한 매우 유

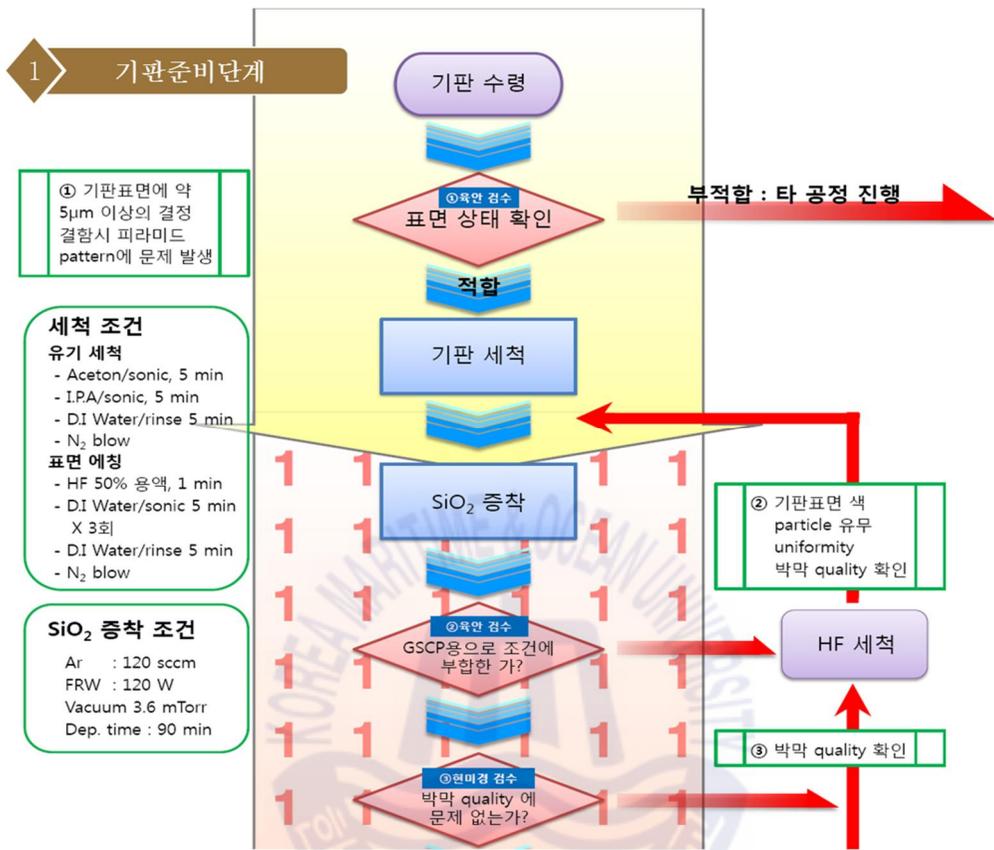
망한 물질로 평가 되고 있으며, 가시 광선에서 자외선까지의 스펙트럼 범위에 해당하는 1.9 eV에서 6.2 eV의 큰 직접 밴드 갭 에너지를 갖기 때문이다. 이 계열은 광범위한 에너지 범위에 걸쳐 직접적인 밴드 갭을 가지므로, 근적외선에서 자외선의 스펙트럼 영역까지 빛을 방출 할 수 있다. 질화물 기반 LED는 현재까지 가장 효율적인 InGaN LED를 사용하고 있다. 인듐 조성이 비교적 낮은 양자우물 (Quantum well)을 사용하며 매우 얇은 에피층을 성장 할 수 있는 성장 장비를 주로 사용하고 있다.

사파이어, Si, SiC, GaN 및 GaAs 재료의 기판 등을 이용하여 고품질 LED 에피층을 성장하는 일반적인 방법에는 molecular beam epitaxial (MBE), metal-organic chemical vapour deposition (MOCVD) 및 hydride vapour deposition (HVPE) 등이 있다 [24-41]. 그 중 본 연구에 사용된 HVPE 기술은 성장 공정 및 장비의 특성으로 인해 성장 속도가 낮은 MOCVD 기술과 비교하여 다양한 두께의 다양한 고품질 에피 텍셀 층을 생산하는 데 널리 사용되며 GaN, AlGaN 뿐만 아니라, 사파이어 또는 SiC 기판에서 분당 수 마이크론의 InGaN 층 및 높은 결정 품질결정질 조성이 높고 결합 밀도가 낮은 AlGaN 층을 성장이 가능하다 [42-63].

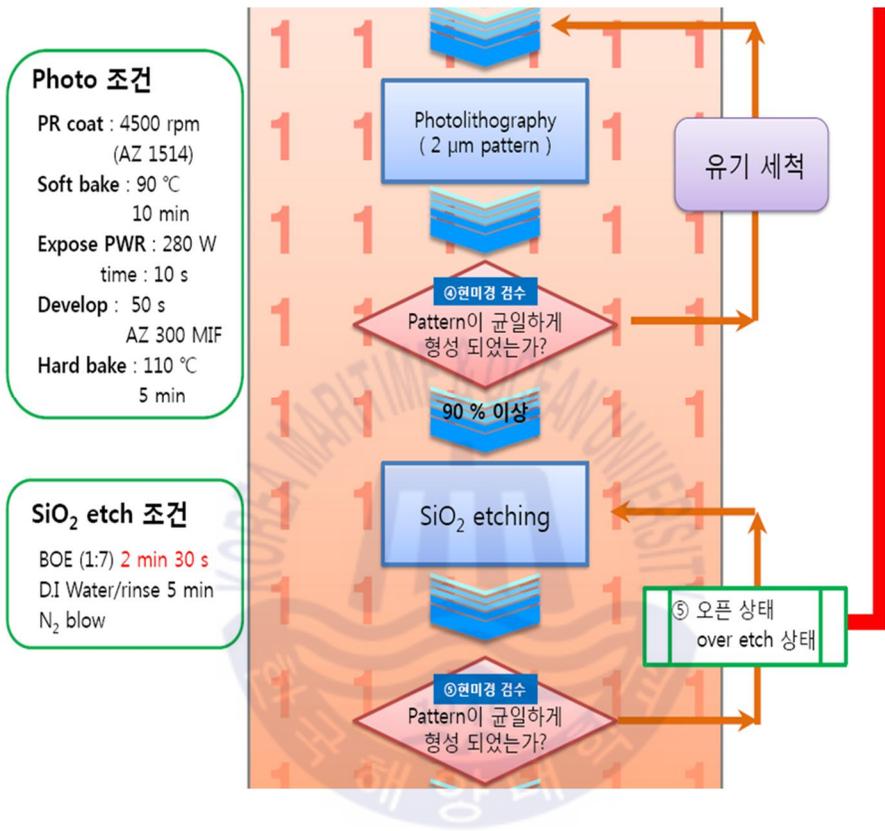
본 연구에서는 기존의 방법에서 발전된 새로운 형태의 HVPE 공법을 통해 높은 결정질의 질화물 반도체를 제작하는 방법을 연구하였으며, Multi Sliding Hydride Vapor Phase Epitaxy (MS-HVPE) 기법, Pyramid patterned 질화물 각각의 새로운 공법에 대한 연구를 진행함에 따라 추가적인 레이저 lift-off 공정이 필요 없이 기판을 제거하여 AlGaN 기반의 수직형 LED를 제작하는 Single Chip Growth Process (SCGP) 방법을 연구하였다 [64-66]. 이러한 방식으로 제작된 AlGaN 수직형 LED를 광학적 특히, SCGP 방법의 경우 기존의 수직형 LED를 제작공정과는 다르게 포토리소그래피, 연속적인 에피층 성장, 포켓형 새도우 마

스크를 사용한 분류 및 금속 화의 4 단계로 완료된다. 이 방법의 각각의 공정들은 기존의 표준적인 LED 방식과 상당히 차별화된 방식이라 할 수 있다.

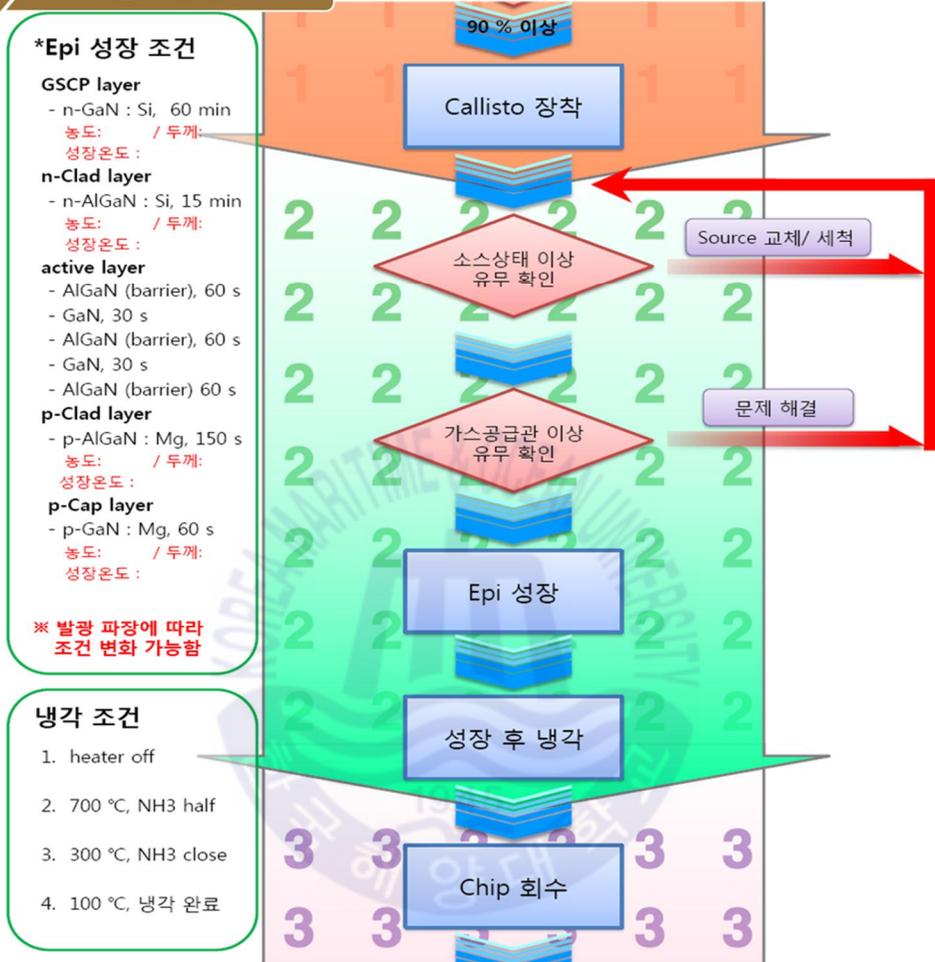
일반적인 수직형 LED의 제작과정은 크게 2 공정으로 구분할 수 있다. 첫번째는 에피성장 후 에칭에 의한 구조 형성과 두번째는 기존의 기판을 분리하는 lift-off공정이다. 에피는 대부분 사파이어 기판상에 p형이 최 후로 성장 된다. 따라서 p-형에 대한 전극형성 후 수직형을 제작하기 위해서는 기판을 분리하여야 한다. 에피의 총 두께가 10 μm 를 넘지 않기 때문에 보조 기판을 사용하여 p-전극이 형성된 부분에 붙여 주어야 하는 어려운 공정이 있다. 이렇게 형성된 시료는 두번째 공정이라 할 수 있는 기판의 분리과정을 수행한다. 이때 고가의 laser lift-off 장치를 사용하여 에피와 보조 기판이 부착된 시료로부터 기판을 분리하게 된다. 기판을 분리한 시료는 다시 n-형 전극을 형성 하고 칩으로 분리하여 공정을 마무리하게 된다. 따라서 매우 많은 과정의 공정을 거쳐야 하며 고가의 장비들이 필요하게 된다. 그러나 GSCP공정은 이모든 과정을 4가지의 공정으로 가능하게 된다. 먼저 기판의 패턴 형성과 에피 성장, 그리고 에피 성장 과정에서 자발적 분리현상이 발생하여 칩으로 분리되며 분리된 칩을 sorting 과정을 거쳐 전극을 형성하여 모든 과정을 마치게 된다. SCGP 방법의 주요 공정도는 다음과 같다.



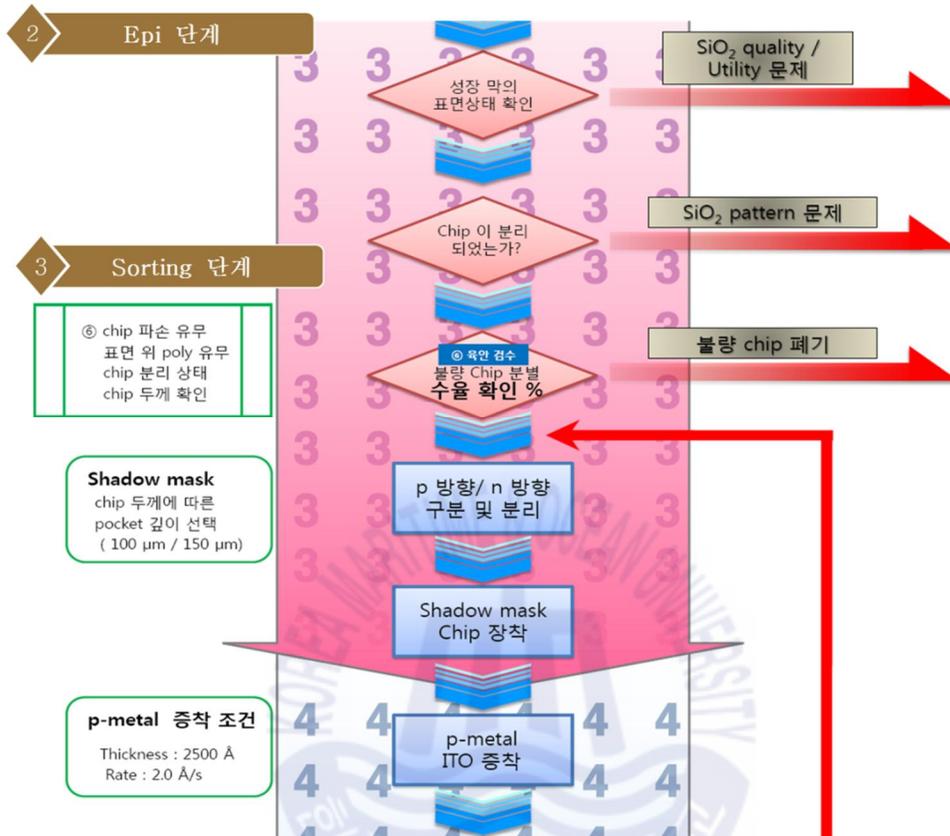
기판 준비 단계로 기판표면에 5 μ m 이상의 결정이 있을 경우 피라미드 패턴에 문제가 발생하므로 이러한 기판은 사전 광학 현미경 조사에 의해 배제하였다. 유기세척은 초음파로 aceton/I.P.A/D.I. water로 각 5분 정도 세척하였으며 N₂로 5분이상 건조하였다. 순서도에 의하여 기판 표면의 결함을 체크하고 feedback 하여 최대한 수율을 높이기 위한 방법을 고안 하였다. 스퍼터링 방법에 의해 증착된 SiO₂는 일반적인 포토공정에 의해 패턴을 형성한다.



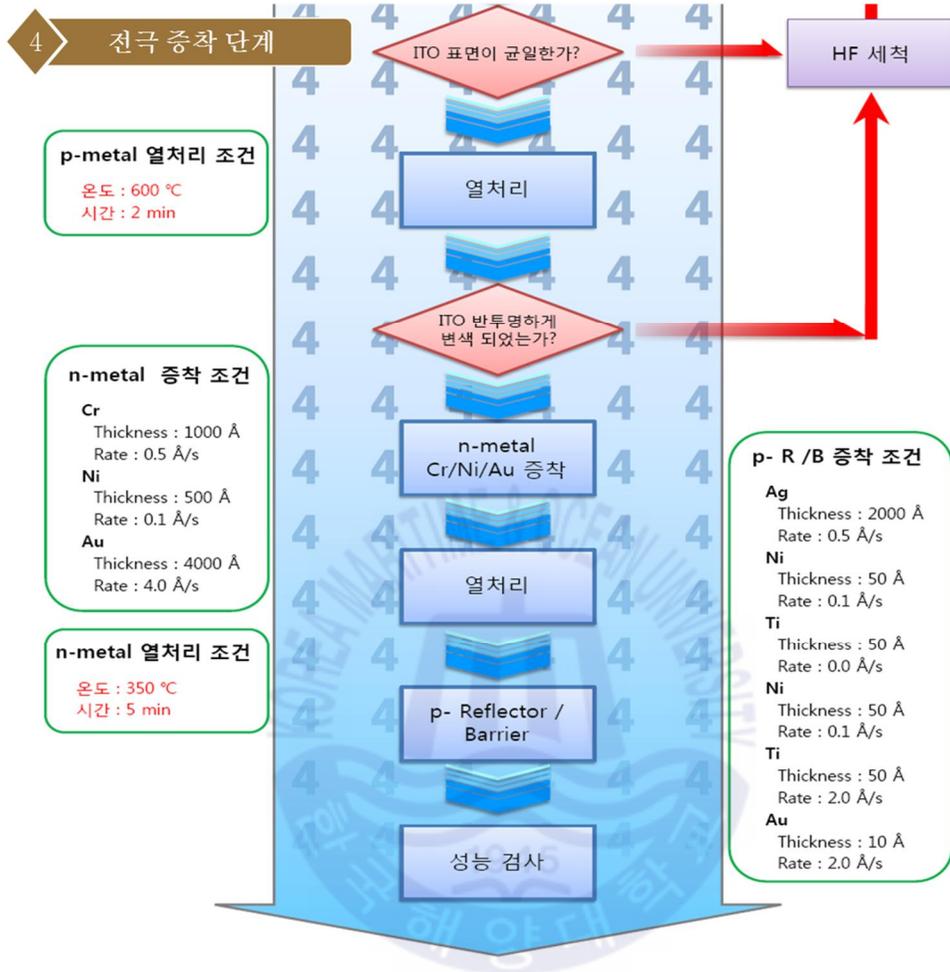
포토공정과 SiO₂에칭을 한 후 광학 현미경으로 상세히 패턴을 관찰 한 후 패턴의 규격에 일치하는 경우는 다음 공정으로 진행되고 일치되지 않는 시료들은 다시 HF의 에칭에 의해 과정을 반복한다.



에피 단계에서는 성장조건의 recipe에 따라 LED 구조가 형성이 된다. 성장된 Si-doped GaN 버퍼층위에 n-clad층인 Si-doped AlGaN, 활성층인 GaN, p-clad층인 Mg-doped AlGaN 그리고 p-cap층인 Mg-doped GaN층이 multi-sliding 보트를 이용하여 각각 연속적으로 성장하여 이중접합구조를 완성된다.



에피 성장을 마친 시료는 스스로 기판에서부터 분리되어 원 기판 표면에 모이게 되고 이를 sorting 단계에서 칩들을 선별하여 메 전극 공정을 수행한다. Si-doped GaN 버퍼층에 증착된 n-metal로 Cr/Ni/Au 순으로 증착 하고, 두께는 각각 500/250/1000 Å으로 증착한다. n-metal 증착이 끝난 후, shadow mask를 뒤집어 Mg-doped GaN 층에 투명전극으로 Ni/Au (50/50 Å), p-metal로 Cr/Ni/Au를 증착 한다. 증착이 완료된 후, 각각의 칩은 분류작업을 거쳐 400 °C의 온도와 N₂ 분위기에서 5분간 열처리 한다.



전극 공정은 p-형 전극과 n-형 전극을 증착하며 p-형의 열처리와 n-형의 열처리 조건에 의해 공정이 완료된다.

소스 준비단계에서 혼합 소스 재료의 비율을 통해 성장 결정의 화합물 비를 결정, MS-HVPE법을 사용하여 여러 개의 얇은 에피층을 연속적으로 성장, 칩과 기판 간의 격자 부정합에 의한 개별적인 칩 분리를 형성하는 SCGP 방법으로 기판분리 공정을 최소화하고, 포켓형 새도우 마스크를 사용하여 다수의 베어 칩의 동시 전극 증착 등으로 낮은 제조 비용의 기판이 없는 수직형 LED 위한 새로운 생산 기술을 제공하여, LED 산업적인 면에서 도움이 될 것으로 생각된다

다. 그림 1에 기존 제작공정과 SCGP 방법의 차이를 도식화하였다.

수직형 LED의 경우 top-down 방식의 전류 주입방식으로 최종 남은 기판이 두꺼울수록 열의 방출에 효과적이다. 기존의 경우 보조기판을 사용하여 열의 방출을 유도하지만 에피와 보조기판 사이의 접합저항 또한 문제가 되고 있으며, 발광시 열에 의한 결함 등도 발생 할 수 있다. 가장 좋은 방법으로 GaN기판을 사용할 경우이나 GaN 기판의 경제적 비용이 큰 부담을 주고 있다. 따라서 GaN기판의 역할을 하면서 동시에 저렴한 비용으로 수직형 LED를 제작하는 방법의 연구가 필요하다고 판단된다. 본 논문은 이러한 목표를 달성하기 위하여 2인치 기판에 대해 수율의 개념을 포함하여 연구를 진행하였다.

본 논문에서는 SCGP를 달성하기 위하여 안정된 포토공정의 최적화 조건과 에피층 성장시 가장 중요한 피라미드로부터 자발적인 분리과정의 실험 결과를 재현성을 바탕으로 수율을 확인 하였다. 또한 SCGP로 제작된 AlGaIn 기반의 수직형 LED chip들을 SEM 과 TEM을 이용하여 물리적 특성을 분석하였고, EL을 통해서 광학적 특성을 살펴보았다. 특히, 광학적 특성의 multi-peak를 native defect 준위로 고찰하여 분석하였으며, 자발적으로 기판에 분리되는 현상에 대하여 고찰하였다. 마지막으로 양산에 적용될 수 있는 자동화 개념을 간단히 제안 하였다.

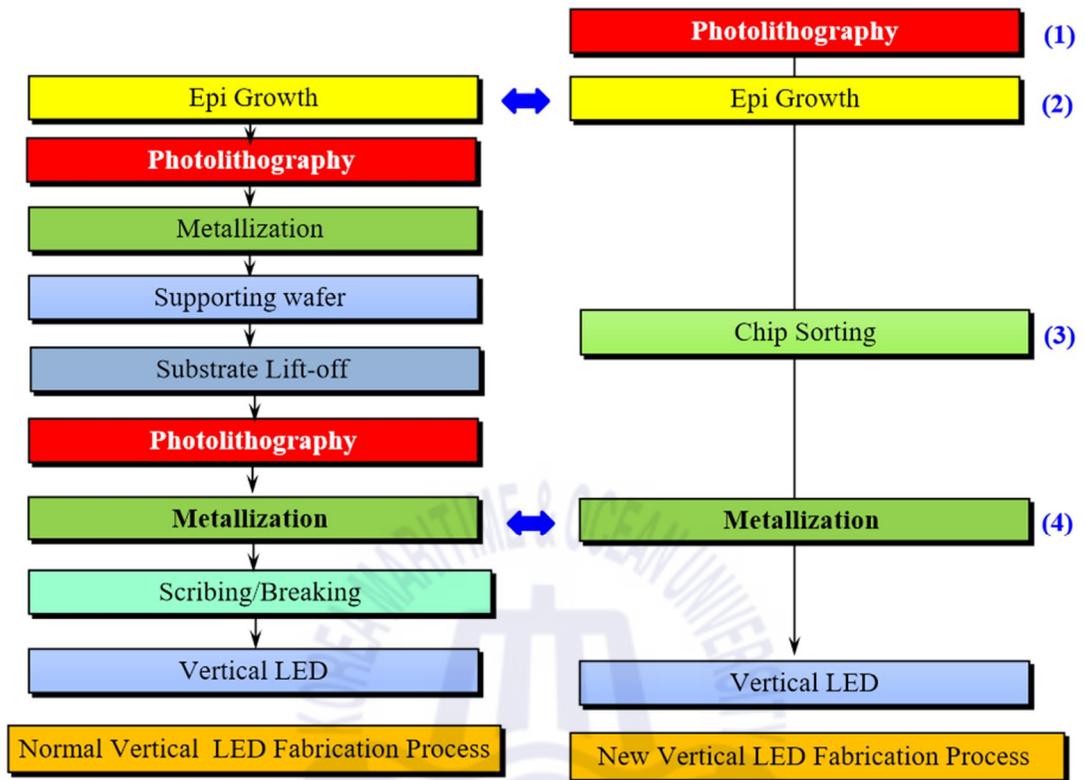


Fig. 1 Difference between existing process and SCGP process

제 2 장 실험방법

2.1 개요

질화 갈륨 (GaN)은 광전자, 고전력 및 고 주파수 장치에 사용되는 넓은 (3.4eV) 밴드 갭을 갖는 우르자이트 (wurtzite) 결정 구조의 직접 밴드 갭 반도체 재료이다. 새로운 소자를 개발하고 질화물의 고유 물질 특성을 명확하게 하기 위해서는 고품질 단결정을 성장시키고 전기 전도성을 제어하는 것이 필수적이다. 그러나, 고품질 에피 택셜 GaN은 성장하기 어렵고 전도성을 제어하기 어렵다. 이러한 문제로 인해 수년 동안 GaN 기반 p-n 접합 청색 발광 소자의 개발이 불가능 해있었다. GaN와 InGaN 또는 AlGaN의 혼합물은 적색에서 청색으로 갈 수 있는 색상을 갖는 발광 다이오드 (LED)를 형성 할 수 있다. 현재에는 GaN 을 이용한 분야는 이미 많은 개발이 이루어졌으며, 차세대 조명 및 광학 저장 장치에 매우 유용한 소자를 제공하고 있다. 그러나, 이처럼 넓은 밴드 갭 에너지를 다루는 재료는 고 순도의 단결정 성장, 대면적 기판 성장 그리고 비용 등의 문제에서 해결해야 할 많은 과제가 여전히 존재한다.

본 연구에서는 기존의 MS-HVPE 방법을 이용한 결정성장을 통해서, 추가적으로 SCGP 방법이라는 기존의 수직형 LED 제작방식과는 차별적인 제작공정으로 포토리소그래피, 연속적인 에피층 성장, 포켓형 새도우 마스크를 사용한 분류 및 금속 화의 4 단계로 실험이 진행되었다.

MS-HVPE 법의 개략적인 장치는 그림 2(a)에 나타내었다. 소스 존과 성장 존 이6개의 히터를 가진 퍼니스로 구분되어 있다. 그림 2(b)는 혼합소스의 개념도이며 흑연보트의 well에 소스를 원자분율 (atomic fraction)에 맞추어 양을 측정하여 혼합하여 장치한다. 멀티보트 시스템은 그림 2(c)와 같이 구성되며, 각 보트와 동일한 크기의 구멍이 하나만 있는 덮개와 구획으로 분리된 보트

시스템으로 구성되며, 혼합소스의 재료로 성장목표에 맞는 비율로 배합되어 채워졌다.

그림 2의 (d)와 (e)에서와 같이 HVPE장비의 가스 조절은 가스제어 패널에 의해 수행하게 된다. 그림에서 각 부분의 사진을 나타내었다. Multi-sliding boat이 동 시스템에 의해 정확히 혼합소스의 well에 HCl을 공급할 수 있도록 설계되었다. 기관의 susceptor영역은 자전할 수 있도록 되어 있으며 기관 바로 위로 암모니아 가스관이 배치되어 있어 V족의 원료로 사용된다. 퍼니스는 3존 영역으로 구성되어 있으며 소스영역은 RF토일 방식으로 소스를 가열하게 된다. Manifold는 9개의 가스 주입구로 구성되어 있어 중심부에서는 HCL 가스가 공급되고 양쪽 위에서 두번째 부분에서 암모니아 가스 그리고 나머지 부분은 N₂ 가스가 공급되어 분위기 가스로 사용된다. 흑연 보트는 9 well보트와 6 well 보트 2가지로 구성되어 있어 LED의 에피층 수에 따라 사용할 수 있다.

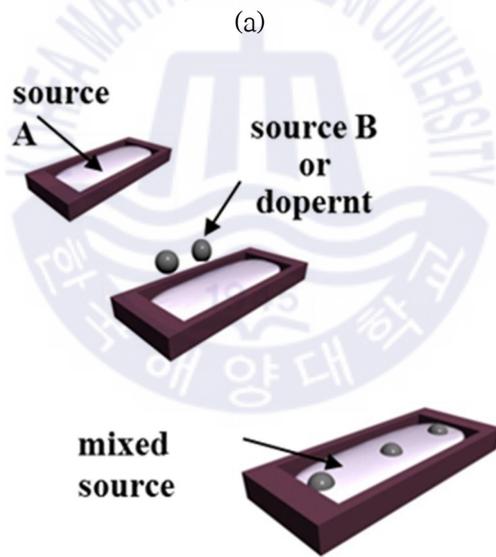
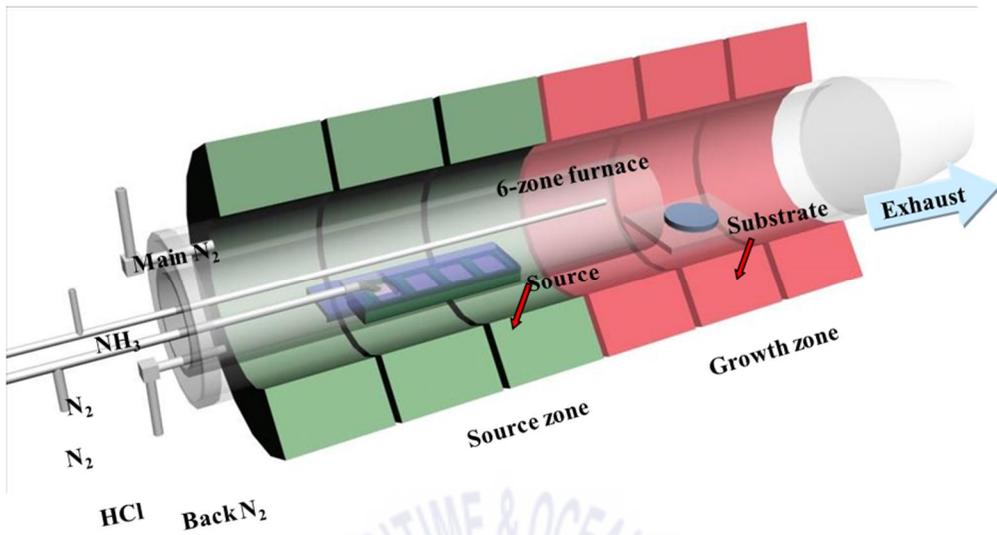
그림 2(f)에서 각 보트의 소스비율에 따라 사파이어 기관위에 성장되는 각각의 에피층들의 조성이 결정되게 된다. 기존의 공정들과 차별화된 방식의 수직형 LED 소자의 제작은, 새로 개발한 HVPE 기법 장비를 이용하여 성장된 육각형 형태의 높이 2~3 μm 를 갖는 n형 GaN : Si (Si- 도핑 된 GaN) 피라미드의 성장으로 시작된다. 사파이어 기관 상에 포토리소그래피 단계에 의해 생성된 마스크형태에 따라 멀티 보트 시스템의 제 1 보트 내의 재료 (Ga + Si)의 비율로 성장되었다. 직경이 2 인치인 피라미드 패턴마스크는 정사각형 블록 (1 mm x 1 mm)을 가지고 있으며, 구멍은 직경이 2 μm 이고, x와 y 방향을 따라 각각 4 μm 의 간격을 두고 각 블록 간에는 100 μm 의 공간을 갖는다. 이 패턴에 의해서 최종적으로 x 및 y 방향을 따라 1.2 mm의 간격의 주기적으로 단일 칩이 성장하게 된다. 또한 사파이어 기관으로부터 자발적으로 분리된 단일 칩의 새로운 기관으로서 중요한 역할을 한다.

n형 GaN : Si 피라미드의 성장 및 피라미드 성장 위에 형성되는 n형 GaN : Si의 평탄층을 위한 온도 및 성장률은 각각 1090 °C 및 0.7 μm/min 이다. 멀티 보트 시스템의 두 번째 보트에서 혼합 소스 재료 (Ga + Si)를 사용하여 50 μm 두께의 n형 GaN : Si층 위에 성장한 n형 GaN : Si 은 2~3 μm 두께로 성장되었다. 첫 번째 보트에서 혼합 소스 물질을 사용하여 빠르게 성장한 50 μm 두께 층의 거친 표면을 부드럽게 완화해줄 뿐만 아니라 피라미드 위에 성장된 50 μm 두께의 n형 GaN : Si 기판과의 새로운 버퍼 층 역할을 하게 된다. 3 μm 두께의 n형 GaN: Si의 층의 성장을 위한 온도 및 성장 속도는 각각 1090 °C 및 0.3 μm/min 이다. 멀티 보트 시스템의 세 번째 보트에서 혼합 소스 재료 (Ga + Al + Si)를 사용하여 n-clad 층 역할을 하는 1 μm 두께의 n형 AlGaIn : Si의 에피층을 앞에 성장된 n형 GaN 위에 성장되었다. 이 clad 층의 성장은 1090 °C 온도에서 0.1 μm / min의 성장 속도를 가졌다. 다음 네 번째 보트의 혼합 소스 재료를 사용하여 활성층으로서 200~400 nm 두께의 (Ga 또는 Al + Ga) 층을 1090 °C 의 온도에서 0.01 μm / min의 속도로 n형 AlGaIn : Si 에피층 위에 성장시켰다. 다섯 번째 보트의 혼합 소스 재료 (Ga + Al + Mg)를 사용하여 p형 AlGaIn : Mg의 1 μm 두께의 p-clad 층을 성장하였다. p-clad 층과 맞닿아 있는 p형 AlGaIn : Mg 에피층은 여섯 번째 보트의 혼합 소스 재료 (Ga + Mg)를 사용하여 0.5 μm 두께로 약 0.1 μm /min의 성장 속도로 성장되었다.

단일 칩은 전극의 상부 및 하부에 전극을 증착 시키기 위해 포켓 타입의 새도우 마스크를 사용하여 마스크의 홀에 배치하는 과정을 통해 칩 선별과정이 수반된다. 그림 3과 4는 성장된 칩들의 분리 작업과 전극형성 과정을 보여주고 있다. 최종적으로 전극형성 단계에서 LED 제작을 완료하면 성장 방향의 위쪽 표면인 p형 GaN : Mg 에피층이 마스크홀의 아래방향으로 가도록 분류 된다. 새도우 마스크에 장착된 칩들은 e-beam evaporator에 장착하여 우선 ohmic 접

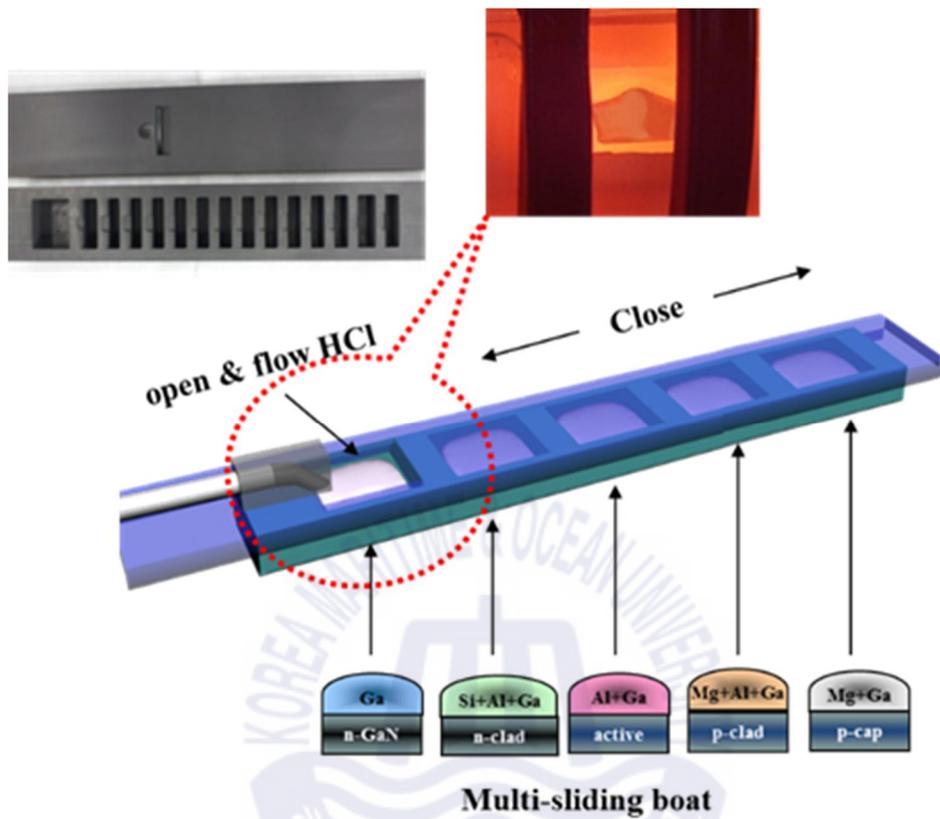
축을 위해 Ni (250 Å) / Au (2000 Å) 증착 하였고, 마스크를 뒤집어 다리 장착 후 피라미드와 같이 분리된 거친 표면을 갖는 n형 GaN : Si 표면에 각각 Cr (500 Å) / Ni (250 Å) / Au (2000 Å)의 조건으로 증착 되었다.



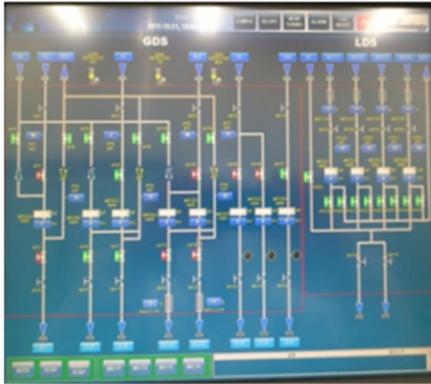


Method of mixed-source

(b)



(c)



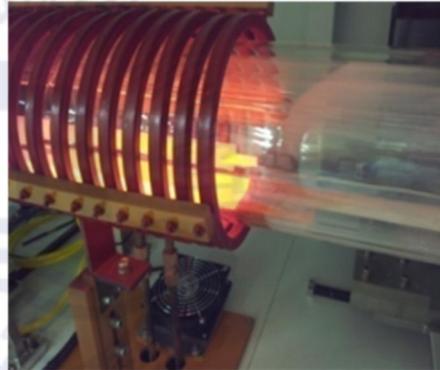
가스 제어 panel



Multi-sliding boat 이동 모터

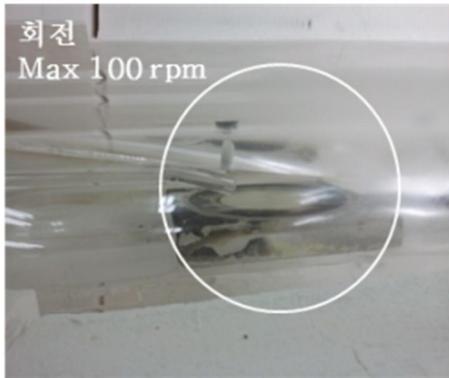


퍼니스 히터

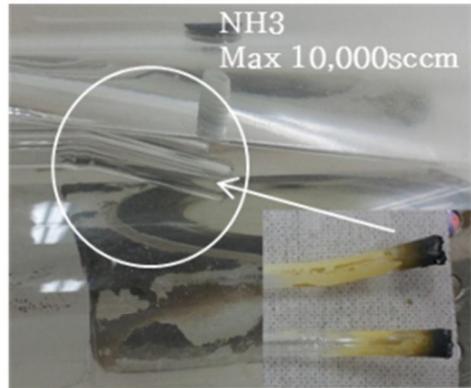


RF 영역의 Multi-sliding boat

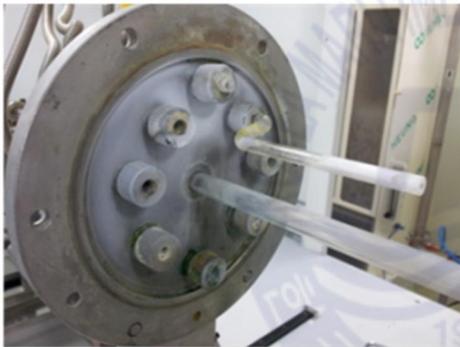
(d)



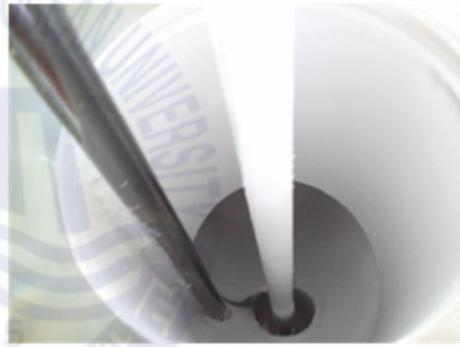
기관 susceptor 영역



NH3 주입 영역



manifold



배기

(e)



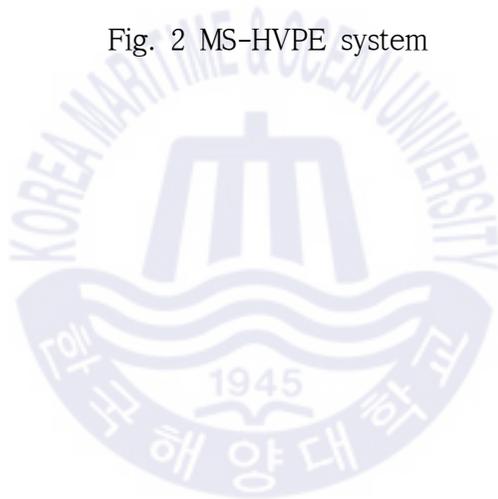
9 wells multi-sliding boat



6 wells multi-sliding boat

(f)

Fig. 2 MS-HVPE system



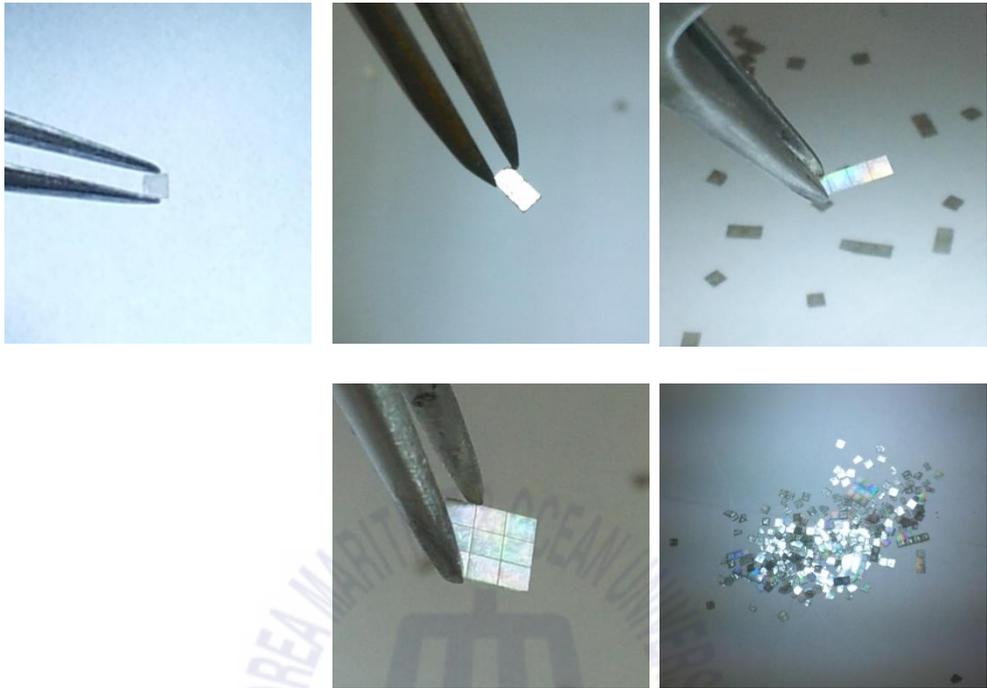
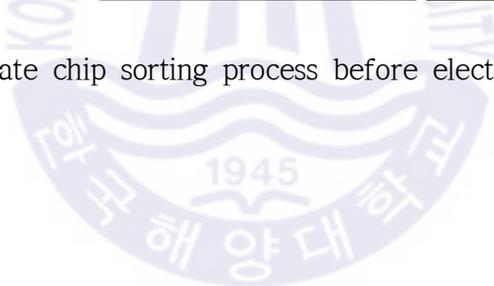


Fig. 3 Separate chip sorting process before electrode deposition



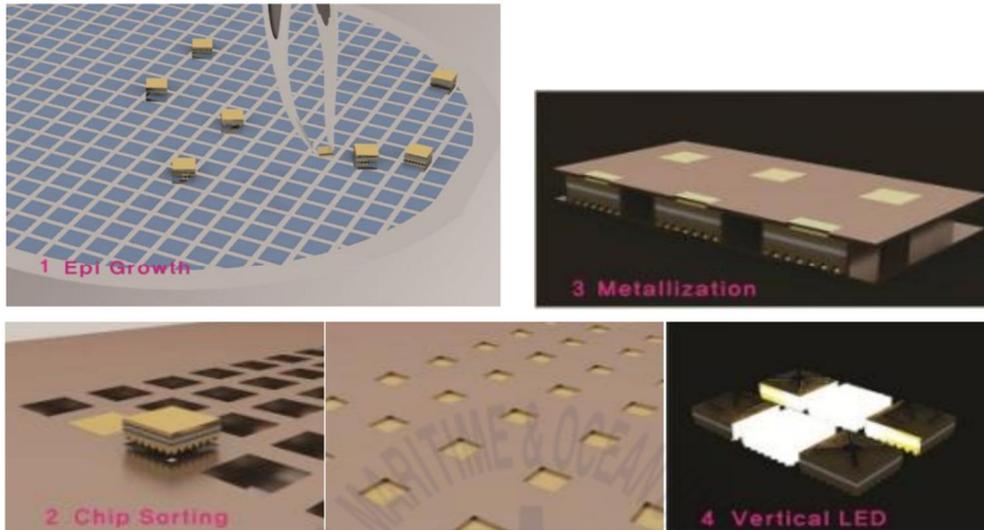


Fig. 4 Single chip sorting and electrode formation

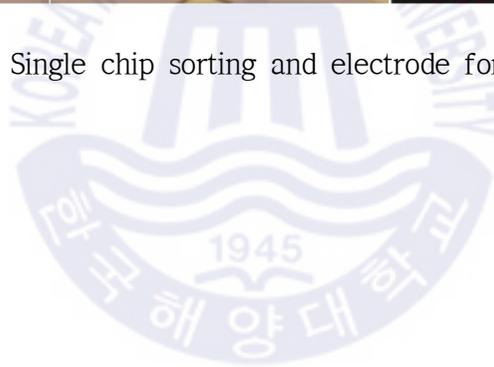


표1은 에피층의 조건을 정리하였다. 소스존의 온도는 900 °C이며 성장 존의 온도는 1090 °C로 활성층 InGaN의 성장에는 900 °C에서 성장 하였다. n-cladding 층과 p-cladding 층의 Al성은 10~15 %로 하였으며, PAFL층은 1시간에 60 μm의 성장 조건으로 설정하였으나 실제 기판으로부터 스스로 분리되기 위해서는 최소 150 μm이상으로 성장을 하여야 한다. 본 논문에서는 최고 160~180 μm 범위에서 실험을 수행하였다. 또한 본 논문에서는 p-형은 CP₂Mg를 사용하여 도핑하였다.



	PAFL	n-cladding layer	active layer	p-cladding layer	p-cap layer
Source/growth temperature	900°C /1090°C	900°C /1090°C	900°C/1090°C~900°C	900°C/1090°C	900°C/1090°C
Growth time	40~60 min	10~15 min	AlGaIn 2 min GaIn 1 min InGaIn 3 min	10 min	1~2 min
Growth thickness	30~50 μm	5~6 μm	< 0.01 μm	5~6 μm	~ 1 μm
Growth rate	0.5~1.0 μm/m	0.5 μm/h	0.005 μm/min	0.5 μm/min	0.5 μm/min
Al composition	0 %	10 ~ 15 %	Al(1%) In(y)	10 ~ 15 %	0 %
In composition	-	-	0 ~ 10 %	-	-
Carrier concentration	~ 5 x 10 ¹⁷ /cm ³	~ 5 x 10 ¹⁷ /cm ³	-	~ 5 x 10 ¹⁷ /cm ³	~ 1 x 10 ¹⁹ /cm ³
V/III ratio	40~90	40~90	40~90	40~90	40~90
HCl (sccm)	50~100	50~100	50~100	50~100	50~100
NH ₃ (sccm)	4000~5000	4000~5000	4000~5000	4000~5000	4000~5000
Main N ₂ (sccm)	2000~5000	2000~5000	2000~5000	2000~5000	2000~5000
CP2Mg	-	-	-	100	100

Table 1. GSCP epi-growth conditions

2.2 선행실험 GaN 피라미드층 성장

본 연구는 고품질의 GaN 에피층을 MS-HVPE 기법으로 연속적으로 성장하여 수직형 LED를 제작하는 것이 목표이기 때문에 첫번째 성장층의 결정질의 중요도가 매우 크다. 따라서 고품질의 후막을 성장하기 위한 방법으로 고안된 피라미드 결정성장법을 연구하였다.

2.2.1 피라미드 패턴형성

피라미드 패턴은 마이크로 크기의 원형 마스크를 성장기판에 패턴한 후 3차원 성장조건을 찾아 맞추는 실험을 하였다.

표 2는 스퍼터에 의한 SiO₂와 AlN의 증착 조건을 나타내었다. 피라미드 패턴은 SCGP 방법에서 가장 중요한 공정으로 에피성장 후 칩이 스스로 분리되는 조건이 이공정에서 결정 지어 진다. 또한 1 μm의 매우 작은 패턴을 2인치 기판에서 90 %이상 수율을 갖도록 형성해야 하므로 세심한 주의가 필요하다.

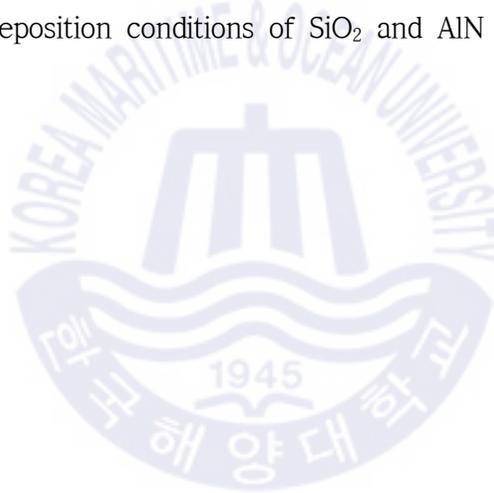
SiO₂는 스퍼터링 방법에 의해 증착된다. 우선 AlN을 사파이어 기판위에 증착을 하게 된다. 이때 기판온도는 400 °C이며, Ar과 N₂ 유량은 각각 100 sccm과 30 sccm으로 20분 증착한다. AlN은 사파이어 기판위에 에피층들이 잘 성장할 수 있도록 하기 위한 buffer층의 역할을 하게 된다. 두께는 250 Å 정도이다. SiO₂는 기판온도는 상온에서 수행하며, Ar과 O₂ 유량은 각각 100 sccm과 2 sccm으로 100분 증착한다. 증착된 SiO₂의 두께는 1500 Å 정도이다.

○ SiO₂ 공정

구분	내용
기판온도	28℃
RF Power	120W
Ar 유량	100sccm
O ₂ 유량	2sccm
증착진공	3.0mTorr
증착시간	100min

○ AlN 공정

구분	내용
기판온도	400℃
RF Power	200W
Ar 유량	100sccm
N ₂ 유량	30sccm
증착진공	4.3mTorr
증착시간	20min

Table 2 Deposition conditions of SiO₂ and AlN by sputtering

SiO₂와 AlN이 증착된 기판은 위표와 같이 포토공정을 하여 패턴을 형성 한다. 표 3에서와 같이 일반적인 SAG공정은 BOE에서 충분한 시간을 두어 선택성장 영역을 분명히 기판과 접촉하게 하여야 하나 GSCP공정은 BOE에서 직경이 3 μm 이하의 패턴이 형성되지 않으면 에피성장에서 피라미드 패턴과 패턴 사이가 모두 에피로 채워져 칩이 기판으로부터 스스로 분리되지 않는다. 따라서 매우 주의하여 직경이 최대 3 μm 이내의 패턴을 형성하여야 한다.

그림 5는 포토공정에 필요한 장치 및 재료를 표시하였다. 위 그림은 SiO₂를 에칭하기 위한 포토 공정의 장비와 재료의 조건을 나타내었다. Mask aligner는 ABM사의 장비를 사용하였다. 재현성을 갖추기 위해서는 동일한 제품을 포토공정에 필요한 재료들을 사용하여 조건을 최적화하는 것이 필요하다.

그림 6은 포토공정을 종료한 시료의 광학 현미경 사진으로 그림 (a)에서는 직경 2.5 μm 의 패턴을 확인 할 수 있다. 그림 (b)와 (c)는 주기간격 3 μm와 패턴의 직경 2.8 μm이내의 결과들을 볼 수 있으며 수율은 2인치 기판에서 90 %이상의 결과를 얻을 수 있었다.

그림 7은 패턴의 FE-SEM사진으로 패턴 내부 (그림(a))와 패턴 밖 (그림(b))의 표면에 대해 EDS 성분을 분석하면 SiO₂의 유무를 분명히 알 수 있다. 따라서 본 논문에서 보여준 포토공정은 새로운 수직형 LED칩을 제작하기 위한 GSCP공정에 있어 최적의 포포 공정 조건이라 할 수 있다.

그림 8은 성공적으로 피라미드들 성장한 후 특정 위치에서 성장 과정을 관찰할 수 있는 부분을 찾아 단일 피라미드의 성장과정을 보여주는 이미지이다. 그림 8(a)는 포토 공정으로부터 형성된 패턴의 내부에 핵이 발생하여 점차 피라미드를 형성되는 과정을 확인할 수 있으며, 그림 8(b)와 (c)에서 피라미드의 크

기를 확인 할 수 있다. 대략 직경 2 μm 와 직경 3 μm 정도에서 완벽한 피라미드
들 성장시킬 수 있었다. 그림 8(d)는 1 mm x 1 mm의 패턴 내부에 그림 8(b)와
(c)에서 볼 수 있는 피라미드가 채워져 있음을 확인 할 수 있으며 이러한 피라
미드의 overgrowth에 의해 자발적인 칩 분리가 가능하게 된다.



○ GSCP 공정

공정	내용
Wafer Cleaning	· Aceton : 5min · IPA : 5min · DIW Rinse · N2 Drying
HMDS Spin Coating	· AZ AD Promoter-K · 4000rpm
Photo Resist Spin Coating	· AZ1512 · 4000rpm
Soft Baking	· 90℃ · 10min
Expose	· 280V · 10sec
Develope	· AZ300MIF · 140sec
Hard Baking	· 110℃ · 10min
BOE	· J.T.Baker Buffered Oxide Etch 6:1 · 45~50sec
Cleaning	· Aceton : 5min · IPA : 5min · DIW Rinse · N2 Drying

○ SAG 공정

공정	내용
Wafer Cleaning	· Aceton : 5min · IPA : 5min · DIW Rinse · N2 Drying
HMDS Spin Coating	· AZ AD Promoter-K · 4000rpm
Photo Resist Spin Coating	· AZ1512 · 4000rpm
Soft Baking	· 90℃ · 10min
Expose	· 280V · 10sec
Develope	· AZ300MIF · 140sec
Hard Baking	· 110℃ · 10min
BOE	· J.T.Baker Buffered Oxide Etch 6:1 · 60~70sec
Cleaning	· Aceton : 5min · IPA : 5min · DIW Rinse · N2 Drying

Table 3 Comparison of conditions between GSCP process and general selective growth (SAG) process

Photo 공정

Photo 조건
ABM Inc Mask Alignment

Photo Resist
○ AZ1512
- GSCP(2um) Pattern 용
○ AZ5214
- SAG Metal Pattern 용

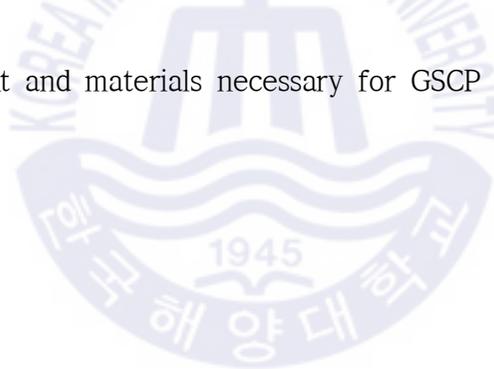
Developer
○ AZ300MIF
- PR AZ1512 용 Developer
○ AZ500MIF
- PR AZ5214 용 Developer

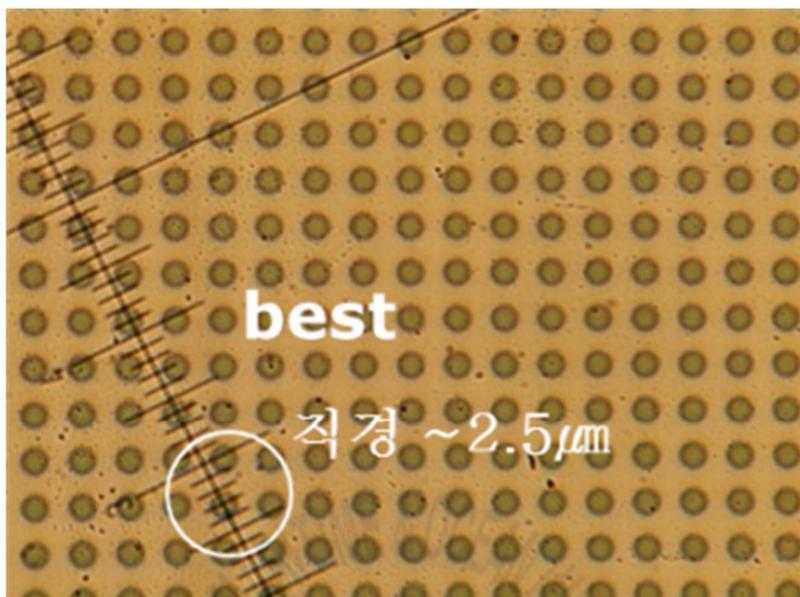
HMDS
○ AZ PROMOTER - K

BOE
○ J.T.Baker
Buffered Oxide Etch 6:1

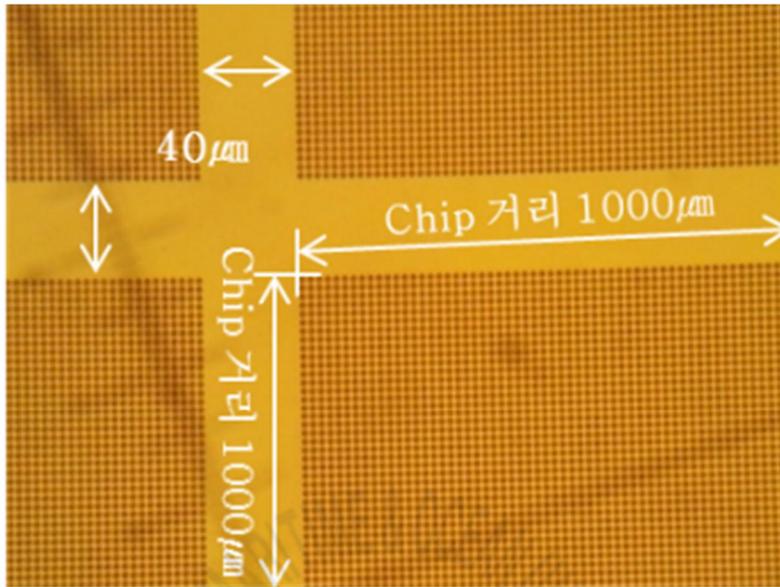


Fig. 5 Equipment and materials necessary for GSCP photo process

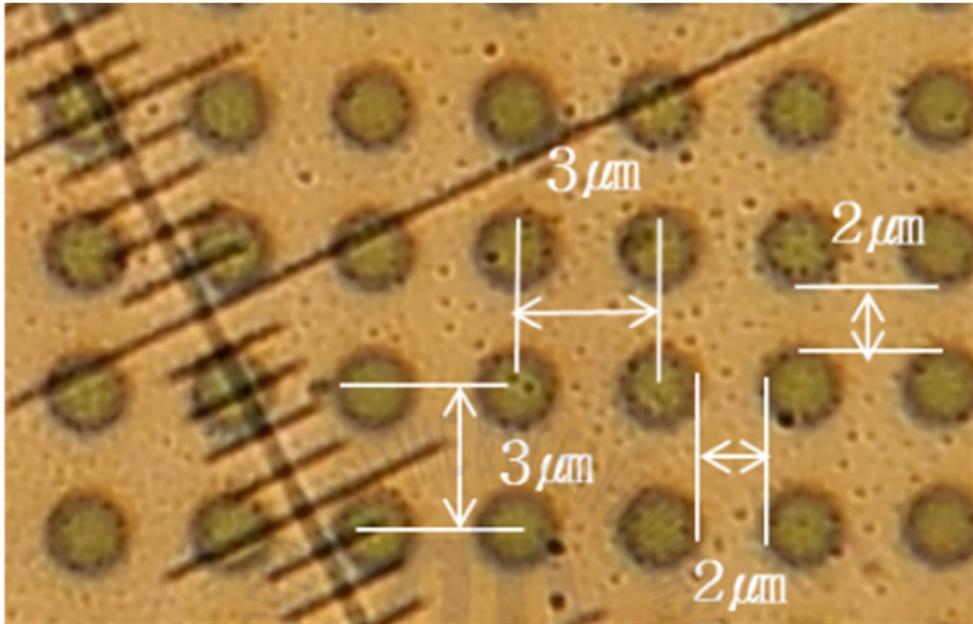




(a)

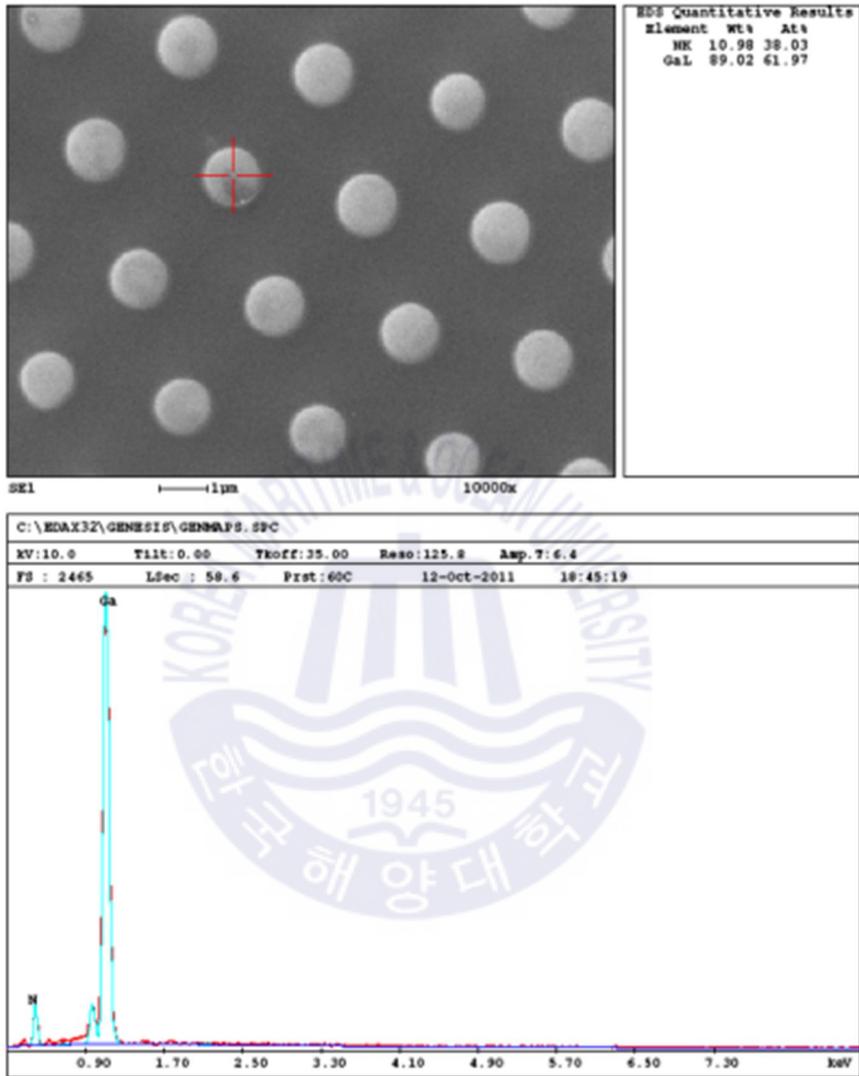


(b)

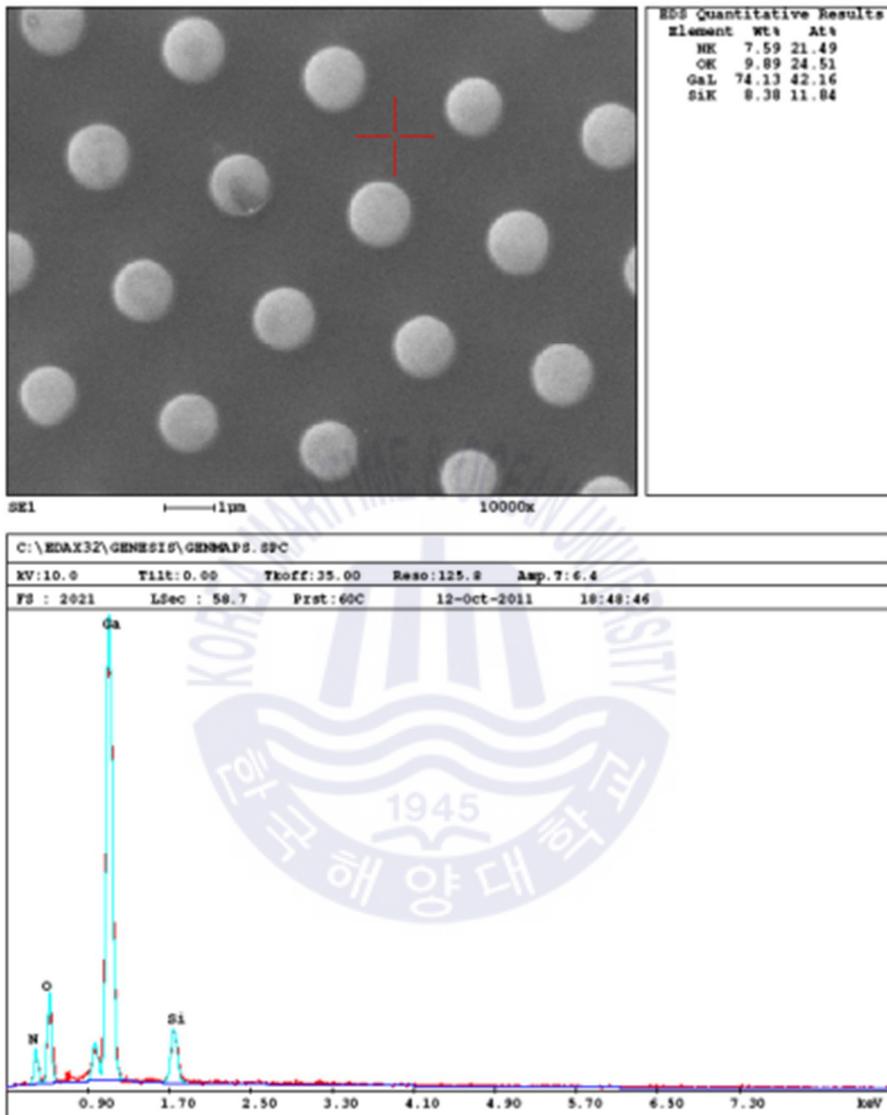


(c)

Fig. 6 Photomicrograph of sample which finished photo process

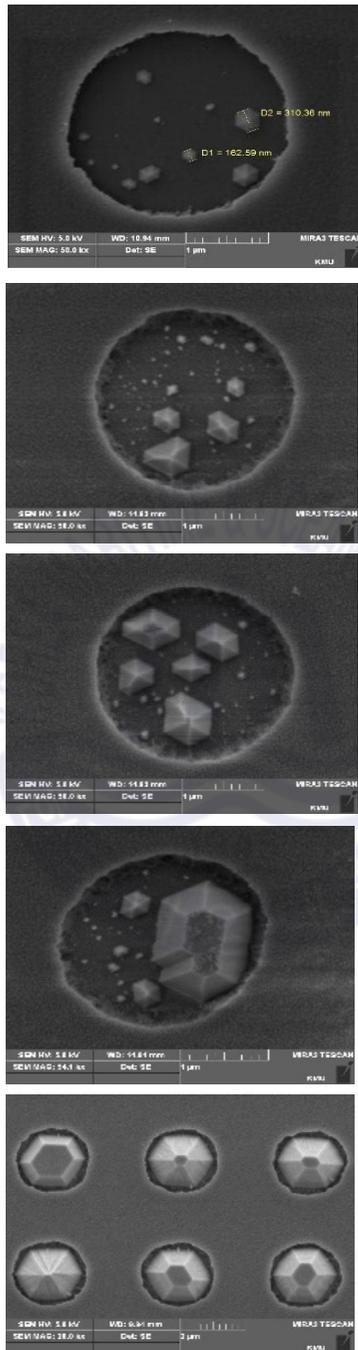


(a)

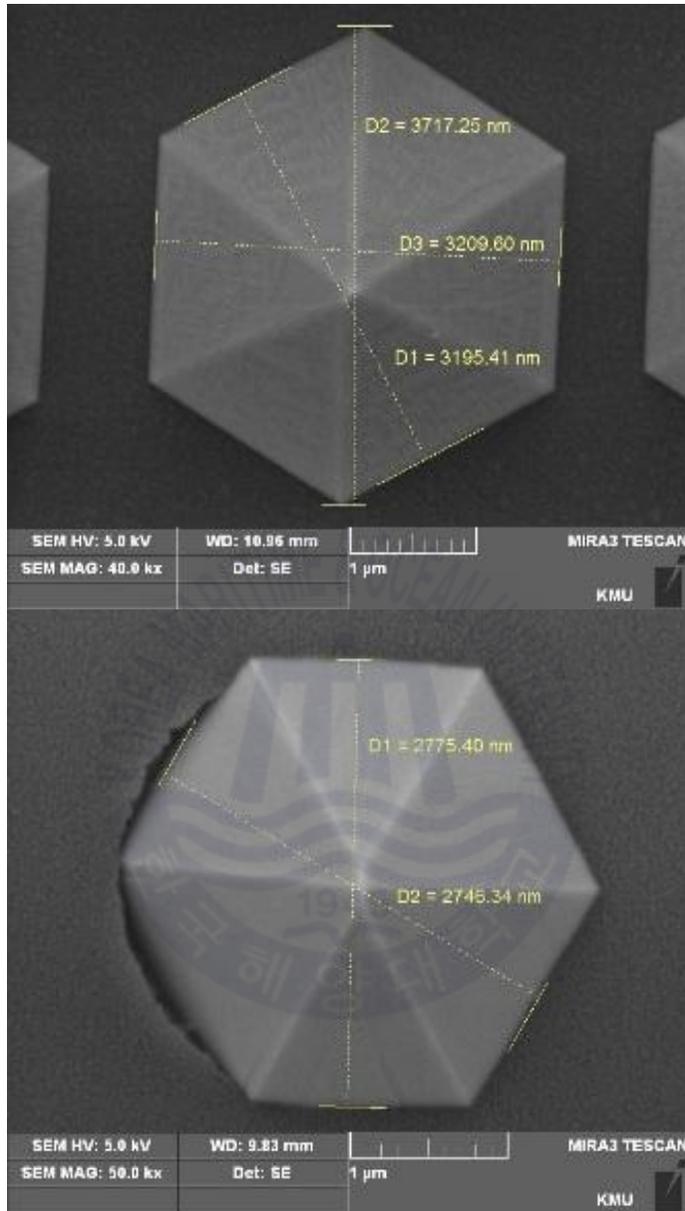


(b)

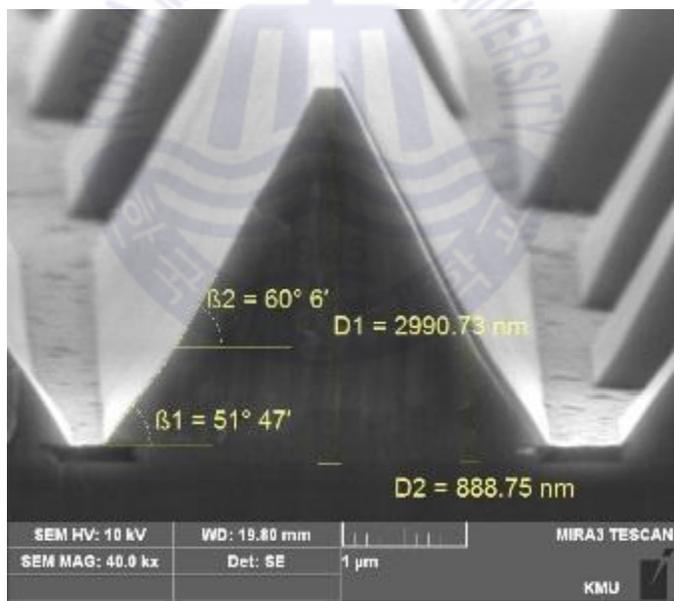
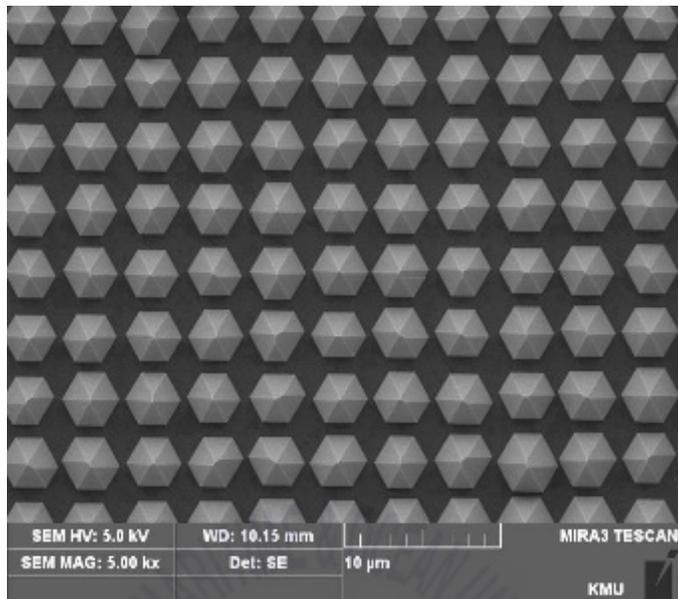
Fig. 7 FE-SEM images of pattern (a) EDS of inside (b) EDS of outside



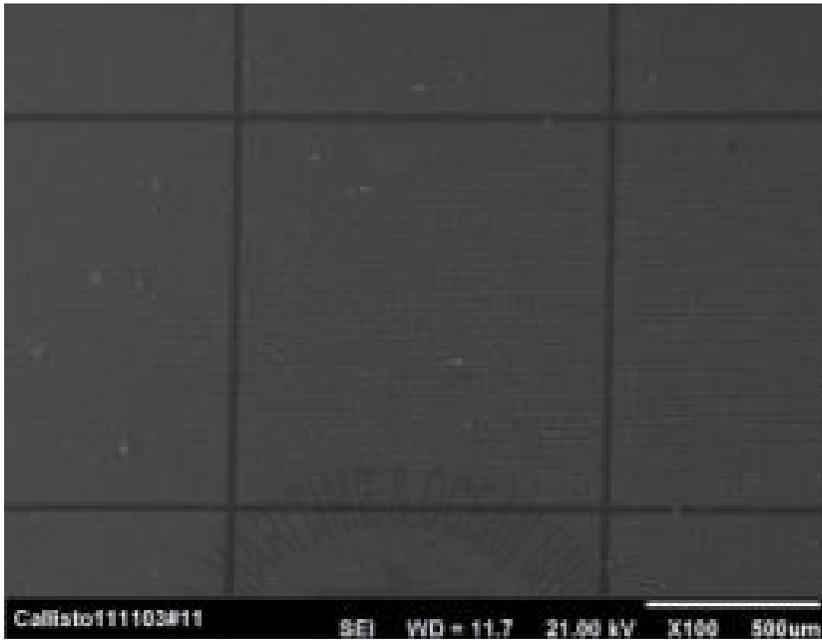
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 8 Pyramid formation process

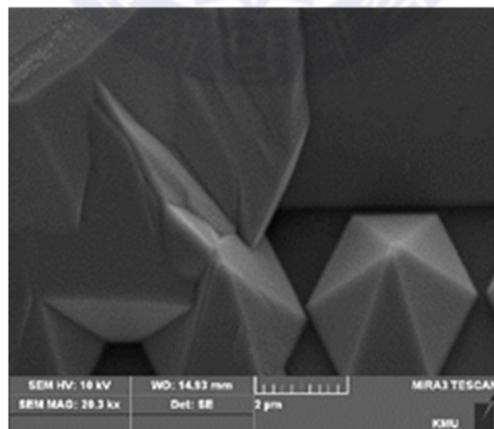
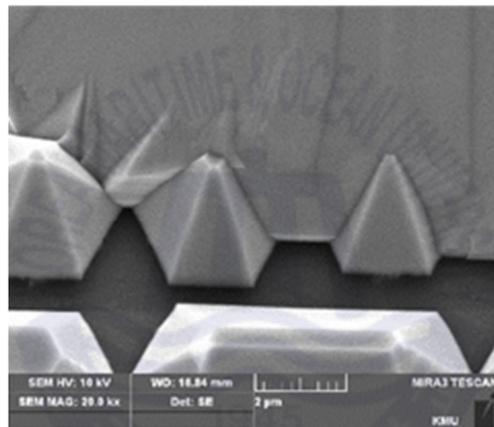
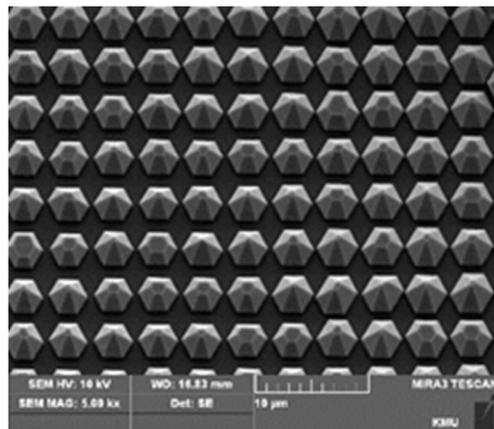
2.2.2 피라미드 성장 후 후막성장

이후 피라미드 성장조건에서 시간만 40분 증가시키며 실험하여 후막 성장을 시도하였다. 후막 성장은 그림 9와 같이 성공적으로 형성되었으며, 앞선 실험과 비슷하게 특정 성장부분에서 성장 과정 (그림 9 (a)~(b))을 확인할 수 있었다. 성장과정을 관찰하던 중 몇몇 실험에는 그림 10과 같이 피라미드 꼭지점 부근에서 seed 가 재형성되어 특정방향으로 pyramid - arm (PA) 형태로 자라나 직교하는 옆의 피라미드로 연결되는 모습이 관찰되었다.

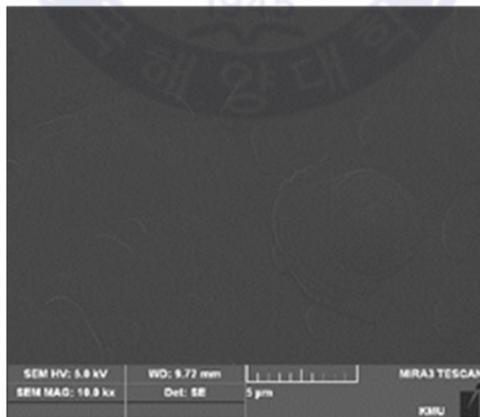
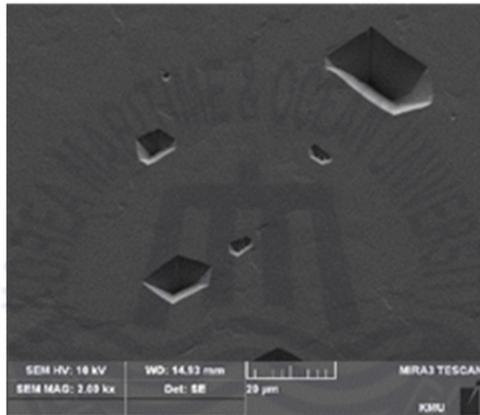
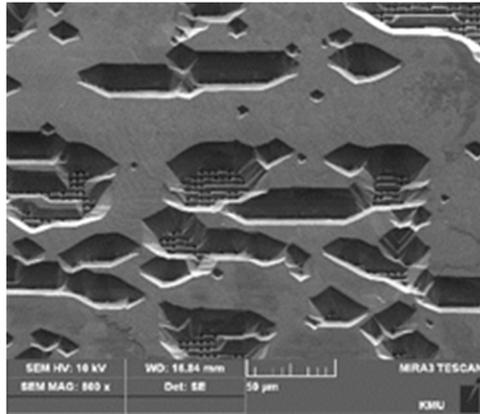
2.2.3 피라미드 후막성장 과정의 PA 관찰 실험

그림 10 (a)와 (b)와 같이 PA는 성장조건은 기판이 회전하였음에도 불구하고 이 PA들은 모두 한방으로만 성장되는 것을 관찰할 수 있었다. 이러한 현상을 추가적으로 관찰하기 위해 동일한 조건에서 3 μm 로 성장해 보았지만 PA는 관찰되지 않았고, 기존의 피라미드 결정성장법과 비슷하게 피라미드 전방향으로 성장하여 평탄화 되는 모습만 관찰할 수 있었다. 그림 11 (a)와 (b)에 EDS 측정 결과 PA는 모서리로 갈수록 (그림 11 (b)) 불순물이 감소하여 순수 GaN 임을 확인하여 PA를 통한 양질의 후막성장 가능성을 확인하였다. 그림 12에서 후막 성장 후 측면 SEM 사진을 통하여 기판과 후막이 약 0.1 μm 이상의 유격을 확인함으로써 후막의 결정질은 피라미드보다 PA의 결정질이 좀더 결정적 요인으로 작용할 것으로 생각되었다. 그림 13는 이러한 과정을 간단하게 개략화한 성장 모식도이다. 첫번째 그림은 오픈된 패턴에서 성장된 초기 피라미드의 성장 모드로, 반응 가스인 HCl, GaCl_n 혹은 NH₃ 사이의 혼합 반응으로 인하여 사파이어 기판과 Si doped-GaN 경계면에는 표면이 거칠고 아주 작은 seed 만이 생성되는 모습을 나타내었다. 점차 성장시간을 늘려감에 따라, 피라미드 형태의 모습으로 성장되었다. 성장된 피라미드는 성장시간이 지남에 따라 [-1-10] 방향

으로 성장되었고, [-110] 방향으로 점차 결합 (merge)된다. 성장시간이 계속됨에 따라, Si-doped GaN 층은 c-축 [001] 방향을 포함하여 네모 블록 형태의 Si-doped GaN 에피층이 성장되었다. Si-doped GaN 버퍼층의 두께는 대략 150~180 μm 로 측정되었고, 성장률은 약 1.0~1.5 $\mu\text{m}/\text{min}$ 으로 평가된다. 위와 같은 성장 메커니즘에 의하여 성장된 Si-doped GaN 에피층과 사파이어 기판 사이에 공간이 발생하여 성장온도에서 상온으로 자연 냉각 시 사파이어 기판으로부터 이중접합구조의 칩이 자발적으로 분리되는 특성을 찾을 수 있다. 이렇게 성장된 Si-doped GaN 버퍼층은 후막 free-standing GaN 기판의 역할을 하게 되며, 이중접합구조의 모든 에피층이 성장된 후, 냉각단계 동안 사파이어 기판과 Si-doped GaN층과의 열팽창계수 차이로 인하여 자발적으로 떨어지게 되어 4단계 공정 수직형 LED의 새로운 기판 역할을 하게 된다. 성장된 Si-doped GaN 버퍼층위에 n-clad층인 Si-doped AlGa_N, 활성층인 Ga_N, p-clad층인 Mg-doped AlGa_N 그리고 p-cap층인 Mg-doped Ga_N층이 multi-sliding 보트를 이용하여 각각 연속적으로 성장하여 이중접합구조를 완성한다. 전체의 단면 두께는 대략 180 μm 로 나타났으며, 패턴의 모양은 1 mm \times 1 mm 크기의 사각형과 사각형 패턴의 간격은 40 μm 으로 구성 되어 있으나 에피 성장 후 overgrowth된 것을 확인할 수 있다.

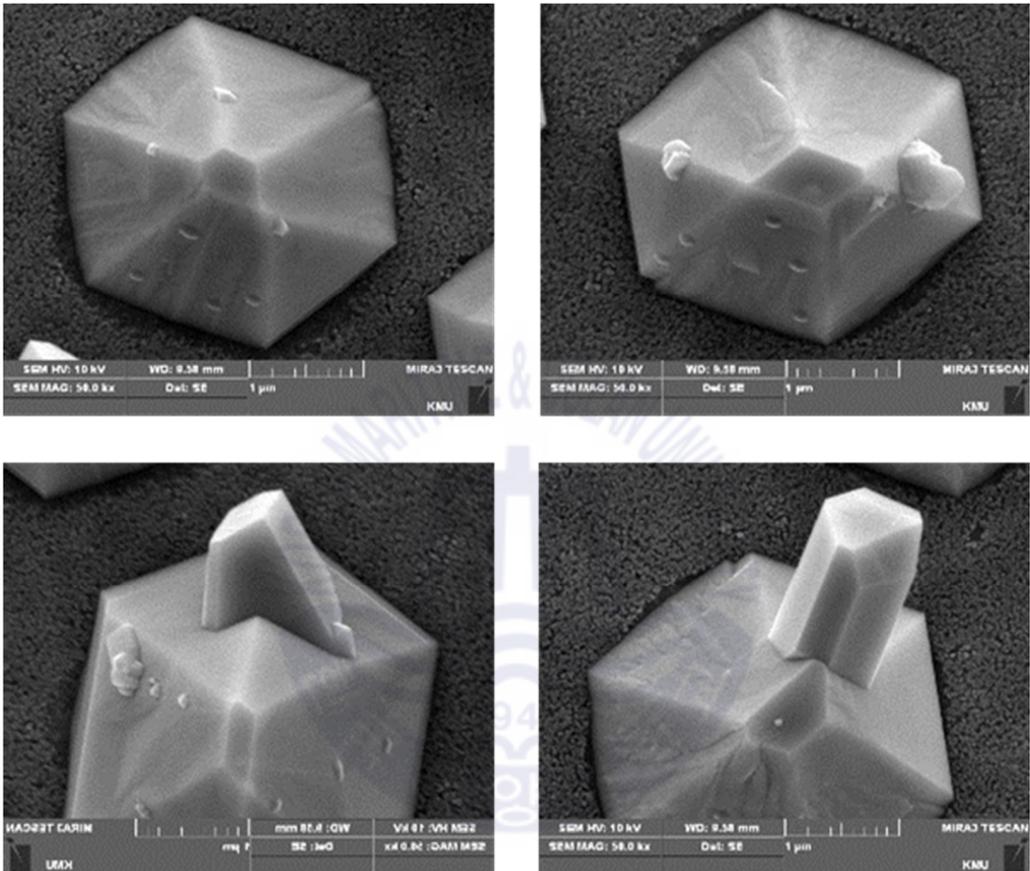


(a)

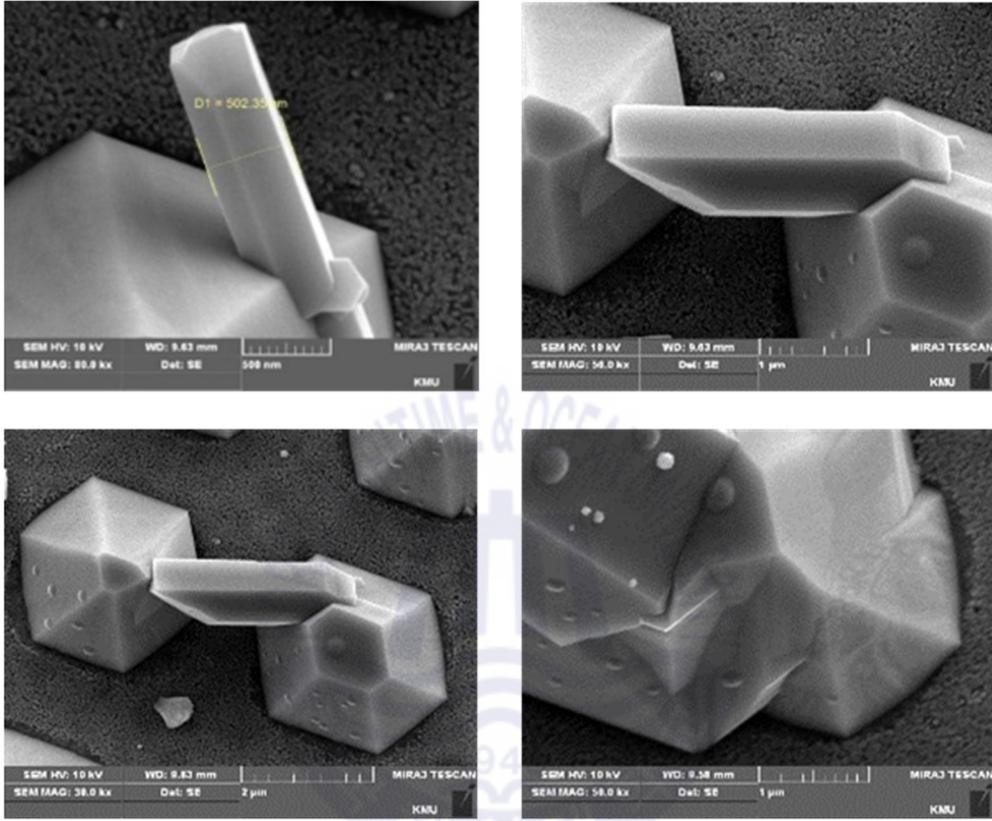


(b)

Fig. 9 Flatness after pyramid growth

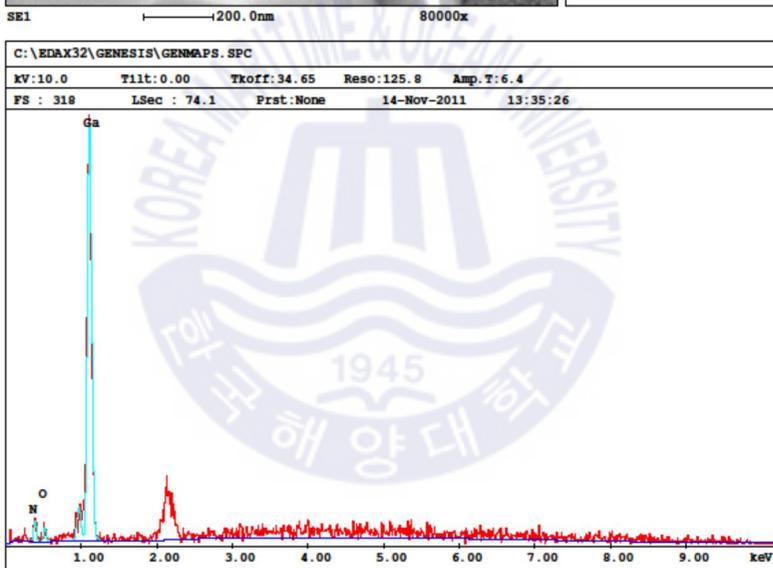
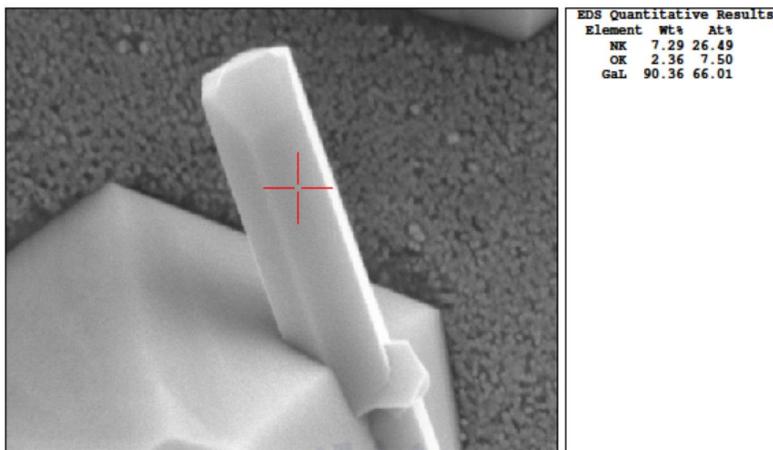


(a)

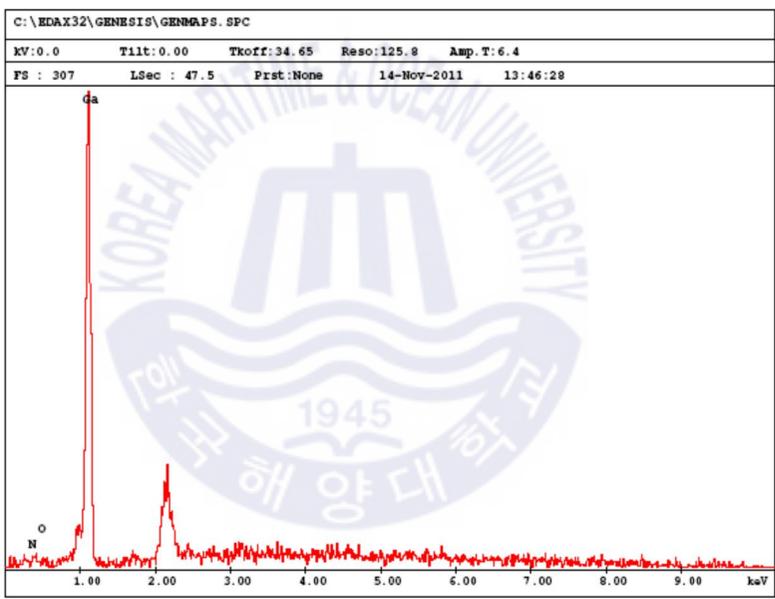
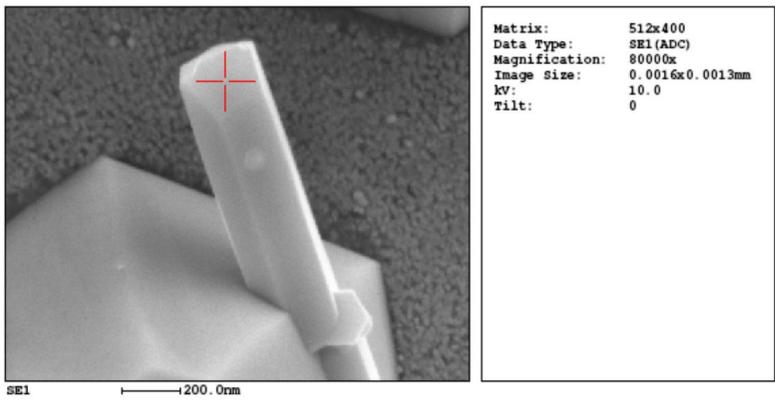


(b)

Fig. 10 Verify arm growth for planarization after pyramid growth



(a)



(b)

Fig. 11 EDS of pyramid - arm (PA)

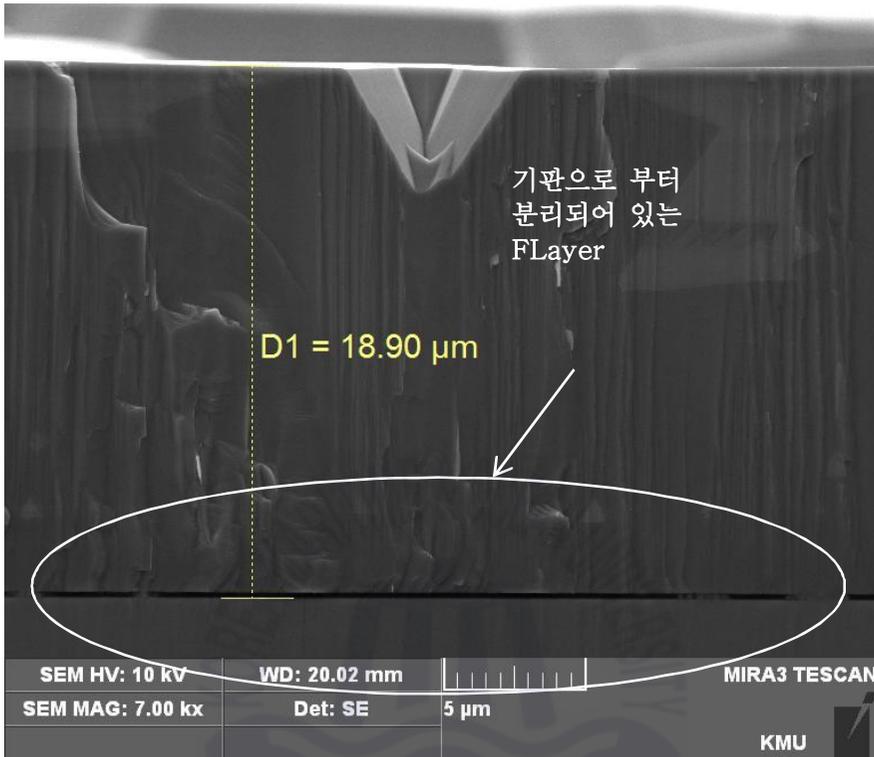


Fig. 12 Space by pyramid – arm (PA) (0.1 μm space between substrate and single chip)

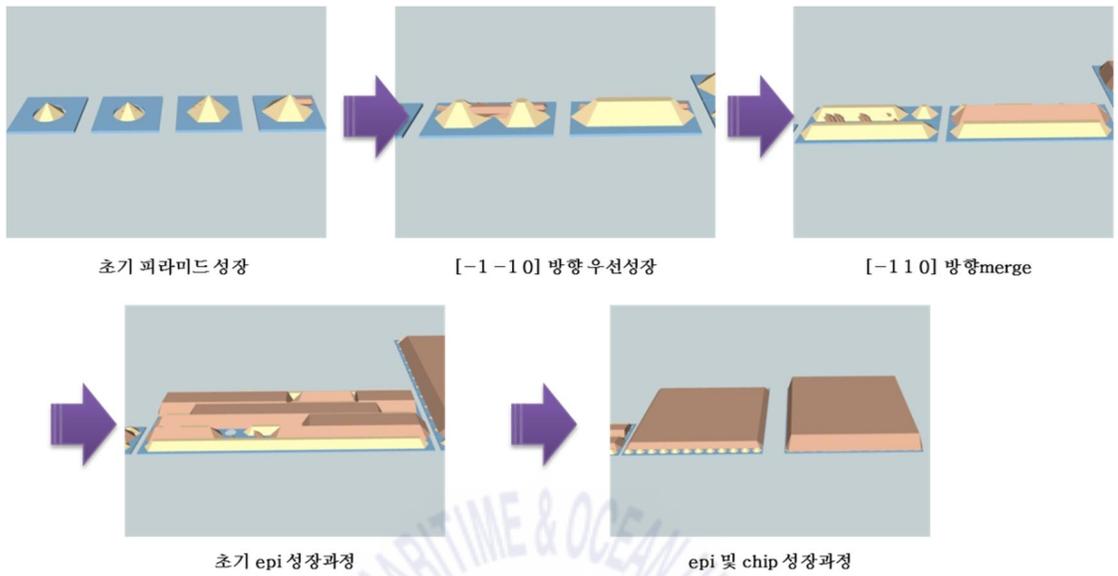
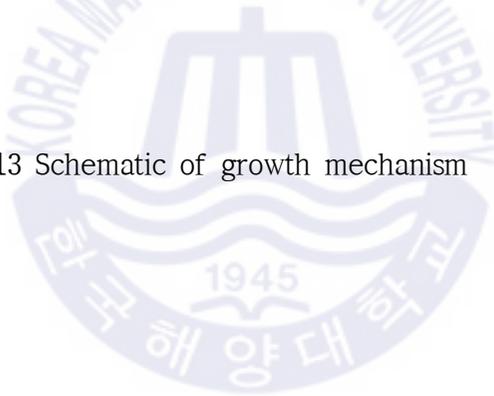


Fig. 13 Schematic of growth mechanism



2.3 SCGP 성장에 의한 칩분리 후 전극형성

SCGP 특성상 성장완료 단계에서 단일 칩형태로 분리되기 때문에 기존과는 다른 방식으로 전극을 형성할 필요가 있다. 그림 14는 성장을 마친 직 후의 사진이다. Susceptor에 위치한 사파이어 기관의 표면 상에 거의 스스로 분리된 칩들이 있으며, 실제 기관에 붙어 있는 칩들의 범위가 한정되어 있음을 알 수 있다. 2인치 기관의 면적과 유효면적 그리고 단일 칩 수를 고려하여 수율을 계산하면 87 %의 결과를 얻을 수 있었다. 그림 15는 또 다른 성장 후의 사진으로 100 %의 자발적 칩 분리가 이루어진 경우도 발생 하였다. 재현성의 실험을 통해 GSCP 공정에서 에피 칩 수율은 90 % 이상의 결과로 판단할 수 있다.

SCGP로 성장칩은 두께가 수백 마이크로로 기관에 비견될 만큼 두껍기 때문에 직접 핀셋으로 잡아도 물리적 손상이 없이 유지가 되었다. 이런 특성을 이용하여 칩을 직접 트레이에 넣고 n-방향으로 뒤집는 형태로 전극을 증착 할 수 있는 트레이를 고안하였고, 그림 16에 도안을 표시하였다. 먼저 0.5T 두께의 금속판을 Half cut 기술로 이단 형태의 구멍을 뚫어서 칩이 들어 감과 동시에 아래 구멍의 모양으로 p층 전면 투명전극을 형성하는 모양틀을 제작하였고, 그 위에 0.1T 두께의 p층 Shadow mask (새도우 마스크)를 제작하여 뚫려 있는 모양으로 각각의 칩들에 전극이 형성될 수 있도록 고안하였다.

제작된 새도우 마스크의 하판에 각각의 단일 칩들을 핀셋으로 배치하는 작업을 진행하였다. 작업과정에서 수백 마이크로로 성장된 정상 칩들은 물리적 손상이 나타나지 않았다. 작업과정을 그림 17에 나타내었다. 그 후 n층 새도우 마스크를 장착하여 각 모서리 및 중앙에 잠금 나사를 조여 덮개를 밀착하였다.

새도우 마스크에 장착된 칩들은 e-beam evaporator에 장착하여 우선 ohmic 접촉을 위해 Ni (250 Å) / Au (2000 Å) 증착 하였고, 마스크를 뒤집어 장착 후

피라미드와 같이 분리된 거친 표면을 갖는 n형 GaN : Si 표면에 각각 Cr (500 Å) / Ni (250 Å) / Au (2000 Å)의 조건으로 증착 되었다. 그림 18은 전극 증착을 위한 조건을 나타내었다. n-형과 p-형 pad 부분에는 모두 Cr/Ni/Au를 이용하였으며, p-형은 광 추출을 위하여 반사막을 증착하고 전면에 pad를 증착하였으며 n-측에는 투명 전극을 증착하고 n-형 pad를 증착하여 전류가 칩의 전면 에 공급 될 수 있도록 하였다.

이후 탈착하여 곧바로 약 700 °C에서 30분간 열처리를 시도하였다. 그림19는 열처리 후 사진과 그림 19(d)는 현미경으로 완성된 단일 칩의 p측 면에서 아래의 n측면의 피라미드 배열을 투과하여 관찰한 사진이다.





Fig. 14 Spontaneous chip separation photos after growth process

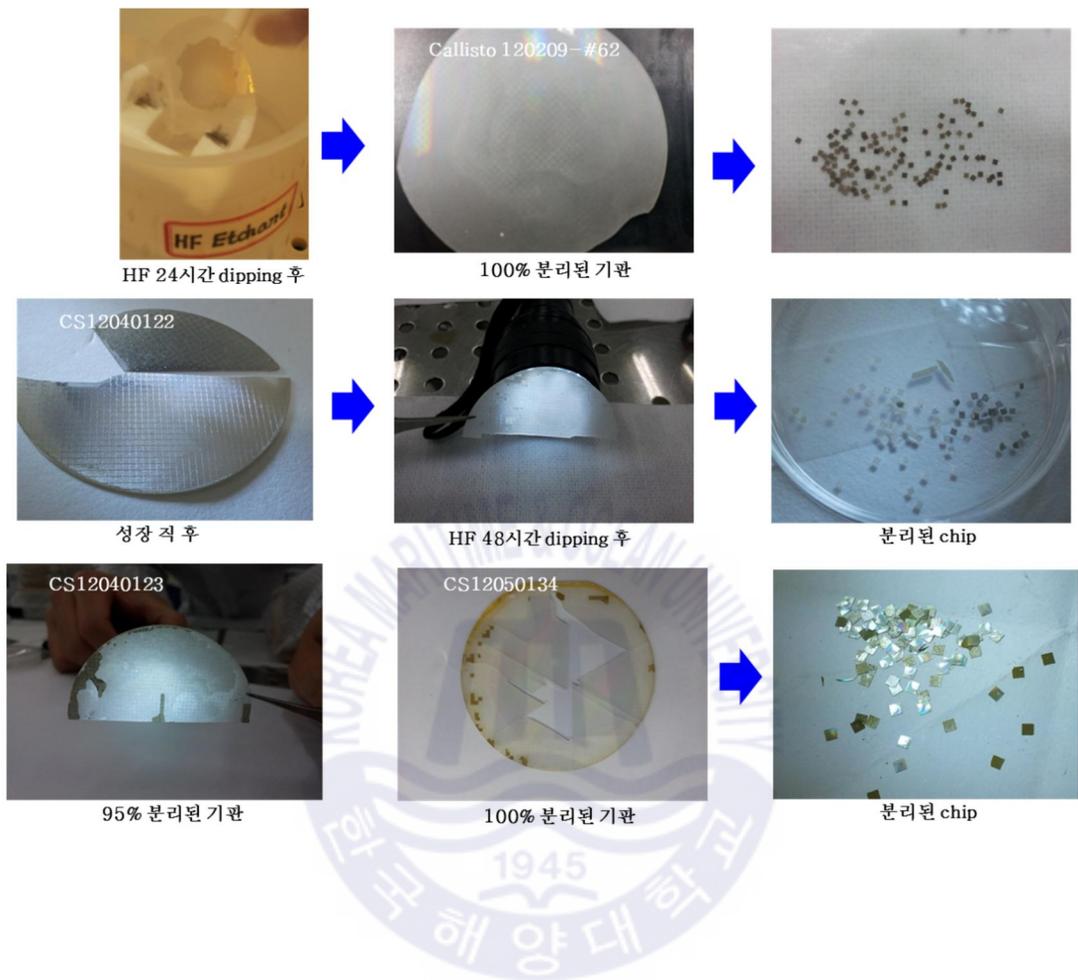


Fig. 15 Spontaneous chip separation photos about 100% yield

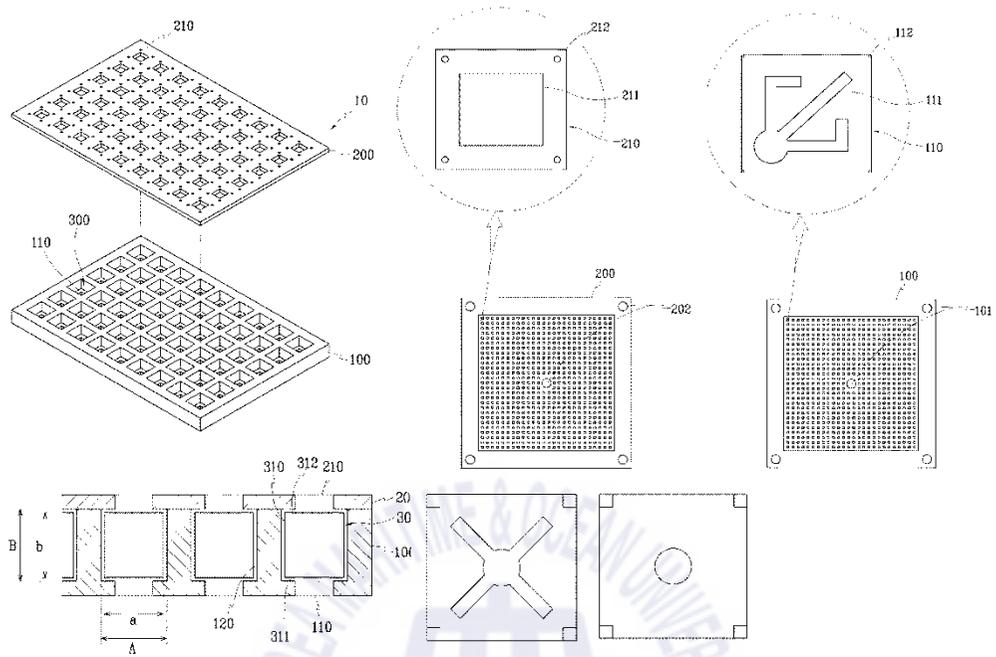


Fig. 16 Metal shadow mask design

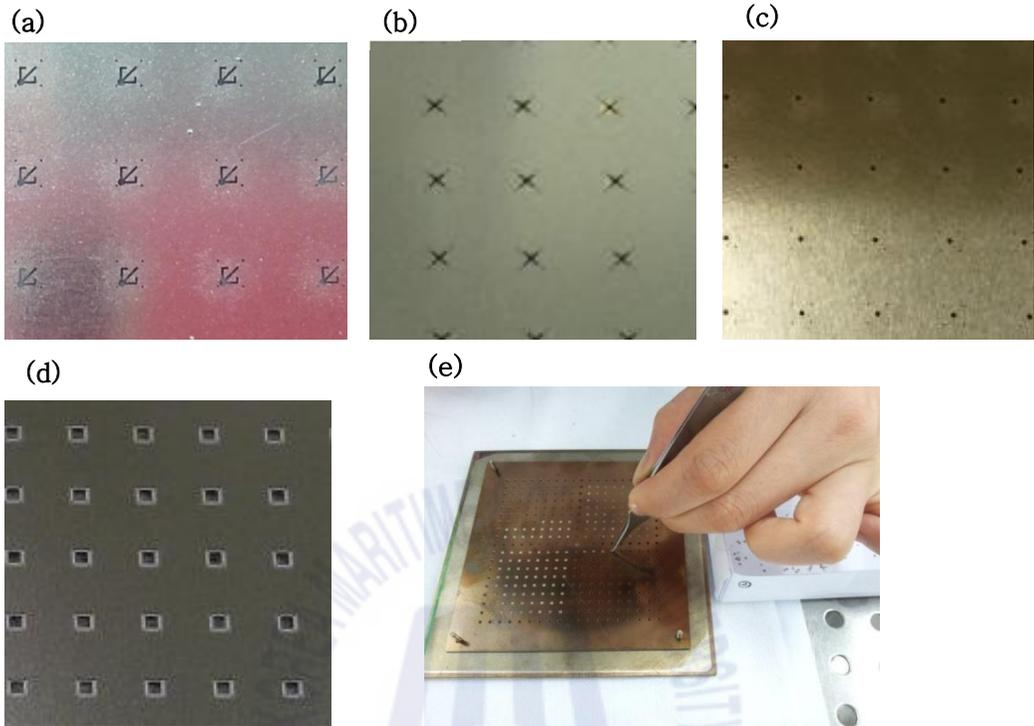
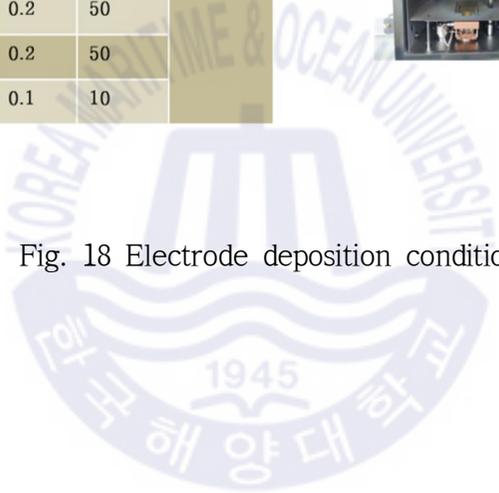


Fig. 17 (a) ~ (c) p-side pocket shadow mask (d) n-side pocket shadow mask (e) single chip mounting process

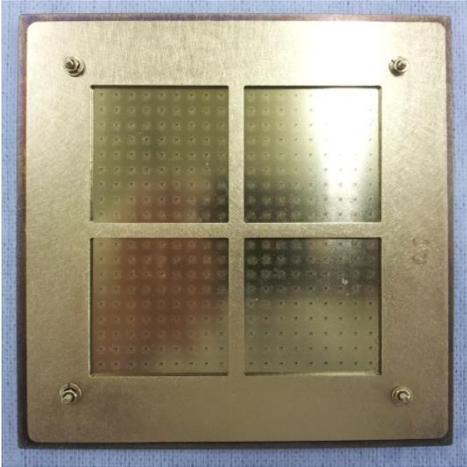
Layer	Material	Dep. rate	Dep. Thickness (Å)	Alloy Temp. (°C)
n, p metal	Cr	0.5	500	350/5min
	Ni	0.2	250	
	Au	1.0	1000	
T.M.	Ni	0.2	50	450/5min
	Au	0.2	50	
Reflector	Al	2.0	2000	-
	Ti	0.2	50	
	Ni	0.2	50	
	Ti	0.2	50	
	Ni	0.2	50	
	Au	0.1	10	



Fig. 18 Electrode deposition conditions



(a)



(b)



(c)



(d)

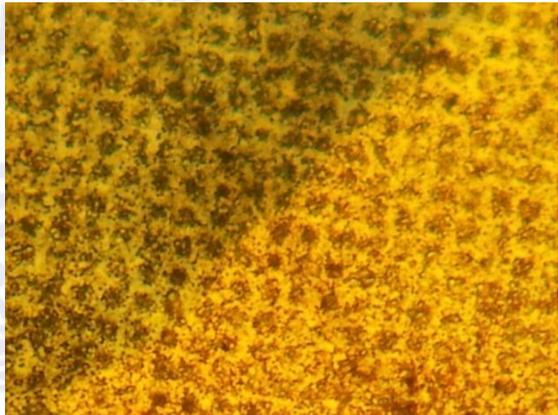


Fig. 19 (a) heat treatment with mask (b) (c) appearance of single chips after heat treatment (d) n-side pyramid array on the p-side is observed through the microscope due to crystal transparency

제 3 장 실험결과

3.1 구조적 특성

그림 20(a)는 혼합 소스 HVPE 성장 후 사파이어 기판에서 분리되지 않은 단일 칩의 FE-SEM 이미지를 보여준다. 단일 칩은 SiO₂ 정사각형 마스크에 대응하는 정사각형 블록 (1mm × 1mm)의 형상을 가졌으며, 칩의 두께는 약 180 μm 였다. 그림 20(b)는 단일 칩의 상부 표면 (1 x 1 μm²)의 atomic force microscope (AFM) 이미지를 보여준다. 단일 칩 표면 거칠기의 23.955 nm로 매끄러운 표면을 보여주고 있다. 그림 20(c)는 단일 칩의 단면 FE-SEM 이미지와 함께 LED 소자의 에피층 프로파일을 표시하였다. 단일 칩의 총 두께는 180 μm 였고, AlGaIn : Si 층과 두꺼운 GaN : Si 층 사이의 평탄한 계면이 명확하게 보였다. 단일 칩은 GaN : Si 버퍼층 (165 μm), DH (6.1 μm) 및 GaN : Mg 캡층 (9.5 μm); DH는 AlGaIn : Si 클래딩 층 (1.7 μm), AlGaIn 활성층 (0.4 μm) 및 AlGaIn : Mg 클래딩 층 (4.0 μm)을 포함 하였다. 단일 칩에서 n층 표면으로부터 4가지 깊이에서, 즉 P1 위치 15 μm, P2 위치 165 μm, P3 위치 170 μm, P4 위치 175 μm에서 단면 및 평면 TEM 측정을 시도하였다.

그림 21은 정확한 프로파일을 위해 LED 구조 부분만 추가로 확대하여 층의 계면을 확인한 이미지이다.

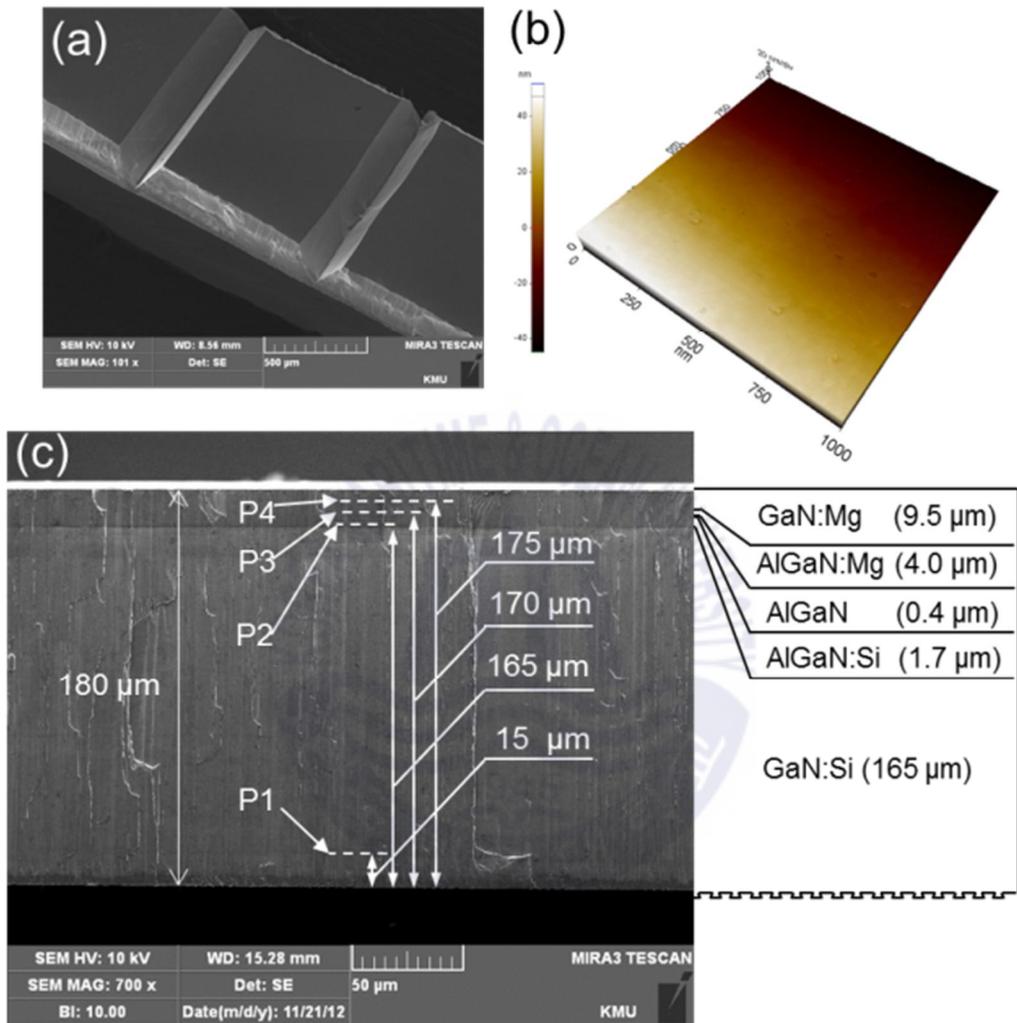


Fig. 20 SEM image and AFM roughness of surface

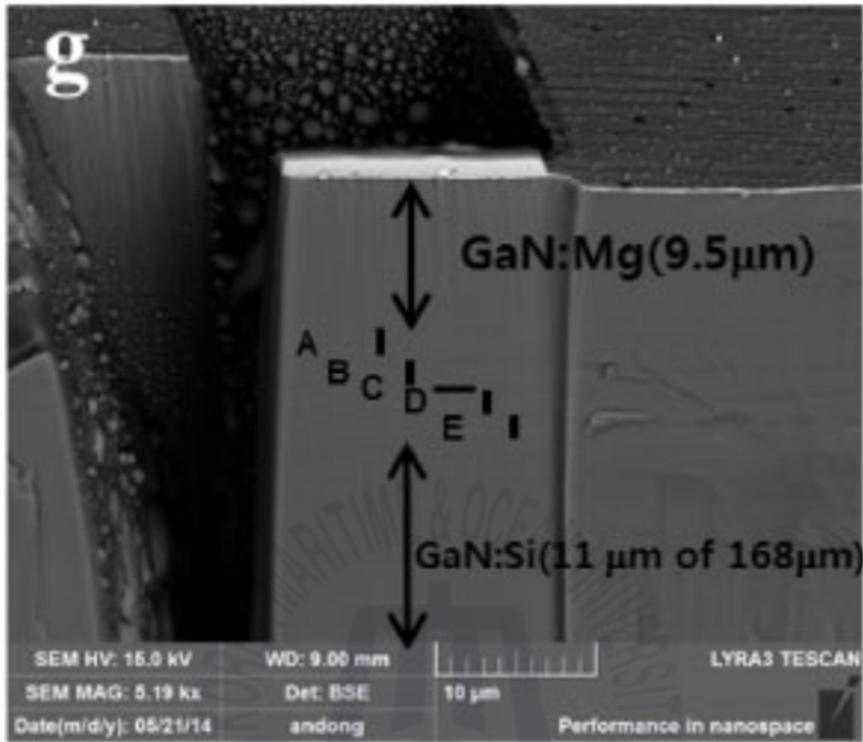


Fig. 21 Cross-sectional LED structure

3.2 TEM 특성

TEM 측정깊이를 사파이어 기판쪽을 기준으로 각각 P1 (15 μm), P2 (165 μm), P3 (170 μm), P4 (175 μm) 로 4 부분을 측정 분석하였다.

STEM (scanning transmission electron microscope)으로 측정한 HAADF (High-angle annular dark-field) 이미지를 통해서 TD (threading dislocations) density를 확인할 수 있었다. 시편 주변의 백금 (Pt)은 시편 제작 과정 중에 FIB (Focused Ion Beam)의 이온빔 (Ion Beam)에 의한 샘플 데미지가 발생하지 않도록 하기 위해 코팅되었다. 그림 22 (a)는 수직방향의 dislocation들을 흰색 화살표로 표시하였다. 기판으로부터 15 μm 위치인 P1 지점의 HVPE로 성장된 GaN:Si 결정에서 다수의 결함을 확인 할 수 있었다.

반면 실질적인 DH 구조를 형성하는 165 μm 위치인 P2 (그림 22 (b)) 부터 P3 (그림 22 (c)), P4 (그림 22 (d)) 지점은 결함을 확인할 수 없었다. Cross-sectional HAADF-STEM 측정결과로는 동일한 HVPE 방법으로 성장된 칩의 DH 구조가 상대적으로 좋은 결정질을 갖고 있음을 확인할 수 있었다.

HVPE로 성장된 LED 칩의 [0001] 방향의 planar-view TEM 측정 결과를 위 그림 23에 나타냈다. P1 지점에서의 TD density는 $8.71 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ 로 계산되었다. 그림 23(a)에 삽입된 이미지는 GaN:Si 에피층의 P1 지점에서의 planar view high-resolution (HR) TEM 사진이다. A 200 kV field-emission TEM (FE-TEM; ARM 200F, JEOL, Japan)로 GaN 에피층의 TD를 [0001] 방향에서 [1000] 쪽으로 약 15도 각도로 측정하였다. 그림 23(a)에 작게 삽입된 이미지는 흰색 화살표로 표시된 dislocation 들 중에 흰색 점선 원 지점의 dislocation 하나를 고해상도 확대한 사진이다.

GaN(1100)에 대응하는 격자상수가 0.28 nm 로 확인되었다. 그림 23(b)는 P2

지점의 [0001] 방향에서 [1010]축으로 약 15도 각도로 측정된 planar view HR-TEM 사진이다. 오른쪽은 그에 대응하는 a selected area electron diffraction (SAED) pattern을 보여주는 사진이다. P2 지점의 측정범위는 총 15.55 nm^2 정도이며, 그림 23(b)에서 붉은 화살표로 표시된 TD의 수는 14개로, P2 지점에서의 TD density는 $9.37 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$ 로 확인하였다.

그림 23(c)는 AlGaIn 에피층인 P3지점에서의 총 14.87 nm^2 정도이며, 그림에서 확인된 TD의 개수는 7개로 $4.71 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$ 로 확인할 수 있었다.

그림 23(d)는 P4 지점의 planar-view TEM 사진과 SAED pattern 사진이다. 측정범위는 14.42 nm^2 이며, 사진에서 확인할 수 있는 AlGaIn:Mg 에피층에서의 TD 개수가 5 개로, TD density는 $3.13 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$ 로 확인할 수 있었다. Mixed-source HVPE로 성장된 에피층의 TD density는 10^7 cm^{-2} 대로 확인할 수 있었다. 두껍게 성장된 GaN:Si 에피층 위에 AlGaIn/GaN DH 구조가 성장된 결과 P1-P4 시편을 통해서 성장이 두껍게 진행될 수록 TD 밀도가 감소하는 경향을 확인할 수 있었다. 두꺼운 GaN:Si 성장 후에 DH 구조를 성장 하게되면 TD density가 10^7 cm^{-2} 이하 수준의 활성층을 가진 수직형 LED 칩을 제작 할 수 있을 것으로 기대된다.

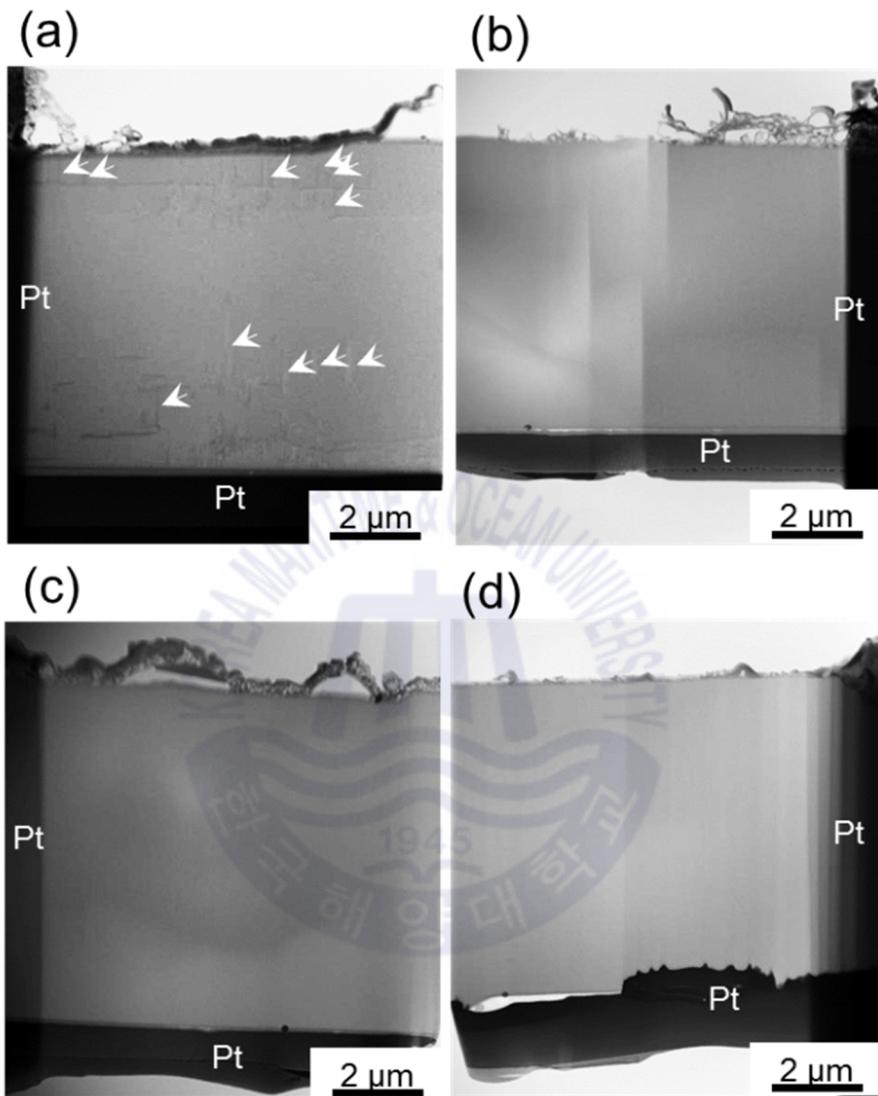
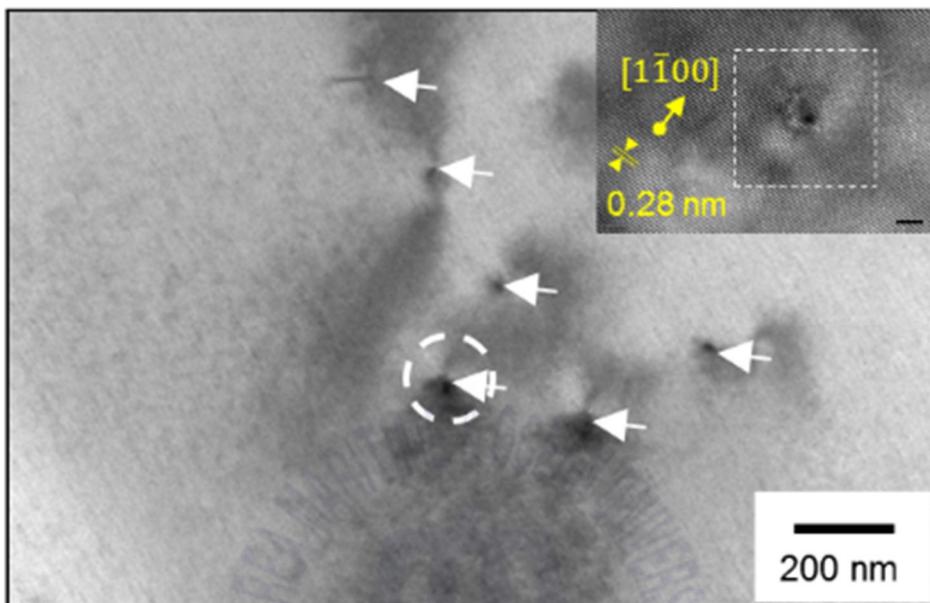
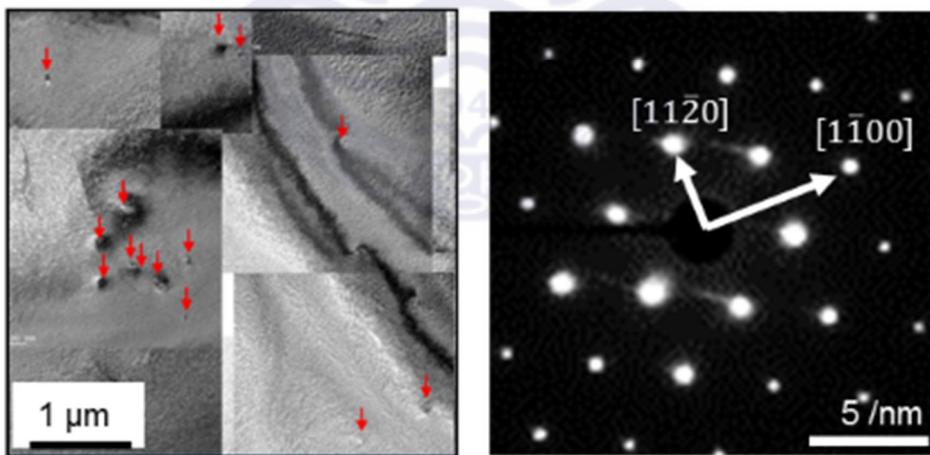


Fig. 22 Cross-sectional HAADF-STEM by location

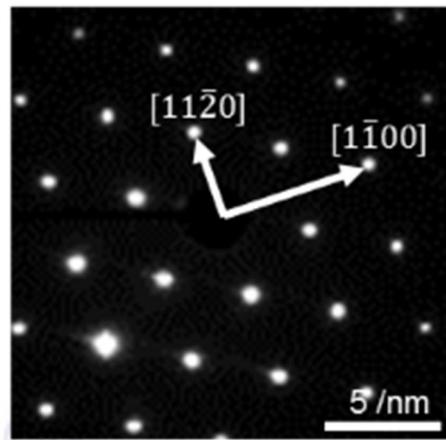
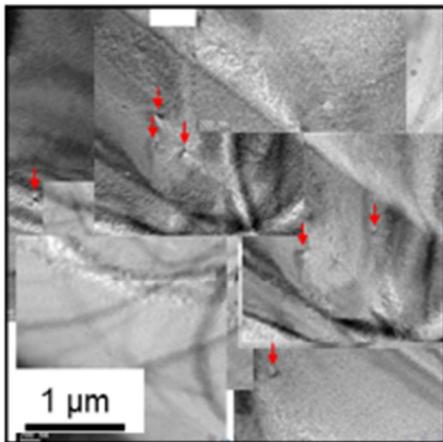
(a) (P1)



(b) (P2)



(c) (P3)



(d) (P4)

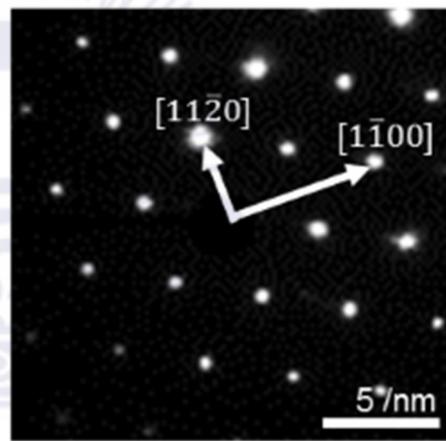
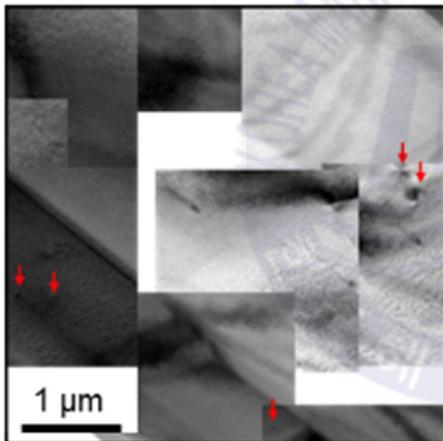


Fig. 23 Planar-view TEM by location and SAED pattern

3.3 전기적인 특성과 EL 특성

그림 24 은 전형적인 I-V 측정 결과이다. LED 는 p-n 접합소자로서 순방향 바이어스를 걸어줄 때 p 층 내부영역의 홀은 n 쪽으로, n 층 내부의 전자는 p 쪽으로 이동하고 외부 회로에는 순방향 전류가 흐른다. 역방향 바이어스를 걸게 되면 p 층 내의 홀 및 n 층의 전자는 각각의 전극 쪽으로 끌려가게 되고 그 결과 홀과 전자가 이동한 후 발생하는 빈 공간의 영역을 공핍층이라 한다. 공핍층에는 전기전도에 기여할 수 있는 자유전자가 없고 마치 절연체와 같이 된다. 본 논문에서의 I-V 측정에서는 동작전압은 3.7 V, 시리즈 저항은 30.43 Ω 로 비교적 낮은 저항특성을 보였다. 이는 매우 두꺼운 후막의 GaN 층을 가진 HVPE GSCP 수직형 LED 의 series 저항이 매우 양호한 것으로 판단 할 수 있다. 그러나 그림 25 와 같이 동작전압이 낮은 것, 혹은 역바이어스 전압이 낮은 것, 그리고 95 Ω 의 큰 저항을 가지는 특성도 확인 되었다. 이는 HVPE 의 에피 성장에 있어 에피의 균일성과 도핑 그리고 전극의 오믹 등의 해결 해야 할 문제가 있음을 시사하고 있다.

그림 26 은 HVPE GSCP 수직형 LED 의 EL 사진으로 발광 전과 발광 후의 어두운 곳에서의 사진과 형광등 아래에서의 사진을 나타내었다. 반도체에서 발광 현상은 전도대에서 기저상태로 천이, 불순물이나 결함을 통한 천이 및 가속 전자에 의한 발광 중심에서의 천이 등으로 발광하며, 이를 전하 주입형 전계 발광이라 한다. 전류-광출력 측정에 사용하는 전계 발광의 종류는 전하 주입형 전계발광을 사용한다. 전하 주입형 전계 발광은 양극 (anode)에서 주입된 정공과 음극 (cathode)에서 주입된 전자가 발광층에서 재결합하여 여기자 (exciton)를 생성하는데, 이러한 여기자는 안정된 상태로 되돌아오면서 방출되는 에너지가 특정한 파장의 빛으로 바뀌어 발광하게 된다. 이 때

발광되는 빛의 스펙트럼을 측정하는 것을 EL 측정이라 한다. EL 측정을 하고자 하는 반도체소자는 반드시 전극이 형성되어 있어야 한다. 본 논문에서는 칩의 크기는 1 mmx1 mm 의 경우로 칩 전체에서 고르게 발광 현상을 확인 할 수 있다.

그림 27 은 n-전극 모양에 따른 EL 특성으로 십자가 모양의 n-전극의 경우가 메탈에 의해 광의 가림이 없이 많은 양의 광이 방출 됨을 알 수 있다. 따라서 n-전극의 디자인은 최소 작은 형태의 중앙에서 전류를 주입하는 십자 형태가 효율적임을 알 수 있다.

그림 28 은 HVPE GSCP 수직형 LED 의 와이어 본딩 결과이다. 일본의 west bonder 를 사용하였으며, stem 위의 부착은 실버 페이스트를 사용하였다. 본딩은 칩위의 볼 본딩 과정과 stem 위의 wedge 본딩 과정으로 구분된다. 칩위에서 볼 본딩에 의해 접촉된 와이어는 stem 의 n-측 부분에서 wedge 방식으로 연결된다. 이 과정에서 전극의 열처리과정에서 전극과 반도체의 접착력이 매우 중요하며 본 논문에서는 매우 안정된 전극을 증착한 것을 와이어 본딩 작업을 통해 확인 할 수 있었다.

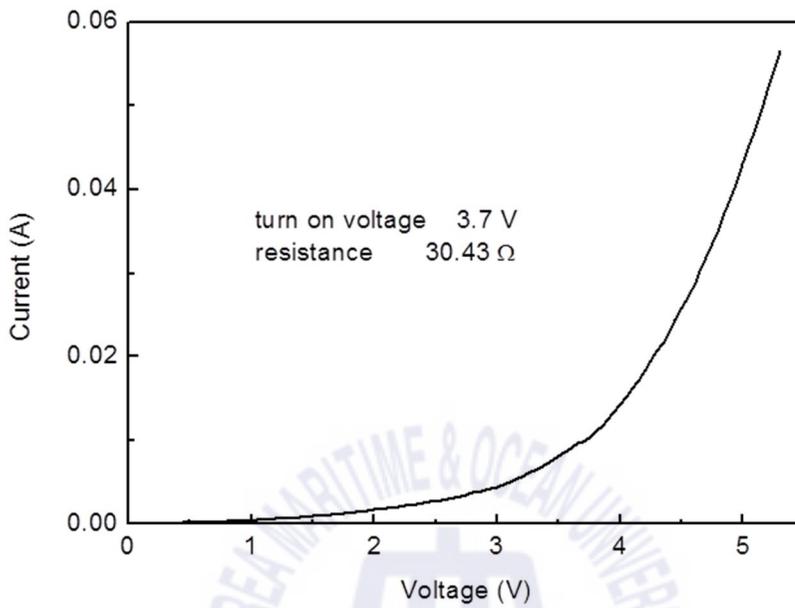
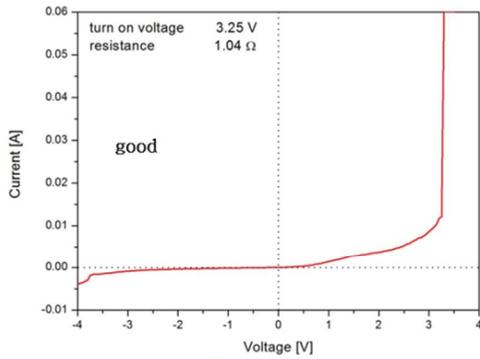
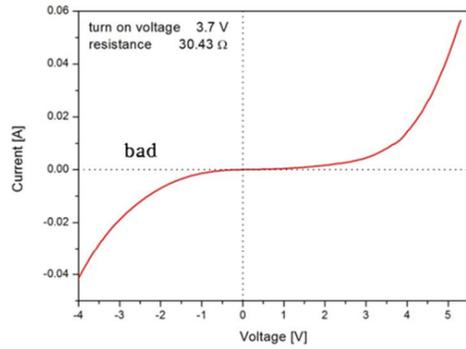


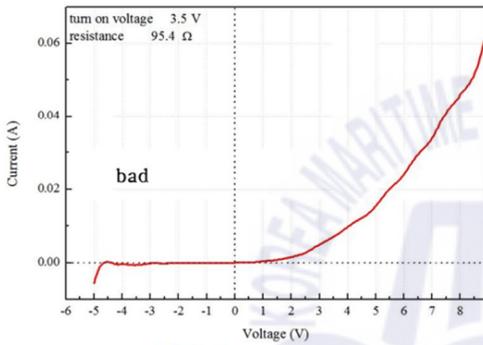
Fig. 24 Typical I-V characteristics of HVPE GSCP vertical LED



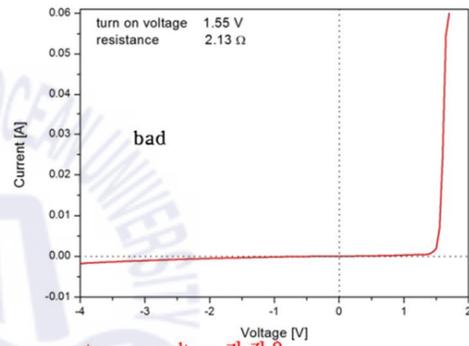
reverse voltage 작음



reverse voltage 작고 저항이 큼



저항이 큼



turn on voltage 가 작음

Fig. 25 Various I-V characteristics of HVPE GSCP vertical LEDs

HVPELEDEL 이미지 확인

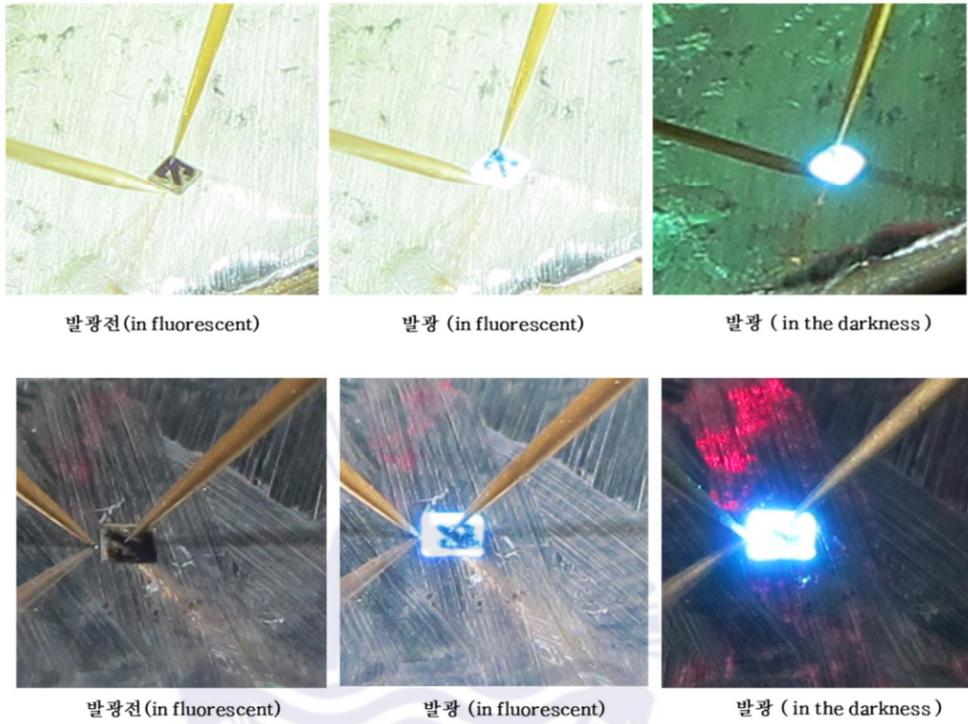


Fig. 26 HVPE GSCP EL characteristics

수직형 HVPELED n-전극모양에 따른 광 방출 확인

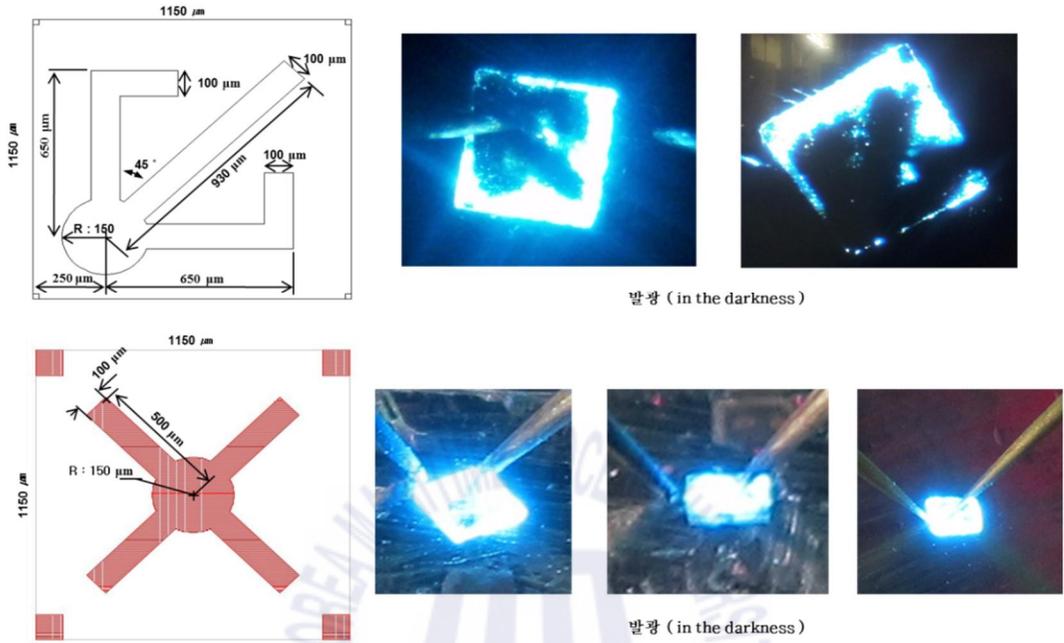


Fig. 27 HVPE GSCP EL characteristics by metal shape

수직형 HVPELED 의 PKG 상태 확인

Wire Bonder

□ 일본 west bonder

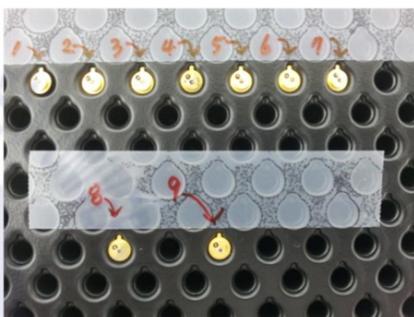
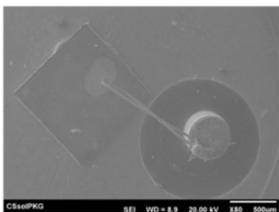
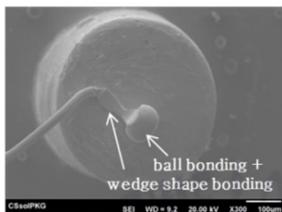
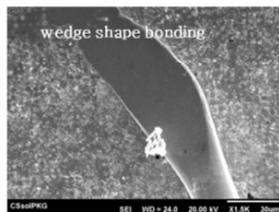
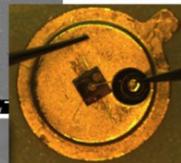
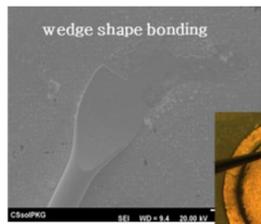


Fig. 28 Checking the adhesion of electrodes by wire bonding of HVPE GSCP LEDs

3.4 광학적 특성

3.4.1 청색 LED의 특성

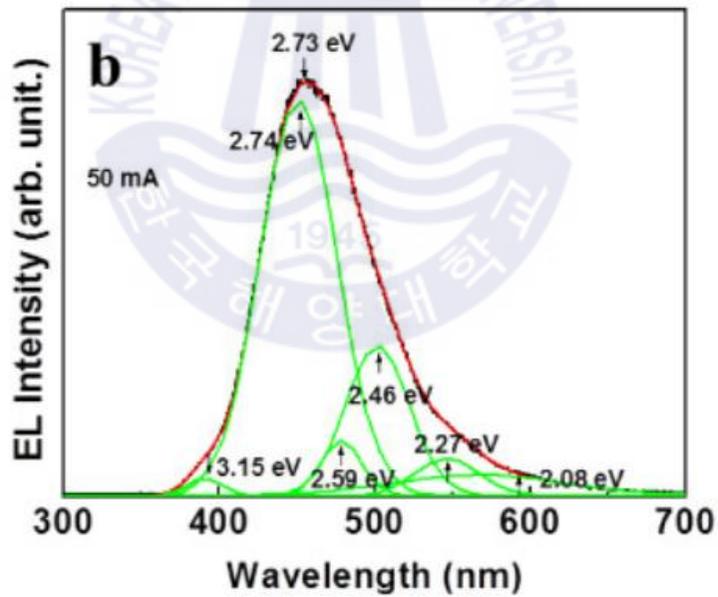
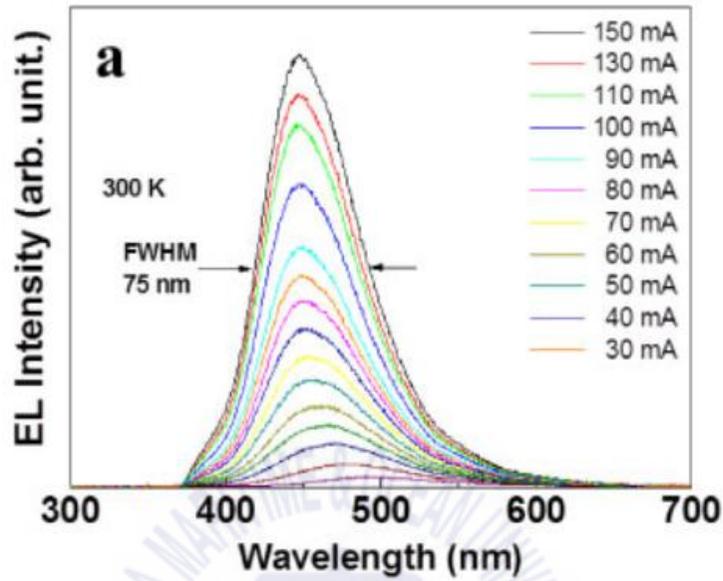
SCGP로 분리된 단일 칩의 광학적 특성을 분석하기 위해 EL 스펙트럼을 분석하였다. 측정 조건은 실온에서 측정하였으며, 측정에 사용된 기기는 Dongwoo Optron DM320 monochromator를 사용하였다.

SCGP 공정에 의해 자발적으로 기관으로부터 분리된 GaN 활성층을 갖는 수직형 LED 칩의 광학적 특성을 측정하였고, 측정된 결과와 분석은 그림 29에 나타내었다. 그림 29 (a)에서 30 mA에서 130 mA으로 주입전류를 증가시키에 따라 EL main peak가 465 nm에서 448 nm로 blue luminescence (BL) shift를 관찰할 수 있었다. 이러한 BL shift현상과 넓은 FWHM은 SCGP 수직형 LED연구 외에도 MS-HVPE를 이용한 QW Active layer를 제작했을 경우 과정 동안 꾸준히 관찰되어온 현상 중 하나로 본 논문에서는 타 연구 논문들을 참고하여, 각각의 peak를 native defect 준위로서 접근하여 분석해 보았다.

그림 29 (b)는 그림 29 (a)의 결과를 main peak를 기준으로 Gaussian fitting에 의해 가장 데이터에 근사한 값을 나타낸 그래프이다. 분석 값에 따르면, main peak 인 2.74 eV BL peak는 shallow donor (SD) state인 O_N state (약 $E_c - 0.032$ eV) 로부터 deep acceptor (DA) state 인 $V_{Ga}^{2-/1-}$ -state (약 $E_v + 0.64$ eV) 로의 전이와 C_{Ga} SD state (약 $E_c - 0.11$ eV)로부터 $V_{Ga} - C_N$ DA state (약 $E_c - 2.82$ eV)로 전이들의 합이 기인함을 확인할 수 있었다 [67-75]. Gaussian fitting에 의해 약 2.46 eV에서 약한 BL peak의 어깨로 관찰된 green luminescence (GL) peak는 C_{Ga} 와 O_N state로부터 $(V_{Ga} - O_N)^{1-/0}$ (약 $E_c - 2.55$ eV)로의 전이의 각각의 합으로 확인할 수 있다 [55,75]. 약 2.59 eV에서 낮은 강도를 갖는 BL 또는 GL peak의 특성은 CB state에서 CB 아래의 $(V_{Ga} - O_N)^{1-/0}$ state (약 $E_c -$

2.55 eV)의 전이에 의한 것으로 보인다. 2.27 eV에서 낮은 강도를 갖는 yellow luminescence (YL) 및 GL peak의 특성은 C_{Ga} 상태에서 $V_{Ga}^{3-/2-}$ state (약 $E_v + 1.1$ eV)로의 전이와 O_N 또는 CB 부터 $(V_{Ga} - O_N)^{2-/1-}$ state (약 $E_v + 1.25$ eV)로의 전이에 의한 것으로 생각된다. 또 약 2.08 eV에서 저 강도의 YL 또는 orange luminescence peak의 특성은 C_{Ga} state 부터 $(V_{Ga} - O_N)^{2-/1-}$ state의 $((V_{Ga} - O_N)^{1-}$ state 로의 전이에 의한 것으로 보인다. 마지막으로 약 3.15 eV에서 미약한 강도를 갖는 ultraviolet luminescence peak의 특성은 O_N 또는 CB 상태에서 V_{Ga}^{1-} 의 DA state (약 $E_v + 0.25$ eV))로의 전이와 C_{Ga} state에서 C_N state(약 $E_c - 3.28$ eV)로 전이의 합에 기인한 것으로 보인다. 본 분석에서 언급된 일련의 native defect 준위를 표 4에 정리해 놓았다.

분석결과에 의하면 결국 MS-HVPE 방법으로 성장시 탄소원자 및 산소원자들이 활성층 형성과정에서 유의미한 농도로 유입되고 있다는 것을 생각해볼 수 있었다.



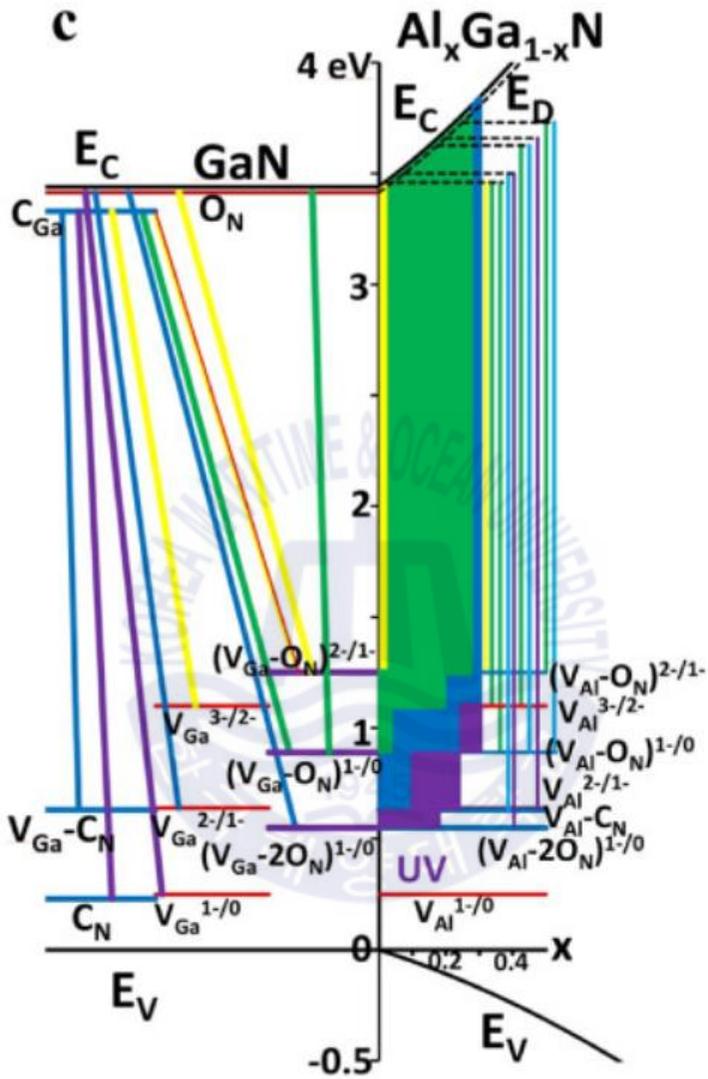


Fig. 29 EL characteristics and energy diagram of active layer

From	To (acceptor)	$\Delta E(\text{eV}) = E_c - E_a$ or $E_D - E_a$	X (compositional rate)	Emitted Light Color
CB (3.44 eV) or SD (3.415 eV) Below CB	$(V_{Al}-O_N)^{2-/1-}$	$2.165 < \Delta E < 2.21$	$0 < x < 0.045$	Yellow
		$2.218 < \Delta E < 2.56$	$0.045 < x < 0.275$	Green
		$2.56 < \Delta E < 2.59$	$0.275 < x < 0.3$	Blue
	$V_{Al}^{3-/2-}$	$2.34 < \Delta E < 2.56$	$0 < x < 0.175$	Green
		$2.56 < \Delta E < 2.74$	$0.175 < x < 0.3$	Blue
	$(V_{Al}-O_N)^{1-/0}$	$2.34 < \Delta E < 2.56$	$0 < x < 0.03$	Green
		$2.56 < \Delta E < 2.89$	$0.03 < x < 0.26$	Blue
		$2.89 < \Delta E < 2.95$	$0.26 < x < 0.3$	Violet
	$V_{Al}^{2-/1-}$ or $V_{Al}-C_N$	$2.56 < \Delta E < 2.89$	$0 < x < 0.1$	Blue
		$2.89 < \Delta E < 3.10$	$0.1 < x < 0.245$	Violet
	$(V_{Al}-2O_N)^{1-/0}$	$2.89 < \Delta E < 3.10$	$0 < x < 0.175$	Violet
		$3.10 < \Delta E < 3.29$	$0.175 < x < 0.3$	U V

Table. 4 Native defect levels

3.4.2 백색 LED의 특성

그림 30은 $Al_xGa_{1-x}N$ 활성층을 갖는 자발적으로 기판 분리된 수직 형 LED 칩의 광학적 특성을 보여준다. 그림 30(a)는 30 ~ 210 mA의 다양한 주입 전류에서 수직 형 LED 칩 중에서 백색 발광을 띠는 실온 EL 스펙트럼을 보여주고 있다. 그림 30(b)는 약 2.13, 2.29, 2.57, 2.88 및 3.09 eV등이 나타난 50 mA 주입전류에서의 EL 스펙트럼으로 $Al_xGa_{1-x}N$ 화합물의 연속 CB에서 하나의 준위 또는 SD 상태에서 그 아래에 있는 native 및 complex defect states로 전이의 연속 스펙트럼을 보여주고 있다. 그림 30(b)는 표 4에 나열된 바와 같이 약 2.13 eV에서 시작하여 황색 광을 방출하는 피크의 특성은 하나의 준위 또는 $(V_{Al} - O_N)^{2-}/1-$ state에 대한 $Al_xGa_{1-x}N$ ($0 < x < 0.045$) 화합물의 연속적인 CB의 SD state 사이의 에너지 차이에 대한 피크의 합임을 보여준다 [69,70].

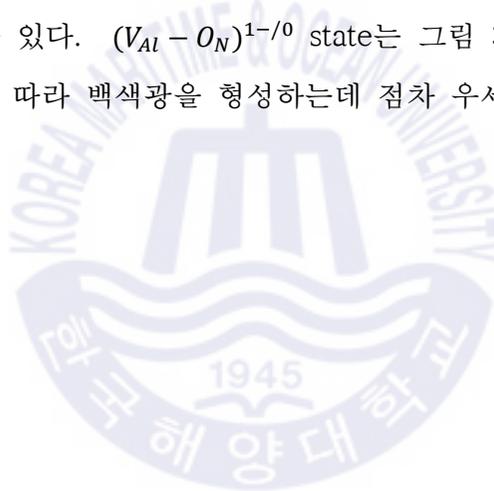
그림 30(c)는 11.5V의 turn-on 전압 및 80 Ω 의 직렬 저항에서 수직 형 LED의 전류-전압 (I-V) 특성을 보여준다. 수직형 LED의 높은 turn-on 전압은 전극 형성에서 불안정한 n형 및 p형 ohmic 접촉과 측정시스템과 높은 접촉저항, 에피층의 높은 직렬 저항 등이 기인한 것으로 생각된다.

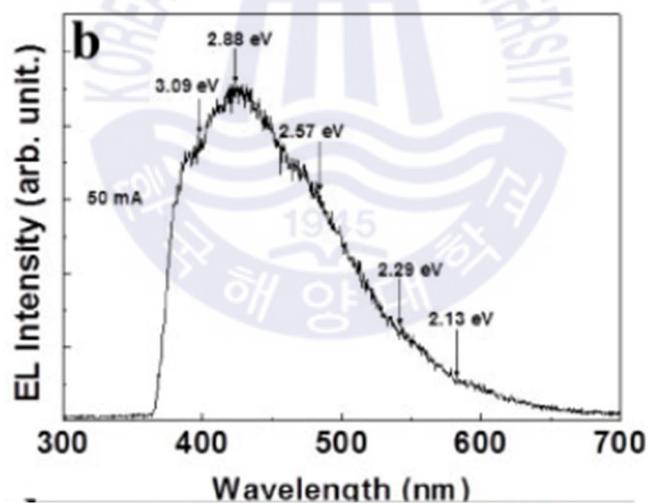
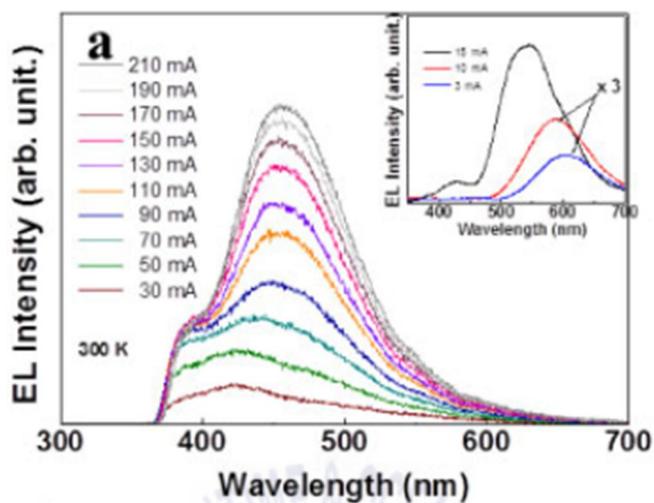
그림 30(d)는 $Al_xGa_{1-x}N$ 층의 photoluminescence (PL) 매핑을 보여주며, 수직 형 $Al_xGa_{1-x}N$ 활성층과 동일한 성장 조건에서 사파이어 기판에 증착 된 GaN 위에서 성장한 LED 별도로 성장된 백색 LED를 측정된 결과이다. 그림에 보이는 바와 같이, PL peak는 $0 < x < 0.015$ (베 가드의 법칙)의 조성 범위로 존재함을 알 수 있다.

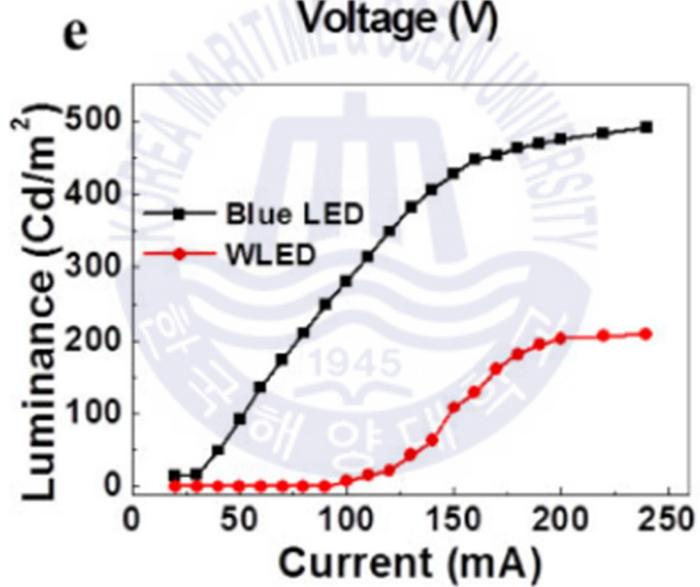
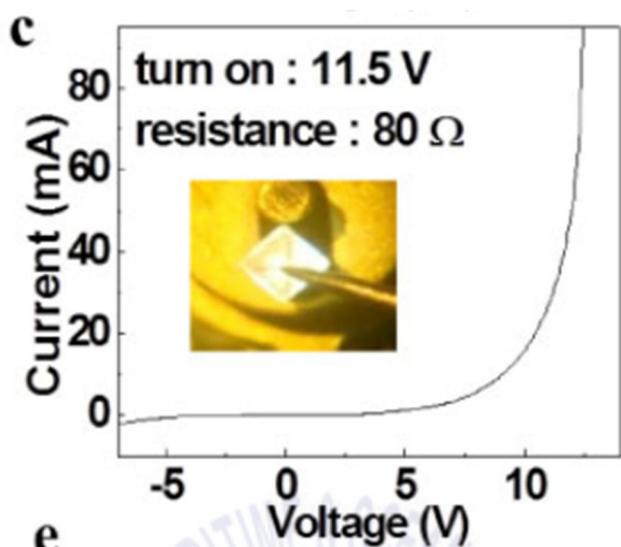
그림 30(e)는 기판이 없는 청색 및 백색 LED의 입사 전류에 따른 휘도 곡선 (측정 기기 : Avantes AvsSpec-2048-USB2-VA) 그리고 있다. 그림 30(e)에 도시된 바와 같이, 청색 및 백색 LED는 각각 약 500 및 211 $cd\ m^{-2}$ 의 휘도를 갖는 EL 발광 특성을 나타낸다.

그림 30(f)에 수직 형 WLED의 CIE (Commission International Del'Eclairage) 색도 좌표를 표시하였다. 마름모꼴은 입사 전류에 대한 CIE 색도 좌표를 나타내고, 점선은 CIE 색도 좌표의 궤적 변화를 주입 전류를 증가시키면서 측정된 결과, 백색광의 CIE 색도 좌표는 (298 : 315) 40 mA에서 이상적인 백색을 보여 주며, (318 : 423) 250 mA에서 시원한 청색을 (293: 410) 통해 900 mA 근처에서는 녹색으로 변화하는 것을 관찰 할 수 있었다.

이러한 GL 현상은 마찬가지로 $0 < x < 0.03$ 의 $Al_xGa_{1-x}N$ 화합물의 연속적인 CB에서부터 $V_{Al}^{3-/1-}$ 또는 $(V_{Al} - O_N)^{1-/0}$ 에서 SD state 로의 전이에 의해 피크의 합으로 설명될 수 있다. $(V_{Al} - O_N)^{1-/0}$ state는 그림 30(a)에 나타난 것처럼 증가하는 주입전류에 따라 백색광을 형성하는데 점차 우세를 보인다.







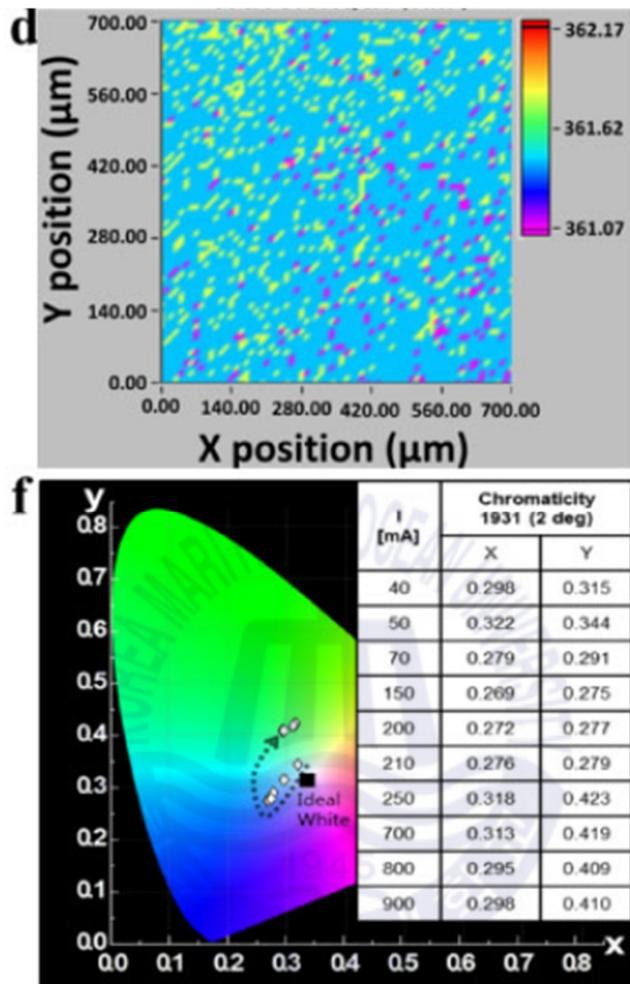


Fig. 30 Optical properties of spontaneously substrate separated vertical LED chips with $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ active layers

3.5 자동화 개념 제안

그림 31은 본 논문에서 제안 하는 HVPE GSCP 수직형 LED의 자동화 개념의 모델이다. HVPE GSCP 수직형 LED의 생산을 위한 크린룸에는 포토공정이 필요로 하지 않는다. 포토작업을 전문적으로 수행하는 곳에서 아웃 소싱하여 패턴이 형성된 웨이퍼를 시작으로 HVPE GSCP 수직형 LED의 제작이 가능하기 때문이다. HVPE에 의해 성장 과정을 마치면 자발적 분리에 의해 칩들은 sorting 장치로 유입되고 자동화에 의해 전극 증착을 위한 마스크로 정렬된다. 정렬된 LOT 개념의 메탈 마스크들은 전극 증착 장비에서 n-형과 p-형의 전극이 증착되고 열처리 과정을 거쳐 측정에 의해 분류하게 된다. 이러한 개념은 LED의 생산 과정이 수많은 공정에 의해 생산 되는 것이 아니라 제조와 같은 단순한 과정에서도 제작이 가능할 것이라는 제안을 하기 위함이다.



Fig. 31 Model of automation concept of HVPE GSCP vertical LED proposed in this paper

제 4 장 결 론

본 논문에서는 AlGaIn 기반의 수직형 LED 소자를 기존의 표준적인 LED 제조 방식과 상당히 차별화된 방식인 SCGP 방법으로, 높은 결정질의 소자의 자발적 기반 분리 등을 포함하는 간소한 공정방식에 대하여 연구해 보았다. 2 μm 크기의 피라미드들을 4 μm 간격으로 배열하여 그 위에 1 mm 크기의 정방형 LED 소자를 2 inch 사파이어 기판 위에 개별적으로 성장하였고, 피라미드 결정성장법의 특성을 이용하여 TD density가 10^7 cm^{-2} 수준 이하로 매우 투명한 개별 칩들을 성장했음을 TEM과 광학현미경을 통하여 확인할 수 있었다. 즉, 배열된 피라미드 성장법은 성공적으로 TD를 감소시킨 역할을 한다는 것을 확인할 수 있었으며, 다른 피라미드 결정성장법과 또 차별화된 것임을 피라미드 성장과정과 이후 후막층을 형성하는 평탄화 과정을 확인함으로써 확인할 수 있었다.

피라미드 성장 후 평탄화 되는 과정이 기존의 lateral 현상처럼 피라미드 표면전체에서 성장하는 방식이 아니라 기판과의 격자 부정합에 의한 defect가 피라미드 내에서 상대적으로 적은 꼭지점 부근에서 성장 seed 가 일정한 방향성을 가진 형태로 생성되어 PA를 통해서 평탄화가 형성됨으로써 기판과 유격이 0.1 μm 이상 발생한 후 후막이 형성되어 격자부정합의 의한 defect는 최소화된 것이라고 생각한다. 또한, 이러한 성장방식을 통해서 후막층과 피라미드층의 하나의 층으로 접합되는 형태로 성장이 완료되지 않았기 때문에 후막과 기판과의 열팽창 계수에 의한 응력해소 과정에서 대부분의 스트레스를 후막과 기판의 접합부가 아닌 다리의 기둥 역할을 하는 피라미드와 기판과의 접합부에서 해소될 것이며, 성장 후 온도가 약 1300 K에서 300 K로 변화되는 과정에서 피라미드내에 상대적으로 결정질이 약한 접합부 및 하단부가 파괴되는 형태로 단일 칩들이 날개로 분리된다는 것을 n층 표면과 성장 후 기판을 관찰함으로써 육안으로

확인할 수 있었다. 또 소자 자에 남아있는 응력 또한 n층에 남아있는 몇 백 나노 높이의 피라미드 기둥이 파괴 후 변형에 의해서 해소에 다소 도움되지 않을까 생각해볼 수 있다. 게다가 이러한 현상이 발생하는 조건 중 하나가 단일칩의 에피층의 성장이 피라미드 접합부가 파괴될 정도의 응력해소가 필요한 만큼의 충분한 결정질이기 때문에 자발적으로 분리된 단일 칩들이 결정질을 보장하는 하나의 현상으로 이후 칩 선별과정에서 도움이 될 것으로 생각한다.

이러한 날개의 단일 칩들은 기존의 공법으로 전극 증착을 진행하는 것이 불가능 하기 때문에 금속재질의 Shadow Mask 형태의 금속 틀을 이용하여, 날개의 두꺼운 칩을 핀셋으로 집어 Shadow Mask 틀에 직접 집어넣어 전극 증착 후 열처리를 진행하였다. 완성된 칩을 EL 측정을 통하여 발광을 확인하였고, 그 결과는 기존의 MS-HVPE 연구에서 자주 나왔던 발광특성인 multi-peak의 형태로 관찰이 되었다.

이런 발광현상은 MS-HVPE법이 가지는 자체특성으로 생각되어 각종 문헌을 참고하여, native defect 준위로 접근하여 분석하였고, 결과 활성층에 탄소원자와, 산소원자들이 활성층에 유의미한 양이 유입되어 있음을 확인할 수 있었다. 이 문제는 MS-HVPE의 boat sliding system에 있다고 추측한다. 각각의 첫번째 층을 제외한 에피층들은 매 성장시작 순간 약 20초가량의 (수동일 경우 그 이상) 그 과정에서 우선 boat와 덮개 간의 고온 상 마찰을 통해서 매우 미소한 양이지만 탄소원자가 발생하며, HCl관도 마찬가지로 외부에 노출 되어있었던 HCl관이 성장시스템 안으로 Sliding과 함께 밀려들어가면서 표면에 묻어 있던 산소 분자들이 미소한양이 유입되었다고 생각된다. 이 유입된 양이라는 것은 매 Sliding 거의 동일한 양이 유입된 것을 추측할 수 있으며, 수 마이크로~수 백 나노 단위의 에피층을 성장시킬 경우에는 무의미한 수준의 양이지만, 활성층의 경우에는 수 나노~수십 나노 두께의 에피층이기 때문에 특히, MS-HVPE법으로

성장한 QW나 MQW에서 이러한 현상이 유독 발견된다는 것을 입증하는 하나의 증거가 될 것이라 생각한다.

따라서 MS-HVPE 방법과 수직형 LED 제조공정을 4 단계로 간소화하면서도 고품질의 단일 칩 성장이 가능한 SCGP 방법을 통해 다수의 베어 칩의 동시 전극 증착 등으로 낮은 제조 비용의 기판이 없는 수직형 LED 위한 새로운 생산 기술을 제공하여, boat 시스템 자체의 몇 가지 보완을 추가 실제 산업에서도 충분히 효용성이 있을 것으로 기대되는 바이다.



참고문헌

- [1] E. F. Schubert and J. K. Kim, 2005. Solid-state light sources getting smart. *Science* 308, pp. 1274-1278.
- [2] E. Ozbay, 2006. Plasmonics: merging photonics and electronics at nanoscale dimensions. *Science* 311, pp. 189-193.
- [3] J. J. Wierer, Jr., A. David, and M. M. Megans, 2009. III-nitride photonic-crystal light-emitting diodes with high extraction efficiency. *Nat. Photonics* 3, pp. 163-169.
- [4] E. Matioli et al., 2012. High-brightness polarized light-emitting diodes. *Light: Sci. Appl.* 1, e22.
- [5] N. Holonyak Jr. and S. F. Bevaqua, 1962. COHERENT (VISIBLE) LIGHT EMISSION FROM Ga(As_{1-x}P_x) JUNCTIONS. *Appl. Phys. Lett.*, vol. 1, pp. 82-83.
- [6] H. Rupprecht, J. M. Woodall, and G. D. Petit, 1967. EFFICIENT VISIBLE ELECTROLUMINESCENCE AT 300° K FROM Ga_{1-x}Al_xAs p-n JUNCTIONS GROWN BY LIQUID-PHASE EPITAXY. *Appl. Phys. Lett.*, vol. 11, pp. 81-83.
- [7] H. Ishiguro et al., 1983. High efficient GaAlAs light-emitting diodes of 660 nm with a double heterostructure on a GaAlAs substrate. *Appl. Phys. Lett.*, vol. 43, pp. 1034-1036.
- [8] C. P. Kuo, R. M. Fletcher, T. D. Osentowski et al., 1990. High performance AlGaInP visible light-emitting diodes. *Appl. Phys. Lett.*, vol. 57, pp. 2937-2939.
- [9] S. A. Stockman and G. E. Stillman, 1994. Hydrogen in III-V device structures. *Mater. Sci. Forum*, vol. 148-149, pp. 501-536.

- [10] M. R. Krames et al., 1999. High-power truncated-inverted-pyramid $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}/\text{GaP}$ light-emitting diodes exhibiting $>50\%$ external quantum efficiency. *Appl. Phys. Lett.*, vol. 75, pp. 2365–2367.
- [11] S. Nakamura, 1991. GaN Growth Using GaN Buffer Layer. *Jpn. J. Appl. Phys.*, pt. 2, p. L1705.
- [12] H. Amano et al., 1986. Metalorganic vapor phase epitaxial growth of a high quality GaN film using an AlN buffer layer. *Appl. Phys. Lett.*, vol. 48, p. 353–355.
- [13] W. Goetz et al., 1996. Activation of acceptors in Mg-doped GaN grown by metalorganic chemical vapor deposition. *Appl. Phys. Lett.*, vol. 68, no. 5, pp. 667–669.
- [14] Shuji Nakamura, Takashi Mukai, Masayuki Senoh, 1994. Candela-class high-brightness InGaN/AlGaIn double-heterostructure blue-light-emitting diodes. *Appl. Phys. Lett.* 64, 1687–1689.
- [15] S Nakamura et al., 1997. Room-temperature continuous-wave operation of InGaIn multi-quantum-well structure laser diodes with a lifetime of 27 hours. *Appl. Phys. Lett.* 70, 1417–1419.
- [16] Wu, J. et al., 2003. Universal bandgap bowing in group-III nitride alloys. *Solid State Comm.* 127, p. 411–414.
- [17] I. Akasaki et al., 1989. Effects of AlN buffer layer on crystallographic structure and on electrical and optical properties of GaN and $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ ($0 < x \leq 0.4$) films grown on sapphire substrate by MOVPE. *J. Cryst. Growth* 98, pp. 219–219.

- [18] K. Hiramatsu et al., 1991. Growth mechanism of GaN grown on sapphire with AlN buffer layer by MOVPE. *J. Cryst. Growth* 115, pp. 628–633.
- [19] H. M. Manasevit, F. M. Erdmann, W. I. Simpson, 1971. The Use of Metalorganics in the Preparation of Semiconductor Materials IV. The Nitrides of Aluminum and Gallium. *J. Electrochem.Soc.* 118, p. 1864.
- [20] O. Briot, in *Group III Nitride Semiconductor Compounds Physics and Applications*, Edited by: B. Gil, (Oxford, 1998) 70–122.
- [21] S. Yoshida, S. Misawa, S. Gonda, 1983. Improvements on the electrical and luminescent properties of reactive molecular beam epitaxially grown GaN films by using AlN-coated sapphire substrates. *Appl. Phys. Lett.* 42, p. 427.
- [22] Dmitriev, V. A. et al., 1998. Properties of GaN Homoepitaxial Layers Grown on GaN Epitaxial Wafers. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 512, pp. 451–456.
- [23] Naniwae, K. et al., 1990. Growth of single crystal GaN substrate using hydride vapor phase epitaxy. *J. Cryst. Growth* 99, pp. 381–384.
- [24] Molnar, R. J. et al., 1997. Growth of gallium nitride by hydride vapor-phase epitaxy. *J. Cryst. Growth* 178, pp. 147–156.
- [25] Maki, P. A. et al., 1996. Optically Pumped GaN-AlGaIn Double-Heterostructure Lasers Grown by ECR-GSMBE and HVPE. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 395, pp. 919–924.
- [26] V. Narayanan et al., 2001. Origins of threading dislocations in GaN epitaxial layers grown on sapphire by metalorganic chemical vapor deposition. *Applied Physics Letters* 78, p. 1544.

- [27] E. Aujol et al., 2001. Influence of the partial pressure of GaCl₃ in the growth process of GaN by HVPE under nitrogen. Mater. Sci. Eng. B 82, pp. 65-67.
- [28] P. R. Tavernier et al., 2000. Two-step growth of high-quality GaN by hydride vapor-phase epitaxy. Appl. Phys. Lett. 77, p. 1804.
- [29] T. Paskova et al., 2000. Influence of growth rate on the structure of thick GaN layers grown by HVPE. J. Crystal Growth 208, pp. 18-26.
- [30] T. C. Shen, G. B. Gao, and H. Morkoq, 1992. Recent developments in ohmic contacts for III-V compound semiconductors. J. Vat. Sci. Technol. B 10, p. 2113.
- [31] K. S. Jang et al., 2006. Growth of InGaN/AlGaN heterostructure by mixed-source HVPE with multi-sliding boat system. Journal of Korean crystal growth and crystal technology 16, pp. 162-165.
- [32] S.L.Hwang et al., 2008. Characterization of a SAG-InGaN/AlGaN LED by mixed-source HVPE with a multi-sliding boat system, Journal of Society for information display, 16, p. 541.
- [33] H. Jeon et al., 2012. Ultraviolet Light Emitting Diode with High Quality Epilayer Grown by Hydride Vapor Phase Epitaxy. Jpn. J. Appl. Phys. 51, p. 01AG01.
- [34] III-NITRIDE SEMICONDUCTOR MATERIALS, CHEAPTER 1
- [35] T. Zheleva, 1999. Pendeo-Epitaxy - A New Approach for Lateral Growth of Gallium Nitride Structures. MRS Internet J. Nitride Semicond. Res., 4, S1, G3. pp. 275-280.
- [36] R. F. Davis, 2001. Preserving Virtues: Renewing the Tradition. MRS Intrenet J. Nitride Semicond. Res., 6, pp. 14-22.

- [37] Shuo Wang et al., 2009. Preparation and photocatalytic properties of silver nanoparticles loaded on CNTs/TiO₂ composite. *Appl. Surf. Sci.* 255, pp. 8063-8066.
- [38] A.Toure et al., 2009. Growth temperature effect on MOVPE Si-doped GaN: Thermodynamic modeling. *Microelectron.J.* 40, pp. 363-366.
- [39] G.F.Yang et al., 2012. Temperature dependent growth of InGaN/GaN single quantum well. *Superlattices&Microstructures*, 52, pp. 349-356.
- [40] I. Jeon et al., 2017. Vertical-Type Blue Light Emitting Diode by Mixed-Source Hydride Vapor Phase Epitaxy Method. *Phys. Status Solidi A* 1700491.
- [41] G. S. Lee et al., 2012. Nonphosphor White Light Emitting Diodes by Mixed-Source Hydride Vapor Phase Epitaxy. *Jpn. J. Appl. Phys.* 51, 01AG06.
- [42] Gu, S. et al., 2001. The impact of initial growth and substrate nitridation on thick GaN growth on sapphire by hydride vapor phase epitaxy. *Journal of Crystal Growth*, 231(3), pp.342-351.
- [43] Kim, K.S., Kim, S.H., & Lee, D.R., 2000. Structures of nitridated layers on sapphire studied by x-ray reflectivity and diffraction. *Applied Physics Letters*, 76(12), pp.1552-1554.
- [44] Adhikara, S. et al., 2014. Growth and fabrication of GaN/InGaN violet light emitting diode on patterned sapphire substrate. *Journal of Applied Mathematics and Physics*, 2(12), pp.1113-1117.
- [45] Han, W.S., Kang, S.O., & Suh, I.H., 2007. An easier way to calculate the crystallographic interplanar angles. *한국결정학회지*, 18(1/2), pp.7-9.

- [46] Cullity, B.D., & Stock, S.R., 2001. Elements of X-ray diffraction. 3rd Ed. Pearson Education International:United States of America.
- [47] Song, Y. et al., 2003. Bulk GaN single crystals: growth conditions by flux method. Journal of Crystal Growth, 247(3-4), pp.275-278.
- [48] Faleev, N., & Levin, I. 2010. Strain and crystal defects in thin AlN/GaN structures on (0001) SiC. Journal of Applied Physics, 107(11), pp.113529.
- [49] Strite, S., & Morkoç, H. 1992. GaN, AlN, and InN: A review. Journal of Vacuum Science & Technology B, 10(4), pp.1237-1266.
- [50] Kunert, H.W. et al., 2003. Raman selection rules in C_{4v} hexagonal crystal: allowed combinations and overtones of vibrational modes in wurtzite GaN. Crystal Research and Technology, 38(3-5), pp.366-373.
- [51] Harima, H., 2002. Properties of GaN and related compounds studied by means of raman scattering. Journal of Physics: Condensed Matter, 14(38), pp.R967-R993.
- [52] Davydov, V.Y. et al., 1998. Phonon dispersion and raman scattering in hexagonal GaN and AlN. Physical Review B, 58(19), pp.12899-12907.
- [53] Bagnall, K.R et al., 2016. Electric field dependence of optical phonon frequencies in wurtzite GaN observed in GaN high electron mobility transistors. Journal of Applied Physics, 120(15), pp.155104.
- [54] Paskova, T., & Monemar, B., 2002. Vacuum Science and Technology: Nitrides as seen by the Technology. 1st Ed. Research Signpost:India.
- [55] Andre, Y. et al., 2007. Low dislocation density high-quality thick hydride vapour phase epitaxy (HVPE) GaN layers. Journal of Crystal Growth, 306(1), pp.86-93.

- [56] Liou, B.T., Yen, S.H., & Kuo, Y.K., 2005. Vegard's law deviation in band gaps and bowing parameters of the wurtzite III-nitride ternary alloy. In: Yao, J., Chen, Y.J., & Lee, S. eds., *Semiconductor Lasers and Applications II*, SPIE Proceeding January 20, 2005, Bellingham, WA, pp.296-305.
- [57] Ahn, H.S. et al., 2005. Characterization of AlGaN layer with high Al content grown by mixed-source HVPE. *Physica Status Solidi A*, 202(6), pp.1048-1052.
- [58] Koukitu, A. et al., H. 1998. Thermodynamic analysis of hydride vapor phase epitaxy of GaN. *Japanese Journal of Applied Physics*, 37(3A), pp.762-765.
- [59] Pons, M. et al., 2017. HVPE of aluminum nitride, film evaluation and multiscale modeling of the growth process. *Journal of Crystal Growth*, 468, pp.235-240.
- [60] Kumagai, Y. et al., 2003. Hydride vapor phase epitaxy of AlN: thermodynamic analysis of aluminum source and its application to growth. *Physica Status Solidi C*, 0(7), pp.2498-2501.
- [61] Koukitu, A et al., 2005. Thermodynamic analysis of AlGaN HVPE growth. *Journal of Crystal Growth*, 281(1), pp.47-54.
- [62] Zhilyaev, Y.V., & Rodin, S.N., 2010. Chloride vapor-phase epitaxy of gallium nitride at a reduced source temperature. *Technical Physics Letters*, 36(5), pp.397-399.
- [63] Usui, A. et al., 1997. Thick GaN epitaxial growth with low dislocation density by hydride vapor phase epitaxy. *Japanese Journal of Applied Physics*, 36(7B), pp. L899-L902.

- [64] M. A. Reshchikov and H. Morkoç, 2005. Luminescence properties of defects in GaN. *J. Appl. Phys.* 97, 061301.
- [65] A. Armstrong et al., 2005. Impact of deep levels on the electrical conductivity and luminescence of gallium nitride codoped with carbon and silicon. *J. Appl. Phys.* 98, 053704.
- [66] Y. Nakano et al., 2012. Correlation between deep-level defects and turn-on recovery characteristics in AlGaIn/GaN hetero-structures. *J. Appl. Phys.* 112, 106103.
- [67] Y. Nakano et al., 2012. Effect of Carbon Impurity Incorporation on Band-Gap States in AlGaIn/GaN Hetero-Structures. *Electrochem.Solid-State Lett.* 15, H44.
- [68] Z. Q. Fang et al., 2010. Deep traps in AlGaIn/GaN heterostructures studied by deep level transient spectroscopy: Effect of carbon concentration in GaN buffer layers. *J. Appl. Phys.* 108, 063706.
- [69] A. Armstrong et al., 2009. Deep level optical spectroscopy of GaN nanorods. *J. Appl. Phys.* 106, 053712.
- [70] N. Nepal et al., 2006. Photoluminescence studies of impurity transitions in AlGaIn alloys. *Appl. Phys. Lett.* 89, 092107.
- [71] K. B. Nam et al., 2005. Deep impurity transitions involving cation vacancies and complexes in AlGaIn alloys. *Appl. Phys. Lett.* 86, 222108.
- [72] A. Sedhain, J. Y. Lin, and H. X. Jiang, 2012. Nature of optical transitions involving cation vacancies and complexes in AlN and AlGaIn. *Appl. Phys. Lett.* 100, 221107.

[73] N. T. Son et al., 2009. Identification of the gallium vacancy–oxygen pair defect in GaN. Phys. Rev. B80, 153202.

[74] M. A. Reshchikov et al., 2002. Two charge states of dominant acceptor in unintentionally doped GaN: Evidence from photoluminescence study. Appl. Phys. Lett. 81, 4970.

[75] K. H. Kim et al., 2004. AlGaIn-based ultraviolet light-emitting diodes grown on AlN epilayers. Appl. Phys. Lett. 85, 4777.



Publication list

- [1] Injun Jeon, Gang Seok Lee, Kyoung Hwa Kim, Hyung Soo Ahn, Min Yang and Sam Nyung Yi, Hunsoo Jeon, Chae Ryong Cho, Suck-Whan Kimy, Growth of AlN Epilayers on Sapphire Substrates by Using the Mixed-Source Hydride Vapor Phase Epitaxy Method, Journal of the Korean Physical Society, 74, pp. 1~6 (2019).
- [2] Kyoung Hwa Kim, Gang Seok Lee, Hyung Soo Ahn, Min Yang and Sam Nyung Yi, Injun Jeon and Chae Ryong Cho, Hunsoo Jeon, Suck-Whan Kim, Comparison of AlN Nanowire-Like Structures Grown by using Mixed-Source Hydride Vapor Phase Epitaxy Method, Journal of the Korean Physical Society, 75, pp. 242~247 (2019).
- [3] 이강석, 김경화, 김상우, 전인준*, 안형수, 양민, 이삼녕, 조채용, 김석환, 혼합소스 HVPE 방법에 의한 전력 반도체 소자용 p형 AlN 에피층 성장, Journal of the Korean Crystal Growth and Crystal Technology, 29, pp. 83~90 (2019).
- [4] Gang Seok Lee, Hunsoo Jeon, Hyung Soo Ahn, Min Yang, Sam Nyung Yi, Young Moon Yu, Mechanism of light emission and manufacturing process of vertical-type light-emitting diode grown by hydride vapor phase epitaxy Japanese Journal of Applied Physics 56, 01AD03 1~6 (2017).
- [5] Hunsoo Jeon, Injun Jeon, Gang Seok Lee, Sung Geun Bae, Hyung Soo Ahn, Min Yang, Sam Nyung Yi, Young Moon Yu, Yoshio Honda, Nobuhiko Sawaki,

- and Suck-Whan Kim, AlN and AlGaN layers grown on Si(111) substrate by mixed-source hydride vapor phase epitaxy method. *Japanese Journal of Applied Physics*, 56(1S), 01AD07 1~5 (2017).
- [6] Gang Seok Lee, Chanmi Lee, Hunsoo Jeon, Chanbin Lee, Sung Geun Bae, Hyung Soo Ahn, Min Yang, Sam Nyung Yi, Young Moon Yu, Jae Hak Lee, Yoshio Honda, Nobuhiko Sawaki, and Suck-Whan Kim, Growth of AlN layer on patterned sapphire substrate by hydride vapor phase epitaxy, *Japanese Journal of Applied Physics* 55, 05FC02 1~3 (2016).
- [7] 전인준, 이찬빈, 배승근, 이강석, 양민, 이삼녕, 안형수, 전현수, 유영문, 김석환, 혼합소스 HVPE 방법에 의한 PSS 위의 AlN 에피층 성장. *새물리*, 66(11), 1391~1396 (2016).
- [8] 전인준, 이강석, 배승근, 양민, 이삼녕, 안형수, 전현수, 유영문, 김석환, 높은 Al 조성의 HVPE-AlGa_N/Si (111) 에피층의 성장, *새물리*, 66(9), 1106~1111 (2016).
- [9] Min Jeong Shin, Dong-Oh Gwon, Gang Seok Lee, Hyung Soo Ahn, Sam Nyung Yi, Dong Han Ha, Fabrication of n-GaN/MDMO-PPV hybrid structures for optoelectronic devices, *Journal of Luminescence* 147, pp. 1-4 (2014).
- [10] 김지영, 이강석, 박민아, 신민정, 이삼녕, 양민, 안형수, 유영문, 이효종, 대면적 GaN 발광다이오드의 제작과 특성 연구, *새물리*, 64(1), 24~29 (2014).
- [11] Ji Young Kim, Gang Seok Lee, Se-Gyo Jung, 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, Growth of GaN on Metallic Compound Graphite Substrate Using Hydride Vapor Phase Epitaxy, Japanese Journal of Applied Physics 52 11NG03 1~4 (2013).
- [12] 박민아, 이강석, 김지영, 신민정, 이삼녕, 양민, 안형수, 김석환, 강희신, AlN 기반한 선택성장 HVPE AlGaN LED의 특성 연구, *새물리*, 63(12), 1~6 (2013).
- [13] Min Jeong Shin, Minji Kim, Gang Seok Lee, Hyung Soo Ahn, Sam Nyung Yi, Dong Han Ha, A GaN nanoneedle inorganic/organic heterojunction structure for optoelectronic devices, Materials Letters 91, pp. 191–194 (2013)
- [14] Wy Il Yun, Hyo Jong Lee, Kee Sam Shin, Jung Sik Park, Young Moon Yu, Jeung Woo Lee, Gang Suok Lee, Hyung Soo Ahn, and Min Yang, Selective Growth of GaN Rods on the Apex of GaN Pyramids by Metal Organic Vapor Phase Epitaxy, Japanese Journal of Applied Physics 52 01AF02 1~3 (2013).
- [15] Gang Seok Lee, Hunsoo Jeon, Se-Gyo Jung, Seon Min Bae, Min Jung Shin, Kyoung Hwa Kim, Sam Nyung Yi, Min Yang, Hyung Soo Ahn, Young-Moon Yu, Suck-Whan Kim, Hong-Ju Ha, and Nobuhiko Sawaki, Nonphosphor White Light Emitting Diodes by Mixed-Source Hydride Vapor Phase Epitaxy, Japanese Journal of Applied Physics 51 01AG06 1~3 (2012).
- [16] Hunsoo Jeon, Gang Seok Lee, Se-Gyo Jung, Seon Min Bae, Min Jeong Shin,

Kyoung Hwa Kim, Min Yang, Sam Nyung Yi, Hyung Soo Ahn, Young-Moon Yu, Yoon Huh, Suck-Whan Kim, Hong-Ju Ha, and Nobuhiko Sawaki, Ultraviolet Light Emitting Diode with High Quality Epilayer Grown by Hydride Vapor Phase Epitaxy, Japanese Journal of Applied Physics 51 01AG01, 1~4 (2012).

[17] Seon Min Bae, Hunsoo Jeon, Gang Seok Lee, Se-Gyo Jung, Kyoung Hwa Kim, Sam Nyung Yi, Min Yang, Hyung Soo Ahna, Young Moon Yu, Suck-Whan Kim, Seong Hak Cheon, Hong-Ju Ha and Nobuhiko Sawaki, Fabrication of AlGa_N-based vertical light-emitting diodes, Journal of Ceramic Processing Research. 13, pp. s75~s77 (2012).

[18] Se-Gyo Jung, Hunsoo Jeon, Gang Seok Lee, Seon Min Bae, Kyoung Hwa Kim, Sam Nyung Yi, Min Yang, Hyung Soo Ahna, Young Moon Yu, Suck-Whan Kim, Seong Hak Cheon, Hong Ju Ha and Nobuhiko Sawaki, Characterization of GaN on GaN LED by HVPE method, Journal of Ceramic Processing Research. 13, pp. s128~s131 (2012).

[19] Dong Wan Jo, Jin Eun Ok, Wy il Yun, Hun Soo Jeon, Gang Suok Lee, Se Gyo Jung, Seon Min Bae, Hyung Soo Ahn, and Min Yang, Selective Growth of Microscale GaN Pyramids on Apex of GaN Pyramids, Japanese Journal of Applied Physics 51 01AF03 1~3 (2012).