理學博士 學位論文

Mixed-source HVPE 방법에 의한 III족 질화물반도체와 헤테로 구조의 성장에 관한 연구

The study on the growth of III-nitrides semiconductor and heterostructure by mixed-source HVPE method

指導教授 安 亨 洙

2007年 2月

韓國海洋大學校 大學院

應用科學科

金慶和

本 論文을 金慶和의

理學博士 學位論文으로 認准함.

委員長印委員印委員印委員印

2007年 2月

韓國海洋大學校 大學院

應用科學科

목	차	

Ab	stra	et
1징	┝ 서	론1
	참고	문헌10
2징	호	합소스(mixed-source) HVPE 방법15
	2.1	혼합소스 HVPE 방법의 장치15
	2.2	혼합소스 HVPE 방법과 다른 제조 방법과의 차이점
		및 다양성21
	2.3	혼합소스 HVPE 방법의 기본 원리30
	2.4	결론37
	참고	문헌
32	장 혼	합소스 HVPE 방법에 의한 III족 질화물반도체의 성장40
	3.1	서론40
	3.2	혼합소스 HVPE 방법에 의한 AlGaN 결정의 성장과 특성46
	3.	2.1 AlGaN 층의 성장49
	3.	2.2 AlGaN층의 Al 조성 조절53
		3.2.2.1 원자분율의 변화53
		3.2.2.2 소스영역의 온도 변화57
		3.2.2.3 HCl 유량 변화69

3.3	혼합소스	HVPE	방법에	의한	Te-	-doped	GaN과
-----	------	------	-----	----	-----	--------	------

AlGaN 결정의 성장과 특성	71
3.4 혼합소스 HVPE 방법에 의한 Mg-doped GaN 결정의	
성장과 특성	82
3.5 혼합소스 HVPE 방법에 의한 InGaN 결정의	
성장과 특성	88
3.6 결론	94
참 고 문 헌	97
4장 혼합소스 HVPE 방법을 이용한 헤테로구조 성장	102
4.1 서론	107
4.2 성장방법	105
4.3 성장조건	111
4.4 특성분석	115
4.5 결론	119
참 고 문 헌	120
5장 결 론	122

The study on the growth of III-nitrides semiconductor and heterostructure by mixed-source HVPE method

Kyoung Hwa Kim

Major in Semiconductor Physics

Graduate School, Korea Maritime University

Supervised by Professor Hyung Soo Ahn

Abstract

This study has proposed "mixed-source" as new growth method for the improvement of the conventional HVPE method. Moreover, It has suggested AlGaN, InGaN, n, or p doping experiments, and heterostructure for gaving a seal to utility of those. This research paper made the offer a new method of taking full advantage of the strengths and weaknesses of HVPE, so that put forward III-V group of elements, nitrides semiconductors. One of the existing method of HVPE as a case of ternary compound semiconductor is fixing Al metal and Ga metal in a different position, make up AlCI and GaCl with acting upon HCl, and this act on ammonia for put forward AlGaN, so that multiply equipment and costliness with complex.

Hereupon, the proposal method of this paper is melt Al as metal form on Ga metal direct. It is introduction of a technology of growth similar to putting forward AlGaAs from LPE into HVPE. AlGaAs was put forward with acting on ammonia form a chloride of Al and Ga for saturated Al on Ga metal with right temperature, and shed HCl on the surface. The mixed-source HVPE is the method of melting a source or dopant on Ga metal direct, utilize III group of elements or a material of dopant. Besides, In this way, melt In metal to Ga solution for the putting forward InGaN, melt Te metal to Ga solution for dopant form n, melt Mg metal to Ga solution direct for dopant form p, made III group of elements, form n or form p for the source of dopant.

Accordingly the mixed-source HVPE proposed in this research is useful method for the putting forward a nitride semiconductor of various III group of elements with more simple way of machanism than existing HVPE. For the proof of the utility of the mixed-source HVPE, AlGaN, Te-doped GaN and AlGaN, Mg-doped GaN, InGaN, and heterostructure has suggested for the research.

The mixed-source HVPE proposed in this research as putting forward AlGaN with melt Al as metal form on Ga metal direct has made sure of possibility. The experiment on variation of atom ratio Al among mixed-source, variation of temperature, variation of HCl flux was for the control Al on the layer of AlGaN. So that for the control of Al composition on AlGaN layer with the mixed-source HVPE, the variation of temperature of source sphere is needed to easy method for the putting forward layer of AlGaN with from 0.5% to 80% of Al composition. Besides, the experiment doped for the nitride semiconductor of form N and p with multiformity of the mixed-source HVPE has finished. The consequence of put forward layer of Te-doped GaN with Te from form n dopant is the result of change of carrier density from 1 x 10^{17} cm⁻³ to 2 x 10^{18} cm⁻³ through Hall measurement, and the case of Te-doped AlGaN, the form n AlGaN carrier density from 9 x 10^{16} cm⁻³ to 7 x 10^{18} cm⁻³ has resulted with carrier density relation of variation of atom ratio of Te. The result of put forward Mg-doped GaN with Mg metal from form p dopant is form p of GaN hall density from 1.5 x 10^{16} cm $^{-3}$ to $3.2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ with atomic fraction of Mg. So that the mixedsource HVPE proposed in this research is very useful method of conductivity form n-doped GaN and AlGaN, form p-doped GaN.

Moreover, the mixed-source HVPE for the putting forward various substance has suggested a grain of InGaN marked as optical confinement of super lattice device. The layer of InGaN identified element of In with XPS analysis with the layer of In composition from 3% to 10%. So that the mixed-source HVPE is needed for the growth of the layer of InGaN. And AlGaN, form n-doped GaN and AlGaN, p-doped GaN, InGaN from the mixed-source HVPE is useful for manufacture the element with heterostructure, so that the possibility of method can be presented.

Therefore, I would emphasize that the mixed-source HVPE proposed in this research is one of the useful method as economical and applicable of various part for the putting forward nitride semiconductor of III group of elements.

1장 서 론

본 연구는 기존의 HVPE(hydride vapor phase epitaxy) 방법에서 경 제성과 다양성을 개선하기 위하여 "혼합소스(mixed-source)"라는 새 로운 성장방법을 제안하였으며 이 방법의 유용성을 증명하기 위해 AlGaN, InGaN, n 혹은 p 도핑, 그리고 헤테로 구조를 성장하였으며 그 특성에 관한 연구이다.

GaN, InN 그리고 AIN와 같은 III-V족 질화물반도체는 직접 천이형 넓은 띠 간격을 가지고 있어 각각의 띠 간격 에너지 값이 상온에서 GaN 는 3.4eV, InN는 0.8eV, AIN는 6.2eV이다 [1-5]. 이 세 가지 물질들을 합성한 AlGaN, InGaN와 같은 화합물반도체는 각각 AI 과 In의 조성을 조절함으로써 가시광선 전 영역과 자외선 파장에 해당하는 에너지 값을 가지게 할 수 있어 RGB 삼원색 (three primary colors)영역의 발광 다 이오드 제작에 응용하여 구현되고 있다. 이는 일상생활에서 총천연색 대 형 디스플레이, 지시등, 광고매체, 교통신호등 등에서 흔히 볼 수 있다. 또한 질화물 반도체는 ZnS, InP, GaAs 등 기존의 화합물 반도체에 비해 강한 화학 결합 (chemical bond) 을 하고 있어서 우수한 구조적, 열적, 전기적 특성을 가지므로 광소자 뿐만 아니라 고온 고출력 전자소자의 재 료로도 각광을 받고 있다[6,7]. 청/녹색 및 UV (Ultra Violet) 영역의 빛 을 얻기 위해서는 GaN, InN, AIN 등의 질화물 반도체를 사용한 밴드객

조절 (bandgap engineering) 이 유일한 대안임을 알 수 있다. 질화물반 도체 외에 청색 발광소자에 이용되고 있는 재료에는 SiC와 ZnSe가 있는 데 SiC 는 간접 대역 반도체로 발광효율이 심각하게 떨어져 광소자 재료 로는 부적합하고, ZnSe 계통의 II-VI 반도체들은 구조적으로 취약하다는 약점이 있어 이미 질화물반도체와의 단파장 발광소자 경쟁에서 뒤떨어져 있는 상황이다. 따라서 뛰어난 특성을 가지는 III족 질화물반도체는 다양 한 분야에 응용할 수 있는 가능성이 있어 이에 대한 연구는 매우 중요하 므로 본 논문에서는 질화물 반도체 성장에 대하여 논하고자 한다.

III-V족 질화물 반도체를 성장하기 위한 방법 중의 하나인 HVPE방 법은 III족 질화물 반도체 중 대표적인 GaN 결정 성장의 경우 III족 원소 로 Ga 금속과 V족 원소로 NH₃ 를 이용하여 Ga용액이 있는 소스 영역에 서 HCI과 반응하여 GaCl 을 일차적으로 형성한 후 이러한 염화물을 암 모니아 가스와 반응하도록 하여 성장하는 방법이다. HVPE 방법은 hotwall furnace로 이루어져 있으며 Ga 금속과 HCl 가스가 반응하는 비 교적 저온의 소스영역과 GaCl과 NH₃가 반응하여 결정이 형성되는 고온 의 성장영역으로 나누어져 있다. GaCl의 변환 효율은 HCl의 가스량, Ga 금속의 표면적, 소스영역의 온도에 의존한다. 일반적으로 소스 영역의 온 도는 성장물질, 성장구조 등에 따라 다르게 결정할 수 있으나 GaCl의 변 환 효율이 낮을 경우 Ga과 반응하지 않은 HCl이 존재하게 되어 성장속 도를 감소시키는 원인이 되므로 이러한 영향을 최소화하기 위해서 소스영

역의 온도를 800 ℃에서 850 ℃로 유지하는 경우도 있다.

또한 성장영역 온도의 경우는 성장하는 결정층의 결정질과 성장속도에 큰 영향을 준다. 1000 ℃이하의 낮은 온도에서는 GaCl과 NH₃의 열분해 효율이 감소하기 때문에 성장속도가 지수적으로 감소하고, 적은 열에너지 에 의해서 결정이 군데군데 모여서 자라나는 3차원 성장이 지배적으로 이루어지므로 평탄성을 갖는 GaN결정을 얻기가 어렵다. 그리고 1100 ℃ 이상의 온도에서는 성장된 GaN의 표면에서 재분해가 일어나 성장속도가 감소하고, 표면의 평활성이 나빠지는 경향이 나타나므로 성장영역의 온도 는 1000 ℃에서 1100 ℃사이에서 성장하는 것이 일반적이다.

HVPE 방법이 처음으로 개발된 것은 질화물 반도체 성장을 위해서가 아니라 1963년에 RCA 실험실에서 germanium 기판에 GaAs 결정을 성 장하기 위하여 제안된 것이었다 [8,9]. 그리고 1967년 Chu 등 [10]은 SiC와 AIN 기판 위에 AIN 박막을 성장하기 위해 HVPE 방법을 이용하 였으며 Maruska 와 Tietjen은 1969년에야 비로소 처음으로 HVPE 방 법을 이용하여 사파이어 기판 위에 대면적의 GaN 결정을 성장하였다 [11]. 1970년부터 1980년대 초반까지 HVPE 방법은 GaN 발전에 있어 아주 중요한 역할을 담당하고 있었다[12-21]. 1972년에 처음으로 deep acceptor로 zinc를 도핑하여 metal/insulating GaN/n-GaN구조의 청색 GaN LED를 제작하는데 이르렀으며[22,23], HVPE 방법은 AIN[24-26]와 AIGaN결정[27-29]을 성장에도 가장 중요한 기술로 자리매김을

하고 있었다. 그러나 HVPE에 의해 성장한 시료에서는 필연적으로 질소 빈자리가 존재하기 때문에 background doping을 줄일 수 없어 낮은 background doping 농도와 높은 전도성을 갖는 p형 GaN 결정의 성장이 어렵다고 보고하였다. 또한 AIN와 AIGaN 결정의 성장에 있어서도 AI precursor인 AICl₃ 가 고온에서 반응관의 퀄츠 내벽과 반응하여 O와 Si 을 형성하여 성장층에서의 불순물로 작용한다는 단점 때문에 HVPE방법 이 질화물반도체 박막 성장에 있어 조금씩 성장기술로서의 입지가 없어지 기 시작했다.

한편, InN 결정에 있어서는 1970년대에 HVPE 방법을 이용해서 사파 이어 기판 위에 InN 결정을 성장하려는 시도도 이루어지기 시작했다. 성 장한 InN 결정은 매우 높은 background 전자농도와 함께 모자이크 구조 를 형성하고 있어 그 이후 HVPE 방법을 이용하여 InN 결정의 성장은 고온에서 InN 결정이 열적으로 불안정하기 때문에 성장온도가 In precursor 형태에 의존하는 750 ℃이하로 제한되어 InN 결정의 성장율 이 HVPE GaN 성장율보다 낮다고 하였다 [30]. 또 다른 문제는 InGaN 결정내의 In에 대한 낮은 조성과 InGaN 결정의 상분리가 HVPE에 의한 InN와 InGaN 결정의 발전을 저해하는 요소로 나타난다는 이유로 경시되 어지고 있었다 [31-33].

10년 후, MOVPE와 MBE 방법과 같은 성장법이 개발되면서 HVPE방 법으로 얻을 수 없었던 높은 전도성의 p형 물질을 위한 p형 doping과 고

품질의 성장층을 얻을 수 있었기 때문에 MOVPE와 MBE방법이 III족 질 화물반도체 성장에 있어 입지를 굳히기 시작했다.

1990년대에는 MOVPE와 MBE방법에 의한 질화물반도체 성장과 이 를 기초로 한 소자 제작이 이루어지면서 질화물반도체의 열팽창계수와 격 자정합이 맞는 기판의 필요성이 대두되기 시작했다. 이때부터 HVPE방법 은 사파이어 기판 위에 후막 GaN 층을 이용해 freestanding GaN 기판 을 얻기 위한 기술로 다시 주목을 받기 시작했다. 이 때 몇몇 그룹들은 HVPE 방법을 이용해서 낮은 background 전자농도를 갖는 후막 GaN 결정을 성공적으로 얻었으며 이들은 고순도의 소스물질과 이종핵형성법을 제안함으로써 그 가능성을 제시하였다[34-36]. 게다가 III족 질화물 헤 테로구조에 기초한 고출력 소자 구현을 위해 AIN와 후막 AlGaN 기판에 대한 필요성까지 나타나기 시작했다[37]. 따라서 양질의 AIN와 후막 AlGaN 결정의 성장이 어려움에도 불구하고 1990년대에는 HVPE방법을 이용한 AlN와 AlGaN 결정의 성장에 대한 몇몇 결과들이 보고되어졌다 [38-45]. 다른 한편으로 몇몇 그룹들이 HVPE방법에 의한 InN와 InGaN 결정의 성장하기 위한 시도도 이루어지고 있었으며 HVPE 방법은 결함밀도와 strain이 감소하여 벌크 특성에 접근할 수 있는 후막 InN 결 정을 성장하는데 이용될 수 있다고 제안하였다[46-48].

한편, 소자 제작을 위한 질화물 반도체 성장 방법에는 MOVPE(metalorganic vapor phase epitaxy), MBE(molecular beam

epitaxv)방법 등이 있다. MOVPE방법은 III족 원소는 알킬기로 구성되어 있는 TMGa (trimethylgallium), TMAI (trimethylaluminium), TMIn (trimethylindium)과 같은 유기금속화합물을 사용하고 V족 원소로는 주 로 NH3를 이용한다. RF, 저항, 적외선 lamp 등의 방법으로 가열한 기판 위에서 유기금속화합물을 열분해한 다음 NH3와 반응하게 하여 GaN결정 을 성장하는 방법이다. 이 방법은 한 영역만 가열하므로 HVPE 방법처럼 전기로 전 영역을 가열하지 않아도 되고 성장률은 원료공급량이나 성장조 건의 변화에 의해 미세하게 조절이 가능하기 때문에 합금의 조성비는 쉽 게 제어할 수 있다. 따라서 저결함의 결정성장이 용이하고, 소자구조의 성장에 많은 장점을 가지고 있다. 하지만 비교적 고온에서 박막의 성장이 이루어져 부식성, 폭발성, 유독성의 gas나 source를 이용함에 따라 여러 가지의 위험성을 가지는 단점도 있다. 따라서 저결함의 결정성장이 용이 하고, 소자구조의 성장에 많은 장점을 가지고 있으며 반응관 구조의 다양 화에 의해 수~수십장을 한번에 기를 수 있는 양산화의 장치로 발전되고 있다. 따라서 질화물 반도체의 성장은 대부분 MOVPE 방법에 의해 연구 되고 있으며 산업계에서도 양산의 장비로 MOVPE 방법을 채택하고 있는 실정이다.

MBE방법은 10⁻⁹ torr이하의 초고진공 상태에서 공정이 이루어지며 1970년대 초반에 개발된 기술이다. 이 성장법은 두께조절, 도핑, 조성의 변화 등을 정밀하게 조절할 수 있어 복잡한 소자 개발에 적합한 기술로

알려져 있다. 양질의 박막을 얻기 위해서는 소스물질이 순수하여야 하며 초고진공상태에서 공정이 이루어져야 한다. MBE의 가장 큰 장점은 정밀 하게 초당 수 Å 정도의 layer를 얻을 수 있으며, 낮은 온도에서 성장이 가능하다. 그러나 성장속도가 느리고 가격이 다른 장비들에 비하여 매우 고가인 장비이다. 그러나 MOVPE방법은 가스 상태의 소스 물질을 사용 하기 때문에 박막층의 조건을 제어할 수 있고 MBE 방법은 분자나 원자 형태로 원자층 단위로 성장하므로 정밀하게 성장할 수 있는 반면 이 두 가지 방법은 성장률이 HVPE방법에 비해 낮으므로 질화물 반도체용 기판 제작을 위한 후막 성장에는 적용되기 어려운 단점이 있다.

한편, GaN와 같은 III-V족 질화물 반도체 결정을 성장하는데 있어 격 자상수와 열팽창계수가 비슷한 기판을 얻기가 힘든 것이 질화물 반도체의 발전에 가장 큰 걸림돌이라 할 수 있다. 그러나 HVPE방법은 III-V족 질 화물 반도체를 성장할 수 있는 다른 방법, 즉 시간당 수 μm이하의 성장 률을 갖는 MOVPE방법과 시간당 1μm이하의 성장률을 갖는 MBE방법 과는 달리 Ga 금속을 소스물질로 사용하기 때문에 성장속도가 시간당 수 십에서 수백 μm의 매우 빠른 성장률을 가지고 있어 후막의 성장층을 얻 기 쉬운 장점을 가지고 있다. 따라서 HVPE방법의 장점인 빠른 성장율을 이용해서 현재 일반적으로 사용하고 있는 사파이어 기판 위에 후막 GaN 결정을 성장하여 freestanding GaN 기판을 제작하여 기판으로 이용하려 는 시도가 진행되고 있다. 그러나 이러한 빠른 성장률을 가지는 HVPE

방법은 얇은 층 구조의 소자 제작을 위한 박막 성장에는 응용하기 어려운 단점이 되기도 한다. 또한 HVPE 방법은 유기금속을 원료로 사용하는 MOVPE와는 달리 금속 Ga을 소스로 사용하며 HCl을 직접 반응시켜 염 화물을 형성하여 암모니아와 반응하는 특징을 지니고 있다. 따라서 MOVPE 방법에서 사용되는 인위적으로 제작된 유기금속 즉 TMGa과 TMAI과 같은 소스 내의 탄소 성분 등에 의한 불순물 영향이 HVPE 방 법을 통해 성장된 질화물 반도체에서는 나타나지 않는다는 장점을 지니고 있다.

따라서 본 논문에서는 HVPE법의 장점을 이용하고 단점을 보완할 수 있는 새로운 방법을 제안하여 III-V족 질화물 반도체를 성장하고자 한다. 기존의 HVPE 방법으로 3원 화합물 중 한 예로 AlGaN 결정을 성장하기 위해서는 Al 금속과 Ga 금속을 서로 다른 위치에 장착하고 HCI과 반응 시켜서 AlCl 및 GaCl을 형성하고 이들을 암모니아와 반응시켜 성장하므 로 장비가 커지고 고가이며 매우 복잡한 단점이 있다. 이에 본 논문에서 제안한 방법은 금속 형태의 Al을 Ga 금속에 직접 녹이는 방법으로 액상 성장 (LPE : liquid phase epitaxy)법에서 AlGaAs를 성장하는 경우와 유 사한 성장 기술을 HVPE방법에 도입하였다. Ga 금속에 Al을 적당한 온도 에서 포화시킨 후 그 표면 위로 HCl을 흘려주어 Al과 Ga의 염화물을 형 성하고 암모니아와 반응하도록 하여 AlGaN를 성장하였다. Ga 금속에 성 장하고자 하는 소스 혹은 도펀트를 직접 녹여 III족 원소 혹은 도펀트 재

료로 이용하는 방법을 혼합소스(mixed source) HVPE 방법이라 한다. 또한 이러한 방법으로 InGaN층을 성장하기 위해서 Ga 용액에 In을, n형 도핑을 위해서는 Ga 용액에 Te 금속을, p형 도핑을 위해서는 Mg 금속을 Ga용액에 직접 녹여 소스물질을 이용하여 III족 소스와 n과 p형 도핀트 로 사용하였다.

본 논문에서는 HVPE 방법을 이용하여 GaN 뿐만 아니라 3원소 화합 물인 AlGaN, InGaN 결정, n과 p형이 도핑된 GaN와 AlGaN 결정을 성장 할 수 있는 혼합소스 HVPE 방법을 새로이 제안하여 성장층의 특성을 평 가한 후 혼합소스 HVPE 방법에 의한 질화물 반도체에 대한 성장 가능성 을 제시하고자 하며 이를 이용한 응용분야의 한 예로 헤테로 구조를 형성 하여 혼합소스 HVPE 방법에 의한 소자를 제작하여 그 가능성도 함께 제 시하고자 한다.

본 논문은 2장에서는 혼합소스 HVPE방법에 대한 원리, 경제성 및 다 양성, 성장 메커니즘, 소스물질 결정방법, 장치 등을 설명하였으며 제 3장 에서는 혼합소스 HVPE 방법을 이용해서 성장한 AlGaN 결정의 성장과 그 특성, 그리고 GaN와 AlGaN층의 n형과 p형 도핑에 대하여 논하였으 며 제 4장에서는 혼합소스 HVPE방법에 의한 InGaN층에 대한 성장과 그 특성을 보였다.

제 5장에서는 혼합소스 HVPE방법에 의해 성장된 층을 이용하여 헤테 로 구조를 형성한 후 소자를 제작하여 그 특성을 보였으며 6장 결론 순

으로 구성하였다.

참고문 헌

[1] H. Morkoc, S. Strite, G. B. Gao, B. Sverdlov and M. Burns, J. Appl. Phys., 76, 1363 (1994)

[2] V. Y. Davydov, A.A. Klochikhin, R. P. Seisyan, V.V. Emtsev, S.V.
Ivanov, F. Bechstedt, J. Furthmuller, J. Harima, A. V. Mudryi, J.
Aderhold, O. Semchinova, J. Graul, Phys. Stat. Sol. (b), 229, R1 (2002)

[3] J. Wu, W. Walukiewicz, K. M. Yu, J. W. Ager, E. E. Haller, H. Lu,W. J. Schaff, Y. Saito, Y. Nanishi, Appl. Phys. Lett. 80, 3967 (2002)

[4] T. Matsuoka, H. Okamoto, M. Nakao, H. Harima, E. Kurimoto,Appl. Phys. Lett., 81, 1246 (2002)

[5] Y. Sito, H. Harima, E. Kurimoto, T. Yamaguchi, N. Teraguchi, A.Suzuki, T. Araki, Y. Nanishi, Phys. Stat. Sol. (b), 234, 796 (2002)

[6] W. A. Harrison, Electronic Structure and Properties of Solids :

The Physics of the Chemical Bond (Dover, New York, 1989) p. 176

[7] S. Strite and H. Morkoc, J. Vac. Sci. Technol. B 10(4), 1237

(1992)

[8] N. Goldsmith, W. Oshinsky, 1963, RCA Review, 24,546 (1963).

[9] J. A. Amick, RCA Review, 24,555 (1963).

[10] T.L. Chu, D.W. Ing, A.J.Noreika, Solid State Electronics, 10, 1023 (1967).

[11] H. P. Maruska, J.J. Tietjen, Appl. Phys. Lett., 15, 327 (1969).

[12] K.R.Faulkner, D.K. Wickenden, B.J. Isherwood, B. P. Richards,

I.H. Scobey J. Mater. Sci, 5, 608 (1970).

[13] D. K. Wickenden, K. R. Faulkner, R. W. Brander, B.J.Isherwood, J. Cryst. Growth 9,158 (1970).

[14] M. Ilegems, J. Cryst. Growth, 13/14, 360 (1972).

[15] A. Shintani S. Minagawa, J. Cryst. Growth 22,1 (1974).

[16] M. Sano, M. Aoki, Jpn. J. Appl. Phys., 15, 1941 (1976).

[17] G. Jacob, R. Madar, J. Hallais, Mat. Res. Bull., 11,445 (1976).

[18] G. Jacob, M. Boulou, M. Furtado, J. Cryst. Growth,42,136(1977).

[19] S. S. Liu, D. A. Stevenson, J. Elecrochem. Soc. 125, 1161 (1978).

[20] R. Fremunt, P. cerny, J. Kohout, V. Rosicka, A. Burger, Cryst.Res. Technol. 16, 1257 (1981).

[21] W. Seifert, G. Fitzl, E. Butter, J. Cryst. Growth, 52, 257 (1981).
[22] J.I.Pankove, E.A.Miller, J.E. Berkeyheiser, J. Lumin. 5,84 (1972)

[23] J. I. Pankove, M. T. Duffy, E. A. Miller, J. E. Berkeyheiser, J.Lumin., 8, 89 (1972)

[24] A.J. Noreika, D.W.Ing, J. Appl. Phys, 39,5578, (1968)

[25] W.M. Yim, E.J. Stofko, P.J. Zanzucchi, J. I. Pankove, M.Ettenberg, S. L. Gilbert, J. Appl. Phys., 44,292 (1973)

[26] M. P. Callaghan, E. Patterson, B.P. Richards C.A. Wallance, J.Cryst. Growth, 22,85,(1974)

[27] B. Baranov, L. Daweritz, Phys. Status. Solidi A, 38, K111(1976)

[28] B. Baranov, L. Daweritz, V. B. Gutan, G. Jungk, H. Neumann, H.Raidt, Phys. Status. Solidi A, 49,629(1978)

[29] J. Hagen, R.D.Metcalfe, D. Wickenden, W. Clark, J. Phys. C :Solid State Phys., 11, L143(1978)

[30] L. A. Marasina, I. G. Pichugin and M. Tlaczala, Krist. Tech., 12, 541 (1977)

[31]N. Takahashi, R. Matsumoto, A. Koukitu and H. Seki, Jpn. J. Appl. Phys., 36, L601 (1997) [32] Y. Sato and S. Sato, Jpn. J. Appl. Phys., 36, 4295 (1997)

[33] N. Takahashi, R. Matsumoto, A. Koukitu and H. Seki, J. Cryst. Growth, 189/190, 37 (1998)

[34] K. Naniwae, S. Itoh, H. Amano, K. Itoh, K. Hiramatsu and I.Akasaki, J. Cryst. Growth, 99, 381 (1990)

[35] T. Detchprom, H. Amano, K. Hiramatsu and I. Akasaki, J. Cryst.Growth, 128, 384 (1993)

- [36] R. J. Molnar, W. Gotz, L. T. Romano and N.M. Johnson, J. Cryst. Growth, 178, 147 (1997)
- [37] Z. Z. Bandic, E. C. Piquette, P. M. Bridger, R. A. Beach, T. F.Kuech and T. C. McGill, Solid State Electron., 42,2289 (1998)

[38] A. O. Lebedev, Y. V. Melnik and A. M. Tsaregorodtsev, Inst.Phys. Conf. Ser., 137, 405 (1994)

- [39] A. N. Efimov, A. O. Lebedev and A. M. Tsaregorodtsev, Tech.Phys. Lett., 24, 810 (1998)
- [40] M. Albrecht, I. P. Nikitina, A. E. Nikolaev, Y. V. Melnik, V.A.Dmitriev and H. P. Strunk, Phys. Stat. Sol. (a), 176, 453 (1999)

[41] A. Nikolaev, I. Nikitina, A. Zubrilov, M. Mynbaeva, Y. Melnik, V.Dmitriev, Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 595, W.6.5.1 (2000)

[42] A. M. Tsaregorodtsev, A. N. Efimov, A. N. Pikhtin and I.G.

Pichugin, Inst. Phys. Conf. Ser., 155, 243 (1997)

[43] A. M. Tsaregorodtsev, A. N. Efimov, Tech. Phys. Lett., 22,130(1996)

[44] Y. Melnik, A. Nikolaev, S. Stepanov, I. Kikitina, K. Vassilevski,
A. Ankudinov, Y. Musikhin and V. A. Dmitriev, Mater. Sci. Forum,
164-268, 1121 (1998)

[45] Y. V. Melnik, A. E. Nikolaev, S. I. Stepanov, A. S. Zubrilov, I. P. Nikitina, K. V. Vassilevski, D. V. Tsvetkov, A. I. Babanin, Y. G. Musikhin, V. V. Tretyakov and V. A. Dmitriev, Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 482, 245 (1998)

[46] Y. Sato and S. Sato, J. Cryst. Growth, 144, 15 (1994)

[47] N. Takahashi, J. Ogasawara and A. Koukito, J. Cryst. Growth,172, 298 (1997)

[48] N. Takahashi, R. Matsumoto, A. Koukitu and H. Seki, Jpn. J.Appl. Phys., 36, L743 (1997)

2장 혼합소스(mixed-source) HVPE 방법

본 연구에서 제안한 혼합소스 HVPE방법은 기존의 HVPE 방법을 개 선한 것으로 III족 원소 혹은 도펀트 소스가 HCl과 반응할 수 있는 영역 이 각각 존재할 필요가 없기 때문에 기존의 HVPE 방법에 비해 장비 구 조가 간단하며 3원소 혹은 4원소 질화물 반도체 성장을 위한 III족 소스 와 각종 dopant를 이용하여 다양한 III족 질화물 반도체를 성장할 수 있 는 방법이라 할 수 있다.

본 장에서는 혼합소스 HVPE 방법과 다른 제조 방법과의 차이점 및 다양성에 대하여 서술하고 기존의 HVPE 방법에 비해 본 연구에서 제안 한 혼합소스 HVPE방법의 장단점을 논의하며 혼합소스 HVPE 방법의 원 리 및 장치에 대해서 서술하고자 한다.

2.1 혼합소스 HVPE방법의 장치

본 연구에서 사용된 혼합소스 HVPE 장치는 여섯 개의 온도영역을 가 진 수평형의 furnace 구조를 가진다. 기존의 HVPE 장치를 이용하여 AlGaN 결정을 성장하기 위해서는 보통 Al 금속과 Ga 금속을 따로 장착 하는 방법을 사용하기 때문에 장치가 복잡하고 비용이 많이 드는 문제점 이 있다. 즉, 기존의 HVPE 방법은 Ga 메탈에 염화수소 (HCl)를 흘려

반응한 GaCl과 암모니아 (NH₃)가 반응하여 GaN를 성장하며, AlGaN를 성장하기 위해서는 Al 메탈에 염산을 흘려 반응한 AlCl을 형성하는 영역 과 GaCl을 형성하는 영역이 각각 위치해 있고 AICl 및 GaCl이 암모니아 와 반응하여 AlGaN 결정을 성장하는 것이다. AlGaN 결정을 성장하기 위 한 기존의 HVPE 장치의 개략도를 그림 2-1에 보였다. 그림에서 볼 수 있듯이 Ga과 Al 소스 영역이 따로 위치해 있어 장치 구조가 복잡해진다. 또한 HVPE 장치를 이용해 n형 및 p형 질화물 반도체를 성장하려면 doping 시 추가되는 dopant 소스 영역이 필요하기 때문에 HVPE 장치는 매우 복잡하게 되며 Te doping 소스, Mg doping 소스의 비용이 경제적 으로 보편화되어 있지 않다. 따라서 본 논문에서는 일반적으로 사용되고 있는 금속 소스를 III족 혹은 dopant 소스로 이용하고자 하였으며 한 예 로 그림 2-2와 같이 Ga 메탈에 직접 Al 금속을 넣어 일정한 온도에서 포화 상태를 만들고 이를 chloride화 시켜 III족 소스로 이용하여 AlGaN 결정을 성장하는 혼합소스 HVPE 방법을 이용하였다.



그림 2-1 3원소 화합물을 성장하기 위한 기존의 HVPE 방법



그림 2-2 혼합소스 (Ga metal +Al metal)

그림 2-3에 혼합소스 HVPE방법의 개략도를 나타냈다. 반응관 내에 Ⅲ 족 원료 금속인 알루미늄과 Ga이 혼합된 알루미늄-갈륨 혼합물과 기 판을 배치하고, V족 원료 가스인 암모니아 가스, 알루미늄-갈륨 혼합물 의 반응을 위한 염화 수소 가스 및 이들을 수송하기 위한 캐리어 가스를 반응관으로 공급하여 기판 상에 AlGaN 결정을 성장시킨다. 이때, 원료 로 금속 Ga과 금속 Al의 원료 혼합물을 사용함으로써 혼합물의 온도를 용이하게 조절하고, 성장되는 AlGaN 결정의 Al과 Ga의 조성비를 조절할 수 있으며, Al의 반응성을 위한 염화수소와 캐리어 가스를 별도로 필요로 하지 않게 된다. 또한 InGaN 결정을 성장하기 위해서는 Ga과 In 혼합소 스를 이용하며 n형과 p형 질화물반도체를 성장하기 위해서는 Ga 소스에 n 형 및 p형 도펀트를 녹인 혼합소스를 형성하여 소스 물질로 이용하면 된다. 따라서 앞의 절에서 언급하였듯이 기존의 HVPE 장치에 비해 혼합 소스 HVPE 방법은 경제적 측면과 다양한 실험이 가능하다는 매우 중요 한 장점을 가지고 있다고 할 수 있다. 그림 2-4에 본 논문에서 이용한 HVPE 장비의 실제 사진이다. 가운데 전기로 부분과 퍼니스 내의 반응관, 위쪽의 소스 가스 라인 부분, 오른쪽이 배기라인으로 구성되어 있다. 전 기로는 6개의 각 영역을 온도 조절장치로 각각 조절할 수 있어서 소스 영역과 성장 영역의 온도를 각각 조절할 수 있으며 온도 오차 범위가 ± 1℃ 미만으로 매우 안정하게 유지된다. 그리고 반응관 부분은 main 관, back N₂ 관, HCl 관, NH₃ 관, Ga 보트, thermocouple 관, NH₃ 관 끝에 사용하는 NH₃ 튜브(tube), wafer tray 그리고 성장 후 반응되지 않은 잔 여물 제거를 용이하게 하기 위한 내관 등이 있다.



그림 2-3 혼합소스 HVPE 장치의 반응기 부분의 개략도



그림 2-4 혼합소스 HVPE 장치의 전체 사진



그림 2-5 HVPE 장치의 가스배관도

HVPE의 가스공급부분으로 그 배관도를 그림 2-5에 나타냈다. Gas Cabinet에 안전하게 보관된 HCl과 NH₃의 실린더로부터 각각의 가스배관 을 통해 가스가 반응관내로 유입된다. 유입되는 가스의 유량은 제어부의 MFC로 조절된다. 성장을 위한 원료 가스로는 5N의 고순도 HCl 가스와 NH₃ 가스, 그리고 각종 소스물질을 사용하고 분위기 가스와 수송 가스로 는 N₂ 혹은 Ar 가스를 사용하였다. 그리고 각 가스라인은 밸브로 제어할 수 있도록 고안하였다.

2.2 혼합소스 HVPE 방법과 다른 제조 방법과의 차이점 및 다양성

먼저 혼합소스 HVPE 방법과 MOVPE 방법에서 사용되는 소스 및 가 스들을 표 2-1에 나타냈다. MOVPE 방법에서 GaN층을 성장하기 위해 서는 III족 소스인 TMGa, V족 소스인 NH₃ 와 캐리어 가스로 N₂와 H₂가 필요하며, AlGaN층을 성장하기 위해서는 TMGa와 TMAI가 III족 원소로, NH₃ 가스가 V족 소스, N₂와 H₂가스가 캐리어 가스가 필요되어진다. 또한 InGaN 층을 성장하기 위해서는 TMIn, TMGa, NH₃ 가스, N₂와 H₂ 가스 가 III족, V족, 캐리어 가스로 각각 이용된다. 그리고 n형 도펀트로 silane (SiH₄) 가스와 p형 도펀트 소스로 biscyclopentadienylmagnesium (Cp₂Mg)가 일반적으로 이용되고 있다.

본 논문에서 제안한 혼합소스 HVPE방법에서는 GaN층 성장의 경우는 GaCl을 형성하기 위한 III족 소스인 Ga 금속과 HCl 가스, V족 소스인 NH₃ 가스 그리고 캐리어 가스로 N₂ 가스가 필요하며, AlGaN층을 성장하 기 위해서는 Ga, Al 금속소스, HCl을 이용하여 III족 소스로 사용하며 NH₃ 가스를 V족 소스, 그리고 Ar 가스를 캐리어 가스로 사용한다. 여기 서 Ar 가스를 캐리어 가스로 쓰는 이유는 캐리어 가스로 N₂를 사용하였 을 경우 500℃ 이상에서 Al 소스와 N₂가 반응하여 Al 소스 표면에 AlN 막을 형성되어 Al과 HCl이 반응하여 AlCl₃를 형성하는 것을 방해하기 때

문이다 [8,9]. 또한 InGaN층 성장의 경우는 Ga과 In 금속소스, HCI 가스, NH₃ 가스, N₂ 가스를 각각 III족, V족, 캐리어가스로 이용한다. 그리고 doping의 경우 n형 dopant로 Te금속을 이용하며 p형 dopant 소스로 Mg 금속을 이용하여 성장한다. 그리고 기존의 HVPE 방법에서는 n형 dopant로 SiH₄ 가스를 이용하며 p형 dopant 소스로 Cp₂Mg 혹은 MgCl 가스를 이용한다. 또한 GaN, AlGaN, InGaN 등에 있어 MOVPE와 기존 의 HVPE 방법과의 차이점은 없으나 혼합소스 HVPE방법은 Al 소스, In 소스영역이 각각 존재할 필요가 없어지므로 MOVPE방법과 기존의 HVPE 방법의 비해 훨씬 구조가 간단하다고 판단된다. 한편, InAlGaN와 같은 4원 화합물을 성장하기 위해서 MOVPE와 기존의 HVPE 방법의 경 우 각 소스의 추가 장치등에 의해 장비가 커지고 복잡해지는 단점이 있다. 그러나 혼합소스 HVPE 방법은 금속 Ga, Al, In으로 소스를 혼합하여 한 영역에서 III족 소스로 이용하기 때문에 각 소스별 추가장치가 필요없어 장비가 단순해지는 장점을 가지고 있다.

	혼합소스HVPE방법		MOVPE 방법	
성장층	소스	가스	소스	가스
	Ga	N_2	TMGa	H_2
GaN		NH ₃		NH ₃
		HCl		N_2
	Ga	N ₂ , Ar	TMGa	H ₂
AlGaN	Al	NH3	TMAI	NH ₃
		HCl		N_2
	Ga	N_2	TMGa	H ₂
InGaN	In	NH3	TMIn	NH ₃
		HCl		N_2
n-type	Si	N_2	SiH ₄	H ₂
GaN	Ga	NH3	TMGa	NH ₃
	Те	HCl		N_2
p-type	Mg	N_2	Cp_2Mg	H_2
GaN		Ar		
	Ga	NH ₃	TMGa	NH ₃
		HCl		N_2

또한 혼합소스 HVPE방법을 이용한 III족 질화물 반도체 성장에 대한 다양성을 표 2-2에 보였다. GaN, AlGaN, InGaN 그리고 InAlGaN 결정 의 경우에는 MOVPE, 기존의 HVPE 방법 그리고 혼합소스 HVPE 방법 에서도 모두 성장할 수 있으나 n과 p형의 질화물 반도체를 성장함에 있 어서 혼합소스 HVPE방법은 원하는 도펀트를 Ga에 녹여 혼합소스로 사 용하여 성장이 이루어지므로 새로운 물질에 대한 실험이 가능한 장점을 가지고 있다.

특히 Te 금속을 n형 도펀트로 이용한 경우 MOVPE 방법에서의 소스 가 Dimethyltellrium (CH₃)₂Te, Diethyltellrium (C₂H₅)₂Te, Diisopropyltellrium (i-C₃H₇)₂Te, Diallyltellrium (C₃H₅)₂Te, Methylallytellrium (CH₃)Te(C₃H₅) 등으로 매우 고가의 소스로 알려져 있다[10]. 기존의 HVPE 방법에서 Te 도핑을 하기 위해서는 MOVPE 방법에서 사용되는 고가의 소스를 이용해야 하며 소스 사용을 위한 장비 구축이 필요한 단점이 있으나 혼합소스 HVPE 방법에서는 Te 금속을 이 용함으로써 이러한 단점을 보완할 수 있다. 따라서 혼합소스 HVPE 방법 은 n형 질화물 반도체 성장을 위한 도펀트로 Te 금속을 Ga금속에 녹여 혼합소스로 손쉽게 적용할 수 있는 장점도 가지고 있다.

또한 p형 도핑의 경우는 MOVPE 방법에서 p형 도펀트 소스로 Cp₂Mg 가스를 일반적으로 사용하고 있으며 기존의 HVPE 방법에서도 Cp₂Mg 가스 혹은 MgCl 가스를 p형 도펀트로 이용하고 있다. 이러한 가

스를 이용함으로써 장비 크기와 경제적인 측면에서 불리한 점을 가지고 있으나 혼합소스 HVPE 방법에서는 Mg 금속을 Ga 금속에 녹여 혼합소 스로 이용함으로써 이러한 점을 보완할 수 있다.

Cr이 자성을 띄는 물질로서 Cr을 GaN에 도핑함으로써 질화물반도체 의 우수한 특성을 자성체 분야에도 응용할 수 있을 것으로 판단된다. 이 러한 Cr-doped GaN의 성장은 MOVPE와 기존의 HVPE 방법에서는 불 가능하나 혼합소스 HVPE방법에서는 Ga 용액에 Cr 금속을 녹여 III족 소 스와 도펀트로 이용하여 성장할 수 있는 가능성이 있다고 할 수 있다.

또한 ScGaN의 경우 Sc의 조성에 따라 2.0에서 3.5 eV의 밴드갭에너 지를 가지므로 광소자의 활성층으로 응용될 수 있다. 이러한 ScGaN의 성장은 MOVPE와 기존의 HVPE 방법에서는 불가능하나 혼합소스 HVPE방법에서는 Ga 용액에 Sc 금속을 녹여 III족 소스로 이용하여 성장 할 수 있다.

그러므로 본 연구에서 제안하는 혼합소스 HVPE방법은 질화물 반도체 성장에서 경제적인 소스 물질 사용과 성장에 필요한 가스 이용을 위한 장 비구축의 불필요에 따른 장비 구조의 간단화와 이에 따른 경제성뿐만 아 니라 다양한 소스와 도펀트를 Ga 용액에 녹여 혼합소스로 사용함으로써 손쉽게 새로운 물질들을 성장할 수 있는 방법으로 그 다양성과 유용성이 아주 뛰어남을 알 수 있다.

표 2-2 혼합소스 HVPE 방법과 기존 제조 방법과의 비교

성장층	MOVPE	기존의 HVPE	혼합소스 HVPE
GaN	$Ga(g) + NH_3(g)$	$GaCl(g) + NH_3(g)$	$GaCl(g) + NH_3$
	$=GaN(s)+3/2H_2(g)$	=GaN(s)+HCl(g)+H ₂ (g)	$=GaN(s)+HCl+H_2$
AlGaN	$Ga(g) + NH_3(g)$	$GaCl(g) + NH_3(g)$	$(Ga-Al)nClm(g)+NH_3(g)$
	$=GaN(s) + 3/2H_2$	=GaN(s)+HCl(g)+H ₂ (g)	=AlGaN(s)+HCl(g)+H ₂ (g)
	$Al(g) + NH_3(g)$	$AlCl(g) + NH_3(g)$	
	$=AlN(s)+3/2H_2$	=AlN(s)+HCl(g)+H ₂ (g)	
InGaN	$Ga(g) + NH_3(g)$	$GaCl(g) + NH_3(g)$	$(Ga-In)nClm(g)+NH_3(g)$
	$=GaN(s) + 3/2H_2$	=GaN(s)+HCl(g)+H ₂ (g)	=InGaN(s)+HCl(g)+H ₂ (g)
	$In(g) + NH_3(g)$	$InCl(g) + NH_3(g)$	
	$=InN(s)+3/2H_2$	=InN(s)+HCl(g)+H ₂ (g)	
InAlGaN	$Ga(g) + NH_3(g)$	$GaCl(g) + NH_3(g)$	$(Ga-Al-In)nClm(g)+NH_3(g)$
	$=GaN(s) + 3/2H_2$	=GaN(s)+HCl(g)+H ₂ (g)	=InAlGaN(s)+HCl(g)+H ₂ (g)
	$Al(g) + NH_3(g)$	$AlCl(g) + NH_3(g)$	
	$=AlN(s)+3/2H_2$	=AlN(s)+HCl(g)+H ₂ (g)	
	$In(g) + NH_3(g)$	$InCl(g) + NH_3(g)$	
	$=InN(s)+3/2H_2$	=InN(s)+HCl(g)+H ₂ (g)	
Si-doped	$G_{a}(g) + NH_{3}(g)$	$GaCl(g) + NH_3(g)$	$(Ga-Si)nClm(g)+NH_3(g)$
GaN	$=GaN(s)+3/2H_2$	=GaN(s)+HCl(g)+H ₂ (g)	=Si-GaN(s) + HCl(g) + H ₂ (g)
	SiH4(g)		
Te-doped	$Ga(g) + NH_3(g)$	보고안됨	$(Ga-Te)nClm(g)+NH_3(g)$
GaN	$=GaN(s) + 3/2H_2$		= $Te-GaN(s)+HCl(g)+H_2(g)$
	$(CH_3)_2 Te(g)$		
Mg-doped	$G_{a}(g) + NH_{3}(g)$	$GaCl(g) + NH_3(g)$	$(Ga-Mg)nClm(g)+NH_3(g)$
GaN	$=GaN(s) + 3/2H_2$	=GaN(s)+HCl(g)+H ₂ (g)	$=Mg-GaN(s) + HCl(g) + H_2(g)$
	$Cp_2Mg(g)$		
Cr-doped	보고안됨	보고안됨	$(Ga-Cr)nClm(g)+NH_3(g)$
GaN			=Cr $-$ GaN(s) + HCl(g) + H ₂ (g)
ScGaN	보고안됨	보고안됨	$(Ga-Sc)nClm(g)+NH_3(g)$
			=ScGaN(s)+HCl(g)+H ₂ (g)

2.3 혼합소스 HVPE 방법의 기본 원리

그림 2-1은 본 연구에서 제안하는 혼합소스 HVPE 방법의 기본 개념도를 나타냈다. 혼합소스 HVPE 방법은 LPE 방법을 HVPE방법에 적용한 것으로 먼저 LPE 방법은 액상용액의 원자분율과 성장층 간의 관계를 액상과 고상간의 관계를 통해 결정을 성장하는 것이고 HVPE법은 Ga소스와 HCl 가스가 반응하여 형성된 염화물이 암모니아 가스와 반응으로 결정을 성장하는 것이다. 따라서 혼합소스 HVPE 방법은 크게 두가지 개념으로 분리할 수 있다. 액상용액의 원자분율이 HCl과 반응하여 염화물을 형성하는 액상과 기상의 관계와 염화물이 암모니아와 반응하여 결정을 성장하는 기상과 고상간의 관계로 나눌 수 있다.



그림 2-1 혼합소스 HVPE방법의 기본 개념도
(1) 이론적 접근

혼합소스를 형성하기 위해서는 액상결정성장에 의한 원자분율 이론이 요구된다. 일반적으로 LPE의 성장 원리를 살펴보면 액상 성장에서 용융된 재료들은 기판과 접촉됨으로써 원하는 화합물이 성장되는데 성장 재료의 각 원소가 용융 상태에서 갖는 조성비와 성장된 결정층에서 갖는 조성비에 차이가 생기게 된다. 이 차이는 성장 온도에 따라 결정되며 특정 성장층을 얻기 위해서는 미리 결정한 성장 조건에 따라 적절한 성장 재료의 조성을 만들어 주어야 하다. 이러한 용융액의 조성비와 성장층에서의 조성비와의 관계를 위상도 (phase diagram)라고 하며 이는 이러한 성장 방법에 있어 가장 기본적이고 필수적인 자료가 된다. 위상도를 바탕으로 성장 재료를 변화시켜 격자정합이 이루어지는 성장층을 성장하고 이를 분석하여 용융액 조성을 얻는 실험적인 방법과 액체-고체간의 평형 상태의 열역학적 방정식으로부터 계산하여 얻는 방법이 있다. 4원 화합물 형태의 화합물 반도체의 고체-액체 간의 열역학적 평형상태를 기술하는 모델은 Jordan과 Illegems에 의해 해석 [11] 되었으며 온도와 각 재료의 원자분율에 의해 특정한 에너지 밴드갭에 해당하는 조성을 구할 수 있으며 이때 얻어진 각 재료의 원자분율로부터 각 재료의 양을 구할 수 있다.

예로 A_xB_{1-x}C의 화합물을 형성한다고 가정하자. B 1g에 A를 (a)g 을 넣어 일정 온도에서 포화되어 평형상태가 된 경우 (여기서 B=Ga, A=Al

이라고 하자) (I) 용융액의 총 mole 수는 W = $\frac{1}{M_{Ga}} + \frac{a}{M_{Al}}$ -----(1) 로 주어진다. (II)용융액에서 Ga, Al이 차지하는 원자분율은 $X_{Ga}^{\ \ l}, X_{Al}^{\ \ l}$ 로 주어 지고 평형상태에서는 $X_{Ga}^{\ \ l} + X_{Al}^{\ \ l} = 1$ -----(2)

의 관계가 성립하므로

(III) 각각의 원자분율은

$$X_{Al}^{\ l} = \frac{a}{M_{Al}} / W \quad ---- \quad (3)$$

로 주어진다.

(1), (2), (3) 식에서 a 를 구하면 B 1g에 A를 얼마나 넣을 것인가를결정할 수 있다.

(3)
$$\stackrel{\text{(3)}}{\to} \stackrel{\text{(3)}}{\to} X_{Al}^{\ \ l} = \frac{a}{M_{Al}} / W$$

$$\frac{a}{M_{Al}} = X_{Al}^{\ \ l} \cdot W$$
$$= X_{Al}^{\ \ l} \cdot \left(\frac{1}{M_{Ga}} + \frac{a}{M_{Al}}\right)$$

$$= \frac{X_{Al}^{-1}}{M_{Ga}} + \frac{aX_{Al}^{-1}}{M_{Al}}$$
$$\frac{1}{M_{Al}} \left(1 - X_{Al}^{-l}\right) \cdot a = \frac{X_{Al}^{-l}}{M_{Ga}}$$
$$\therefore a = \frac{X_{Al}^{-l}M_{Al}}{M_{Ga} \left(1 - X_{Al}^{-l}\right)} \quad ----- \quad (4)$$
$$(2) \quad (2) \quad (3)$$

$$X_{Ga}^{l} = 1 - X_{Al}^{l} \quad \circ] 므로$$

$$\therefore a = \frac{M_{Al} X_{Al}^{l}}{M_{Ga} X_{Ga}^{l}} \quad ----- \quad (5)$$

위 식으로부터 원하는 조성비에 따라 Ga 1g에 대해 Al a 양을 계산할 수 있다. 즉 phase diagram을 통하여 온도함수와 원자분율 X_{Al}^{l} 과 고상 상태의 조성 x의 값을 정하면 실험에 필요한 액상상태의 용융액을 만들 수 있게 된다. 아래의 표 2-3은 Ga 1g에 각각 넣을 수 있는 물질들의 종류와 원자분율과의 관계를 나타내었다. 표2-3 Ga 1 g에 넣을 수 있는 물질들의 종류와 원자분율의 관계

성장층	소스양[g]	원자분율		
AlGaN	0.02	$X_{Al}^{l}=0.049$		
	0.04	X ¹ _{Al} =0.093		
	0.06	X ¹ _{Al} =0.134		
	0.08	$X_{Al}^{l}=0.171$		
	0.1	$X_{Al}^{1}=0.205$		
Te-GaN	0.02	X ¹ _{Te} =0.010		
	0.04	$X_{Te}^{l}=0.021$		
	0.06	$X_{Te}^{l}=0.032$		
	0.08	$X_{Te}^{1}=0.042$		
	0.1	$X_{Te}^{l}=0.052$		
Te-AlGaN	0.02	$X_{Te}^{1}=0.008$		
Al 조성 : 16 %	0.04	$X_{Te}^{1}=0.017$		
	0.06	$X_{Te}^{1}=0.025$		
	0.08	$X_{Te}^{1}=0.033$		
	0.10	$X_{Te}^{1}=0.042$		
Mg-GaN	0.02	$X_{Mg}^{l}=0.027$		
	0.04	$X^{l}_{Mg} = 0.054$		
	0.06	$X^{l}_{Mg} = 0.079$		
	0.08	$X_{Mg}^{l}=0.102$		
	0.1	$X_{Mg}^{l}=0.125$		
InGaN	1	$X_{Ga}^{l}=0.141$		
	2	$X_{Ga}^{l}=0.247$		
	3	$X_{Ga}^{l}=0.397$		
	4	$X_{Ga}^{l}=0.451$		
	5	$X_{Ga}^{1}=0.330$		

(2) 혼합소스 HVPE 방법의 반응관계

그러나 혼합소스 HVPE방법은 액상결정성장법과는 다르게 용액이 직 접 기판에 접촉하여 고상화되지 않고 기상상태로 변화하여 다시 화학반응 에 의하여 고상상태가 되기 때문에 용액 상태의 물질 혹은 조성의 대부분 이 고상상태로 전환되지 않는 메커니즘을 가지고 있다. 따라서 액상 상태 에서 기상상태로 그리고 기상상태가 다시 고상상태로 변환되면서 발생하 는 효율성에 대한 다양한 실험을 통하여 해결해야 하는 부분이 남아있으 나 본 연구에서는 혼합소스 HVPE 방법의 유용성에 대하여 중점을 두어 서술하고자 한다.

기존의 HVPE 방법에서 그 반응에 관한 이론은 많은 연구자들에 의해 연구되어 왔다[12-16]. 예를 들어 GaN 결정이 성장되는 과정은 소스영 역에서는 Ga 소스와 HCl이 반응하여 GaCl을 형성하고 1/2 H₂가 남는다. GaCl은 성장영역에서 암모니아와 반응하여 GaN를 형성하고 잔여물은 HCl과 H₂형태로 스크러버를 거쳐 배기로 배출된다. 이에 대한 반응식은 다음과 같다.

Ga(l) + HCl(g) -> GaCl (g) +1/2 H₂(g) : Ga 반응 영역 GaCl(g) + NH₃(g) -> GaN(s) +HCl(g)+H₂(g) : 성장 영역

AlGaN 결정은 다음과 같은 반응으로 성장이 되는데 소스 영역이 Ga

소스가 있는 영역과 Al 소스가 있는 영역으로 나누어져 있다. 각 소스가 HCI가스와 반응하여 GaCl과 AlCl₃를 형성하고 Ga 반응영역에서는 1/2 H₂와 Al 반응 영역에서는 3/2 H₂ 가스가 남는다. GaCl과 AlCl₃ 가스는 성장영역에서 암모니아 가스와 반응하여 GaN와 AlN 가 형성되고 기판 위에서 AlGaN 결정이 형성되는 것이다. 이와 관련된 반응식은 다음과 같 다.

Ga(l) + HCl(g) -> GaCl (g) +1/2 H₂(g) : Ga 반응 영역 Al(l) + 3HCl(g) -> AlCl₃ (g) +3/2 H₂(g) : Al 반응 영역 GaCl(g) + NH₃(g) -> GaN(s) +HCl(g) +H₂(g) : 성장 영역 AlCl₃(g) + NH₃(g) -> AlN(s) +3HCl(g) : 성장 영역

또한 HVPE 방법에 의한 InGaN 결정의 경우, AlGaN 결정 성장과 마 찬가지로 Ga과 In 소스영역이 따로 위치해 있다. Ga 반응영역에서는 GaCl과 1/2 H₂가 형성이 되고 In 반응영역에서는 InCl과 1/2H₂ 가 형성 된다. GaCl와 InCl는 성장영역에서 NH₃와 반응하여 GaN, InN가 형성되 고 기판 위에서 InGaN 결정이 형성된다. 이를 반응식으로 나타냈다.

Ga(l) + HCl(g) -> GaCl (g) +1/2 H₂(g) : Ga 반응 영역 In(l) + HCl(g) -> InCl (g) +1/2 H₂(g) : In 반응 영역 GaCl(g) + NH₃(g) -> GaN(s) +HCl(g)+H₂(g) : 성장 영역 InCl(g) + NH₃(g) -> InN(s) +HCl(g) : 성장 영역

표 2-4는 혼합소스 HVPE 방법을 이용하여 성장하는 결정층의 반응 식을 나타냈다. GaN의 경우 기존의 HVPE 방법과 같이 소스 영역에서 Ga금속과 HCl이 반응하여 GaCl을 형성하고 다시 암모니아와 반응하여 GaN를 성장하는 메커니즘을 가질 것이며 AlGaN의 경우 Ga 금속에 Al 이 완전히 포화되어 녹아 있으므로 따라서 Ga용액에 녹아있는 Al은 HCl 가스와 반응하여 표 2-4의 (3)식과 같이

 $(Ga-Al)Cl_n(g) + NH_3(g) AlGaN(s) + mHCl(g) + lH_2(g)$

반응되는 것으로 추정할 수 있다.

InGaN 결정의 경우는 표 2-4에서의 (4)와 (5)식과 같이 그 반응을 추정할 수 있으나 본 연구를 통해 특이한 것은 InGaN 결정을 성장하기 위해 Ga 10 g에 In 2 g을 첨가하여 혼합한 소스를 이용하여 성장한 경우 에는 InGaN 결정이 얻어지지 않았고 GaN 결정이 성장되었다. 따라서 5.91의 Ga 비중에 비해 In의 비중이 7.31이므로 HCI의 반응에 있어 Ga 의 반응성이 In 보다 크다고 판단된다. 따라서 금속 Ga에 In을 혼합하였 을 경우에는 표 2-4의 (4)식과 같이 InCl의 형성이 매우 작은 것으로 추정된다. 그러므로 In 10g 에 Ga 2g을 혼합한 소스에서는 (5)식과 같이

 $(Ga-In)Cl_n(g) + NH_3(g) = InGaN(s) + mHCl(g) + lH_2(g)$

로 반응식이 성립한 것으로 생각된다. 그러나 정확한 반응 메커니즘은 보다 더 많은 연구를 통해 결정 성장 과정을 정확히 이해하는 것이 필요할 것으로 판단된다.

Te-doped GaN와 Mg-doped GaN 결정 성장의 경우는 그 반응이 각각 표 2-4에서의 (6)과 (7)식과 같이 될 것으로 추정할 수 있으며 그 반응식은 다음과 같다. 그러나 정확한 반응 메커니즘에 대해서는 더 많은 연구가 필요할 것으로 판단된다.

 $(Ga-Te)Cl_n (g) + NH_3(g) = Te-GaN(s) + mHCl(g) + lH_2(g)$ $(Ga-Mg)Cl_n (g) + NH_3(g) = Mg-GaN(s) + mHCl(g) + lH_2(g)$

성장층	반응식	비고
GaN	$GaCl(g) + NH_3(g)$	(1)
	=GaN(s)+HCl(g)+H ₂ (g)	
AlGaN	$GaCl(g) + NH_3(g)$	(2)
	=GaN(s)+HCl(g)+H ₂ (g)	
	$AlCl(g) + NH_3(g)$	
	=AlN(s)+HCl(g)+H ₂ (g)	
	$(Ga-Al)Cl_n (g) + NH_3(g)$	(3)
	=AlGaN(s)+mHCl(g)+lH ₂ (g)	
InGaN	$GaCl(g) + NH_3(g)$	(4)
	=GaN(s)+HCl(g)+H ₂ (g)	
	$InCl(g) + NH_3(g)$	
	$= InN(s) + HCl(g) + H_2(g)$	
	$(Ga-In)Cl_n (g) + NH_3(g)$	(5)
	=InGaN(s)+mHCl(g)+lH ₂ (g)	
Te-doped	$(Ga-Te)Cl_n(g) + NH_3(g)$	(6)
GaN	=Te-GaN(s)+ mHCl(g)+lH ₂ (g)	
Mg-doped	$(Ga-Mg)Cl_n(g) + NH_3(g)$	(7)
GaN	$= Mg - GaN(s) + mHCl(g) + lH_2(g)$	

표 2-4 혼합소스 HVPE 방법에서의 반응식

2.4 결론

이상으로 본 논문에서 제안하는 혼합소스 HVPE 장치와 기존 제조방법과의 차이점과 다양성과 유용성 및 메커니즘에 대하여 서술하였다. 혼합소스 HVPE방법은 LPE 방법을 HVPE 방법에 응용한 것으로 3원 화합물 혹은 n 및 p형 질화물반도체 성장시 Ga 용액에 소스 물질 혹은 각종 도펀트를 직접 녹여 포화상태를 만든 후 이를 III족 원소 혹은 도펀트 소스로 이용하여 성장하는 방법이다. 3원 화합물 성장을 위한 기존의 HVPE 방법에 비해 혼합소스 HVPE 방법은 장비구조에서 소스 영역을 따로 두지 않으므로 장비 구조가 간단하고 다른 소스 물질이나 각종 도펀트를 이용한 질화물반도체 성장 실험시 필요한 가스 라인 구축이 불필요하고, 고가의 각종 도펀트 소스 대신에 보편화된 금속 소스를 도펀트로 사용함으로써 경제적인 측면에서 매우 뛰어나다고 판단되다. 또한 혼합소스 HVPE 방법은 혀재 질화물 반도체에서 사용하는 보편화된 소스 혹은 도펀트 외에 Sc, Cr, Te 등과 같은 새로운 물질 혹은 도펀트를 재료로 사용함으로써 다양한 분야에 응용될 수 있는 질화물 반도체를 성장할 수 있는 아주 유용한 방법이라고 판단된다.

참 고 문 헌

- [1] T. Ueda, M. Ishida, and M. Yuri, Appl. Surf. Sci. 216, 512 (2003).
- [2] C.R. Lee, J. Crystal Growth, 246, 25 (2002).
- [3] Y. Ohba and H. Yoshida, Jpn. J. Appl. Phys, 37, L905 (1998).
- [4] S. Sano, T. Detchprohm, M. Yano, R. Nakamura, S. Mochizuki, H. Amano, and I. Akasaki, Mater. Sci. Eng. B93, 197 (2002).
- [5] T. Kato, Y. Honda, Y. Kawaguchi, M. Yamaguchi, and N. Sawaki,Jpn. J. Appl. Phys, 40, 1896 (2001).

[6] F. Fedler, R. J. Hauenstein, H. Klausing, D. Mistele, O. Semchinova, J. Aderhold and J. Graul, Journal of Crystal Growth 241, 535 (2002).

[7] J. K. Gillespie, R.C. Fitch, N. Moser, T. Jenkins, J. Sewell, D. Via,
A. Crespo, A.M. Dabiran, P.P. Chow, A. Osinsky, M.A. Mastro, D.
Tsvetkov, V. Soukhoveev, A. Usikov, V. Dmitriev, B. Luo, S.J.
Pearton and F. Ren, Solid-State Electronics 47, 1859 (2003).

[8] P. Sthapitanonda, and J. L. Margrave, J. Phys. Chem., 60, 1628(1956)

[9] M.P.Callaghan, E. Patterson, B. P. Richards and C.A. Wallace, J.Cryst. Growth, 22,85 (1974)

[10] Y. M. Houng and T. S. Low, J. Cryst. Growth, 77,272 (1986)

[11] A. S. Jorden and M. Illegems, J. Phys. Chem. Sold. 36, 329(1975)

[12] H. Lee and Jr. Harris, J. Cryst. Growth, 169, 689 (1996)

[13] Y. Kumagai, K. Takemoto, A. Koukitu and H. Seki, J. Cryst.Growth, 222. 118(2001)

[14] A. Koukitu, S. Hama, T. Taki, and H. Seki, Jpn. J. Appl. Phys.37, 762 (1998)

[15] E. Aujol, J. Napierala, A. Trassoudaine, E. Gil-Lafon and R.Cadoret, J. Cryst. Growth, 222 538 (2001)

[16] V. S. Ban, J. Electrochem. Soc., 119, 761 (1972)

3장 혼합소스 HVPE 방법에 의한

III족 질화물반도체의 성장

3.1 서론

메모리/비메모리 분야에서 흔히 사용되고 있는 Si의 밴드갭 에너지가 1.1 eV, GaAs는 1.4 eV인 것에 반해 GaN와 같은 III족 질화물 반도체는 밴드갭 에너지가 0.8 eV에서 6.2 eV 정도에 이르기까지 매우 광범위하다. 따라서 녹색, 청색, 그리고 자외영역의 파장을 가지는 광소자의 제작에 매우 유용하게 사용될 수 있다. 이뿐만 아니라 III-V족 화합물 반도체와 비교했을 때 물리적, 화학적 성질이 더 우수하므로 고온에서도 화학적으 로 안정하고 견고하기 때문에 고온 동작소자와 고출력의 전자 소자 분야 로 널리 이용할 수 있다[1-4]. 이에 대한 구체적인 특성을 표 3-1에 대 표적인 반도체와 질화물반도체의 성질들을 비교하여 나타냈다 [5,6]. III 족 질화물 반도체는 직접천이형 반도체로 그 중 대표적인 GaN 결정은 실온에서 3.39 eV의 큰 밴드갭 에너지를 가지고 있으며 Wurtzite 구조로 이루어져 있고 a축 격자상수는 3.189 Å이고 c 축 격자상수는 5.185 Å 인 것으로 보고되어져 있다. 또한 녹는점이 2518 ℃이고 열팽창 계수가 ⊿a/a=5.59x10⁻⁶ /K 와 ⊿c/c=3.17x10⁻⁶ /K 인 것으로 알려져 있다.

표 3-1 대표적인 반도체와 질화물 반도체의 성질

Properties	Semiconductor materials			
	Si	GaAs	h-GaN	6H-SiC
Bandgap(eV) at RT	1.1	1.4	3.39	2.9
Band transition type	Indirect	Direct	Direct	Indirect
Crystal structure	Diamond	Zincblende	Wurtzite	Hexagonal
Lattice parameters	a=5.431	a=5.653	a=3.189	a=3.08
(Å)			c=5.185	c=15.12
Melting Point (°C)	1420	1240	2518	_
molecular weight	28.09	144.63	83.728	40.1
Density (g/cm³)	2.32002	5.3176	6.10	3.211
Thermal expansion	⊿a/a	⊿a/a=6	⊿a/a=5.59	⊿a/a=4.2
coefficient (10^{-6} /K)	=3.59		⊿c/c=3.17	⊿/c=4.68
Thermal	1.5	0.5	1.3	5
conductivity(W/cmK)				
Electron mobility,	1400	8500	900	600
$RT (cm^{2}V^{-1}s^{-1})$				
Hole mobility, RT	600	400	20	15-21
$(cm^{2}V^{-1}s^{-1})$				
Breakdown field	0.3	0.4	4	5
$(10^{6} V/cm)$				
Saturated electron	1	2	2	2.7
drift velocity				
(10^7 cm/s)				

이러한 III-V족 질화물 반도체의 전반적인 물리적 특성을 표 3-2에 나타냈다. 질화물반도체는 wurtzite 구조를 가지는 직접천이형 반도체로 InN의 밴드갭 에너지는 0.8 eV이고 AIN는 6.2 eV, GaN는 3.4eV로 알 려져 있다. Juza와 Hahn에 의해서 처음으로 Wurtzite 구조를 가지는 GaN의 격자 상수가 보고된 이후로 [7], 많은 실험들이 행해졌는데, 결정 두께, 전자농도, 성장방법에 따라서 조금씩 차이는 있지만, 상온에서 strain이 없어진 상태는 Maruska와 Tietjen이 발표한 a = 3.189 Å, c = 5.185 Å 값들이 인정되고 있다 [8]. 아울러 열 팽창 계수는 $\Delta a/a =$ $5.59 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\Delta c/c = 3.17 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, Sichel과 Pankove가 측 정한 상온에서의 열전도도는 $\kappa = 1.3 \text{ W/cm} \cdot \text{K로 보고되었다}$ [9]. 그리 고 표 3-2에는 지금까지 알려진 Wurtzite 구조의 GaN의 특성을 나타냈 다 [10]. 따라서 표 3-2로부터 질화물반도체는 고온에서의 안정성, 높은 열전도도, 높은 항복 전압 등의 우수한 특성을 가지고 있다고 할 수 있다.

표 3-2 III-V 족 질화물 반도체의 전반적인 특성

Properties	InN	GaN	AlN
Bandgap(eV) at RT	0.8	3.4	6.2
Band transition type	Direct	Direct	Direct
Crystal structure	Wurtzite	Wurtzite	Wurtzite
Lattice parameters (Å)	a=3.547	a=3.189	a=3.112
	c=5.760	c=5.185	c=4.982
Melting Point (℃)	1373	2791	3273
Density (g/cm³)	3.255	6.10	6.81
Thermal expansion	⊿a/a≒4	⊿a/a=5.59	⊿a/a=4.15
coefficient (10^{-6} /K)	⊿c/c≒3	⊿c/c=3.17	⊿c/c=5.27
Thermal	0.8 ± 0.2	1.3	2
conductivity(W/cmK)			
Electron mobility,	1400	8500	350
$RT (cm^{2}V^{-1}s^{-1})$			
Hole mobility, RT	600	400	100
$(cm^{2}V^{-1}s^{-1})$			
Breakdown field	-	4	-
$(10^{6} V/cm)$			



그림 3-1 주요 반도체 소재의 격자상수와 밴드갭 에너지 상관도

그림 3-1에서는 주요 반도체 소재의 밴드갭 에너지 분포를 격자상수 와 함께 보였다. II-VI족, IV-IV족 화합물 반도체와 III-V족 질화물반도 체를 격자상수와 밴드갭 에너지에 대해서 나타냈다. 그림에서 볼 수 있듯 이 질화물 반도체의 격자상수가 대략 3.2 Å인데 비해 다른 II-VI족, IV-IV족 화합물 반도체는 5.5 Å의 격자상수 값을 가지고 있다. 따라서 질화물반도체 성장을 위한 격자정합이 맞는 적합한 기판이 부재함으로써 우수한 특성을 가지고 있는 질화물 반도체 발전에 악영향을 미치므로 질 화물반도체 기판 제작을 위한 후막 GaN 성장이 필요되어지고 있다.

본 장에서는 앞에서 언급하였듯이 우수한 구조적, 열적, 전기적 특성을

가지는 질화물반도체를 소자에 응용하기 위하여 AlGaN, Te-doped GaN 와 AlGaN, Mg-doped GaN 결정을 본 논문에서 제안하는 혼합소스 HVPE 방법에 의해 성장하고자 한다. 또한 이들의 특성을 분석하여 혼합 소스 HVPE 방법의 유용성에 대해서도 논의하고자 한다.

3.2 혼합소스 HVPE 방법에 의한 AlGaN 결정의 성장과 특성

AlGaN는 3.4 eV 에서 6.2 eV까지의 큰 밴드갭 영역을 가지는 직접 천이형 반도체이므로 종래의 반도체에 의해서는 불가능했던 자외선영역의 광소자 및 수광소자와 고온·고출력 전기소자, 고전자이동도 트랜지스터 (HEMT : high electron-mobility transistoer) 등에 응용될 수 있어 아 주 주목받는 질화물 반도체 중의 하나이다[11-15].

특히 LED와 같은 광소자의 제작에 있어서 LED의 외부 광추출 효율을 높이기 위해서는 활성층의 종류에 따라 자외영역의 빛에 대해서 흡수율이 비교적 낮은 AlGaN 물질을 사용하는 것이 효과적일 것이다. 또한 광소자 또는 전자소자의 구조 설계의 다양성을 구현하기 위해서는 p형과 n형의 전도성을 가지는 AlGaN 결정 성장이 필수적이라 할 수 있다.

AlGaN 결정은 MOVPE[16,17], MBE [18,19] 그리고 HVPE [20,21] 등 다양한 기술로 성장되고 있으나 후막 AlGaN 결정을 얻기 위해서는 HVPE와 같은 성장율이 빠른 방법이 요구된다. 그러나 HVPE 방법에서 는 Al이 암모니아 (NH₃)와의 반응계수가 Ga 보다 크기 때문에 Al 이 집 중적으로 모여 언덕 (hillock)이나 섬 (island) 모양의 결함이 발생하기 쉽다. 따라서 평탄한 표면의 후막 AlGaN 결정성장이 어려울 뿐만 아니라 반응관내의 산소 또는 질소와 결합하여 결정성장에 장해 요소가 많은 단 점이 있다. 따라서 균일한 Al의 조성을 갖는 두꺼운 AlGa N 층의 성장이

어렵기 때문에 앞으로 많은 여구와 새로운 기술이 필요하다고 할 수 있다. 따라서 본 논문에서는 제 2장에서 서술한 것과 같이 3원 화합물의 조 성변화에 있어 액상성장방법의 원리를 이용하면 가능할 것으로 판단하여 혼합소스 HVPE 방법을 제안하였다. 제 2장에서 설명하였듯이 LPE방법 에서 고상상태에서 임의의 조성을 가진 AlGaAs 결정을 성장하기 위해서 는 Ga 1g에 해당되는 Al 양의 원자분률 계산과 위상도를 이용하여 결정 하게 된다. 이때 AlGaAs의 Al조성 결정은 크게 두가지로 조절가능하다. 첫째 임의의 온도를 고정시킨후 Ga 1g에 넣은 Al의 양을 직접 조절함으 로써 가장 쉽게 고상상태의 Al 조성을 변화시킬 수 있으며 다음은 일정 한 양의 Al을 넣은 후 용융액의 온도의 변화에 따라 Ga 용액에 녹은 Al 양을 변화시킴으로서 고상상태의 Al의 양을 변화시킬 수 있다. 그러므로 이러한 원리를 혼합소스 HVPE 방법에 적용하여 AlGaN 결정의 Al 조성 을 조절할 수 있을 것으로 판단된다. 그러나 혼합소스 HVPE 방법의 경 우 기상 상태의 변화가 중요한 변수로 작용할 것으로 예상되므로 그림 3.2.1과 같이 Al 조성 조절에 있어 3가지 변수가 가장 중요한 요인이 될 것으로 판단된다.



그림 3-2 혼합소스 HVPE에 의한 AlGaN층의 Al 조성 조절방법

그림 3-2의 (a)는 직접 원자분율(Al의 양)을 조절하는 것으로 혼합소 스 HVPE방법에서 가장 쉽게 Al 조성 변화를 유도할 것으로 판단된다. 그림 3-2의 (b)는 온도를 변화시키는 방법으로 일정한 Al을 혼합소스로 형성하여 소스 영역의 온도를 변화시킴으로서 조성 변화를 유도하는 방법 으로 이 또한 Al 조성 변화가 있을 것으로 예상된다. 그림 3-2의 (c)는 액상성장방법과는 달리 증기 상태의 요인 또한 Al 조성 변화에 영향을 줄 수 있을 것으로 판단되나 HVPE방법에서 HCl 유량의 변화는 성장율 과 가장 밀접한 관계가 있기 때문에 그 효과는 크지 않을 것으로 예상된 다. 본 장에서는 먼저 제안한 혼합소스 HVPE방법으로 AlGaN층 성장 실 험을 통하여 질화물 반도체 성장 가능성을 확인하고자 하며 이를 토대로 위에서 언급한 3가지 방법으로 AlGaN 결정의 Al 조성 조절 가능성을 실 험으로 증명하여 혼합소스 HVPE방법이 AlGaN 결정성장에 있어 매우 유용성이 있음을 보여주고자 하였다.

3.2.1 AlGaN 결정의 성장

본 연구에서 제안하는 혼합소스 HVPE법이 III족 질화물반도체 성장 에서 경제적이고 다양한 분야에 대한 응용이 가능하여 매우 유용할 것으 로 기대한다. 따라서 Ga용액에 Al을 직접 녹인 혼합 소스를 이용하여 성 장된 AlGaN 결정으로부터 혼합소스 HVPE 방법에 의한 질화물반도체 성장에 대한 가능성을 제시하고자 한다.

우선 AlGaN 층을 성장하기 위해서 Ga 금속에 Al 을 녹인 용액을 HVPE 챔버 내에 위치시켰다. 이 용액위로 HCl 을 통과시켜 알루미늄-갈륨 염화물을 형성하였으며 이를 NH₃ 와 반응하게 하여 AlGaN 층을 성장하였다. 알곤 (Ar) 가스를 캐리어 가스로 사용하였다. Ga 에 Al 이 섞인 용액이 있는 소스 영역의 온도는 900 ℃, AlGaN 층이 성장되는 성장영역의 온도는 1090 ℃로 하였고 성장시간은 3 시간하였다. AlGaN

층을 성장하기 위해 MOVPE 에 의해 GaN-templated 사파이어 기판을 사용하였다.

그림 3-3 에는 성장된 AlGaN 결정의 표면 (a)과 단면 (b)의 모습을 나타내었다. 투명하고 매우 평탄한 AlGaN 표면을 얻을 수 있었고, 단면관찰 결과로부터 약 75 µm 의 두께로부터 성장율이 시간당 25µm 임을 확인할 수 있었다. 본 연구에서 이용한 HVPE 장비로 GaN 결정을 성장하였을 때의 성장율이 85 µm/hr 인 점을 고려할 때 AlGaN 는 매우 낮은 성장율을 보이고 있다. 이는 Al 이 녹아 있는 Ga 용액과 순수한 Ga 용액에 대한 HCl과의 반응률 차이에 기인하는 것으로 판단된다.



그림 3-3 혼합소스 HVPE 방법에 의한 AlGaN/GaN/Al₂O₃ 구조의 (a)표면 및 (b) 단면 사진

AES 시스템(VG Scientific, MICROLAB 350)은 AlGaN 결정의 단면에서 깊이에 따른 Al 요소 변화를 조사하기 위해 사용하였다. 그림 3-는 Al 의 원자분율이 0.065 일 때 성장한 AlGaN 성장층 단면에서 Auger 스펙트럼 측정 결과를 나타낸 것이다. AlGaN 성장층 안에서 Al 요소는 (Al: 1385-1400 eV, Ga:1056-1082 eV, N:370-394 eV) narrow-scan 에 의해 얻었다. 그림 3-4 (a)를 보면, AlGaN 결정 단면의 개의 지점에서 측정하였다. 다시 말하면 세 P1. P2(AlGaN 성장층) 그리고 P3(GaN 층) 지점이다. P1, P2, P3 지점의 AES 신호에 대한 스펙트럼은 각각 그림 3-4 (b)-(d)에 나타내었다. Al(KLL), GaN(LMM) 그리고 N(KLL)의 AES 신호는 각각 그림 3-4 (b)과 (c)에서 나타낸대로 P1 과 P2 지점에서 관찰되고 있으나 Al peak 는 그림 3-4 (d)에서처럼 P3 지점에서 관찰되지 않고 있다. 따라서 AES 결과로부터 AlGaN 층 내부에 Al 원소가 존재함을 확인할 수 있었다. 따라서 본 연구에서 제안한 혼합소스 HVPE 방법을 이용해서 3 원소 질화물 반도체 물질 중에서 대표적인 AlGaN 결정을 성장할 수 있음을 시사하는 결과라 할 수 있으며 이를 통해 혼합소스 HVPE 방법으로 질화물 반도체 성장이 가능함을 보여주고 있다. 또한 Ga 금속에 Al 을 녹여서 AlGaN 결정을 성장하는 HVPE 방법에서 Al 조성비는 Ga 과 Al 의 양, 소스 영역의 온도, 그리고 HCl 유량 등의 많은 변수들의 영향을 받기 때문에 이에 대해서는 보다 많은 연구가 필요할 것으로 생각된다.



그림 3-4 혼합소스 HVPE 에 의한 AlGaN 성장층 단면의 영역별 AES narrow-scan 결과

(a) AES 측정단면 (b)P1 (c) P2 (d) P3

3.2.2 AlGaN층의 Al 조성 조절

3.2.2.1 원자분율의 변화

3.2.1 절에서 언급하였듯이 혼합소스 HVPE 방법에 의해 성장된 AlGaN 층의 Al 조성을 조절하기 위한 방법 중에서 첫번째로 소스영역의 Ga 용액에 넣는 Al 의 원자분율을 변화시켜 고상의 Al 조성을 조절하고자 하였다.

우선 보트에 A1(99.999%)와 혼합한 금속 Ga(99.9999%)는 성장물질로써 HVPE 반응관의 소스영역에 위치시켰다. Ga 용액에 넣은 Al 양은 0.60g 과 0.74g 이며 이때의 Al 의 원자분율이 각각 0.134 와 0.160 이다. 그리고 Ar 가스를 캐리어 가스로 사용하였다. AlGaN 층의 성장에 사용한 가스는 HCl 과 암모니아 가스로 각각 20 sccm 과 500 sccm 으로 유지하였다. Al 과 혼합된 금속 Ga 이 있는 소스영역의 온도는 900 ℃로 하였으며 AlGaN 층은 1 시간동안 1090 ℃에서 성장하였다. AlGaN 층의 두께는 대략 25µm 이다. 그리고 기판은 MOVPE 방법에 의해 성장된 GaN-templated 사파이어 기판을 이용하였다.

Al 원자분율을 변화하여 성장한 시료에 대해서 AlGaN 결정의 Al 조성을 알아보기 위해 XRD 측정을 하였다. 그림 3-5 는 혼합소스 HVPE 방법에 의해 Ga 과 Al 혼합소스의 Al 원자분율이 0.160 일 때

성장된 AlGaN 결정의 XRD 특성을 보여준다. (0002) X-선 rocking 곡선으로 36.5 도에서 강한 Bragg 피크가 나타났으며 이는 AlGaN 결정에 의한 것으로 판단된다. AlGaN 피크와 GaN 피크가 구분이 되지 않아 AlGaN peak 를 기준으로 스캔하였다. 이로부터 격자상수 c 값과 (11-24) 면에 대한 XRD 결과로부터 격자상수 a 값을 얻을 수 있었다. 이를 Vegard 의 법칙을 이용하여 계산해 본 결과 AlGaN 결정의 Al 조성 x 가 6 % 정도임을 확인할 수 있었다.



그림 3-5 혼합소스 HVPE 에 의한 AlGaN 성장층의 X-선 rocking curve 측정 결과

그림 3-6 은 Ga 과 Al 혼합소스의 Al 원자분율이 0.134 일 때 성장된 AlGaN 결정의 XRD 스펙트럼에서 AlGaN 와 GaN 에 의한 피크가 구분이 어려워 (0004)면에 대해서 X-선 reciprocal space 를 mapping 하여 그 이미지를 보였다. Al 조성은 0.5%로 판단되며 강한 Bragg 피크는 73 도에서 관찰되는데 이는 AlGaN 에 의한 것으로 판단된다. -0.4sec 근처의 약한 피크가 나타나는데 이것의 원인은 아직 확실치 않으나 아마도 메탈 소스, 가스, quartz 에서 나타나는 불순물에 의한 것으로 생각된다.



그림 3-6 AlGaN 층의 (0004) 면에 대한 X-선 reciprocal space mapping.

앞에서 900 ℃의 소스영역의 온도에서 AI 원자분율을 변화하여 성장한 AlGaN층의 Al 조성을 조사하였다. 이를 그림 3-7에 보였으며 소스영역 의 온도가 900 ℃일 때 원자분율을 0.134와 0.160으로 변화하여 0.5와 6%의 Al 조성을 갖는 AlGaN 결정을 얻었으며 따라서 혼합소스 HVPE 방법에서 Ga-Al 혼합소스의 Al 원자분율을 변화를 통해 AlGaN 결정의 Al 조성을 조절할 수 있었다.



그림 3-7 900℃의 소스영역의 온도에서 Al 원자분울 변화에 따른 AlGaN 층의 Al 조성 변화

3.2.2.2 소스영역의 온도 변화

혼합소스 HVPE 방법에 의해 성장된 AlGaN 결정의 Al 조성을 조절하기 위한 방법 중에서 소스영역의 온도를 변화시키는 방법으로 이를 이용하여 Ga 용액에 포화되는 Al 의 원자분율을 변화시켜 고상의 Al 조성을 조절하고자 하였다.

소스 영역의 온도는 700 ℃ 에서 1000 ℃까지 변화하였으며 이 때 성 장영역의 온도는 1090 ℃로 하였다. HCl의 유량은 20 sccm, 암모니아는 500 sccm 그리고 성장시간은 30분으로 하였다. 그리고 원료금속은 Ga 10g 에 Al 0.74g을 혼합하여 Al의 원자분률 X^ℓ_{Al}은 0.160가 되도록 하 였으며 99.9999%의 순도의 Ga과 99.999%의 순도의 메탈 Al을 사용하 였다. 그리고 MOVPE에 의해 성장된 GaN-templated 사파이어 기판을 이용하였다. 초음파 세척기를 이용하여 아세톤과 메탄올 용액으로 유기세 척을 한 후 산화막을 제거하기 위하여 불산 용액에 1분간 에칭하였으며 소스로 사용한 Al은 묽은 염산에 에칭하여 사용하였다.

그림 3-8은 AlGaN층의 전형적인 단면 SEM 사진으로 15 µm 정도의 AlGaN 결정의 두께를 보여 주고 있다. AlGaN 층 아래에 기판으로 사용 한 GaN-templated 사파이어 기판의 모습도 확인할 수 있었다. 그림 3-9는 표면 SEM 사진으로 깨끗한 표면들의 얻을 수 있었다.



그림 3-8 전형적인 AlGaN 성장층의 단면 SEM 사진



그림 3-9 AlGaN 성장층의 표면 SEM 사진

그림 3-10 은 소스 영역의 온도가 700 ℃일 때 성장된 AlGaN 성장층 의 (0002) 면과 (11-24)면에 대하여 2*θ*-ω scan한 XRD 결과를 보 여주고 있다. 이 경우 (0002) 면과 (11-24)면에 대해서 GaNtemplated 기판과 성장한 AlGaN층에 대한 회절 peak를 각각 확인할 수 있었다. 본 논문에 보이지는 않았으나 (0002)면, (0004)면과 (0006)면 의 GaN와 AlGaN층에 대한 회절 peak가 관찰되어 성장된 층이 c 방향 으로 잘 배향된 단결정임을 확인할 수 있었다. 또한 (0002)면의 AlGaN 층의 회절 peak가 2 θ = 35.72°에서 관찰되었으며 면간공식을 이용하 여 격자상수 c 값이 5.023 Å임을 얻을 수 있었다. 그리고 (11-24)면의 AlGaN층의 회절 peak가 2θ = 104.23°에서 관찰되었으며 이로부터 격자상수 a 값이 3.127 Å 임을 얻을 수 있었다. 이를 Vegard의 법칙으 로부터 성장한 AlGaN층의 Al 조성이 80 % 정도임을 확인할 수 있었다. 그림 3-11은 소스 영역의 온도가 800 ℃일 때 성장된 AlGaN 성장층 의 (0002) 면과 (11-24)면에 대하여 XRD 결과를 보여주고 있다. 이 경우에도 (0002) 면과 (11-24)면에 대해서 GaN-templated 기판의 회 절 peak와 성장한 AlGaN층에 대해 약하게 나타나는 회절 peak를 관찰 할 수 있었다. 또한 (0002)면의 AlGaN층의 회절 peak가 2θ=35.72° 에서 관찰되었으며 면간공식을 이용하여 격자상수 c 값이 5.118 Å 임을 얻을 수 있었다. 그리고 (11-24)면의 AlGaN층의 회절 peak가 2θ = 101.66 °에서 관찰되었으며 격자상수 a 값이 3.154 Å 임을 얻을 수 있 었다. 이로부터 AlGaN층의 Al 조성이 30 % 정도임을 확인할 수 있었다.



그림 3-10 소스영역의 온도가 700 ℃일 때 AlGaN 층의 2θ-ω scan XRD 결과 (a)(0002)면 (b) (11-24)면



그림 3-11 소스영역의 온도가 800 ℃일 때 AlGaN 층의

2θ-ω scan XRD 결과

(a) (0002)면 (b) (11-24)면

그림 3-12는 900 ℃의 소스 영역의 온도에서 AlGaN 결정을 성장 하였을 때의 XRD 결과를 보여주고 있다. 3-12의 (a)는 (0002) 방향으 로 2θ-ω 스캔을 하였으며 AlGaN 피크가 2θ = 34.62°에서 관측되 었다. 이 때 격자상수 c 값은 5.176 Å으로 계산되었다. 그림 3-12 의 (b)에서는 (11-24) 방향에 대해서 ω 스캔을 하였을 때 AlGaN 피크가 2θ = 100.40°에서 관측되었으며 계산된 격자상수 a 값은 3.175 Å으 로 나타났다. 따라서 성장된 AlGaN은 육방정계의 우르짜이트 구조를 확 인할 수 있었다. 이러한 XRD 결과로부터 성장된 AlGaN 층의 Al 조성은 6%인 것으로 확인되었다.

고림 3-13은 AlGaN 결정을 소스 영역의 온도가 1000 ℃에서 성 장하였을 때의 XRD 결과를 보여주고 있다. 이 경우 (0002) 면과 (11-24)면에 대해서 GaN와 성장한 AlGaN층에 대한 회절 peak가 분리되지 않았는데 이는 AlGaN층의 Al 조성이 매우 작아서 GaN 회절 peak와 구 분이 되지 않는 것으로 판단한다. (0002) 면에 대한 AlGaN 회절 peak 가 2θ = 34.55°에서 관측되었으며 이 때 격자상수 c 값은 5.187 Å 으로 계산되었다. (11-24) 면의 경우 AlGaN 회절 피크가 2θ = 100.05°에서 관측되었으며 계산된 격자상수 a 값은 3.181 Å 으로 나 타났다. 따라서 이러한 XRD 결과로부터 성장된 AlGaN 층의 Al 조성은 0.5%인 것으로 확인되었다.



그림 3-12 소스영역의 온도가 900 ℃일 때 AlGaN 층의

2*θ-ω* scan XRD 결과

(a) (0002)면 (b) (11-24)면


그림 3-13 소스영역의 온도가 1000 ℃일 때 AlGaN 층의

2θ-ω scan XRD 결과

위 결과로부터 본 논문에서 제안하는 mixed-source HVPE 방법을 이 용하여 AlGaN층을 성장할 수 있었고 원료 금속 온도를 700 ℃ 에서 1000 ℃까지 변화시킴으로써 AlGaN층의 Al조성을 0.5 %에서 80 %까지 변화됨을 알 수 있었다.

표 3-3은 앞의 결과를 정리한 것으로서 AI 조성을 조절하기 위한 한 방법으로 원료 금속 온도의 조절로써 쉽게 AlGaN층의 Al 조성을 변화 할 수 있음을 알 수 있었다. 그림 3-14에는 소스영역 온도에 따른 AlGaN 결정의 AI 조성변화를 나타냈다. 소스영역의 온도를 1000 ℃에서 700 ℃로 낮아질수록 AI 조성이 0.5에서 80 %까지 중가함을 알 수 있었다. AlGaN층의 Al 조성은 소스 영역의 온도가 낮을 경우 변화 정도가 크고 소스 영역의 온도가 900℃ 이상일 경우 그 변화가 상대적으로 작아지는 것을 확인할 수 있었다. 이는 소스 영역의 온도가 낮은 경우에는 Al과 HCI의 반응이 Ga에 비해서 상대적으로 높지만 소스 영역의 온도가 높아짐에 따라 Ga과 HCI의 반응 비율이 Al과 HCI의 반응 비율보다 더 커지기 때문인 것으로 생각된다[22]. 그러나 본 논문에서는 혼합소스 HVPE 방법에 의하여 AlGaN 결정을 성장 할 수 있으며 Al의 조성을 어느 정도 조절 할 수 있다는 가능성을 제시하는데 큰 의의를 두고자 한다.

Source	Diffraction	Diffraction	Lattice	Lattice	Estimated
Zone	Angle (0002)	Angle(11-24)	constant c	constant a	Al (%)
Temp.	(degree)	(degree)	(Å) ±0.001	(Å) ±0.001	composition
700	17.86	52.11	5.023	3.126	80
800	17.51	50.83	5.118	3.153	30
900	17.31	50.20	5.176	3.175	6
1000	17.27	50.02	5.187	3.180	0.5

표 3-3 소스영역의 온도 변화에 따른 AlGaN 층의 Al 조성 변화



그림 3-14 소스영역 온도에 따른 AlGaN결정의 Al 조성변화



그림 3-15 높은 Al 조성을 갖는 AlGaN층 표면의 CL 상(T=4K) (a),(b),(c) Al 조성이 80%인 AlGaN 층의 파장에 따른 CL 상 (d),(e),(f) Al 조성이 69%인 AlGaN 층의 파장에 따른 CL 상

그림 3-15는 높은 AI 조성을 갖는 AlGaN 층의 표면에 대한 CL 상을 나타내었다. 그림 3-15의(a)-(c)는 Al 조성이 80 %인 AlGaN 층의 표 면에 대하여 각 파장대별 CL상을 나타낸 것으로 표면에 Al 조성이 불균 일하게 분포되어 있음을 확인할 수 있었다. 또한 Al 조성이 60 % 이상인 영역에는 언덕 (hillock)이나 섬 (island) 모양의 결함이 나타났다. 이는 HVPE 방법에서 Al이 암모니아 (NH₃)와의 반응계수가 Ga 보다 크기 때 문에 Al 이 집중적으로 모여서 이와 같은 모양의 결함이 발생하는 것으 로 판단된다. 그림 3-15의(d)-(f)는 69 %의 Al 조성을 갖는 AlGaN 층 의 표면에 대하여 각 파장대별 CL상을 나타낸 것으로 (a)-(c)에 비해 Al 조성이 균일하게 표면에 분포되어있는 것을 확인할 수 있었다.

따라서 혼합소스 HVPE 방법에 의해 60% 이하의 Al 조성이 균일하게 분포되어 있는 AlGaN 층을 성장할 수 있을 것으로 판단되며 균일한 Al 의 조성을 갖는 두꺼운 AlGaN 층의 성장에 있어 양질의 결정을 얻기 위해서는 많은 실험과 연구가 필요할 것으로 판단된다.

3.2.2.3 HCl 유량 변화

앞의 3.2.1절에서 언급한 혼합소스 HVPE법에 의한 AlGaN 결정의 Al 조성을 조절할 수 있는 방법 중 세번째 방법인 HCl의 유량을 변화시 켜 Al 조성 x를 변화시키고자 하였다. 본 논문에서는 HCl의 유량을 5 sccm 에서 20 sccm으로 변화시켜 실제 AlGaN 층의 Al 조성비가 변화 하는지 조사하였다. Ga 10g에 Al을 0.95 g이며 이때 원자분율 (X_{AI}^{I}) 은 0.197이였다. 소스영역과 성장영역의 온도는 각각 900 ℃와 1090 ℃로 하였으며 성장시간은 30 분으로 하였다. 그림 3-16은 HCI 유량을 변화 하여 성장한 AlGaN 결정의 XRD 결과를 이용해 얻은 결과를 HCl유량에 따른 Al 조성 x 값을 나타냈으며 Al 조성비가 4.2 %에서 5.2 %까지 변 화되어 HCl 유량 변화에 의한 조성 조절은 그 효과가 크지 않는 것으로 판단된다. Ga-Al 혼합소스와 반응하는 HCl 유량을 변화시킴으로 해서 (Ga-Al)Cln 혹은 GaCl과 AlCla를 형성하는 효율이 증가되어 III 소스는 많이 형성되었으나 Ga와 Al 염화물이 V족 가스인 암모니아 가스의 부족 으로 인해 암모니아 가스와 반응하는 효율이 떨어진 것으로 판단된다.



그림 3-16 HCl 유량 변화에 따른 AlGaN 층의 Al 조성 변화

3.3 혼합소스 HVPE에 의한 Te-doped GaN와 AlGaN 층의 성장과 특성

혼합소스 HVPE 방법의 가장 큰 장점으로는 다양한 종류의 도펀트를 이용한 doping이 가능한 것이다. 액상성장법에서와 같이 Ga 용액에 녹을 수 있는 물질 중 n형의 전도성을 가질 수 있는 재료로는 주기율표의 IV 족과 VI족 계열의 원소들로서 Si, Ge, Se, Te 등을 예로 들 수 있다. 그 림 3-17에 n형 dopant로 이용 가능한 원소들을 주기율표 상에 표시하여 나타냈다.



그림 3-17 주기율표 상의 n형 dopant로 이용 가능한 원소

이 중 Si과 Te 등은 이미 III-V족 화합물의 GaAs계열 반도체에서 n 형 도펀트로 가장 많이 이용되고 있다. 특히 Te은 GaAs 혹은 AlGaAs계 열의 화합물 반도체에서 가장 많이 사용되는 n-형 dopant 중의 하나이 다. 예로 Te-doped GaAs의 경우는 GaAs 에서 확산 계수가 Si-doped GaAs의 경우보다 2 차수 작은 크기의 확산 계수를 가지고 있기 때문에 n-형 dopant로서 많이 사용되고 있다. 또한 Te-doped AlGaAs 결정의 경우 Al의 조성이 0.2 보다 클 경우에는 Te 또는 Si 의 donor 준위 모 두 deep 준위에 위치하나 그 이하일 경우에는 deep donor 준위가 Sidoped AlGaAs 결정의 deep donor 준위보다 더 얕은 준위를 가지기 때 문에 Te이 AlGaAs 결정에서의 deep donor 농도를 감소하기 위한 dopant로 많이 사용하고 있다 [23-26].

텔루르 (Tellurium)은 VI 족의 비금속으로서 원자번호 52번, 원자량은 127.6 g으로 녹는점이 449.5 ℃이고 끊는 점은 989.8 ℃이다. Te을 dopant로 이용하기 위해 MOVPE 방법에서의 소스로서는 Dimethyltellrium (CH₃)₂Te, Diethyltellrium $(C_2H_5)_2Te$, Diisopropyltellrium $(i-C_3H_7)_2$ Te, Diallyltellrium $(C_{3}H_{5})_{2}Te$, Methylallytellrium (CH₃)Te(C₃H₅) 등이 있다. Y. M. Houng와 T. S. Low는 Diethyltellrium (C₂H₅)₂Te 소스를 이용하여 Te-doped GaAs와 Te-doped AlGaAs를 성장하였으며 이들은 Te-doped AlGaAs에서의 donor activation energy가 Si-doped AlGaAs에서 보다 작다고 보고하

였다 [27]. MOVPE에서는 Te 소스가 quartz reactor 혹은 suscepter에 잔류하여 다음 epi 층 성장에 있어 의도하지 않은 dopant로 작용하는 memory effect가 있으며 이는 in-situ 에칭에 의해 해결하고자 노력하 고 있다. R. G. Willson 등은 MOVPE방법을 이용하여 사파이어 기판 위 에 GaN 결정을 성장 한 후 ion implantation 방법으로 Te을 doping한 결과[28]를 보고하고 있으나 MOVPE에 의한 Te-doped GaN 혹은 Te-AlGaN 등의 결정성장과 HVPE 방법에 의한 Te-doped GaN, Tedoped AlGaN 결정의 광특성에 대한 Te doping의 효과가 보고된 것이 없는 것으로 판단한다. R. G. Willson 등의 결과를 간단히 살펴보면 S⁺implanted GaN 결정의 경우 S⁺의 activation energy는 3.16 eV, Teimplanted GaN 결정의 경우 Te의 activation energy는 1.5eV 정도라고 보고하고 있다. 일반적으로 MOVPE 성장 방법에서는 SiH4 혹은 SiH6가 스를 이용해서 n 형 dopant로 Si을 주로 사용된다. Si-doped GaN 결정 에 있어 doping 농도에 따라 다르지만 대략 30 meV 정도로 보고 되고 있다 [29]. 따라서 본 논문에서는 처음으로 Te을 질화물 반도체의 n형 dopant 물질로 도입하였으며 도핑 농도의 조절 등에 의해 질화물 반도체 에 대해 새로운 연구 분야로서 기대가 클 것으로 판단된다.

본 논문에서는 n형 질화물 반도체를 성장하기 위해서 mixed-source HVPE법을 이용하였으며 n형 dopant로 Te을 질화물반도체 성장에 응용 하여 Te-doped GaN 층과 Te-doped AlGaN 층의 성장가능성을 제시

하고자 한다.

Te-doped GaN 결정을 성장하기 위하여 소스로 Ga 10 g에 Te 1.5 g 을 혼합하였으며 이때 원자분율은 0.075 정도였다. 소스영역의 온도는 900 ℃이며 성장 온도는 1050 ℃였다. 성장시 HCl 유량은 20 sccm이며 암모니아는 500 sccm이였다. Hall 측정을 위하여 10 분동안 성장하여 7 µm 정도의 두께를 가지는 준비하였으며 Te-doped GaN층의 성장율은 45 µm/h 정도임을 확인할 수 있었다. 그림 3-18은 Te-doped GaN 결 정의 전형적인 XPS(x-ray phothoelectron spectroscopy) 결과를 보여 주고 있다. Te3d5 peak 의 binding energy 는 635 eV이며 Te-doped GaN의 Te 성분은 약 0.5 atomic %로 분석되었다. 이 시료의 캐리어 농 도는 Hall 측정결과 2.0x10¹⁸/cm³ 정도로 나타났다. 이로부터 혼합소스 HVPE에 의해 성장된 Te-doped GaN층 내에 Te의 구성원소가 존재함 을 확인할 수 있었다. 제 2장에서 설명한 것과 같이 Te은 Ga용액에 녹 은 후 HCl에 의해

(Ga-Te)+nHCl(g) (Ga-Te)Clm(g)+l H₂(g)
와 같이 (Ga-Te)Clm을 형성하며 이는 다시 암모니아 가스와 반응하여 (Ga-Te)nClm(g)+NH₃(g) Te-GaN(s)+HCl(g)+H₂(g)
인 형태의 반응 메커니즘에 의해 Te-doped GaN 성장이 이루어진 것으 로 판단된다.



그림 3-18 Te-doped GaN 결정의 XPS 결과

그림 3-19는 Te-doped GaN 결정의 Te 원자분율에 대한 캐리어 농 도와의 관계를 나타내었다. Hall 측정은 5 mm x 5mm 정도의 전극을 형 성하여 van der Pauw 방법으로 상온에서 측정하였다. Te의 양은 Ga 10 g에 0.07 g에서 1.5 g 까지 변화하였으며 이때 Te의 원자분율은 0.004 에서 0.075로 계산되었다. 캐리어 농도의 변화는 1.0 x 10¹⁷ /cm³ 에서 2.0 x 10¹⁸ /cm³ 까지 얻을 수 있었다.



그림 3-19 Te 원자분율과 Te-doped GaN층의 캐리어 농도

일반적으로 도펀트양에 따라 캐리어농도는 선형적으로 증가하는 것으로 알려져 있으나 그림 3-19에서 볼 수 있듯이 본 실험에서는 A, B의 두 영역으로 구분할 수 있다. (A) 영역은 일반적인 경향으로 Te 원자분율의 증가와 함께 캐리어농도가 10¹⁸/cm³까지는 비교적 쉽게 doping 이 이루 어지나 (B)의 영역은 원자분율의 증가에도 불구하고 캐리어 농도가 A 영 역에 비해 캐리어 농도 증가율이 크게 줄어드는 것을 확인할 수 있었다. 이는 캐리어 농도를 증가시키기 위해 Te 원자분율을 증가하여 성장한 Te-doped GaN 층에 나타나는 결함(defect) 혹은 전위(dislocation) 발 생에 의한 결정성 저하로 나타나는 것으로 판단된다.

한편 그림 3-20은 Te 원자분율과 Te-doped GaN 층의 이동도 (mobility)를 나타낸 것이다. 일반적으로 III-V족 질화물 반도체의 경우 의도적인 불순물을 첨가하면 캐리어 농도는 증가하고 이동도는 감소하게 된다. 혼합소스 HVPE 방법에 의해 성장된 Te-doped GaN 의 경우 Te 원자분율을 0.03까지 증가했을 때((A) 영역)는 캐리어 농도 증가와 함께 이동도가 감소하는 경향을 보이나 Te 원자분율이 0.03이상 증가시켰을 경우((B) 영역) 는 캐리어 농도가 증가함에도 불구하고 이동도가 증가하 는 현상을 보이고 있다. 그림 3-21은 Te 원자분율과 Te-doped GaN층 의 전도도와의 관계를 보여주고 있으며 캐리어농도와 이동도의 곱으로 전 도도를 확인할 수 있었다. Te 원자분율의 증가와 함께 전도도는 9.2에서 50/Ω cm의 범위를 가지는 것을 나타내고 있다.

그러므로 본 논문에서 제안한 n형 도펀트로서 Te이 Si에 비하여 그 특 성이 양호함을 알 수 있었으며 이는 혼합소스 HVPE 방법의 유용성을 증 명하는 좋은 예가 될 수 있을 것이라 확신한다.



그림 3-20 Te 원자분율과 Te-doped GaN층의 이동도



그림 3-21 Te 원자분율과 Te-doped GaN층의 전도도

한편 Te- doped AlGaN의 경우는 Ga 10 g에 Al은 0.95 g로 고정 하 고 Te의 양은 0.08 g 에서 1.02 g 까지 변화하였으며 이때 원자분율은 0.004에서 0.043으로 계산되었다. 소스영역의 온도는 900 ℃이며 성장 온도는 1090 ℃였다. HCl 유량은 20 sccm이며 암모니아는 500 sccm 이였다. 성장 시간은 40 분 이였으며 성장율은 25 µm/h 정도이며 Hall 측정을 위하여 17 μm 정도의 시료를 준비하였다. Hall 측정은 5 mm x 5mm 정도의 Ti/Al 전극을 형성하여 van der Pauw 방법으로 상온에서 측정 되었다. 그림 3-22는 전형적인 Te-doped AlGaN 결정의 단면 SEM사진을 나타내었고 그림 3-23는 Te-doped AlGaN 결정의 Hall 측 정 결과에 의한 원자분율과 캐리어 농도와의 관계를 나타내었다. 그 결과 캐리어 농도는 전체적으로 9.0 x 10¹⁶ /cm³ 에서 7.5 x 10¹⁸ /cm³ 까지 증가하는데 도펀트의 양. 즉 Te 원자분율이 0.018 까지 증가하여 캐리어 농도가 2x10¹⁸ /cm³ 까지는 선형적으로 증가하고 있으며 이 이상의 캐리 어 농도의 증가율은 Te 원자분율 증가율에 비해 (A)영역보다 증가율이 떨어지는 (B) 현상을 볼 수 있다. Te-doped GaN 의 경우에서 볼 수 있 듯이 이는 캐리어 농도를 증가시키기 위해 Te 원자분율을 증가하여 성장 Te-doped AlGaN 층에 나타나는 결함(defect) 혹은 전위 하 (dislocation) 발생에 의한 결정성 저하로 나타나는 것으로 판단된다.



그림 3-22 전형적인 Te-doped AlGaN 결정의 단면 SEM사진



그림 3-23 Te 원자분율과 Te-doped AlGaN 층의 캐리어 농도

이때 Al 조성은 XPS 측정으로부터 약 16 %로 측정되었으며 Al 조성 은 n형 AlGaN층을 이용하여 이중이종적층 구조에 응용하기 위하여 16% 로 조절하였다. Al 조성의 변화에 따른 Te doping의 관계, Te의 activation energy, doping 농도와 activation energy의 관계, Al 조성의 변화와 Te의 activation energy 관계 등 매우 많은 연구 분야가 남아 있 으나 본 논문에서는 mixed-source HVPE법에 의해 Te을 n형 도펀트로 이용하여 n형 GaN층과 AlGaN층을 성장할 수 있으며 Te의 원자분율에 의해 캐리어 농도를 조절할 수 있음을 보여주는데 의의를 두고자 한다.

3.4 혼합소스 HVPE 방법에 의한 Mg-doped GaN 결정의 성 장과 특성

최근 몇 년간의 III-V족 질화물 반도체를 이용한 청색과 녹색 영역의 LED나 LD의 기술 발전에도 불구하고 아직까지도 해결되지 않는 기본적 인 문제는 undoped GaN가 n형의 conductivity를 가지고 있어 p형의 전 도성을 가지는 GaN의 성장이 어렵다는 문제점이 있다. 이러한 어려움에 도 불구하고 최근 Mg을 도핑하여 전자선 조사법이나 질소 분위기에서의 열처리 등을 통하여 소자에 적용할 수 있을 정도의 p형 전도성의 GaN 성장이 보고되고 있다. 그렇지만 박막의 형태가 아닌 후막 GaN의 p형 제 어에 대한 연구는 거의 없는 실정으로서 향후 다양한 형태의 응용분야를 위해서는 후막 GaN 결정의 p형 전도성 제어에 대한 많은 연구가 진행되 어야 할 것으로 생각된다. [30,31].

III-V족 질화물반도체에서 p형 도핑의 경우 1989년 H. Amano등은 MOCVD로 Mg을 doping한 GaN 층을 성장하였으며 LEEBI (Low-Energy Electron Beam Irradiation) 법으로 처리하여 저 저항성 p-GaN 층을 얻는데 성공하였다 [32]. 이러한 처리 효과는 GaN-site에 Mg 원 자를 채워 acceptor가 되도록 하는 효과가 있게 된다. 그러나 이러한 pdoped GaN은 낮은 정공 농도에 기인하여 그 실현이 매우 어려운 상황이 있다. 그러나 1992년 S. Nakamura 그룹은 열처리에 의한 낮은 저항의

p-GaN을 얻는데 성공하였다 [33]. 그 후 p-doped GaN 결정은 열처리 방법에 의해 현재 가장 보편적으로 사용되게 되었다.

본 논문에서는 p형 질화물반도체를 성장하기 위해서 mixed-source HVPE법을 이용하였으며 Ga 금속에 Mg을 넣어 III족 원소와 p형 도펀트 로 이용하였으며 Mg-doped GaN 층을 성장하여 mixed-source HVPE 법을 이용하여 질화물 반도체 성장에 대한 다양한 실험이 가능함을 보여 주고자 한다.

금속 Ga 소스에 Mg을 하나의 보트에 함께 녹여 소스를 준비하였으며 소스로 사용한 Mg 금속은 표면의 산화막을 제거하기 위하여 묽은 염산에 에칭하여 사용하였다. Mg-doped GaN 층의 성장은 소스영역의 온도는 900 ℃, 성장영역의 온도는 1090 ℃로 하였으며 HCl 유량은 20 sccm, 암모니아 유량은 500 sccm으로 하였다. 성장은 1시간 성장하여 0.1 µm 정도의 두께를 얻을 수 있었다. 소스는 Ga 20 g에 Mg을 0.15 g을 넣었 으며 이 때의 Mg의 원자분율은 0.021 이었다. Hall 측정을 하기 위하여 p-metal로는 Ni/Au를 각각 35 Å/35 Å을 e-Beam 중착기로 중착하였 으며 N₂/O₂ (20 %)의 분위기로 450 ℃에서 2분 열처리하여 ohmic을 형 성하였다.

Mg-doped GaN의 경우 산소가 Mg이 도핑된 GaN 박막을 ptype으로 변환 시키는 과정에 중요한 역할을 하게 된다. 일반적으로 NH₃ 분위기에서는 NH₃는 400 ℃ 근처에서 H₂, N₂로 분해되며 특히 H₂는

acceptor를 passivate 화시켜 GaN 박막이 절연특성을 보이게 한다. 특히 Mg이 doping된 GaN 결정은 Mg 원자가 Ga자리에 치환이 되어 Mg_{Ga} 형태로 존재하거나 격자간의 자리 (interstitial)에 위치 (Mg_i) 하기도 하며 박막 내부에 존재하는 수소에 의하여 수소 화합물을 형성하여 Mg 원자가 도판트로 작용하는 것을 억제한다. 따라서 이들 수소 화합물로부터 수소원자의 연결을 끊어야 Mg 원자가 도판트로 작용할 수 있다고 알려져 있다. 따라서 산소가 포함된 분위기 가스에서 열처리를 하는 경우 산소 원자가 GaN 박막의 내부에 확산되어 수소를 효과적으로 제거할 수 있게 된다.

혼합소스 HVPE방법으로 성장된 Mg-doped GaN의 결정성장 상태와 Mg의 포함 여부를 확인하기 위해 XRD와 AES(Auger electron spectroscopy) 를 이용해 측정하였다. 그림 3-24는 Mg-doped GaN 시료를 ω-2θ법으로 측정한 XRD 패턴으로 hexagonal 구조로 단결정 GaN가 성장한 것을 확인 할 수 있다. 이 시료의 c축 격자 상수는 5.187 Å이었다. ω scan 시 peak 의 FWHM 값은 5 arcmin로 비교적 양호한 결정질을 가짐을 확인할 수 있었다. 이 결과로부터 혼합소스 HVPE법에 의해 성장된 Mg doped GaN 는 일반적인 GaN 결정 구조의 형태와 유사한 특성을 가짐을 확인할 수 있었다.



그림 3-24 Mg-doped GaN의 XRD spectra



그림 3-25 Mg doped GaN 층의 AES spectrum

또한 그림 3-25에는 성장된 후막 GaN 결정 속에 Mg의 성분을 조사하기 위한 AES 측정결과를 보였다. Mg-doped GaN 결정의 AES spectrum에서 Ga (LMM), N (KLL) 과 Mg (KLL) peak이 발견되었고 이로써 시료에 Mg이 포함되어 있음을 확인할 수 있었다.

그림 3-26는 Mg-doped GaN 결정의 Mg 원자분율에 따른 캐리어 농 도의 관계를 나타내었다. Hall 측정은 5 mm x 5mm 정도의 전국을 형성 하여 van der Pauw 방법으로 상온에서 측정 되었다. Mg의 양은 Ga 10 g 에 0.07 g에서 1 g 까지 변화하였으며 이때 원자 분율은 0.004에서 0.052로 계산되었다. 홀 측정 결과 캐리어 농도의 변화는 1.5 x 10¹⁶ /cm³ 에서 3.2 x 10¹⁶ /cm³ 까지 얻을 수 있었다. 따라서 Mg 원자분율을 13배 증가시켜 성장한 Mg-doped GaN 결정의 hole 농도는 3배 정도까 지 증가시킬 수 있었다.



그림 3-27 Mg 원자분율과 Mg-doped GaN 층의 캐리어 농도

따라서 이러한 결과로부터 혼합소스 HVPE방법이 n-type 뿐만 아니라 p-type의 GaN 결정을 얻는 매우 유용한 방법임을 입증하였다고 판단된다. 더 많은 성장 조건 최적화 실험을 통해서 높은 전도도를 가지는 Mg-doped GaN 결정을 얻기 위한 연구가 필요할 것으로

3.5 혼합소스 HVPE 방법에 의한 InGaN 결정성장

InGaN은 In의 mole fraction에 따라 0.8 eV에서 3.4 eV 까지의 넓은 에너지영역을 가지고 있어 종래의 반도체에 의해서는 불가능했던 자외선영역의 광소자와 수광소자에 응용이 가능하다 [34-36]. 현재에는 InGaN 층의 우수성이 입증이 되어 청녹색 LED 구현을 위한 활성층으로 널리 이용되고 있다 [37,38].

InGaN 결정은 MOVPE, MBE 등 다양한 성장기술로 성장되고 있으나 광소자 제작시 In 조성이 큰 InGaN 층은 사파이어 기판 및 GaN 버퍼층과의 큰 격자 부정합으로 인해 소자 성능이 저하되므로 적당한 조성을 가지는 후막 InGaN 층이 요구되고 있으며 후막 InGaN 결정을 얻기 위해서는 HVPE와 같은 성장율이 빠른 방법이 필요하다. InGaN 결정은 GaN와 InN 사이의 큰 격자상수 차이로 인한 큰 응력 (stress)과 상 분리 (phase separation)가 일어나기 때문에 조성이 큰 InGaN 층은 성장하기가 매우 어렵다 [39]. 또한 InGaN 층의 결정성을 향상시키기 위해서는 고온에서 성장해야 하지만 고온에서 성장할 경우에는 높은 In 조성비를 갖는 InGaN 층을 얻기가 어렵다 [40,41].

따라서 HVPE 방법으로 InGaN 결정을 성장하는 분야는 새로운 분야 중의 하나라고 판단되며 본 논문에서는 InGaN 결정을 성장하기 위하여 혼합소스 HVPE 법을 이용하여 그 특성을 조사하였다. 이를 통해 본 논문에서 제안하는 혼합소스 HVPE 법을 이용한 질화물 반도체 성장에 있어 또 하나의 성장 가능성을 모색하고자 하였다.

혼합소스 HVPE 방법에 의해 InGaN 결정을 성장하기 위해서 금속 In 소스에 Ga을 하나의 보트에 함께 녹여 소스를 준비하였다. In 10 g에 Ga의 양을 2 g 혼합하였으며 Ga의 원자분율은 0.25였다. InGaN 층의 성장은 소스영역의 온도는 900 ℃, 성장영역의 온도는 990 ℃로 하였으며 HCl 유량은 10 sccm, 암모니아 유량은 500 sccm으로 하였다. 그림 3-28은 성장된 InGaN의 단면 SEM 사진과 표면 SEM 사진을 볼 수 있으며 1 시간 성장하여 6 µm정도의 균일한 InGaN 결정과 mirror-like한 표면을 얻을 수 있었다.



그림 3-28 InGaN의 SEM 단면 및 표면 사진



그림 3-29 InGaN의 결정의 XPS 측정결과와 각원소의 결합에너지

그림 3-29는 혼합소스HVPE 방법으로 성장된 InGaN 층에 대한 wide-scan XPS 측정 결과로서 그래프 안의 그림은 In 원소에 대한 narrow-scan 결과를 보여주고 있다. Binding energy가 444 eV인 In3d 피크, 397 eV의 N1s 피크, 1117 eV의 Ga2p 피크를 확인할 수 있었으며 530 eV의 강한 피크는 oxide에 의한 것으로 판단된다. 이는 HVPE 성장에서 금속 소스, 소스 가스 혹은 반응관 내부에서 기인하는 O₂ 나 H₂O 등의 불순물에 의한 것으로 판단되며 결정막질을 개선하기 위해서는 성장조건을 최적화하는 것이 필요하다고 할 수 있다. XPS 결과로부터 혼합소스 HVPE법에 의해 성장된 InGaN 결정에서 In 이 구성 원소로 존재함을 확인할 수 있었고 각 원소의 조성으로부터 In의 조성이 10 % 임을 분석할 수 있었다.

InGaN 결정의 In 조성 x 는 PL과 같은 광학적인 특성으로부터 얻어진 bandgap energy 값으로 Vegard 법칙을 이용하여 계산할 수 있다. Vegard 법칙은 다음과 같다.

$$E_g(x) = 0.8x + 3.39(1-x) + bx(1-x)$$

여기서 bowing parameter b는 1.43 eV로 하였으며 InGaN의 에너지 밴드갭은 0.8 eV로 하였다 [42]. 그림 3-30은 InGaN 결정의 에너지 밴드와 조성 x와의 관계를 나타내었다.



그림 3-30 InGaN 결정의 에너지 밴드와 조성 x와의 관계

이를 이용하여 혼합소스 HVPE법에 의해 성장된 InGaN 층의 광학적 특성을 알아보기 위해 PL 스펙트럼 측정 결과를 그림 3-31에 나타냈다. 362 nm (3.42 eV)에서 나타나는 주 피크와 382 nm (3.27 eV)에서 약 한 피크가 관찰되었다. 주 피크는 사파이어 기판 위에 성장된 GaN 층에 의한 피크로 판단되며 382 nm의 약한 피크는 InGaN 층에 의한 것으로 판단된다. Vegard의 법칙을 이용하여 In 조성비를 조사해 본 결과 약 3 % 정도 되는 것을 확인할 수 있었으며 이 때의 bowing parameter는 1.43 eV로 하였다 [42].



그림 3-31 InGaN의 결정의 PL 스펙트럼



그림 3-32 InGaN의 Ga 원자분율에 따른 In 조성 변화

그림 3-32 는 In 10g에 넣은 Ga 양을 5 g (Ga 원자분율은 0.45) 까지 변화시켜 성장된 InGaN 결정의 In 조성변화에 대한 것으로 Ga 양이 증가할수록 In 조성이 선형적으로 작아지는 것을 알 수 있다. 그러므로 혼합소스 HVPE 방법에 의해 3 %에서 10 %의 In 조성을 갖는 InGaN 결정을 성장할 수 있었으며 이러한 결과로부터 InGaN 층의 성장에 있어서도 매우 유용한 방법임을 확인할 수 있으며 이를 응용하여 광소자 제작이 가능할 것으로 기대된다.

3.6 결론

본 논문에서 제안하는 경제성과 다양성의 장점을 가지고 있는 혼합소스 HVPE 방법으로 AlGaN 결정을 성장하기 위하여 Ga 용액에 Al을 녹인 혼합소스를 이용하여 성장 가능성 실험을 실시하였다. 이를 통해 AlGaN 결정의 Al 조성을 조절하기 위해 혼합소스의 Al 원자분율, 소스영역의 온 도, HCl 유량을 변화하여 실험을 행했다. 또한 n과 p형 질화물 반도체를 성장하였으며 이를 통해 혼합소스 HVPE 방법을 이용한 질화물 반도체 성장의 가능성과 다양성을 제시하였다.

먼저 혼합소스 HVPE 방법을 통하여 AlGaN 결정의 성장 가능성 실험 을 하였다. 성장 결과 mirror-like한 표면과 시간당 25µm인 성장율을 얻을 수 있었고 AES 측정 결과 혼합소스 HVPE 방법을 통해 성장한 AlGaN 결정내에 Al 원소가 포함되어 있음을 확인함으로써 본 논문에서 제안하는 혼합소스 HVPE 방법으로 질화물 반도체를 성장할 수 있는 가 능성을 제시하였다.

혼합소스 HVPE 방법에 의해 성장된 AlGaN 결정의 Al 조성을 조절하 기 위하여 Ga-Al 혼합소스의 원자분율을 변화시켜 AlGaN 결정을 성장 한 결과 900 ℃의 소스영역의 온도에서 Al 원자분율을 0.134와 0.160으 로 변화하여 0.5와 6%의 Al 조성을 갖는 AlGaN 결정을 얻었다. 따라서 혼합소스 HVPE 방법에서 Ga-Al 혼합소스의 Al 원자분율을 변화를 통

해 AlGaN 결정의 Al 조성을 조절할 수 있음을 시사하고 있다. Al 조성 조절을 위한 두번째 방법으로 소스영역의 온도를 변화하여 Ga-Al 혼합 소스의 Al 원자분율을 변화하였다. 소스영역의 온도를 700에서 1000 ℃ 까지 변화하여 AlGaN 결정을 성장하여 XRD 결과를 통해 Al 조성을 계 산하였다. 그 결과 온도 증가와 함께 Al 조성이 80 %에서 0.5 % 까지 조절할 수 있는 가능성을 보여주는 결과를 얻을 수 있었다. 세번째 방법 으로 Al 조성을 조절하기 위해 HCl 유량을 변화하여 Ga-Al 혼합소스와 반응하는 염화물의 양을 변화시켜 AlGaN 결정을 성장하였다. HCl 유량 을 5에서 20 sccm까지 증가시켜 성장한 결과 Al 조성이 4.2 %에서 5.2 %까지 변화되어 HCl 유량 변화에 의한 조성 조절은 그 효과가 크지 않는 것으로 판단된다. 따라서 본 논문에서 제안하는 혼합소스 HVPE 방 법에 의해 AlGaN 결정을 얻을 수 있었으며 AlGaN 결정의 Al 조성까지 조절할 수 있었다.

한편, 다양성의 혼합소스 HVPE 방법을 이용하여 n 및 p 형 질화물반 도체 성장을 위한 도핑 실험을 하였다. 본 논문에서는 n 형 도펀트로 새 로운 물질인 Te을 이용하였다. Te 원자분율을 증가하면서 Te-doped GaN 층을 성장한 결과 Hall 측정을 통하여 캐리어 농도가 1.0 x 10¹⁷ /cm³ 에서 2.0 x 10¹⁸ /cm³ 까지 변하는 결과를 얻을 수 있었다. Tedoped AlGaN의 경우 Hall 측정 결과에 의한 원자분율과 캐리어 농도와 의 관계로부터 캐리어 농도가 전체적으로 9.0 x 10¹⁶ /cm³ 에서 7.5 x

10¹⁸ /cm³ 까지 증가하는데 도펀트의 양, 즉 Te 원자분율이 0.018 까지 증가시킬 때는 선형적으로 증가하고 있으며 이 후에는 캐리어 농도가 포 화되는 현상을 볼 수 있다.

p 형 도펀트로 Mg 금속을 이용하여 Mg-doped GaN 결정을 성장하였
다. Hall 측정에 의한 Mg 원자분율에 따른 캐리어 농도의 관계로부터
1.5 x 10¹⁶ /cm³ 에서 3.2 x 10¹⁶ /cm³ 까지의 홀농도를 갖는 p 형 GaN
결정을 얻을 수 있었다.

또한 혼합소스 HVPE방법의 다양성을 이용하여 3원소 화합물인 InGaN 결정을 성장하였다. 그 결과 mirror-like한 표면과 시간당 6 µm정도의 성장율을 가지는 매우 균일한 InGaN 결정을 얻을 수 있었다. 성장한 InGaN층의 구성원소를 알아보기 위해 XPS 분석을 실시하여 In 원소를 확인하였으며 Ga 원자분율 변화에 의해 In 조성이 3%에서 10% 정도인 InGaN 층을 얻을 수 있어 광소자의 활성층으로 각광받고 있는 InGaN층의 성장에 있어 또 하나의 성장 가능성을 제시할 수 있었다..

따라서 본 논문에서 제안하는 혼합소스 HVPE 방법을 이용하여 AlGaN, Te-doped GaN 과 AlGaN, Mg-doped GaN 결정을 성장함으로써 혼합소스 HVPE법이 III족 질화물반도체 성장에 있어 간단한 장비구조와 메커니즘을 가지고 다양한 분야에 대한 응용이 가능하여 매우 유용한 방법인 것으로 기대한다. 또한 혼합소스 HVPE 방법을 이용한 질화물 반도체를 이용하여 이중이종적층 구조의 소자

제작에도 가능성이 있음을 보여주고 있다.

참 고 문 헌

[1] Zh.I. Alferov, *Physica Scripta* T68, 32 (1996).

[2] A.J. Steckl, and J.M. Zavada, *Mat. Res. Soc. Bull.* 24, 33 (1999).

[3] J.H. Edgar, "Properties of Group III Nitrides", INSPEC, London (1994).

[4] S. Nakamura, and G. Fasol, *"The Blue Laser Diode"*, Springer-Verlag, Heidelberg (1997).

[5] H. Morkoc, S. Strite, G.B. Gao, M. E. Lin, B. Sverdlov and M. Burns, J. Appl. Phys., 76, 1363 (1994)

[6]O. Madelung, Physics of Group IV Elements and III-V compounds, edited by Londoolt-Bornstein, Vol. III, No. 17a (Springer, New York, 1982)

[7] R. Juza and H. Hahn, *Zditschr. Anorgan. Allgem. Chem.* 239, 282 (1938).

[8] H.P. Maruska and J.J. Tietjin, *Appl. Phys. Lett.* 15, 327 (1969).
[9] E.K. Sichel and J.I. Pankove, *J. Phys. Chem. Solids*, 38, 330 (1977).

[10] S. Strite and H. Morkoc, J. Vac. Sci. Techno. B 10, 1237 (1992).
[11] S. Nakamura and G. Fasol, The Blue Laser Diode, (Springer, Berlin, 1997), p.7.

[12] Y. J. Yu, M. Y. Ryu, P. W. Yu, D. J. Kim and S. J. Park, J. Korean Phys. Soc. 38, 134 (2001).

[13] H. M. Kim, J. S. Choi, J. E. Oh and T. K. Yoo, J. Korean. Phys.Soc. 37, 956 (2000).

[14] I. Akasaki, H. Amano, S. Sota, H. Sakai, T. Tanaka and M.Koike, Jpn. J. Appl. Phys. 34, L1557 (1995).

[15] Y. H. Cho, G. H. Gainer, J. B. Lam, J. J. Song, W. Yang and T. W.Kang, J. Korean. Phys. Soc. 39, S189 (2001).

[16] C. R. Lee, J. Crystal Growth 246, 25 (2002).

[17] T. Kato, Y. Honda, Y. kawaguchi, M. Yamaguchi, and N. Sawaki,Jpn. J. Appl. Phys. 40, 1896 (2001).

[18] F. Fedler, R. J. Hauenstein, H. Klausing, D. Mistele, O. Semchinova, J. Aderhold, and J. Graul, Journal of Crystal Growth 241, 535 (2002).

[19] J.K. Gillespie, R.C. Fitch, N. Moser, T. Jenkins, J. Sewell, D. Via,A. Crespo, A.M. Dabiran, P.P. Chow, A. Osinsky, M.A. Mastro, D.Tsvetkov, V. Soukhoveev, A. Usikov, V. Dmitriev, B. Luo, S.J.

Pearton, and F. Ren, Solid-State Electronics 47, 1859 (2003).

[20] M. A. Mastro, D. Tsvetkov, V. Soukhoveev, A. Usikov, V. Dmitriev, B. Luo, F. Ren, K. H. Baik, and S. J. Pearton, Solid-State Electronics 48, 179 (2004).

[21] J. LaRoche, B. Luo, F. Ren, K. H. Baik, D. Stodilka, B. Gila, C. R. Abernathy, S. J. Pearton, A. Usikov, D. Tsvetkov, V. Soukhoveev, G. Gainer, A. Rechnikov, V. Dimitriev, G. T. Chen, C. C. Pan, and J. I. Chyi, Solid State Electronic 48, 193 (2003).

[22] T. Paskova and B. Monemar, VACUUM SCIENCE AND TECHNOLOGY: NITRIDES AS SEEN BY THE TECHNOLOGY 2002, Research Signpost, India, (2002).

[23] P. M. Mooney, J. Appl. Phys. 67, R1 (1990).

[24] D. V. Lang, R. A. Logan, and M. Jaros, Phys. Rev. B 19, 1015 (1979).

- [25] N. Chand, T. Henderson, J. Kelm, W. T. Masselink, R. Fischer,
- Y. C. Chang, and H. Morkoc, Phys. Rev. B 30, 4481 (1984).
- [26] E. F. Schubert and K. Ploog, Phys. Rev. B 30, 7021 (1984).
- [27] Y. M. Houng and T. S. Low, J. Crys. Growth, 77, 272 (1986).
- [28] R. G. Willson, J. M. Zavada, X. A. Cao, R. K. Singh, S. J. Pearton,
- H. J. Guo, S. J. Pennycook, M. Fu, J. A. Sekhar, V. Scarvepalli, R. J.
Shu, J. Han, D. J. Rieger, J. C. Zolper, and C.R. Abernathy, J. Vac. Sci. Technol. A. 17(4), 1226 (1999).

[29] W. J. Moor, J. A. Freitas, S. K. Lee, S. S. Park, J. Y. Han, Phys.Rev. B 65, R 081201 (2002).

[30] Amano H, Kito M, Hiramatsu K and Akasaki I, *Jpn. J. Appl. Phy.*28, L2112 (1989)

[31] Nakamura S, Iwata N, Seno M and Mukai T, *Jpn. J. Appl. Phys.*31, 1258 (1992)

[32] T. Nishida and N. Kobayashi, Phys. Status Solidi a 176, 45 (1999).

[33] S. Kim, J. Seo, K. Lee, H. Lee, K. Park, Y. Kim, and C. S. Kim, J.Crystal Growth 245, 2475 (2002).

- [34] S. Nakamura and G. Fasol, The blue laser diode, Springer, Berlin, 1997.
- [35] Y. J. Yu, M. Y Ryu, P. W. Yu, D. J. Kim, and S. J. Park, J. Korean Phys. Soc. 28, 134 (2001).
- [36] H. M. Kim, J. S. Choi, J. E. Oh, and T. K. Yoo, J. Korean Phys.Soc. 37, 956 (2000).
- [37] S. Strite, H. Morkoc, J. Vac. Sci. Technol. B 10, (1992) p. 1237.
- [38] S. Nakamura, M. Senoh, N. Iwasa, S. Nagahama, Jpn. J. Appl.

Phys. 34, L 797 (1995).

[39] H. Selk, M. Amirsawadkouhi, P. L. Ryder, T. Bottcher, S.Einfeldt, D. Hommel, F. Bertram, and J. Christen, Mater. Sci. Eng.B59, 279 (1999).

[40] H. K. Cho, J. Y. Lee, K. S. Kim, and G. M. Yang, Appl. Phys. Lett.77, 247 (2000).

[41] M. Shimizu, Y. Kawaguchi, K. Hiramatsu, and N. Sawaki, Jpn. J.Appl. Phys. 36, 6A, 3381(1997).

[42] K. P. O' Donnell, I. Fernandez-Torrente, P. R. Edwards, R. W.Martin, J. Cryst. Growth 269, 100 (2004).

4장 혼합소스 HVPE법에 의한

헤테로 구조의 성장

4.1 서론

청색 영역의 가시광 또는 자외선 영역의 광소자의 필요성 때문에 여러 가지 종류의 화합물 반도체들이 연구되어 왔으며 그 중에서 특히 질화물 반도체를 이용한 광소자들이 우수한 특성을 보여 그에 대한 연구가 최근 에 급속히 이루어지고 있다. 질화물 반도체를 이용한 광소자로서는 고휘 도 청색, 녹색 그리고 백색 LED 등이 상품화 되고 있으며, 형광체를 이 용한 백색 LED가 형광등을 대신하여 21세기의 조명 광원으로서 매우 주 목 받고 있다[1-3].

질화물 반도체 계열은 에너지 밴드갭의 폭이 매우 넓어서 가시광선부터 자외선 영역까지 넓은 범위의 광소자용 재료로 유용성을 가지고 있으며 조명광원, 수술 조명등의 의료용, 악취제거의 환경용 등 미래의 소자재료 로서도 주목을 받고 있다[4,5].

지금까지의 화합물 반도체에 대한 개발경향을 보면 점차 에너지 밴드갭 이 큰 물질을 찾아내어 그들을 소자에 응용하는 형태로 발전되고 있음을 알 수 있다. 따라서 앞으로는 주로 자외선 영역의 파장을 가지는 소자에 대한 개발이 급속히 진전될 것으로 생각되며 실제로 몇몇 선진국에서는

이들에 대한 기술적인 우위를 점하기 위해서 연구개발에 박차를 가하고 있는 한편 그들의 응용분야를 다양화하기 위한 연구에 역점을 두고 있다 [6,7].

광소자의 총천연색 구현과 광 디스크의 기록용량 증대를 위해 보다 짧 은 파장을 가지는 광소자의 개발이 요구되고 있다. 청색부터 자외선 영역 의 발진 파장을 가지는 반도체 광소자의 개발을 위해 지금까지 II-VI족 화합물 반도체를 이용하는 연구개발이 있었으나 그다지 큰 성과를 거두지 못하였다. 그 이유로는 II-VI족 소자는 광특성이 결함 밀도에 크게 의존 하여 소자의 수명이 짧고 indirect band gap을 갖는 SiC LED는 광출력이 10~20 mcd 밖에 되지 않는 특성을 지니고 있기 때문이다 [8].

현재에는 GaN를 이용한 청색 LED가 개발된 것을 기폭제로 하여 질화 물 반도체에 대한 활발한 연구가 진행되고 있으며 blue, green LED가 상 용화됨으로써 LED가 갖는 고휘도, 에너지 저소비량을 장점한 백열전구 혹은 형광등의 대체 광원으로 주목 받고 있다[9-11].

한편, 자외 광원의 응용 분야에는 고분해능 광원, 파장 변환 광원, 화학 적 여기 광원, 분광적 여기 광원 등이 있으며, 파장이 짧은 자외광원을 이용하면 공간적 분해능이 매우 높아 DVD 등의 기억 소자와 현미경, 노 광기 등의 광학기기에 응용될 수 있다. 또한 백색광원을 위한 형광체의 파장변환에 이용되면 변환 효율이 높은 다양한 형광체로 응용할 수 있다. 자외광원은 조명과 디스플레이 등의 응용 분야에서 아주 뛰어난 색체 표

현이 가능하게 된다. 또한 화학 합성, 의료, 유해물처리 등에 이용되는 화 학적 여기 광원, 환경 모니터 또는 DNA chip 등의 의료 검사에 적용할 수 있는 소형 분광적 여기광원으로서 폭넓은 응용분야를 가지고 있어 앞 으로는 자외선 영역의 파장을 가지는 소자에 대한 개발이 급속히 진전될 것으로 생각된다.

이 장에서는 앞장에서 제시한 mixed-source HVPE에 의해 성장가능 한 Te-doped AlGaN, InGaN, Mg-doped AlGaN, Mg-doped GaN 층을 이용하여 이종적층(hetero) 구조를 형성하여 소자 응용에의 가능성을 제 시하고자 한다.

4.2 성장방법

앞에서 설명한 혼합소스 HVPE 방법을 이용하여 성장한 AlGaN, InGaN층, p와 n형을 도핑한 층을 이용하여 이종적층 구조를 형성하여 소 자를 제작하였다. 본 논문에서 제안하는 이종적층 구조는 다음과 같다. 아래 그림 4-1과 같이 n-GaN templated 사파이어 기판을 사용하였으 며 이종적층 구조를 성장하기 전에 Sputter를 이용해 SiO₂ 를 증착하여 소자 모양의 SiO₂ 마스크를 형성한 후 이중이종적층(doublehetero: DH) 구조를 선택 성장하였다. DH 구조는 n-clad층인 Te-doped AlGaN층, InGaN층을 활성층으로, p-clad층으로 Mg-doped AlGaN층, p-cap층으 로 Mg-doped GaN 층으로 구성되어져 있다.



그림 4-1 DH 구조

HVPE 반응관 내에서 제안한 DH 구조를 연속적으로 성장하기 위하여 multi-sliding boat 시스템을 도입하였으며 그 개략도를 그림 4-2에 보였다. Multi-sliding boat는 주로 LPE법에서 많이 사용된 방법으로 질화물 반도체 성장에 적용하였다.

Multi-sliding boat는 흑연 자체의 열 전도율이 매우 좋아서 그 자체가 온도를 균일하게 하는 역할을 할 수 있도록 길게 만들어 줌으로써 보트 전부분에서 열 흡수와 열 방사가 균일하게 이루어지도록 하였으며 그리고 난기류의 발생은 뚜껑 부분을 매끄럽게 하고 평탄하게 하여 최대한 난기류를 억제 할 수 있을 것이다. 마지막으로 multi-sliding boat에서의 well 모양이며 metal 용액의 표면이 HCI과 많이 접촉을 하도록 가능한 얕고 넓은 well 모양이 되도록 하였다.

본 논문에서는 4층의 DH 구조를 연속적으로 성장 할 수 있도록 설계하였다. 그리고 보트 덮게 부분 (top plate)은 아래 well 부분을 완전히 밀폐하며 중간에 open 영역을 두어 top plate를 50 mm 이동 할 때 마다 각각의 well이 open될 수 있도록 고안 하였다. 이때 top plate는 well 부분을 완전히 밀폐하면서 sliding이 가능하도록 하여 baking 시 각 well의 물질들이 기화되어 서로 혼합되지 않도록 하였으며 표면은 난기류를 발생하지 않도록 설계하였다.



그림 4-2 multi-sliding boat의 개략도

다음은 HCl inlet quartz tube가 연결되는 부분으로 본 장치에서 top plate의 이동은 HCl inlet quartz tube에 의해 이루어지게 된다. HCl inlet quartz tube의 끝 부분의 위치는 효율적으로 chloride를 형성하는데 매우 중요한 요소로서 본 장치에서는 well의 한쪽 끝에서 5 mm, 10 mm, 15 mm의 간격을 두어 위치를 조절할 수 있도록 설계하였다. 그림 4-3은 본 논문에서 사용한 multi-sliding boat의 실제 사진을 보여주고 있다.



그림 4-3 multi-sliding boat의 실제 사진

DH 구조 성장 전에는 HVPE의 quartz나 boat에 남아있는 도판트 등의 영향을 최소화 하기 위하여 source가 없는 boat와 quartz는 baking 하여 사용하였다.

한편, DH 구조를 구현하기 위해서 선택성장을 하였는데 이 때 사용한 마스크와 DH 성장후 n과 p형 전극 형성을 위한 마스크를 제작하였다. 본 논문에서의 소자의 크기는 350 μm x 350 μm로 하였고 4장의 mask가 필요한 구조로 설계되었다. 제 1 mask는 선택성장을 위한 패턴 형성에 필요한 mask로서 직경 200 μm의 모양으로 설계되었다. SAG의 모양은 선택 성장시 성장층의 방향성에 의한 영향을 최소화 하며 전류주입을 균일하게 하기 위하여 원 모양으로 설계되었다. 2차 mask인 n-형 전극과의 거리를 각각 42.5 μm로 두어 횡방향 성장에 의해 n-metal 형성에 방해가 되지 않도록 하였다. Key의 위치는 조각 wafer의 공정이 가능하도록 중심에 배치하였다. 2차 mask는 n-형 전극 mask로서 liftoff 공정이 가능하도록 하고 전류를 균일하게 주입하기 위하여 링 형태로 설계하였다. 내부 링의 직경은 285 μm이며 외부 직경은 325 μm로 실제 링의 폭은 20 μm로 설계되었다. pad 직경은 100 μm 하였다.

3차 mask는 p 전극을 위한 lift-off 투명전극용 mask로서 1차 mask의 SAG 크기에 따라 직경 185 μm 로 설계되었다. 투명전극의 크기는 최대의 면적과 포토 공정의 오차를 감안하여 SAG 성장이 끝난 후 p-cap 층의 edge에서 투명전극 edge와의 간격을 7 μm로 하였다. 4차 mask는 chip 크기와 p-pad mask로서 chip의 크기를 350 μm x 350 μm로 구분되어지며 p-pad의 직경은 100 μm로 설계하였다. 그림 4-4는 1차부터 4차 mask와 4개의 layer를 겹쳐놓은 것을 보였으며 Mask의 크기는 5인치로 하였다.



그림 4-4 DH구조 성장을 위한 마스크 모양

(a) 1차 (b) 2차 (c) 3차 (d) 4차 (e) 4개의 마스크를 겹친 모양

4.3 성장조건

Multi-sliding boat의 첫번째 well의 source로 metal Ga (6N) 20 g 과 metal Al (5N) 0.95 g, metal Te (5N) 0.36 g을 혼합하였다. 두번째 well의 source로는 metal Ga 1 g과 metal In (6N) 20 g을 혼합하였다. 세번째 well의 source로는 metal Ga 20 g과 metal Al 0.95 g, metal Mg (3N) 0.08 g정도 혼합하였다. 네번째 well의 source로는 metal Ga 20g 과 metal Mg 0.1 g을 혼합하였다. Te, Al, Mg은 50 % HCl 용액에 etching을 하여 cleaning하였다. Multi-sliding boat에 source를 채운 뒤 top plate를 덮은 후 HVPE에 loading하여 약 900 ℃에서 각각의 source들이 충분히 섞이도록 1 시간 정도 soaking 하였다. 성장 전에는 다시 multi-sliding boat를 꺼내어 source의 상태에 따라 표면을 닦아주 었다.

Te-doped AlGaN cladding 층은 소스영역의 온도는 900 ℃, 성장영 역의 온도는 1090 ℃, InGaN의 활성층은 소스영역의 온도는 900 ℃, 성 장영역의 온도는 990 ℃, Mg-doped AlGaN cladding 층은 소스영역의 온도는 900 ℃, 성장영역의 온도는 1090 ℃ 그리고 Mg-doped GaN capping 층은 소스영역의 온도는 900 ℃, 성장영역의 온도는 1090 ℃로 성장하였다. 그림 4-5에 DH 구조 성장을 위한 온도 profile을 나타내었 다.



그림 4-5 DH 구조 성장을 위한 온도 profile

먼저 n-cladding 층으로 이용하기 위하여 Te-AlGaN 층을 성장하였 다. 직경 200 μm 의 모양 pattern 위에 선택성장을 하였다. 따라서 본 논문에서는 헤테로구조 형성시 carrier의 유량을 1000 sccm으로 하였다. Te-AlGaN 성장시 n-GaN templated 기판을 사용하였으며 n-cladding 층으로 Te-doped AlGaN 층을 HVPE로 성장하였다. 이 때의 액상 소스 의 Te 원자분률은 0.004 (0.13 g), Al 원자분률 은 0.093 (0.6 g)으로 하였으며 성장시 HCl 유량은 20 sccm, 성장은 10분 동안 실시하였다. 이 경우 n-type 캐리어 농도는 약 5x10¹⁷ /cm³ 보다 작은 것으로 추정 되며 Al의 조성은 약 5 %로 추정된다.

InGaN 성장시 HCl 유량은 20 sccm으로 성장 시간은 30분 동안 실시 하였다. p-cladding 층은 Mg-doped AlGaN층을 사용하였다. 이 때의 액상 소스의 Mg 원자분율은 0.006, Al 원자분률은 0.073으로 하였으며 HCl 유량은 20 sccm, 성장은 10분 동안 실시하였다. P-type 캐리어 농 도는 약 1~5x10¹⁷/cm³ 정도로 추정되며 Al의 조성은 5 % 이내로 추정 된다. 마지막으로 p-capping 층은 Mg-doped GaN 층을 사용하였다. 이 때의 액상 소스의 Mg 원자분률은 0.008으로 하였으며 성장시 HCl 유량 은 20 sccm, 성장은 5분 동안 실시하였다. 각 층은 정확히 구분하기가 어려웠으나 성장시간으로 예상해보면 n-cladding 층이 23 µm, 활성층 이 1 µm 정도, p-cladding 층이 9 µm정도, p-cap 층이 10 µm 정도 로 추정된다. P-type 캐리어 농도는 약 ~5x10¹⁷/cm³ 정도로 추정되며 각 층 성장시 소스와 성장 영역의 온도는 900 ℃, 1090 ℃로 일정하게 유지하였다. 이러한 조건은 표 4-1에 나타냈다.

표 4-1 헤테로구조의 성장 조건

	n-cladding layer	active layer	p-cladding layer	p-cap layer
Source/growth temperature(℃)	900 /1090	900/990	900/1090	900/1090
Growth time(min)	1 ~ 60	$0.5 \sim 60$	1 ~ 60	1 ~ 60
Growth thickness(μ m)	~5	< 0.1	~ 5	~ 1
Growth rate (μ m/h)	5	0.6	3	5
Al composition(%)	10 ~ 15		10 ~ 15	
In composition(%)		0 ~ 10		
Carrier concentration(/cm ³)	$\sim 1 \ge 10^{18}$		$\sim 5 \times 10^{17}$	$\sim 1 \ge 10^{17}$
V/III ratio	100	100	100	100
HCl (sccm)	20	20	20	20
NH ₃ (sccm)	500	500	500	500
Main N ₂ (sccm)	1000	1000	1000	1000
Back N ₂ (sccm)	400	400	400	400
HCl N ₂ (sccm)	200	200	200	200
$\rm NH_3~N_2~(sccm)$	200	200	200	200

4.4 특성분석

그림 4-6은 mixed-source HVPE방법에서 multi-sliding boat를 이 용하여 n-GaN templated 기판 위에 LED 모양의 SiO₂ mask를 형성한 후 Te-doped AlGaN cladding 층, InGaN 활성층, Mg-doped AlGaN cladding 층, Mg-doped GaN cap 층으로 구성되어있는 헤테로 구조를 선택성장한 후 n과 p 전극을 형성하여 완성된 소자 구조를 보여주는 SEM 사진이다.



그림 4-6 SAG-헤테로 구조의 SEM 사진

그림 4-7은 wafer 상 에 있는 소자 특성으로서 mixed-source HVPE 방법을 이용해 성장한 Te-doped AlGaN cladding 층을 갖는 SAG-헤테 로 구조의 I-V 특성 곡선을 각각 보여 주고 있다. Turn on 전압은 4 volt 정도이며 저항은 253 Ω 그리고 역방향 전압 -5.5 V에서 -1.2 mA 의 leakage 전류가 발생하였다.



그림 4-7 SAG-헤테로 구조의 I-V 특성 곡선

그러나 역방향의 특성은 interface 상태가 좋지 못한 경우로 interface 에 존재하는 깊은 준위의 결함들에 의한 재결합 전류의 성분이 높은 것으 로 판단한다. 따라서 leakage 전류에 의한 전력 소모의 증가 및 결함에서 의 비발광 재결합에 의한 효율의 감소와 이에 따른 열 발생 등으로 인하 여 소자의 수명이 짧아지는 원인으로 작용할 수 있다. 따라서 interface 의 결함을 해결하기 위하여 헤테로구조 성장 조건 등의 개선이 필요하다 고 판단된다.

그림 4-8은 Te-doped AlGaN 층의 SAG-헤테로 구조의 EL 특성을 보여주는 것으로 주입전류를 10 mA에서 30 mA까지 증가하면서 측정하 였다. 스펙트럼의 중심파장은 10 mA 일 때 402 nm, 20 mA 일 때 400 nm, 30 mA 일 때 393 nm의 특성을 얻었고 주입전류가 20 mA일 때 FWHM은 0.38 eV로 나타났다. 주입 전류가 증가함에 따라 blue shift 현 상이 나타났는데 이는 주입 전류의 증가에 따라 캐리어의 발생에 의한 band filling 현상으로 인한 것으로 판단된다[12-15]. 주입전류가 10 mA 일 때 EL 스펙트럼의 중심파장이 402 nm인 결과로부터 InGaN 활 성층 의 In 조성이 8 %임을 추정 할 수 있다. 그림 4-9는 주입전류가 30 mA일 때 실제 푸른빛이 발광되는 모습으로 형광등 불빛 아래에서도 소자 발광을 볼 수 있었다.



그림 4-8 Te-doped AlGaN 층의 SAG-헤테로 구조의 EL 특성



그림 4-9 SAG-헤테로 구조의 실제 발광 모습(주입전류 30 mA)

4.5 결론

이 장에서는 mixed-source HVPE방법에서 헤테로 구조를 성장할 수 있도록 multi-sliding boat를 설계하였다. n-GaN templated 기판 위에 소자 모양의 SiO₂ mask를 형성한 후 Te-doped AlGaN cladding 층, InGaN 활성층, Mg-doped AlGaN cladding 층, Mg-doped GaN cap 층 으로 구성되어 있는 헤테로 구조를 선택성장하였다. 그리고 n과 p metal 을 형성하여 소자를 제작하였다. 기판 상의 SAG- 헤테로 구조에 대한 I-V 특성 결과 Turn on 전압이 4 volt 정도이며 저항은 253 Ω 그리고 역방향 전압이 5.5 V일 때 -1.2 mA의 leakage 전류가 발생하였다. 또 한 주입전류가 20 mA일 때 소자의 EL 스펙트럼의 중심파장이 400 nm 의 특성을 얻었고 FWHM은 0.38 eV로 나타났다. 주입 전류가 증가함에 따라 blue shift 현상이 나타났는데 이는 주입 전류의 증가에 따라 캐리어 의 과도한 발생에 의한 band filling 현상 때문인 것으로 판단된다. EL 스 펙트럼의 중심파장으로부터 활성층인 InGaN층의 In 조성이 8 %정도임을 확인할 수 있었다. 따라서 mixed-source HVPE 방법으로 성장한 n, p형 GaN와 AlGaN층, 그리고 InGaN층을 이용하여 헤테로 구조를 갖는 소자 를 제작하여 그 특성을 제시함으로써 HVPE 방법으로 소자 제작이 가능 함을 보여주고 있다. 또한 본 논문에서 제안한 mixed-source HVPE 방 법은 III족 질화물반도체 성장에 있어 그 응용분야가 다양하여 아주 유용

한 방법인 것으로 판단된다.

참고문 헌

- [1] I. Akasaki, III족 질화물 반도체 (Advanced electronics series)
 241 (1999).
- [2] Y. Ohki, Y. Toyoda, H. Kobayashi, I. Akasaki, Inst. Phys, Conf. Ser. 63, 479 (1981).
- [3] H. Amano, N. Sawaki, I. Akasaki, and Y. Toyoda, Appl. Phys. Lett.48, 353, (1986).
- [4] H. Amano, M. Kito, K. Hiramatsu, and I. Akasaki, Jpn. J. Appl. Phys. 28, L2112 (1989).
- [5] I. Akasaki, H. Amano, K. Itoh, N. Koide, and K. Manabe, Inst.Phys, Conf. Ser. 129, 851 (1992).
- [6] S. Nakamura, N. Iwata, M. Senoh, T. Mukai, Jpn. J. Appl. Phys. 31, 1258 (1992).
- [7] S. Nakamura, T. Mukai, and M. Senoh, Appl. Phys. Lett. 64, 1687, (1994).
- [8] M. Koike, N. Shibata, H. Kato, S. Yamasaki, N. Koide, H. Amano,

and I. Akasaki, Proceeding of Topical Workshop on III-V Nitrides (TWN'95), 45 (1995).

[9] M. Koike, N. Shibata, S. Yamasaki, S. Nagai, S. Asami, H. Kato, N. Koide, H. Amano, and I. Akasaki, Mat. Res. Soc. Symp. Vol. 395, 889 (1996).

[10] M. Koike, S. Yamasaki, S. Nagai, N. Koide, S. Asami, H. Amano, and I. Akasaki, Appl. Phys. Lett. 68, 1403 (1996).

[11] M. Koike, N. Koide, S. Asami, J. Umazaki, S. Nagai, S. Yamasaki,N. Shibata, H. Amano, and I. Akasaki, SPIE (The International Society for Optical Engineerung), Vol. 3002, 36 (1997).

[12] S. Nakamura, Science, 956, 281 (1998).

[13] Y. Nakawa, Y. Kawakami, M. Runato, S. Fujita, and S. Nakamura,Appl. Phys. Lett. 981, 70 (1997).

[14] Y. Li, W. Fang, W. Liu, H. Liu, C. Mo, L. Wang, and F. Jiang, J.Luminescence (2006), proceeding.

[15] J. K. Sheu, G. C. Chi, Y. K. Su, C. C. Liu, C. M. Chang, W. C.Hung, and M. J. Jou, Solid State Electron. 1055, 44 (2000).

5장 결 론

본 논문에서는 기존의 HVPE 방법의 단점을 개선하기 위해 혼합소스 HVPE 방법을 제안하였다. 혼합소스 HVPE 방법은 Ga 용액에 성장하고자 하는 물질을 직접 녹인 혼합소스를 III족 소스 혹은 dopant로 이용하므로 장지 구조가 간단하고 다른 소스 물질이나 각종 도펀트를 이용한 질화물반도체 성장 실험시 필요한 소스나 각종 도펀트 가스 라인을 구축할 필요가 없으며 기존의 방법에 비해 간단한 메커니즘으로 질화물 반도체를 성장할 수 있는 장점이 있다. 또한 Sc, Cr, Te 등과 같은 새로운 물질 혹은 도펀트를 소스로 사용함으로 인해 다양한 분야에 응용될 수 있는 질화물 반도체를 성장할 수 있는 아주 유용한 방법이라고 판단된다. 따라서 본 연구에서 제안하는 혼합소스 HVPE법은 간단한 메커니즘으로 다양한 분야에 대한 응용할 수 있는 III족 질화물 반도체를 성장 가능한 매우 유용한 방법중의 하나가 될 것으로 기대한다.

혼합소스 HVPE 방법의 유용성을 증명하기 위해 AlGaN 결정, Tedoped GaN와 AlGaN 결정, Mg-doped GaN 결정, InGaN 결정, 그리고 헤테로 구조를 성장하여 그 특성에 대하여 연구하였다.

본 논문에서 제안하는 Ga 용액에 Al을 녹인 혼합소스 HVPE 방법에 의한 AlGaN 결정의 성장을 통하여 성장 가능성을 확인하였고 Al 조성을 조절하기 위해 혼합소스의 Al 원자분율 변화, 소스영역의 온도변화, HCl

유량변화 실험을 실시하였다. 900 ℃의 소스영역의 온도에서 Al 원자분 율을 0.134와 0.160으로 변화하여 0.5와 6%의 Al 조성을 갖는 AlGaN 결정을 얻었으며, 소스영역의 온도를 700에서 1000 ℃까지 변화하여 80 %에서 0.5 %의 Al 조성을 갖는 AlGaN 결정을 성장할 수 있었다. 또 한 HCl 유량을 5에서 20 sccm까지 증가시켜 성장한 결과 Al 조성이 4.2 %에서 5.2 %인 AlGaN 결정을 얻을 수 있었다. 따라서 본 논문에서 제안하는 혼합소스 HVPE 방법을 이용하여 AlGaN 결정을 성장할 수 있 었으며 소스영역의 온도를 변화함으로써 넓은 범위의 Al 조성을 갖는 AlGaN 층을 얻을 수 있었다.

또한 다양성이라는 혼합소스 HVPE 방법의 장점을 n과 p형 질화물 반 도체를 성장에 응용하였다. n 형 도펀트로 Te을 Ga 금속에 녹인 혼합소 스를 이용하여 성장한 Te-doped GaN 층은 Hall 측정을 통하여 Te 원 자분율에 따른 캐리어 농도가 1.0 x 10¹⁷ /cm³ 에서 2.0 x 10¹⁸ /cm³ 까 지 증가된 결과를 얻을 수 있었으며 Te-doped AlGaN의 경우 원자분율 과 캐리어 농도와의 관계로부터 전체적으로 9.0 x 10¹⁶ /cm³ 에서 7.5 x 10¹⁸ /cm³ 까지의 캐리어 농도를 가지는 n형 AlGaN 결정을 얻을 수 있 었다. p 형 도펀트로 Mg 금속을 이용하여 Mg-doped GaN 결정을 성장 한 결과 Hall 측정으로부터 Mg 원자분율에 따른 1.5 x 10¹⁶ /cm³ 에서 3.2 x 10¹⁶ /cm³ 까지의 홀농도를 갖는 p 형 GaN 결정을 얻을 수 있었 다. 또한 다양한 물질을 성장할 수 있는 mixed-source HVPE방법을 이

용하여 광소자(optical device)의 활성층(active layer)으로 주목받고 있 는 InGaN 결정을 성장하였다. 성장한 InGaN층은 XPS 분석을 통하여 In 원소를 확인할 수 있었으며 3%에서 10%의 조성을 갖는 InGaN 층을 얻 을 수 있었다. 따라서 InGaN층의 성장에 있어서도 혼합소스 HVPE법에 의해 성장할 수 있음을 제시할 수 있었고 Ga 원자분율에 의해 In 조성도 조절할 수 있었다. 또한 HVPE법을 이용하여 광소자의 활성층으로 주목 받고 있는 InGaN층의 성장에 있어 또 하나의 성장 가능성을 제시할 수 있었다. 그러므로 본 논문에서 제안하는 혼합소스 HVPE 방법은 AlGaN, n형 GaN와 AlGaN, p형 GaN, InGaN 결정을 얻을 수 있는 방법으로 아 주 유용한 방법이라 생각한다.

혼합소스 HVPE방법으로 성장할 수 있는 질화물반도체를 이용하여 헤 데로 구조를 가지는 소자 제작의 응용가능성을 보였다. 이를 위해 혼합소 스 HVPE 방법에서 헤테로 구조를 한번에 성장할 수 있도록 multisliding boat를 설계하였다. n-GaN templated 기판 위에 LED 모양의 SiO₂ mask를 형성한 후 Te-doped AlGaN cladding 층, InGaN 활성층, Mg-doped AlGaN cladding 층, Mg-doped GaN cap 층으로 구성되어있 는 헤테로 구조를 선택성장하였다. 그리고 n과 p metal을 형성하여 소자 를 제작하였다. 기판 상의 SAG-헤테로 구조에 대한 I-V 특성 결과 Turn on 전압이 4 volt 정도이며 저항은 253 Ω 그리고 역방향 전압이 5.5 V일 때 -1.2 mA의 leakage 전류가 발생하였다. 또한 주입전류가

20 mA일 때 소자의 EL 스펙트럼의 중심파장이 400 nm의 특성을 얻었 고 FWHM은 0.38 eV로 나타났다. 이로부터 활성층인 InGaN층의 In 조 성이 8 %정도임을 확인할 수 있었다. 따라서 혼합소스 HVPE 방법으로 성장한 n형과 p형 GaN와 AlGaN층, 그리고 InGaN층을 이용하여 헤테로 구조를 갖는 소자를 제작하여 그 특성을 제시함으로써 HVPE 방법으로 소자 제작이 가능함을 보여주고 있다.

그러므로 본 논문에서 새롭게 제안한 혼합소스 HVPE 방법이 III족 질 화물반도체 성장에 있어 경제적이고 다양한 분야에 대한 응용이 가능한 물질을 성장할 수 있으므로 매우 유용한 방법 중의 하나가 될 것으로 판 단한다.