

理學博士 學位論文

혼합소스 HVPE 방법을 이용한
화합물 반도체 결정성장 및 소자 연구

Study on the epitaxial growth and devices
about compound semiconductor using by mixed-source HVPE method



指導教授 安亨洙

2012年 8月

韓國海洋大學校 大學院

應用科學科 半導體物理專攻

田 憲 洙

本 論 文 을 田 憲 洙 의 理 學 博 士 學 位 論 文 으 로 認 准 함 .

委 員 長 이 삼 녕 印

委 員 심 준 환 印

委 員 양 민 印

委 員 이 효 중 印

委 員 안 형 수 印



2012年 8月

韓國海洋大學校 大學院

목 차

목차	-----	i
그림 목차	-----	iii
표 목차	-----	v
Abstract	-----	vi
I. 서론	-----	1
1. 연구목적	-----	1
2. III-V 화합물 반도체 결정성장의 역사	-----	3
3. LED 제조 기술의 변천사	-----	11
4. UV 광원의 응용분야 개요	-----	15
5. The solar cells	-----	24
References	-----	28
II. 실험 및 측정방법	-----	32
1. Hydride vapor phase epitaxy	-----	32
1) 서론	-----	32
2) HVPE를 이용한 화합물 반도체의 성장	-----	33
3) HVPE growth precursors	-----	35
2. 혼합소스 HVPE	-----	37
3. 구조적 분석	-----	40
1) X-ray diffraction	-----	40
2) Field-emission SEM	-----	41
4. 광학적 분석	-----	43
1) PL and EL	-----	43
References	-----	46
III. 화합물 반도체의 성장	-----	49
1. GaN의 물리적 특성	-----	49
1) 구조적 특성	-----	49
2) 화학적 특성	-----	50
3) 광학적 특성	-----	52
2. Al _x Ga _{1-x} N 층 성장	-----	53

3. 혼합소스 HVPE 방법을 이용한 $Al_xGa_{1-x}N$ 층 성장과 특성 -----	54
1) AlGaN 성장 -----	54
2) SEM -----	57
3) XRD -----	58
4) CL -----	63
4. Te-doped GaN와 AlGaN 층의 성장과 특성 -----	66
5. Mg-doped GaN 층의 성장과 특성 -----	70
6. CuInGaSe ₂ 박막의 성장 -----	72
1) CIGS 물성 -----	72
2) HVT 방법을 이용한 CIGS 성장 -----	74
References -----	78
IV. UV LED 제작 -----	82
1. 선택성장 -----	82
2. Multi-sliding boat system -----	85
3. 혼합소스 방법을 이용한 헤테로 구조성장 -----	87
References -----	92
V. 화합물 반도체의 특성분석 -----	93
1. UV LED -----	93
1) SEM -----	93
2) EL -----	94
3) TEM -----	97
4) Current-voltage(I -V) -----	100
5) Aging 측정 -----	103
2. CIGS solar cells -----	104
1) SEM and EDS -----	104
2) 용매열합성법 -----	112
3) CIGS 나노구조 성장 -----	113
References -----	118
VI. 결론 -----	120

그림 목차

I

그림 I-1	상용화를 위하여 제작된 LED 성능의 진화 -----	13
그림 I-2	빛의 파장에 따른 자외선의 분류 -----	17
그림 I-3	엑시머 램프의 단면도 -----	20
그림 I-4	광세정 메커니즘 -----	21
그림 I-5	태양광 소자의 효율 -----	27

II

그림 II-1	(a) 혼합소스, (b) 혼합소스 HVPE 개략도 -----	38
그림 II-2	XRD의 개략도 -----	40
그림 II-3	FE-SEM의 개략도 -----	42
그림 II-4	PL의 원리 -----	45
그림 II-5	PL 측정 시스템 -----	45

III

그림 III-1	(a) zinc-blende, (b) wurtzite 구조의 GaN -----	49
그림 III-2	Al 원자분율에 따른 혼합소스 HVPE로 성장된 AlGa _x N 층의 표면 SEM 사진 -----	57
그림 III-3	Al 조성과 포아송비의 관계 -----	59
그림 III-4	Al 원자분율에 따른 AlGa _x N 층의 XRD -----	61
그림 III-5	Al 원자분율에 따른 AlGa _x N 층의 Al 조성 -----	63
그림 III-6	Al 원자분율이 0.05인 AlGa _x N 층의 CL -----	65
그림 III-7	(a) Te 원자분율과 Te-doped GaN 층의 캐리어 농도, (b) Te-doped GaN 층의 XRD -----	67
그림 III-8	Te-doped AlGa _x N 층의 단면 SEM -----	69
그림 III-9	Te 원자분율과 Te-doped AlGa _x N 층의 캐리어 농도 -----	69
그림 III-10	Mg 원자분율과 Mg-doped GaN 층의 캐리어 농도 -----	71
그림 III-11	CIGS chalcopyrite 결정구조 -----	72
그림 III-12	CIGS 성장을 위한 HVT 개략도 -----	74
그림 III-13	CIGS 혼합소스 개략도 -----	75

IV

그림 IV-1	Multi-sliding boat의 개략도	86
그림 IV-2	$Al_xGa_{1-x}N/Al_yGa_{1-y}N$ 구조의 개략도	87
그림 IV-3	SAG-UV LED의 개략도	88
그림 IV-4	SAG-UV LED DH 성장의 온도 및 가스 유량 조건	89

V

그림 V-1	SAG-UV LED의 SEM	93
그림 V-2	주입 전류에 따른 SAG-UV LED의 EL	94
그림 V-3	주입 전류에 따른 발광세기와 반치폭과의 관계	95
그림 V-4	SAG-UV LED의 EL 그래프	96
그림 V-5	SAG-UV DH의 TEM	98
그림 V-6	SAG-UV DH의 TEM	100
그림 V-7	SAG-UV LED의 I-V 측정	102
그림 V-8	SAG-UV LED의 aging 측정	103
그림 V-9	CIGS 소스 표면의 SEM과 EDS	104
그림 V-10	CIGS 결정의 리간드들 간의 배위결합	105
그림 V-11	HVT 법으로 성장된 CIGS의 SEM	106
그림 V-12	HVT 법으로 성장된 CIGS의 EDS	107
그림 V-13	CIGS의 chalcopyrite 구조와 (112) hexagonal 구조	108
그림 V-14	undoped-GaN 기판에 성장된 CIGS의 SEM	111
그림 V-15	SLS 메커니즘 개략도	111
그림 V-16	성장영역의 온도가 850 °C의 CIGS 나노구조	115
그림 V-17	성장영역의 온도가 (a) 900, (b) 950 °C의 CIGS 나노구조	116

표 목차

I

표 I-1	전통조명과 LED 광원의 비교	12
표 I-2	LED 개발의 역사	14
표 I-3	자외선의 파장 별 작용 및 주요용도	23
표 I-4	UV 광원과 UV LED의 비교	23

II

표 II-1	HVPE에 의한 GaN 기판개발	33
표 II-2	혼합소스 HVPE의 다양성	39

III

표 III-1	AlN, GaN와 InN의 물리적 특성	50
표 III-2	Al 원자분율에 따른 AlGaIn 층의 Al 조성변화	62
표 III-3	CIGS의 물성	73

IV

표 IV-1	SAG-UN DH 구조의 성장조건	90
--------	--------------------	----

V

표 V-1	주입 전류에 따른 EL 결과	95
표 V-2	Al 원자분율에 따른 EL 결과	97
표 V-3	면과 면 사이의 격자상수 및 거리	109
표 V-4	Hexagonal plane에서의 Se 거리	109

Study on the epitaxial growth and devices about compound semiconductors using by mixed-source HVPE method

Hunsoo Jeon

Major in Semiconductor Physics

Graduate School of Korea Maritime University



Abstract

Compound semiconductor is largely used as a material with which many kinds of optical devices, electronic devices or solar cell, widely employed in everyday life, are made. In particular, nitride semiconductor with wide direct bandgap is largely applied as optoelectronic which emitting and detecting the light of blue-green UV range, due to its advantageous traits: high thermal conductivity, strength and chemical stability. Although light emitting diode(LED) is more highly commercialized and developed than any other devices, it has some tasks to solve the problems, such as defects, dislocation density, electrical conductivity and crystal quality.

The CIGS, another kind of compound semiconductor, is the I-III-VI₂ chalcopyrite compound semiconductor with direct bandgap and optical absorption coefficient, $1 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ which is higher figure than that of any other semiconductors, so high efficient solar cell can be produced even

with 1~2 μm thin film, and the electro-optic stability of it is very excellent for the long run. Hence, it is emerged as an inexpensive, high-efficient solar cell material to dramatically improve the economy of photovoltaic generation by replacing the expensive crystalline silicon solar cell currently used.

The HVPE method with which nitride semiconductor can be grown at the rate from dozens to hundreds μm , faster than with MOCVD or MBE method, is largely used for the GaN substrate production of thick film. Because of this trait, multilayer structure such as LED of thin structure is difficult to be grown with the HVPE method.

In this study, we suggests the mixed-source HVPE method that is a new one to control the composition in solid-state by adjusting atomic fraction in aqueous phase of solution, and the growth and property of matter of Te-doped GaN crystal are investigated by this method. And those Mg-doped GaN layer are examined by the same method. Based on the basic experiment above, the traits of ultra violet LED devices, produced by forming the DH(double hetero) structure of AlGa_N active layer, were evaluated. And the CIGS(CuInGaSe_2) thin film, a kind of compound semiconductor, was fostered by using the HVT(hydride vapor transport) method which was a new method suggested in this study.

On the other hand, it is known that AlGa_N layer is difficult to be grown evenly by using HVPE method. With this method, hillock or island forms of flaws are likely to be occurred from the concentration of Al because the response coefficients of Al with ammonia are higher than those of it with Ga. Hence, the thick film AlGa_N crystal growth of even surface is not easy and there are also many obstacles to the crystal growth due to the combination with oxygen or nitrogen. As the growth of thick AlGa_N layer with composition of even Al is not easy, it has been known that a lot of researches and new technologies would be needed in the future.

In this study, the AlGa_N layer grown by using the mixed-source HVPE

method was grown into three types of 0.05, 0.12, 0.26 according to atomic fraction. From the SEM measurements, it was shown that the more Al atomic fraction is increased, the more island or hillock on the surface are tended to be increased, and the result of XRD 2θ - ω scan measurement shows AlGaN(0002) peak. Based on the XRD peak, the composition ratios of Al were approximately calculated as 30, 42, and 55%. It is determined that the reasons why Al composition is not linearly increased in spite of the increase of Al atomic fraction are the increase of Al distribution on solid AlGaN layer due to the over-distribution of liquid mixed-source of Ga and Al or the decrease of Al distribution on solid AlGaN layer due to the oversaturation of liquid mixed-source of Ga and Al, because of the difference of distribution coefficient of Al in liquid source boat of Ga and Al of mixed-source. Based on the findings above, the potential growth of the AlGaN layer is shown, with the mixed-source HVPE method.

For the doping of GaN layer, Te was used as a n-type dopant. The amounts of Te was modified from 0.14 to 1.6 g, with 20 g of Ga, and the atomic fraction was calculated from 0.0038 to 0.041. The carrier concentration ranged from $1.8 \times 10^{17} / \text{cm}^3$ to $1.0 \times 10^{18} / \text{cm}^3$. As the atomic fraction of Te was increased, the carrier concentration of Te-doped GaN layer was also increased. The carrier concentration is usually known to be linearly increased according to the amounts of dopant.

Mg-doped GaN layer was grown by using the Mg as a p-type dopant for the doping of GaN. For the source, three samples were prepared by applying 0.04, 0.08, 0.16 g of Mg into 20 g of Ga, and each atomic fractions of Mg were 0.005, 0.011, 0.023. The results of Hall measurement are as follows: the carrier concentration was $1.4 \times 10^{17} / \text{cm}^3$, for 0.005 of atomic fraction of Mg; $2.6 \times 10^{17} / \text{cm}^3$, for 0.011; $4.2 \times 10^{17} / \text{cm}^3$, for 0.023. The more atomic fraction increased, the more carrier concentration increased. These results suggest the possibility of the growth of Mg-doped GaN by the mixed-source HVPE method. And this

method can be very useful in getting not only n-type but also p-type GaN crystal.

Based on the basic experiment above, SAG-UV LED was fabricated by using the mixed-source HVPE method. Sapphire substrate with GaN-template was used and the structure of SAG-UV LED used the selective area growth method(SAG) which has the advantage to reduce the dislocation from the substrate. The SAG-UV DH structure grown with HVPE consists of Te-doped GaN, Te-doped AlGa_N as n-clad layer, AlGa_N according to the atomic fraction of Al(0.05, 0.12, 0.26) as active layer, Mg-doped AlGa_N as p-clad layer and Mg-doped GaN as p-cap layer, which were in turn grown by using the multi-sliding boat.

The result of EL measurement, after metal process and thermal treatment, suggests that when the atomic fractions of Al of active layer are 0.05, 0.12, 0.26, each mean wavelengths of sample was 330, 300, 280 nm, respectively. Each compositions of Al was calculated as 25, 38, 45% by using Vegard's law on the basis of the mean-wavelength of EL, As the atomic fractions increase, the main wavelengths seemed to be move into short wavelength area. This result suggests that the modification of wavelength can be controlled depending on Al compositions, with the mixed-source HVPE method. In general, if the composition of Al in UV LED exceeds over 30%, the problems between Al and oxygen and difficulties related to the use of AlN substrate may be occurred. However, SAG-UV LED grown with the mixed-source method was proved to be an another method to solve the problems above, which demonstrates that SAG-UV LED can be successfully grown with the mixed-source HVPE method.

Although some flaws such as nanopipes occurred around AlGa_N active layer grown from TEM result, the dislocation from substrate was not observed. This result shows that the SAG method serves to reduce the dislocation between substrates and growth material. If the conditions of metal and thermal processes are optimized from the measurement of I-V

and aging, it is expected to produce the SAG-UV LED which has stronger traits: better operation voltage and reverse voltage property. The SAG-UV LED with multilayer structure was produced by using the HVPE method.

If the mixed-source method is well utilized, LED research will be economically supported through the method to produce the UV LED.

CIGS thin film and nano structure were grown not by the co-evaporate method, previous GIGS thin film manufacturing one, but by using HVT, a newer method. For the growth of GIGS, four elements, Cu, In, Ga and Se are put into one graphite boat with mass ratio of 3: 3: 1: 4, and synthesized at 1090 °C for about one and a half hours. Then, it was grown by HVT method after the production of a power form of GIG pellet with a mortar in order to enhance the uniformity of materials composition. Therefore, the GIGS structure of hexagonal plate was formed in the shape of butterfly, and Cu, In, Ga, and Se were detected from the measurement of EDS.

By fixing the temperature of source area at 750 °C and changing that of growth area from 850 to 900 to 950 °C, the modifications of GIGS nano structure were observed, according to the temperature change of growth area. When the temperature of growth area was 850 °C, the nano structures were formed in the shapes of nanohair, nanospoon, and nanorod. Each shapes of nano structure seemed to be formed according to the compositions of Cu, In, Ga and Se. As a result of EDS, Cu, In, Ga and Se were measured in two types except for nanorod grown into the shape of spoon. In general, the nano structures of GIGS formed on substrates were not grown in a constant direction. This is determined not to be influenced by the atom arrangement of substrates.

When the GIGS nano structures were formed by using the mixed-source HVT method, nanoplatelet or nanorod types were shaped at 900 °C of temperature of growth area, and nanotorpedo was shaped at 950 °C of temperature of it. Cu, In and Se were detected as the nano structures

formed from EDS. For the Ga source, nano structures were not detected over a certain temperature level of growth area. This suggests that the reactivity of Ga metal is influenced by the temperature of growth area. When the temperature of growth area exceeded 900 °C, CIS nano structure without Ga was formed from GIGS one. This is determined to be the application case of SLS mechanism used in synthesizing CuInS₂.

Based on this result, the nano structures with CIGS or CIS structures were formed by using the mixed-source HVT method. This suggests that HVT method can be also one method among the forming methods of nano structures with CIGS or CIS structures, and it is expected to be economic and useful method for the CIGS nano structure photovoltaic production.



I. 서론

1. 연구목적

화합물 반도체는 많은 종류의 광소자(optoelectronic or photonic device) 혹은 전자 소자(electronic device)를 만드는 재료로 이미 우리 생활 주변에서 널리 사용되어지고 있다. 광소자는 여러 종류의 display panel에 사용되는 LED(Light Emitting Diode), 광통신 시스템의 발광원으로 사용되는 LED, 반도체 레이저(semiconductor or photonic laser 혹은 laser diode) 그리고 레이저 빛을 수신하는 photo detector 등이 대표적이고, 고속 전자 소자(High speed electronic device)는 supercomputer의 고속 회로에 사용되는 Metal-Semiconductor Field Effect Transistor(MESFET), 마이크로파(microwave) 및 밀리미터파(mm wave)영역의 고속 작동을 위한 Modulation Doped Field Effect Transistor(MODFET) 등이 대표적이다. 뿐만 아니라 최근에 태양광 산업에 사용되는 화합물 반도체는 실리콘이 가지지 못한 특유의 전자 광학적 특성을 발휘하여 기존의 실리콘에 비해 그 성능이 월등하다.

일반적으로 HVPE(hydride vapor phase epitaxy) 방법은 III-V족 질화물 반도체의 종류인 GaN를 성장시키는데 사용되어 진다. 주로 LED 혹은 LD와 같은 복합 구조를 가진 소자를 성장하기 위한 장비로, 성장률이 시간당 수 μm 인 MOCVD(metal organic chemical vapor deposition) 방법과 시간당 성장률이 1 μm 이하인 MBE(molecular beam epitaxy) 방법에 비해 성장속도가 시간당 수십 μm 혹은 수백 μm 로 나타나 성장률이 다른 장비에 비하여 매우 빠르다는 장점을 가지고 있다. 또한 HVPE는 후막의 성장층을 얻기 위하여 사용되기도 한다. 따라서 HVPE의 장점인 빠른 성장률을 이용하여 사파이어 기판에 후막 GaN를 성장시켜 free-standing GaN 기판의 제작하는데 사용한다. 그러나 빠른 성장률로 인하여 그와는 반대인 얇은 층의 성장이나 여러 층으로 구성된 소자 제작을 위한 박막을 성장하기는 어려운 점이 있다.

본 논문은 HVPE 방법을 이용하여 3원소 화합물인 AlGaIn 결정을 성장시키는 것을 목적으로 GaN와 AlGaIn 결정의 n-, p-형 도핑을 혼합소스(mixed-

source) 방법을 사용하여 수행하였다. 이러한 기초 실험을 바탕으로 형성된 AlGaN 활성층의 DH(double hetero) 구조를 자외선(ultra violet) LED 소자로 제작하여 그 특성을 평가하였다. 또한 화합물 반도체의 한 종류인 CIGS(CuInGaSe_2) 박막에 HVT(hydride vapor transport) 방법을 제안하여 CIGS를 성장시키고자 한다.



2. III-V 화합물 반도체 결정 성장의 역사

- 1915 : AlN was synthesized

AlN 결정 성장은 1915년 Fichter와 Ostergeld[1]에 의해 처음으로 시행되었으며, 이들은 N_2 분위기의 상압에서 가열된 텅스텐 튜브 석영관을 사용하여 AlN을 합성하였다. 또한, AlN 합성은 1928년 Tiede et al.[2]에 의해 metal Al에 NH_3 가스를 흘려서 승화시켜 AlN을 합성시키는 방법은 30년 이상 동안 AlN은 작은 결정 혹은 파우더로 사용할 수 있었다. 몇몇의 논문에서는 작은 단결정을 AlN 파우더를 충분히 압축하여 승화하는 방법[3]을 통하여 AlN을 얻고 이러한 방법으로 결정의 특성이 결정된다[4]. 큰 결정도 또한 승화방법의 발전으로 생산되었다[5]. 그 후 Chu et al.[6]은 CVD(chemical vapor deposition) 방법을 사용하여 SiC 기판에 AlN 박막을 성장하였다.

- 1930~1932 : GaN was synthesized in powder

GaN는 20세기 초에 파우더 상태로 합성되었고[7, 8], 이러한 물질은 GaN의 결정구조, 격자상수와 광학적 특성의 연구에 시초가 되었다.

- 1969 : HVPE epitaxial growth of GaN

GaN의 에피택셜 성장은 Maruska와 Tietjen[9]에 의해 HVPE 기술을 이용하여 성장되었고, 이러한 성장방법 시도는 1970년 근처의 질화물 반도체 기판의 연구에 관한 첫 번째 과정에 관한 기초가 되는 연구였다. 비록 위의 실험은 의도적인 n-형 도핑이 아닌 일반적인 n-형 도핑으로 GaN가 성장되었지만, 이러한 시도는 GaN의 물리적인 특성[10~17]을 연구하는 예비의 연구로 적합했다. VPE 공정을 이용하여 성장 시 O_2 와 전이된 metal 사이에서의 오염이 도핑 제어를 어렵게 하여 순도를 유지하기 힘들다. 저 저항의 p-형 오믹 물질의 개발 실패로 인하여 1970년대의 GaN 개발은 거의 중단된 상태였다. 이것은 dopant passivation을 위한 H_2 역할의 불완전한 이해로 인해 발생한 것으로 판단되었다.

- 1971 : MOCVD growth of GaN films

MOCVD(metal organic chemical vapor deposition) 방법은 1971년 Manasevit et al.[18]에 의해 최초로 Si 기판에 질화물 반도체의 성장이 가능함을 증명하였다. MOCVD 방법은 다음 몇 세기 동안 질화물 반도체 성장법으로 가장 주목을 받았고 현재 질화물 반도체 소자의 응용에 있어 성장방법으로 각광받고 있다.

- 1975 : Bulk GaN growth

Madar 그룹은 후막 GaN 성장에 있어 Ga 용액으로부터 최초로 높은 N₂ 압력을 사용한 첫 번째 그룹이다[19]. 하지만 그 시기는 GaN(s)-Ga(l)-N₂(g)사이의 열역학적 특성에 관한 지식의 부재로 인하여 성장 공정을 제어하기 힘들었다. 이 때문에 이러한 실험에서의 결과는 높은 전도도를 지닌 n-형 GaN만이 성장되었다.

1980년대 초반에 Warsaw에 있는 HPRC(High Pressure Research Center)에서 고압 영역에서 GaN(s)-Ga(l)-N₂(g)의 열역학적 특성에 관한 체계적인 연구가 시행되었다[20]. 압력-온도 평형곡선은 가스 장치가 사용되었을 때, 20 kbar 이하의 압력에서 좋은 정확도가 결정되었다. 1990년 이전까지 GaN의 후막 성장은 성장 시스템의 순도적인 문제와 압력과 온도의 낮은 안정성으로 인하여 더디게 발전하였다. 하지만 이러한 기술을 바탕으로 10~15 mm 정도의 두께를 지닌 GaN 성장은 평탄하게 성장된다.

- 1981 : MOCVD epitaxial growth of AlN

Morita et al.[21]은 최초로 MOCVD를 이용하여 사파이어 기판에 AlN 단결정을 성장한 첫 번째 인물이다.

- 1986, 1991 : Low temperature buffer layer approach

비록 단결정의 질화물 물질을 성장하였다고 하더라도 질적으로 기대에 미치지 못하였다. Amano et al.[22]는 MOCVD 기술을 사용하여 저온 버퍼층 AlN

를 이용하여 GaN 결정 성장하는데 큰 공을 세웠다. Akasaki et al.[23]는 성장 모드와 버퍼층의 역할을 자세하게 설명하였다. 그들은 성장 온도로 가열한 후 버퍼층이 동시에 같은 방향으로 고밀도의 핵을 공급하여 성장막의 측면 성장을 촉진한 것을 발견하였다. 그 결과, 저온 버퍼층에 성장된 박막의 특성 즉, 표면 형태, 방출 강도 및 잔류 전자의 농도등과 같은 특성이 극적으로 개선되었다. 그 후, 1991년 Nakamura et al.[24]는 MOCVD를 이용하여 저온 GaN 버퍼층을 성장시켰다.

- 1988 : P-type doping of GaN

질화물 박막의 낮은 ohmic p-형 도핑은 CL(cathode luminescence)을 이용하여 박막을 연구하는 동안 달성되었다. 이를 통하여 저 에너지 전자의 주입 처리는 H₂ passivation과 passivate된 acceptor를 활성화하는 것으로 판명되었다 [25]. 이러한 결과는 GaN의 p-형 도핑이 실제로 가능함을 입증하는 것으로, 차후 III-V족 질화물 반도체에 흥미를 일으킬 것으로 예측된다. 몇 년이 지난 후 H₂ passivation을 제거하기 위하여 H₂가 없는 상태로 고온에서 열처리를 하는 방법이 시도되었다[26]. 그로 인하여 질화물 물질의 n-형과 p-형의 양쪽 형의 전도도를 제어할 수 있게 되었고, p-n junction 형태의 구조를 만들 수 있게 되었다.

- 1989 : Single crystalline growth of InGaN by MOCVD

Nagatomo et al.[27]은 최초로 MOCVD를 이용하여 InGaN 단결정 성장에 성공하였다. 이렇게 성장된 형태의 InGaN은 최근 GaN를 기반으로 한 발광소자의 활성층으로 많이 사용되고 있다.

- 1989 : Cubic nitride technology

질화물 반도체 계열은 입방 구조의 준안정의 특성으로 인하여, 평형상태와는 다른 성장법이 필요하게 되었다. 그 첫 번째 시도로 25년 전 CVD 방법으로 [28] 에피 성장을 위한 가장 적합한 기판을 찾는 것으로 시작되었다. 잘 알려진

바와 같이 MBE(molecular beam epitaxy)는 비평형 성장 방법으로, 많은 연구자들이 양질(입방 폴리 형태를 지님) 입방 구조의 GaN, AlGaIn과 InGaIn을 성장한 바 있다[29, 30].

- 1993 : ZnO buffer approach in HVPE growth

후막 GaN(두께 300 μm 이상) 층을 성장하기 위하여 Detchprohm et al.[31]은 ZnO를 버퍼층을 사용할 것을 제안하였고, 기관에서 화학적 에칭 방법을 통하여 쉽게 분리되기 때문에 ZnO 버퍼층을 사용하였다. 나아가, Lincoln 연구소[32]에서 지난 10여 년간 ZnO 버퍼층에 대한 조건을 최적화 하였고, 현재 사파이어 기관에 성장시킨 양질의 GaN 후막 성장을 위한 버퍼층으로 각광받고 있다.

- 1994 : Nitride contacts

비록 widegap 반도체의 오믹접합의 제작은 Si 혹은 GaAs에 비해 더욱 어려울 것으로 예상되지만, 기존의 GaAs의 오믹접합 기술로부터 시작되어 질화물 반도체까지 시행되었다. 오믹접합 기술은 질화물 광전자소자 기술의 정착을 위해 해결해야 할 중요한 최종 과제였다[33].

- 1996 : LT interlayer approach

1986년 MOCVD를 이용한 양질의 AlGaIn 층의 성장이 보고되었지만[34], 10여 년이 지나서야 소위 저온 “interlayer”이라 불리는 버퍼층을 이용하여 더욱 양질의 AlGaIn 층을 성장할 수 있었다. 이렇게 저온에서 성장된 interlayer는 고온의 층들 사이에 삽입되어 GaIn층의 전위밀도(dislocation density)를 줄여주는 역할로 사용되었다. 같은 방법의 시도로 높은 mole fraction을 가진 AlN 버퍼층을 이용하여 crack-free AlGaIn 층의 성장을 성공한 사례도 보고되었다[35]. 이러한 시도로 인하여 AlGaIn 층의 defect density를 줄임으로써 AlGaIn 층을 가진 LED의 응용이 가능하게 되었다. 이러한 후막의 crack-free AlGaIn cladding 층은 waveguide 층에서 underlying basal 층의 optical leakage를 방지해주고 레이저 고유의 단일 피크를 가지게 해 주었다[36].

- 1996 : Low-dimensional nanostructure nitride growth

양자점(quantum dot) 구조는 많은 관심을 지니고 있으며 특히, 광 방출 소자에서는 활성층 부근에서 전위로부터의 해로운 영향에서 벗어날 수 있는 방법이 될 수 있다. 즉, 재결합은 전위보다 훨씬 높은 밀도를 가지는 양자점에 집중된다는 것이다[37]. 다른 중요한 양자점 구조의 중요한 역할은 다량의 양자점 interlayer가 성장하는 동안 전위 필터의 역할을 함으로 strain을 가진 superlattice 층의 유사체 역할을 한다[38]. III-V 족 질화물 반도체에 있어서 양자점 성장의 여러 메커니즘이 사용된다. 첫 번째로 일반적인 방법으로 Stranski-Krastanow라고 불리는 성장법으로, 박막의 2차원 wetting 층을 이용하여 성장하여 동안 혹은 성장 중단 시 micro island 구조로 자발적으로 변하게 된다[39]. 두 번째 최근 많이 사용되는 방법으로 양자점을 성장하는 방법은 Si 또는 In의 비계면 활성층을 이용하는 방법이다[40]. 두 가지의 성장방법 모두 양자점의 크기와 밀도 분포를 어느 정도 제어할 수 있는 것으로 알려져 있다.

- 1997 : Lateral overgrowth technique

질화물 반도체의 헤테로 에피 성장에 있어 이질의 기판에 성장함으로 인하여 고밀도의 defect와 전위 등의 해결해야 할 주요 문제가 남아있다. 몇몇 그룹은 GaN 성장 시 threading 전위밀도를 줄이기 위하여 선택적 성장법(selective area growth) 혹은 ELOG(epitaxial lateral overgrowth)에 관한 연구를 시작하였다[41~43]. 이러한 성장방법은 결함 밀도를 향상시키고 Si과 GaAs를 기반으로 한 소자의 형성과 관련하여 이용되며 GaN 성장에 있어서 MOCVD와 HVPE의 성장에 많이 응용되었다. ELOG 성장법에 있어서, 먼저 몇 마이크로미터 두께의 GaN 층을 일반적인 MOCVD 방법을 이용하여 사파이어 기판에 성장시킨 후, SiO₂ 혹은 텅스텐 (W)을 특정 방향으로 stripe 시키는데 일반적으로 open 폭과 stripe 폭의 비가 2:1(혹은 이상) 정도이다. Open 영역과 stripe 영역에서 두 번째 GaN 층이 성장될 때 측면성장 전선이 뭉쳐 continuous 층을 형성하기 전까지 먼저 수직 방향으로 성장한 후 stripe 위로 측면 성장이 이루어진다. 이렇게 하여 stripe 영역 위에 재성장된 GaN 층의 전위밀도는 크게 줄어들었다. 이러한 방법을 사용한 연구자들은 전위밀도를 10⁵ cm⁻² 범위까지 줄일 수 있다

고 주장하였다. 이런 연구 결과들로 인하여 Nakamura et al.[44]는 ELOG 박막의 성장으로 인하여 연속 발전되는 violet LD의 수명이 획기적으로 개선된 것으로 보고하였다.

- 1998 : Pendeo-epitaxy

ELOG 방법을 이용하여 결함의 감소로 인한 혜택을 누릴 수 있게 하려면, 소자에 있어서 overgrown 영역을 제한하고 국한시켜야 한다. 개선된 방법은 R. Davis 그룹에 의해 'pendeo' 에피성장[45, 46]라는 이름으로 하나의 층 혹은 넓게 연결되는 층을 야기하는 방법으로 제안되었다. 박막의 SiO₂ stripe 패턴 주변으로 수직적인 성장 대신 GaN stripe 주변에 미리 에칭된 홈 위에 수평적으로 성장하는 방법을 사용하였다. 이 방법은 ELOG 성장법과 비슷한 전위가 휘어지며 얻어지는 장점과 외부의 mask 물질 즉, 불순물과 국소적인 strain의 근원인 외부 mask 물질의 부재 등의 장점이 있다.

- 2000 : Nucleation modifications

비록 ELOG와 pendeo epitaxy 방법으로 overgrown된 물질의 특성이 크게 향상된 것은 사실이지만 두 기술 모두 비교적 복잡한 공정 절차를 지니고 있고, 결정적으로 공정 가격이 비싸다. 품질의 향상뿐만이 아니라 공정 단가를 낮추는 방법이 인고 끝에 알려진 이후, 더욱 간단하고 효과적인 접근 방법에 관한 연구가 계속되었다. 아주 최근에는 nucleation procedure의 변경을 바탕으로 몇 가지 종류의 새로운 방법은 낮은 결함밀도의 증명으로 인하여 제안되었다. Wang et al.[47]은 MOCVD를 이용하여 저온의 버퍼를 기르는 방법으로 SiH₄과 NH₄가스를 흘리는 방법을 제안하였다. 그 대안으로 MOCVD로 GaN 성장 시 중간층으로 고온 박막의 Si_xN_y층을 증착하는 방법을 소개하였다[48]. 두 가지의 방법은 작은 nucleation island가 GaN 성장 시 수평적 성장모드를 증가시켜 threading 전위 밀도를 줄여줄 것이라 믿었다.

- 2000 : Modulation epitaxy

Modulation epitaxy는 성장 방해 (시간적인 변화) 혹은 유량의 변화 중 Keller et al.[49]는 MOCVD 방법에, Zhang et al.[50]는 HVPE 방법에 접목시켰다. 이러한 간단한 대안은 defect의 감소와 crack이 발생하는 두께의 증가로 이어졌다. 이러한 self-limiting 성장 메커니즘과 수평적인 Ga 확산의 향상은 물질의 개선 방법으로 제안되었다.

- 2000 : MOCVD-GaN templates for MBE and HVPE GaN growth

사파이어 기판에 GaN 성장을 위한 template 사용은 최초로 MBE 방법으로 시행되었다. Heying et al.[51]은 앞에서 언급한 버퍼층을 이용하여 성장하였을 때 mobility가 $1200 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 이상 향상되었고, 최고의 값은 MBE 방법으로 성장한 GaN 물질로 보고되었다. HVPE를 이용하여 GaN 성장을 위하여 MOCVD를 이용한 GaN template는 Paskova et al.[52] 제안되어 성공적으로 시행되었다. 이것은 사파이어 기판에 GaN 성장 시 MOCVD의 template층이 잔여 n-도핑으로 인한 농도와 nonuniform 분포를 감소시키고, HVPE로 성장된 GaN 층에서 부분적인 compressive stress를 완화시켜 계면의 구조적인 결함을 제거하는데 도움을 주는 것으로 판단된다. 넓은 가용성과 최적의 성장 조건으로 MOCVD로 성장된 버퍼층은 후막 HVPE로 성장된 아주 좋은 양질의 결정 품질을 쉽고 저렴하게 성장할 수 있게 하였다.

- 2000 : Free-standing HVPE-GaN films

질화물 소자 구조의 성장을 위하여 대규모의 bulk GaN가 기판으로 사용되면서, HVPE 방법과 더불어 또 다른 방법인 기판을 제거하는 방법에 관한 연구가 주목을 받고 있다. 기판으로부터 성장된 GaN 층을 제거하기 위하여 여러 가지 종류의 기판이 사용되었다. 그 중 가장 쉬운 방법중 하나인 Si를 기판으로 사용하여 화학적인 에칭 방법으로 Si 기판을 제거하는 방법이다. 또 다른 분리 시도 방법으로 Melnik et al.[53]에 의해 제안된 SiC 기판에 reactive ion 에칭 방법이다. 사파이어를 기판으로 사용하는 경우에는 HVPE로 성장된 후막 GaN

층은 추가적인 crack을 최소화하기 위하여 매우 오랜 시간의 기계적인 연마공정이 필요하지만, 공정의 단순함으로 인하여 유망한 방법이 될 것으로 추측된다. 비슷한 방법인 연마 혹은 절단 방법을 이용하여 사파이어 기판을 제거하는 방법을 사용하여 절단된 면의 LD의 lifetime이 증가되는 결과를 얻었다. Wong et al.[54]과 Kelly et al.[55]에 의해 GaN를 사파이어 기판으로부터 제거하는데 pulsed UV laser를 사용하여 laser-induced lift-off 공정으로 제거하였다. 비록 기판에 작은 bowing의 존재는 해결해야 할 문제이지만 이 방법을 이용하여 2-inch free-standing GaN quasi-기판의 제작이 가능함을 보였다[56, 57]. 아직 bulk GaN의 사용화가 가능하기에는 결함밀도 등과 같은 면에서 개선해야 할 문제가 많이 남아있다.



3. LED 제조 기술의 변천사

기후변화와 에너지 문제는 전 세계적으로 중요한 이슈로 부각되고 있으며, 특히 2008년 글로벌 경제위기 이후 녹색성장이 새로운 성장전략으로 대두됨에 따라 한국을 비롯한 세계 각국은 저 탄소 녹색성장을 국가성장 엔진으로 채택하고 이를 적극 추진하고 있는 것이 현실이다. 특히 조명분야는 전체 전력 소비량의 약 20% 정도를 차지할 정도로 에너지 절감 영향력이 큰 산업 분야임에 틀림없다.

이러한 글로벌 녹색 패러다임 속에서, 전기에너지를 빛 에너지로 변환시키는 반도체 광원인 LED는 에너지 절약적이고 환경친화적이며 고효율, 장수명, 다양한 색채 구현 등의 장점을 토대로, 기존 조명을 대체할 뿐만 아니라 녹색성장 에 부합하는 차세대 조명으로 크게 각광받고 있다. 또한 인체에 유해한 물질을 사용하지 않아 친환경적이며, 반도체의 특성상 적절한 방열설계와 전원 설계를 통해 50,000시간 이상의 수명을 보장하며, 이는 기존 백열전구 수명의 약 30 배, 형광등 수명의 약 5배에 달하는 수치이다. 또한 외부의 유리가 내부 기체를 보호하는 기존 조명기구와는 달리, LED 조명은 고체 상태의 반도체로 이루어져 외부 충격에 강하고, 안전사고에도 강한 장점이 있다. 이러한 장점으로 LED는 거의 모든 산업에 응용 가능하므로, 거대한 부품소재 시장으로서의 잠재성을 지니고 있으며, 인간의 감성 충족 등 새로운 고부가가치 신산업으로서의 가치가 매우 높다. LED는 조명 기능을 필요로 하는 가전, 자동차, 의료기기, 디스플레이, 환경, 건축 등 모든 산업을 후방산업으로 하고 있으며, 시장규모가 가장 큰 일반조명시장에서 LED 광원이 가정 및 사무실용 일반조명을 대체하게 된다면 메모리 반도체를 능가하는 거대한 부품소재 시장을 형성할 것으로 전망된다. <표 I-1>에 전통 조명과 LED 광원의 특징을 비교하여 LED의 응용분야를 나타내었다.

<표 I-1> 전통조명과 LED 광원의 비교

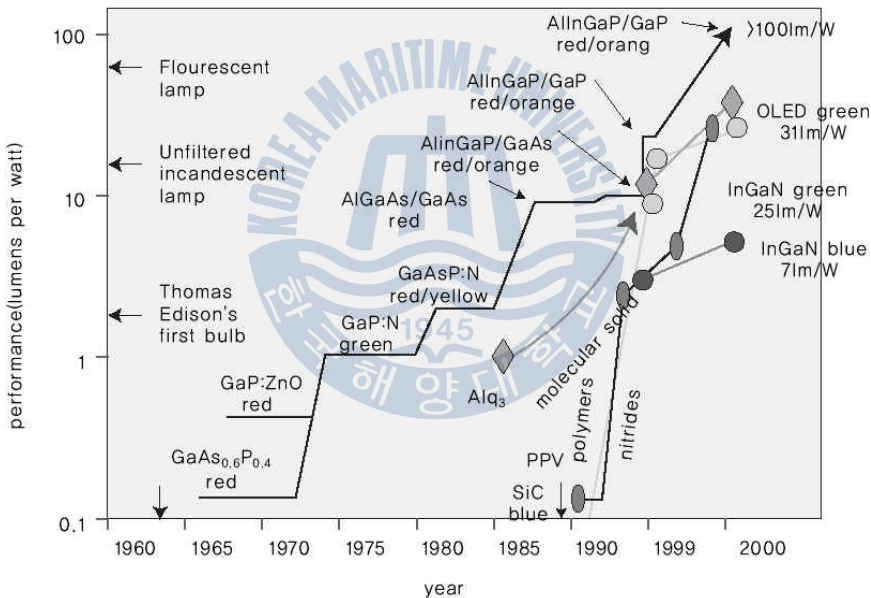
구분	전통조명	LED 광원		
장점	On / Off 제어	다색 및 다단계 밝기 제어	→	지능, 감성조명
	느린 응답속도 (형광등 : 1~3초)	빠른 응답속도 (~10 나노초)		
	소형화 한계	소형 및 슬림화 (칩 : 0.3 1mm)	→	휴대폰, LCD BLU
	광전환 효율 낮음 (백열등 5%, 형광등 40%)	광전환 효율 높음 (최고 90% 잠재효율)	→	고효율 광원 CO ₂ 저감
	수은 사용 (기체광원)	무수은 (고체광원)	→	친환경
	발광대역 집중 불가	발광대역 집중화	→	특수조명 활용 (가전, 의료, 농수산)
	짧은 수명 (3천~7천시간)	긴 수명 (5만~10만Hr)	→	유지관리 용이
단점	내열 성능 우수	열에 취약	→	별도 방열설계
	가격 저렴	높은 가격	→	보급애로

※ 지식경제부 보도자료 참조

GaN는 III-V족 질화물 반도체를 기반으로 한 화합물 반도체는 광소자 분야에서 LED 기반 물질로 각광받고 있다. 자연과 축복받은 $(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})_y\text{Al}_{1-y}\text{N}$ 화합물은 연속적이고 직접천이 밴드갭 반도체를 UV에서 가시광 영역의 파장을 지닌다. 그래서 직접천이 밴드갭 반도체가 전기에서 빛을 생성하는 가장 효율적인 수단이라고 판단된다.

밝은 청색의 InGaN 기반 LED는 기본적으로 LED 기술의 혁명을 주도하였고, 근접할 수 없을 정도의 거대한 새로운 시장을 열게 되는 업적을 남겼다. GaN를 기반으로 한 LED 물질의 주목할 만한 발전은 물질의 합성과 제조에 있어서 몇 가지의 주요 혁신에 의존해 왔다. III-V족 질화물 반도체 연구에 있어서 p-n 접합의 부재와 낮은 결정성은 수십 년간 질화물 반도체에 관한 연구의 발전을 둔화시키는 요인으로 작용하였다. 1994년 Nakamura et al.[58]에 의해 개발된 InGaN/GaN 이종접합구조의 LED와 1990년 Akasaki와 Amano[59]에 의한 GaN

의 p-형 도핑은 III-V 질화물 반도체가 널리 인정받고 재 점화되는 계기가 되었다. 1971년 Pankove에 의해 최초의 LED 개발 이후 20여 년의 시간이 지난 후, 1994년 Dingle et al.[60]에 의해 GaN 결정에서 광학적으로 pump된 자발 방출의 발견과 청색 레이저의 제작이 시행되었다. 1980년 말에는 display 영역에서의 고휘도 LED용의 개발이 괄목하게 진전되었다. 이러한 상업화를 위한 중요한 화합물 반도체의 물질에 대한 LED의 주목할 만한 혁명은 <그림 I-1>에 나타내었다. 주목할 만한 발전은 AlGaAs, AlGaInP, 그리고 AlGaInN 화합물 반도체의 개발이다. 특히, 1989년 Akasaki에 의해 p-n 접합이 최초로 보고된 후 GaN 기반으로 한 p-n 접합의 LED의 효율은 급격하게 증가하였다. 이것은 주로 헥테로 접합 기반의 LED에 의해 효율이 증가하였다.



<그림 I-1> 상용화를 위하여 제작된 LED의 성능의 (lumens/watt) 진화

GaN와 GaAs를 기반으로 한 LED는 새로운 LED의 시장을 활성화 하였다. 몇 년 동안 solid state 소자 연구자들은 고 휘도의 청색 광원을 얻는 방법을 꿈꿔왔다. 최근에 되어서야 청색, 녹색, 적색 LED를 조합하여 가시광 영역의 어떠한 색도 만드는 방법 혹은 하나의 청색 LED에 형광체를 조합하여 백색 LED를 제작하였다. 이런 개념은 매우 높은 신뢰도를 기반하는 solid state의

반도체 소자임으로 아주 매력적이다. 1977년 Craford에 의해 LED의 평균 수명이 수만 시간으로 밝혀졌다[62]. 가시광 영역과 백색 LED는 옥외용 TV, 신호등, 스캐너, 전등과 자동차의 backlight등의 많은 응용영역에서 사용되고 있다. GaN의 또 다른 광범위 응용영역으로 고밀도 광학 자료 저장 시스템을 위한 청색 LD의 구현이다. 광학 콤팩트 디스크 (CD)와 DVD(digital video disc)의 저장 밀도는 레이저 파장의 제공에 반비례하기 때문에 저장 용량의 4~8배 증가를 위해서는 짧은 파장의 레이저 다이오드의 구현이 필요하게 되었다. GaN의 상용화를 위한 미래의 연구방향으로 광학 저장장치, 광원 에너지 효율, 광통신, 광프린팅, projection TV와 의학 분야에 대한 연구가 필요할 것이다. GaN 제조량의 증가와 비용 감소로서 경제적이고 안정적인 조명이 필요한 어느 곳이든 GaN를 기반으로 한 LED와 LD의 사용분야는 증가할 것이다. <표 I-2>는 LED 개발의 역사를 년도 별로 정리하여 나타낸 표이다.

<표 I-2> LED 개발의 역사

Year	Discoveries
1907	Marconic 연구소의 Henry Joseph Round는 SiC의 결정 EL을 이용하여 cat's-whisker detector를 개발함
Mid 1920s	러시아의 Oleg Vladimirovich Losev.에 의해 최초의 LED가 개발됨
1955	Radio사의 Rubin Braunstein에 의해 GaAs와 화합물 반도체를 이용하여 적외선 광원의 개발을 보고함
1957	RCA 연구소에서 LED를 개발함
1962	Nick Holonyak Jr.가 최초로 실용적인 가시광 영역의 LED를 개발함. GaAsP를 이용하여 적색 영역의 광원이 시장에 나옴
1968	Monsanto와 Litronix사에서 최초로 경제적이며 대량생산이 가능한 LED를 생산함
1972	M. George Craford에 의해 기존의 적색 LED보다 10배 밝기를 가진 황색, 적황색 LED를 개발
1980	고효율/고휘도의 적색, 황색, 녹색 LED를 구현함
1993	치아 화학에서 청색 LED에 형광체를 이용하여 고휘도의 백색 LED를 창시함.
1995	광원의 조합으로 최초의 백색 광원이 최초로 생산됨
1997	백색 LED가 사용화 되기 시작함

※ Source from Fördergemeinschaft Gutes Licht and OPTO eletronix, IEEE presentation slides and www.wikipedia.com, last update May 2009

4. UV 광원의 응용분야 개요

태양으로부터 발산되는 방사에너지는 <그림 I-2>와 같이 파장이 400 nm 이하인 자외선(X선, γ 선 포함)의 성분 비율이 11%, 파장 400~700 nm의 가시광선이 40%, 파장 700 nm이상의 적외선 49%의 비율로 구성되어 있다[63]. 특히 태양으로부터 방사되는 자외선은 파장, 태양의 천정 각, 대기권 상층부에 도달한 태양광선의 초기 스펙트럼, 오존층 두께, 구름 등의 영향을 받으며 이산화황 등과 같은 대기인자에 의하여 흡수, 분산, 반사되고, 293 nm이하 파장대역의 자외선은 대기권을 둘러싼 오존층등에 의해 흡수되어 지표면에는 직접 도달되지 않기 때문에 약 1~5% 정도의 자외선만 지표면에 도달한다.

이러한 자외선은 1801년 독일의 화학자 리터가 가시복사 외측의 약 10~400 nm에 이르는 파장이 극히 짧은 화학작용이 강한 복사가 있다는 것을 발견한 것으로, 적외선을 열선이라고 하는 것에 대응하여 화학선이라고 하기도 한다[64].

자외방사(Ultraviolet radiation)는 보통 UV라고 줄여서 사용된다. 자외방사는 1980년 후반부터 『자외선』이라는 전문용어로 사용되기 시작하였으며 UV방사에 관한 연구가 국제조명위원회의 과제로 등장하면서 자외선A(UV-A), 자외선B(UV-B), 자외선C(UV-C), 진공자외선(UV-V)이라고 하는 자외방사의 파장구분이 제안되었다.

자외선은 특정 파장을 중심으로 그 부근 대역에 있는 파장물질이 각각 여러 가지 작용을 나타내는 데 150~200 nm의 자외선은 음이온과 오존을 생성하여 탈취, 공기청정 및 표백산화작용을 하여 인간에게 상쾌감과 피로회복, 진통의 효과를 준다.

210~329 nm의 자외선은 살균작용을 하는데 특히 250~260 nm의 파장에서 가장 강한 살균작용을 하며 물, 공기 중의 미생물이나 기타 물질의 표면 살균에 이용된다.

일반적으로 생물에 자외선을 조사하면 그 자외방사의 광자 에너지에 의해 조사를 받은 부분의 분자나 세포가 화학변화를 일으켜 부분적으로 손상이나 상해를 받아 이상이 생긴다. 만약 생물의 개체가 크면 손상이나 상해를 받은 부분의 비율이 개체 전체에 비해 작기 때문에 지속적으로 자외선을 조사받지 않는

한 생물의 생존에 직접적인 영향을 미치지 못한다. 그러나 세균이나 곰팡이 등의 미생물과 같이 개체의 크기가 작은 경우는 손상이나 상해를 받는 부분이 상대적으로 크기 때문에 죽게 된다.

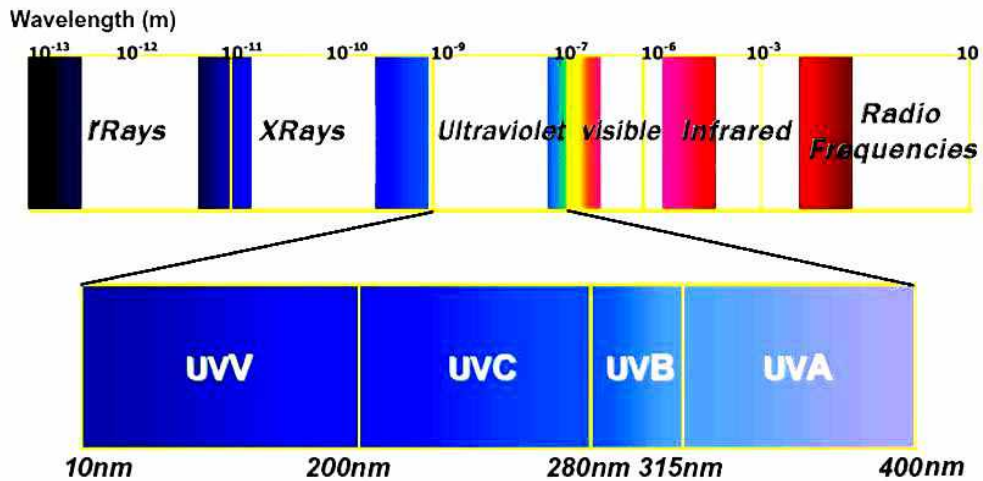
220~340 nm의 자외선은 체내지방의 일종인 7-데히드로콜레스테롤 또는 이와 비슷한 스테로이드 물질과 광화학적 반응을 일으켜 진피층에서 비타민 D를 형성한다. 자외선이 부족한 지방 또는 계절에는 비타민 D의 결핍증으로 구루병 환자가 발생하기도 한다.

건강선이라고 불리우는 290~320 nm의 자외선은 인체의 피부에 홍반 현상을 일으킨다. 피부에 자외선이 조사되면, 2~5 시간 후에 모세혈관이 확장되어 피부 표피세포의 변성이 일어나고 약 24시간이 경과하면 반응이 종료된다. 이때 자외선의 조사량이 너무 많으면 모세혈관의 투과성이 증대되고 조직의 부종이 생기며 수포현상과 박피현상이 일어난다. 또한 자외선은 홍반형성에 이어 색소 침착을 발생시킨다. 기저세포층에 도달한 자외선에 의하여 말피기층에 있던 색소가 진피층으로 이동하고 한편으로는 색소가 증식되며 표피와 진피의 두께가 증가하는 일종의 순화현상이 나타나며 280~320 nm 파장의 자외선에 의해서 피부암이 발생할 수가 있다.

화학선이라고 불리우는 320~400 nm의 자외선은 광화학 반응을 일으키기 때문에 HCl, 메칠렌청의 산화, 유화아연의 환원, 형광작용, 광중합, 잉크경화, 시사프린터 등의 응용에 사용된다.

그 외에도 자외선은 혈액에 대한 작용을 하여 계속 자외선에 조사되는 경우에 적혈구, 백혈구 및 혈소판이 증가하는 경향이 있으나 빈혈증 치료의 효과는 없다. 또한 피부질환에 자외선을 조사하면 병적 조직을 파괴하고 건강 조직의 증식을 촉진시키는 효과를 거둘 수가 있으며 태양자외선에 의한 피부병 치료는 오래 전부터 행해져 오고 있다.

오늘날 이러한 자외선의 작용은 인쇄, 접착분야, 살균분야, 세정기술의 응용 분야 등 각종 산업분야 및 의료, 환경 분야에서 폭넓게 이용되고 있는 21세기 산업발달의 필수 기술로서, 현재 크게 기대되고 있는 나노테크놀로지도 이러한 UV이용기술에 기반을 두고 있다.



<그림 I-2> 빛의 파장에 따른 자외선의 분류

- UV 살균

근래, 자외선을 사용하는 살균방법은 화학약품의 사용에 따른 폐해, 환경의식과 위해요소 중점관리제도인 HACCP 등의 위생관리의 중요성이 부각되면서 다양한 분야에서 사용되고 있다. 자외선을 이용한 살균은 크게 물질표면에 직접 자외선을 조사하는 표면살균, 물 또는 용액을 살균하는 유수살균, 공기 중에 존재하는 세균을 살균하는 공기살균 등으로 나누어지며 식품분야, 위생분야, 의료분야 등에서 사용되고 있다.

세균을 포함하는 모든 생물의 세포 내에는 유전정보를 주관하는 핵산이 존재하며, 자외선이 조사되면 핵산은 이를 흡수하여 일부의 피리미딘이 피리미딘이량체를 형성하기 때문에 유전자로부터의 전사제어나 신진대사에 지장을 초래한다. 따라서 자외선으로 세균 자체가 즉시 죽는 것은 아니지만 대사능력, 증식능력이 없는 상태로 되며 이를 불활화라고 표현한다.

소량의 자외선을 조사했을 경우 세균의 종류에 따라서는 활성을 취하려는 현상 즉, 광회복이 일어난다. 이러한 광회복에는 300~500 nm의 파장대역에 의하여 활성화된 광회복효소에 의한 효소적 광회복과 근자외선에 의하여 간접적으로 복원되는 비효소적 광회복의 두 가지가 있으며 대상 균이 광회복하는 경우에는 그 회복레벨을 고려하여 자외선 조사량 등을 결정할 필요가 있다.

자외선에 의한 살균효과는 자외선의 파장대역에 따라서 크게 달라진다. 살균에 가장 유효한 파장은 250~260 nm 대역이지만 파장대역 210~329 nm의 자외선도 살균효과가 있다. 세균에 자외선을 조사하는 경우 그 필요량은 균종에 따라 다르고, 동일 균종이라 할지라도 존재하는 환경에 의해서도 달라진다. 따라서 살균에 사용할 때에는 사용 환경 중에서 자외선의 내성이 가장 높은 균종을 선택하고 이것을 지표균으로 하여 필요한 자외선 조사량 등의 조건을 결정하는 방법을 취한다. 특히 균종이 특정하지 않은 경우에는 검은 곰팡이 또는 고초균 등 일반적으로 자외선 내성이 높은 균종을 지표균으로 사용하며 자외선 조사에 의한 균의 생존율은 다음의 식으로 표현된다[65].

$$S = \frac{P}{P_0} = e^{-\frac{Et}{Q}}$$

여기서, S : 균류의 생존율

P_0 : 자외선 조사전의 균 수

P : 자외선 조사후의 균 수

E : 유효한 자외선조도 [mW/cm^2]

t : 조사시간 [초]

Q : 생존률 S를 $1/e=36.8\%$ 로 하는데 필요한 자외선의 양

살균에 사용되는 UV광원은 살균작용이 가장 큰 250~260 nm 영역의 자외선을 효율적으로 발광하는 저압 수은램프가 일반적으로 널리 사용되고 있으나 최근에는 고압 수은램프 및 크세논램프도 살균의 용도로 사용되고 있다.

식품분야에 자외선이 가장 많이 이용되고 있는 것은 표면살균으로서 생선, 어묵 또는 계란 등 식품의 보존기간 연장, 식품포장재 또는 음료의 캔이나 용기의 살균에 사용되고 있다. 특히 고출력형의 UV시스템이 개발된 이후에 자외선을 이용한 표면살균의 이용은 급격히 증가하고 있는 추세이다.

식품의 표면을 자외선으로 살균할 경우 대상으로 하는 식품의 재질열화, 색조, 풍미 등에 대하여 사전에 충분한 고려가 이루어져야 하고, 2차 오염 방지

를 위하여 가능한 한 최종 공정에 가까운 위치에서 사용하는 것이 바람직하다.

물 또는 용액을 대상으로 하는 자외선살균의 경우에는 물을 흘리면서 살균을 하기 때문에 일반적으로 유수살균이라고 부른다. 유수살균장치에는 대상용액의 조사방법에 따라 크게 외조식과 내조식으로 구분되며, 살균효율과 사용의 편리성 때문에 내조식이 널리 이용되고 있다. 유수살균장치는 물과 램프를 격리한 램프 재킷의 내부에 UV램프를 넣은 살균조와 전원장치로 구성된다. 근래, UV램프의 고효율화와 다fms 방식의 사용으로 장치의 살균 처리능력이 높아져서 고초균의 경우 200 m³/h에 99.9%의 살균처리가 가능한 대용량 장치도 있다.

유수살균장치를 사용할 때에는 처리유량, 처리대상균, 처리액의 투과율, 처리액의 온도, 부유물의 유무, 처리액의 특성 및 램프의 수명과 재킷의 오염유무 등을 고려할 필요가 있다.

공기 중에 부유하는 세균은 먼지 또는 물방울 등에 부착되어 있는 경우가 많고 사람이 있는 곳에서는 의류, 모발 등에 존재하기 때문에 깨끗한 환경을 필요로 하는 식품 제조공장 등에서는 이러한 세균이 상품 등에 영향을 미치지 않도록 공기살균 장치를 사용한다.

공기살균 장치로는 자연대류를 이용한 행거형이나 통형이 주류였지만 근래에는 UV램프를 장치박스 내에 배치하고 팬을 이용하여 강제적으로 공기를 램프 근방으로 통과시키는 공기순환타입과 보다 유효한 살균효과를 위하여 사람이 없는 야간에 작업 공간 등을 직접 자외선으로 조사하도록 하는 개폐식의 살균 장치 등이 사용되고 있다.

공기살균은 세균에 자외선이 직접 조사되지 않으면 효과가 없기 때문에 완전한 무균상태를 바라는 것은 어렵지만 보다 깨끗한 작업환경을 필요로 할 경우 사용되고 있다.

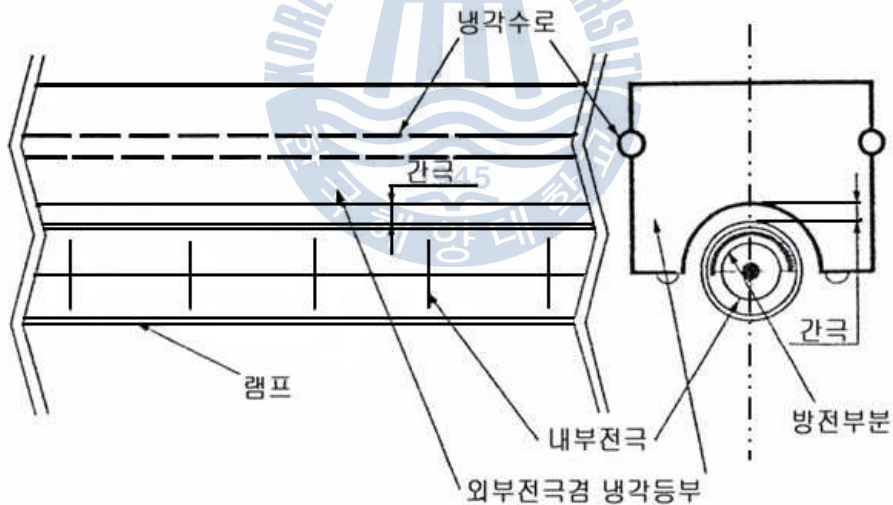
- UV 세정

자외선을 이용하여 소재 표면의 유기물을 분해, 산화하는 장치로서 UV 광세정이라고도 불리는 이 기술은 1972년 Bolom과 Kunz에 의하여 기본 원리가 확립된 이후 새로운 세척 기술로 발전해 오고 있다. 최근 전기, 전자의 정밀 부품에서 청정도의 요구가 더욱 엄격해지고 충전재 및 도료 접착제의 밀착강도에

대한 요구에 강해짐에 따라 단과장 자외선을 사용한 표면 청정의 기술은 간단하게 소재의 밀착 강도를 높이면서 소재에 손상을 주지 않는 세정 방법으로 각광을 받고 있다. 특히, LCD, PDP, OLED 등 디스플레이 장치의 플랫 패널 제조공정에는 레지스트 도포 전 세정, 배광막 도포 전 세정, 컬러필터 도포 전 세정 등의 드라이 세정이 사용되고 있다.

대표적인 드라이 세정용 광원으로는 저압 수은램프와 엑시머 램프가 있다. 엑시머 램프는 드라이 세정용 UV광원 중에서 가장 단과장인 172 nm의 자외선을 방사할 수 있기 때문에 단 시간의 세정이 가능하며 현재 세정 프로세스용 광원으로서 저압 수은램프 대용으로 각광받고 있다[66].

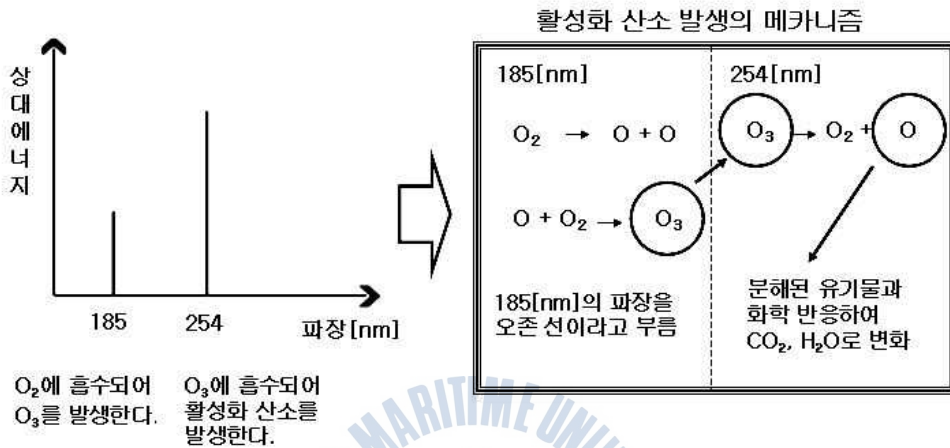
<그림 I-3>은 엑시머 램프의 단면도를 나타내고 있다. 엑시머 램프는 내부 전극과 외측 전극사이에 유전체를 사이에 두고 전압을 인가시켜 방전을 일으킨다. 내부 전극이 고압측이고 외측 전극이 저압측이기 때문에 방전은 램프 내부의 등구측에서만 발생하고 피조사측의 램프 내면에서 방전은 발생하지 않는다.



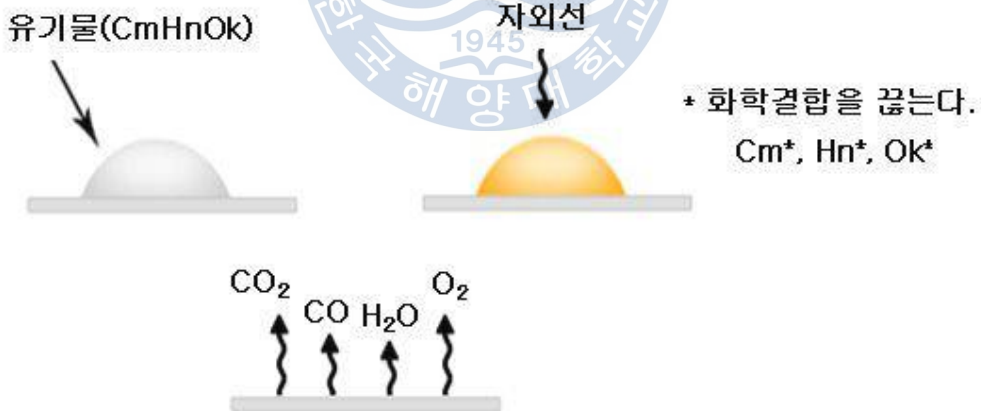
<그림 I-3> 엑시머 램프의 단면도

UV세정의 메커니즘은 <그림 I-4>와 같이 저압 수은램프 또는 엑시머 램프로부터 방사된 자외선에 의하여 유기화합물의 결합에너지 이상의 에너지를 가하여 유기화합물의 결합을 끊고 대기 중의 O₂를 분해하여 활성산소(O*)를

생성한다. 생성된 활성산소(O*)는 분해된 유기물과 서로 반응하여 이산화탄소(CO₂), 물(H₂O)등을 생성한다. 이러한 과정을 기관 등의 표면세정에 이용하는 것을 드라이 세정이라고 한다.



(a) 활성화산소 발생의 메카니즘



(b) 광세정 메커니즘

<그림 I-4> 광세정 메커니즘

- UV 경화

자외선을 이용한 식품보존처리, 잉크, 코팅, 접착 등의 UV경화 기술은 고대 이집트 시대로 거슬러 올라가 태양광을 이용하여 미이라의 덮개 천에 함침시킨 시리안 아스팔트의 경화에 사용되었다는 기록이 있으며, 1969년 미국에서 다색 오프셋 카톤 인쇄기로 공업화에 성공한 것을 시작으로 목공 제품의 도장에도 사용되어 왔다.

UV경화 기술에 사용되는 잉크 등의 UV경화 수지는 녹지 않는 무용제로 구성되어 있어서 경화 시 용제의 휘발 등이 없기 때문에 PRTR법, 오취방지법 및 ISO 14000 등의 환경에 관계하는 규제나 관리에 대해 매우환경 친화적인 기술이며 순간적으로 경화를 시킬 수 있기 때문에 생산성 측면에서도 우수하다. 이러한 UV경화 기술은 UV경화수지에 포함되는 광중합 개시제의 광흡수 파장 대역과 조사되는 파장의 정합성이 경화효율을 좌우하므로 UV경화수지의 광흡수 특성과 UV경화장치로부터 조사되는 자외선의 분광특성을 이해하는 것은 매우 중요하다.

UV경화장치는 일반적으로 UV광원, 조사기, 전원장치, 냉각장치 및 UV 경화수지 도공장치 등으로 구성된다. 피조사물에 도공된 UV경화수지에 광원으로부터 방사되는 자외선 파장의 적절한 에너지를 얻는 것이 중요하며, 특히 광원으로부터 방사되는 에너지에는 자외선이외에 가시방사와 적외방사가 포함되므로 피조사물의 온도상승에 의한 손상을 충분히 고려할 필요가 있다.

UV경화에 사용되는 광원으로는 고압 수은램프, 초고압 수은램프, metal 헬라이드 램프, 하이파워 metal 헬라이드 램프 등의 금속증기 방전램프가 일반적으로 많이 사용되고 있으며 UV경화수지의 특성에 알맞은 램프를 선정할 필요가 있다[67]. <표 I-3>은 자외선의 파장별 작용 및 주요 용도에 대하여 요약하여 나타내었다.

<표 I-3> 자외선의 파장별 작용 및 주요 용도

파장 [nm]	효과	용도 및 분야	
150~200	오존생성, 음이온 생성	탈취, 수처리, 공기정화	
240~300	살균작용	공기살균, water 살균	
200~340	생체 유해작용	눈, 피부에 상해	
250~330	홍반 작용	광선과민증 진단	
260~330	비타민 D 생성	식품, 사료 등의 비타민 D의 첨가	
340~460	광학 작용	광분해	디아조 복사
340~460		광중합	인쇄제판, 도료강화, 잉크의 경화
300~750		광과괴	내광성 실험, 옥외 폭로실험
340~700		광합성	식물의 광합성, 화학물질의 합성

앞에서 언급한 자외선 램프를 대신할 방법으로 수은이 포함되지 않은 자외선 LED는 거대 자외선 시장의 응용방법으로 각광받고 있다. <표 I-4>에는 현재 사용되고 있는 UV 광원과 UV 광원을 대체할 UV LED를 비교하여 장단점을 표사하였다.

<표 I-4> UV 광원과 UV LED의 비교

광원	장점	단점
고출력 아크 방전 램프	▶ 고출력	▶ 고압 파워가 필요함 ▶ 수명이 짧음 ▶ 고 에너지 소비
UV 형광등	▶ 경제적임	▶ 선광원
III-V족 질화물 UV LEDs	▶ 소형 ▶ 저 에너지 소비 ▶ 경제적임 ▶ 저 작동 전압 ▶ 시스템의 제어가 쉬움	▶ 미완성 기술

5. The solar cells

지구가 수백만 년 동안 축적해온 태양에너지를 우리는 겨우 수백 년 동안 거의 다 소모하고 있는 중이다[68]. 게다가 시간이 지날수록 더 많은 에너지를 요구하고 있다. IEA의 보고에 따르면, WEO(World Energy Outlook)-2007에서 예측했던 에너지소비 증가량 보다 낮은 증가세를 나타낼 것으로 보고되었으나 그것은 단순히 에너지 단가의 상승으로 인한 낮은 경제 성장률 때문이다. 결국 낮은 증가율이라는 하지만 후반으로 갈수록 계속적으로 늘어나게 된다. DOE(Department of Energy, USA)에 따르면, 2004년 세계의 총 에너지 사용량은 약 14~16 TW로 추정되고 있고, 연도별 총에너지 사용량 증가를 보면, 1980년 8 TW, 90년 11 TW, 2000년 14.5 TW, 2004년 약 16 TW로 10년마다 약 30%가 증가하고 있는 추세이다[69]. 이러한 상황에 주 에너지원인 석유의 고유가가 계속 이어지고 있으며, 2007년부터는 온실가스 배출억제를 위한 발리 로드맵이 채택되어 온실가스에 대한 국가의 규제도 더욱 강화될 전망이다. 때문에 정부의 에너지 정책 또한 과거의 안정적인 에너지 수급을 목표하는 것이 아닌 에너지 효율, 친환경, 에너지 안보를 동시에 고려하는 3E에 중점을 두고 있다. 또한 고유가 시대와 국제적 환경규제를 극복하기 위한 지속적 에너지 공급 및 효율적 에너지 사용을 위해서, 단기적인 대중적 정책보다는 중·장기의 에너지 정책을 수립하고 있다. 특히 국제적인 환경규제의 강화와 에너지 안보에 대한 중요성이 증가하고 있는 점을 감안할 때 신재생에너지의 보급 확대는 에너지 정책의 중요한 과제라고 할 수 있다.

국제적으로도 신재생에너지는 빠르게 확산될 예정이며, 신재생에너지 비중을 2030년까지 10%로 증가 할 예정이다. 이에 따라 정부는 2030년까지 신재생에너지의 비중을 총 에너지의 9%까지 획기적으로 확대하는 계획을 추진 중이다. 국제적으로 태양광, 풍력, 바이오 연료 3개 분야 상장기업의 시가 총액은 1,000억 달러에 달하며, 최근 투자 급증은 신재생에너지가 미래 성장산업으로 인정받고 있음을 의미한다. 이에 따라 정부는 경제적 파급효과, 기술발전단계 등을 고려하여 수소·연료전지, 태양광·풍력, 바이오 등 3대 중점 분야에 집중적으로 지원하고 있으며, 한 예로 국내 태양광 주택보급의 경우 보급물량을

2003년 100호에서 2007년 3630호까지 늘렸었다. 설치단가 또한 하락하고 있어 앞으로도 상당한 효과를 거둘 수 있을 것으로 예상하고 있다.

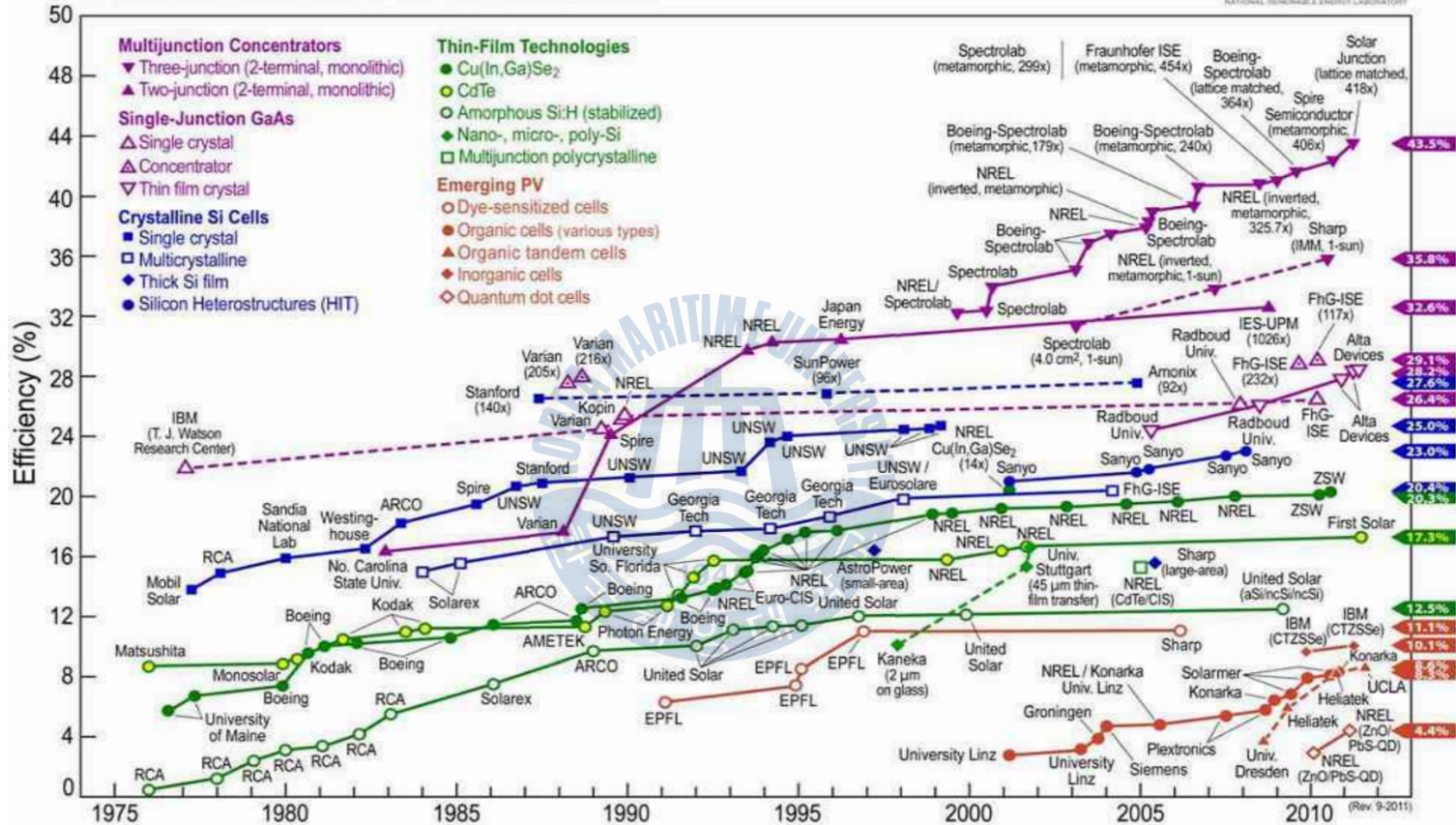
바이오, 풍력, 태양광, 지열, 파도 등의 신재생에너지 중에서 태양광 산업과 연구의 추진은 장기적으로나 중장기적으로 봤을 때 가장 이상적인 에너지 산업이다. 먼저 바이오에너지 산업의 경우 기본적으로 에탄올 연료로서 CO₂의 감소에 특별한 영향을 주지 못할뿐더러 CO₂ 발생을 무시한다고 하더라도 광합성에 의한 실물의 에너지 축적은 효율이 0.3%밖에 안 된다. 이러한 계산에 의하면, 20 TW를 얻기 위해서는 지구 대륙의 약 30%를 바이오 연료 농장으로 구성해야한다. 이러한 비현실적인 문제를 해결하기 위해 고효율 고성장 식물의 개발에 대한 연구가 진행 중이지만, 기대하기 어려운 현실이다. 그리고 풍력에너지의 경우 풍력발전기가 설치된 곳의 후방 발전기는 이미 줄어든 풍력을 이용하기 때문에 선형으로 연결된 풍력발전의 경우 뒤쪽의 발전기는 에너지를 얻을 수 없게 된다. 이러한 선적 계산법을 이용하여 재계산할 경우 전 세계의 유효 면적에 모두 설치해도 2~4 TW 이상 얻기 힘들 것이라는 계산이 나온다.

해양 조력에 경우는 더더욱 비현실적으로 2030년 국내 확보 예정량도 겨우 2 MW 원자력 발전의 1 GW에 비해서도 형편없는 수준이다. 하지만 태양의 경우 지구에 연간 약 120,000 TW를 제공하고 있다. 시간으로 1시간이면 전 세계 1년 소비치를 얻을 수 있다. 만약 미국의 연간 사용량인 4 TW를 얻기 위해서는 10%효율의 태양전지를 Utah주의 80% 정도만 설치하면 되는 것이다. 게다가 CO₂에 대한 걱정으로부터 자유로워지며, 위험요소 또한 없는 이상적인 대체에너지로 여겨지고 있다. 그러나 태양전지의 발전단가 때문에 전체 신재생 에너지 중에 가장 낮은 생산량을 보여주고 있다. 즉 전지의 효율을 높이거나 생산 재료의 저가화 등 다양한 방법으로 에너지 생산단가를 낮추기 위한 노력이 필요하다. 단가를 낮추는 방법 중 가장 이상적인 것은 당연히 전지의 효율을 높이는 것이다. 매년 6개월 마다 발표되는 'Progress in Photovoltaics'의 효율보고서에서 태양전지 중에 현재까지 가장 높은 효율은 32%로 텐덤구조 GaInP/GaAs/Ge 태양전지이며, 단일 접합 중에서는 26.1%의 GaAs 박막 태양전지가 가장 높은 효율을 보여주고 있다[70]. 25%의 단결정 실리콘이 그 뒤를 잇고 있으며, CIGS의 경우 19.4%로 20%에 근접하는 효율을 보여주고 있다. 하지만 submodule로 제작된 태양전지에서는 상황이 역전되어 CIGS가 16.7%

로 가장 높은 효율을 띠고 있으며, a-Si/ μ c-Si 텐덤구조가 11.7%, 단결정 Si 박막 전지의 경우 10.5%의 효율을 보여주고 있다. 즉, CIGS는 고효율의 태양전지 모듈의 제작 및 상용화에 있어 아주 뛰어난 특성을 띠고 있다고 할 수 있다.

게다가 Si의 경우 기타 다른 반도체 소자제작에 필수 원료로 사용되고 있어 공급량에 한계로 재조원가가 점점 증가하고 있는 추세이다. GaAs의 경우도 원료단가가 너무 비싸기 때문에 우주산업이 주 수요원이지만, CIGS의 flexible 박막전지와 우주방사선에 특히 강한 특성 때문에 차후에 그 수요 또한 CIGS로 넘어올 것으로 예상된다. 그 외 큰 시장을 가지고 있는 재료로는 CdTe가 있지만 물질의 독성으로 인해 일부 국가에서 이미 규제를 하고 있는 실정이다. 멀티텐덤 구조의 경우 효율은 두 배 가량 높지만 집광시스템을 적용하지 않으면 생산 가격이 고가이며 집광시스템과 모듈의 제작간의 효율 또한 떨어지기 때문에 실용화 단계에 이르기 위해서는 아직 갈 길이 멀다. 기타 상용화에 있어 우수한 특성의 전지로는 연료감응형 태양전지가 있지만 액체 전해질을 요구하기 때문에 시스템 상 대량생산에는 어려움이 있고, 효율 또한 8.4%로 아직 연구가 부족한 상황이다. <그림 I-5>는 여러 가지 종류의 태양광 효율을 나타내었다.

Best Research-Cell Efficiencies



<그림 I -5> 태양광 소자의 효율

※ <http://www.nrel.gov>



References

- [1] F. Fichter and G. Osteheld, *Z. Electrochem.*, 21, p.50 (1915).
- [2] E. Tiede, M. Thimann, and K. Sensse, *Ber. Deutsch. Chem. Ges.*, 61B, p.1568 (1928).
- [3] J. Pastrnak and L. Roskovocova, *Phys. Status Solidi*, 7, p.331 (1964).
- [4] A. T. Collins, E. C. Lightowers, and P. J. Dean, *Phys. Rev.*, 158, p.833 (1967).
- [5] G. A. Slack and T. F. McNelly, *J. Cryst. Growth*, 34, p.263 (1976).
- [6] T. L. Chu and R. M. Kelm Jr., *J. Electrochem. Soc.*, 122, p.995 (1975).
- [7] J. V. Lirman and H. S. Zhdanov, *Acta Physicochem. USSR*, 6, p.306 (1930).
- [8] W. C. Johnson, J. B. Parsons, and M. C. Crew, *J. Phys. Chem.*, 36, p.2651 (1932).
- [9] H. P. Maruska and J. J. Tietjen, *Appl. Phys. Lett.*, 15, p.327 (1969).
- [10] R. Dingle, D. D. Sell, and S. E. Stokowski, *Phys. Rev. B*, 4, p.1211 (1971).
- [11] M. Ilegems, R. Dingle, and R. A. Logan *J. Appl. Phys.*, 43, p.3797 (1972).
- [12] J. I. Pankove, M. T. Duffy, E. A. Miller, and J. E. Berkeyheiser, *J. Luminescence*, 8, p.89 (1973).
- [13] A. S. Barker Jr. and M. Ilegems, *Phys. Rev. B*, 7, p.743 (1973).
- [14] B. Monemar, *Phys. Rev. B*, 10, p.676 (1974).
- [15] O. Lagerstedt and B. Monemar, *J. Appl. Phys.*, 45, p.2266 (1974).
- [16] B. Monemar and O. Lagerstedt, *Phys. Rev. B*, 19, p.3064 (1979).
- [17] B. Monemar, H. P. Gislason, and O. Lagerstedt, *J. Appl. Phys.*, 51, p.625 (1979).
- [18] H. M. Manasevit, F. M. Erdmann, and W. J. Simpson, *J. Electrochem. Soc.*, 118, p.1864 (1971).
- [19] R. Madar, G. Jacob, J. Hallais, and R. Fruchard, *J. Cryst. Growth*, 31, p.197 (1975).
- [20] J. Karpinski, J. Jun, and S. Porowski, *J. Cryst. Growth*, 66, p.1 (1984).
- [21] M. Morita, S. Isogai, N. Shimizu, K. Tsubouchi, and N. Mikoshiba, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 20, p.173 (1981).
- [22] H. Amano, N. Sawaki, I. Akasaki, and Y. Toyoda, *Appl. Phys. Lett.*, 48, p.353 (1986).
- [23] I. Akasaki, H. Amano, Y. Koide, K. Hiramatsu, and N. Sawaki, *J. Cryst. Growth*, 98, p.209 (1989).
- [24] S. Nakamura, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 30, p.L1705 (1991).

- [25] H. Amano, I. Akasaki, T. Kozowa, K. Hiramatsu, N. Sawaki, K. Ikeda, and Y. Ishii, *J. Luminescence*, 40-41, p.121 (1988).
- [26] S. Nakamura, N. Iwasa, M. Senoh, and T. Mukai, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 31, p.1258 (1992).
- [27] T. Nagatomo, T. Kuboyama, H. Minamino, and O. Omoto, *Jpn. J. Appl. Phys.* 28, p.L1334 (1989).
- [28] W. Seifert and A. Tempel, *Phys. Status Solido A*, 23, p.K39 (1974).
- [29] M. J. Paisley, Z. Sitar, J. B. Posthill, and R. F. Davis, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 7, p.701 (1989).
- [30] K. Lischka, *J. Cryst. Growth*, 231, p.415 (2001).
- [31] T. Detchprohm, H. Amano, K. Hiramatsu, and I. Akasaki, *J. Cryst. Growth*, 128, p.384 (1993).
- [32] R. J. Paisley, W. Gotz, L. T. Romano, and N. M. Johnson, *J. Cryst. Growth*, 178, p.147 (1997).
- [33] S. Nakamura, T. Mukai, and M. Senoh, *Appl. Phys. Lett.*, 64, p.1687 (1994).
- [34] Y. Koida, H. Itoh, N. Sawaki, and A. Katusi, *J. Electrochem. Soc.*, 133, p.1956 (1986)
- [35] H. Amano, M. Iwaya, N. Hayashi, T. Kashima, S. Nitta, C. Wetzel, and I. Akasaki, *Phys. Status Solidi B*, 216, p.683 (1999).
- [36] S. Nakamura, *Matter. Sci. Eng. B*, 50, p.277 (1997).
- [37] D. Huang, F. Widmann, G. Fenillet, Y. Samson, M. Arlery, and J. L. Rouviere, *Appl. Phys. Lett.*, 80, p.216 (2002).
- [38] G. S. Osbourn, in *III-V Quantum Wells and Superlattices*, P. Bhattacharya (Ed.), *EMIS data Review Series*, No. 15, p.26 (1996).
- [39] B. Daudin, F. Widmann, G. Feuillet, Y. Samson, M. Arley, and J. L. Rouviere, *Phys. Rev. B*, 56, p.R7069 (1997).
- [40] S. Tanaka, S. Iwai, and Y. Aoyagi, *Appl. Phys. Lett.*, 69, p.4096 (1996).
- [41] O. H. Nam, T. S. Zheleva, M. D. Bremser, and R. F. Davis, *Appl. Phys. Lett.*, 71, p.2638 (1997).
- [42] A. Isui, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 482, p.233 (1998).
- [43] K. Hiramatsu, A. Motogaito, H. Miyake, Y. Honda, Y. Iyechika, T. Maeda, F. Bertram, J. Christen, and A. Hoffmann, *IEICE Trans. Electron.*, E83-C, p.620 (2000).
- [44] S. Nakamura, *Semicond. Sci. Technol.*, 14, p.R27 (1999).
- [45] T. Zheleva, S. Smith, D. Thomson, T. Gehrke, K. Linthicum, P. Rajagopal, and R. F. Davis, *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.*, 4S1, G3. p.38 (1999).

- [46] R. F. Davis, MRS Intrenet J. Nitride Semicond. Res., 6, p.14 (2001).
- [47] T. Wang, Y. Morishima, N. Naoi, and S. Sakai, J. Cryst. Growth, 213, p.188 (2000).
- [48] P. R. Hageman, S. Haffouz, V. Kirilyuk, A. Grzgorczyk, and P. K. Larsen, Phys. Status Solidi A, 188, p.523 (2001).
- [49] S. Keller, C. Ben-Yaacov, S. P. Den Baars, and U. K. Mishra, Proc. of the IWN2000, Nagoya, Japan, IPAP Conference Series, C1, p.233 (2000).
- [50] W. Zhang, S. Roesel, H. R. Alves, D. Meister, W. Kriegseis, D. M. Hoffmann, and B. Meyer, Appl. Phys. Lett., 78, p.772 (2001).
- [51] B. Heying, C. Poblentz, P. Fini, S. Den Baars, and J. S. Speck, Proc. of the IWN2000, Nagoya, Japan, IPAP Conference Series, C1, p.158 (2000).
- [52] T. Paskova, S. Tungsmitta, E. Valcheva, E. B. Sveberg, B. Arnaudov, S. Evitimova, P. O. A. Personm A. Henry, R. Beccard, M. Heuken, and B. Monemar, Res. Soc. Symp. Proc., 5S1, W3, p.14 (2000).
- [53] Yu. V. Melnik, A. Nikolaev, I. Nikitina, K. V. Vassilevski, and V. A. Dmitriev, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 482, p.269 (1998).
- [54] W. S. Wong, T. Sands, and N. W. Cheung, Appl. Phys. Lett., 72, p.599 (1998).
- [55] M. K. Kelly, R. P. Vaudo, V. M. Phanse, L. Gorgens, O. Ambacher, and M. Stutzmann, Jap. J. Appl. Phys. 38, p.L217 (1999).
- [56] R. P. Vaudo, G. R. Brandes, J. S. Flynn, X. Xu, M. F. Chriss, C. S. Keogh, and F. D. Tamweber, Proc. of the IWN2000, Nagoya, Japan, IPAP Conference Series, C1, p.15 (2000).
- [57] S. S. Park, I. W. Park, and S. H. Choh, Proc. of the IWN2000, Nagoya, Japan, IPAP Conference Series, C1, p.60 (2000).
- [58] S. Nakamura, T. Mukai, and M. Senoh, Appl. Phys. Lett., 64, p.1687 (1994).
- [59] H. Amano, M. Kito, K. Hiramatsu, and I. Akasaki, Gallium Arsenide and Related Compounds 1989, (eds.) T. Ikoma and H. Watanabe, Bristol, UKIOP, p.725 (1990).
- [60] D. Dingle, K. L. Shaklee, R. F. Leheny, and R. B. Zetterstrom, Appl. Phys. Lett., 64, p.1377 (1994).
- [61] J. I. Pankove, E. A. Miller, and J. E. Berkeyheiser, RCA Rev., 32, p.383 (1971).
- [62] M. G. Craford, IEEE Trans. Electron. Devices, ED-24, p.935 (1977).
- [63] 지철근, 한국조명.전기설비학회 학회지, 15, p.4 (2001).
- [64] 光源, 社團法人日本照明學會.照明普及會, p.14 (1989).
- [65] K. Yoshino, 照明學會 誌第88券第4号, p.197 (2004).

- [66] K. Yoshikawa and I. Yokozeki, 照明學會誌 第88卷第4号, p.208 (2004).
- [67] K. Sakai, 照明學會誌, 第88卷, 第4号, p.192 (2004).
- [68] 지식경제부 (2008. 12), 신·재생에너지 산업화 촉진방안 연구'
- [69] 에너지경제연구원 (2009. 9), 세계 에너지 전망 2008
- [70] 전용석, 박헌균, 윤호경, '태양전지 중요성과 발전동향', 한국전자통신연구원 IT-NT 그룹



II. 측정방법

1. Hydride vapor phase epitaxy(HVPE)

1) 서론

III-V 질화물 반도체의 성장과 소자 구조 기술을 기반으로 녹색과 청색 LED의 상용화가 이루어졌다. 그럼에도 불구하고 광전자 소자의 물질에 대한 단파장 영역, 고속, 고온과 고출력 등의 기기의 잠재력의 실현을 저해하는 주요 이슈가 여전히 존재한다. 그 중에서 가장 문제가 되는 부분은 III-V족 질화물 반도체의 성장에 있어 격자조합과 열팽창 계수에 조합하는 적절한 기판 소재의 부족이다. 대규모 크기의 GaN와 AlN bulk 기판이 여전히 존재하지 않고 있다.

HVPE는 높은 성장률($> 1 \mu\text{m}/\text{min}$)로 GaN 기판의 제작을 위한 방법으로 주목 받고 있다. GaN 기판은 여러 가지 잠재적인 장점을 가지고 있다. 예를 들자면, 사파이어 기판에 strain이 없는 버퍼층을 사용하여 GaN를 두껍게 성장시키거나 혹은 사파이어 기판을 제거함으로써 free-standing GaN 기판으로 만드는 방법 등으로 기판과의 격자조합을 이루는 GaN 기판을 제공한다. GaN 기판은 사파이어 기판에 nucleation 층의 필요성을 제거함으로써 수직 전도도, heat sinking, cleavability 등과 같은 중요한 장점을 제공하게 되었다. 또한 사파이어 기판 혹은 Si 기판에서의 O와 SiC 기판 계면에서의 C와 같은 불순물이 존재하지 않음으로 성장 막의 자연적인 도핑을 최소화 하였다. Free-standing 기판으로 만들어진 GaN 혹은 사파이어 기판의 버퍼층에 성장된 질화물 기반의 소자는 overgrown된 질화물 에피층의 결함 밀도 감소로 인하여 소자의 특성과 성능을 향상시켰다.

HVPE 방법은 높은 power 스위치 소자와 같은 후막의 질화물 층을 구성된 소자의 제작에도 사용되었다. 게다가, 후막의 질화물 물질은 AlN, InN 그리고 GaN 계열의 화합물 등의 근본적인 특성에 관한 연구가 필요하게 되었다. 화합물 물질들의 근본적인 특성에 대한 연구의 부족은 물질의 품질의 변화가 의도하지 않게 나타나게 된다. III-V족 질화물 반도체의 후막 에피 박막은 미래의

bulk 결정 성장의 응용에 기초가 될 것이다. <표 II-1>은 HVPE 방법으로 GaN 기판의 개발을 상세하게 나타내었다.

<표 II-1> HVPE에 의한 GaN 기판 개발

Year	Inventor	Growth process	Separation technique	Ref.
1999	Advanced Technology Materials	HVPE-GaN	Laser lift-off	[1]
2000	Samsung	HVPE-GaN		[2]
2001	Sumitomo	SiO ₂ (0.1 μm) →Photo-lithography→ HVPE-GaN	GaAs wet etching	[3]
2003	Hitachi	MOVPE-GaN→Ti metal→HVPE-GaN	Self-separation	[4]
2005	Sumitomo	MOVPE-GaN→SiO ₂ →Photo-lithography→MOVPE-GaN→SiO ₂ →Photo-lithography→MOVPE-GaN→HVPE-GaN		[5]
2007	Tohoku Univ.	HVPE-GaN		[6]
2009	Industrial Technology Institute	MOCVD-GaN→SiO ₂ →Ni-layer→Annealing→Dry etching→Ni, SiO ₂ etching→SiO ₂ →SiO ₂ dry etching→HVPE-GaN		[7]

2) HVPE를 이용한 화합물 반도체의 성장

HVPE 방법은 arsenides, phosphides와 nitrides 화합물 반도체의 성장에 있어서 초창기 발전된 성장방법이다. 1960년대 초에 RCA 연구소에서 최초로 개발된 HVPE는 open tube 형태로 Ge 기판에 GaAs 에피막이 성장된 것이 처음이었다[8, 9]. 그 후, HVPE 방법은 양질의 물질 즉, arsenide와 phosphide 반도체 물질을 성장하기 위하여 사용되었고, 그 물질들에 대한 물성의 연구뿐만 아니라 소자로서의 제작도 시도되었다. 1967년 Chu etal.에 의해 HVPE 방법을 사용하여 SiC와 AlN 기판에 AlN 에피층 성장에 성공하였다[10]. 1969년

Maruska와 Tietjen 그룹은 사파이어 기판에 HVPE를 이용하여 대면적 GaN 에피층 성장을 시도하였다[11]. 1970년대에서 1980년대 초까지, HVPE 방법은 GaN 기판화를 위한 전 세계적인 이목을 받았다[12~21]. 이러한 발전은 1972년 Zn를 acceptor로 한 metal insulating GaN/n-GaN 구조로 청색 GaN LED를 최초로 제작하는 등의 반도체 물질의 개발을 주도하였다[22, 23]. 그 기간 동안 HVPE는 AlN 에피층 성장[24~26]과 $Al_xGa_{1-x}N$ [27~29] 에피층 성장을 위한 방법으로 가장 인기가 많았다.

1980년대 이후, 초기 샘플의 background 도핑에 의한 전자 농도가 매우 커짐으로 인하여 p-형 물질의 개발에 실패하는 결과를 초래함으로써 인해 HVPE 방법은 정체기를 가지게 되었다. AlN과 $Al_xGa_{1-x}N$ 에피층의 성장에 있어 Al precursor와 $AlCl_3$ 가 고온의 성장온도에서 quartz의 벽면과 반응하여 O와 Si의 오염을 가져와 background 도핑을 줄이는 방법을 찾지 못함으로써 인하여 HVPE 방법에 대한 연구가 중단된 상태였다. 1970년 HVPE를 이용하여 사파이어 기판에 InN 층의 성장이 시도되었다[30]. 그 결과 InN 박막은 매우 높은 background 전자 농도를 가진 모자이크 구조로 성장되었다. HVPE를 이용하여 InN 성장은 InN의 열적 불안정성으로 인하여 고온에서 시행되지 않았다. 과거 수십 년간 다른 방법의 성장법인 MOVPE(metal organic vapor phase epitaxy)와 MBE(molecular beam epitaxy)와 같은 성장법은 III-V 질화물 반도체 성장에 많이 시도되었다. 위 둘의 방법은 최 양질의 에피층을 성장할 수 있었고 p-형의 높은 전도성을 가진 p-형 도핑을 형성할 수 있었다.

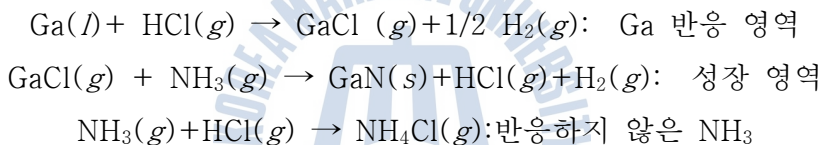
1990년경, lattice-matched 기판의 필요성에 대한 요구가 대두되었다. HVPE는 사파이어와 free-standing GaN 기판 사이의 후막 GaN 층을 성장하기 위하여 유망한 기술로 주목 받았다. 몇몇의 연구 그룹은 낮은 background 전자 농도를 가지는 후막 GaN 박막을 HVPE를 이용하여 성장하였다[31~33]. 이러한 결과는 HVPE 방법은 고농도의 소스 물질과 헤테로 구조의 성장이 가능함을 보여주는 증거이다.

고출력 소자 제작을 위한 III-V족 질화물 반도체 헤테로 구조는 AlN 기판과 후막 $Al_xGa_{1-x}N$ 박막의 필요성이 대두되었다[34]. 그럼에도 불구하고 HVPE를 이용한 AlN과 $Al_xGa_{1-x}N$ 층의 성장의 어려움으로 인하여, 1990년경 소수의 성장 성공 보고가 있었다[35~42]. $AlCl_3$ 와 quartz 벽면 사이의 반응에서 발생한

과도한 불순물의 혼입과 동질의 가스 상 반응의 문제로 인하여 HVPE를 이용한 AlN과 Al_xGa_{1-x}N층의 성장 발전을 방해하였다.

3) HVPE growth precursors

HVPE 방법은 역사적으로 가장 오래된 성장방법으로 III족 원소로 metal의 halogen 화합물을 사용하고 있다. HVPE는 Maruska에 의해 처음 연구되었으며 이 방법은 GaCl과 NH₃를 비교적 고온에서 열분해하여 GaN를 합성하므로 결정 성장 속도가 빠르고 결정성이 좋은 GaN를 얻을 수 있는 장점이 있다. 이와 같은 성장 과정에서 HCl, GaCl, NH₃을 이동시키기 위하여 운반 기체(carrier gas)로 N₂, H₂등을 사용한다. 이런 기본적인 HVPE 반응들은 다음과 같은 식으로 이루어진다[43~46].



그러므로 성장온도, V/III 비, 가스의 이동속도 등 성장변수의 최적화에 따라서 HVPE 법에 의한 고품질 GaN 단결정 성장이 가능하다. 이들 외에 GaN 막에 존재하는 변형을 감소시켜 crack 발생을 없애고 2차원 성장을 위한 버퍼층 형성 등도 고려해야 한다.

GaN 성장의 경우 III 족 원료로 GaCl, GaCl₃등을 이용하지만 전기로 내의 Ga 영역에서 Ga 원료와 HCl 가스를 반응시켜 GaCl를 생성하는 것이 일반적이다. 이렇게 생성된 GaCl과 NH₃ 가스를 성장 영역까지 보내어 사파이어 기판 상에 결정을 성장시킨다. HVPE의 경우 reactor 조건에 따라 차이는 있지만 900~1150 °C사이에서 최적성장온도 조건을 찾을 수 있으며 이보다 낮은 온도일 경우 열에너지의 부족으로 평탄한 표면을 얻을 수 없고 이보다 고온일 경우에는 GaN 표면에서의 재분해 때문에 표면의 평활성이 나빠지기 때문이다. HVPE 방법의 특징은 MOCVD와 비교해서 성장속도가 매우 빠르고 수십~수백

um의 두께를 갖는 결정을 비교적 쉽게 얻을 수 있는 장점이 있다.

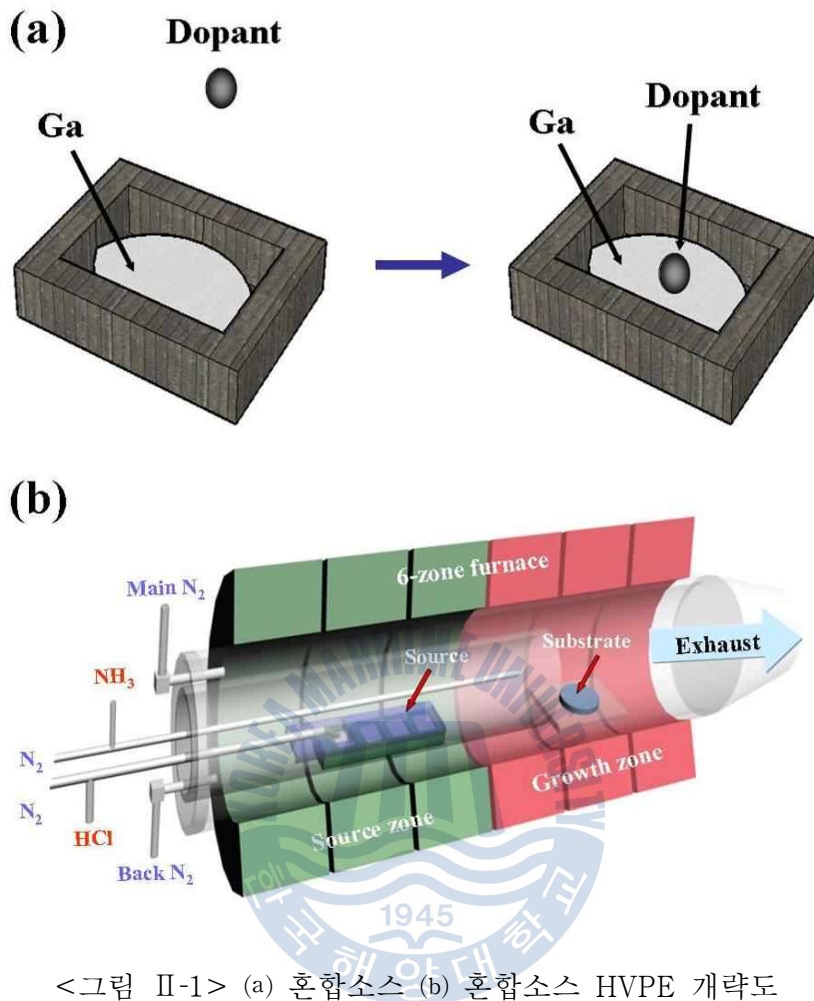
MOVPE 방법은 III 족 원소의 알킬기를 구성요소로 하는 유기금속화합물 (TMGa)을 사용하고 V 족 원소로는 주로 NH₃를 이용한다. RF 가열, 저항 가열, 적외선 lamp 가열 등의 방법으로 가열한 기관 상에서 유기금속을 열분해한 다음 NH₃와 반응하여 GaN를 성장하는 방법이다. 한 영역만 가열하므로 HVPE 방법처럼 전기로 전 영역을 가열할 필요가 없고 동시에 원료의 공급을 가스 유량으로 조절하기 때문에 두께, 조성 비율을 정확히 제어할 수 있고 균일성도 우수하기 때문에 2 원계 화합물뿐만 아니라 3 원계, 4 원계 화합물 반도체 성장에 주로 사용되며 현재 LED, LD 등의 광소자 제작에 주로 사용되고 있다.

MBE 방법은 10⁻⁹ torr이하의 초고진공 반응관에서 증발된 결정재료가 분자나 원자형태로 빔을 형성하면서 기관 위에 도달한 후 기관표면과 반응하여 결정성장이 되는 것으로서, 종래의 증착 방식을 발전시킨 것이다. MBE 방법에 의한 성장에서는 III 족 원료의 Ga, Al, In 등은 교체시료를 가열한 크누센 셀 (Knudsen cells)로부터의 분자 beam을 이용하고 V 족의 N 원료로는 N₂가스 또는 NH₃ 가스를 이용한다. NH₃를 사용하는 경우 기관온도를 높게 할 필요가 있다. N₂가스를 사용하는 경우에는 N₂분자의 결합에너지가 약 9.8 eV이기 때문에 일반적인 성장온도에서는 Ga과의 반응이 일어나지 않고 GaN의 성장을 진행시키는 것이 불가능하다. 이 때문에 RF 고주파 플라즈마 또는 ECR microwave 플라즈마를 사용해서 N₂ 가스를 여기한 상태로 공급한다. 이온화된 N₂ 분자 또는 N 원자는 성장층에 물리적 충격을 가하여 결정성장에 좋지 않은 영향을 끼치므로 자장 또는 전장을 인가하여 이온을 제거하거나 감속시켜 기관 상에 N 원자만 공급되도록 하여 고품질의 결정을 얻도록 한다. 플라즈마 여기 상태의 N₂를 이용하기 때문에 MOCVD 방법과 비교해서 약 300 °C 성장온도를 낮추는 것이 가능하다. 이 때문에 열적으로 불안정한 기관재료 위의 성장, 준안정상태에 있는 입방정계 GaN의 성장, 열팽창계수가 크게 차이 나는 재료간의 헤테로 성장에 적합하다. 또한 RHEED, 레이저의 반사, 발광분광분석 등을 이용해서 성장과정을 직접 관찰하는 것이 가능하고 원자레벨의 두께 제어, 급격한 헤테로 계면의 형성에도 유망하다고 알려져 있다. 그러나 MOCVD 성장층과 비교해서 일반적인 품질과 표면의 평균성은 떨어지는 경우가 많다.

2. 혼합소스 HVPE

질화물 반도체를 성장하기 위해 여섯 개의 온도영역을 가진 수평형의 HVPE를 사용하였다. 본 연구에서 사용된 HVPE는 크게 전기로(6-zone), 석영관, 가스 조절장치(MFC: mass flow controller) 등으로 구분할 수 있다. 전기로는 6개의 각 영역을 온도 조절장치로 각각 조절할 수 있어서 Ga 영역과 성장 영역의 온도 오차 범위가 ± 1 도 미만으로 매우 안정하게 유지된다. 가스공급부분은 HCl과 NH₃의 실린더를 안전하게 보관하고 각각의 가스배관을 통해 가스가 유입된다. 유입되는 가스의 유량은 제어부의 MFC로 조절된다. 성장을 위한 원료로는 고순도의 HCl 가스와 NH₃가스, Ga metal을 사용하고 분위기 가스와 수송 가스로는 N₂가 사용된다. 반응관 부분은 Main 관, back N₂관, HCl 관, NH₃관, Ga 보트, thermocouple 관, NH₃관 끝에 사용하는 NH₃튜브(tube), wafer tray 그리고 성장 후 반응되지 않은 잔여물 제거를 용이 하게하기 위한 내관 등이 있다. 그리고 각 가스라인은 밸브로 제어할 수 있도록 고안하였다.

기존의 HVPE 장치를 이용하여 AlGaIn 결정을 성장하기 위해서는 보통 Al metal과 Ga metal을 따로 장착하는 방법을 사용하기 때문에 장치가 복잡하고 비용이 많이 드는 문제점이 있다. 즉, 기존의 HVPE 방법은 Ga metal에 HCl을 흘려 반응한 GaCl과 NH₃가 반응하여 GaN를 성장하며, AlGaIn를 성장하기 위해서는 Al metal에 HCl을 흘려 반응한 AlCl을 GaCl 및 NH₃와 반응시켜서 성장하게 된다. 따라서 두 개의 metal 소스영역이 필요하며 도핑 시 추가되는 소스영역이 필요하기 때문에 장치 또한 매우 복잡하게 되며 Te 도핑 소스, Mg 도핑 소스의 비용 또한 보편화 되어 있지 않다. 따라서 <그림 II-1(a)>와 같이 Ga metal에 직접 Al metal을 넣어 일정한 온도에서 포화 상태를 만들고 이를 chloride화 시켜 AlGaIn 결정을 성장하는 방법을 이용하였다. <그림 II-1(b)>는 본 연구에서 실제 사용된 혼합소스 장치의 개략도를 나타내었다.



<그림 II-1> (a) 혼합소스 (b) 혼합소스 HVPE 개략도

반응관 내에 III 족 원료 metal인 알루미늄과 Ga이 혼합된 알루미늄-Ga 혼합물과 기판을 배치하고, V 족 원료 가스인 NH₃ 가스, Al-Ga 혼합물의 반응을 위한 HCl 가스 및 이들을 수송하기 위한 캐리어 가스를 반응관으로 공급하여 기판 상에 AlGaIn 결정을 성장시킨다. 이때, 원료로 Ga metal과 Al metal의 원료 혼합물을 사용함으로써 혼합물의 온도를 용이하게 조절 가능하고, 성장되는 AlGaIn 결정의 Al과 Ga의 조성비를 간단하게 조절할 수 있으며, Al의 반응성을 위한 HCl의 캐리어 가스를 별도로 필요로 하지 않게 된다.

따라서 본 연구에서는 용액의 액상상태에서의 원자분율을 조절함으로써 고체 상태에서의 조성을 조절할 수 있는 새로운 방법인 혼합소스 HVPE법을 제안하

며 이 방법에 의해 Te-doped GaN 결정과 AlGaN 결정의 성장과 그 물성을 연구한다. 또한 같은 방법으로 Mg-doped GaN 결정과 AlGaN 결정의 성장과 그 물성을 연구하였다. 또한 혼합 소스 HVPE 장치를 이용하여 Te과 Mg 도핑 GaN/AlGaN 헤테로 구조의 성장을 연구하고 이를 이용한 LED 소자 제작의 가능성을 제시하고자 하였다.

혼합 소스 HVPE의 기술에 의해 Te 도핑 및 Mg 도핑이 가능한 GaN/AlGaN 헤테로 구조가 완성 되면 UV 영역과 전자소자에 활용되는 질화물 반도체의 성장에 매우 큰 공헌을 할 수 있으리라 기대된다. 특히 혼합 소스 HVPE 방법은 용액의 원자분을 조절에 의한 Te-doped GaN, Te-doped AlGaN, AlGaN의 Al 조성 변화, 도핑 농도 조절 등을 가능하게 하며 다중층 성장 흑연 보트를 이용하여 Te-doped 및 Mg-doped GaN/AlGaN 헤테로 구조의 성장도 가능하여 그 응용성이 크게 기대된다고 하겠다. <표 II-2>에는 MOVPE, 기존의 HVPE와 혼합소스의 화학 반응식을 표시하였다.

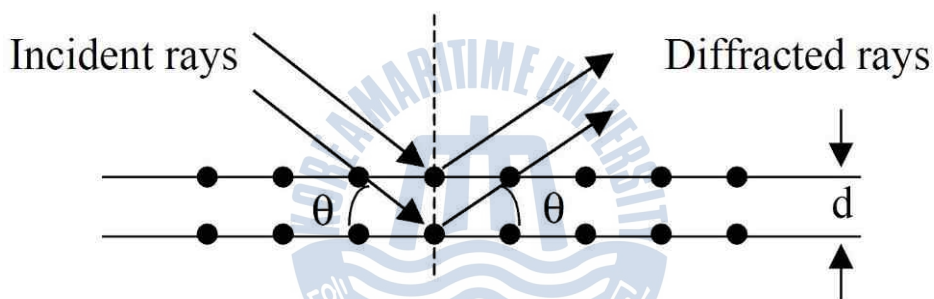
<표 II-2> 혼합소스 HVPE의 다양성

Growth layer	MOVPE	Conventional HVPE	혼합소스 HVPE
GaN	$Ga(g)+NH_3(g)$ $=GaN(s)+3/2H_2(g)$	$GaCl(g)+NH_3(g)$ $=GaN(s)+HCl(g)+H_2(g)$	$GaCl(g)+NH_3$ $=GaN(s)+HCl+H_2$
AlGaN	$Ga(g)+NH_3(g)$ $=GaN(s)+3/2H_2$ $Al(g)+NH_3(g)$ $=AlN(s)+3/2H_2$	$GaCl(g)+NH_3(g)$ $=GaN(s)+HCl(g)+H_2(g)$ $AlCl(g)+NH_3(g)$ $=AlN(s)+HCl(g)+H_2(g)$	$(GaAl)_nCl_m(g)+NH_3(g)$ $=AlGaN(s)$ $+HCl(g)+H_2(g)$
InGaN	$Ga(g)+NH_3(g)$ $=GaN(s)+3/2H_2$ $In(g)+NH_3(g)$ $=InN(s)+3/2H_2$	$GaCl(g)+NH_3(g)$ $=GaN(s)+HCl(g)+H_2(g)$ $InCl(g)+NH_3(g)$ $=InN(s)+HCl(g)+H_2(g)$	$(GaIn)_nCl_m(g)+NH_3(g)$ $=InGaN(s)+HCl(g)+H_2(g)$
Si-doped GaN	$Ga(g)+NH_3(g)$ $=GaN(s)+3/2H_2$ $SiH_4(g)$	$GaCl(g)+NH_3(g)$ $=GaN(s)+HCl(g)+H_2(g)$	$(GaSi)_nCl_m(g)+NH_3(g)$ $=SiGaN(s)+HCl(g)+H_2(g)$
Te-doped GaN	$Ga(g)+NH_3(g)$ $=GaN(s)+3/2H_2$ $(CH_3)_2Te(g)$	×	$(GaTe)_nCl_m(g)+NH_3(g)$ $=TeGaN(s)+HCl(g)+H_2(g)$
Mg-doped GaN	$Ga(g)+NH_3(g)$ $=GaN(s)+3/2H_2$ $Cp_2Mg(g)$	$GaCl(g)+NH_3(g)$ $=GaN(s)+HCl(g)+H_2(g)$	$(GaMg)_nCl_m(g)+NH_3(g)$ $=MgGaN(s)+HCl(g)+H_2(g)$

3. 구조적 분석

1) X-ray diffraction(XRD)

XRD(X-ray diffraction)는 물질의 결정구조 분석을 위한 장치이다. 브래그 법칙을 만족하는 X선은 회절하게 된다. 이때 산란된 X선이 결정의 규칙적인 배열에 따라 보강 간섭이 일어나 강한 회절 피크를 얻게 된다. 이러한 회절 피크를 분석함으로써 결정구조, 결정결합, 결정면간의 각도, 화학분석, 결정의 물리적 성질 등 결정이나 비결정의 구조를 알 수 있다. <그림 II-2>에 XRD의 측정 원리의 개략도가 있다.



<그림 II-2> XRD의 개략도

가장 일반적인 방법으로 X선과 샘플이 이루는 각도를 θ 라고 할 때 X선과 검출기가 이루는 각도가 항상 2θ 를 이루는 측정법을 θ - 2θ 주사법이라 한다. 이 경우에는 브래그 법칙에 의해 시편 표면에 평행한 회절면만 회절에 기여한다. X선은 수 마이크로미터 이상의 깊이까지 침투하여 회절하기 때문에 시료의 두께가 얇은 박막 시료의 경우 회절 감도가 상대적으로 감소하여 회절의 피크가 잘 나타나지 않는다. 따라서 얇은 박막에 관한 결정성을 얻기 위해서는 시료 표면에 대한 X선 입사각 θ 를 최대한 낮추어 고정시키고 검출기의 측정경로 2θ 만을 스캐닝 동작하여 분석하는 2θ 주사법을 사용한다.

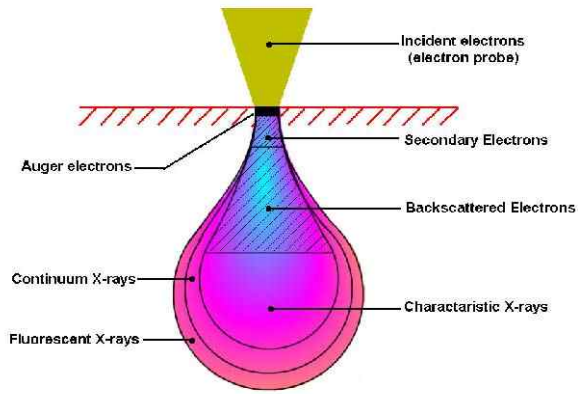
XRD 분석법은 시료의 손상 없이 분석이 가능한 비파괴 분석으로써 반도체 같은 민감한 물질의 분석에 자주 이용된다. 분석 시료로는 금속, 합금, 무기 화

합물 등 제한이 없으며, 분말, 판상, 액체 등의 시료의 형태에 상관없이 측정이 가능하다. 분석 물질의 결정구조와 화학 형태가 다르면 X선 회절 패턴의 형태가 변화한다. 따라서 표준 물질의 데이터 파일과 대조하여 물질을 구별해 낼 수 있다. XRD는 결정의 면간격 d 를 정밀하게 측정할 수 있으며, 구조를 미리 알고 있으면 격자상수 또한 구할 수 있다. 그리고 결정성의 좋고 나쁨도 쉽게 알아낼 수 있으며 결정의 배향성 및 결정 내부의 변형등도 측정할 수 있다.

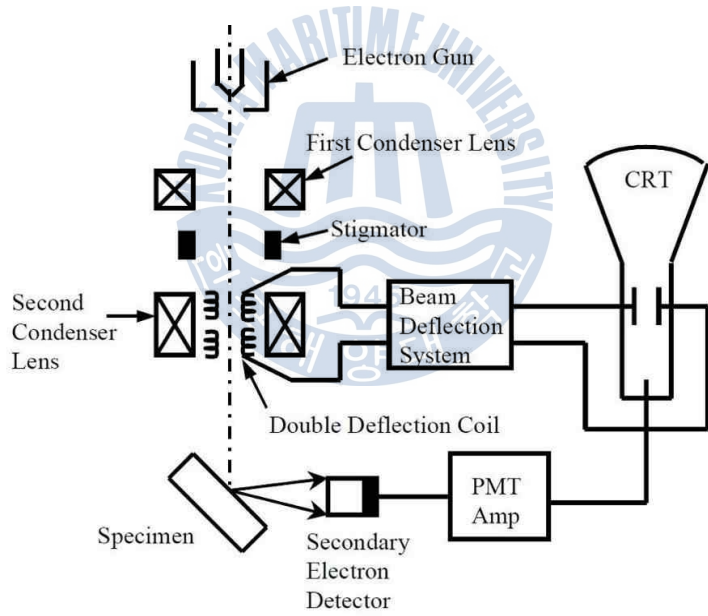
2) Field-emission SEM(FE-SEM)

<그림 II-3>은 FE-SEM(field emission scanning electron microscopy)의 전자 빔과 장비의 개략도를 간단하게 나타내었다. FE-SEM은 10^{-3} Pa이상의 진공 중에 놓인 시료 표면을 1.5 nm의 전자빔으로 x-y 이차원 방향으로 주사하여 시료 표면에 발생하는 후방산란전자(back scattering electron)나 산란전자(scattering electron)등의 신호를 검출하여 이를 증폭하여 화면상에 확대 화상을 표시하거나 기록하여 시료의 형태, 미세구조의 관찰이나 구성원소의 분포, 정성, 정량 등의 분석을 행하는 장치이다. 주로 금속 등의 도체, 집적회로, 산화물 등의 반도체, 고분자 재료나 세라믹 등의 절연물의 고체, 분말 박막시료가 표본이 된다. 주로 2차 전자가 시료의 형태 관찰, 반사전자나 X선이 성분 분석에 사용된다.

전자선은 전자총부의 원통내의 음극(filament)을 가열하여 발생한 전자가 양극으로 가속되어진다. 이때 보통 0.5~30 kV로 가속된 전자선은 렌즈를 작용으로 최종적으로 3~100 nm의 직경까지 미세해지며 시료 표면에 조사된다. 이렇게 미세해진 전자선을 전자 probe라고 부른다. 전자 probe는 주사코일에 의해 전자 표면상의 X와 Y의 2차원 방향으로(통상의 CRT 혹은 TV) 새롭게 설정된 면적을 주사 시킨다. 전자 probe의 주사와 동기화된 브라운관 화면상에 시료로부터 발생한 신호를 각각의 신호로 변환시킨 검출기에서 검출, 증폭하여 영상으로 보여준다. 브라운관 화상은 전자 probe의 주사면적을 작게 할수록 확대된다. 이 화상을 사진으로 촬영하거나 비디오 printer로 기억하게 된다. 또한 전자 probe를 주사하지 않고 시료상의 한 점에 고정하여 얻어지는 X선을 사용하여 조사점의 원소 분석이 가능하다(EDS).



Electron Beam Interaction Diagram



<그림 II-3> FE-SEM의 개략도

4. 광학적 분석

1) PL and EL

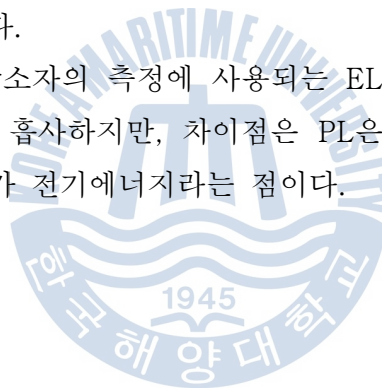
PL(Photoluminescence) 측정방법은 비파괴 측정법의 한 종류로, 원자, 분자 및 결정체에 외부로부터 에너지가 인가되면 그 물질의 고유한 전자 상태간의 천이에 의하여 흡수된 에너지가 빛의 형태로 방출하게 되는데 이 방출된 원자 분자가 원래의 형태로 되돌아가는 물리적 현상을 발광(luminescence)이라 한다. 반도체의 광 흡수 과정은 적절한 에너지의 빛을 흡수하면서 낮은 에너지 준위의 전자가 높은 에너지 준위로 여기(excitation) 되는 과정임에 반해 발광 과정은 역으로 여기된 전자가 기저 상태로 되돌아가거나 전자와 정공이 재결합하면서 빛을 방출하는 과정을 말한다. 이러한 전자와 정공의 발광성 재결합은 외부의 여기에 의해 반도체 내의 전자-정공 쌍이 생성되어 비평형 상태가 되었을 때 평형상태로 되돌아가는 과정에서 발생한다. 외부의 자극이 빛일 경우 나오는 발광현상을 PL이라한다. 현재 PL 측정은 비교적 방법이 쉽고 시료에 손상이 가지 않아 III-V족 질화물 반도체의 분광학적 특성을 보기위하여 가장 폭 넓게 이용되고 있다. PL 측정을 통한 양자점의 분광학적 특성은 양자점의 에너지 준위에 대한 정보와 이에 따른 양자점의 크기 분포를 판단할 수 있고, 특히 온도와 여기광 강도에 따른 측정은 시료의 재결합공정, 불순물 특성, 계면상태 등의 시료 특성을 평가할 수 있는 측정 방법이다[47].

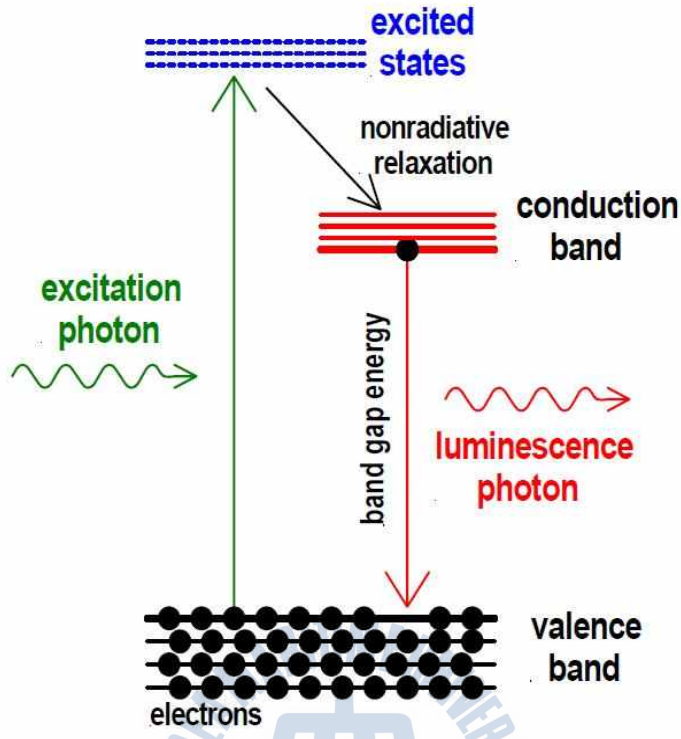
<그림 II-4>는 PL 측정의 원리를 그림으로 표시하였다. 또한 <그림 II-5>는 PL 측정을 위한 실험 장치의 개략도이다. 시료를 여기 시키기 위한 광원과 시료의 온도를 내리기 위한 저온장치, 광원 또는 시료에서 발광되는 luminescence를 여과 집광하는 필터와 렌즈, 스펙트럼을 분광하는 monochromater, 검출기, 검출된 신호를 증폭하여 전기적인 신호로 바꾸주는 signal recovery system등 크게 6개의 부분으로 나눌 수 있다. 이러한 각 부분은 측정하고자 하는 시료의 특성 즉, 에너지 갭, 파장범위, 온도 등에 따라서 선정되어야 한다. 또한 각 장치의 유기적인 관계가 있기 때문에 각 장비를 구성하는 원리, 특성, 용도, 다른 장치와의 관계 등을 상세히 알아두어야 할 필요

가 있다.

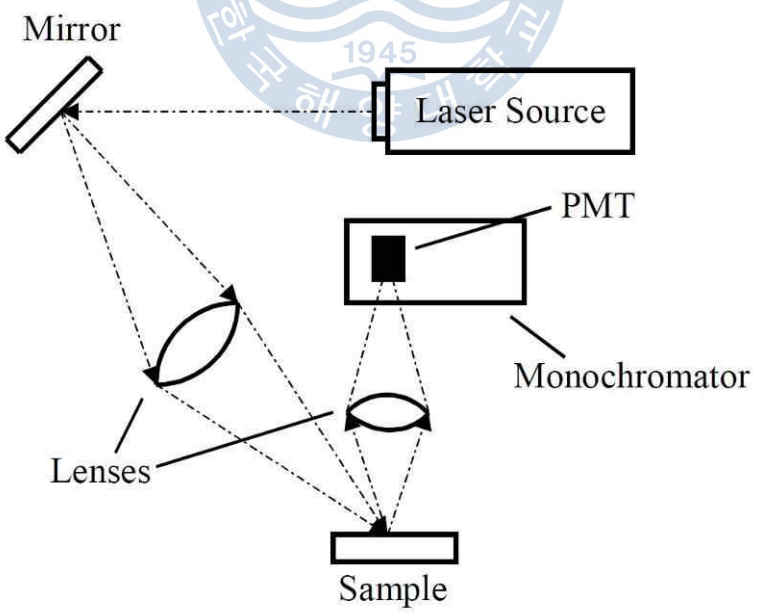
광통신용 적외선 레이저와 장파장 적외선 감지 소자 등의 개발을 위한 (In, Ga)As 화합물 반도체 계열의 양자점과 청색 및 자외선 레이저, 백색 광소자 개발을 위한(InGaN) 화합물 반도체 계열의 양자점의 경우는 측정 범위가 상이하게 다르기 때문에 측정 장비 또한 각각의 영역에 맞는 장비들로 구성되어야 한다. III-arsenide 화합물 반도체 계열의 양자점은 발광 영역이 근 적외선 (Near-IR) 영역으로 광원의 경우 488 nm, 514.5 nm에서 발진하는 Ar⁺ ion laser를 주로 사용한다. 또한 III-V 질화물 반도체 계열의 양자점의 경우에는 발광 영역이 자외선(UV) 에서 가시광 영역까지로 광원으로는 325 nm 발진 파장을 가지는 He-Cd laser를 사용하고 검출기로 PMT(photomultiplier tube)를 이용한다. 또한 여기광과 luminescence를 분리하는 cut-on filter, neutral density(ND) filter, lens, windows 등도 UV 영역에서 IR 영역까지 투과도를 고려하여 선정하여야 한다.

이와는 다르게 주로 광소자의 측정에 사용되는 EL(electro luminescence)는 PL 방법과 원리는 거의 흡사하지만, 차이점은 PL은 인가되는 에너지가 빛인 반면, EL은 인가 에너지가 전기에너지라는 점이다.





<그림 II-4> PL의 원리



<그림 II-5> PL 측정 시스템

References

- [1] M. K. Kelly, R. P. Vaudo, V. M. Phanse, L. Görgens, O. Ambacher, and M. Stutzmann, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 38, p.L217 (1999).
- [2] S. S. Park, I.W.Park,andS.H.Choh,*Jpn.J.Appl.Phys.*,39, p.L1141 (2000).
- [3] K. Motoki, T. Okahisa, N. Matsumoto, M. Matsushita, H. Kumura, H. Kasai, Y. Kumagai, and A. Koukisu, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 40, p.L140 (2001).
- [4] Y. Oshima, T. Eri, M. Shibata, H. Sunakawa, K. Obayashi, T. Ichihashi, and A. Usui, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 42, p.L1 (2003).
- [5] S. Bohyama, H. Miyake, K. Kiramatsu, Y. Tsuchida, and T. Maeda, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 44, p.L24 (2005).
- [6] H. J. Lee, S. W. Le, H. Got, S. H. Lee, H. J. Lee, J. S. Ha, T. Goto, M. W. choi, T. Yao, and S. K Hong, *Appl. Phys. Lett.*, 91, p.192108 (2007).
- [7] C. L. Chao, C. H. Chiu, Y. J. Lee, H. C. Kuo, P. C. Liu, J. D. Tsay, S. J. Cheng, *Appl. Phys. Lett.*, 95, p.051905 (2009).
- [8] N. Goldsmith, and W.Oshinsky,*RCAReview*,24, p.546 (1963).
- [9] J. A. Amick, *RCA Review*, 24, p.555 (1963).
- [10] T. L. Chu, D. W. Ing, and A. J. Noreika, *Solid State Electronics*, 10, p.1023 (1967).
- [11] H. P. Maruska and J. J. Tietjen, *Appl. Phys. Lett.*, 15, p.327 (1969).
- [12] K. R. Faulkner, D. K. Wickenden, B. J. Isherwood, B. J. Isherwood, S. P. Richards, and I. H. Scobey, *J. Mater. Sci.*, 5, p.308 (1970)
- [13] D. K. Wickenden, K. R. Faulkner, R. W. Brander, and B. J. Isherwood, *J. Cryst. Growth*, 9, p.158 (1971).
- [14] M. Ilegems, *J. Cryst. Growth*, 13/14, p.360 (1972).
- [15] A. Shintani and S. Minagawa, *J. Cryst. Growth*, 22, p.1 (1974).
- [16] M. Sano and M. Aoki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 15, p.1943 (1976).
- [17] G. Jacob, R. Madar, and J. Hallais, *Mat. Res. Bull.*, 11, p.445 (1976).
- [18] G. Jacob, M. Boulou, and M. Futado, *J. Cryst. Growth*, 42, p.136 (1977).
- [19] S. S. Liu and D. A. Stevenson, *J. Electrochem. Soc.* 125, p.1161 (1978).
- [20] R. Fremunt, P. Cerny, J. Kohout, V. Rosicka, and A. Burger, *Cryst. Res. Technol.*, 16, p.1257 (1981).
- [21] W. Seifert, G. Fitzl, and E. Butter, *J. Cryst. Growth*, 52, p.257 (1981).
- [22] J. I. Pankove, E. A. Miller, and J. E. Berkeyheiser, *J. Lumin.*, 5, p.84 (1972).
- [23] J. I. Pankove, M. T. Duffy, E. A. Miller, and J. E. Berkeyheiser, *J. Lumin.*,

- 8, p.89 (1972).
- [24] A. J. Noreika and D.W. Ing, *J. Appl. Phys.*, 39, p.5578 (1968).
- [25] W. M. Yim, E. J. Stofko, P. J. Zanzucchi, J. I. Pankove, M. Ettenberg, and S. L. Gilbert, *J. Appl. Phys.*, 44, p.292 (1973).
- [26] M. P. Callaghan, E. Patterson, B. P. Richards, and C. A. Wallave, *J. Cryst. Growth*, 22, p.85 (1974).
- [27] B. Baranov and L. Daweritz, *Phys. Status Solidi A*, 38, p.K111 (1976).
- [28] B. Baranov, L. Daweritz, V. B. Gutan, G. Jungk, H. Neumann, and H. Raidt, *Phys. Status Solidi A*, 49, p.629 (1978).
- [29] J. Hagen, R. D. Metcalfe, D. Wickenden, and W. Clark, *J. Phys. C: SolidStatePhys.*,11, p.L143 (1978).
- [30] L. A. Marsina, I.G.Pichugin, and M. Tlazala, *Krist. Tech.*,12, p.541 (1977).
- [31] K. Naniwae, S. Itoh, H. Amano, K. Hiramatsu, and I. Akasaki, *J. Cryst. Growth*, 99, p.381 (1990).
- [32] T. Detchprom, H. Amano, K. Hiramatsu, and I. Akasaki, *J. Cryst. Growth*, 128, p.384 (1993).
- [33] R. J. Molnar, W. Gotz, L. T. Romano, and N. M. Johnson, *J. Cryst. Growth*, 178, p.147 (1997).
- [34] Z. Z. Bandic, E. C. Piquette, P. M. Bridger, R. A. Beach, T. F. Kuech, and T.C McGill, *Solid State Electron.*, 42, p.2289 (1998).
- [35] A. O. Lebedev, Y. V. Melnik, and A. M. Tsaregorodsev, *Tech. Phys. Conf. Ser.*, 137, p.405 (1994).
- [36] A. N. Efimov, A. O. Lebedev, and A. M. Tsaregorodtsev, *Thch. Phys. Lett.*, 24, p.810 (1998).
- [37] M. Albrecht, I. P. Nikitina, A. E. Nikolaev, Y. V. Melnik, V. A. Dmitriev, and H. P. Strunk, *Phys. Status Solidi A*, 176, p.453 (1999).
- [38] A. Nikolaev, I. Nikitina, A. Zubrilov, M. Mynbaeva, Y. Melnik, and V. Dmitriev, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 595, p.W651 (2000).
- [39] A. M. Tsaregorodtsev, A. N. Efimov, A. N. Pikhtin, and I. G. Pichugin, *Inst. Phys. Conf. Ser.*, 155, p.243 (1997).
- [40] A. M. Tsaregorodtsev and A. N. Efimov, *Tech. Phys. Lett.*, 22, p.130 (1996).
- [41] Y. Melnik, A. E. Nikolaev, S. I. Stepanov, I. Kikitina, K. V. Vassilevski, A. Ankudinov, Y. G. Musikhin, and V. A. Dmitriev, *Mater. Sco. Forum*, 164-264, p.1121 (1998).
- [42] Y. Melnik, A. E. Nikolaev, S. I. Stepanov, A. S. Zubrilov, I. P. Nikitana, 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, p.245 (1998).
- [43] T. Detchprohm, K. hiramatsu, H. Amano and I. Akasaki, Appl. Phys. Lett., 61, p.2668 (1992).
- [44] P. Hacke, T. Detchprohm, K. Hiramatsu and N. Sawaki, Appl. Phys. Lett., 63, p.2676 (1993).
- [45] 김선태, 문동찬, 홍창희, 한국재료학회지 6, p.457 (1996).
- [46] M. R. H. Khan, Y. Ohshita, N. Sawaki, and I. Akasaki, Solid State Commun., 57, p.405 (1986).
- [47] L. Pavesi and M. Guzzi, J. Appl. Phys., 75, p.4779 (1994).



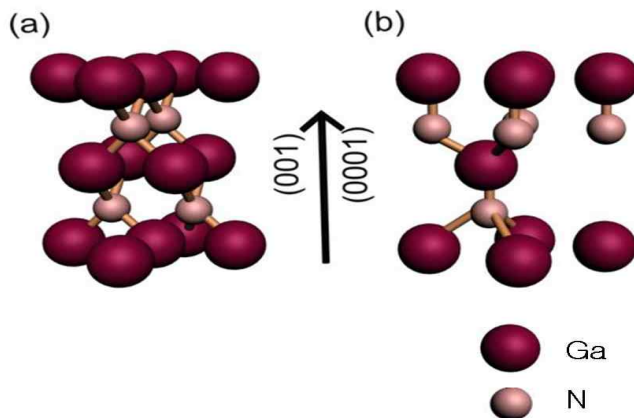
III. 화합물 반도체의 성장

1. GaN의 물리적 특성

1) 구조적 특성

일반적으로 AlN, GaN, InN과 같은 III-V족 화합물 반도체 결정들은 열역학적으로 안정한 상태인 육방형(wurtzite) 구조와 입방형(zinc-blende) 구조의 두 결정학적 구조로 존재하며 결정 성장 시 두 가지 결정이 혼재되기도 한다[1].

대부분의 질화계 물질들은 육방형 구조가 열역학적으로 안정된 구조로 알려져 있고, 그 중에 GaN 결정의 단위세포(unit cell)와 결정격자를 <그림 III-1>에 나타내었다. 단위세포에는 Ga 원자와 N 원자가 각각 2개씩 공간에 위치하고 있으며, 상온에서 $a=3.189 \text{ \AA}$, $c=5.185 \text{ \AA}$ 로 많은 편차를 보이고 있다. 육방형 GaN는 AB형 층상 결합으로 육방밀집 구조를 이루며 공간군은 P63mc에 속하고 결합 구조는 주로 공유결합성을 띠고 있지만 약간의 이온결합성도 가지고 있다. 또한 GaN은 준안정 상태인 입방 구조(c-GaN)로도 결정화 될 수 있고 그 결정 구조는 ABC형의 면심 입방 결정 구조를 갖는다. 육방밀집결정구조와 면심입방 결정구조의 차이는 표면에 노출되어 있는 사각뿔의 꼭짓점에 있는 원자들에게 결합을 이루기 위하여 또 다른 원자들이 배열할 때 N 원자와 Ga 원자의 적층되는 순서차이에 의해 그 방향이 서로 달라지는 것이다.



<그림 III-1> (a) zinc-blende (b) wurtzite 구조의 GaN

일반적으로 육방 구조는 육방형 구조의 기판 위에, 입방 구조는 입방 형 기판 위에 결정성장을 한다. 소자화 하기 위해서는 입방 구조가 유용하지만 준안정 상태이므로 결정 성장이 어렵다. 그렇기 때문에 소자 제작은 일반적으로 h-GaN을 사용한다. GaN의 결합 에너지(bonding energy)는 2.24 eV이고 1 bar의 N₂ 압력 하에서 854~950 °C까지 열역학적으로 안정하다. <표 III-1>은 육방형 구조의 GaN의 물리적 성질을 나타내었다. 또한 GaN는 극성 축 (polar axes)을 갖고 있는데, 결정 내부 또는 표면에 Ga 원자나 N 원자 중 어떤 원자가 위치하느냐 따라 결정된다. 육방형 구조에서는 <0001> 방향으로 입방형 구조에서는 <111> 방향으로 극성을 나타낸다[2~4].

<표 III-1> AlN, GaN와 InN의 물리적 특성

Properties	AlN	GaN	InN
Crystal structure	Wurtzite	Wurtzite	Wurtzite
Bandgap, RT (eV)	6.2	3.39	0.62
Temperature coefficient, dE _g /dt (eV/K)	-	~6×10 ⁻⁴	~1.8×10 ⁻⁴
Lattice parameter (Å)	a=3.111, c=4.978	a=3.189, c=5.185	a=3.544, c=5.718
Thermal expansion coefficient (10 ⁻⁶ K ⁻¹)	Δa/a=4.15 Δc/c=5.27	Δa/a=5.59 Δc/c=3.17	Δa/a=4 Δc/c=3
Density (g/cm ³)	3.255	6.10	6.81
Melting point (K)	3273	2791	1373
Thermal conductivity, RT (W/cmK)	2	1.3	0.8 ± 0.2
Conductivity (Ω ⁻¹ cm ⁻¹)	10 ⁻¹³ ~10 ⁻¹⁰	6~12	200~300

2) 화학적 특성

GaN는 고온에서도 화학적으로 매우 안정하여 고온 및 부식성 환경에서 작동되는 소자의 재료로 응용될 수 있고, 경도가 매우 커서 보호 코팅 재료로서도 이용 가능하다. 그러나 이러한 GaN의 화학적 안정성은 반도체로서 응용될 때

습식 식각이 어려워 소자 제작 시 공정을 어렵게 하는 단점이 되기도 한다. GaN는 상온에서 H_2O , 산, 염기에서는 잘 녹지 않지만 뜨거운 알칼리 용액에서는 아주 느린 속도로 녹는다고 알려져 있다. 하지만 결정의 질이 나쁜 경우 $NaOH$, H_2SO_4 , H_3PO_4 에 빠른 속도로 녹는다. 따라서 이러한 용액에 GaN을 식각 하는 방법으로 박막의 결함과 결함밀도를 정량적으로 결정할 수가 있다[5].

수많은 연구자들의 노력에도 불구하고 지금까지 GaN의 화학적 식각과정에 관한 내용은 정립되지 않은 상태에 있지만 소자 기술 발달로 인하여 GaN의 기본 특성 연구를 더욱 더 필요로 할 것이다. 또한 GaN의 열적 안정성과 분해에 관한 연구가 많이 진행되어 왔지만 각 연구자들이 합성한 GaN의 품질의 차이로 인하여 다양한 결과가 보고되고 있다.

예를 들면 $750\text{ }^\circ\text{C}$ 의 저온에서도 상당량의 GaN의 질량손실을 관찰하여 이온도에서도 GaN가 분해되는 것으로 보고하였으나, 또 다른 경우에는 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 의 고온에서도 질량손실이 거의 없었으며 고온에서도 매우 안정하여 분해되지 않는다고 보고하는 등 서로 상반된 결과를 제시하였다. 그러나 이들은 GaN가 존재하는 분위기에 따라서 고온 안정성이 다르다고 주장하였으며, HCl이나 H_2 분위기에서 보다는 N_2 분위기에서 더 안정하다는 것을 관찰하였다[6].

GaN는 높은 온도, 저압일수록 열역학적으로 불안정하여 분해가 일어나는데, Ga보다는 N이 먼저 해리되기 때문에 분해가 일어난 후 결정표면에 Ga dot들이 잔류하고 있는 현상이 나타난다. 그러나 이러한 분해 반응은 그 진행속도가 매우 느리며, Ga과 N간의 높은 kinetic barrier energy에 의해 서서히 진행된다. 그렇기 때문에 GaN 성장 시 화학양론적인 조성비가 1:1이 이루어지도록 충분한 N_2 량을 공급해 주어야 한다. GaN는 열역학적으로 매우 안정한 편이지만 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 부근의 온도에서부터 분해되는 성질 때문에 높은 융점($2518\text{ }^\circ\text{C}$)과 N_2 의 높은 열팽형 압력을 보이고 있다[7~9]. 열역학적 계산에 따라 상압에서는 Ga과 N_2 분자만 존재하기 때문에, GaN를 합성할 경우 약 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 이상부터는 합성 반응이 진행되지 못한다. 이러한 이유로 일반적인 결정 성장 방법으로는 단결정을 얻는 것이 매우 어려운 것이다. 그래서 일반적인 GaN 성장은 $1000\sim 1150\text{ }^\circ\text{C}$ 의 온도에서 액체 Ga과 NH_3 가스의 반응을 사용되고 있다.

3) 광학적 특성

Wurtzite 구조를 갖는 nitride계의 밴드갭은 GaN는 3.4 eV, InN는 0.7 eV, AlN는 6.2 eV로서, InGaN과 AlGaN 혼합물을 이용하면 0.7~6.2 eV까지의 전체적인 영역의 밴드갭을 얻을 수 있다. 다른 넓은 밴드 갭 물질로는 ZnSe와 같은 II-VI계가 있는데, 결합력이 약하여 광소자로 사용할 경우 소자의 수명을 늘리기가 어려운 단점이 있다. ZnSe계는 보통 GaAs 기판을 사용하는데 비하여, nitride계의 기판으로는 SiC와 사파이어가 사용되는데, SiC 기판은 GaN와 격자 부정합이 작고 열전도도가 큰 장점이 있지만, 가격 경쟁력이 높은 사파이어 기판이 많이 사용된다. 사파이어 기판 위에 GaN를 성장하면 격자상수 차가 커서 GaN의 구조적 결함 밀도가 일반적으로 높게 성장되는데, 다른 반도체의 경우 구조적 결함 밀도가 증가하면 방사 효율(emission efficiency)이 낮아지고 소자로서의 수명이 단축되는 것과는 달리, nitride계는 넓은 파장 대에 걸친 높은 광 효율을 갖기 때문에 LD/LED 등의 광소자로 이용하기에 적합하고, 이에 따라서 nitride 계의 광학적 특성에 많은 관심이 집중되었다.

Maruska와 Tietjen[10]에 의해서 GaN의 상온에서의 밴드 갭 에너지가 3.4 eV라고 알려진 후, 저온에서의 밴드 갭 에너지는 3.5 eV로 알려져 있다. 그러나 온도에 따른 밴드 갭 에너지의 변화량은 결정 성장 방법과 시료의 두께에 따라서 많은 편차를 보이기 때문에 아직은 보고되지 않고 있다.

Monemar에 의해 1.6 K 측정된 밴드 갭 에너지는 3.503 ± 0.0005 eV로 온도에 따른 밴드 갭 에너지의 변화는 다음 식 (1)과 같이 나타낼 수 있다[11].

$$E_g = 3.503 + (5.08 \times 10^{-4} T^2) / (T - 996) \quad (\text{eV}) \quad \text{---(1)}$$

2. $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 층 성장

질화물 반도체의 한 종류인 AlGaIn [12~16]는 3.4 eV(360 nm)에서 6.2 eV (200 nm)까지의 큰 에너지 밴드갭 영역을 가지고 있으며, 직접 천이형 반도체 이므로 UV 영역의 광소자를 실현할 수 있고, 수광 소자로서 화염센서[17], 자외 CCD 카메라[18] 등 종래의 반도체에 의해서는 실현이 불가능했던 UV 영역의 수광을 가능하게 한다. 그러나 AlGaIn 계 질화물은 InGaIn 계에 비해 비교적 발광효율이 낮아 전류 주입에 의한 발광은 최근에서야 비로소 보고되고 있다[19~27]. 최근의 연구동향을 보면 C. R. Lee(전북대, 한국) 등은 MOCVD를 이용하여 HFET용 AlGaIn 를 성장하고 있다[28]. 또한 Y. Ohba(도시바, 일본) 등은 MOCVD 방법으로 $\text{AlGaIn}/\text{GaIn}$ 를 성장하고 있으며[29] S. Sano(메이조 대학, 일본) 등은 v홈 기관 상에 MOVPE를 이용하여 AlGaIn 를 성장하는 연구를 하고 있다[30]. 그리고 T. Kato(나고야 대학, 일본) 등은 MOVPE를 이용하여 선택적 AlGaIn 성장의 연구에 힘을 기울이고 있다[31]. 그 밖에 M. Mastro(플로리다, 미국) 그룹[32], J. R. LaRoche(플로리다, 미국) 그룹[33]은 HEMT용 소자로서 HVPE를 이용하여 AlGaIn 를 성장하고 있다.

자외선 영역의 광소자를 제작하고 그 광소자의 외부 추출 효율을 높이기 위해서는 UV 영역의 광에 대해 비교적 높은 흡수율을 가지는 GaIn 기관을 사용하는 것보다는 UV 영역의 빛에 대해서 흡수율이 낮은 AlGaIn 기관을 사용하는 것이 효과적일 것이다. 또한 광소자 또는 전자소자의 구조 설계의 다양성을 구현하기 위해서는 p-type과 n-type의 전도성을 가지는 AlGaIn 기관의 개발은 필수적이라고 할 수 있다. 그러나 일반적으로 AlGaIn 결정은 GaIn 결정에 비해서 성장하기가 쉽지 않은 것으로 알려져 있다. AlGaIn 에 비해서 비교적 성장하기가 용이한 GaIn 의 경우에도 아직까지 기관 생산의 양산성이 부족한 상황에서 국내에서 AlGaIn 기관의 개발에 대한 연구를 조기에 수행한다면 향후 높은 경제성을 가지고 시장을 선점할 수 있을 것으로 생각되며 AlGaIn 기관을 이용한 광소자 또는 전자소자의 부품에 대한 시장까지 생각한다면 보다 높은 부가가치를 창출할 수 있을 것이다.

3. 혼합소스 HVPE 방법을 이용한 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 층 성장과 특성

1) AlGaN 성장

앞에서 서술한 것과 같이 AlGaN는 3.4 에서 6.2 eV까지의 큰 밴드갭 영역을 가지는 직접 천이형 반도체이므로 그 응용성이 매우 많다. 광소자의 외부 광추출 효율을 높이기 위해서는 UV 영역의 빛에 대해서 흡수율이 비교적 GaN 보다 낮은 AlGaN 물질을 사용하는 것이 효과적일 것이다. 또한 광소자 또는 전자소자의 구조 설계의 다양성을 구현하기 위해서는 p-형과 n-형의 전도성을 가지는 AlGaN 결정 성장이 필수적이다.

AlGaN 결정은 MOVPE[34, 35], MBE[36, 37] 그리고 HVPE[38, 39] 등 다양한 기술로 성장되고 있으나 후막 AlGaN 결정을 얻기 위해서는 HVPE와 같은 성장률이 빠른 방법이 요구된다. 그러나 HVPE 방법에서는 Al이 NH_3 와의 반응계수가 Ga보다 크기 때문에 Al이 집중적으로 모여 언덕(hillock)이나 섬(island) 모양의 결함이 발생하기 쉽다. 따라서 평탄한 표면의 후막 AlGaN 결정성장이 어려울 뿐만 아니라 반응관내의 O_2 또는 N_2 와 결합하여 결정성장에 장해 요소가 많은 단점이 있다. 따라서 균일한 Al의 조성을 갖는 두꺼운 AlGaN 층의 성장이 어렵기 때문에 앞으로 많은 연구와 새로운 기술들이 필요하다. 따라서 본 연구에서는 소자 적용뿐만 아니라 AlGaN 기판 개발에 필요한 선행적 성격의 연구를 위하여 AlGaN을 cladding 층으로 하는 소자 구조를 선택하였으며 AlGaN 층의 성장과 특성에 대하여 평가하였다.

본 연구에서는 혼합소스 HVPE방법을 이용하여 AlGaN 결정을 성장하였다. 기존의 HVPE 방법은 Ga metal에 HCl를 흘려 반응한 GaCl과 NH_3 가 반응하여 GaN를 성장하며, AlGaN 결정을 성장하기 위해서는 Al metal에 염산을 흘려 반응한 AlCl을 GaCl 및 NH_3 와 반응시켜서 성장하게 된다. 그러나 혼합소스 HVPE 방법은 원료 metal으로 Ga과 Al의 혼합물을 사용함으로써 원료 metal의 조성조절(원자분율), 원료 metal 온도의 조절, 원료 metal 위를 지나가는 HCl의 유량 조절에 의해 AlGaN 결정의 Al 조성비를 조절할 수 있음을 실험결과를 통하여 알 수 있었다.

$\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 층은 혼합소스 HVPE 방법에 의해 GaN-templated (0001) 사파이어 기판위에 성장되었다. Ga metal(6N) 과 Al metal(5N) 소스를 혼합하여 HVPE 챔버내에서 고온에서 soaking 후 성장하였다. Al의 조성은 원자분율에 의해 계산되었다.

원자분율은 일반적으로 LPE의 성장 원리를 살펴보면 액상 성장에서 용융된 재료들은 기판과 접촉됨으로써 원하는 화합물이 성장되는데 성장 재료의 각 원소가 용융상태에서 갖는 조성비와 성장된 결정층에서 갖는 조성비에 차이가 생기게 된다. 이는 성장 온도, 기판의 격자상수, 불순물의 농도, 용융액 자체의 조성에 따라 결정되며 특정 성장층을 얻기 위해서는 미리 결정한 성장 조건에 따라 적절한 성장 재료의 조성을 만들어 주어야 한다. 이러한 용융액의 조성비와 성장층에서의 조성비와의 관계를 위상도(phase diagram)라고 하며 이는 이러한 성장 방법에 있어 가장 기본적이고 필수적인 자료가 된다. 위상도를 얻는 방법으로 성장재료를 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[40] 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.

예를 들어, $\text{A}_x\text{B}_{1-x}\text{C}$ ($\text{A}=\text{Al}$, $\text{B}=\text{Ga}$ 이라 가정) 형태의 화합물을 형성한다고 가정하고, B 1 g에 A를 (a) g을 넣어 일정 온도에서 포화하여 평형상태가 되면

(1) 용융액의 총 mole 수는

$$W = \frac{1}{M_{\text{Ga}}} + \frac{a}{M_{\text{Al}}} \quad - \text{①}$$

(2) 용융액에서 Ga과 Al이 차지하는 원자분율은 X_{Ga}^l , X_{Al}^l 로 주어지고 평형상태에서는

$$X_{\text{Ga}}^l + X_{\text{Al}}^l = 1 \quad - \text{②}$$

(3) 각각의 원자 분율은

$$X_{Al}^I = \frac{a}{M_{Al}} / W \quad - \textcircled{3}$$

①, ②, ③ 식에서 a를 구하면 B 1g에 A를 얼마나 넣을 것인가를 결정할 수 있다.

③ 식에서,

$$\frac{a}{M_{Al}} = X_{Al}^I \times W = X_{Al}^I \times \left(\frac{1}{M_{Ga}} + \frac{a}{M_{Al}} \right) = \frac{X_{Al}^I}{M_{Ga}} + \frac{aX_{Al}^I}{M_{Al}}$$

$$\frac{1}{M_{Al}} (1 - X_{Al}^I) \times a = \frac{X_{Al}^I}{M_{Ga}}$$

$$\therefore a = \frac{X_{Al}^I M_{Al}}{M_{Ga} (1 - X_{Al}^I)} \quad - \textcircled{4}$$

② 식에서,

$$X_{Ga}^I = 1 - X_{Al}^I,$$

$$\therefore a = \frac{M_{Al} X_{Al}^I}{M_{Ga} X_{Ga}^I} \quad - \textcircled{5}$$

위의 식에서 원하는 조성비에 따라 Ga 1 g에 대해 Al b g의 양을 계산할 수 있다.

본 논문에서는 혼합소스 HVPE 방법을 이용하여 Ga 소스에 들어가는 Al의 양을 조절하여 Al 원자분율에 따른 AlGaN 층의 특성 변화를 알아보았다. Ga 소스 20 g에 Al metal을 각각 0.42, 1.1과 2.52 g 투입하였고, 각각의 Al 원자 분율(X_{Al}^I)은 계산에 의해 0.05, 0.12와 0.26이었다. 혼합된 소스는 HVPE 챔버 내에서 1090 °C로 약 2시간 동안 soaking 공정을 거친 후 AlGaN 층을 성장하였다. 이때의 소스영역과 성장영역의 온도는 각각 900 °C와 1090 °C로 하였다. HCl의 유량은 30 sccm이며 NH₃는 800 sccm으로 하였다. 성장시간은 20 분으로 조절하였다.

2) SEM

<그림 III-2>는 Al 원자분율을 다르게 하여 혼합소스 HVPE 방법으로 성장된 AlGaIn 층의 표면 SEM 사진이다. <그림 III-2(a)>는 Al의 원자분율이 0.05, (b)는 0.12, (c)는 0.26의 표면 사진이다. <그림 III-2(a)>의 성장된 표면은 대체적으로 평탄한 면을 가지지만, <그림 III-2(c)>의 경우 표면에 island와 hillock이 <그림 III-2(a)와 (b)>에 비하여 많이 존재한다. 다시 말하면 Al의 원자분율이 증가할수록 성장된 AlGaIn 층의 표면에 island 혹은 hillock이 많이 존재하는 경향을 보였다. 이것은 Al 원자분율이 증가할수록 Ga과 Al의 반응계수의 차이로 인한 Al 조성의 불균형으로 인하여 island 혹은 hillock이 더 많이 생기는 것으로 추정된다. 이러한 현상들은 성장온도 및 소스영역의 온도와 관계가 깊은 것으로 판단되며 성장온도의 변화에 의하여 고농도의 조성비를 가지는 AlGaIn층의 성장이 가능할 것으로 기대된다. 단면 SEM 사진 결과 성장시간이 20분으로 조성에 따라 크게 차이는 나지 않았지만 성장률이 30 $\mu\text{m}/\text{h}$ 의 성장율을 보였다.



<그림 III-2> Al 원자분율에 따른 혼합소스 HVPE로 성장된 AlGaIn 층의 표면 SEM 사진
(Al 원자분율 (a) 0.05, (b) 0.12, (c) 0.26)

3) XRD

성장된 AlGaN 결정의 Al 조성을 알아보기 위하여 XRD 측정을 하였다. 먼저 시료의 Bragg 면을 찾아서 (0002) 면에 대해서 $2\theta-\omega$ scan을 하였다. 그런 후 (11-24) 면에 대해서도 측정하였다. (0002)면은 격자상수 c 값을 (11-24) 면은 격자상수 a 값을 알 수 있다. 버퍼층으로 사용한 GaN층을 기준으로 AlGaN peak를 확인할 수 있었으며 (0002) 면과 (11-24) 면에 대하여 $2\theta-\omega$ scan을 하여 면간 거리 d 를 얻어 아래의 plane-spacing equation 을 이용하여

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \cdot \frac{h^2 + hk^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad - \textcircled{1}$$

$$a = \frac{c \times 3.189}{5.185} \quad - \textcircled{2}$$

격자상수 c 와 a 를 얻을 수 있었다. 이 두 값의 비가 곧 포아송비라고 하며 조성비 x 를 0에서 1까지 각각 대입하면 그 함수가 로그함수와 같은 형태가 된다. 포아송비는 그 자체가 물질의 탄성적 변형에 의해 늘어난 정도/줄어남 정도를 의미하므로 이 값은 물질에 의해 정해진 값이라고 할 수 있다.

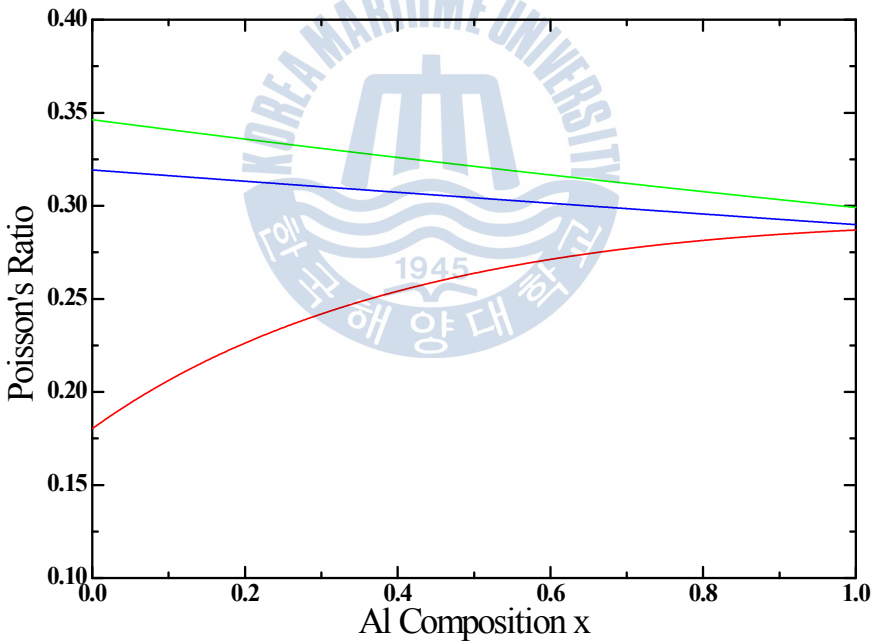
한 예로 포아송비는 길이가 L 이고 폭이 ω 인 일정한 시료가 있다면 그 시료는 시료의 길이 방향으로 당기는 힘을 받아 늘어나면 시료 길이 방향과 수직인 방향으로 힘을 받지 않기 때문에 상대적으로 수축된다. 이때의 시료 길이 방향의 변형된 정도 (늘어난 길이/원래 시료 길이)와 수직방향의 변형정도 ($\Delta\omega/\omega$)의 비를 나타낸 것을 포아송비라고 한다. 이 값은 물질에 의해 정해지며 차원이 없는 양으로 입방결정과 육방결정의 포아송비는 탄성정수를 이용해서 다음과 같은 식으로 표시할 수 있다.

$$\frac{c\text{축 변형정도}}{a\text{축 변형정도}} = \frac{\Delta\omega/\omega}{\Delta l/l} = \sigma(\text{포아송비})$$

六方晶일 경우

$$\sigma = \frac{C_{12}C_{33} - C_{13}^2}{C_{11}C_{33} - C_{13}^2} - \textcircled{3}$$

<그림 III-3>은 K. Tsubouchi, N. Mikoshiba[41]의 실험 결과, first-principles molecular dynamics 방법으로 이론적으로 계산한 V. A. Savastenko, A. U. Sheleg[42] 그룹의 결과, pseudopotential local density approximation 방법으로 계산한 A. F. Wright[43]의 결과 그리고 K. Shimada, T. Sota, K. Suzuki 그룹의 결과를 모아 ③식의 오른쪽 항을 Al 조성을 x 축으로 하고 포아송비를 y 축으로 하여 각각 표현하였다. 여기서 붉은색은 K. Tsubouchi 등의 결과이며, 파란색은 V. A. Savastenko 등의 결과이며 녹색은 A. F. Wright의 결과를 보여주고 있다.



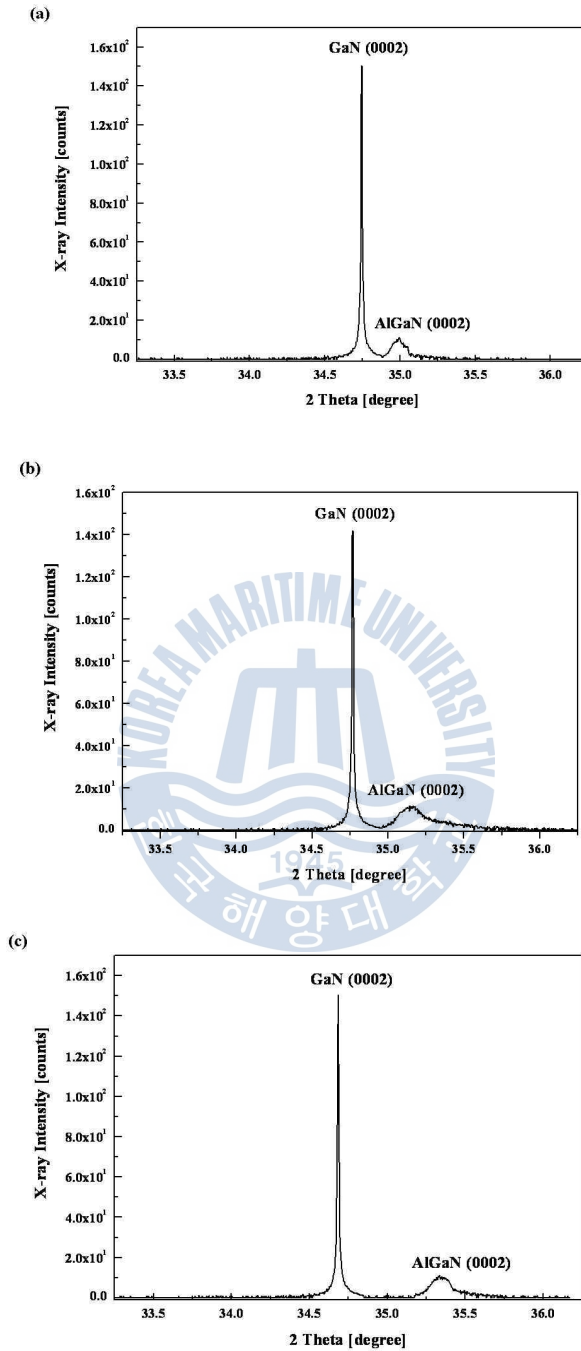
<그림 III-3> Al 조성과 포아송비의 관계

XRD로부터 격자상수 a 와 c 를 구하고 이를 ③식의 왼쪽 항에 대입하고 Al 조성 x 를 0에서 1까지 변화시켜 이 값에 대응하는 포아송비 값들을 구한다. 이들 각각의 포아송비 값들은 ③의 오른쪽 항으로 그려진 <그림 III-3>의 Al 조성과 포아송비의 관계 그래프에서 각각의 포아송비 값을 대응시켜 3개의 곡선과 만나는 각각의 점을 Al 조성으로 추정할 수 있다. 따라서 3개의 곡선을 모두 이용하게 되면 Al 조성이 작은 쪽은 오차가 커지는 문제점이 발생한다. 파란색의 V. A. Savastenko 등의 결과를 주로 참고로 하여 Al 조성을 추정하였다.

<그림 III-4(a)~(c)>는 Al의 원자분율 (X'_{Al})이 0.05, 0.12, 0.26일 경우에 혼합소스 HVPE 방법으로 성장된 AlGaIn 층의 XRD 결과이다. <그림 III-4(a)>는 Al의 원자분율이 0.05일 때의 (0002) 면으로 2θ - ω scan을 하여 얻어진 결과로서 $2\theta=34.95^\circ$ 를 얻었다. 이러한 결과는 위의 포아송비 값을 기준을 Al의 조성은 대략 30%로 계산되었다.

<그림 III-4(b)>는 Al의 원자분율이 0.12일 때의 (0002) 면으로 측정된 결과로 $2\theta=35.15^\circ$ 로, Al의 조성은 대략 42%로 예상되고, <그림 III-4(c)>는 Al 원자분율이 0.26일 경우의 (0002) 면으로 측정된 결과로 $2\theta=35.33^\circ$ 로, Al의 조성은 대략 55%로 계산되었다.

이러한 결과를 바탕으로 ①식을 이용하여 Al의 원자분율에 따른 혼합소스 HVPE로 성장된 AlGaIn 층의 격자상수 c 값을 계산한 결과 Al 원자분율이 0.05, 0.12, 0.26일 경우 각각 5.126, 5.102, 5.079 Å로 계산되었다. 또한 ①식을 이용하여 계산된 격자상수 c 값을 바탕으로 ②식을 이용하여 격자상수 a 값을 계산한 결과 각각 3.152, 3.140, 3.128 Å로 계산되었다.



<그림 III-4> Al 원자분율에 따른 AlGaN 층의 XRD
 (Al 원자분율 (a) 0.05, (b) 0.12, (c) 0.26)

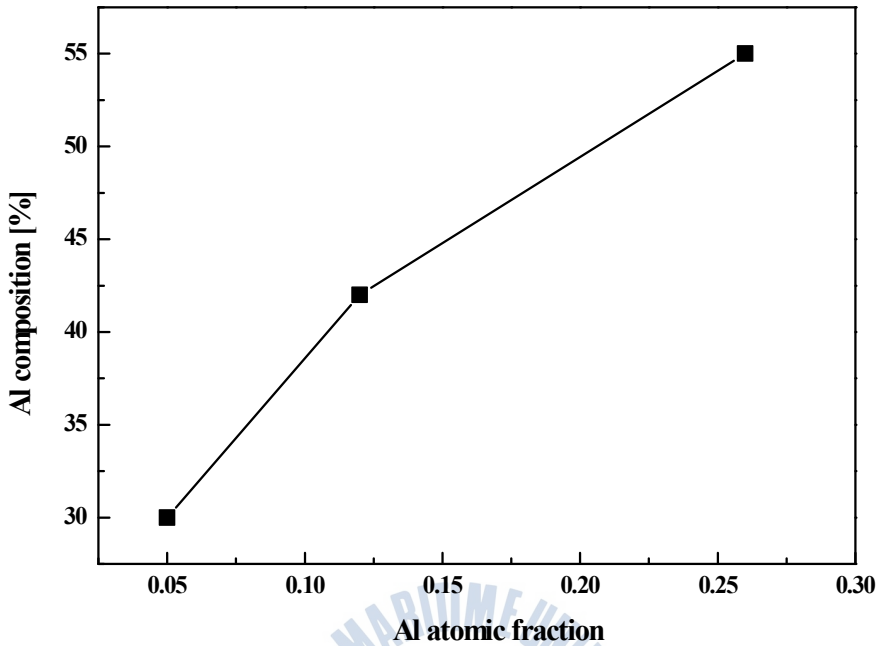
<표 III-2>는 Al의 원자분율에 따른 혼합소스 HVPE 방법으로 성장된 AlGaN 층의 XRD 측정을 바탕으로 계산된 격자상수 및 Al 조성비를 표로 나타내었다.

<표 III-2> Al 원자분율에 따른 AlGaN 층의 Al 조성 변화

GaN		
2θ	a (Å)	c (Å)
34.76	3.172	5.157

AlGaN				
Al 원자분율	XRD (0002) (2θ)	격자상수 a (Å)	격자상수 c (Å)	Al 조성비 (%)
0.05	34.95	3.152	5.126	30
0.12	35.15	3.140	5.102	42
0.26	35.33	3.128	5.079	55

<그림 III-5>는 혼합소스 HVPE로 성장한 AlGaN 층의 Al 원자분율에 따른 XRD 측정 결과를 바탕으로 계산된 Al의 조성비와의 관계를 나타낸 그래프이다. Al의 원자분율이 증가할수록 전체적으로 AlGaN 층의 Al 조성 또한 증가하는 경향을 보였다. 하지만 Al 원자분율의 증가할수록 Al 조성이 선형적으로 증가하지 않는 이유는 혼합소스의 Ga과 Al의 액상 소스 보트에서 Al의 distribution coefficient의 차이로 인한 소스 표면의 Al의 과분포로 인한 고상 AlGaN 층의 Al 분포의 증가, 혹은 Ga과 Al의 액상 혼합소스의 과포화로 인하여 고상 AlGaN 층의 Al 분포의 감소, 그리고 재성장에 의한 소스 자체의 Al 성분 감소등의 영향으로 판단된다.



<그림 III-5> Al 원자분율에 따른 AlGaIn 층의 Al 조성

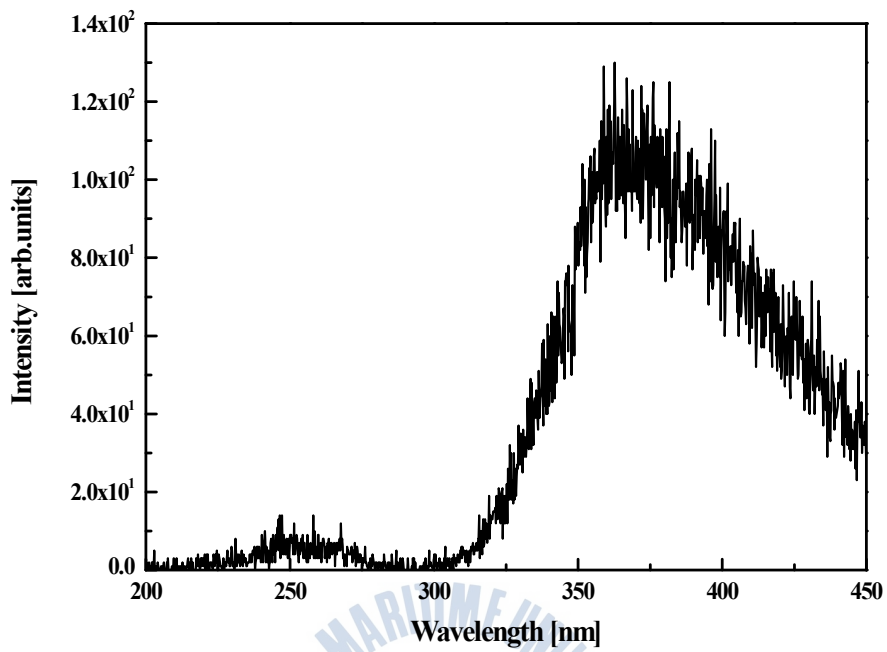
4) CL

일반적으로 luminescence는 어떤 계로부터 열방사 이상으로 과잉 방사되어 방출됨을 의미한다. 이러한 과정은 계의 여기에 의한 비평형 상태의 발생, 준안정 상태로의 에너지 이동 그리고 이에 따른 광의 방출과 같은 3가지 단계로 구분할 수 있다. 이 방법에는 반도체 결정에 전자 beam을 조사할 경우 반도체 내부에 생성된 소수 캐리어의 발과 재결합에 의한 luminescence 광이 발생하며, 이러한 광은 CL이라고 불린다. 이러한 CL 광을 렌즈, 미러 등을 이용하여 집광하고 광전자 증배관(photo-multiplier), pin 다이오드와 같은 광전자 변환소자를 이용하여 상으로 보이게 되고, 분광기를 통하여 CL 스펙트럼을 얻게 된다.

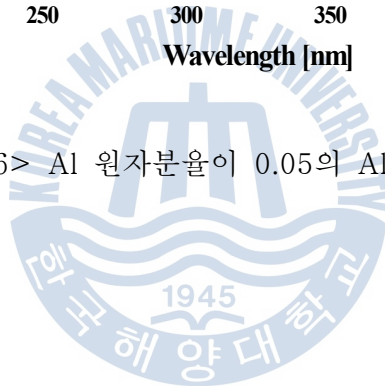
또 다른 측정 방법으로 여기 광을 이용한 PL 방법이 있다. PL의 경우 결정 성장, 소자제작 등과 관련된 결정의 밴드 구조, 발광 중심 등의 조사에 많이 사용되고 있다. PL의 경우 시료에 대하여 비파괴적인 평가 방법으로 시료의 두

께, 시료의 크기 등과 관계없이 많이 사용되고 있으나 CL의 경우는 결함의 구조와 광학적 성질을 동시에 관찰할 수 있는 장점이 있다. 그 예로 전위의 광학적 성질이 다른 경우 비발광 중심에 어떤 종류의 전위가 기여하는지 등의 조사가 가능하다.

본 논문에서는 혼합소스 방법으로 undoped-GaN 기판에 소스영역의 온도는 900 °C, 성장영역의 온도는 1090 °C로 성장된 AlGaIn층의 CL 측정을 실시하였다. 성장 시 HCl 유량은 30 sccm, NH₃ 가스는 800 sccm이었고 성장시간은 20분 성장하였다. 이때의 성장된 AlGaIn 층의 Al 원자분율은 0.12로 성장된 샘플을 측정하였다. <그림 III-6>은 실온에서 측정된 AlGaIn 층의 CL 측정 그래프이다. 그림에서와 같이 CL 그래프 중심파장이 250 nm와 360 nm 부근 상에 두개의 피크가 존재하는 것을 볼 수 있다. <그림 III-6> CL 그래프상의 250 nm 부근의 피크는 AlGaIn의 피크이며, 360 nm 부근의 피크는 기판으로부터의 GaN 피크로 판단된다. 중심파장이 250 nm의 AlGaIn 피크를 기준으로 Vegard 법칙을 이용하여 Al의 조성비를 계산해본 결과 대략 60%로 계산되었다. Al의 원자분율이 0.05인 샘플의 XRD 측정결과 예상된 Al의 조성은 30%인데 반하여 CL 측정결과 피크결과로 계산된 Al 조성은 대략 60%로 차이를 보였다. 이러한 차이는 XRD와 CL의 측정 결과 조성 x의 큰 오차가 발생하였으며 이는 후막 AlGaIn 층의 측정하는데 있어 CL의 경우는 e-beam의 투과 깊이가 작아 표면에서의 특성을 보여 줄 수 있는 가능성이 높기 때문인 것으로 판단된다. 또한 Al 조성이 큰 결정을 성장하기 위하여 용액에서 Al 함유량을 늘릴 경우 Al의 distribution coefficient가 상대적으로 Ga에 비해 크기 때문에 용액의 표면에 Al 성분이 많이 분포하고 이로 인해 NH₃와 많은 반응을 하게 되므로 hillock 이나 island 모양의 결함이 많이 발생할 가능성이 커질 것으로 판단된다. 따라서 Al 조성이 클 경우는 표면에서의 Al 조성의 불균일성 때문에 CL에서 그 오차가 크게 나타난 것으로 판단된다. 또한 혼합소스 HVPE 방법에 있어 높은 Al 조성의 AlGaIn 결정 성장이 매우 힘들며 hillock 이나 island 모양의 결함을 줄일 수 있는 성장 조건의 개선이 필요하다.



<그림 III-6> Al 원자분율이 0.05의 AlGaIn 층 CL



4. Te-doped GaN와 AlGaN 층의 성장과 특성

일반적으로 MOCVD 성장 방법에서는 n-형 도펀트로는 SiH_4 혹은 SiH_6 가 주로 사용된다. 이 방법에서는 도펀트의 유량에 따라 캐리어 농도는 직선적으로 비례하는 결과를 얻을 수 있다. 본 연구에서는 Te을 n-형 도펀트로 이용하고자 하였다.

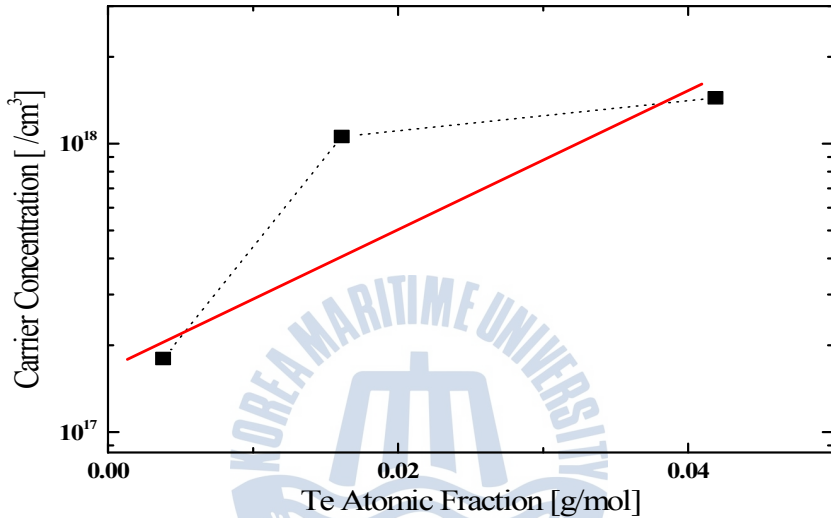
텔루르(Tellurium)은 VI 족의 비금속으로서 원자번호 52번, 원자량은 127.6 g으로 녹는점이 $449.5\text{ }^\circ\text{C}$ 이고 끓는점은 $989.8\text{ }^\circ\text{C}$ 이다. Te은 GaAs 화합물 반도체의 경우 가장 많이 사용되는 n-형 도판트 중의 하나이다. 예로 Te-doped GaAs의 경우는 GaAs 에서 확산 계수가 Si-doped GaAs의 경우보다 2 차수 작은 크기의 확산 계수를 가지고 있기 때문에 n-형 도판트로서 많이 사용되고 있다. 또한 Te-doped AlGaAs 결정의 경우 Al의 조성이 0.2 보다 클 경우에는 Te 또는 Si 의 donor 준위 모두 deep 준위에 위치하나 그 이하일 경우에는 deep donor 준위가 Si-doped AlGaAs 결정의 deep donor 준위보다 더 얇은 준위를 가지기 때문에 Te이 AlGaAs 결정에서의 deep donor 농도를 감소하기 위한 도펀트로 많이 알려져 있다[44~47].

본 연구에서는 혼합소스 HVPE 방법을 이용하여 n-형의 도핑 물질로 Te을 이용하여 Te-doped GaN 층과 Te-doped AlGaN 층을 성장하여 특성을 알아보았다.

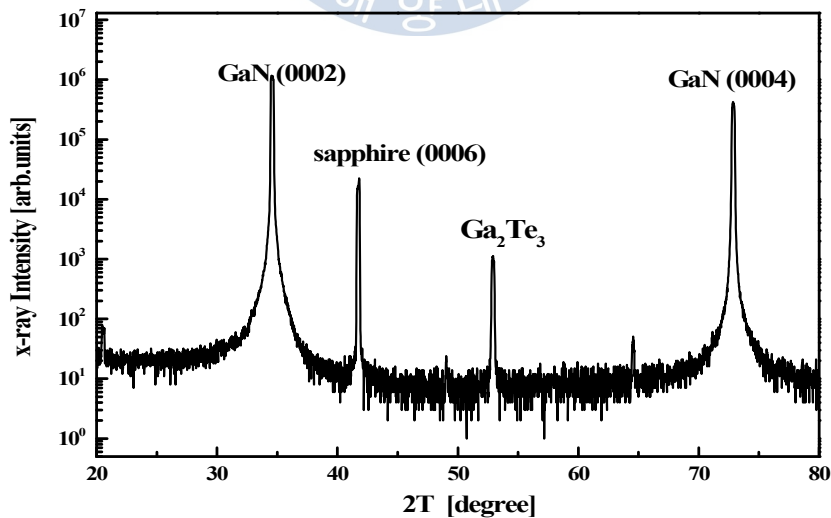
Te의 양은 Ga 20 g에 0.14 에서 1.6 g 까지 변화하였으며 이때 원자 분율은 0.0038에서 0.041로 계산 되었다. 캐리어 농도의 변화는 $1.8 \times 10^{17} / \text{cm}^3$ 에서 $1.0 \times 10^{18} / \text{cm}^3$ 까지 얻을 수 있었다. <그림 III-7(a)>는 혼합소스 HVPE 방법으로 성장한 Te-doped GaN의 원자분율에 따른 캐리어 농도를 표시하였다. Te의 원자 분율이 증가함에 따라 Te-doped GaN 층의 캐리어 농도도 증가하는 결과를 보였다. 통상적으로 도펀트의 양에 따라 그에 따른 캐리어 농도는 선형적으로 증가하는 것으로 알려져 있다.

<그림 III-7(b)>은 Te 원자분율이 0.0038일때 Te-doped GaN 박막의 XRD 스펙트럼을 나타낸 것이다. (0002)와 (0004)의 peak 가 관찰되었으며 이는 육방정계 기관의 c-축 방향으로 에피 성장이 되었음을 확인하였다. (0002) 면의

Te-GaN 층의 회절 peak 가 $2\theta=34.62^\circ$ 에서 관찰되었다. FWHM(full width half maximum)은 260 arcsec이며 면간공식을 이용하여 격자상수 c 값은 5.176 Å 임을 얻을 수 있었다. (0004)면의 회절 peak가 $2\theta=72.83^\circ$ 에서 관찰되었다. FWHM은 551 arcsec이며 격자상수 c 값은 5.188 Å 임을 알 수 있었다. $2\theta=52.89^\circ$ 에서 Ga_2Te_3 peak를 확인하였으며 이것으로 Te-doped GaN 성장에서 Te 이 도핑된 것으로 판단된다[48].



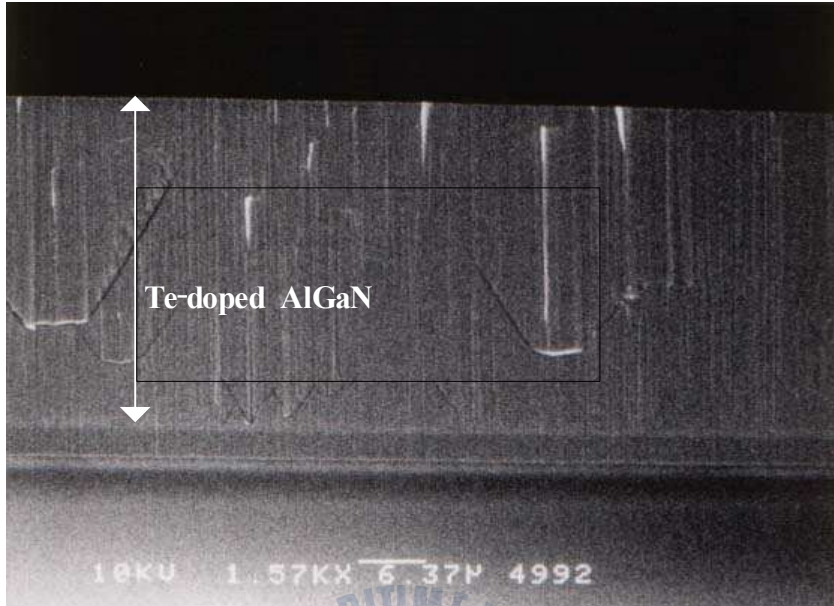
<그림 III-7> (a) Te 원자분율과 Te-doped GaN층의 캐리어



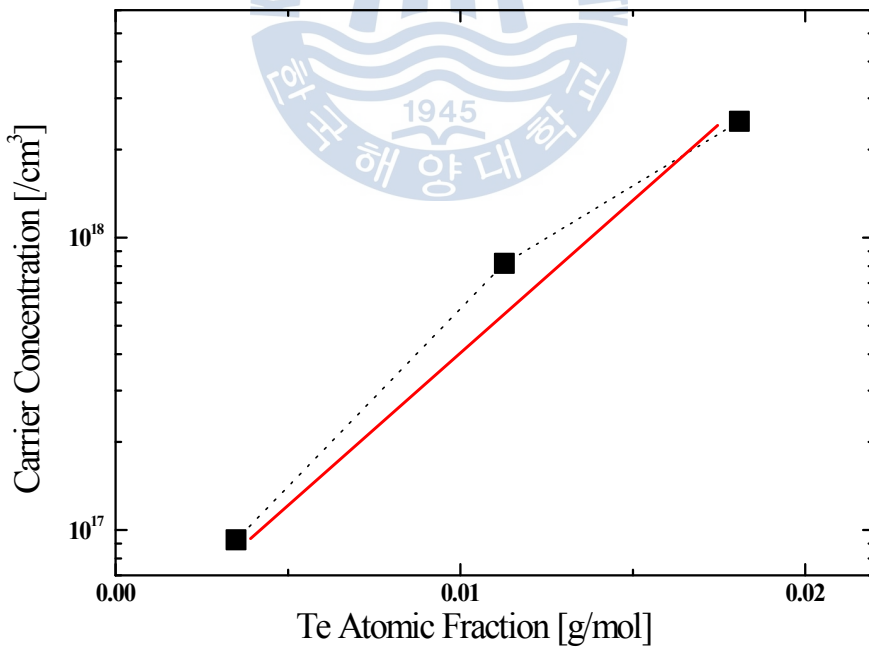
<그림 III-7> (b) Te-doped GaN층의 XRD

반면에 Te-doped AlGa_N 층의 경우에는 Ga 10 g에 Al은 0.95 g로 고정 하고 Te의 양은 0.08 에서 0.52 g 까지 변화하였으며 이때 원자분율은 0.004에서 0.018로 계산되었다. <그림 III-8>은 전형적인 Te-doped AlGa_N 결정의 단면 SEM사진을 나타내었고 <그림 III-9>는 Te-doped AlGa_N 결정의 Hall 측정 결과에 의한 원자분율과 캐리어 농도와의 관계를 나타내었다. 소스영역의 온도는 900 °C이며 성장 온도는 1090 °C이었다. HCl 유량은 20 sccm이며 NH₃는 500 sccm 이었다. 성장 시간은 40 분 이었으며 성장율은 25 μm/h 정도이며 Hall 측정을 위하여 17 μm 정도의 시료를 준비하였다. Hall 측정은 정도의 Ti/Al 전극을 형성하여 van der Pauw 방법으로 상온에서 측정 되었다. 그 결과 캐리어 농도의 변화는 $9.0 \times 10^{16} / \text{cm}^3$ 에서 $2.5 \times 10^{18} / \text{cm}^3$ 까지 얻을 수 있었다. 이때 Al 조성은 XPS 측정으로부터 약 16%로 측정되었으며 Te이 도핑되면서 상대적으로 Al 조성이 많이 낮아진 것으로 판단된다. 따라서 본 연구에서 사용된 Te은 GaN 층 성장에 있어서 n-형 도펀트 물질로 사용이 가능함을 보여 준다.





<그림 III-8> Te-doped AlGaIn 층의 단면 SEM



<그림 III-9> Te 원자 분율과 Te-doped AlGaIn 층의 캐리어 농도

5. Mg-doped GaN 층의 성장과 특성

1989년 H. Amano 등은 MOCVD로 Mg를 도핑한 GaN 층을 성장 하였으며 LEEBI (Low-Energy Electron Beam Irradiation) 기법으로 처리하여 저 저항성 p-GaN 층을 얻는데 성공하였다[49]. 이러한 처리 효과는 GaN-site에 Mg 원자를 채워 acceptor가 되도록 하는 효과가 있게 된다. 그러나 이러한 p-doped GaN은 낮은 정공 농도에 기인하여 그 실현이 매우 어려운 상황이었다. 그러나 1992년 S. Nakamura 그룹은 열처리에 의한 낮은 저항의 p-GaN을 얻는데 성공하였다[50]. 그 후 p-doped GaN 결정은 열처리 방법에 의해 현재 가장 보편적으로 사용되게 되었다.

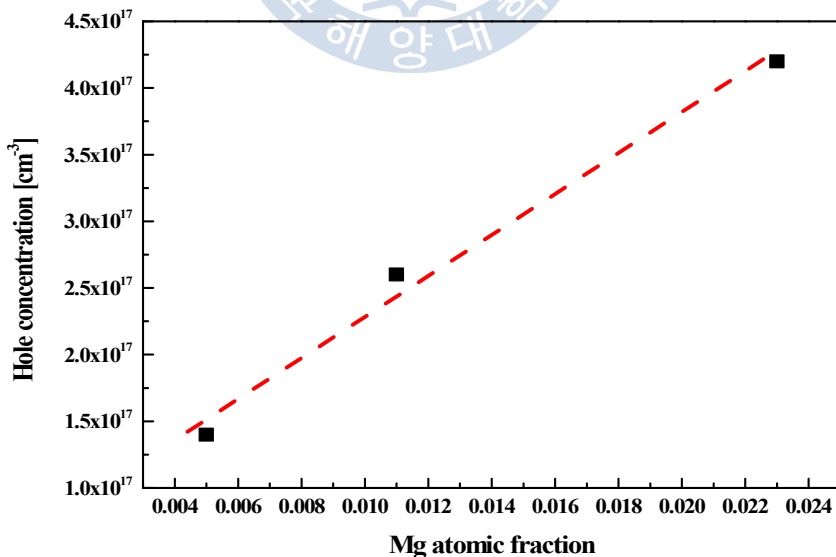
p-type GaN의 성장에는 MOCVD 방법을 사용하여 도펀트 소스로 Cp_2Mg 를 사용한다[51, 52]. 그러나 본 논문에서는 p형 도펀트로 기존의 III-V족 질화물 반도체에서 널리 쓰이고 있던 Zn이 사용되고 있으나 Zn은 GaN에서 deep acceptor level (~ 340 meV)을 형성하기 때문에 효과적인 p형 특성을 얻기 어렵다. 따라서 상대적으로 낮은 shallow acceptor level을 이루는 Mg를 p형 도펀트로 사용하고 있다[53]. 본 논문에서는 p형 도펀트로 metal Mg를 직접 사용하였다.

본 논문에서는 Mg-doped GaN 결정을 성장하기 위하여 혼합소스 HVPE 방법을 이용하였으며 열처리 과정을 생략함으로써 HVPE의 장점을 최대한 살리고자 하였다. Metal Ga 소스에 Mg를 하나의 보트에 함께 녹여 소스를 준비하였다. Mg-doped GaN 층의 성장은 소스영역의 온도는 900 °C, 성장영역의 온도는 1090 °C로 하였으며 HCl 유량은 30 sccm, NH_3 유량은 800 sccm으로 흘려주며 20분 성장하였다. 소스는 Ga 20 g에 Mg를 0.04, 0.08, 0.16 g을 넣어 세 종류의 샘플을 준비하였으며 이 때 각각의 Mg의 원자분율은 0.005, 0.011, 0.023이었다. 성장이 끝난 후 각각의 샘플은 Hall 측정을 위하여 p-metal로는 Ni/Au를 각각 35/35 Å을 e-beam으로 증착하였으며 N_2/O_2 (20%)의 분위기로 450 °C에서 2분 동안 열처리하여 ohmic을 형성하였다.

Mg-doped GaN의 경우 O_2 가 Mg이 도핑된 GaN 박막을 p-type으로 변환시키는 과정에 중요한 역할을 하게 된다. 일반적으로 NH_3 분위기에서는 NH_3 는

400 °C 근처에서 H₂, N₂로 분해되며 특히 H₂는 acceptor를 passivate화 시켜 GaN 박막이 절연특성을 보이게 한다. 특히 Mg이 도핑된 GaN 결정은 Mg 원자가 Ga자리에 치환이 되어 Mg_{Ga}형태로 존재하거나 격자간의 자리 (interstitial)에 위치 (Mg_i)하기도 하며 박막 내부에 존재하는 H₂에 의하여 수소 화합물을 형성하여 Mg 원자가 도펀트로 작용하는 것을 억제한다. 따라서 이들 수소 화합물로부터 H₂ 원자의 연결을 끊어내어야 Mg 원자가 도펀트로 작용할 수 있다고 알려져 있다. 따라서 O₂가 포함된 분위기 가스에서 열처리를 하는 경우 O₂ 원자가 GaN 박막의 내부에 확산되어 H₂를 효과적으로 제거 할 수 있게 된다.

<그림 III-10>은 3종류의 샘플에 대한 Hall 측정 결과를 Mg의 원자분율과의 관계로 나타내었다. Hall 측정 결과 Mg의 원자분율이 0.005의 경우 캐리어 농도는 $1.4 \times 10^{17} / \text{cm}^3$ 이고, 원자분율이 0.011의 경우 캐리어 농도는 $2.6 \times 10^{17} / \text{cm}^3$ 이고, 원자분율이 0.023의 경우 $4.2 \times 10^{17} / \text{cm}^3$ 로 나타났다. <그림 III-10>을 바탕으로 Mg의 원자 분율이 증가할수록 캐리어 농도도 증가하는 경향을 보였다. 이러한 결과를 바탕으로 혼합소스 HVPE 방법에 의한 Mg-doped GaN의 성장 가능성이 의미한다고 하겠다. 따라서 이러한 결과로부터 혼합소스 HVPE방법이 n-type 뿐만 아니라 p-type의 GaN 결정을 얻는 매우 유용한 방법이다.

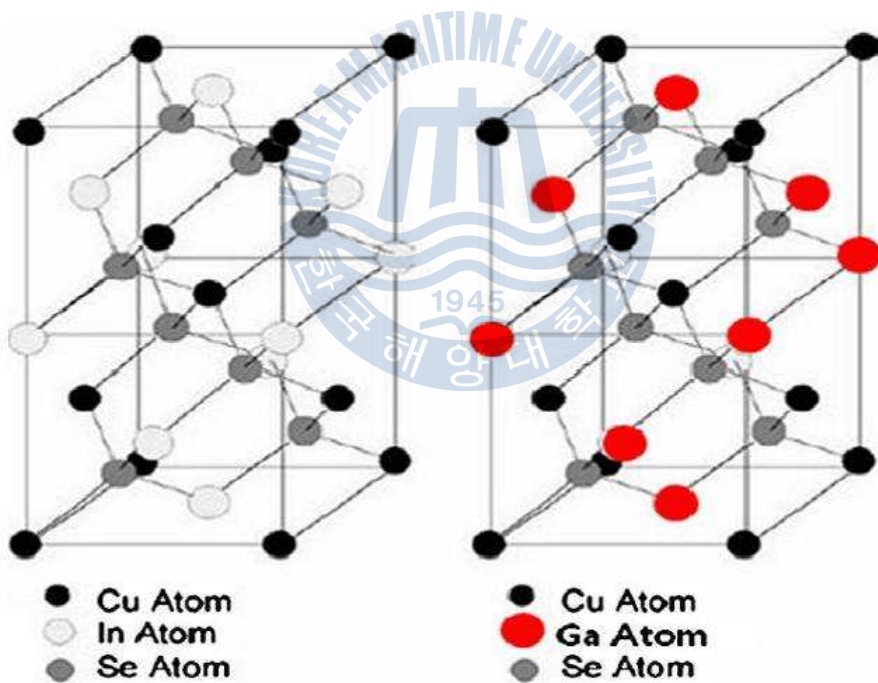


<그림 III-10> Mg 원자 분율과 Mg-doped GaN 층의 캐리어 농도

6. CuInGaSe₂박막의 성장

1) CIGS의 물성

Cu(In_{1-x}Ga_x)Se₂물질은 4원 화합물로 CIS계열의 I-II-VI족 화합물로서 chalcopyrite 구조를 이루고 있다. 성분 조성에 따른 밴드갭의 조절을 통해 태양전지 효율에 가장 적합한 밴드갭인 1.4 eV의 흡수층을 제작하기 용이하며, 높은 광흡수 계수($1 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$)를 통해 보다 얇은 두께의 박막을 사용함으로써 태양전지 소자의 직렬저항을 감소시켜 고효율 달성에 유리하다. 그리고 소자 제작 시 flexible한 특성 등 태양전지의 흡수층 재료로 적합한 장점을 가지고 있다. <그림 III-11>은 CIGS의 구조인 chalcopyrite 구조의 개략도이다.



<그림 III-11> CIGS chalcopyrite 결정구조 ($a=b=5.78 \text{ \AA}$, $c=11.62 \text{ \AA}$)
(S. Viswanathan, et al., *Solar Energy*, 85, p. 2666 (2011))

CuInSe₂는 밴드갭이 1.04 eV로 이상적인 밴드갭 1.5 eV를 맞추기 위해

[54], In의 일부를 Ga으로, Se의 일부를 S로 치환하기도 하는데, 참고로 CuGaSe₂의 밴드갭은 1.67 eV, CuGaS₂는 2.43 eV이다. In의 일부를 Ga으로, Se의 일부를 S로 대체한 오원화합물은 CIGSS [Cu(In_{1-x}Ga_x)(Se_yS_{1-y})₂]로 표기 되는데, 대표적으로 이들을 CIS 또는 CIGS로 표기하기도 한다. <표 III-3>은 CIGS의 물성을 나타내었다.

<표 III-3> CIGS의 물성

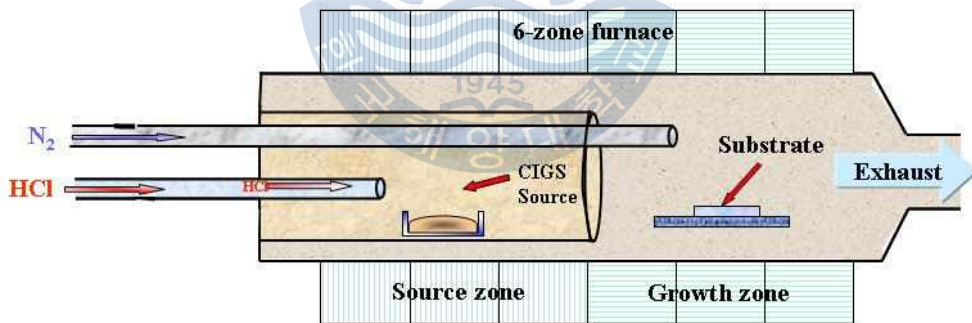
property		Value
Lattice constant (Å)	a	5.78
	c	11.62
Density (g/cm ³)		5.75
Melting temp. (°C)		986
Thermal expansion Coefficients at 273 K (1/K)	a axis	8.32×10 ⁻⁶
Thermal conductivity at 273 K	c axis	7.89×10 ⁻⁶
		0.086
Energy gap (eV)		1.02
Energy gap temperature coefficient (eV/K)		-2×10 ⁻⁴

장점 중의 하나인 장기적 신뢰성의 경우 1988년 11월에 시작한 미국 NREL (National Renewable Energy Laboratory)의 장기 옥외 시험결과 10년 이후에도 효율의 변화가 없는 것으로 나타난 바 있다. CuInSe₂ 화합물 반도체 박막 태양전지는 1980년대 미국 Boeing사가 기존의 단결정 실리콘 (20 W/kg) 태양전지를 대체할 수 있는 우주용의 경량 고효율 태양전지로 처음 연구되었을 만큼 효율이 높고 안정성이 우수한데, 우주용 태양전지에서 가장 중요한 요소인 단위중량당의 발전량이 현재 단일접합에서도 약 100 W/kg으로 기존의 Si이나 GaAs 태양전지의 20~40 W/kg에 비해 월등히 우수하다. 또한 1980년대 말부터는 저가 고효율의 지상발전용 박막 태양전지를 목표로 선진국에서 집중적으로 기술개발이 추진되고 있는데, 밴드갭 1.2 eV의 단일접합 CuInGaSe₂ 태양전지에서 최고 변환효율 20.3%를 달성하여 기존 웨이퍼 형태의 다결정실리콘 태

양전지의 최고효율(20.4%)에 근접하였다[55-58]. 이러한 박막 태양전지의 장점을 활용하여 Tandem 구조 내지는 다층구조로 변환효율의 초고효율화를 달성하고 공정 측면에서도 나노 기술 등의 접목을 통하여 저가화가 달성되면 화력 발전 등 기존 발전방식과 전력시장에서 충분히 경쟁할 수 있고, 장차 우주용 태양전지로도 그 활용도가 크게 기대된다. 현재 NREL에서 co-evaporation의 3-stage process 방법으로 ~20%의 효율을 내고 있다[59]. 그 외의 제조방법으로는 sputtering and post-selenization[60], nanoparticle fabrication[61], electro deposition[62], spray pyrolysis[63] 등이 있다.

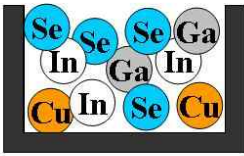
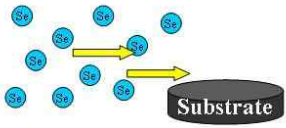
2) HVT 방법을 이용한 CIGS 성장

$\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$ 를 성장하기 위하여 기존의 방법이 아닌 HVT 방법을 고안하였다. <그림 III-12>는 HVT 장치의 개략도를 나타내었다. CIGS 박막 제조 장치는 크게 반응관, 가스 공급부 및 온도 조절부로 이루어진다. 반응관에는 CIGS 박막을 성장시키기 위한 고체 상태의 CIGS 원료 소스와 기판이 배치된다.



<그림 III-12> CIGS 성장을 위한 HVT 개략도

가스 공급부는 반응관과 연결되어, 반응관에 반응 가스인 HCl 가스를 공급하기 위한 HCl 공급부 및 캐리어 가스인 N_2 를 공급하기 위한 N_2 공급부로 이루어진다. 온도 조절부는 반응관 내에서 원료 소스와 HCl 가스가 반응하여 CIGS 박막을 성장시키도록 CIGS 원료 소스와 기판 영역의 온도를 각각 조절한다. <그림 III-13>은 혼합소스 CIGS의 제작 방법을 간략히 도식화 하였다.

	Metal alloy	Source annealing
Temperature range	1000 °C~1100 °C	550 °C~600 °C
Optimized temperature	1090 °C	550 °C
Mechanism schematic		

<그림 III-13> CIGS 혼합소스 개략도

위의 2장에서 서술한 혼합소스 HVPE 방법과 CIGS 박막 성장을 위한 새로운 제작 방법인 HVT와의 차이점은 간략하게 서술하면, 혼합소스 HVPE 방법과 혼합소스 HVT 방법은 소스 영역에서의 화학적인 반응을 바탕으로 성장영역까지 원하는 물질을 운반시키는 메커니즘은 두 가지의 성장방법의 공통점이라 할 수 있다. 하지만 성장영역에서의 메커니즘 차이를 서술하자면 아래와 같다.

- 혼합소스 HVPE 방법

혼합소스 HVPE 방법은 LPE에서 성장 시 사용하던 방법을 HVPE 방법에 적용한 것으로 LPE 방법의 액상 용액의 원자분율과 성장층 간의 관계를 액상과 고상간의 관계를 통하여 결정을 성장하는 방법으로, HVPE 방법은 Ga 소스와 HCl 가스가 소스영역에서 반응하여 형성된 염화물이 성장영역에서 NH₃가스와 반응하여 GaN 결정을 성장하는 방법이다. 따라서 혼합소스 HVPE 방법은 크게 두 가지 개념으로 분리할 수 있는데, 소스영역에서 액상용액의 원자분율이 HCl

과 반응하여 염화물을 형성하는 액상과 기상의 관계와 성장영역에서 염화물이 NH_3 가스와 반응하여 결정을 이루는 기상과 고상간의 관계로 나눌 수 있다.

- 혼합소스 HVT 방법

현재 많이 연구되고 있는 CIGS 박막 태양전지의 성장 방법의 경우 동시증착 (co-evaporation) 방법 등의 물리적인 기상증착법(PVD : physical vapor deposition)으로 제작되고 있다. 하지만, 물리적 기상 증착방법은 진공 챔버 내의 증발된 소스들이 기체 상태에서 무작위로 혼합되어 증착하는 방식이기 때문에 CIGS 박막의 각 재료의 조성비를 조절하기 어렵고, CIGS 결정질 형성에 있어서 비정질 박막의 소결 공정에만 의존해야 한다는 단점이 있다. 또한 위의 방법은 CIGS 박막 제작 시 기판을 유리 기판으로 한정되어 있어서 다양한 응용이 제한되는 단점이 있다.

이러한 단점을 극복하기 위하여 기판의 제약을 받지 않고 CIGS 박막을 성장할 수 있는 혼합소스 HVT 방법은, 소스영역에서 CIGS 원료 소스와 반응하여 염화물을 생성시키고, 반응 가스와 생성된 염화물을 수송하기 위한 캐리어 가스를 반응관으로 공급하는 가스(N_2)로 이루어져 있다. 하지만 소스영역에서 원료 소스와 반응하여 생긴 염화물이 캐리어 가스에 의하여 성장영역으로 이동하여 다른 가스와의 반응이 없이 GaCl , InCl , GaCl_3 , InCl_x , SeCl , SeCl_y , CuCl , CuCl_x , GaInCl_x , GaSeCl_x , $\text{CuSeCl}_x(x>0)$ 등의 염화물이 자체적으로 반응하여 기판에 CIGS 박막 혹은 나노 구조를 형성한다는 점에서 혼합소스 HVPE와의 차이점이라 할 수 있다.

CIGS 박막의 성장을 위하여 Cu, In, Ga, Se 네 가지 구성 재료를 HCl : DI water를 부피비 1:1로 혼합한 용액에 원료세척을 실시하였으며, 각 질량비 3:3:1:4로 하나의 흑연보트에 담아 RF furnace를 이용하여 1090 °C의 고온에서 약 1시간 30분 동안 합성하였다. 그 후 원료조성의 균일도를 향상하기 위하여 막자사발로 분말형태의 CIGS 출발원료를 제작하였다. 기판은 동일한 육방정계 표면을 갖는 c-sapphire 기판과 u-doped GaN/c-sapphire 기판을 HF용액을 이용한 화학적 식각 과정으로 세척하여 준비하였다. CIGS 성장을 위해 새롭게 시도한 HVT법은 N_2 분위기에서 원료부의 CIGS 혼합물을 HCl과 반응시켜 염화

물 기체 상태로 변환 후 성장부까지 이동하여 성장을 하는 방식이다. 원료부의 온도는 Se의 기화점에 가까운 650 °C로 설정하였으며, 성장부는 750 °C로 설정하였다. 성장 시의 유량은 HCl 40 sccm과 N₂캐리어 가스 200 sccm 를 함께 흘려주었고, 성장은 성장존 온도 안정화 후 4시간 동안 성장하였다.



References

- [1] T. Lei, M. Franciulli, R. J. Molnar, T. D. Moustakas, R. J. Graham and J. Scanlon, *Appl. Phys. Lett.*, 59, p.944 (1991).
- [2] T. Sasaki and T. Matsuoka, *J. Appl. Phys.*, 64, p.4531 (1988).
- [3] M. Asif Khan, J. N. Kuznia, D. T. Olson, and R. Kaplan, *J. Appl. Phys.*, 73, p.3108 (1993).
- [4] E. S. Hellman, *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.* 3, p.11 (1998).
- [5] S. K. Hong, B. J. Kim, H. S. Park, Y. Park, S. Y. Yoon and T. I. Kim, *Journal of Crystal Growth*, 191, p.224 (1998).
- [6] C. B. Vartuli, S. J. Pearton, C. R. Abernathy, J. D. MacKenzie, F. Ren, J. C. Zolper, and R. J. Shul, *Solid-State Electronics*, 41, p.12 (1997).
- [7] M. R. Lorenz and B. B. Binkowski, *J. Electrochem. Soc.*, 109, p.24 (1962).
- [8] C. D. Thurmond and R. A. Logan, *J. Electrochem. Soc.*, 119, p.622 (1972).
- [9] I. Grzegory, J. Jun, M. Bockowski, St. Krukows ki, M. Wroblewski, B. Lucznik, and S. Porowski, *J. Phys. Chem. Solids*, 56, p.639 (1995).
- [10] H. P. Maruska and J. J. Tietjin, *Appl. Phys. Lett.*, 15, p.327 (1991).
- [11] B. Monemar, *Phys. Rev.*, B 10, p.676 (1974).
- [12] T. Kozawa, T. Mori, T. Ohwaki, Y. Taga, and N. Sawaki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 39, p.L772 (2000).
- [13] R. D. Underwood, D. Kapolnek, B. P. Keller, S. Keller, S. P. DenBaars, and U. K. Mishra, *Solid-State Electron.*, 41, p.243 (1997).
- [14] B. L. Ward, O. H. Nam, J. D. Hartman, S. L. English, B. L. McCaron, R. Schlessler, Z. Sitar, R. F. Davis, and R. J. Nemanich, *J. Appl. Phys.*, 84, p.5238 (1998).
- [15] T. Ide, M. Shimizu, X. O. Shen, K. Jeganathan, H. Okumura, and T. Nemoto, *J. Crystal Growth*, 245, p.15 (2002).
- [16] J. R. Shealy, T. R. Prunty, E. M. Chumbes, and B. K. Ridley, *J. Crystal Growth*, 250, p.7 (2003).
- [17] D. Walker, X. Zhang, P. Saxler, S. Javadpour, J. Xu, and M. Razeghi, *Appl. Phys. Lett.*, 68, p.2100 (1996).
- [18] J. D. Brown, Z. Yu, J. Matthews, S. Harney, J. Boney, J. F. Schetzina, J. D. Benson, K. W. Dang, C. Terrill, T. Nohava, W. Yang, and S. Krishnankutty, *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.*, 4, p.9 (1999).
- [19] J. Han, M. H. Crawford, R. J. Shul, J. J. Figiel, M. Banas, L. Zhang, Y. K. Song, H. Zhou, and A. V. Nurmikko, *Appl. Phys. Lett.*, 73, p.1688 (1998).

- [20] T. Nishida and N. Kobayashi, *Phys. Status Solidi A*, 176, p.45 (1999).
- [21] A. Kinoshita, H. Hirayama, M. Aino, A. Hirata, and Y. Aoyagi, *Appl. Phys. Lett.*, 77, p.175 (2000).
- [22] N. Otsuka, A. Tsujimura, Y. Hasegawa, G. Sugawara, M. Kume, and Y. Ban, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 39, p.L445 (2000).
- [23] Y. Honda, Y. Kuroiwa, M. Yamaguchi, and N. Swaki, *Appl. Phys. Lett.*, 80, p.222 (2002).
- [24] S. Kim, J. Seo, K. Lee, H. Lee, K. Park, Y. Kim, and C. S. Kim, *J. Crystal Growth*, 245, p.2475 (2002).
- [25] F. Fedler, R. J. Hauenstein, H. Klausning, D. Mistele, O. Semchinova, J. Aderhold, and J. Graul, *J. Crystal Growth*, 241, p.535 (2002).
- [26] J. L. Bubendorff, N. Grandjean, B. Damilano, and M. Troyon, *J. Crystal Growth*, 247, p.284 (2003).
- [27] A. Bhattacharyya, I. Friel, S. Iyer, T. C. Chen, W. Li, J. Cabalu, Y. Fedyunin, K. F. Ludwig Jr, T. D. Moustakas, H. P. Maruska, D. W. Hill, J. J. Gallagher, M. C. Chou, and B. Chai, *J. Crystal Growth*, 251, p.487 (2003).
- [28] C.R. Lee, *J. Crystal Growth*, 246, p.25 (2002).
- [29] Y. Ohba and H. Yoshida, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 37, p.L905 (1998).
- [30] S. Sano, T. Detchprohm, M. Yano, R. Nakamura, S. Mochizuki, H. Amano, and I. Akasaki, *Mater. Sci. Eng.*, B93, p.197 (2002).
- [31] T. Kato, Y. Honda, Y. kawaguchi, M. Yamaguchi, and N. Sawaki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 40, p.1896 (2001).
- [32] M.A. Mastro, D. Tsvetkov, V. Soukhoveev, A. Usikov, V. Dmitriev, B. Luo, F. Ren, K. H. Baik, and S. J. Pearton, *Solid State Electronic.*, 47, p.1075 (2003).
- [33] 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, p.193 (2004).
- [34] C. R. Lee, *J. Crystal Growth*, 246, p.25 (2002).
- [35] T. Kato, Y. Honda, Y. kawaguchi, M. Yamaguchi, and N. Sawaki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 40, p.1896 (2001).
- [36] F. Fedler, R. J. Hauenstein, H. Klausning, D. Mistele, O. Semchinova, J. Aderhold, and J. Graul, *Journal of Crystal Growth*, 241, p.535 (2002).
- [37] 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, p.1859 (2003).
- [38] 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, p.179 (2004).
- [39] 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, p.193 (2003).
- [40] A. S. Jordan and M. Illegems, *J. Phys. Chem. Solid.*, 36, p.329 (1975).
- [41] K. Tsubouchi and N. Mikoshiba, *IEEE Trans Sonics Uktraon. SU-32*, p.634 (1985).
- [42] V. A. Savastenko and A. U. Sheleg, *phys. status solidi (a)*, 48, p.K135 (1978).
- [43] A. F. Wright , *J. Appl. Phys.*, 82, p.2833 (1997).
- [44] P. M. Mooney, *J. Appl. Phys.*, 67, p.R1 (1990).
- [45] D. V. Lang, R. A. Logan, and M. Jaros, *Phys. Rev.*, B 19, p.1015 (1979).
- [46] N. Chand, T. Henderson, J. Kelm, W. T. Masselink, R. Fischer, Y. C. Chang, and H. Morkoc, *Phys. Rev.*, B 30, p.4481 (1984).
- [47] E. F. Schubert and K. Ploog, *Phys. Rev.*, B 30, p.7021 (1984).
- [48] H. Amano, M. Kito, K. Hiramatsu, N. Sawaki, and I. Akasaki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 28, p.L2112 (1989).
- [49] S. Nakamura, N. Iwasa, M. Senoh and T. Mukai, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 31, p.1258 (1992).
- [50] K. S. Jang, K. H. Kim, S. L. Hwang, H. S. Jeon, H. S. Ahn, M. Yang, W. J. Choi, S. W. Kim, Y. Honda, M. Yamaguchi, N. Sawaki, J. Yoo, S. M. Lee, and M. Koike, *Phys. Stat. Sol. (c)*, 4, No. 1, p.133 (2007).
- [51] T. Nishida and N. Kobayashi, *Phys. Stat. Sol. (a)*, 176, p.45 (1999).
- [52] S. Kim, J. Seo, K. Lee, H. Lee, K. Park, Y. Kim, and C. S. Kim, *J. Crystal Growth* 245, p.2475 (2002).
- [53] C. H. Seager, S. M. Myers, and B. Vaandrager, *Appl. Phys. Lett.*, 80, p.15 (2002).
- [54] J. E. Jaffe, A. Zunger, *Phys. Rev. B*, 29, p.1882 (1984).
- [55] P. Jackson, *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, in press.
- [56] S. Siebentritt, *Thin Solid Films*, 403-404, p.1(2002).
- [57] J. A. Frantz, et al., *Thin Solid Films*, 519 p.7763 (2011).
- [58] J. H. Scofield, et al., 1st WCPEC, p164 (1994)

- [59] I. Repins, et al., Prog. Photovoltaics, 16. p.235 (2008).
[60] M. Marudachalam, et al., Appl. Phys. Lett., 67, p.3978 (1995).
[61] V.K. Kapur, et al., Thin Solid Films, 53. p. 431(2003).
[62] N. Bhattacharya, et al., Thin Solid Films, 396. p.361 (2000).
[63] B. J. Brown and C. W. Bates, Thin Solid Films, 188. p.301 (1990).



IV. UV LED 제작

1. 선택성장(selective area growth)

선택성장 방법의 LED 구조는 일반적으로 상용화 된 LED와 근본적인 차이가 있다. 그 점은 SAG-LED의 경우 n-GaN 층 이후의 모든 층을 선택성장으로 성장하며 일반적인 LED의 경우는 전 층을 성장한 후 에칭에 의해 LED 구조를 형성하는 것이다.

질화물 반도체는 화학적으로 매우 안정되어 있으므로 GaAs 계열 혹은 InP 계열에서 소자 제작에 이용되고 있는 wet 에칭을 위한 etchant가 없는 실정이다. 따라서 LD와 같은 소자에 필요한 ridge 구조의 제작은 염소계의 가스를 이용한 dry etching을 주로 이용하고 있다. 그러나 결정에 대한 damage와 오염 등의 문제가 완전히 해결 되지 않은 상황에서 고 신뢰성의 소자 및 미세구조의 소자 개발이 요구되므로 damage free 공정이 필요하게 되었다. 선택 성장을 이용한 ridge 구조의 제작은 물리적인 damage 없이 미세구조의 제작에도 충분히 적용 가능한 기술로 평가 받고 있다. 또한 성장 조건의 제어에 의해 다양한 모양의 선택성장이 가능하며 ridge 상의 헤테로 구조 성장도 가능하여 DH구조에서 광여기에 의한 레이저 발진이 보고되고 있다[1, 2].

일반적으로 선택성장은 횡방향 성장(epitaxial lateral overgrowth: ELO)을 이용하여 저 관통 전위밀도 결정을 얻기 위하여 가장 많이 이용되고 있다 [3~8]. 양질의 GaN 결정을 얻기 위해서 이용하는 ELO 방법은 기판 상에 성장한 버퍼층 위에 SiO₂같은 선택성장용 마스크(mask)를 형성하고 MOCVD 방법 혹은 HVPE 방법의 다양한 성장조건으로 횡방향에 우선적으로 성장이 진행되게 한다. 이러한 방법으로 사파이어 위의 GaN 층에 존재하는 고밀도의 dislocation이 SiO₂ 마스크에 의해 차단되어 낮은 dislocation 밀도의 고품질 GaN층을 얻을 수 있다.

질화물을 이용한 LED의 구조에서는 활성층으로 InGaN를 주로 사용하며 MOCVD 방법에서는 InGaN/GaN로 이루어진 단일 혹은 다중양자우물 구조를 활성층으로 이용하여 양자효율을 극대화하여 발광효율을 높이는 방법이 주로

이용 되고 있다.

LED 제작에 있어 주의해야 할 점은 발광 파장의 균일성과 강도의 균일화이다. 이는 백색 LED의 경우 correlated color temperature(CCT)를 조절하면서도 color rendering index(CRI) 값이 100에 근접하도록 해야 한다. CCT의 경우는 광원의 색 온도를 절대 온도로 나타낸 것으로, 백색광인 태양광의 경우도 위도에 따라 CCT가 조금씩 달라진다. 북구 쪽에는 CCT가 3000 K 보다 적은데 비하여 우리나라에서는 6000 K 정도의 값을 갖는다. CRI는 태양광에 의한 물체의 색상을 기준(CRI: 100)으로 하여 인공적으로 제작한 조명을 비추었을 때의 물체의 색상이 태양광을 비추었을 때와의 색상과 얼마나 가까운지를 나타내는 것으로서 0 에서 100까지의 값을 갖는다. 즉, CRI가 100에 접근하는 백색광원일수록 태양 광 아래서 인간의 눈이 인식하는 물체의 색상과 차이가 없는 색상을 느끼게 된다. 따라서 질화물 청색 LED는 LED에서 나오는 청색광의 강도가 변하게 되면 일정한 CCT와 CRI를 갖는 백색광을 제작하는 것이 불가능하게 된다. 또한, 청색 LED의 파장이 균일하지 못할 경우 형광체의 여기광의 파장 변화가 발생되고 결국 CCT와 CRI의 변화가 발생된다. 그러므로 청색 LED의 발광 파장 및 강도를 균일하게 조절하기 위한 방법이 필요하게 된다. 이를 위해 MOCVD 성장 방법에서는 InGaN/GaN 단일 혹은 다중양자우물 구조의 정확한 두께 및 In의 조성 조절을 정확히 하기 위하여 웨이퍼 전체에 균일하게 성장 온도를 유지하는 것과 가스 흐름을 적절히 제어하는 기술의 개발이 필요하다고 하겠다. 따라서 LED 제작 과정에서는 QW(quantum well)을 사용하여 선택성장을 할 경우 edge 부분에서의 두께 차이로 인한 파장 변화 및 강도 변화가 발생하기 때문에 직접 소자에 적용한 경우는 찾아보기 힘들다. 따라서 대부분의 GaN 계열의 LED를 제작하기 위해서는 건식 플라즈마 식각 방법을 이용하여 성장된 층을 식각하여 전극을 형성하는 공정을 택하고 있다.

플라즈마 식각 공정은 물리적 스퍼터링, 화학적 반응, 또는 이 두 가지가 혼합되어 이루어지는 ion-assisted 플라즈마 식각 공정이 있다. 건식 식각 기술로는 inductively coupled plasma etching(ICP), reactive ion etching(RIE), chemically assisted ion beam etching(CAIBE), magnetron reactive ion etching(MRIE), electron cyclotron resonance etching(ECR) 등이 있으며 질화물 반도체의 경우 고밀도 플라즈마를 사용한 식각 공정인 MRIE, ECR, ICP

등의 건식 플라즈마 식각 방법들이 주로 이용 되고 있다. 3 족 원소(Al, Ga, In) 와 5 족 원소(N_2)가 강하게 결합된 질화물 반도체의 건식 식각 공정에는 염소(Cl_2), 브롬(Br_2) 및 요오드(I_2)와 같은 할로젠 기체, 플라즈마와 아르곤과 같은 불활성 기체 플라즈마 또는 이들의 혼합기체가 사용된다. 또한, 기체 이외에 식각유, 선택비, 평탄유, 이방성 식각 특성, 플라즈마에 의한 결합 등이 식각 공정에 사용하는 기체 플라즈마에 매우 민감하게 대응하므로 이러한 식각 특성 등을 전반적으로 향상시킬 수 있는 연구가 진행되어야 소자 수명 단축 결합이나 발광효율을 저하시키는 요소들을 최소화할 수 있으며 이는 매우 어려운 공정 중의 하나라고 판단된다.

따라서 본 연구에서는 고가의 dry etching 장비 없이 LED를 제작할 수 있는 방법으로 SAG-LED 구조를 선택하였으며 이와 관련된 실험을 통하여 다양한 미래 소자 구조에의 응용이 가능한 기술을 확립하고자 하였다.



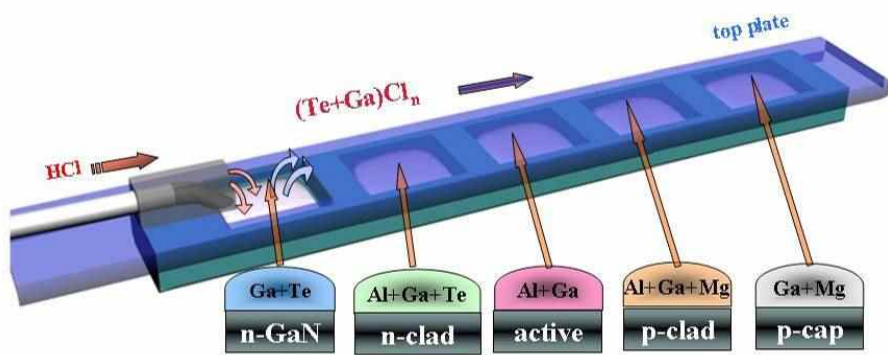
2. Multi-sliding boat system

Multi-sliding boat는 주로 LPE에서 많이 사용된 방법으로, 앞에서 설명한 것과 같이 본 연구에서 이용한 혼합 소스 HVPE 방법이 multi-sliding boat의 이용을 가능하게 하며 이 방법으로 질화물 LED를 제작할 경우 그 파급 효과가 매우 클 것으로 예상된다.

Multi-sliding boat의 설계는 기본적으로 3가지 면에서 고려되어야 한다. 먼저 HCl이 metal 용액과 반응하여 chloride를 형성하여 multi-sliding boat를 지나면서 난기류를 생성하지 않도록 설계하여야 하며 multi-sliding boat 전 부분에서 열 흡수와 열방사가 균일 하도록 설계되어야 한다. 열 흡수와 열방사는 흑연 자체의 열전도율이 매우 좋아서 그 자체가 온도를 균일하게 하는 역할을 할 수 있도록 길게 만들어 주는 것으로 해결 할 수 있다. 그리고 난기류의 발생은 뚜껑 부분을 매끄럽게 하고 평탄하게 하여 최대한 난기류를 억제 할 수 있을 것이다. 마지막으로 고려되어야 할 사항으로 multi-sliding boat에서의 well 모양이며 metal 용액의 표면이 HCl과 많이 접촉을 하도록 가능한 얇고 넓은 well 모양이면 좋으나 반응관의 크기와 반응로의 온도 구매와 관련이 있으므로 이를 충분히 고려하여 설계를 하여야 한다.

본 연구에서 사용되는 Multi-sliding boat는 5층을 연속적으로 성장 할 수 있도록 설계하였다. <그림 IV-1>은 multi-sliding boat의 개략도이다. Multi-sliding boat는 3 부분으로 구성되어 있다. 먼저 용액을 담은 well 부분으로 흑연보트에 well을 5 개를 배치하였다. 두 번째로 보트 덮개 부분(top plate)은 아래 well 부분을 완전히 밀폐하며 이동 할 때 마다 각각의 well이 open될 수 있도록 고안 하였다. 이때 top plate는 앞에서 서술한 것과 같이 well 부분을 완전히 밀폐하면서 sliding이 가능하도록 하여 baking 시 각 well의 물질들이 기화되어 서로 혼합되지 않도록 하였으며 표면은 난기류를 발생하지 않도록 설계하였다.

다음은 HCl inlet quartz tube가 연결되는 부분으로 본 장치에서는 HCl inlet quartz tube에 의해 top plate가 이동을 하게 된다. HCl inlet quartz tube의 끝 부분의 위치는 효율적으로 chloride를 형성하는데 매우 중요한 요소이다.

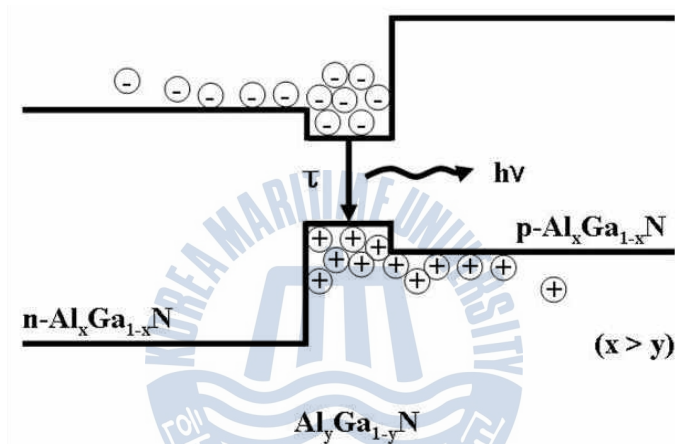


<그림 IV-1> Multi-sliding boat의 개략도



3. 혼합소스 방법을 이용한 헤테로 구조 성장

본 연구에서는 <그림 IV-2>의 밴드갭 형태의 DH 구조 성장을 기본으로 한다. DH 구조는 이종의 반도체를 sandwich 형태로 적층하여 구성한 것으로서 활성층으로 이용된 AlGa_xN 결정의 Al 조성비에 의하여 발광 파장을 조절 할 수 있다. LED 구조의 형성에 있어 DH 구조의 캐리어는 양측 헤테로 접합의 potential 장벽에 의해 활성층 영역에 국한되어, 광효율을 증가시켜 주목받고 있다.



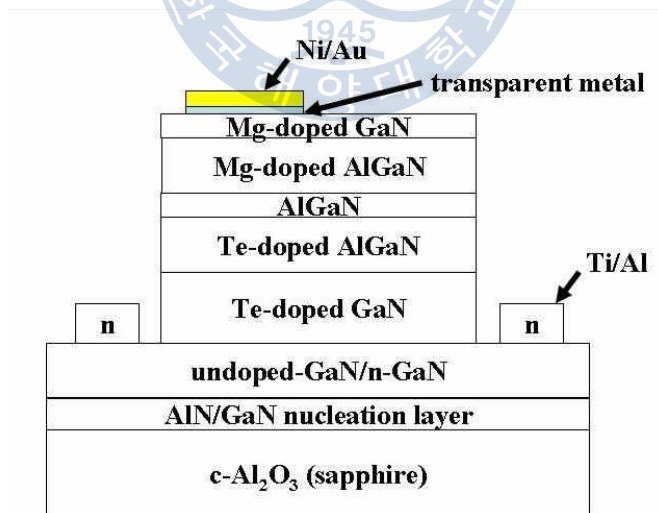
<그림 IV-2> Al_xGa_{1-x}N/Al_yGa_{1-y}N DH 구조의 개략도
(τ is the recombination time)

특히 AlGa_xN을 기반으로 하는 화합물 반도체에 관한 연구는 AlGa_xN/GaN 이종접합 구조를 응용한 소자의 잠재성으로 인하여 수년 사이에 관심이 크게 증폭되고 있다. 이미 MOCVD를 이용하여 AlGa_xN 활성층을 이용한 LED, LD 그리고 자외선 광 검출기 등의 수자가 제작되었고, 질화물 반도체를 이용한 대부분의 광소자 및 전기소자에 AlGa_xN 층의 사용이 필수적이라 할 만큼 광범위한 응용이 이루어지고 있다.

DH 성장에 들어가기에 앞서 MOCVD를 이용하여 성장한 GaN-templated 기판을 준비하였다. 기판 클리닝과 native oxide 막을 제거하기 위하여 아세톤과 메탄올 및 황산(HF) 용액을 이용하여 표면 에칭 공정을 거쳤다.

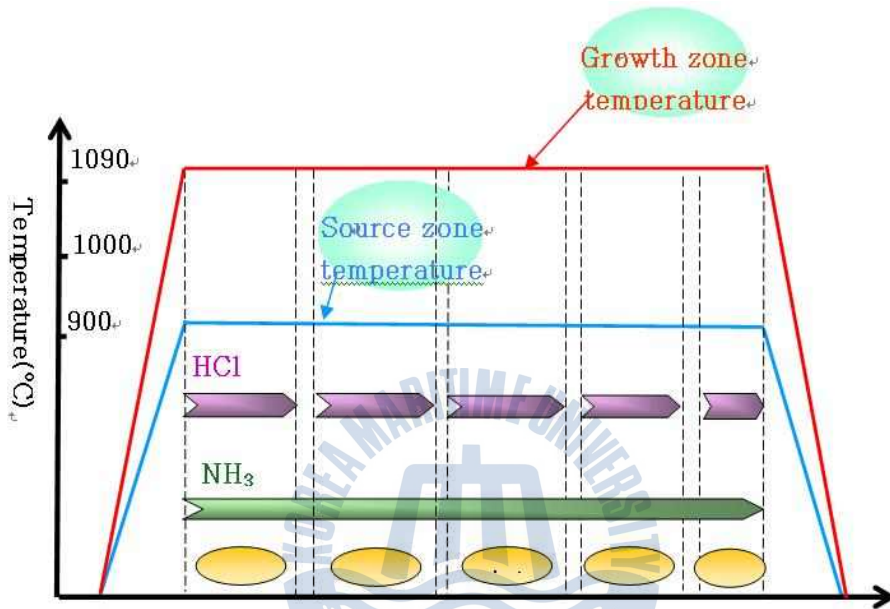
본 연구의 이중접합 구조는 선택성장법을 사용하기 위하여 세척된 기판에 스퍼터를 이용하여 SiO₂ 박막을 대략 3000 Å 정도 증착하였다. 이때, 스퍼터 장비의 진공은 충분히 뺀 후, 증착 시 5×10⁻³ Torr의 기압을 유지하여 증착한다. 그 후 포토 공정을 통하여 선택적으로 성장하고자 하는 원형의 패턴을 형성한다.

SAG-UV DH 구조는 <그림 IV-3>에 나타내었다. 이를 성장하기 위하여 Multi-sliding boat의 첫 번째 층에 Te-doped GaN 층을 성장하기 위하여 Ga 20 g 과 Te 0.2 g을 혼합시켜준다. 두 번째 층에는 Te-doped AlGa_{0.2}N clad 층의 성장을 위하여 Ga 20 g, Al 0.6 g, Te 0.2 g을 혼합하여 투입한다. 세 번째 층은 AlGa_{0.4}N 활성층 성장을 위하여 Ga 20 g, Al 0.42, 1.1, 2.52 g을 혼합한다. 네 번째 층은 Mg-doped AlGa_{0.2}N clad 층을 성장하기 위하여 Ga 20 g, Al 0.6 g, Mg 0.09 g을 혼합하고, 마지막으로 다섯 번째 층은 Mg-doped GaN 층의 성장을 위하여 Ga 20 g, Mg 0.2 g을 혼합한다. 모든 소스가 혼합된 multi-sliding boat는 900 °C의 상태에서 2~3 시간가량 soaking 공정이 이루어진다. 활성층의 Al 원자분율에 따른 3종류의 샘플을 제작하였다. 활성층을 제외한 나머지 층의 조건은 동일하게 성장하였다.



<그림 IV-3> SAG-UV LED의 개략도

DH 성장 전에는 HVPE의 quartz나 boat에 남아있는 도펀트 등의 영향을 최소화하기 위하여 source가 없는 boat와 quartz는 baking 하여 사용하였다. 모든 층의 성장 시 소스 영역의 온도는 900 °C, 성장 영역의 온도는 1090 °C를 유지하였다. <그림 IV-4>에 성장 온도 조건을 나타내었다.



<그림 IV-4> SAG-UV DH 성장의 온도 및 가스 유량 조건

먼저 기판과 성장 물질사이의 버퍼 역할을 해 줄 Te-doped GaN 층을 성장하였다. 선택성장의 패턴의 직경은 500 μm 의 원형 모형을 가진다. 선택성장 시 SiO_2 와의 선택성을 좋게 하기 위한 하나의 방법으로 carrier gas의 유속을 빠르게 함으로써 GaN nucleation이 생성 될 때 이들의 평균 자유 이동거리 (mean free path)를 보다 짧게 하여 SiO_2 mask 위에 GaN nucleation의 생성 확률을 줄여 선택성을 향상시킬 수 있을 것이다. 따라서 본 과제에서는 LED 제작 시 carrier gas (back N_2)의 유량을 1000 sccm으로 하였다. Te-doped GaN 성장 시 소스영역의 온도는 900 °C이고 성장 영역의 온도는 1090 °C이다. NH_3 가스는 700 °C에서부터 500 sccm 정도 흘려 충분한 분위기를 만들어 주었다. 성장 시 HCl의 유량은 30 sccm으로 고정하였다. 성장은 30 분 동안

이루어졌다.

첫 번째 Te-doped GaN 층의 성장이 끝난 후 HCl nozzle을 옮겨 다음 성장 층인 Te-doped AlGaIn cladding 층의 well이 open되게 한다. Te-doped AlGaIn 층의 성장은 30분간 지속되었다. Te-doped AlGaIn 층의 성장이 끝난 후 활성 층인 AlGaIn, p-clad 층인 Mg-doped AlGaIn, 그리고 마지막 층인 Mg-GaN 층이 각각 10분, 30분, 10분간 차례로 성장되었다. <표 IV-1>에 SAG-UV DH 소자의 성장 조건을 기록하였다.

<표 IV-1> SAG-UV DH 구조의 성장 조건

	n-GaN	n-cladding layer	active layer	p-cladding layer	p-capping layer
Temperature (source/growth) [°C]	900/1090	900/1090	900/1090	900/1090	900/1090
Growth time [min]	30	30	10	30	10
Al composition [%]	-	10~15		10 ~ 15	-
Carrier concentration [/cm ⁻³]		~1×10 ¹⁸		~5×10 ¹⁷	~5×10 ¹⁷
HCl [sccm]	30	30	30	30	30
NH ₃ [sccm]	800	800	800	800	800
Main N ₂ [sccm]	600	600	600	600	600
Back N ₂ [sccm]	1000	1000	1000	1000	1000
HCl N ₂ [sccm]	200	200	200	200	200
NH ₃ N ₂ [sccm]	200	200	200	200	200

모든 성장이 끝난 후 선택성장된 DH의 SiO₂ 부분을 제거하기 위하여 wet station에서 초음파세척기를 이용하여 약 10분간 HF로 etching 하여 SiO₂를 완전히 제거한 후 DI water로 rinse하였다.

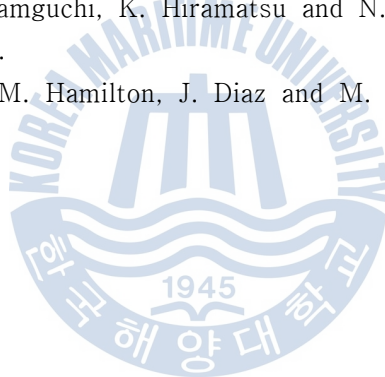
SiO₂가 완전히 제거된 DH는 2 차 mask를 사용하여 n-metal 포토 공정을 시행하였다. 포토 공정 후 e-beam 장비를 이용하여 n-형 metal인 Ti/Al을 각각 150/300 Å 증착시킨다. N-metal이 증착된 DH 시료를 보여주며 이 시료를 초

음과 세척기를 이용하여 acetone에 넣어 metal을 lift-off한다. 그 후 N₂분위기에서 열처리 공정을 거치게 된다. 포토 공정을 통하여 투명전극 마스크 패턴을 형성한 후 Ni/Au를 각각 35/35 Å 증착하여 O₂분위기에서 열처리한다. 마지막으로 lift-off 후 포토 작업을 통하여 p-cap 패턴을 형성하여 Ni/Au를 각각 150/500 Å 증착 후 lift-off 공정을 거치게 된다.



References

- [1] T. Tanaka, K. Uchida, A. Watanabe and S. Minagawa, Appl. Phys. Lett., 68, p.976 (1996).
- [2] D. Marx, Z. Kawazu, T. Nakayama, Y. Mihashi, T. Takami, M. Nunoshita and T. Ozeki, J. Cryst. Growth, 189/190, p.87 (1998).
- [3] A. Usui, H. Sunakawa, A. Sakai and A. A. Yamaguchi, Jpn. J. Appl. Phys., 36, p.L899 (1997).
- [4] A. Sakai, H. Sunakawa and A. Usui, Appl. Phys. Lett., 22, p.59 (1997).
- [5] S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita, H. Kiyoku, Y. Sugimoto, T. Kozaki, H. Umemoto, M. Senoh and K. Chocho, Appl. Phys. Lett., 72, p.211 (1998).
- [6] H. Marchand, J. P. Ibbetson, P. T. Fini, S. Keller, S. P. DenBaars, J. S. Speck and U. K. Mishra, J. Cryst. Growth, 195, p.328 (1998).
- [7] H. Matsushima, M. Yamguchi, K. Hiramatsu and N. Sawaki, J. Cryst. Growth, 189/190, p.78 (1998).
- [8] P. Kung, D. Walker, M. Hamilton, J. Diaz and M. Razeghi, Appl. Phys. Lett., 74, p.570 (1999).



V. 화합물 반도체의 특성분석

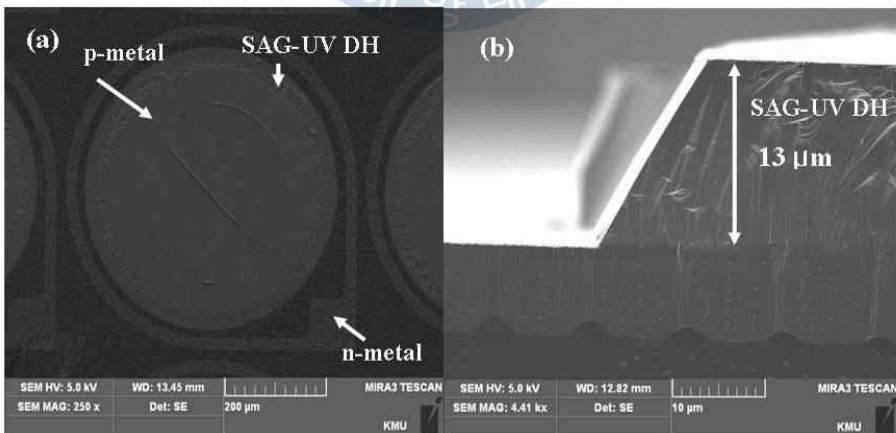
1. UV LED

1) SEM

혼합소스 방법을 이용하여 SAG-UV LED를 제작하였다. 기판은 GaN-template된 사파이어 기판을 사용하였고, UV LED 소자의 구조는 선택성장 방법을 이용하였다.

<그림 V-1(a)>는 top-view, (b)는 단면 SAG-UV LED의 SEM 형상을 보여준다. 선택적 성장이 아주 잘 되었고, 표면도 깨끗하게 성장되었다. 선택성장된 SAG-UV LED 패턴의 직경은 500 μm 이다.

<그림 V-1(b)>에서 SAG-UV LED는 대략 13 μm 두께로 성장되었다. <그림 V-1>을 바탕으로 혼합소스 HVPE의 방법으로 헤테로 구조의 성장이 가능함을 보여준다. 또한 혼합소스 HVPE 방법은 박막의 성장이 가능하고 다층의 구조를 가진 소자의 성장도 가능함을 증명하였다.

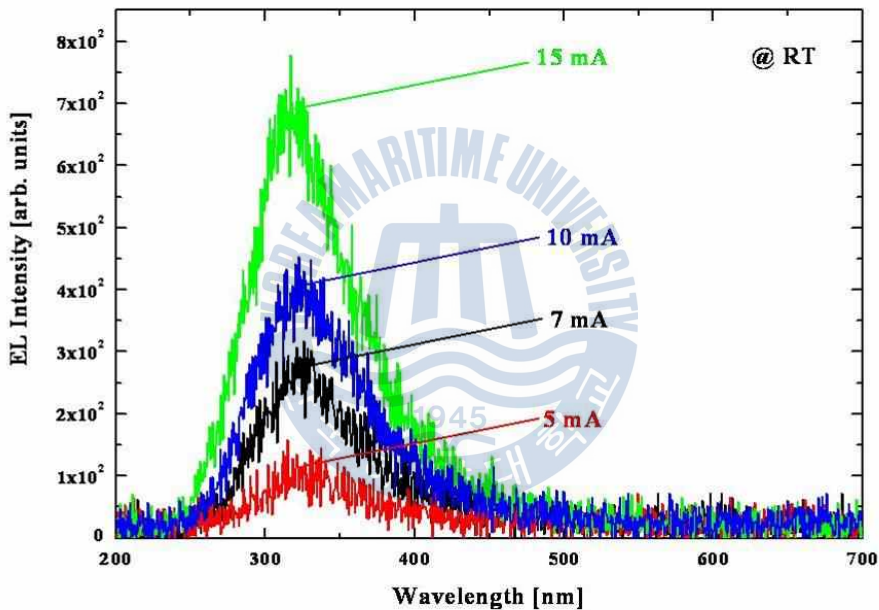


<그림 V-1> SAG-UV LED의 SEM
(a) top-view, (b) cross-sectional

2) EL

<그림 V-2>는 SAG-UV LED의 주입 전류에 따른 EL 측정의 결과 그래프이다. 중심파장은 대략 330 nm에서 관측되었다. EL 결과를 바탕으로 Vegard's 법칙을 이용하여 SAG-UV LED의 Al 조성을 계산하면 대략 25%의 조성비를 가진다.

$$E_g(Al_xGa_{1-x}N) = xE_g(AlN) + (1-x)E_g(GaN) - bx(1-x)$$



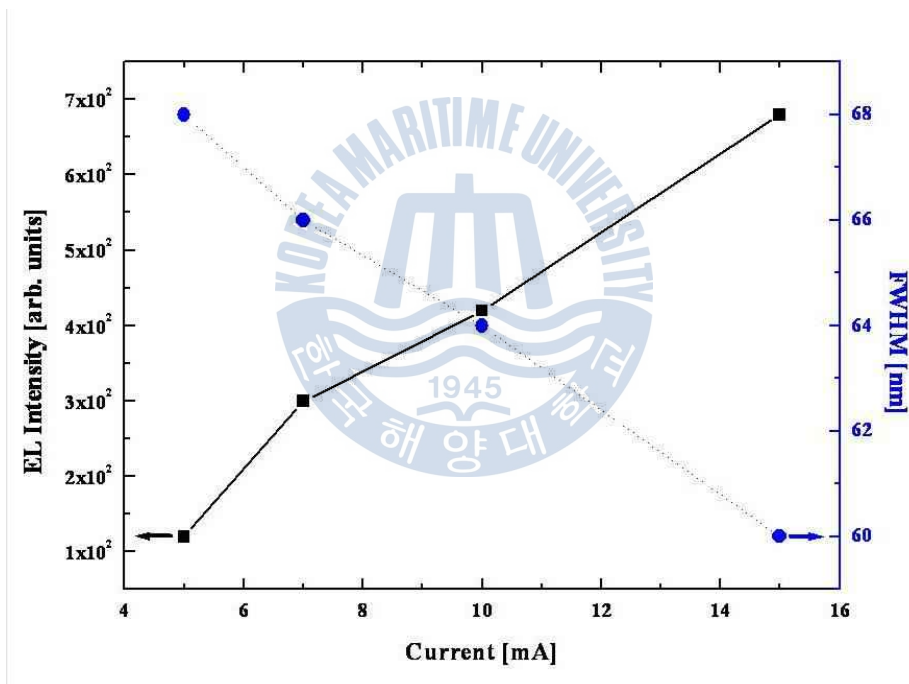
<그림 V-2> 주입 전류에 따른 SAG-UV LED의 EL

<표 V-1>은 주입 전류에 따른 EL의 중심파장, 파장세기와 반치폭 (FWHM)을 나타내었다. 중심파장은 주입전류가 5에서 10mA로 증가함에 따라 332에서 329 nm로 약간 이동하였다. 이러한 blue shift는 band-filling 효과로부터 야기된 것으로 판단된다[1~4]. 주입전류가 10에서 15 mA로 증가하여도 중심파장의 변화는 없었다(<그림 V-3> 참조). EL 그래프 상에서 중심파장을 중심으로 360 nm 근처에 불순물과 연관된 broad한 피크가 관찰된다. 이 피크

의 세기는 중심파장에 비하여 약 5~7% 정도로 매우 약하다. 이것은 p-AlGaIn cladding 층의 재결합으로 발생된 것으로 판단된다[5].

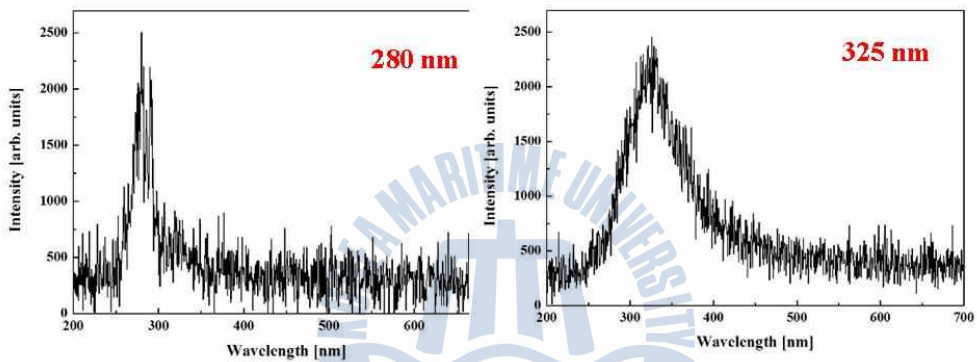
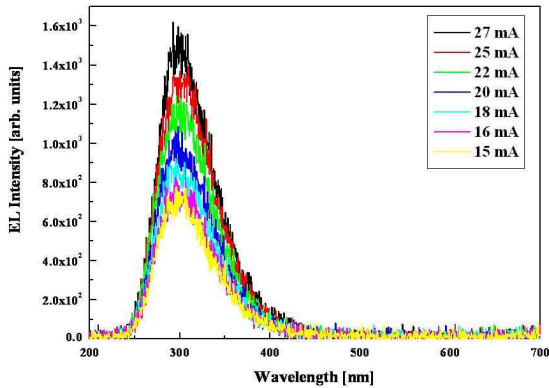
<표 V-1> 주입 전류에 따른 EL 결과

Current (mA)	Wavelength (nm)	Intensity (arb. Units)	FWHM (nm)
5	332	120	68
7	330	300	66
10	329	420	64
15	330	680	60



<그림 V-3> 주입전류에 따른 발광세기와 반치폭과의 관계

<그림 V-4>는 다른 샘플들의 EL 측정 결과이다. SAG-UV LED의 중심파장은 280, 300, 325 nm 이고, Al의 조성은 각각 45, 38, 26%로 계산되었다. 중심파장이 300 nm의 경우 주입 전류가 15에서 27 mA로 증가하였으나, 중심파장의 변화를 보이지 않았다.



<그림 V-4> SAG-UV LED의 EL 그래프

<표 V-2>는 혼합소스 방법으로 성장된 SAG-UV LED의 Al 원자분율에 따른 EL의 중심파장 및 EL의 중심파장을 바탕으로 Vegard 법칙을 이용하여 계산한 Al의 조성을 나타내었다. 원자분율이 증가할수록 중심파장이 단파장 영역으로 이동하는 결과를 보였다. 이 결과는 혼합소스 HVPE 방법으로 Al 조성에 따라 파장의 변화를 제어할 수 있는 것으로 볼 수 있다. 하지만 앞장의 혼합소스 HVPE 방법으로 성장한 활성층인 AlGaIn 층의 XRD 결과의 Al 조성과는 차이를 보였다. 이는 XRD 측정의 경우 AlGaIn 단층의 성장으로 단층의 특성을 분석하였고, EL의 중심파장으로 계산된 Al 조성은 계산된 추정치로 여러 층의 복합 구조의 영향으로 인하여 Al 조성의 차이가 난 것으로 판단된다. 하지만 Al 원자분율이 0.05와 0.12의 경우에는 XRD의 Al 조성과 EL 중심파장의 Al 조성 계산값의 차이 (Δx)가 큰 차이를 보이지 않았으나, Al 원자분율이 0.26의

경우에는 Δx 의 값이 Al 원자분율이 0.05와 0.12의 경우와 배 이상 차이가 나는 결과를 보였다. 이것은 AlGaIn 층의 성장에 있어 Al 조성이 일정 범위를 넘어가게 되면, AlGaIn 성장 시 Al 조성의 불균일로 인하여 소자 제작 시 소자의 특성에 영향을 미치는 것으로 판단된다.

일반적으로 UV LED에서 Al의 조성이 30%가 넘어가면 Al과 O₂와의 문제와 AlN 기판의 사용 등의 문제가 생기는 것으로 알려져 있다. 하지만 혼합소스 방법으로 성장된 SAG-UV LED는 위의 문제를 해결하기 위한 또 다른 하나의 방법임을 증명하였고, 이러한 결과는 혼합소스 HVPE 방법으로 SAG-UV LED를 성공적으로 성장함을 증명하였다.

<표 V-2> Al 원자분율에 따른 EL 결과

원자분율 (X_{Al}^1)	중심파장 (nm)	Al 조성 (%)
0.05	330	25
0.12	300	38
0.26	280	45

3) TEM

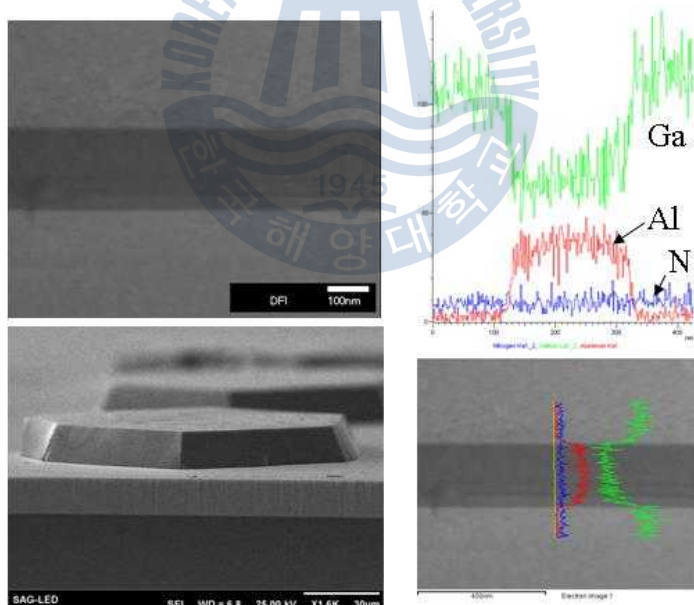
투과 전자 현미경(TEM : transmission electron microscopy)는 수백에서 수천 kV의 전압으로 빠른 속도로 가속된 전자를 사용하기 때문에, 전자 현미경에서 사용되는 전자의 파장(λ)은 광학 현미경에서 빛의 파장이나 x-선의 파장보다 훨씬 짧다. 예를 들어 300 kV의 가속 전압에서 전자의 파장은 x-선의 파장에 비하여 대단히 짧은 0.00197 nm이다.

샘플에 이러한 짧은 파장의 전자파를 투과 시킨 후, 확대상과 전자의 회절을 관찰하여 결정 구조의 해석, 미소 영역에 대한 화학조성 등을 분석한다. TEM은 전자가 샘플에 입사되어 상호 작용을 한 후 시표를 통과하여 투과빔과 회절빔이 나올 때, 빔의 특정 부분을 이용하여 명시야상, 암시야상, 회절 도형등을 얻을 수 있는 장비이다. 이것은 약 100만 배의 배율 영상을 얻어 샘플의 미세 구조를 직접 볼 수 있으며, 일반적인 결정 결함 구조를 관찰하는데 유용하다.

이러한 TEM은 GaN 계열의 결정 결함 측정에 가장 대표적이고 널리 쓰이고 있는 방법이고 가장 정확한 방법이지만 샘플의 준비과정이 매우 어려운 것으로 알려져 있다. TEM을 이용한 결정결함 측정은 0001 방향에서 관찰하며, 결정 결함 밀도가 10^8 cm^{-2} 이상으로 관찰되고 있다.

일반적으로 threading dislocation은 3가지의 형태로 보고되고 있다. Burger 벡터가 $b=1/3\langle 1120 \rangle$ 인 pure-edge 전위와 $b=\langle 0001 \rangle$ 인 나선 전위, $b=1/3\langle 1123 \rangle$ 인 혼합전위가 있다.

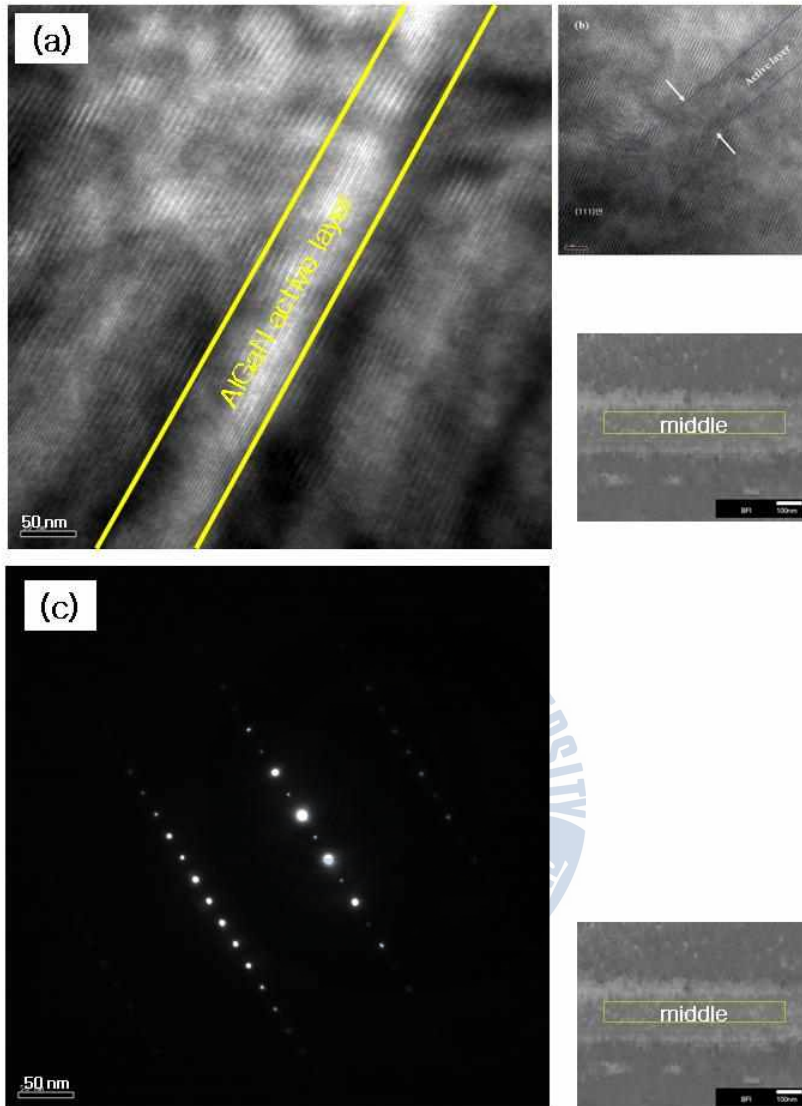
<그림 V-5>는 혼합소스 방법으로 성장한 SAG-UV DH의 단면 SEM 사진과 그 부분을 측정된 TEM 사진이다. 단면의 TEM 사진은 10만 배의 배율로 찍은 TEM 이미지로 GaN/AlGaN/GaN 세 종류의 성장된 층을 볼 수 있다. SAG-UV DH 단면을 측정된 결과 빨간색의 Al 조성과 녹색의 Ga 조성을 단면 전역에 분포하는 것을 볼 수 있다. 이러한 결과는 혼합소스 HVPE 방법으로 성장한 SAG-UV DH 전체적으로 GaN 와 AlGaN 계열의 여러 층이 존재함을 보여준다.



<그림 V-5> SAG-UV DH의 TEM

<그림 V-6(a)>는 SAG-UV DH의 활성층인 AlGaIn 층을 50만배 확대하여 TEM을 측정하였다. 측정된 샘플의 Al 원자분율은 0.05이다. 혼합소스 HVPE 방법으로 성장된 SAG-UV DH의 활성층인 AlGaIn 층의 두께는 대략 0.1 μm 로 측정되었다. <그림 V-6(a)와 (b)>의 활성층 부근의 TEM 사진에서와 같이 AlGaIn 활성층 부근에는 약간의 나노 파이프와 같은 결함은 존재하지만 기판으로부터의 dislocation은 없는 것을 관찰되었다. 이것은 선택성장 방법이 기판과 성장물질 간의 dislocation을 줄여주는 역할을 한 것을 보여주는 결과이다. <그림 V-6(c)>는 SAG-UV DH 활성층 부근의 회절을 보여준다. 물체에 입사하는 파는 산란을 일으키며 산란된 파는 모든 방향으로 진행하게 되는데, 결정체의 경우 원자라는 산란자가 규칙적으로 배열된 경우에는 산란파는 특정한 방향에서 강하게 관찰된다. 이런 현상은 두 가지의 주기성, 입사빔의 파장 그리고 결정 시료의 주기적 원자배열에 의해 발생하는 또 다른 주기성이라고 해석될 수 있다. <그림 V-6(c)>의 회절 그림에서 (002) 방향으로 성장된 AlGaIn 층의 점 회절 모형을 볼 수 있다. 이것은 혼합소스 HVPE로 성장한 SAG-UV DH의 활성층인 AlGaIn이 단결정으로 성장되었음을 보여준다.

위의 결과들을 바탕으로 혼합소스 HVPE 방법을 이용하여 양질의 AlGaIn 활성층을 성장할 수 있었으며, 기존의 MOCVD 방법만이 아닌 혼합소스 HVPE 방법으로도 다양한 구조의 박막 층을 가진 SAG-UV DH의 성장이 가능함을 증명하였다.



<그림 V-6> SAG-UV DH의 TEM

(a), (b) 활성층 부근의 TEM, (c) 활성층 부근의 회절 패턴

4) Current-Voltage (I-V)

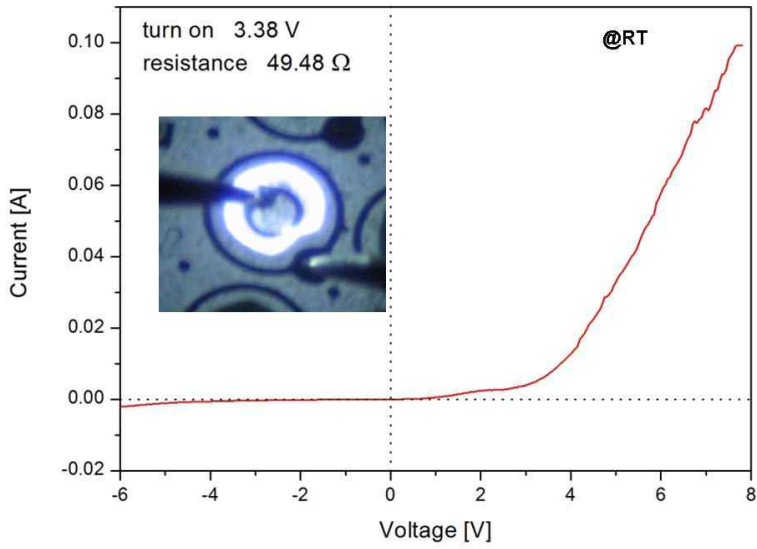
<그림 V-7(a)>는 혼합소스 HVPE 방법으로 제작된 SAG-UV LED의 I-V 곡선 그래프이다. 주입전류는 20 mA이고 실온에서 측정되었다. 측정된 샘플은 Al 원자분율이 0.05인 샘플의 그래프이다. 삽입된 발광 사진은 형광등 불빛 아

래에서도 소자의 발광을 볼 수 있을 만큼 밝았다. SAG-UV LED의 동작 전압은 대략 3.4 V이며, 시리즈 저항은 약 50 Ω 으로 계산되었다. <그림 V-7(b)>는 Al 원자분율이 0.26인 샘플의 I-V 곡선이다. 동작 전압은 대략 4.5 V이며, 시리즈 저항은 약 33 Ω 으로 나타났다. Al 원자분율이 0.12의 샘플은 측정 중 파괴되어 I-V 곡선을 표시할 수 없었다.

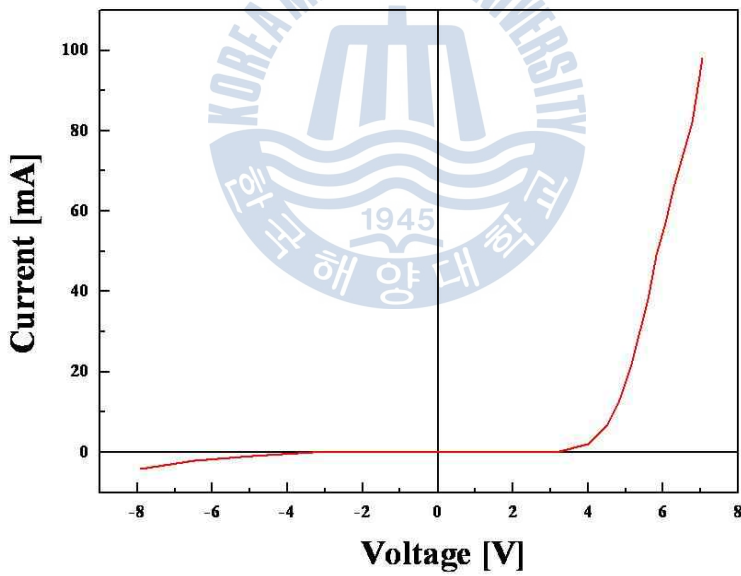
현재 시판되고 있는 UV LED의 특성을 살펴보면, 서울반도체의 자회사인 서울옵토디바이스의 UV LED(서울옵토디바이스 홈페이지 www.socled.com)의 스펙을 기준으로 볼 때, 중심파장이 280 nm(모델명 : T5F28A)의 동작 전압은 5.7 V, 중심파장이 340 nm(모델 : S8D34C)의 동작 전압은 5.5 V, 중심파장이 365 nm(모델 : P8D136)의 경우 동작 전압이 3.9 V의 특성을 보인다.

각 연구소에서 이루어지는 UV LED 연구의 I-V 결과를 보면, A. Yasan et al.[6] 중심파장이 280 nm, 동작 전압은 6 V, 저항은 100 Ω 이며, T. G. Zhu et al.[7] 중심파장이 300 nm, 동작 전압은 7.6 V, 저항은 50 Ω 이며, A. Yasan et al.[8]의 경우 중심파장이 340 nm, 동작 전압은 4 V, 저항은 40 Ω 으로 나타났다.

이러한 기존의 결과를 바탕으로 혼합소스 HVPE 방법으로 제작한 SAG-UV LED의 I-V 특성을 비교하였을 때, metal 공정 및 열처리 공정의 조건이 optimize 된다면, 더 좋은 동작 전압의 값과 reverse 전압의 특성을 가진 SAG-UV LED의 제작이 가능함을 보여준다.



(a) Al 원자분율 0.05

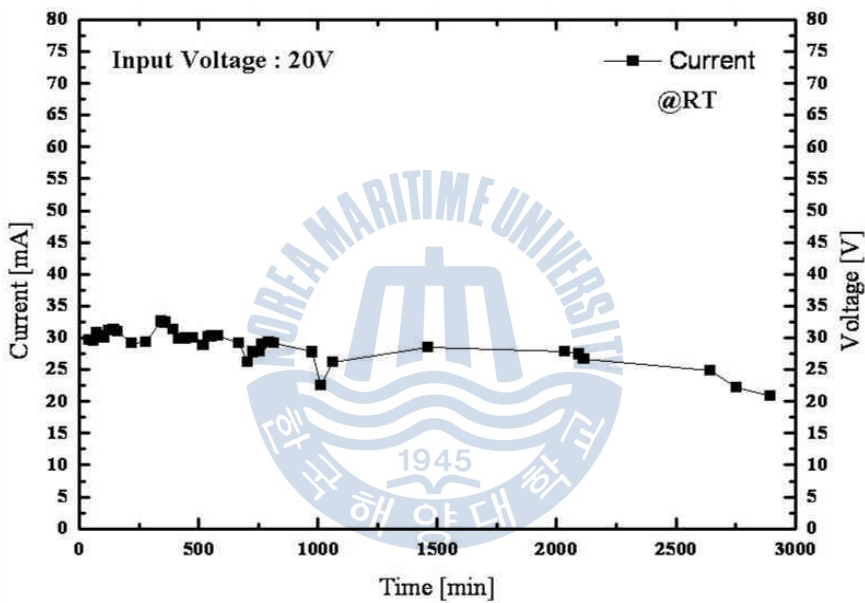


(b) Al 원자분율 0.26

<그림 V-7> SAG-UV LED의 I-V 측정

5) Aging 측정

<그림 V-8>은 혼합소스 HVPE 방법의 SAG-UV LED의 aging 측정값을 나타낸 그래프이다. 측정은 20 V의 주입 전압으로 실온에서 실행하였다. 측정이 시행되는 170 시간 동안 SAG-UV LED의 전류 변화는 약 3~4 mA로 작았다. 매우 작은 양의 전류 변화는 aging 효과로 인한 것으로 판단된다. 이러한 결과를 바탕으로 혼합소스 HVPE 방법의 SAG-UV LED는 아주 견고함이 입증되었다.

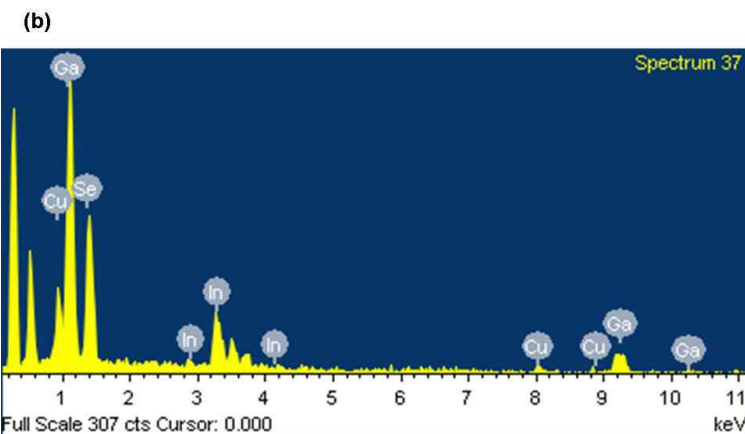
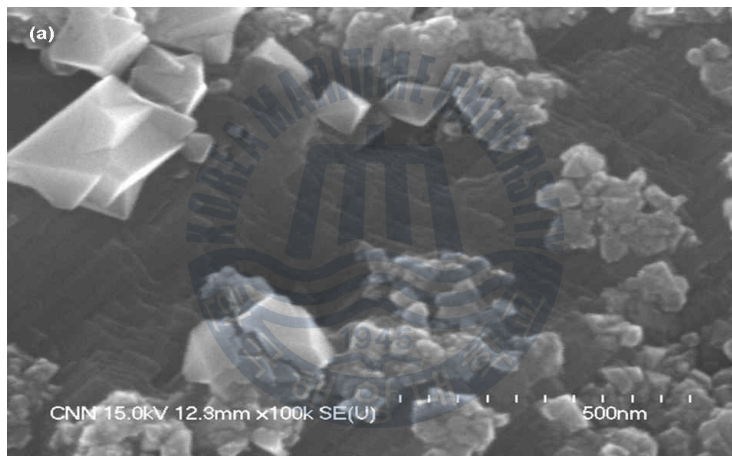


<그림 V-8> SAG-UV LED의 aging 측정

2. CIGS solar cells

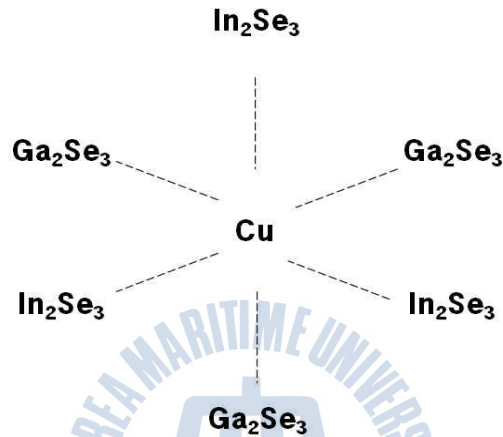
1) SEM and EDS

<그림 V-9>는 제작된 pellet 원료의 SEM 측정 및 EDS 측정을 통해 표면을 분석한 결과를 보여주고 있다. <그림 V-9(a)>의 SEM 사진에서 원료 표면에 생긴 규칙적인 형태의 절상무늬와 8면체의 octahedral 구조의 결정들이 관찰되었다. 이는 Cu, In, Ga, Se 네 가지 구성 재료들이 높은 온도에서 소성된 결과이며 <그림 V-9(b)> 에서 볼 수 있듯이 EDS 결과에 의해 Ga과 Se이 높게 조성된 CIGS 혼합 원료임을 확인 할 수 있었다.



<그림 V-9> CIGS 소스 면의 (a) SEM과 (b) EDS 측정

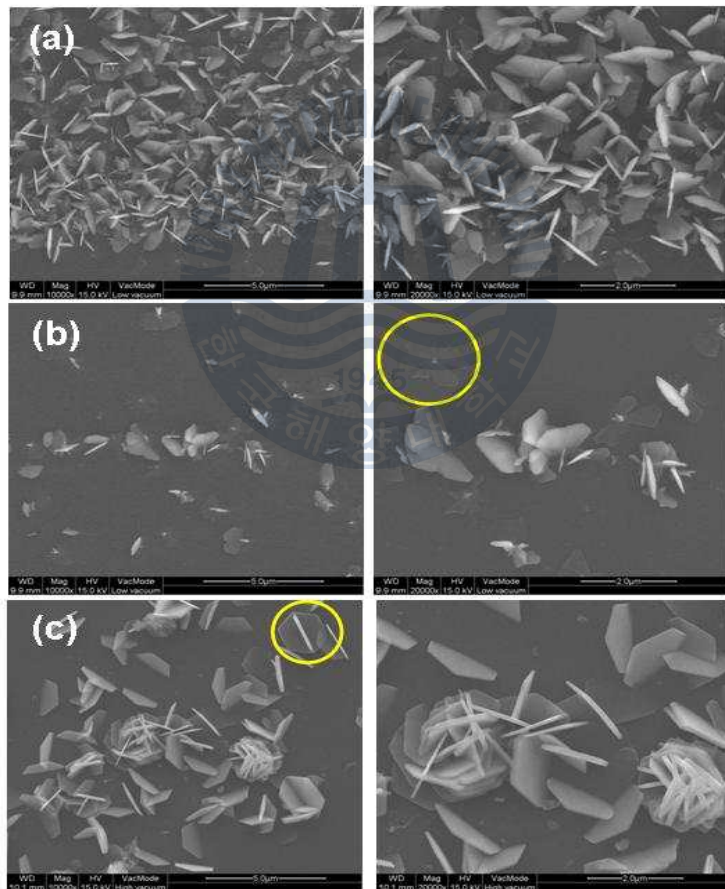
<그림 V-10>은 CIGS 원료 표면에 형성된 octahedral 결정의 전이금속과 리간드들 간의 배위결합을 모식화한 것으로 표면 일부분에서 발견된 것과 같은 octahedral 형태의 결정의 경우 전이금속과 리간드와의 배위결합에 의해 형성될 수 있으며, 그림에서와 같은 형태로 6방향의 In_2Se_3 및 Ga_2Se_3 (리간드)와 Cu(전이금속)간의 배위결합에 의해 형성된 것으로 예상된다.



<그림 V-10> CIGS 결정의 리간드들 간의 배위결합

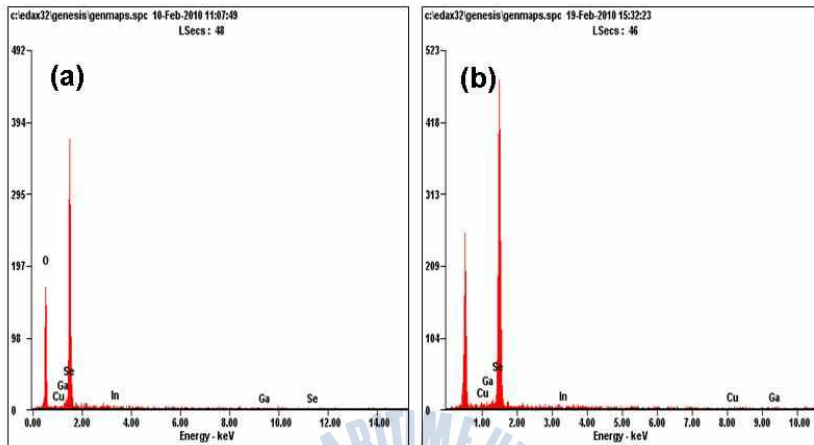
<그림 V-11>은 위 원료를 사용하여 c-sapphire 기판 및 u-doped GaN/c-sapphire 기판 위에 HVT법으로 성장한 샘플표면의 SEM 측정 결과이다. 기판의 종류에 따라 조금의 차이는 있지만 hexagonal plate 형태의 구조들이 성장되었음을 관측할 수 있다. <그림 V-11(a)>의 경우는 c-sapphire 기판위에 HVT 법으로 성장된 CIGS 결정들로서 hexagonal plate의 폭은 수백 나노의 크기를 가지고 있음을 확인하였다. 성장된 hexagonal plate들과 기판표면 사이의 이면각의 크기는 기판의 종류와 무관함을 관찰할 수 있다. <그림 V-11(b)>의 경우는 (a)와 동일한 sample의 다른 위치에서 관찰된 성장형태이며 <그림 V-11(a)>와 마찬가지로 hexagonal plate의 형상을 확인할 수 있다. 특이하게 hexagonal plate의 형태가 완화되어 마치 나비모양의 형태가 관측되었다. 이는 CIGS의 원료들이 c-sapphire 기판위에 성장되면서 초기 성장의 밀도가 높은 곳에서는 <그림 V-11(a)>의 경우처럼 많은 hexagonal plate CIGS가 성

장 되나 초기 성장의 밀도가 상대적으로 낮은 곳에서는 성장 조성비의 불균일 때문에 완전한 형태의 hexagonal plate의 형태가 아닌 변형된 형태로 성장 되었다고 판단된다. 따라서 HVT 법에서 가스의 laminar flow의 형성을 좀 더 넓은 범위에서 균일하게 해 줄 필요가 있을 것으로 판단된다. <그림 V-11(c)>의 경우는 u-GaN 기판위에 HVT 법으로 성장 된 CIGS 결정들로서 <그림 V-11(a)>와 같이 hexagonal plate의 모양을 볼 수 있으며 특히 hexagonal plate가 일정한 곳에 모여 군집을 이루는 형태 즉, flower 형태를 확인 할 수 있다. 이는 CIGS가 화합물 반도체이며 In 과 Ga이 혼합된 형태의 물질이므로 GaN 과 같은 기판을 사용할 경우 초기성장을 촉진 시킬 수 있는 효과가 있음을 알 수 있다.



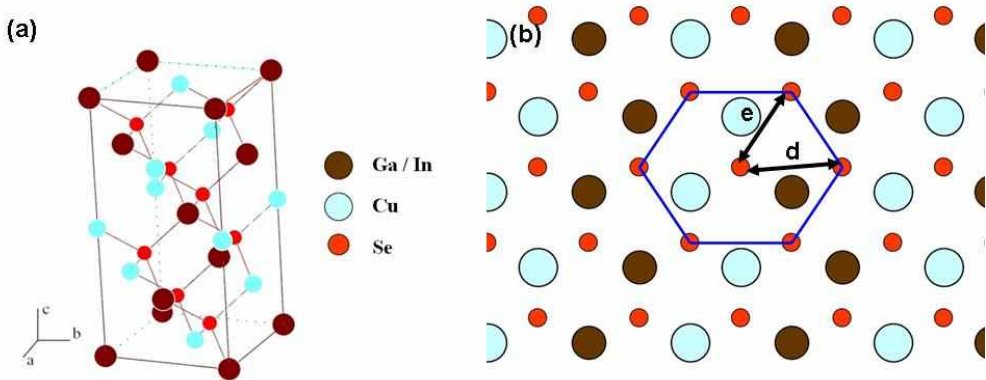
<그림 V-11> HVT 법으로 성장된 CIGS의 SEM
(a), (b) 사파이어, (c) u-GaN

<그림 V-12>는 <그림 V-11>의 각 샘플의 EDS결과로서 기판강도에 비해 상대적으로 미약하지만 Cu, In, Ga, Se이 모두 검출 되었다. 따라서 HVT 방법을 이용한 CIGS의 성장이 가능함을 확인하였다.



<그림 V-12> HVT 법으로 성장된 CIGS의 EDS
(a) 사파이어, (b) u-GaN

<그림 V-13>은 CuInGaSe_2 의 (a) chalcopyrite 구조와 (b) hexagonal 형태의 (112)면을 도식화하였다. <그림 V-13>에서 관찰했을 때 전체적으로 기판 위에 hexagonal plate가 수직 방향으로 형성된 것을 알 수 있었다. 이러한 구조는 기존의 CuInSe_2 계열의 결정들과 비슷한 형태로 chalcopyrite 구조의 (001)면으로부터 221 방향 성장의 결과임을 예상할 수 있으며 SEM으로 관찰되는 hexagonal면은 (112)면으로 판단된다[9, 10]. 두 기판 모두 221 방향의 성장한 것으로 관찰되었지만 성장된 hexagonal plate 형태가 다른 것을 확인하였다. <그림 V-13(a)>의 경우 성장 분포 밀도가 높고 마치 나비날개 모양처럼 보이는 반면, <그림 V-11(c)>의 경우 성장밀도는 낮지만 완전한 형태의 hexagonal plate 형태성장 된 것을 확인하였고, 각각의 크기도 좀 더 커진 것을 관찰하였다.



<그림 V-13> CIGS의 (a) chalcopyrite 구조와 (b) (112) hexagonal 구조

<그림 V-11(b)>에서 나타난 c-sapphire 기판 일부분에 발견된 성장형태는 u-GaN 기판에서 보다 확연히 결정형태가 흐트러진 것을 발견하였다. 이러한 현상을 앞에서 언급한 것과 같이 성장기판과의 격자부정합에 의한 것으로 판단하였다. CIGS와 같은 4원 화합물에서는 In과 Ga의 다른 원자반경으로 인한 결합거리의 차이 때문에 격자상수가 Ga의 혼합조성에 따라 CuInSe_2 와 CuGaSe_2 의 사이에서 형성된다[11]. CIS, CGS 및 각 기판의 격자상수를 <표 V-3>에 정리하였다[12~15]. a축과 c축의 격자상수 차이로는 un-doped GaN기판보다 c-sapphire에서 더 격자부정합이 적을 것으로 보이지만, CIS계의 결정구조는 <그림 V-13>과 같은 chalcopyrite 구조이기 때문에 221 방향 결정성장에 실질적인 영향을 주는 (112)면간 거리는 기판에서의 (111)면간 거리에 영향을 받는다. <표 V-3>에 $d(111)$ 및 $d(112)$ 를 면과 점의 거리 공식을 이용하여 계산하였다. 그 결과, (112)면간 거리의 차이가 u-GaN기판 쪽이 더 작은 것으로 확인되었다. <그림 V-11>에서 hexagonal 구조로 전환 시 (0001)면의 Se 원자간 거리를 각각 e와 d로 나타내었으며, 각각의 거리계산 결과를 <표 V-4>에 나타내었다. 계산 결과에서 c-sapphire기판이 큰 차이를 보여, 한쪽 방향으로 치우친 육각형태를 나타낼 것으로 예상하였고, <그림 V-11(b)>의 결정모양이 <그림 V-11(c)>의 결정모양보다 한쪽으로 긴 육각형태의 모습을 보임으로써 예상과 일치함을 확인하였다. 결과적으로 CIGS 결정성장에 있어 u-GaN 기판이 결정성장에 더 유리함을 알 수 있었다.

<표 V-3> 면과 면 사이의 격자상수 및 거리

Compounds	Lattice constant(Å)			d(111) (Å)	d(112) (Å)
	a	c	c/2		
CuInSe ₂	5.78	11.59	5.795	-	3.46
CuGaSe ₂	5.61	11.02	5.51	-	3.46
GaN	3.19	5.18	-	3.39	-
Al ₂ O ₃	4.75	12.98	-	3.23	-

<표 V-4> Hexagonal plane에서의 Se의 거리

Compounds	d (Å)	e (Å)
CuInSe ₂	4.08	4.09
CuGaSe ₂	3.97	3.93
GaN	2.26	3.04
Al ₂ O ₃	3.36	6.91

이후 u-GaN 기판을 이용하여 같은 조건하에 성장시간만 8시간 이상으로 증가하여 다시 실험을 실시한 결과를 <그림 V-16>에 나타내었다. HVT법으로 장시간 성장한 샘플에서 <그림 V-14>와 같은 평탄면을 확인 할 수 있으며 이는 CIGS의 에피 박막의 성장의 가능성을 보여주는 결과라고 판단된다.

Cu, In, S 삼성분계에서 반응온도가 In의 melting point보다 높을 때 In은 중요한 역할을 한다. In의 melting point보다 낮은 온도에서의 좋은 결정성이 보여 진다. 이것은 In의 액화가 일어나지 않아도 CuInS₂가 합성이 된다는 것을 의미한다. 즉, In의 melting point 아래의 온도에서는 SLS mechanism이 아닌 다른 반응 mechanism이 존재한다는 것을 의미한다. 이것은 용매열법이 수열합성에 근거하기 때문에 수열합성의 성장 mechanism이 적용된 것으로 판단된다 [16, 17].

용매열법 합성은 수열합성에 기초하기 때문에 세 가지 성장 메커니즘이 적용된 것으로 볼 수 있다. 용해-침전과정에서 출발물질이 용매에 녹아 결정화가 일어나고 침전이 형성되는 과정이다. 다른 메커니즘은 용매에 용해된 이온이 다

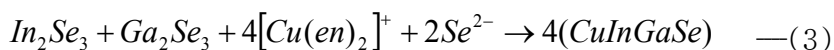
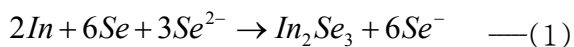
른 이온과 반응을 하지 못할 경우 확산에 의해 나노 크기의 입자가 형성되는 경우이다.

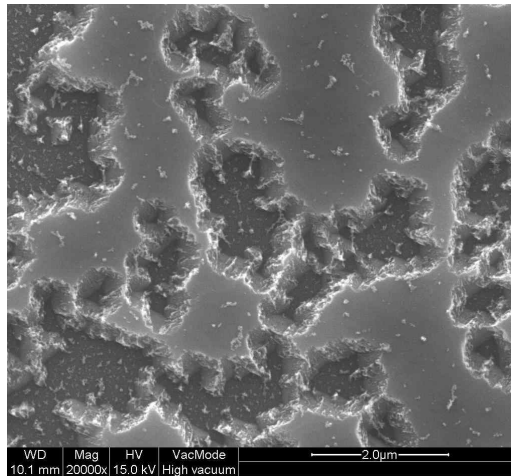
Jiang 등은 CuInS_2 를 합성하는데 있어서 Solution-Liquid-Solid (SLS) mechanism이 적용된다고 제안했다. SLS mechanism은 T. J. Trentler 와 W.E. Buhro에 의해 InP whisker를 성장시키는데 있어 맨 처음 제안되었다 [18].

<그림 V-15>에서 ethylenediamine은 Cu^{2+} 로부터 Cu^+ 를 쉽게 chelate시키고 안정한 $\text{Cu}(\text{en})_2^+$ 를 생성시킨다. Amine의 nucleophilic attack에 의해 S은 S^{2-} 로 바뀐다. S와 Cu가 ethylenediamine에 녹아서 chelation이 일어나면 S는 노란색으로 Cu는 파란색으로 바뀌게 된다. S와 Cu가 동시에 섞이게 되면 녹색으로 변하게 된다[19].

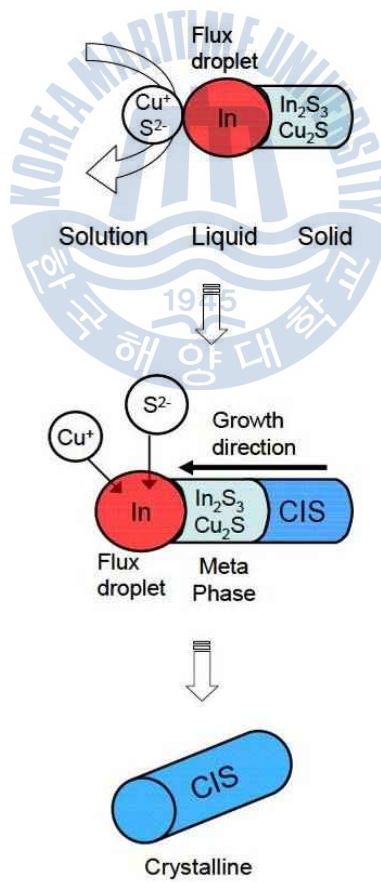
$\text{Cu}(\text{en})_2^+ \text{S}^{2-}$ 가 In과 반응하게 되고 In_2S_3 와 Cu_2S 의 metaphase가 생성된다. 생성된 meta-phase인 In_2S_3 와 Cu_2S 가 반응하게 되어 CIS가 성장하게 되는 것이 SLS메커니즘이다.

SLS 메커니즘을 바탕으로 CIGS의 화학식을 정리하였다. Se은 용매열법 합성에서 에틸렌디아민 수용액 안에서 Se^{2-} 의 형태로 쉽게 용해된다. 또한 Cu도 $\text{Cu}(\text{en})_2^+$ 의 형태로 수용액에서 용해되어진다. In과 Ga은 각각 $156\text{ }^\circ\text{C}$ 와 $30\text{ }^\circ\text{C}$ 이하에서는 녹는점 이하의 온도이므로 용해되지 않게 된다. In의 녹는점 ($156\text{ }^\circ\text{C}$) 보다 높은 온도가 되면 In은 아래의 식 (1)을 바탕으로 In_2Se_3 의 형태로 형성이 되어 진다. 이때의 Ga은 식 (2)를 바탕으로 Ga_2Se_3 의 형태로 존재하게 된다. Cu^+ 와 Se^{2-} 의 이온은 수용액으로부터 식 (3)을 바탕으로 liquid droplet (In과 Ga)을 공급받고 CIGS 박막을 형성하게 된다.





<그림 V-14> undoped-GaN 기판에 성장된 CIGS의 SEM



<그림 V-15> SLS 메커니즘 개략도

2) 용매열합성법

기존의 액상법들은 1 기압의 대기압 하에서 반응이 이루어지기 때문에 용액의 끓는점 이하에서 반응을 수행할 수밖에 없는 것에 반하여, 용매열합성법은 고압과 높은 열에 견딜 수 있는 autoclave를 사용함으로써 원료용액의 끓는점 이상에서 반응을 진행 시킬 수 있다.

이것은 기존의 액상법에 의한 합성반응의 반응인자 중 반응온도와 반응압력 인자의 확장을 가져옴으로써 좀 더 넓은 범위에서 물질 합성을 시도할 수 있다는 것을 의미하며, 이러한 효과에 의하여 기존의 액상법에서 얻을 수 없었던 새로운 성질의 물질 또는 새로운 물질 등을 합성할 수 있다[20].

기존의 세라믹 제조 공정에 사용되는 분체들은 대부분 고상법을 통하여 제조되었는데, 고상법으로 제조한 분체들은 입자의 입경이 크고, 입도 분포가 넓으며, 입자의 형상이 불규칙한 형상이며, 화학적 조성이 균일하지 못하고 또한 순도도 낮다는 결점이 있다. 따라서 위의 요인들에 의한 낮은 분산성 및 충전성에 의하여 소결체를 효과적으로 치밀화 시키기가 어려웠을 뿐만 아니라 얻어진 소결체의 물리적, 화학적 균일성이 떨어져서 전자세라믹스 소자의 고성능, 소형화를 실현하는데 장애물이 되어왔다. 이런 고상법의 한계를 극복하기 위하여 sol-gel 법, 침전법, 수열법에 해당되는 액상법이 분체의 합성방법으로 제시되었다.

Sol-gel 법에 의하여 얻어진 분체는 고순도이며 조성도 균일하고 입자크기도 매우 작지만, 입자가 응집상을 이루며 원료로 사용되는 알콕사이드가 고가라는 단점이 있다. 공침법은 현재 전자세라믹용 분체를 제조하는 데 가장 많이 사용되는 방법 중의 하나이다. 이 방법은 분체의 화학적 조성, 크기 등을 제어하는 데는 효과적이라고 알려져 있으나 얻어진 침전물은 원자단위로 혼합된 산화물로서 이를 열처리하여 목적하는 산화물을 얻는 과정에서 고상반응에 의한 입자 성장이 일어나므로 미분체의 제조는 어렵다고 볼 수 있다.

요약하면, 고상법의 경우 혼합분체를 그리고 sol-gel 법과 공침법의 경우 얻어진 비정질 전구체를 하소 및 재분쇄하여 목적 산화물을 얻게 되므로 필연적으로 입자의 응집과 불순물의 혼입이라는 문제점을 동반한다고 할 수 있다[21].

용매열법이 다른 방법들에 비해 비교우위에 있는 첫 번째 특징은 고온하소

과정이 필요하지 않다는 점이며, 이는 하소과정 뿐만 아니라 하소과정 이후 불가결하게 따라오는 분쇄 과정이 필요하지 않다는 것을 의미한다. 따라서 분쇄에 의하여 야기되는 불순물의 유입 및 결합의 생성 등을 방지할 수 있다[22].

용매열법의 두 번째 특징은 원료물질의 선택과 반응조건이 매우 넓어서 값싼 원료물질을 사용할 수 있을 뿐만 아니라 분체의 물리적, 화학적 특성의 제어가 용이하여 나노급의 이상적인 기능성 세라믹스 분체를 제조할 수 있다는 것이다. 일반적으로 sol-gel 법이나 침전법의 경우 출발원료로써 사용하는 화학종의 반응성에 의하여 침전형성 거동이 매우 큰 차이를 보이기 때문에 침전 거동을 제어하려면 출발원료의 선택이 매우 중요하며 분체의 물리적, 화학적 특성의 제어에는 상당한 주의가 필요하다.

세 번째 특징으로는 제조공정이 간단하며 수율이 좋고 저순도의 저렴한 원료에서 고순도의 분체를 대량으로 얻을 수 있는 방법이기도 하다[23]. 그러나 용매열합성의 경우 고온·고압을 견디기 위한 반응기가 필요하므로 장치비가 많이 들고 연속 생산이 어렵다고 인식되어 왔다. 따라서 최근에는 세라믹스의 수열합성에 관한 연구는 고온, 고압하의 사용의 단점을 극복하기 위하여 200℃ 이하의 저온에서 합성을 시도하여 반응기를 간소화하려는 방향으로 진행되고 있다. 200℃ 이하의 저온에서는 충진율 90%에서도 반응 중의 발생 압력이 10 기압 정도로 매우 작아서 수율을 높일 수 있어서 거대한 반응기를 사용할 필요가 없으며, 설비비의 감소 및 안정성의 확보 등이 가능하다. 그리고 이러한 저온합성에 대한 연구와 더불어 실제 생산적인 측면의 효율을 높이기 위하여 연속생산설비에 대한 연구도 함께 이루어지고 있다[24].

3) CIGS 나노 구조 성장

최근 유가 급등, 화석연료의 고갈 위기, 이산화탄소 배출 규제 등의 문제로 신·재생 에너지에 대한 관심이 고조되고 있으며, 그 중에서도 무공해·무진장의 에너지원인 태양광발전에 대한 연구개발이 국내외적으로 활발하게 진행되고 있다. 그 중 최근의 나노구조를 이용한 태양광 소자 제작법으로 미국 Lieber 그룹은 실리콘 나노와이어를 이용한 태양전지를 네이처지에 발표하였다[25]. 이들

의 기술은 나노와이어는 길이는 긴데 비해 방사선 방향의 거리는 아주 짧다. 나노와이어의 긴 길이는 넓은 표면적을 가능하게 하여 태양광에 의한 전류 발생을 극대화시킨다. 반면 전자와 정공은 아주 짧은 거리의 방사선 방향으로만 움직이므로 그 중간에 손실되는 확률이 적어 높은 효율의 태양 전지 구현이 가능하게 하였다.

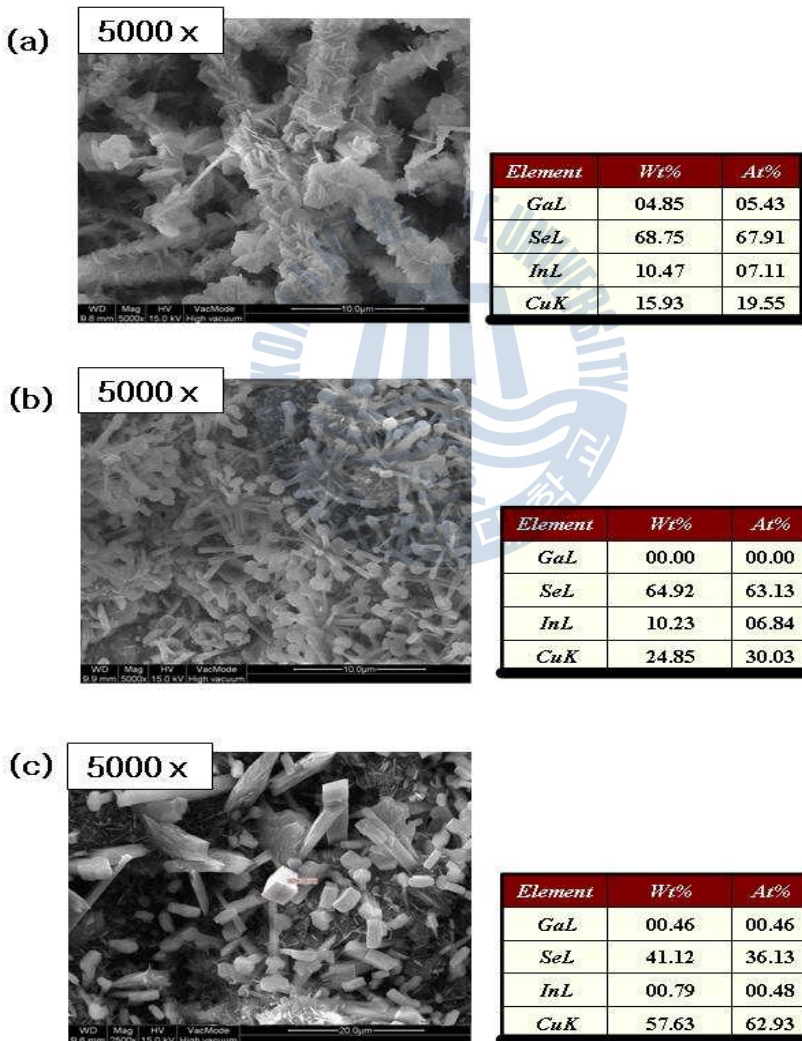
그 중 최근 각광받고 있는 CuInSe_2 로 대표되는 I-III-VI₂족 Chalcopyrite계 화합물반도체를 사용하여 나노구조의 태양전지를 개발하게 되면, CIGS의 장점인 저가 고효율의 장점을 활용하여 Tandem구조 내지는 다층구조로 변환효율의 초고효율화를 달성하고 공정 측면에서도 나노 기술 등의 접목을 통하여 저가화가 달성되면 화력발전 등 기존 발전방식과 전력시장에서 충분히 경쟁할 수 있고, 장차 우주용 태양전지로도 그 활용도가 크게 기대된다.

최근 CIGS 나노 구조를 형성하는 방법으로 사용되고 있는 ball-milling 방법은 빠르고 간단한 합성 방법이긴 하나, Ga metal의 낮은 반응성으로 인하여 CIGS 형성이 어렵고, 입자의 결정성과 순도가 낮은 단점이 있다. 또 다른 방법으로 colloidal 방법과 용매열합성법이 있다. 이 두 종류의 방법은 고온과 긴 시간의 CIGS 합성 방법으로 경제적이지 않으며, 나노구조의 밀도가 낮은 단점이 있다. 또한 기관의 제약을 받는 단점도 있다.

본 실험에서는 이러한 단점을 보완한 방법인 혼합소스 HVT 방법을 이용하여 CIGS 나노구조를 형성하였다. 3장의 방법으로 제작된 CIGS pellet을 이용하여 CIGS 나노구조를 형성하였고, 기관으로는 CIGS의 구조와 동일한 육방정계의 구조를 가지는 graphite 기관을 사용하였다. CIGS 나노구조의 형성을 위하여 소스영역의 온도를 750 °C로 고정하고, 성장영역의 온도를 850, 900, 950 °C로 변화하여 성장영역의 온도 변화에 따른 CIGS 나노구조의 변화를 관찰하였다. 모든 시료는 2시간동안 성장되었다. 성장된 나노구조의 CIGS는 SEM과 EDS 측정을 통하여 특성을 관찰하였다.

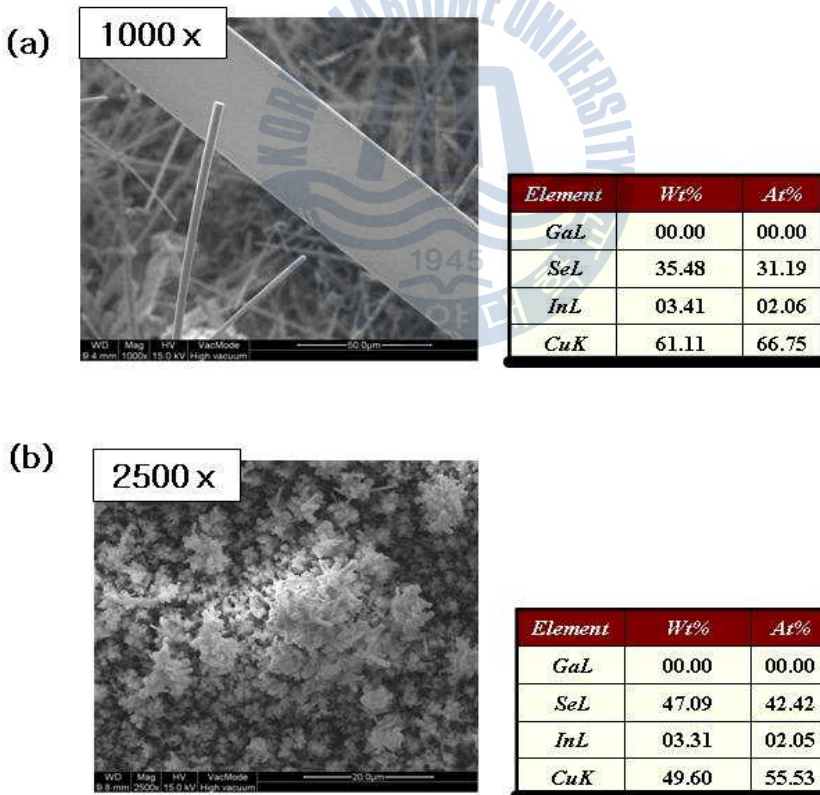
<그림 V-16>은 성장영역의 온도가 850 °C일 때의 CIGS 나노구조의 SEM과 EDS 측정 결과이다. CIGS가 형성된 기관에는 <그림 V-16> (a)~(c) 사진처럼 크게 세 가지 종류의 나노 형태로 CIGS가 형성되었다. <그림 V-16> (a)의 머리카락 형태(nanohair), (b)의 숟가락 형태(nanospoon), (c)의 막대 형태(nanorod)로 형성되었다. 이러한 구조는 Cu, In, Ga, Se의 조성에 따라 각각의

형태로 나노구조가 형성된 것으로 보인다. EDS 결과 손가락 형태로 성장된 나노로드를 제외한 두 종류에서 Cu, In, Ga, Se가 측정되었다. 전체적으로 기판 위에 형성된 CIGS 나노구조는 일정한 성장방향을 가지지 않았다. 이는 기판의 원자배열에 의한 영향을 받지 않는 것으로 판단된다. 또한 성장영역의 온도가 850 °C의 경우 더 높은 온도(900, 950 °C)에 비해 나노구조의 형성 밀도가 높다. 이것은 CIGS 나노구조의 성장온도가 다른 온도에 비해 낮음으로 인해 원료가 되는 원자들이 기판위에서 확산할 수 있는 열적 에너지가 충분하지 않기 때문인 것으로 판단된다.



<그림 V-16> 성장영역의 온도가 850 °C의 CIGS 나노구조

<그림 V-17>은 혼합소스 HVT 방법을 이용한 CIGS 나노구조의 형성 시 성장영역의 온도를 (a) 900 °C와 (b) 950 °C로 하였을 경우의 SEM과 EDS 측정 결과이다. 성장영역의 온도가 900 °C의 경우 판형(nanoplatelet) 혹은 나노로드형의 형태를 보였으며, 성장영역의 온도가 950 °C의 경우 산호초 형태(nanotorpedo)의 나노구조가 형성되었다. EDS결과 형성된 나노구조는 Cu, In, Se가 검출되었다. <그림 V-16>과 <그림 V-17>의 EDS 결과를 바탕으로 Ga 소스는 성장영역의 일정 온도 이상이 되면 나노구조에 검출되지 않는 결과를 보였다. 이는 Ga metal의 반응성이 성장영역의 온도에 영향을 받는 것으로 판단된다. 또한 성장영역의 온도가 900 °C 이상이 되면 CIGS 구조에서 Ga이 없는 CIS 나노 구조를 형성하는 결과를 보였다. 이것은 5장에서 언급한 CuInS_2 를 합성하는데 있어서 사용했던 SLS mechanism이 적용되는 매우 중요한 사례로 판단된다.



<그림 V-17> 성장영역의 온도가 (a) 900 °C, (b) 950 °C의 CIGS 나노구조 이러한 결과를 바탕으로 혼합소스 HVT 방법을 이용하여 CIGS 혹은 CIS 구조를 가지는 나노구조를 형성하였다. 이는 혼합소스 HVT 방법 또한 CIGS 혹은 CIS 구조의 나노구조의 형성 방법 중 하나의 방법이 될 수 있고, 나아가 CIGS 나노구조 태양광 제조의 경제적이며 유용한 방법인 것으로 기대한다.



References

- [1] Z. I. Alferov, *Physica Scripta*(a), T68, p.32 (1996).
- [2] A. J. Steckl, and J. M. Zavada, *Mat. Res. Soc. Bull.*, 24, p.33 (1999).
- [3] J. H. Edgar, *INSPEC*, London(1994).
- [4] S. Nakamura, and G. Fasol, "The Blue Laser Diode", Springer-Verlag, Heidelberg(1997).
- [5] A. S. Usikov, Y. Melnik, A. I. Pechinikov, V. A. Soukhoveev, O. V. Kovalenkov, E. Shapovalova, S. Y. Karpov, and A. Dmitriev, *UV Solid-State Light Emitters and Detectors*, p.15 (2004).
- [6] A. Yasan, R. M. Clintock, K. Mayes, S. R. Darvish, P. Kung, M. azegh and R. J. Molnar, *OPTO-ELECTRONICS REVIEW*, 10(4), p.287 (2002)
- [7] T. G. Zhu, U. Chowdhury, J. C. Denyszyn, M. M. Wong, and R. D. Dupuis, *J. Cryst. Growth*, 248, p.548 (2003).
- [8] A. Yasan, R. McClintock. K. Mayes, S. R. Darvish, H. Zhang, P. Kung, and M. Razeghi, *Appl. Phys. Lett.* 81(12), 2151 (2002).
- [9] F. Hergert, *J. Solid State Chemistry.*, 179, Issue 8 p.2394 (2006).
- [10] H. Tototzintle-Huitle, R. Baquero, *J. Phys. Chem. Solids.*, 68, Issue 1, p.1 (2007).
- [11] J. Olejníček, C.A.Kamler, *Sol. Energy Mater.*, 94, Issue 1, p.8 (2010).
- [12] L. Gladkikh and E. Rogacheva. Inorganic crystal structure database (ICSD), Web site : http://icsd.kisti.re.kr/icsd/icsd_chemistry.jsp, Coll. Code : 91864.
- [13] L. Mandel, R. D. Tomlinson, and M. J. Hampshire, Inorganic crystal structure database(ICSD), Web site : <http://icsd.kisti.re.kr/icsd/icsd/chemistry.jsp>, Coll. Code : 41809.
- [14] Chen. X.-L, Lan. Y.-C, Liang. J.-K, Inorganic crystal structure database(ICSD), Web site : http://icsd.kisti.re.kr/icsd/icsd_chemistry.jsp, Coll. Code : 87830.
- [15] Pillet, S.;Souhassou, M.;Lecomte, Inorganic crystal structure database (ICSD), Web site : http://icsd.kisti.re.kr/icsd/icsd_chemistry.jsp, Coll. Code : 92628.
- [16] W. Li , Y. Sun, W. Liu, L. Zhou, *Sol. Energy*, 80, p.191 (2006).
- [17] F.O. Adurodija, J. Song, I. O. Asia, K. H. Yoon, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 58, p.287 (1999).
- [18] A. Antony, A.S. Asha, R. Yoosuf, R. Manoj, M.K. Jayaraj, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 81, p.407 (2004).
- [19] JCPDS: Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Powder Diffraction

- File, International Center for Diffraction Data, Swarthmore, PA, 1997, Card 27-0159.
- [20] Y. Jiang, Y. Wu, X. Mo, W. Yu, Y. Xie, Y. Qian, *Inorg. Chem.*, 39, p.2964 (2000).
- [21] F. Kessler, D. Herrmann, M. Powalla, *Thin Solid Films*, 480-481, p.491 (2005).
- [22] C. R. Wronski, D.E. Carlson, in: M. D. Archer, R. Hill (Eds.), *Clean Electricity from Photovoltaics*, Imperial College Press, p.199 (2001).
- [23] S. Amiruddin, et al., *Technical Digest of the 14th International Photovoltaics Science and Engineering Conference (PVSEC-14)*, Bangkok, Thailand, p.111 (2004).
- [24] T. Baba, et al., *Proceedings of 13th European Photovoltaic Solar Energy Conference*, p.1708 (1995).
- [25] B. Tian, X. Zheng, T. J. Kempa, Y. Fang, N. Yu, G. Yu, J. Huang and C. M. Lieber, *Nature*, 449, p.885 (2007).



VI. 결론

III-V 족과 II-VI 족을 기반으로 하는 화합물 반도체는 구조적으로 매우 안정되어 있어 각광받고 있다. 특히 AlGaIn 물질은 광전자 장치, 고전력, 고온의 청색, UV LED, LD 등의 전자소자와 자외선 감지기, HEMT와 같은 마이크로파 전자장치, MOS-HEMT 등의 물질로 주목받고 있다.

본 연구에서는 혼합소스 HVPE 방법을 사용하여 UV LED 및 CIGS 박막을 성장시켰다. 혼합소스 방법은 화합물 반도체 성장에 필요한 소스나 각종 도펀트 가스 라인이 필요 없으며 고가의 각종 도펀트 혹은 소스가스 대신에 metal 소스를 사용함으로써 경제적 절감 효과 누릴 수 있다고 본다.

그리고 혼합소스 HVPE 방법을 이용하여 AlGaIn 층의 성장을 기반으로 한 선택성장 방법의 DH 구조 UV-LED를 제작하였다. SAG-UV LED는 n-GaN 층으로 Te-doped GaN층을, n-AlGaIn 층으로 Te-doped AlGaIn을 활성층으로 AlGaIn을, p-AlGaIn 층으로 Mg-doped GaN을 마지막으로 p-cap 층으로 Mg-doped GaN 층으로 구성되어 있다.

EL 측정결과 SAG-UV LED의 중심파장은 280~330 nm로 Al 조성이 22~45%에 따라 변화함을 보였다. 이러한 결과를 바탕으로 혼합소스 HVPE 방법으로 Al의 조성에 따른 AlGaIn층의 성장 및 복합구조의 소자를 제작할 수 있음을 증명하였다.

마지막으로 태양광 소자로 각광받고 있는 CIGS 박막을 HVT라는 새로운 성장법을 이용하여 시도하였다. 이 방법은 Cu:In:Ga:Se=3:3:1:4의 비율로 혼합하여 N₂ 분위기에서 1090 °C로 90분간 soaking 합성하였다. 그 후 원료조성의 균일도를 향상하기 위하여 막자사발로 분말형태의 CIGS 출발원료를 제작하였다. 원료 제작 후 일부분을 분리해서 FE-SEM과 EDS를 측정하여 결정상태와 대략적인 조성비를 확인하였다. 기판은 동일한 육방정계 표면을 갖는 u-GaN/c-sapphire 기판에 성장된 CIGS 박막은 EDS를 통하여 확인되었다. 또한 graphite 기판에 CIGS 혹은 CIS 구조의 나노 구조의 형성도 실현하였다. 이러한 결과를 바탕으로 CIGS 박막의 제조하는 방법으로 HVT라는 새로운 시도를 하였으며, 경제적이고 다양한 분야에 대한 응용이 가능하여 유용한 성장법으로 판단된다.