



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

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

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



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

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

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

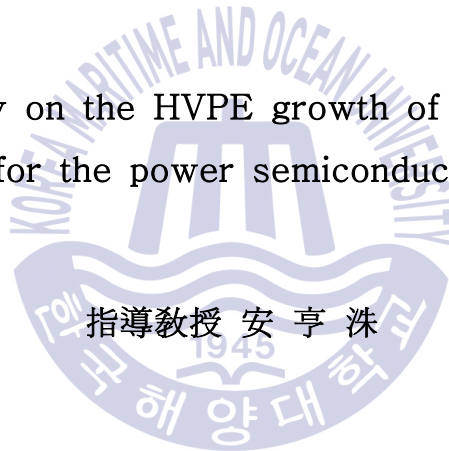
이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

工學碩士 學位論文

파워 반도체 소자용 질화물 반도체
에피층의 HVPE 성장에 관한 연구

The study on the HVPE growth of III-nitride
epilayers for the power semiconductor devices



指導教授 安亨洙

2018年 2月

韓國海洋大學校 大學院

電子素材工學科

全仁俊

본 논문을 전인준의 공학석사 학위논문으로 인준함

위원장 : 양 민 인

위원 : 안 형 수 인

위원 : 김 홍 승 인

2018 년 02 월

한국해양대학교 일반대학원

목 차

List of Tables	v
List of Figures	vi
<영문 초록>	x
<국문 초록>	xiii
제 1 장 서 론	
1.1. 파워 반도체 소자의 필요성	1
1.2 WBG (wide-band-gap) 반도체	2
1.3. 저결함 에피층 성장의 필요성	8
참고문헌	9
제 2 장 이론적 배경	
2.1 질화물 반도체의 물리적 특성	13
2.2 AlN, AlGaN의 응용분야	16
2.2.1 파워 반도체 소자	16
2.2.2 버퍼층	18
2.2.3 단파장 광소자	20
2.3 HVPE	21
2.3.1 HVPE 개요	21
2.3.2 열역학적 이론	22
2.3.3 혼합소스 HVPE	24
참고문헌	28
제 3 장 GaN와 높은 Al 조성을 가진 $Al_xGa_{1-x}N$ 에피층의 성장	
3.1 혼합 소스 HVPE에 의한 GaN, $Al_xGa_{1-x}N$ 성장	33
3.2 측정 방법	35
3.3 후막 HVPE-GaN 에피층의 특성	38

3.4 높은 Al 조성을 가진 $Al_xGa_{1-x}N$ 에피층의 성장과 조성의 조절	43
3.4.1 혼합 소스에 의한 Al 조성의 조절	43
3.4.2 소스 영역 온도에 의한 Al 조성의 조절	49
참고문헌	49

제 4 장 Al 활성화에 의한 AlN 에피층 성장

4.1 Al+Ga 혼합 소스를 사용한 AlN 에피층의 HVPE 성장	55
4.2 혼합 Ga의 영향	56
4.3 Ga에 의한 초기 핵 성장과 AlN 성장	68
4.3.1 AlN 에피층 성장 과정	68
4.3.2 구조적 특성	74
4.3.3 표면의 Al 조성	78
참고문헌	79

제 5 장 MMS-HVPE 방법에 의한 후막 AlN 에피층의 성장

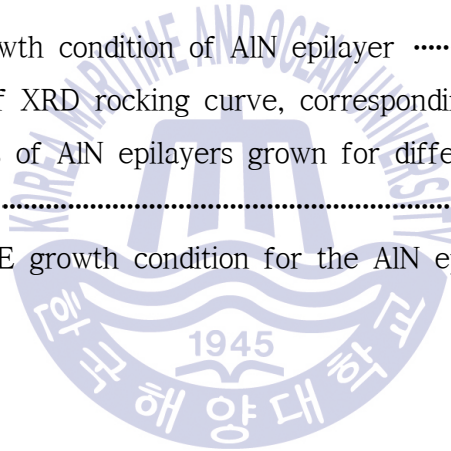
5.1 MMS-HVPE 장비의 배경	81
5.2 MMS-HVPE 성장 방법	84
5.3 MMS-HVPE로 성장한 AlN의 특성	86
참고문헌	90

제 6 장 결 론

Publication list	95
------------------	----

List of Tables

Table 1 Physical properties of materials for power electronics	5
Table 2 Parameter values a and n for relationship between permittivity ϵ and energy bandgap E_g in equation (1.5)	5
Table 3 Physical properties of AlN and GaN	15
Table 4 HVPE-growth condition of GaN or $Al_xGa_{1-x}N$	34
Table 5 The values of interplanar angles of wurtzite GaN and AlN	37
Table 6 FWHMs of XRD rocking curve, corresponding threading dislocation densities of GaN epilayers with different thicknesses, and TDDs by TEM	42
Table 7 HVPE-growth condition of AlN epilayer	56
Table 8 FWHMs of XRD rocking curve, corresponding threading dislocation densities of AlN epilayers grown for different growth time	76
Table 9 MMS-HVPE growth condition for the AlN epilayers	85



List of Figures

Fig. 1	Area of application of power electronics	2
Fig. 2	Unipolar figure-of-merit for Si, SiC, GaN, C, and AlN.	7
Fig. 3	Different crystal diameter expansion	7
Fig. 4	Crystal structure and lattice parameters of wurtzite AlN and GaN	14
Fig. 5	Device structure of (a) AlGa _N /Ga _N -based HEMT on sapphire substrate with AlN buffer layer, (b) AlGa _N -based HEMT on thick AlN/sapphire, (c) AlGa _N /Ga _N -based HEMT, and (d) AlGa _N with high Al composition based HEMT on high-quality AlN template	17
Fig. 6	Schematic diagrams for the growth of GaN on sapphire substrate (a) with AlN buffer layer(BL), and (b) without BL	19
Fig. 7	The energy band-gap of Al _x Ga _{1-x} N as function of Al composition x, and typical device structure of AlGa _N /AlN-based deep-UV LED	21
Fig. 8	Equilibrium partial pressures of gaseous species over (a) Ga, and (b) Al as a function of temperature, and (c) values of log K as a function of reciprocal temperature for the reactions of GaN, and AlN using mono- or tri-chloride of group III metals and NH ₃	23
Fig. 9	Schematic diagrams of (a) vertical-type, (b) horizontal-type typical HVPE, and (c) horizontal-type mixed-source HVPE	26
Fig. 10	Schematics of (a) mixed-source HVPE, (b) graphite boat system and reaction between mixed-source and HCl in the source zone, and (c) growth mechanism of III-nitride epilayer in the growth zone	25
Fig. 11	Schematic diagram of a mixed-source HVPE using for the growth of GaN or Al _x Ga _{1-x} N epilayers	34
Fig. 12	Schematic diagrams of ω -rocking curve to the AlN (0002) and the AlN (10 $\bar{1}$ 2) as measured by tilted χ -axis to 42.73°	37

Fig. 13 (a) Cross-sectional FE-SEM image, (b) XRD $2\theta/\omega$ spectrum with $\vec{g} \parallel [0001]_{Al_2O_3}$, and (c) XRD $2\theta/\omega$ spectrum measured with $\vec{g} \parallel [10\bar{1}2]_{GaN}$ of 198 μm thick GaN epilayer on c- Al_2O_3	41
Fig. 14 Raman spectra of GaN epilayers with various thicknesses	42
Fig. 15 Schematic diagram of one-well graphite boat with Al+Ga mixed source for the growth of AlGaN single-layer	43
Fig. 16 XRD $2\theta/\omega$ scan results of samples grown by using different X'_{Al} in the mixed-source	46
Fig. 17 (a) low magnification cross-sectional TEM image and (b) TEM-EDS mapping on the elemental Al, Ga, Pt, N of the sample grown by using a mixed-source of $X'_{Al}=95\%$, and (c) atomic % by EDS of the samples grown by different X'_{Al} in the mixed-source	48
Fig. 18 Al compositions of AlGaN epilayers as function of source temperature	50
Fig. 19 Equilibrium partial pressures of gaseous species over Al+Ga metal as a function of temperature	50
Fig. 20 Photographs of the source materials in the graphite boat after the growth process and plan-view SEM images of AlN epilayers grown by using (a) only Al source, and (b) Al+Ga mixed-source and XRD results of the samples grown by (c) only Al source, and (d) Al+Ga mixed-source, respectively	58
Fig. 21 Weight decreases of Al source as function of the quantity of mixed-Ga source with Al source	60
Fig. 22 (a) Gibbs free energy changes on the reactions for the generation of the aluminum mono- and tri-chloride, and nitridation of Al as function of temperature, and (b) nitridation rate of Al metal	63
Fig. 23 EDS results on the surface of Al metal after annealing process at 700 $^\circ\text{C}$ using (a) Al source, and (b) Al+Ga mixed-source	64

Fig. 24 (a) The mechanisms of the reactions in the source zone (Al metal, nitrogen gas, AlN nitridation layer (NL) and HCl gas). (b) The mechanisms of the reactions in the source zone (Al+Ga mixed-source, nitrogen gas, and HCl gas)	65
Fig. 25 EDS spectra and chemical compositions as weight percent (wt%) and atomic percent (at%) of epilayers grown by using (a) only Al source, and (b) Al+Ga mixed-source, respectively	67
Fig. 26 Cross-sectional FE-SEM images on the procedure of the growth of thick AlN epilayer with AlGa _N nucleation. (The growth times are (a) 50 min, (b) 5 hr, (c) 10 hr, and (d) 24 hr, respectively)	69
Fig. 27 XRD $2\theta/\omega$ spectra of samples grown by Al+Ga mixed-source for different growth time	71
Fig. 28 Growth mechanism of a thick AlN epilayer with AlGa _N nucleation by Al+Ga mixed-source	73
Fig. 29 (a) XRD $2\theta/\omega$ spectrum, and (b) ϕ -rocking curve with $\vec{g} \parallel [10\bar{1}2]_{AlN}$ of the thick AlN epilayer grown for 24 hrs	75
Fig. 30 (a) XRD ω -rocking curve of (a) AlN (0002) and (b) AlN (10 $\bar{1}2$) of AlN epilayer grown for different growth times	77
Fig. 31 (a) EDS spectrum and (b) mapping on the surface of a thick AlN epilayer grown for 24 hrs	78
Fig. 32 (a) Values of log K as a function of reciprocal temperature for the reactions between AlCl, AlCl ₃ , and NH ₃ , or SiO ₂ , and (b) schematic regarding drawback of the growth using a mixed-source HVPE with quartz reactor	83
Fig. 33 (a) Schematic diagram of a MMS-HVPE system, and (b) photograph of graphite boat loaded in the furnace as a reactor for the growth of thick-AlN layers	85

Fig. 34 (a) Cross-sectional FE-SEM image, (b) XRD $2\theta/\omega$ spectrum with $\vec{g} \parallel [0001]_{Al_2O_3}$, and (c) XRD $2\theta/\omega$ spectrum measured with $\vec{g} \parallel [10\bar{1}2]_{AlN}$ of 84 μm thick AlN epilayer on c-Al₂O₃ grown by MMS-HVPE 84

Fig. 35 (a) XRD ω -rocking curves of AlN (0002) and AlN (10 $\bar{1}$ 2), and (b) raman spectrum of 84 μm thick AlN epilayer on c-Al₂O₃ grown by MMS-HVPE 89



<영문 초록>

The study on the HVPE growth of III-nitride epilayers for the power semiconductor devices

Injun Jeon

Department of Electronic Materials Engineering
Graduate School of Korea Maritime and Ocean University

Abstract

In the recent year, the various semiconductor devices for the save of power consumption have been developed to solve the world-wide electric power shortage. For example, those are semiconductor-based lighting like LED (light emitting diode) or energy harvesting devices like piezoelectric. The other is power conversion semiconductor devices such as schottky diode and transistors used in large-or-high-speed vehicle like an electric car, high-speed train, or vessel. Much of power losses during transformations by power electronic converters with the AC-DC or DC-AC conversion, and the largest portion of these power losses are consumed in their power semiconductor devices. In past, silicon technology has been used as the material and very well advanced for these power electronic devices. However, Si-based power devices have some significant limitations concerning its voltage blocking capability, operation temperature and switching frequency. Therefore, a next-generation power semiconductor

materials capable of operating in high voltage range is required for power electronic devices in applications where the system based on traditional Si power devices cannot operate. Decreasing the power losses during the electric energy transformations and achieving a more efficient usage of the electric energy will be allowed by using of these new power semiconductor devices. The novel and innovative power electronic devices can be realized by using wide-band-gap (WBG) semiconductors. As the possible materials for these new power electronic devices, SiC, GaN, and AlN present the better trade-off between theoretical characteristics such as high-voltage blocking capability, high-temperature operation and high switching frequencies.

Among the III-nitride semiconductors, GaN and AlN are of interest for power devices with capability in high-voltage and high-temperature due to its remarkable material characteristics such as wide-band-gap, large critical electric field, and reasonably good thermal conductivity. Especially, a high two-dimensional electron gas (2DEG) concentration can be obtained by a large conduction band discontinuity in the GaN/AlGaN (or AlN) hetero-structures and the presence of polarization fields. These III-nitride based power devices can be realized by availability of the starting material (wafers or epilayers) with high-crystal quality and maturity of their technological processes. HVPE (hydride vapor phase epitaxy) is advantageous method for the growth of III-nitride semiconductor thick layers. And a mixed-source HVPE method used in this paper can be grow ternary or tetratomic III-nitride alloy like InGaN, AlGaN, or InAlGaN etc, by mixing the metallic sources and easy to doping.

In this paper, the HVPE-growth of III-nitride epilayers for the power electronic devices. This paper is described by following contents; i) thick GaN and AlGaN with a high Al composition ii) the growth of AlN epilayers

by Al activations. iii) the growth of AlN by modified-zone mixed-source HVPE.

Thick GaN with thickness above 190 μm was obtained successfully. Al composition in AlGaN epilayers was relative to the atomic fraction of Al (X'_{Al}) in the mixed-source and the temperature of the source zone. Al composition was proportional to X'_{Al} and inversely proportional to the temperature of the source zone to 900 $^{\circ}\text{C}$. The gaseous partial pressure in the mixed-source zone was described thermodynamically.

The effect of Ga metal mixed with Al metal was investigated in the source zone for the growth of AlN epilayers by using a mixed-source HVPE. When only Al metal was used as source materials, nitridation occurred on the surface of the Al source at the high temperature above 600 $^{\circ}\text{C}$, which prevented the Al from reacting with HCl. When Al+Ga mixed metal was used as source materials, nitridation and oxidation of the Al metal was prevented due to the presence of the mixed Ga metal, and AlN epilayers were grown by using Al+Ga mixed-source HVPE in a nitrogen atmosphere. And AlN epilayers were grown on an simultaneously grown AlGaN seed by an Al+Ga mixed-source HVPE.

The typical HVPE with Al metal and HCl gas, AlCl_3 was used because AlCl was reacted with quartz reactor spontaneously, so high input partial pressure of aluminum chloride was limited. MMS-HVPE system was proposed to increase input partial pressure of AlCl gas, and growth rate of AlN epilayer. MMS HVPE has a source region and a growth region in one graphite boat. Thus the AlN epilayer can be grown simply and economically. 85 μm -thick-AlN epilayer was obtained successfully and simply growth with high growth rate of AlN epilayers were realized by using the MMS-HVPE.

KEY WORDS: HVPE, AlN, GaN, AlGaN, Mixed-source

<국문 초록>

파워 반도체 소자용 질화물 반도체 에피층의 HVPE 성장에 관한 연구

전 인 준

한국해양대학교 대학원 전자소재공학과

초 록

전 세계적으로 전력난을 극복하기 위한 다양한 에너지 절약 방안이 모색되고 있는 가운데, 전력 절약을 위한 반도체 소자들이 연구되고 있다. 예로써 조명 분야에 발광 다이오드(LED)나 반도체 기반의 에너지 하베스팅 소자 등이 있다. 그 외에도 효율적인 전력 분배와 스위치 기능을 하는 쇼트키 다이오드나 트랜지스터 등의 전자 소자들은 직-교류 전환이 필요한 인버터, 컨버터에 장치되어 자동차, 선박, 고속열차 등에 사용된다. 특히 고전력이 요구되는 고속-대형 운송 수단이나 충전소, 가전기기 등에는 많은 전력 손실이 발생하기 때문에 높은 변환 효율과 고전력에서도 안정적인 동작이 가능한 파워 반도체 소자(power semiconductor devices)들의 필요성이 대두되고 있다. 기존의 파워 반도체 소자는 Si 기반의 양극성 접합 트랜지스터(bipolar junction transistor, BJT)나 금속 산화물 반도체 전계효과 트랜지스터(metal oxide semiconductor field effect transistor, MOSFET) 등이 사용되었다. 그러나 소비되는 단위 전력량이 증가됨에 따라 넓은 에너지 밴드갭(wide-band-gap, WBG)을 가진 반도체 재료가 차세대 파워 반도체 소자의

재료로 주목받고 있다. 이러한 WBG 반도체들은 넓은 에너지 밴드갭을 가졌기 때문에 높은 절연 파괴 전압을 얻을 수 있고, 소형화된 소자 크기에도 높은 전압에서도 안정된 동작을 할 수 있는 장점이 있다. 파워 반도체 소자용 WBG 재료는 대표적으로 SiC, GaN, AlN 등이 있는데, GaN와 AlN의 질화물 반도체는 잉곳의 제조가 힘들기 때문에 기상 증착법이나 액상 성장법 등의 방법으로 단결정을 얻는다. 기상 증착법의 하나로 HVPE 방법은 후막 성장을 통한 저결함 에피층 제조에 유리한 방법이다.

본 논문에서는 파워 반도체 소자 등으로 활용될 수 있는 저결함 GaN, AlN 계열의 질화물 반도체 에피층의 HVPE 성장에 관하여 i) GaN와 높은 Al 조성을 가진 $Al_xGa_{1-x}N$ 의 성장, ii) Al 활성화에 의한 AlN 에피층 성장, 그리고 iii) MMS-HVPE 방법에 의한 후막 AlN 에피층의 성장의 순서로 진행하였다.

200 μm 두께의 후막 GaN를 사파이어 기판 위에 성장 시키고, 두께에 따른 구조적인 특성을 조사하였다. 두께에 따라 전위 밀도가 감소되어 결정질이 향상됨을 확인하고, freestanding 기판이나 소자 제조 방향으로 활용될 수 있을 정도의 양호한 결정질을 가진 GaN 후막 에피층을 얻을 수 있었다.

Al+Ga 혼합 소스를 사용한 HVPE 성장에서 혼합 소스의 원자 비율의 조절을 통한 AlGa_N의 Al 조성의 제어가 가능하며, 소스의 Al 원자 비율과 에피층의 Al 조성이 비례관계에 있다는 것을 확인하였다. 또한 혼합 소스 영역의 gaseous partial pressure를 소스 영역 온도에 의해 제어하여 Al 조성의 조절이 가능하였고, 타 연구에 비해 높은 Al 조성을 가지는 $Al_xGa_{1-x}N$ ($x > 0.75$) 에피층을 성장 시킬 수 있었다.

AlN 에피층 성장에 있어서 소량으로 혼합된 Ga이 Al 표면에 생성된 질화막과 산화막을 제거하여 Al 금속을 성장에 참여할 수 있도록 활성화시키는 현상을 알아냈다. 이 때, Ga이 소진되기 전까지는 Al 조성이 높은 AlGa_N 에피층이 성장되는 nucleation 과정이 진행되고 연속적으로 진행되는 AlN 성장의 버퍼층으로 작용하였다. 혼합된 Ga은 Al 금속 소스의 활성화와 소진되기 이전에 AlGa_N 핵성장을 일으키고, 양질의 AlN가 성장될 수 있었다

마지막으로 기존 혼합 소스 HVPE 방법을 이용한 AlN 성장의 낮은 성장률을 극복하기 위해 MMS-HVPE 방법을 고안하였다. MMS-HVPE 방법은 소스 영역 온도 증가에 따라 AlCl 전구체와 석영관의 반응이 일어나는 문제점을 해결하고, 성장 영역으로 공급되는 AlCl의 input partial pressure를 증가시켜 후막 AlN 에피층을 얻을 수 있었다.

혼합소스 HVPE 방법을 이용하여 후막 GaN, AlN 성장이 가능했으며, 조성 조절이 가능한 AlGaN 에피층을 얻을 수 있기 때문에, 고품질 질화물 파워 반도체 소자의 제조가 용이할 것으로 기대하고 있다.

KEY WORDS: 수소화물 기상 에피택시, 질화알루미늄, 질화갈륨, 질화알루미늄-갈륨, 혼합소스



제 1 장 서 론

1.1 파워 반도체 소자의 필요성

세계 각지에서 에너지 부족이 심각한 문제로 부각되고 있다. 신재생 에너지나 에너지 절약 기술 등의 다양한 대책들이 이슈가 되고 있는 것이 이러한 이유 때문이다. 에너지 절약 기술 중에서는 반도체 설계 및 공정 기술의 변화, 그리고 신소재 개발에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다. 파워 반도체는 생산된 전력을 시스템의 용량에 맞게 분배, 제어, 변환하는 기능을 담당하는 소자이며, 교류-직류 간의 변환과 안정적인 전력 공급을 위해서 필수적으로 요구되는 소자이다 [1-8]. 발전소에서 만들어진 전력이 전자 기기에서 사용되기까지 수차례의 직-교류 변환이 일어나고, 전력 변환 장치와 전자 기기 내에 장치된 전력 소자에서 불가피한 손실이 발생한다. 특히, 수백~수만 W 이상의 고전력을 사용하는 변전기, 고속 열차, 자동차, 선박, 대형 가전 등에서는 전력 손실이 급격하게 증가된다. 최근에는 컴퓨터, 통신, 가전, 산업전기, 자동차 등의 핵심 분야를 비롯하여 스마트폰, 노트북 등의 모바일 기기 사용의 증가와 친환경 운송 수단의 개발과 맞물려서 파워 반도체 소자의 효율과 성능에 대한 관심이 집중되고 있다 [6]. 또한 지금까지 파워 소자의 대부분을 차지했던 Si 기반의 파워 소자는 낮은 블로킹(blocking) 전압을 비롯하여 동작 온도와 동작 주파수 면에서 한계가 있다 [4-7]. 따라서 현재의 Si 기반의 전자 소자를 대체할 수 있는 새로운 반도체 재료 개발과 소자 동작 효율의 증가를 위한 연구가 많이 진행되고 있다. 차세대 파워 반도체는 기존의 Si 기반의 반도체를 포함하여 WBG(wide-band-gap) 화합물 반도체를 중심으로 많은 연구 및 산업이 구축되고 있다 [3-5].

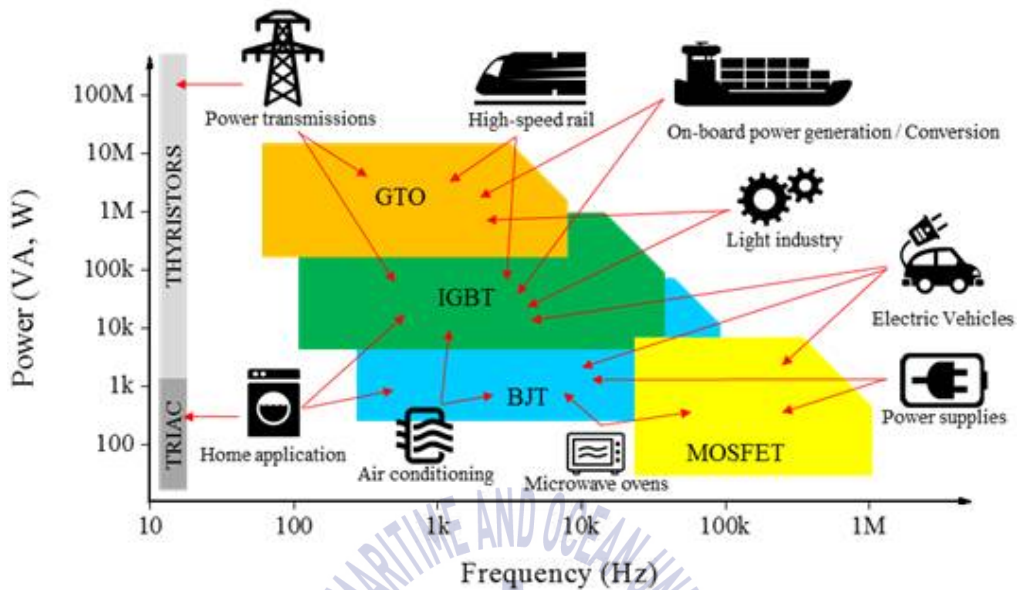


Fig. 1 Area of application of power electronics [2-6]

1.2 WBG (wide-band-gap) 파워 반도체 소자

넓은 에너지 밴드갭을 가지는 WBG 반도체 재료는 고속, 저손실의 스위칭 소자로 응용되기에 많은 이점이 있고, 고주파수 영역대의 전력 변환 장치에서 높은 동작 효율을 낼 수 있다 [7]. 실제로 WBG 반도체를 이용한 전자 소자 회로는 기존의 Si 기반의 것보다 10 배 이상 높은 주파수 영역대에서도 안정적인 동작이 가능하며, 높은 효율을 가진다 [3-5]. 이러한 이점들은 WBG 반도체 물질의 물리적인 특징과 관련이 있다. Table 1은 기존의 전자소자로 사용되어 왔던 Si와 고주파수 소자로 사용되는 GaAs와 WBG 반도체 재료인 SiC, C, GaN, 그리고 AlN의 물리적인 특성을 비교한 표이다 [1-9]. SiC나 GaN, AlN 소자는 에너지 밴드폭(E_g)이 Si 소자에 비해 매우 높다. 반도체의 에너지 밴드는 격자 내 원자의 화학적 결합의 세기와 관련이 있다. 높은 에너지 밴드갭을 가지는 물질 내의 전자가 이동하기 위해서는 높은 에너지가 필요하기 때문에, 격자 구조가 상당히 안정적이다. 이러한 것을 기본으로 하여 WBG 반도체 물질로 이루

어진 파워 반도체 소자는 낮은 누설 전류(leakage current)와 고온에 대한 안정성의 이점이 있다. 또한 소자의 임계 전계(critical electric field)도 물질의 화학적 결합과 관련이 있다. 식 (1.1)은 절연 파괴 전압 (breakdown voltage) V_B , 드리프트 영역 폭 W_{drift} , 그리고 임계 전계 E_C 의 관계를 나타낸 식이다.

$$V_B = \frac{1}{2} W_{drift} \cdot E_C \quad (1.1)$$

식에 따르면, 절연 파괴 전압은 드리프트 영역의 폭과 물질의 임계 전계에 비례한 관계를 가진다. 따라서 SiC, GaN, AlN 등의 WBG 반도체로 파워 소자를 제조할 경우 Si 기반의 파워 소자보다 10 배 이상의 좁은 드리프트 영역을 가져도 안정적인 동작이 가능하다. 식 (1.2)에 반도체의 도핑 농도(자유 캐리어 농도)와 임계 전계, 드리프트 영역의 관계를 나타내었다. q 는 전하량, N_D 는 자유 전자 농도, ϵ_0 와 ϵ_r 은 각각 진공에서의 유전율과 상대 유전율이다.

$$q \cdot N_D = \frac{\epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot E_C}{W_{drift}} \quad (1.2)$$

식 (1.2)에 따르면 Si와 SiC, GaN, AlN을 비교하면 임계 전계가 10배 이상 높아지면, 드리프트 영역의 폭을 10배 이상 줄일 수 있으며 그에 따라 드리프트 영역의 캐리어 농도가 100배 이상 높아질 수 있다. 이러한 관계식을 통하여 WBG 반도체 소자는 Si 소자에 비해 매우 높은 효율의 고 주파의 전력 변환 장치를 만드는데 이용될 수 있는 재료임을 알 수 있다. 한편, 전력 소자에서 발생하는 손실의 원인 중 하나인 전력 소자의 On-저항 (specific on-resistance) R_{on} 은 식 (1.3)으로 계산된다.

$$R_{on} = \frac{W_{drift}}{q \cdot N_D \cdot \mu_e} \quad (1.3)$$

(μ_e : 전자의 이동도)

식 (1.1)과 (1.2)를 (1.3)에 치환하면, 전력 소자의 On-저항은 식 (1.4)로 나타낼 수 있다. 이 식에 따르면 높은 임계 전계와 높은 전자의 이동도를 가진 물질은 매우 작은 On-저항을 가질 수 있으며, 특히 WBG 반도체 기반의 전력 소자에

서는 좁은 드리프트 영역을 가져 전력 손실을 크게 줄일 수 있다.

$$R_{on} = \frac{4V_B^2}{\epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot \mu_e \cdot E_C^3} \quad (1.4)$$

식 (1.5)는 물질의 에너지 밴드갭과 임계 전계의 관계식이다 [3].

$$E_C = a(E_g)^n \quad (1.5)$$

Table 2는 직접 천이형 반도체와 간접 천이형 반도체는 전기적으로 다른 특성을 가지고 있기 때문에, 각 물질에서 성립되는 비례 상수 a와 n 값을 나타낸 표이다. 따라서 직접 천이형 반도체와 간접 천이형 반도체의 밴드갭에 따른 임계 전계는 다음과 같이 성립된다.

$$E_C = 1.7348 \times 10^5 (E_g)^{2.506} \text{ for direct bandgap materials}$$

$$E_C = 2.3818 \times 10^5 (E_g)^{1.995} \text{ for indirect bandgap materials}$$

각 반도체 재료가 전력 소자로 제조되었을 때, On-저항은 절연 파괴 전압, 에너지 밴드갭, 전자 이동도, 유전율에 대하여 식 (1.6)과 같은 관계를 가지고 있으며, 직접 천이형과 간접 천이형 반도체의 관계식을 대입하면 Fig. 2과 같은 절연 파괴 전압과 On-저항의 관계도가 나타난다.

$$R_{on} = \frac{4V_B^2 E_g^{-3n}}{\mu_e a^3 \epsilon} \quad (1.6)$$

$$R_{on} = \frac{8.725 \times 10^{-3} \times V_B^2 \times E_g^{-7.5}}{\mu_e \times \epsilon_r} \text{ for direct bandgap materials}$$

$$R_{on} = \frac{3.351 \times 10^{-3} \times V_B^2 \times E_g^{-6}}{\mu_e \times \epsilon_r} \text{ for indirect bandgap materials}$$

Table 1 Physical properties of materials for power electronics [4-9]

Semiconductor material	Bandgap (eV) Direct, D Indirect, I	Electron mobility μ_e (cm ² /Vs)	Critical electric field E_C (MV/cm)	Permittivity ϵ_r	Thermal conductivity σ_T (W/mK)
Si	1.12, D	1400	0.30	11.8	130
GaAs	1.424, D	8500	0.40	12.8	55
4H-SiC	3.25, I	700	3.18	9.7	700
6H-SiC	2.86, I	330 ~ 400	2.40		700
C (diamond)	5.46, I	2200	5.70	5.5	600~2000
GaN	3.44, D	900	3.50	9.5	130
AlN	6.2, D	300	16.6	9.0	320

Table 2 Parameter values a and n for relationship between permittivity ϵ and energy bandgap E_g in equation (1.5) [8]

Materials	a	n
All semiconductors	1.7485×10^5	2.359
Indirect bandgap only	2.3818×10^5	1.995
Direct bandgap only	1.7348×10^5	2.506

Figure 2의 파워 소자로 사용되는 반도체 재료들의 성능을 비교하기 위하여 절연 파괴 전압과 소자의 On-저항을 나타낸 것이다 [7-8]. 각 물질의 특성에 따라 Si, SiC, GaN, C, AlN의 소자 동작 한계의 이론값을 선으로 나타내었다. Si 기반의 전자 소자는 최근 Si super junction MOSFET의 개발이 있으면서 그 성능이 이론적인 Si의 동작 한계점에 다다를 정도로 많은 발전이 있었다. 반면 SiC 반도체는 높은 열 전도성과 넓은 에너지 밴드갭을 가지고 있어 고온 안정성을 가진 물질로, 1200 V에 가까운 고 전압 범위 동작의 트랜지스터를 제조할 수 있다. GaN 기반의 소자는 이론적으로 Si나 SiC에 비하여 높은 성능을 자랑하며, 최근 많은 반도체 기업이 GaN 시장에 뛰어들고 있는 추세이다 [8]. 현재

GaN 전자 소자는 600 V 범위에서 고주파의 전력 변환 소자로의 응용에 관한 연구가 많이 진행되고 있다 [9-12]. 여러 WBG 반도체 재료 중 AlN는 에너지 밴드갭이 위의 5가지 물질 중에서 가장 넓고, 높은 열 전도성을 가져 고온, 고주파 동작 소자의 제조를 위한 재료로 주목받고 있다 [9]. AlN는 자외선 광소자의 주재료로 많은 연구가 진행되고 있었으며, 최근에는 파워 반도체의 재료로써 새롭게 주목 받고 있다. AlN과 GaN 기반의 파워 소자는 AlGaN이나 AlN을 barrier 층으로 사용한 고전자 이동도 트랜지스터 (high electron mobility transistor, HEMT) 쪽으로 개발되고 있다 [13-15]. 그러나 AlN 기반의 파워 소자가 현실화되지 못하고 있는 이유는 고품질 단결정 제조의 어려움과 높은 전기저항 때문이다 [16-19]. 특히 소자의 제조를 위해서는 고품질의 단결정이나 에피층이 필수적이며 대면적화와 품질 향상 면에서 아직 많은 과제가 남아있다 [18-20]. 편차가 적은 고품질의 대구경 웨이퍼의 양산이 Si에 비해 현저히 낮기 때문에 대구경 웨이퍼의 부재는 고가의 재료비에 영향을 끼친다 [18-19]. Fig. 3에 전자 소자를 위한 반도체 재료들의 생산 직경의 연도별 증가율을 나타내었다. Si은 이미 수십년전부터 6인치 이상의 웨이퍼 제조가 가능했고, SiC나 GaN 등도 대량 생산을 위한 웨이퍼 직경의 증가와 시장 가격 조정이 지속적으로 진행되는 추세이다. 그러나 AlN는 아직까지 생산을 위한 단결정 제조가 다른 물질에 비해 뒤쳐져 있기 때문에 다양한 공정법의 개발과 연구가 필요하다 [3, 24-25].

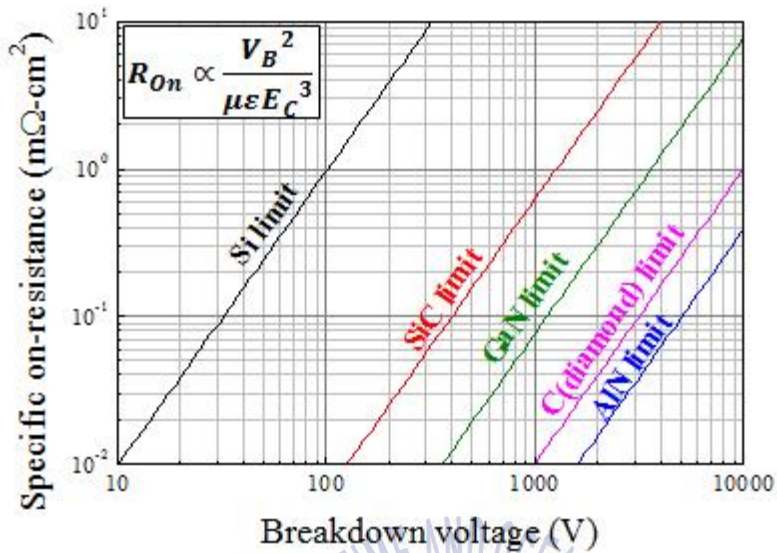


Fig. 2 Unipolar figure-of-merit for Si, SiC, GaN, C, and AlN (Better performance with higher breakdown voltage and lower specific on-resistance is to the bottom right of the plot) [2-3]

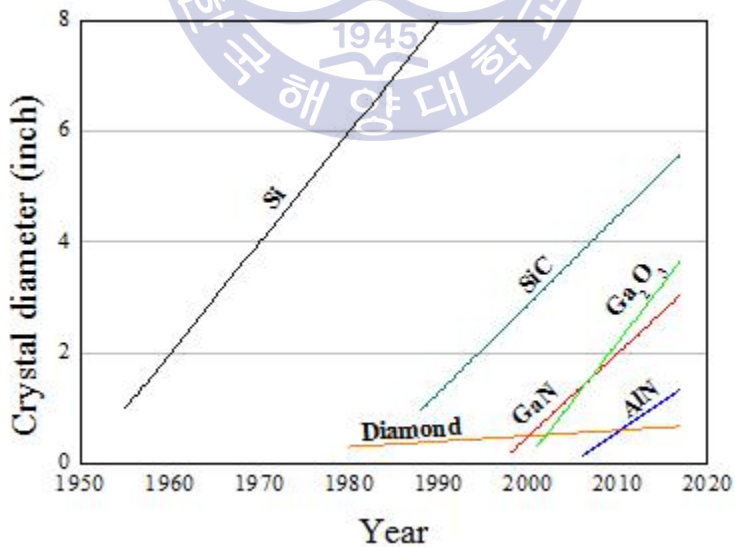


Fig. 3 Different crystal diameter expansion [3]

1.3 저결함 에피층 성장의 필요성

질화물 반도체 기반의 고전력 파워 반도체 소자 혹은 여타 소자들의 제조를 위해서는 단결정 질화물 반도체 기판이 필요하다. Si 기판의 제조는 초크랄스키(czochlalski) 방법을 통하여 넓은 직경의 단결정 봉(ingot)을 제조하기 용이하기 때문에, 생산력이 높다 [23]. 뿐만 아니라 공정 과정 중에 불순물을 첨가하거나, 한정된 영역에 이온 주입 (ion implantation)을 통하여 p형, n형 구조를 형성하는 등 Si 기반의 소자 구조를 위한 공정법이 상용화 되었다 [23]. 그러나 AlN이나 GaN 등의 질화물 반도체 재료는 ingot 제조의 어려움이 있기 때문에 넓은 직경의 질화물 반도체 기판 제조가 어렵다. 따라서 질화물 단결정 제조를 위해서는 기상 증착법이나 에피택시 방법을 사용할 수밖에 없으며, 비교적 제조가 쉬운 사파이어, SiC, Si 등의 단결정 기판 위에 저온으로 AlN나 GaN 핵 성장층(nucleation layer)을 먼저 성장시키는 방법을 사용해왔다 [24-25]. 성장하고자 하는 물질과 다른 물질의 기판 위에 에피택시 성장 하는 것을 이중 에피택시(hetero-epitaxy)라고 하는데, 이러한 성장의 경우 높은 결함 밀도 ($10^9 \sim 10^{10} / \text{cm}^2$)를 가진 에피층이 성장된다. HEMT, IGBT, MOSFET 등의 파워 반도체 소자 구조는 일반적으로 노광 공정을 통하여 소자 패턴을 배열(array)하는 방식으로 제조된다 [2]. 그러므로 에피층에 존재하는 결함은 소자의 절연 파괴 전압을 감소시키거나 누설 전류가 발생하는 원인으로 작용한다. 뿐만 아니라 활성층에 존재하는 칼날 전위(edge dislocation)는 HEMT 소자에서 2차원 전자 가스(2-dimensional electron gas, 2DEG)의 이동도와 자유 캐리어 농도를 감소시키고, 누설 전위는 누설 전류를 발생시키는 등의 파워 소자에 악영향을 미친다 [20]. 수백~수천 V의 고전력 영역에서의 직-교류 변환 장치를 위한 전력 소자는 높은 절연 파괴 전압과 낮은 On-저항을 만족해야 하므로, 고 품질의 단결정 에피층의 제조가 필연적이다.

참고문헌

- [1] Millán, J., 2014. A survey of wide bandgap power semiconductor devices. *IEEE Transactions on Power Electronics*, 29(5), pp.2155-2163.
- [2] Baliga, B.J., 2010. *Advanced power MOSFET concepts*. 1st Ed. Springer:USA.
- [3] Yole Development, 2015. *SiC, GaN, the other Wide Band Gap (WBG) materials for power electronics applications*. Yole Development
- [4] Millán, J., Godignon, P., & Pérez-Tomás, A., 2012. Wide band gap semiconductor devices for power electronics. *Automatika*, 53(2), pp.107-116.
- [5] Hudgins, J.L. 2003. Wide and narrow bandgap semiconductors for power electronics: A new valuation. *Journal of ELECTRONIC MATERIALS*, 32(6), pp.471-477.
- [6] Baliga, B.J., 1996. Trends in power semiconductor devices. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 43(10), pp.1717-1731.
- [7] Baliga, B.J., 1989. Power semiconductor device figure of merit for high-frequency applications. *IEEE Electron Device Letters*, 10(10), pp.455-457.
- [8] Hudgins, J.L., Simin, G.S., Santi, E., & Khan, M.A., 2003. An assessment of wide bandgap semiconductors for power devices. *IEEE Transactions on Power Electronics*, 18(3), pp.471-477.
- [9] Strite, S., & Morkoç, H., 1992. GaN, AlN, and InN: A review. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 10(4), pp.1237-1266.
- [10] Chow, T.P., 2006. High voltage SiC and GaN power devices. *Microelectronic Engineering*, 83, pp.112-122.
- [11] Ikeda, N. et al., 2010. GaN power transistors on Si substrates for switching applications. *Proceedings of the IEEE*, 98(7), pp.1151-1161.

- [12] Dmitriev, V.A. et al., 1996. Electric breakdown in GaN p-n junctions. *Applied Physics Letters*, 68(2), pp.229-231.
- [13] Kumar, V. et al., 2003. High performance 0.25 μm gate-length AlGaIn/GaN HEMTs on sapphire with power density of over 4.5 W/mm at 20 GHz. *Solid-State Electronics*, 47(9), pp.1577-1580.
- [14] Kim, H., & Jang, S., 2013. AlGaIn/GaN HEMT based hydrogen sensor with platinum nanonetwork gate electrode. *Current Applied Physics*, 13(8), pp.1746-1750.
- [15] LaRoche, J.R. et al., 2004. GaN/AlGaIn HEMTs grown by hydride vapor phase epitaxy on AlN/SiC substrates. *Solid-State Electronics*, 48(1), pp.193-196.
- [16] Nakarmi, M.L. et al., Correlation between optical and electrical properties of Mg-doped AlN epilayers. *Applied Physics Letters*, 89(15), pp.152120.
- [17] Zhang, Y., Liu, W., & Niu, H., 2008. Native defect properties and p-type doping efficiency in group-IIA doped wurtzite AlN. *Physical Review B*, 77(3), pp.035201.
- [18] Kovalenkov, O. et al., 2005. Thick AlN layers grown by HVPE. *Journal of Crystal Growth*, 281(1), pp.87-92.
- [19] Chu, T.L., Ing, D.W, & Noreika, A.J., 1967. Epitaxial growth of aluminum nitride. *Solid-State Electronics*, 10(10), pp.1023-1027.
- [20] Wong, Y. et al., 2010. The roles of threading dislocations on electrical properties of AlGaIn/GaN heterostructure grown by MBE. *Journal of The Electrochemical Society*, 157(7), pp.H746-H749.
- [21] Faleev. N., & Levin. I., 2010. Strain and crystal defects in thin AlN/GaN structures on (0001) SiC. *Journal of Applied Physics*, 107, pp.113529.
- [22] Ledyayev. O.Y. et al., 2002. Properties of AlN layers grown on SiC

substrates in wide temperature range by HVPE. *Physica Status Solidi C*, 0(1), pp.474-478.

[23] Govindhan, D., 2009. *Springer handbook of crystal growth*. 1st Ed. Springer:Berlin, London.

[24] Pohl, U.W., 2013. *Epitaxy of semiconductors: introduction to physical principles*. 1st Ed. Springer:German.

[25] Paskova, T. & Monemar, B., 2002. *Vacuum Science and Technology: Nitrides as seen by the Technology*. 1st Ed. Research Signpost:India.





제 2 장 이론적 배경

2.1 질화물 반도체의 물리적 특성

AlN(질화알루미늄)과 GaN(질화갈륨)은 직접 천이형 반도체로서, 각각 6.2 eV (AlN), 3.4 eV (GaN)로 넓은 에너지 밴드갭을 가지고 있다 [1-5]. 광소자로서는 큰 에너지 밴드갭으로 인하여 자외선에서 청색 영역 발광 소자에 필수적인 물질이다. AlN과 GaN는 구조적으로 zincblende, wurtzite, rocksalt 구조 등으로 자연계에 존재한다. 그러나 그 중에서 가장 안정된 구조인 wurtzite 구조로 대부분이 존재하며, $P6_3mc$ (186)의 공간군을 가지고 있는 육방 밀집 구조(hexagonal-close-packed structure, HCP)이다. Fig. 4는 wurzite의 결정 구조이며, III-N 결합이 사면체 형상을 이루고 있다 [6-7]. 격자 상수는 AlN의 경우 $a=3.111 \text{ \AA}$, $c=4.979 \text{ \AA}$, GaN의 경우 $a=3.185 \text{ \AA}$, $c=5.185 \text{ \AA}$ 이다 [3-5]. 서로 같은 결정 구조를 가지고 있는 GaN와 AlN는 열팽창 계수가 유사하고, 격자 부정합이 ~2.4 %에 불과하기 때문에 GaN 성장을 위한 버퍼층으로 AlN가 사용되었다 [26-28].

Table 3에 GaN와 AlN의 물리적 특성을 나타내었다. 질화물 반도체는 기계적, 열적, 화학적 안정성을 가지는 물질로, 높은 녹는점과 높은 강도 (결합력 $=280\sim350 \text{ N/mm}^2$)를 가져 안정하다 [3-6]. 최근, 여러 전자소자에 경량화와 소형화가 요구되고 있는 가운데 고집적, 고밀도화가 이루어짐에 따라, 소자 전체의 단위체적당 발열량이 증가되었다. 전자 소자나 광소자는 열로 인한 성능 변화가 크기 때문에 방열기능이 중요하다. 두 물질은 상대적으로 높은 전기 절연성과 높은 열전도도를 가진 물질이다. 단결정 AlN, GaN는 각각 $285 \text{ W/m} \cdot \text{K}$, $130 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ 정도로 큰 열전도도를 가졌다 [1-4]. 따라서 AlN는 높은 열전도도를 요구하는 분야에 최고의 방열 물질로 주목 받아 왔으며, GaN도 소자 작동 시

생성되는 열의 해소를 원활하게 할 수 있어 고온에서 동작하는 고출력 소자로의 활용 가능성이 매우 큰 물질이다.

고전력 파워 반도체로 AlN, GaN, 혹은 SiC 등의 넓은 밴드갭을 가진 WBG 반도체가 선호 받는 이유는, 반도체의 온도 특성 때문이다. 온도가 증가할수록 반도체는 진성 (intrinsic) 전하 밀도를 가지게 되어, 밴드갭이 클수록 상대적으로 고온에서 진성 전하 밀도를 가지게 된다. 또한 밴드갭이 클수록 높은 절연 파괴 전압을 가지기 때문에 WBG 반도체가 고전력 파워 반도체로 주목받는다 [1-2]. GaN의 경우 최대 전자 이동도가 높기 때문에 고 주파수 동작의 전자소자의 응용 가능성이 있다.

반면 AlN의 높은 전기 저항 ($\sim 10^{13} \Omega \text{cm}$)과 높은 절연성을 가진 물질로써, 16.6 MV/cm의 높은 절연 파괴 강도를 가지고 있기 때문에 MIS (metal insulator semiconductor) 구조의 절연막으로 많이 응용된다 [1-4, 9-12]. AlN 제조 공정시에 Al의 높은 산소 친화력으로 인하여 불순물로 산소가 함유되기 쉬우며, 높은 저항성을 가지는 AlN 성장을 위해선 산소 불순물의 유입을 최소화 하는 것이 중요하다.

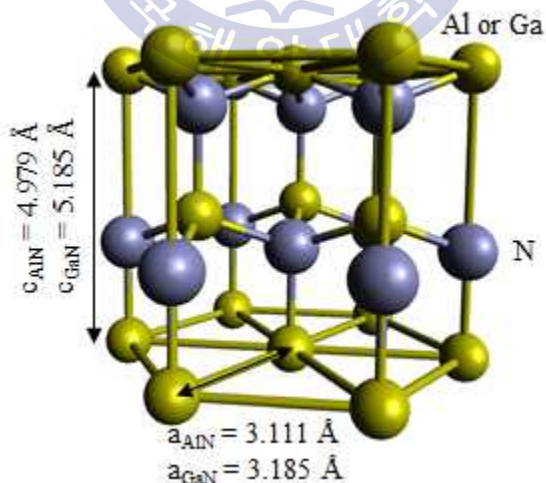


Fig. 4 Crystal structure and lattice parameters of wurtzite AlN and GaN

Table 3 Physical properties of AlN and GaN [1-8]

Material	AlN	GaN
Crystal structure	wurtzite (HCP)	wurtzite (HCP)
Lattice constant	a=3.111 Å c=4.979 Å	a=3.185 Å c=5.185 Å
Molar mass	40.99 g/mol	83.73 g/mol
Density	3.26 g/cm ³	6.15 g/cm ³
Melting point	2200 °C	2500 °C
Band gap	6.2 eV, Direct	3.42 eV, Direct
Thermal conductivity	285 W/m · K	130 W/m · K
Coefficient of thermal expansion	$\Delta a/a=4.2 \times 10^{-6} /K$ $\Delta c/c=5.3 \times 10^{-6} /K$	$\Delta a/a=5.59 \times 10^{-6} /K$ $\Delta c/c=3.17 \times 10^{-6} /K$
Dielectric constant	9.0 (static) 4.77 (high frequency)	8.9 (static) 5.35 (high frequency)
Diffusion coefficient	3.3 cm ² /s (electron) 0.3 cm ² /s (hole)	25 cm ² /s (electron) 5 cm ² /s (hole)
Critical electric field	3.50×10^6 V/cm	16.6×10^6 V/cm
Electron mobility	300 cm ² /V · s	990~2000 cm ² /V · s

2.2 AlN, AlGaN의 응용분야

2.2.1. 파워 반도체 소자

앞장에서 언급했던 것처럼 AlN와 GaN는 높은 절연 파괴 특성을 가지고 있으며, 초고전압 영역에서 동작하는 트랜지스터나 스위칭 소자에 적합한 재료로 기대되고 있다. 높은 캐리어 이동도와 낮은 누설 전류로 높은 절연성을 가지고 있기 때문에 MIS 소자에서 절연체 혹은 패키징 재료로 사용되거나 HEMT 소자의 barrier 층으로 사용될 수 있다 [9-12]. 이미 많은 연구가 진행된 AlGaN/GaN HEMT의 소자 구조는 사파이어 기판 위에 GaN를 성장시키고 그 위에 수 nm 두께의 AlGaN barrier 층을 성장시킨 다음 source, drain, gate 전극을 형성하여 만들어진 구조이다 [13-15]. AlGaN과 GaN의 에너지 밴드 차이로 인하여 GaN와 AlGaN 계면에 높은 밀도의 2DEG (2차원 전자가스, 2-dimensional electron gas)로 인한 스위칭 동작을 한다. AlN과 AlGaN은 높은 절연성을 가지고 있기 때문에 HEMT의 barrier 층으로의 응용에 관한 보고가 많다 [9-15]. 한편, 활성층으로 사용되는 GaN를 고품질 에피층으로 얻기 위하여 사파이어 기판이나 SiC 기판 위에 AlN 완충층(buffer layer)을 성장시키는 방법이 있다 [26-28]. AlN 완충층이 있는 사파이어 기판 위에 AlGaN/GaN 이중 접합 구조를 성장시킨 HEMT 소자 구조를 Fig. 5(a)에 나타내었다. 최근에는 사파이어 기판 위에 두꺼운 AlN 층을 성장시키고 AlGaN barrier/AlGaN channel 구조 (barrier의 Al 조성 > channel의 Al 조성)를 형성한 HEMT 구조를 형성한 연구도 진행되고 있다 (Fig. 5(b)) [16-17]. 이때 Si이나 사파이어와 같은 일반적인 단결정 기판을 대신하여 AlN template를 사용한다면, 보다 높은 결정 품질의 소자 구조를 성장시킬 수 있고, 높은 열전도성으로 방열 기능까지 갖출 수 있어 AlN 단결정의 제조는 필연적인 과제이다 (Fig. 5(c, d)). 뿐만 아니라 기존의 Si 기반의 소자 이상의 효율을 가진 AlN, AlGaN 기반의 전력 소자 제조를 위해서 p형, n형 도핑을 통한 전기전도도 향상에 관한 연구도 주목받고 있다.

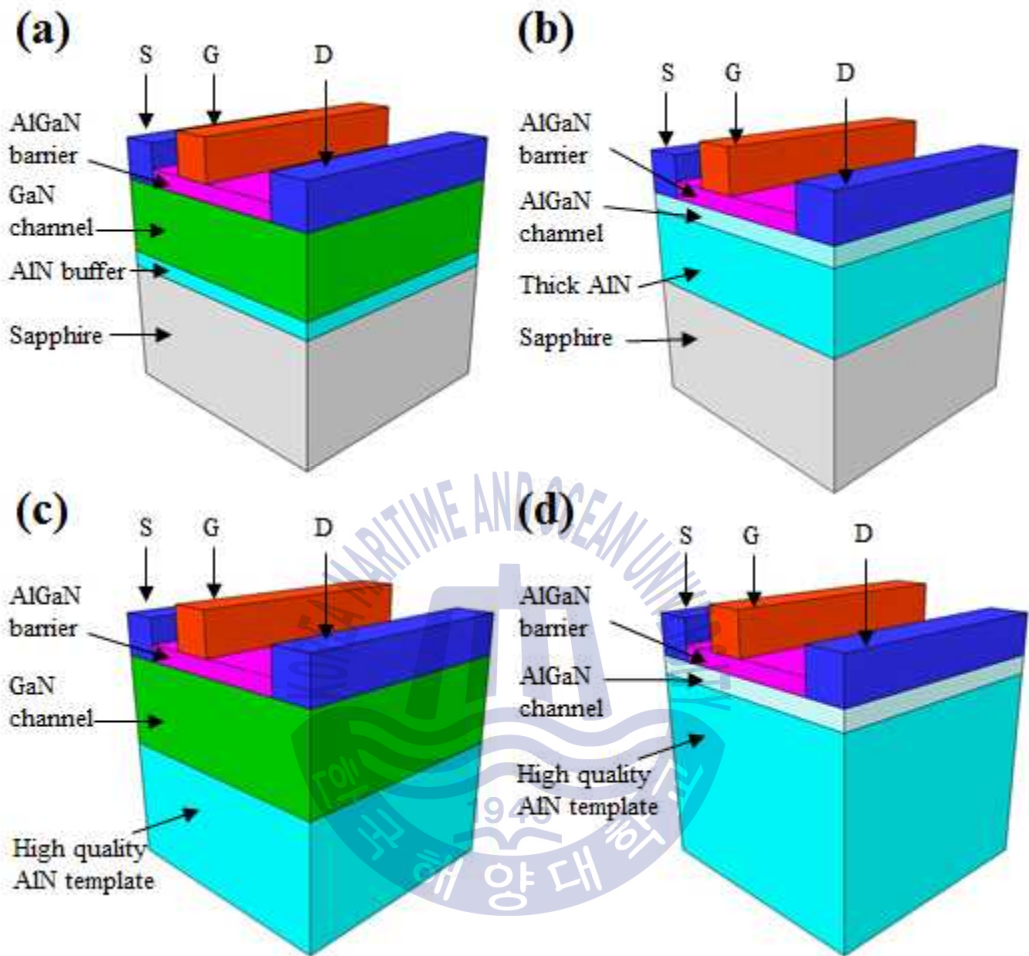


Fig. 5 Device structure of (a) AlGaIn/GaN-based HEMT on sapphire substrate with AlN buffer layer, (b) AlGaIn-based HEMT on thick AlN/sapphire, (c) AlGaIn/GaN-based HEMT, and (d) AlGaIn with high Al composition based HEMT on high-quality AlN template

2.2.2 버퍼층

AlN나 AlGaIn, GaN는 육방정계를 기본 구조로 하는 wurtzite 구조로 이루어져 있고, 일반적으로 1000° C 이상의 고온에서 이종 성장을 한다 [4, 18-25]. 그러나 이종 접합으로 성장된 두 물질간에는 격자 부정합 및 열팽창 계수의 차이로 인해 응력이 발생한다 [8, 18]. 성장되는 두께가 증가될수록 응력이 증가하다가 특정 두께에 다다르면 응력을 완화시키면서 에피층 내에 결함을 만들어낸다. 이 특정 두께를 임계 두께 (critical thickness)라고 하며 물질과 성장 조건에 따라 다른 값을 가진다. 응력의 완화에 의해 결정구조에 발생하는 결함 중에 대표적으로 선 결함 (line defect)인 관통 전위 (threading dislocation, TD)가 있으며, TD는 소자의 동작과 효율 저하에 치명적인 요인으로 작용한다 [4, 18].

결함 없는 고품질 에피층 성장을 위한 다양한 추가 공정법이 있으며, 가장 원초적인 방법으로는 버퍼층을 이용하는 방법이 있다 [4, 8, 26-28]. 사파이어 기판 위에 GaN를 성장할 때, 같은 결정 구조와 유사한 격자상수를 가지는 AlN를 버퍼층으로 성장한다. AlN과 사파이어 기판 간의 격자 부정합은 약 13 %로 GaN과 사파이어 기판 간의 격자 부정합(~16 %)에 비해 낮다 [26-28]. 버퍼층은 상대적으로 저온에서 성장하며, 기판과의 계면에서 비교적 많은 결함이 존재하지만, 성장 중의 열처리를 통하여 격자 재배열을 일으켜 안정된 구조로 변화한다. 이 버퍼층 위에 GaN를 성장하면 낮아진 표면에너지에 의해 핵생성 밀도가 매우 증가하게 되며, 측면 성장이 동시다발적으로 일어나게 되어 2차원 박막을 쉽게 얻을 수 있게 된다. Fig. 6은 GaN를 사파이어 기판 위에 성장시킬 때 버퍼층 유무에 따른 성장 과정을 나타낸 그림이다.

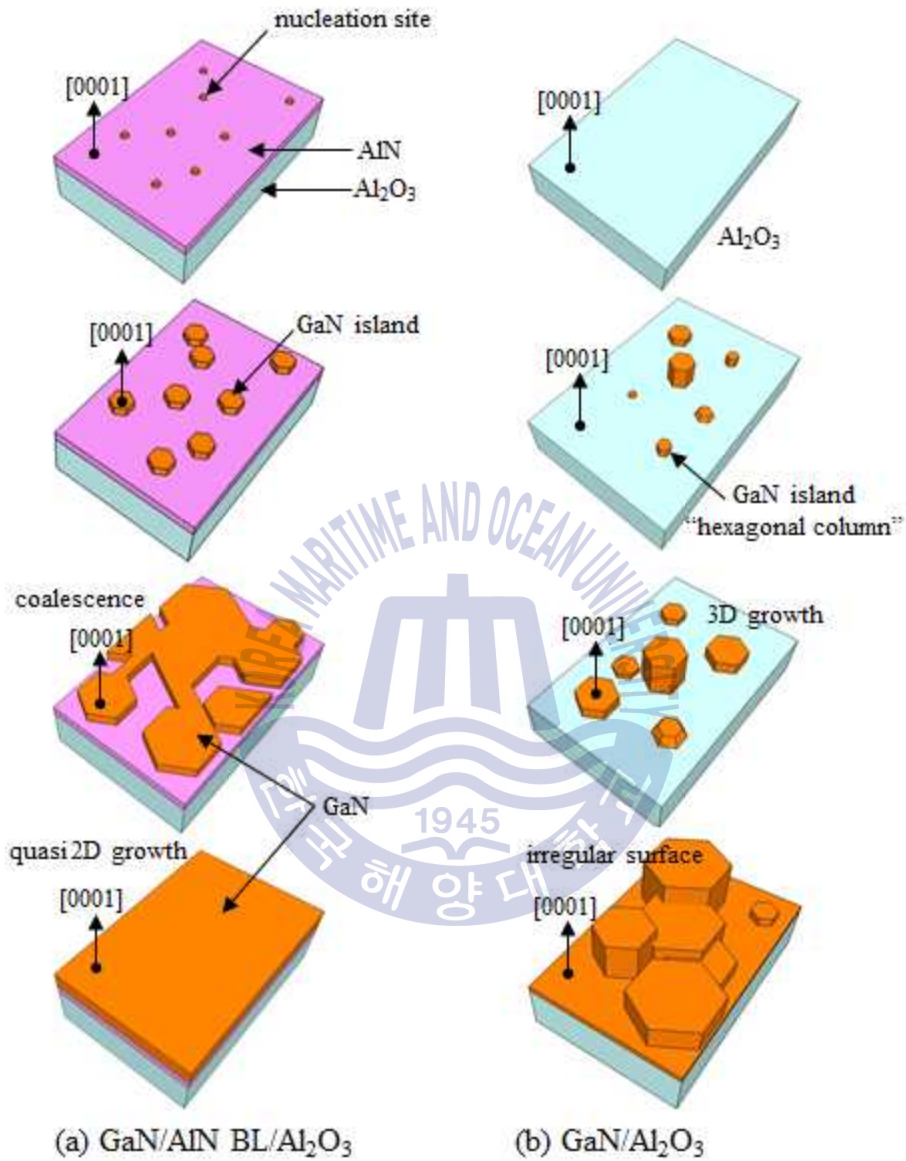


Fig. 6 Schematic diagrams for the growth of GaN on sapphire substrate (a) with AlN buffer layer (BL), and (b) without BL [26–28].

2.2.3 단파장 광소자

전자-정공 재결합에 의하여 발생하는 에너지가 빛으로 발생하는 발광소자는 밴드갭에 따라 발광 파장이 변한다. 재료적인 측면에서는 직접 천이형 반도체일수록 광소자로의 응용이 용이하고, AlN는 직접천이형 재료이자 6.2 eV의 넓은 밴드갭을 가지고 있어 자외선 영역의 발광 소자에 응용될 수 있다 [30]. AlN과 GaN의 alloy인 $Al_xGa_{1-x}N$ 는 Al 조성에 따라 6.2 eV ($x=1$, AlN)에서 3.42 eV ($x=0$, GaN)로 에너지 밴드갭이 변한다. 식 (2.1)은 $Al_xGa_{1-x}N$ 의 조성 x 에 따른 에너지 밴드갭의 변화를 나타내는 Vegard의 방정식이다 [29]. 상수 b 는 조성에 따른 비선형적 격자상수 변화 및 밴드폭 변화에 대한 휨 상수(bowing parameter)로써, $Al_xGa_{1-x}N$ 의 경우 ($b = 0.341 \pm 0.035 eV$)의 값을 가진다.

$$E_g(x) = xE_{g,AlN} + (1-x)E_{g,GaN} - bx(1-x) \quad (2.1)$$

흔히 자외선 영역의 발광 다이오드 제조는 높은 Al 조성을 가진 AlGaIn과 AlN를 적층하여 실현될 수 있다 [31-34]. AlGaIn를 활성층으로 사용하여 Al 조성에 따라 360 nm (3.42 eV, GaN)의 UV-A (400 ~ 320 nm) 영역에서부터 200 nm (6.2 eV, AlN)의 UV-C (280~200 nm) 영역까지 발광 파장을 조절할 수 있다. 최근까지 자외선은 수은이나 제논 등의 인체에 유해한 가스램프를 이용하고 있다. 따라서 AlN 기반의 자외선 발광소자의 제조가 실현된다면 유해 물질을 사용하지 않아 친환경적이고, 자외선 램프에 비해 LED 만의 특성인 빠른 온-오프가 가능하여 전기적 에너지 손실을 줄일 수 있는 장점이 있다. 미래의 의료, 바이오, 환경 등의 넓은 분야에 걸쳐서 AlN 기반의 자외선 광소자의 응용이 기대되고 있다.

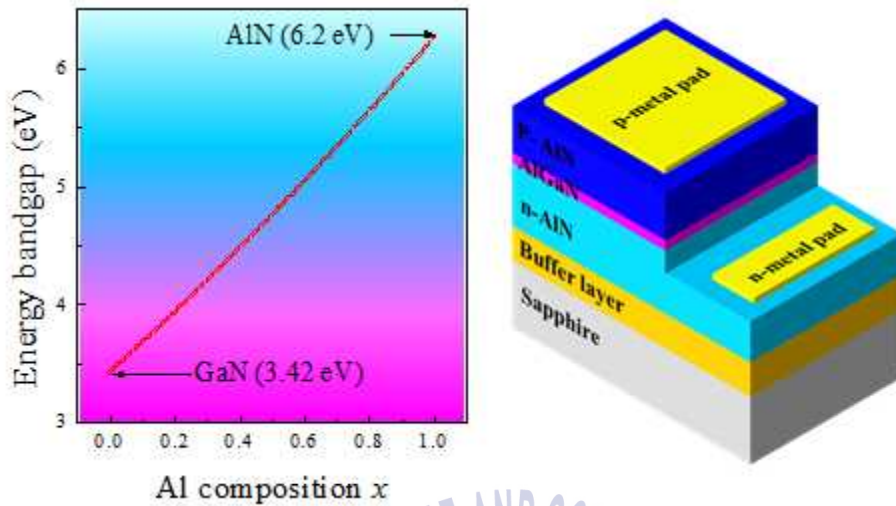


Fig. 7 The energy band-gap of $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ as function of Al composition x , and typical device structure of AlGaN/AlN-based deep-UV LED [30]

2.3 HVPE

2.3.1 HVPE 개요

수소화물 기상 에피택시로 불려지는 HVPE는 역사적으로 가장 오래된 성장 방법으로 초기에 RCA 연구소에서 Ge 기판에 GaAs를 성장 시킨 것이 최초이다. III족 질화물 반도체 성장에 주로 사용되는 MOCVD에 비해 빠른 성장률을 가지고 있어 벌크 스케일의 후막 에피층 성장에 유리하여 흔히 free-standing이나 벌크 단결정 제작에 사용되는 방법이다 [4, 8, 18-20, 25]. 최근에는 빠른 성장률과 함께 성장률 제어도 가능해지면서 HVPE를 이용한 다층구조 성장에 대한 연구도 진행되고 있다 [35]. HVPE 장비는 크게 소스 영역과 반응 영역, 성장 영역으로 나뉘어진다. 소스 영역에는 3족 금속이 담긴 보트(도가니)가 위치해있고 기체 형태의 금속-염화물을 만들기 위하여 HCl 기체가 금속 물질 위로 흐른다. 5족 원소인 N을 공급하기 위해서 일반적으로 NH_3 기체를 흘려 금속-

염화물 기체와 반응시킨다. [4, 8, 18-25]. 반응관 내의 분위기 기체와 화학 반응 기체들의 운반 기체로는 일반적으로 반응성이 낮은 N_2 나 H_2 혹은 Ar을 선택하여 사용한다.

2.3.2 열역학적 이론

Fig. 8에 AlN, GaN 등의 3-5족 질화물 반도체의 HVPE 성장에 대한 열역학적 이론을 보여준다. Fig. 8(a)과 (b)는 각각 Al과 Ga의 소스 영역에서 반응과 공급에 의한 금속-염화물 기체와 HCl, H_2 , N_2 기체의 평형 분압(equilibrium partial pressure)을 온도에 따라 나타낸 그래프이다. 소스 영역 내부의 총 기체 압력을 1 기압 (1 atm)으로 하고, 입력되는 HCl 기체의 input partial pressure을 6.0×10^{-3} atm, 운반 기체로 N_2 를 사용하였다. Al 금속의 소스 영역에서는 500 °C부터 790 °C까지 $AlCl_3$ 의 partial pressure가 높고, 790 °C 이상부터는 AlCl의 partial pressure가 다른 기체에 비해 절대적으로 높다. 한편, AlCl은 흔히 사용하는 HVPE의 석영(SiO_2) 반응관과 자발적으로 반응하여 AlCl이 AlN 성장에 참여하기 힘들거나, 불순물을 생성한다. 따라서 AlN 성장을 위한 HVPE 소스 영역의 온도는 790 °C 이하로 설정하며, $AlCl_3$ 기체를 AlN 성장의 반응성 물질로 주로 사용한다 [8, 36-37]. 반면 Ga 금속의 소스 영역은 500 °C 이상에서 GaCl이 높은 partial pressure를 가지므로 GaN 성장에 GaCl을 사용한다 [8, 38-39]. Fig. 8(c)는 성장 영역에서 Al과 Ga의 금속 염화물 기체들과 NH_3 기체와의 반응으로 질화물 에피층이 성장되는 화학 반응에 대한 평형 상수 그래프이다. 성장 영역에서 Al의 금속 염화물 기체는 모든 온도 영역에서 양의 값을 가져 성장 반응의 정반응이 우세하게 일어난다. 반면 Ga의 금속 염화물 기체는 $GaCl_3$ 와 GaCl이 900 °C를 기준으로 반대의 경향을 보이는데, GaCl에 의한 GaN 성장은 900 °C 이상에서 정반응이 일어나기 힘든 경향을 보이고 있다. 따라서 GaCl을 사용할 경우 성장온도가 1100 °C 이상으로 높을 경우 GaN의 분해(decomposition)가 발생할 수 있기 때문에, 반응 가스의 유입과 과포화(super-saturation)가 중요한 요인으로 작용한다 [4, 8].

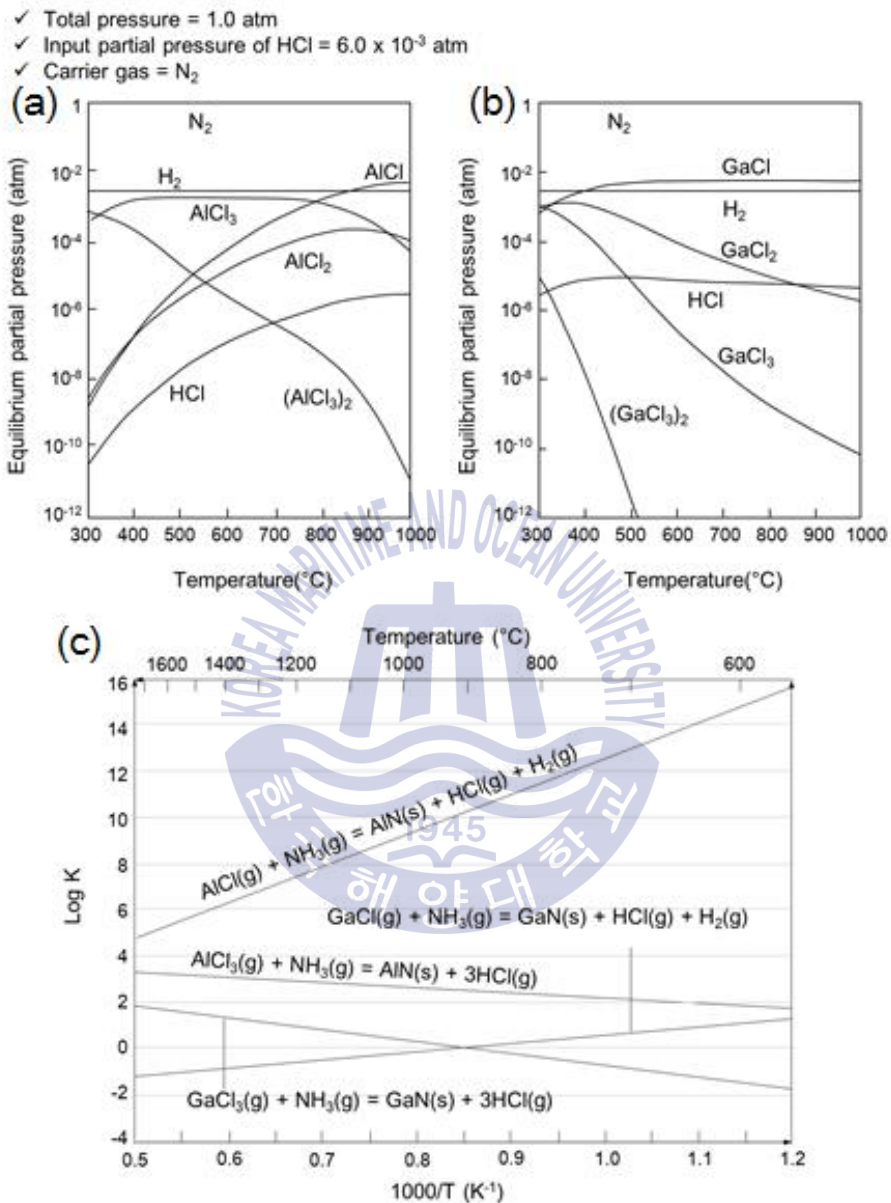


Fig. 8 Equilibrium partial pressures of gaseous species over (a) Ga, and (b) Al as a function of temperature, and (c) values of log K as a function of reciprocal temperature for the reactions of GaN, and AlN using mono- or tri-chloride of group III metals and NH_3

2.3.3 혼합소스 HVPE

HVPE는 III족 질화물 반도체 성장에 주로 쓰이는 MOCVD나 초고품질의 박막 성장 연구에 사용되는 MBE에 비해 빠른 성장률을 가지고 있어, 수십~수백 μm 의 후막 성장에 유리한 방법이다 [4, 8, 18-25].

Fig. 9는 반응관이 수직형인 HVPE와 수평형인 HVPE를 나타내었고, 본 연구에서 사용한 수평형 혼합소스 HVPE 장치의 모식도를 나타낸 것이다. 일반적인 수평형 HVPE와 수직형 HVPE는 반응 메커니즘은 동일하지만 반응관의 모양의 차이가 있다. 일반적인 수평형, 수직형 HVPE는 성장을 위한 소스 영역이 사용하는 금속에 따라 분리되어 있고, 각각의 금속 소스를 다른 온도로 가열한다. 따라서 소스 영역을 분리하여 가열함으로써 인하여 장비의 구조가 커지고 복잡해지는 단점이 있다.

반면 본 논문의 혼합소스 HVPE는 Fig. 9(c)와 같이 성장하고자하는 금속의 혼합물을 소스 영역의 보트에 담아 사용하기 때문에 3원소나 4원소 화합물 반도체의 결정 성장이 용이하고 [40-47], 다중 슬라이딩 보트 (multi-sliding boat)를 사용하여 다층 성장이 가능한 장점이 있다 [44-47].

Fig. 10은 본 논문에서 사용한 수평형 혼합소스 HVPE 장치의 자세한 모식도를 나타내었다. Fig. 10(a)는 반응로에 대한 구조를 3차원적으로 묘사한 것이다. 일반적인 HVPE 방법과 마찬가지로 혼합 소스 HVPE 장치는 소스 영역, 반응 영역, 그리고 성장 영역으로 구분된다. 각 영역은 소스 영역에 RF 유도 가열 코일, 반응영역과 성장 영역에는 전기로(furnace) 방식을 이용하여 독립적으로 온도를 조절할 수 있게 설계하였다. 반응관은 고온에서 견딜 수 있도록 고순도 석영관을 사용하였다.

본 논문에서 사용한 혼합소스 HVPE 방법은 혼합소스를 사용하는 점에서 일반적인 HVPE 방법과 차이가 있으나 성장을 위한 화학 반응 메커니즘은 동일하다. Fig. 10(b)는 소스 영역의 내부 모식도와 반응 메커니즘을 보여준다. 소스 영역에는 유도 가열을 위하여 고온에서 사용 가능한 전도체인

흑연(graphite)으로 금속 원료를 담은 보트를 위치시켰다. 혼합된 금속 원료 위로 흘러보내진 HCl 기체에 의해 화학적 화합물(chemical compound)의 전구체(reactant)이 생성된다. 소스 영역에서 생성된 반응 물질은 반응관 내부의 안정된 분위기를 위하여 inert gas인 N₂에 의해 성장영역으로 주입된다. 3족 금속 M_{III}과 HCl 간의 반응으로 금속-염화물 기체가 생성되는 반응식은 다음과 같다.

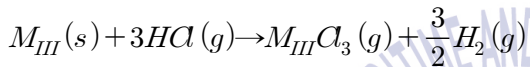
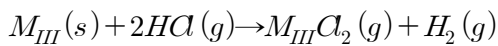
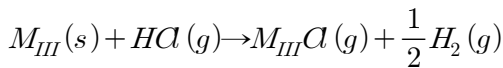
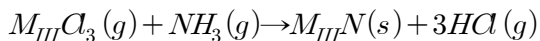
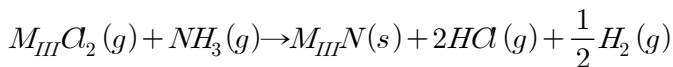
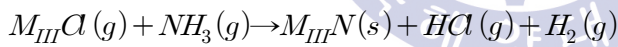


Fig. 10(c)는 반응 영역과 성장 영역의 내부 모식도와 반응 메커니즘을 보여준다. 금속 원료와 HCl의 반응물과 별도의 석영관으로 주입되는 NH₃ 기체가 화학 반응을 일으켜 질화물 분자가 생성되도록 한다. 생성된 질화물 분자는 성장 영역에 위치한 기판 위에 성장되게 된다. 성장 영역에서의 화학 반응식은 다음과 같다.



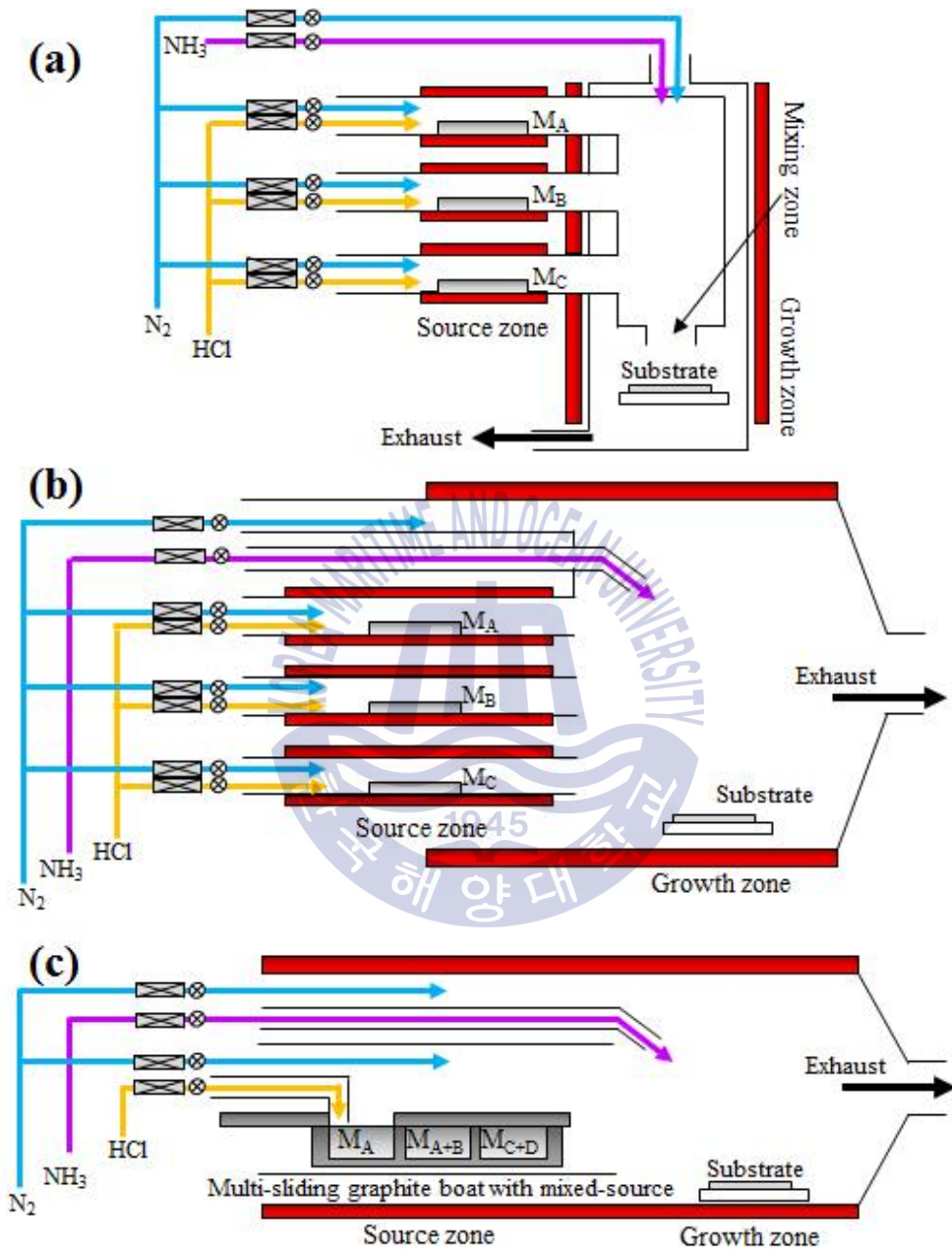


Fig. 9 Schematic diagrams of (a) vertical-type, (b) horizontal-type typical HVPE, and (c) horizontal-type mixed-source HVPE

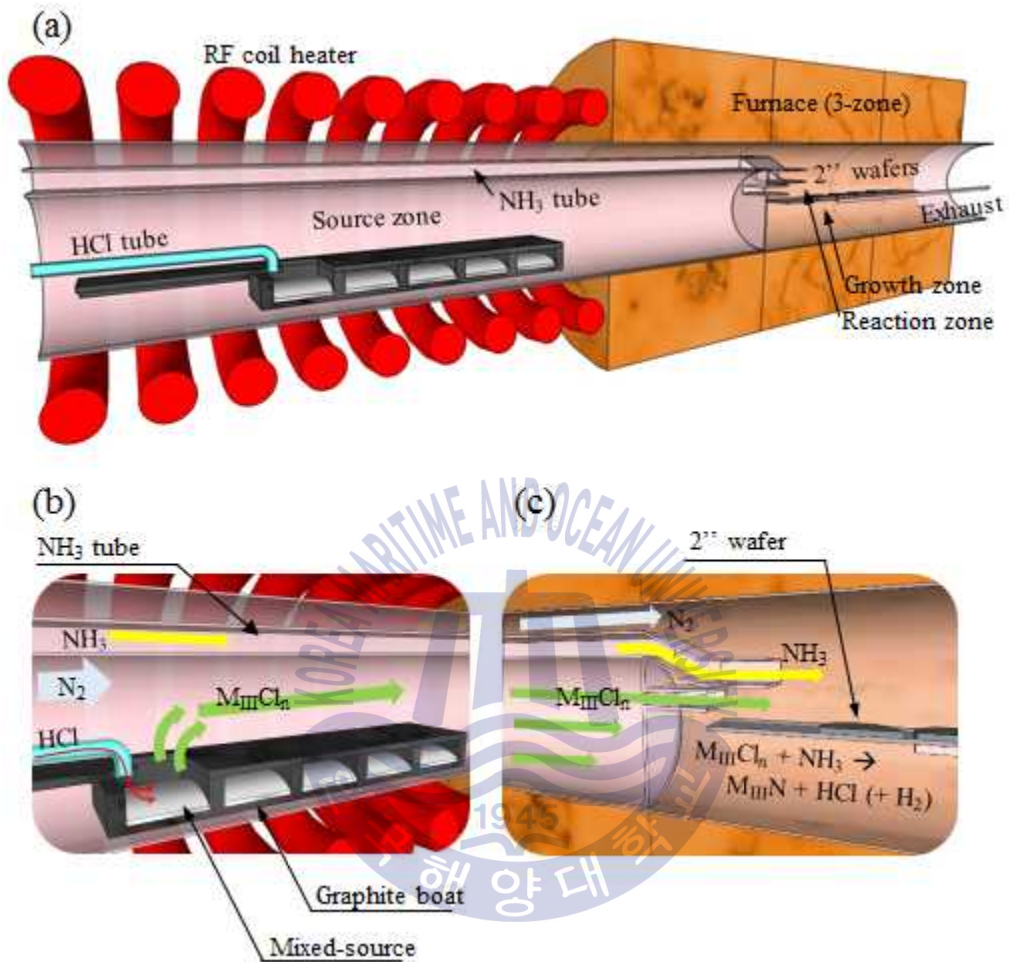


Fig. 10 Schematics of (a) mixed-source HVPE, (b) graphite boat system and reaction between mixed-source and HCl in the source zone, and (c) growth mechanism of III-nitride epilayer in the growth zone [45-47]

참고문헌

- [1] Hudgins, J.L., 2003. Wide and narrow bandgap semiconductors for power electronics: A new valuation. *Journal of ELECTRONIC MATERIALS*, 32(6), pp.471-477.
- [2] Hudgins, J.L., Simin, G.S., Santi, E., & Khan, M.A., 2003. An accessment of wide bandgap semiconductors for power devices. *IEEE Transactions on Power Electronics*, 18(3), pp.471-477.
- [3] Strite, S., & Morkoç, H., 1992. GaN, AlN, and InN: A review. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 10(4), pp.1237-1266.
- [4] Paskova, T. & Monemar, B., 2002. *Vacuum Science and Technology: Nitrides as seen by the Technology*. 1st Ed. Research Signpost:India.
- [5] Peak, K.O., 2014. *Gallium nitride : structure, thermal properties and applications*. 1st Ed. Nova Science Publisher:New York.
- [6] Wright, A.F., 1997. Elastic properties of zinc-blende and wurtzite AlN, GaN, and InN. *Journal of Applied Physics*, 82(6), pp.2833-2839.
- [7] Rodríguez-Chlemente, R. et al., 1993. Morphological properties of chemical vapour deposited AlN films. *Journal of Crystal Growth*, 133(1-2), pp.59-70.
- [8] Dhanaraj, G., Byraoppa, K., & Prasad, V., 2010. *Springer Handbook of Crystal Growth*. 1st Ed. Springer:Berlin.
- [9] Engelmark, F. et al., 2003. Electrical characterization of AlN MIS and MIM structures. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 50(5), pp.1214-1219.
- [10] Nidhi, et al., 2011. N-polar GaN/AlN MIS-HEMT with f_{MAX} of 204 GHz for Ka-band applications. *IEEE Electron Device Letters*, 32(12), pp.1683-1685.
- [11] Ostermaier, C. et al., 2009. Ultrathin InAlN/AlN barrier HEMT with high performance in normally off operation. *IEEE Electron Device Letters*, 30(10),

- pp.1030-1032.
- [12] Smorchkova, I.P. et al., 2000. Two-dimensional electron-gas AlN/GaN heterostructures with extremely thin AlN barriers. *Applied Physics Letters*, 77(24), pp.3998-4000.
- [13] Kumar, V. et al., 2003. High performance 0.25 μm gate-length AlGaIn/GaN HEMTs on sapphire with power density of over 4.5 W/mm at 20 GHz, *Solid-State Electronics*, 47(9), pp.1577-1580.
- [14] Kim, H., & Jang, S., 2013. AlGaIn/GaN HEMT based hydrogen sensor with platinum nanonetwork gate electrode. *Current Applied Physics*, 13(8), pp.1746-1750.
- [15] LaRoche, J.R. et al., 2004. GaN/AlGaIn HEMTs grown by hydride vapor phase epitaxy on AlN/SiC substrates. *Solid-State Electronics*, 48(1), pp.193-196.
- [16] Muhtadi, S. et al., 2017. High electron mobility transistors with $\text{Al}_{0.65}\text{Ga}_{0.35}\text{N}$ channel layers on thick AlN/Sapphire templates. *IEEE Electron Device Letters*, 38(7), pp.914-917.
- [17] Muhtadi, S. et al., 2017. High temperature operation of n-AlGaIn channel metal semiconductor field effect transistors on low-defect AlN template. *Applied Physics Letters*, 110(19), pp.193501.
- [18] Feng, Z.C., 2006. *III-nitride : Semiconductor materials*. 1st Ed. Imperial College Press:London.
- [19] Kumagai, Y., Yamane, T., & Koukitu, A., 2005. Growth of thick AlN layers by hydride vapor-phase epitaxy. *Journal of Crystal Growth*, 281, pp.62-67.
- [20] Kovalenkov, O. et al., 2005. Thick AlN layers grown by HVPE. *Journal of Crystal Growth*, 281(1), pp.87-92.

- [21] LedyaeV, O.Y. et al., 2002. Properties of AlN layers grown on SiC substrates in wide temperature range by HVPE. *Physica Status Solidi C*, 0(1), pp.474-478.
- [22] Kitagawa, S., Miyake, H., & Hiramatsu, K., 2014. High-quality AlN growth on 6H-SiC substrate using three dimensional nucleation by low-pressure hydride vapor phase epitaxy. *Japanese Journal of Applied Physics*, 53(5S1), pp.05FL03.
- [23] Richter, E. et al., 2014. Hydride vapor-phase epitaxy of c-plane AlGaN layers on patterned sapphire substrates. *Journal of Electronic Materials*, 43(4), pp.814-818.
- [24] Liu, Y. et al., 2005. Growth of thick AlN layers by hydride vapor phase epitaxy. *Japanese Journal of Applied Physics*, 44(17), pp.L505-L507.
- [25] Kumagai, Y., Nagashima, T., & Koukitu, A. 2007. Preparation of a freestanding AlN substrate by hydride vapor phase epitaxy at 1230 °C using (111)Si as a starting substrate. *Japanese Journal of Applied Physics*, 46(17), pp.L389-L391.
- [26] Hiramatsu, K. et al., 1991. Growth mechanism of GaN grown on sapphire with AlN buffer layer by MOVPE. *Journal of Crystal Growth*, 115, pp.628-633.
- [27] Zamir, S., Meyler, B., Zolotoyabko, E., & Salzman, J., 2000. The effect of AlN buffer layer on GaN grown on (111)-oriented Si substrates by MOCVD. *Journal of Crystal Growth*, 218, pp.181-190.
- [28] Amano, H., Akasaki, I., Hiramatsu, K., Koide, N., & Sawaki, N., 1998. Effect of buffer layer in metalorganic vapour phase epitaxy of GaN on sapphire substrate. *Thin Solid Films*, 163, pp.415-420.
- [29] Liou, B.T., Yen, S.H., & Kuo, Y.K., 2005. Vegard's law deviation in band

- gaps and bowing parameters of the wurtzite III-nitride ternary alloy. In: Yao, J., Chen, Y.J., & Lee, S. eds., *Semiconductor Lasers and Applications II*, SPIE Proceeding January 20, 2005, Bellingham, WA, pp.296-305.
- [30] Taniyasu, Y., Kasu, M., & Makimoto, T., 2006. An aluminum nitride light-emitting diode with a wavelength of 210 nanometers. *Nature*, 44, pp.325-328.
- [31] Nishida, T., Saito, H., & Kobayashi, N., 2001. Efficient and high-power AlGa_N-based ultraviolet light-emitting diode grown on bulk GaN. *Applied Physics Letters*, 79(6), pp.711-712.
- [32] Hirayama, H. et al., 2014. Recent progress and future prospects of AlGa_N-based high-efficiency deep-ultraviolet light-emitting diodes. *Japanese Journal of Applied Physics*, 53(10), pp.100209.
- [33] Yan, J. et al., 2015. AlGa_N-based deep-ultraviolet light-emitting diodes grown on high-quality AlN template using MOVPE. *Journal of Crystal Growth*, 414, pp.254-257.
- [34] Kim, K.H. et al., 2004. AlGa_N-based ultraviolet light-emitting diodes grown on AlN epilayers. *Applied Physics Letters*, 85(20), pp.4777-4779.
- [35] Usikov, A. et al., 2007. Novel HVPE technology to grow nanometer thick GaN, AlN, AlGa_N layers and multi-layered structures. *Physica Status Solidi C*, 4(7), pp.2301-2305.
- [36] Pons, M. et al., 2017. HVPE of aluminum nitride, film evaluation and multiscale modeling of the growth process. *Journal of Crystal Growth*, 468, pp.235-240.
- [37] Kumagai, Y. et al., 2003. Hydride vapor phase epitaxy of AlN: thermodynamic analysis of aluminum source and its application to growth. *Physica Status Solidi C*, 0(7), pp.2498-2501.

- [38] Koukitu, A., Kikuchi, J., Kangawa, Y., & Kumagai, Y., 2005. Thermodynamic analysis of AlGa_N HVPE growth. *Journal of Crystal Growth*, 281, pp.47-54.
- [39] Koukitu, A., Hama, S., Taki, T., & Seki, H., 1998. Thermodynamic analysis of hydride vapor phase epitaxy of GaN. *Japanese Journal of Applied Physics*, 37(3A), pp.762-765.
- [40] Hwang, S.L. et al., 2006. Characterization of In(Al)Ga_N layer grown by mixed-source hydride vapor phase epitaxy. *Journal of the Korean Crystal Growth and Crystal Technology*, 16(4), pp.157-161.
- [41] Jang, K.S. et al., 2007. Characterization of AlGa_N, Te-doped Ga_N and Mg-doped Ga_N grown by hydride vapor phase epitaxy. *Physica Status Solidi C*, 4(1), pp.133-136.
- [42] 허인혜 등, 혼합소스 HVPE 방법에 의한 질화물 반도체의 도핑. *새물리*, 56(3), pp.272-277.
- [43] Ahn, H.S. et al., 2005. Growth of thick AlGa_N by mixed-source hydride vapor phase epitaxy. *Applied Surface Science*, 243(1-4), pp.178-182.
- [44] 박민아 등, 2013. AlN 기반한 선택 성장 HVPE AlGa_N LED의 특성 연구. *새물리*, 63(12), pp.1340-1345.
- [45] Lee, G.S. et al., 2012. Nonphosphor white light emitting diodes by mixed-source hydride vapor phase epitaxy. *Japanese Journal of Applied Physics*, 51(1S), pp.01AG06.
- [46] Lee, G.S. et al., 2017. Mechanism of light emission and manufacturing process of vertical-type light-emitting diode grown by hydride vapor phase epitaxy. *Japanese Journal of Applied Physics*, 56(1S), pp.01AD03.
- [47] Bae, S.G. et al., 2018. Fabrication of selective-area growth InGa_N LED by mixed-source hydride vapor-phase epitaxy. *Japanese Journal of Applied Physics*, 57(1S), pp.01AD03.

제 3 장 GaN과 높은 Al 조성을 가진 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 에피층의 성장

3.1 혼합 소스 HVPE에 의한 GaN, $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 성장

질화물 반도체 에피층을 성장하기 위한 기판은 c면 사파이어 기판을 사용하였다. 사파이어 기판은 HVPE에서 성장하기 전에 화학적 세척 과정을 거쳤다. 세척 과정으로는 먼저 불산(HF) 용액에 약 30분간 넣어 표면의 불순물을 제거하고 이후 DI (deionized) water와 N_2 기체를 이용하여 표면을 세척하고 곧바로 HVPE 성장영역에 장치하였다. 금속 형태의 Al과 Ga은 물에 희석시킨 염산(HCl) 용액에 넣어 표면의 산화막을 제거하고, 수분이 없도록 건조시키는 과정을 거친 다음에 보트에 담았다. Fig. 11는 에피층 성장을 위한 HVPE 성장 모식도이고, Table 4에 각 물질의 성장 조건을 나타냈다.

먼저 GaN 에피층 성장을 위한 금속 소스로는 Ga 금속만 사용하였으며, 흑연 보트에 담아 소스 영역에 장치하여 RF 코일로 가열하였다. GaN 성장을 위하여 열역학적 이론과 기존의 실험을 바탕으로 최적화된 온도 조건으로써 소스 영역을 $900\text{ }^\circ\text{C}$, 성장 영역을 $1090\text{ }^\circ\text{C}$ 로 가열하였다. 다음으로 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 성장을 위한 금속 소스는 Al과 Ga 금속을 혼합하여 사용하였으며, 같은 방식으로 흑연 보트에 담아 소스 영역에 장치하여 RF 코일로 가열하였다. $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 성장에 있어서 혼합 소스의 Al과 Ga의 원자 비율과 소스 영역의 온도 ($660\text{ }^\circ\text{C} \sim 900\text{ }^\circ\text{C}$)를 변수로 하여 시료를 제작하였다. 이 때, 성장 영역의 온도는 $1150\text{ }^\circ\text{C}$ 로 일정하게 가열하였다. 전구체의 생성과 성장에 관한 화학 반응을 위하여 반응 기체를 고순도 HCl과 NH_3 를 사용하였으며, 각각의 유량을 100 sccm 그리고 1000 sccm 으로 고정하였다. NH_3 기체는 기판의 질화 (pre-nitridation)를 위하여, 반응관의 온도가 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 일 때부터 성장 영역으로 흘러주었으며 [1-2], HCl 기체는 성장을 위한 최종 온도에 도달하였을 때 소스 영역으로 흘러주었다. 반응관내

의 운반 기체와 분위기를 위하여 N₂를 흘려주었으며, 소스 영역과 성장 영역에 각각 2200 sccm, 5500 sccm 으로 흘려주었다.

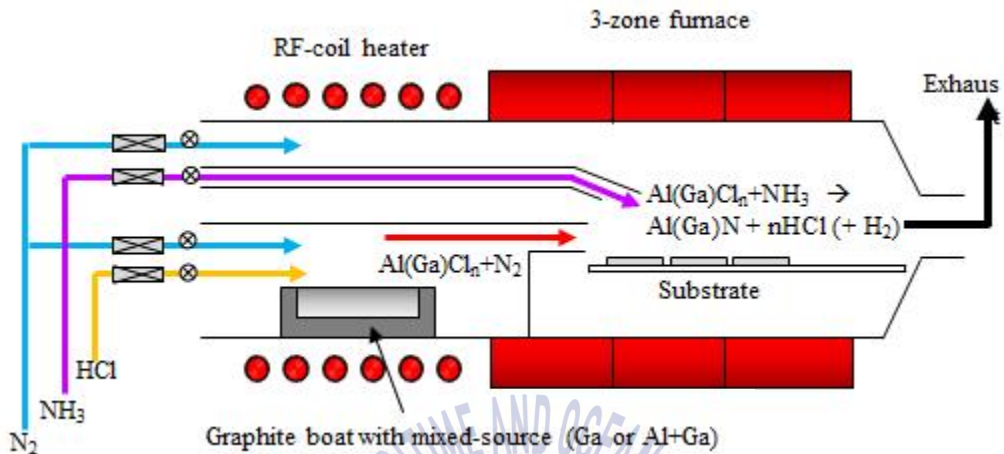


Fig. 11 Schematic diagram of a mixed-source HVPE using for the growth of GaN or Al_xGa_{1-x}N epilayers

Table 4 HVPE-growth condition of GaN or Al_xGa_{1-x}N

Growth material	GaN	Al _x Ga _{1-x} N
Source zone temperature	900 °C	660 ~ 900 °C
Growth zone temperature	1090 °C	1150 °C
Metallic source in the boat	Ga	Al + Ga
Flow rate of HCl gas	100 sccm	
Flow rate of NH ₃	1000 sccm	
Flow rate of N ₂	2200 sccm (source zone) 5500 sccm (main tube)	

3.2 측정 방법

성장된 에피층의 표면 형상을 관찰하고, 성분의 분석은 TESCAN 사의 MIRA-3 전계 방출 주사 전자현미경(field-emission scanning electron microscope, FE-SEM)과 EDAX 사의 에너지 분산형 X선 분광기(Energy dispersive X-ray spectroscopy, EDS)를 사용하였다. 사파이어 기판 위에 AlN를 성장시킨 시료는 높은 절연성을 띄기 때문에 전도성 물질인 백금(Pt)나 탄소(C)를 스퍼터링 하여 표면을 관찰하였다.

다음으로 성장한 에피층의 결정 구조를 알아보기 위하여 Rigaku사의 SmartLab 고분해능 X선 회절 (high resolution X-ray diffraction, HR-XRD) 장치를 사용하였고, $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.54059 \text{ \AA}$)선의 2° 반사 평행빔 (2-bounce Parallel Beam, PB)모드로 측정하였다. 스캔 방법은 크게 결정학적 구조를 알아보기 위한 $2\theta/\omega$ 스캔법과 결정성 측정을 위한 rocking curve 법을 사용하여 반치폭 (full width at half maximum, FWHM)을 계산하였다. $2\theta/\omega$ 스캔법은 평행빔 X선의 입사각 ω 와 그에 따른 회절각 2θ 축을 동시에 스캔하는 방법으로, X선의 회절 벡터 (diffraction vector, \vec{g})와 나란한 방향으로의 결정면의 정보를 얻을 수 있다. 먼저 사파이어 기판 위에 성장한 에피층의 결정 구조와 성장 방향을 알아보기 위하여 사파이어 기판의 면방향 (c축, [0001])을 회절 벡터와 나란하게 정렬하여 스캔하였다. Rocking curve 측정법은 원하는 결정면에 대한 회절이 일어나도록 고니오미터의 2θ 는 고정시키고, X선의 입사각 ω 를 스캔하는 방법으로, 측정된 피크의 반치폭은 결정성과, 에피층의 휨정도, 관통 전위 밀도 등을 예상하는 중요한 정보이다. 특히 wurtzite 구조의 GaN나 AlN 에피층의 경우 관통 전위 밀도를 계산하는데, (0002)와 $(10\bar{1}2)$ 의 rocking curve를 측정하여 반치폭을 비교한다. (0002)면에 대한 rocking curve의 반치폭은 나사 전위 밀도 (screw dislocation density)와, $(10\bar{1}2)$ 면에 대해서는 칼날 전위 밀도 (edge dislocation density)와 관련이 있으며, 식 (3.1)과 식 (3.2)를 사용하여 전위 밀도를 계산할 수 있다 [3].

$$N_{screw} = (FWHM_{(0002)})^2 / (9\beta_{screw})^2 \quad (3.1)$$

$$N_{edge} = (FWHM_{(10\bar{1}2)})^2 / (9\beta_{edge})^2 \quad (3.2)$$

N_{edge} =edge dislocation density [/cm²]

N_{screw} =screw dislocation density [/cm²]

β_{edge} =burgers vector of edge dislocation

β_{screw} =burgers vector of screw dislocation

[0001] 방향으로 성장된 wurtzite 구조에서 (0002) 면을 대칭 결정면으로 기준하면 (10 $\bar{1}2$) 면은 비대칭 결정면이 된다. 대칭 결정면인 (0002) 면에 대해서 $2\theta/\omega$ 스캔과 rocking curve 측정을 위해서 회절 벡터를 성막된 에피층의 [0001] 방향과 나란하게 정렬하였다. 반면 비대칭 결정면인 (10 $\bar{1}2$) 면의 $2\theta/\omega$ 스캔과 rocking curve 측정을 위해서는 에피층의 [10 $\bar{1}2$] 방향을 회절 벡터와 나란하게 정렬하였다. 시료의 방향 정렬을 위해서 wurtzite 결정 구조의 결정면 간 각도 (Interplanar angle)만큼 고니오미터를 조정하였으며, 식 (3.3)을 통하여 격자상수가 각각 a와 c인 HCP 구조의 (h₁,k₁,l₁) 면과 (h₂,k₂,l₂) 면의 면간 각도 ϕ 를 계산할 수 있으며, GaN와 AlN의 면간 각도 ϕ 를 Table 5에 나타내었다 [4-5].

$$\cos\phi = \frac{h_1h_2 + k_1k_2 + \frac{1}{2}(h_1k_2 + h_2k_1) + \frac{3a^2}{4c^2}l_1l_2}{\sqrt{(h_1^2 + k_1^2 + h_1k_1 + \frac{3a^2}{4c^2}l_1^2)(h_2^2 + k_2^2 + h_2k_2 + \frac{3a^2}{4c^2}l_2^2)}} \quad (3.3)$$

[0001] 방향으로 성장한 AlN의 시료에서 대칭면인 (0002) 면과 비대칭면인 (10 $\bar{1}2$) 면의 XRD 측정 방법을 Fig. 12에 나타내었다. 대칭면의 회절의 경우 사파이어 기판의 [0001] 방향을 회절벡터로 정렬하여 측정을 하고, 비대칭면의 회절의 경우 AlN (0002) 면과 AlN (10 $\bar{1}2$) 면의 면간 각도인 42.73° 만큼 고니오미터의 χ 축을 기울임으로써 회절벡터를 정렬한다.

Table 5 The values of interplanar angles of wurtzite GaN and AlN [4-5]

ϕ_{GaN}	(0001)	(10 $\bar{1}2$)	(10 $\bar{1}1$)	(10 $\bar{1}0$)	(1100)
(0001)	-	43.19	61.96	90.00	90.00
(10 $\bar{1}2$)	43.19	-	18.77	46.81	53.65
(10 $\bar{1}1$)	61.96	18.77	-	28.04	40.15
(10 $\bar{1}0$)	90.00	46.81	28.04	-	30.00
(1100)	90.00	53.65	40.15	30.00	-

ϕ_{AlN}	(0001)	(10 $\bar{1}2$)	(10 $\bar{1}1$)	(10 $\bar{1}0$)	(1100)
(0001)	-	42.73	61.58	90.00	90.00
(10 $\bar{1}2$)	42.73	-	18.84	47.26	54.00
(10 $\bar{1}1$)	61.58	18.84	-	48.42	40.39
(10 $\bar{1}0$)	90.00	47.26	48.42	-	30.00
(1100)	90.00	54.00	40.39	30.00	-

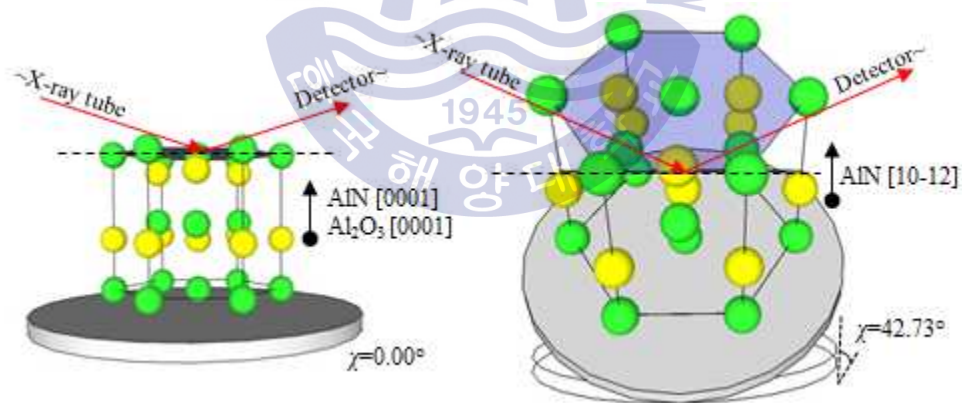


Fig. 12 Schematic diagrams of ω -rocking curve to the AlN (0002) and the AlN (10 $\bar{1}2$) as measured by tilted χ -axis to 42.73°

3.3 후막 HVPE-GaN 에피층의 특성

소스 영역을 900 °C로 가열하고 1090 °C로 성장한 GaN 에피층의 특성을 분석하였다. Fig. 13은 성장한 GaN 에피층의 단면 FE-SEM 사진과 XRD 측정 결과이다. 소스 영역 온도와 성장 영역 온도는 최적화된 온도로서 성장률은 2 μm/min으로 총 198 μm의 후막 GaN가 성장된 것을 볼 수 있다.

Fig. 13(b)와 (c)는 각각 GaN (0002)면과 (10 $\bar{1}2$)면의 XRD 측정 결과이다. $2\theta/\omega$ 스캔 범으로 사파이어 기판 방향을 대칭면으로 하여 측정하고, c축에 대한 비대칭면으로서 GaN (10 $\bar{1}2$)에 대해 측정하였다. (0002)면은 격자상수 c 값을, (10 $\bar{1}2$)면은 격자상수 a 값을 확인할 수 있고, $2\theta/\omega$ 스캔을 통하여 면간 거리 d를 얻어 식 (3.4)와 (3.5)에 나타난 plane-spacing equation을 이용하여 계산한다 [5]. 측정된 샘플의 XRD 피크는 JCPDS 표준 데이터베이스의 벌크 특성을 참고하였다.

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (3.4)$$

$$a = \frac{c \times 3.189}{5.185} \quad (3.5)$$

Fig. 13(b)는 대칭면에 대한 측정 결과로서, $2\theta = 34.56^\circ$, 41.66° , 그리고 72.91° 에서 각각 GaN (0002), Al₂O₃ (0006), GaN (0004)면의 회절 피크가 관찰되고, 다른 피크는 관찰되지 않는다. 따라서 c축 성장된 GaN와 단결정 성이 확인되었다. 비대칭 면의 측정 결과로서 Fig. 13(c)에서는 $2\theta = 48.08^\circ$, 57.45° , 그리고 109.16° 에서 각각 GaN (10 $\bar{1}2$), Al₂O₃ (1106), 그리고 GaN (20 $\bar{2}4$) 면의 회절 피크가 관찰되고, 다른 피크는 관찰되지 않았다. 측정된 XRD 피크 위치를 변환하여 면간 거리 d를 구하고, 에피층의 결정 구조의 a축 격자상수와 c축 격자 상수로 환산하였을 때 벌크 GaN의 표준 격자 상수와 일치하였다 [6-8]. Fig. 14는 성장된 에피층 두께에 대한 구조적 특성의 변화를 알아보기 위한 라만 스펙트럼으로서, Thermo Fisher Scientific사의 532 nm

laser를 사용한 DXR 2 Smart Raman Spectrometer 장치를 이용하여 상온 (300 K)에서 측정하였다. AlN, GaN는 육방정계의 wurtzite 구조를 가지고 있으며, 원자들이 C_{3v} 격자를 점유하고 있는 V_{6c}^4 공간 그룹에 속해 있는 격자 구조를 가진다. 따라서 하나의 A_1 , E_1 포논 모드와, 2개의 B_1 , E_2 포논 모드가 나타난다. 즉 $A_1 + 2B_1 + E_1 + 2E_2$ 포논이 Brillouin zone의 Γ point에서 관찰된다. 측정된 A_1 포논은 LO (longitudinal optical)모드와 TO (transverse optical) 모드로 나뉜다. 6개의 포논 모드 중에서 c면의 표면에 수직인 입사광일 때, 입사광의 전기장에 나란한 방향의 포논인 E_2 와 A_1 (LO) 모드가 선택 규칙(selection rule)을 따른다 [9-10]. 라만 결과에서는 초기 두께 10 μm 의 시료에서 E_2 (high) 모드 (576 cm^{-1})와 A_1 (LO) 모드 (788 cm^{-1})가 관찰된다. 두께 증가에 따라 두 진동 모드의 세기가 증가 되고, E_2 (low) 진동 모드가 추가적으로 관찰된다. E_2 (high), E_2 (low), A_1 (LO) 모드를 제외한 피크는 관찰되지 않은 것으로 보아, GaN가 높은 c축 우세 성장이 진행되었음을 확인할 수 있다. 또한 측정된 모든 피크가 벌크 단결정 GaN의 스펙트럼과 일치하기 때문에 성장된 후막 GaN가 잔류 응력 없는 구조적인 특성을 가졌다고 판단된다 [6-14].

Table 6에 성막 두께에 따른 에피층의 XRD rocking curve 반치폭 수치와 결합 밀도 계산값을 나타냈다. 에피층의 두께가 5 μm , 10 μm , 100 μm , 그리고 190 μm 일 때 GaN (0002) 면의 rocking curve 반치폭은 1874, 726, 554, 418 arcsec로 감소되었고, GaN ($10\bar{1}2$) 면의 rocking curve 반치폭은 2350, 1166, 414, 284 arcsec로 감소되었다. 두께에 따른 rocking curve의 FWHM 값으로 GaN의 전위 밀도를 계산했다. $1.96 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$ 에서 $4.20 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$ 로 두께의 증가에 따라 전위 밀도가 감소하는 경향을 보이고 있다. HVPE 시스템 내에서 성장이 진행됨에 따라 결정립의 coalescence가 진행되는 과정 중에 계면에서 진행되는 전위가 합쳐지면서 밀도가 감소되는 과정으로 향상된 결정질의 에피층을 얻었다 [13-14]. 성장된 GaN의 5 μm 와 190 μm 에피층의 단면을 이온 빔(focused ion beam, FIB)을 사용하여 얇은 박막의 표본으로 얻고, JEOL사의 투과 전자현미경 (transmission electron microscope, TEM) JEM-ARM 200F

장치를 이용하여 보다 정확한 전위 밀도를 측정하였다. 5 μm 의 시료에서는 $8.71 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$, 190 μm 의 시료에서는 $3.13 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$ 로 rocking curve로 측정된 전위 밀도와 유사한 값을 얻었다. 라만과 rocking curve, TEM 결과를 종합하여, 혼합소스 HVPE 방법으로 성장된 GaN가 잔류 응력 없는 우수한 결정질을 가졌음을 확인할 수 있고, freestanding 기판을 위한 벌크 성장이나, 소자 제조 방향으로의 활용도가 높을 것으로 기대된다.



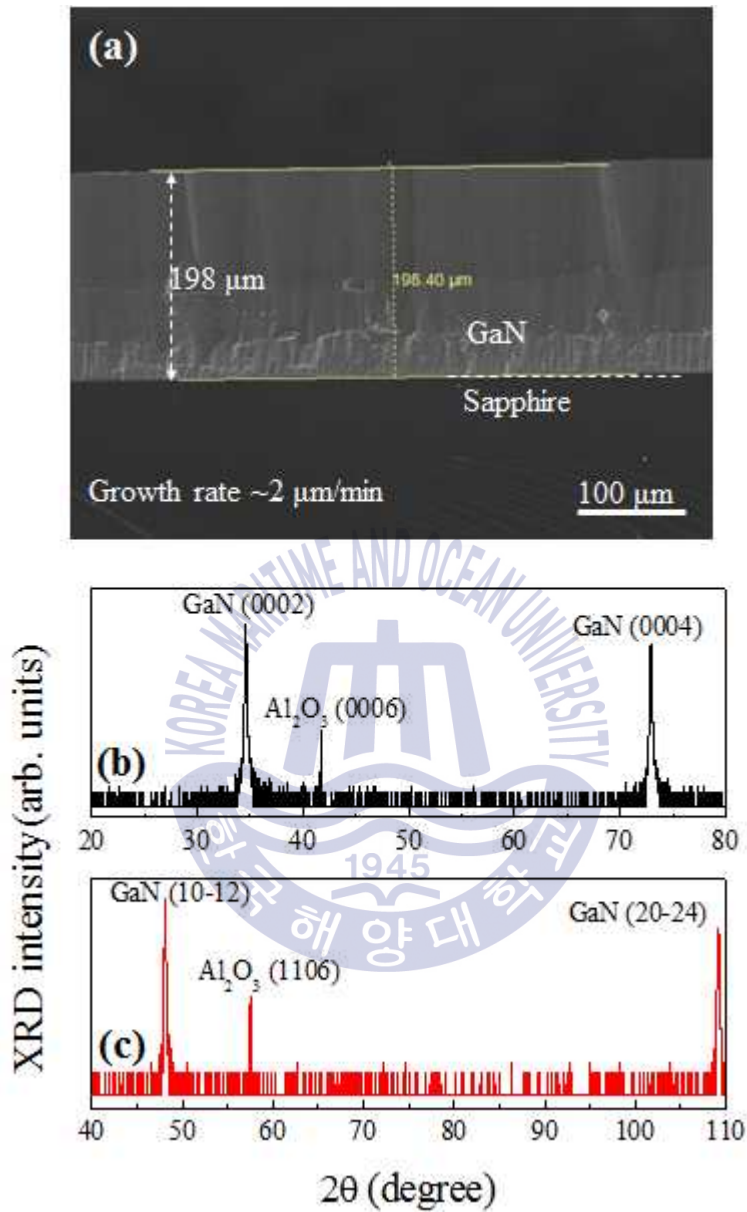


Fig. 13 (a) Cross-sectional FE-SEM image, (b) XRD $2\theta/\omega$ spectrum with $\vec{g} \parallel [0001]_{Al_2O_3}$, and (c) XRD $2\theta/\omega$ spectrum measured with $\vec{g} \parallel [10\bar{1}2]_{GaN}$ of 198 μm thick GaN epilayer on c- Al_2O_3

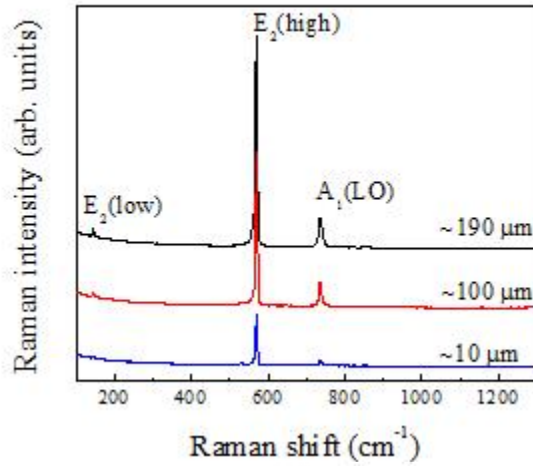


Fig. 14 Raman spectra of GaN epilayers with various thicknesses

Table 6 FWHMs of XRD rocking curve, corresponding threading dislocation densities of GaN epilayers with different thicknesses, and TDDs by TEM

Thickness	XRD rocking curve				TEM	
	FWHM ₍₀₀₀₂₎ (arcsec)	$N_{screw}(/cm^2)$	FWHM _(10$\bar{1}2$) (arcsec)	$N_{edge}(/cm^2)$	$N_{total}(/cm^2)$	$N_{total}(/cm^2)$
5 μm	1874	3.79×10^8	2350	1.57×10^9	1.96×10^9	8.71×10^8
10 μm	726	5.69×10^7	1166	3.87×10^8	4.46×10^8	
80 μm	554	3.31×10^7	414	4.90×10^7	8.21×10^7	
190 μm	418	1.89×10^7	284	2.31×10^7	4.20×10^7	3.13×10^7

3.4 높은 Al 조성을 가진 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 에피층의 성장과 조성의 조절

3.4.1 혼합 소스에 의한 Al 조성의 조절

통상적인 HVPE 방법에서 AlGaN 에피층을 성장시키는 반응관은 Al과 Ga의 소스 영역을 별도로 둔다 [13, 20]. 이러한 구조에서는 Al, Ga 소스 영역 각각의 온도를 별도로 조절하고, 반응 기체의 유량 차이로 Al 조성을 조절하게 된다. 반면 본 논문에서 사용한 혼합 소스 HVPE는 하나의 소스 영역만을 사용하여 삼원소 이상의 화합물 에피층을 성장시킬 수 있다 [16]. 또한 혼합 소스의 원자 분율과 소스 영역, 성장 영역의 온도를 조절함으로써 의도적으로 AlGaN 에피층의 Al 조성을 조절할 수 있다. 먼저, 동일한 성장 조건에서 Al과 Ga 금속의 혼합 질량, 즉 혼합 소스 내의 Al과 Ga의 원자 분율에 따른 특성 변화를 알아보았다. 소스 영역의 온도를 900 °C로, 성장 영역의 온도를 1150 °C로 일정하게 하고, 원자 분율에 따른 에피층의 조성 변화를 알아보았다. Fig. 15는 AlGaN 성장을 위해 사용한 흑연 보트 시스템의 모식도이다. 한층의 AlGaN 에피층 성장을 위해 하나의 칸을 가진 흑연 보트 Al과 Ga 혼합물을 담았다.

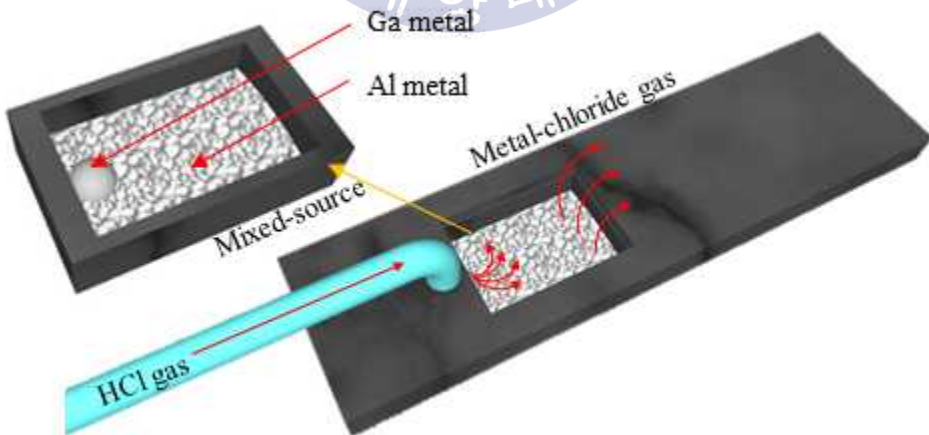


Fig. 15 Schematic diagram of one-well graphite boat with Al+Ga mixed source for the growth of AlGaN single-layer

질량 a 의 A 금속과 질량 b 의 B 금속을 혼합하고 각 금속 원소의 물질량을 M_M 이라고 할 때, 혼합물의 총 몰수 W 는 다음 식 (3.6)과 같다.

$$W = \frac{a}{M_A} + \frac{b}{M_B} \quad (3.6)$$

용융 상태에서 두 물질이 차지하는 원자 분율을 각각 X_A^l , X_B^l 라고 하고 평형 상태에서는 식 (3.7)과 같은 관계가 있다.

$$X_A^l + X_B^l = 1 \quad (3.7)$$

이 때 각각의 원자 분율을 다음 식 (3.8)로 구할 수 있다.

$$X_A^l = \frac{a}{M_A} \times \frac{1}{W}, \quad X_B^l = \frac{b}{M_B} \times \frac{1}{W} \quad (3.8)$$

실험에서는 7 g의 Al 금속과 각각 0.3 g, 1.0 g, 3.0 g의 Ga 금속을 혼합하여 2 시간동안 AlGa_xN 시료를 성장하였다. 각 조건에서 소스 내에 Al의 원자 분율 (X_{Al}^l)은 98 %, 95 %, 그리고 86 %이다.

성장 후의 혼합 금속의 소모량은 각각 1.7 g, 2.2 g, 3.4 g이었다. 이 때 Ga 금속이 Al 금속에 비해 빠른 속도로 소모되었고, 2 시간 성장 이후에는 남아 있는 소스에는 Ga 금속이 모두 소진되어 있었다. Fig. 16은 세 시료의 XRD $2\theta/\omega$ 스캔 결과이다. AlGa_xN은 그 조성에 따라서 격자상수가 변하는데, 회절 피크의 위치를 통하여 Al 조성을 대략적으로 구하였다. 조성 x 를 가진 Al_xGa_{1-x}N의 a , c 격자상수는 AlN과 GaN 각각의 격자상수와 비례상수 δ 를 가지고 식 (3.9)와 (3.10)과 같이 구할 수 있다 [15].

$$a_{Al_xGa_{1-x}N}(x) = xa_{Al} + (1-x)a_{Ga} - \delta_a x(1-x) \quad (3.9)$$

$$c_{Al_xGa_{1-x}N}(x) = xc_{Al} + (1-x)c_{Ga} - \delta_c x(1-x) \quad (3.10)$$

$$\delta_a = 0.018 \pm 0.001, \quad \delta_c = -0.036 \pm 0.005$$

Fig. 16에 각각 GaN (0002)와 AlN (0002)의 표준 격자상수에 대한 회절 피크를 수직선으로 나타내었다. 세 시료에서는 모두 $2\theta = 41.66^\circ$ 에서 사파이어

(0006)면의 피크가 관찰되고, $2\theta = 34.5\sim 36.5^\circ$ 사이에서 AlGaN (0002)면의 피크가 관찰된다. Al에 첨가되는 Ga 질량이 증가할수록 (0002) 피크 위치가 AlN (0002)에서 GaN (0002) 방향으로 shift 된다 [15-16]. Fig. 16(a)~(c)의 결과를 통해 Ga 질량이 증가할수록 에피층의 Ga 조성이 증가하는 경향을 확인할 수 있다.

Fig. 16(a)는 소스의 X_{Al} 를 98 %로 성장한 시료의 X선 회절 결과로서, $2\theta = 35.99^\circ$ 에서 AlGaN (0002) 면의 피크가 관찰된다. Vegard 법칙으로 계산한 격자상수는 0.4986 nm이며 Al 조성이 대략 95 %인 AlGaN 에피층이 성장된 것으로 확인된다.

Fig. 16(b)는 소스의 X_{Al} 를 95 %로 성장한 시료의 (0002) 면으로 측정된 X선 회절 결과로서, $2\theta = 35.68^\circ$ 에서 AlGaN (0002) 면의 피크가 관찰된다. 혼합된 Ga 질량이 증가되면서 GaN (0002) 쪽으로 피크 위치가 이동되었으며, 환산된 격자상수 값은 0.5028 nm이며 Al 조성이 대략 76 %인 AlGaN 에피층이 성장된 것으로 확인된다.

Fig. 16(c)는 소스의 X_{Al} 를 86 %로 성장한 시료의 (0002) 면으로 측정된 X선 회절 결과로서, $2\theta = 34.61^\circ$ 에서 피크가 관찰된다. 회절 피크 위치를 환산한 격자상수 값은 0.5178 nm이며 Al 조성이 대략 3 %인 AlGaN 에피층이 성장된 것으로 확인된다.

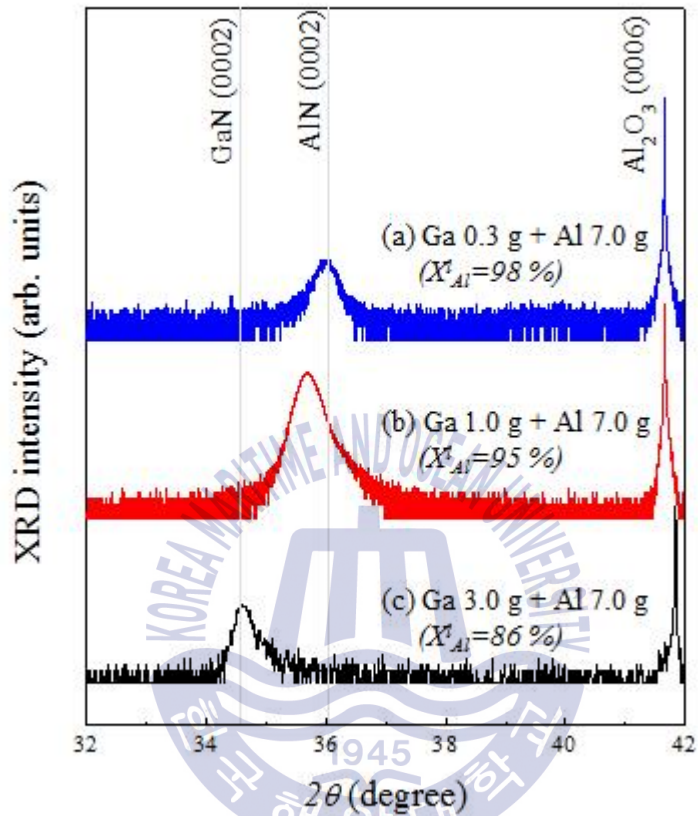


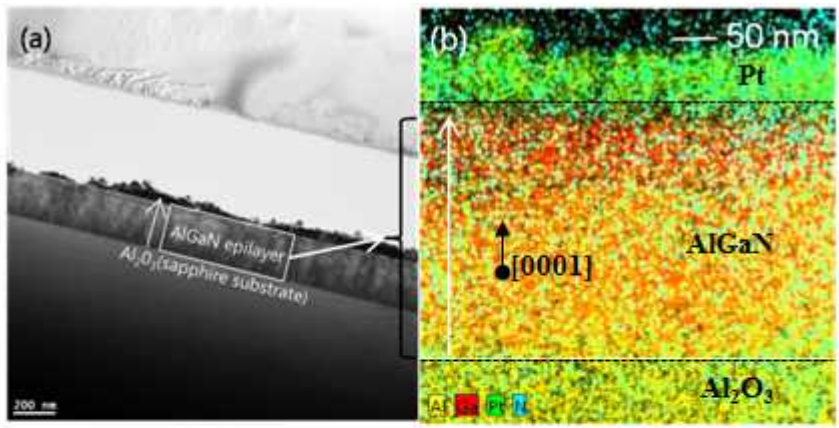
Fig. 16 XRD $2\theta/\omega$ scan results of samples grown by using different X_{Al}^I in the mixed-source

실제로 XRD의 $2\theta/\omega$ 스캔 결과에서 특정 물질의 결정면의 피크가 이동되는 원인은 화학적 조성의 변화 뿐만 아니라 lattice mismatch와 strain이 될 수 있다 [13]. 따라서 XRD로 구한 조성비와 EDS 측정에서 구한 조성비를 비교함으로써 보다 정확한 Al 조성을 구하였다. Fig. 17에 성장한 시료의 혼합소스의 Ga와 Al 질량에 따른 AlGa_N의 EDS 결과를 보였다.

Fig. 17(a)와 (b)는 Ga 1 g과 Al 7 g을 혼합하여 성장시킨 시료이며, XRD 측정에서 Al 조성이 약 76 %로 계산된 AlGa_N 에피층의 단면을 관찰한 저배율 TEM 사진과 TEM-EDS mapping 결과이다. 성장된 층의 두께는 약 200 nm로 측정되었고, Al, Ga, N 원소가 비교적 균일하게 분포된 것을 볼 수 있다.

Fig. 17(c)에는 EDS 측정을 통해 구한 각 시료의 Al, Ga, 그리고 N의 원자 비율을 나타냈다. 혼합한 Ga 질량이 증가할수록 AlGa_N 에피층의 Ga 조성이 증가하며, EDS 결과의 조성비와 XRD 결과로 계산한 조성비가 유사한 것을 확인할 수 있다.

Ga와 Al의 혼합 질량의 비율과 소모된 금속의 질량, 성장된 에피층의 Ga 조성을 비교해 보면 성장 후의 Ga 금속은 모두 소진되어 있는 상태였기 때문에 Ga 금속의 소모율이 더 높을 것으로 판단된다. 또한 소스의 X_{Al} 이 높음에도 Ga 조성이 높게 성장되었으며, 소스 영역에서 Ga 금속의 반응율과 연관지어 해석할 수 있다. 금속의 소모율은 HCl 과의 반응률을 의미하며, 상대적으로 빨리 소모되는 Ga에 의해 성장영역으로 주입되는 GaCl의 partial pressure가 AlCl₃의 partial pressure 보다 월등히 높게 되기 때문에, 성장된 AlGa_N의 Ga 조성이 소스의 X_{Al} 보다 높은 것으로 예상된다 [17-20].



(c) Quantity of mixed-source	Mole fraction of Al in the mixed-source (X_{Al}^I)	At% by EDS (Al : Ga : N)
Ga 0.3 g + Al 7.0 g	98 %	42.2 : 0.7 : 57.1
Ga 1.0 g + Al 7.0 g	95 %	37.3 : 8.0 : 54.7
Ga 3.0 g + Al 7.0 g	86 %	8.6 : 48.8 : 42.6

Fig. 17 (a) low magnification cross-sectional TEM image and (b) TEM-EDS mapping on the elemental Al, Ga, Pt, N of the sample grown by using a mixed-source of $X_{Al}^I=95\%$, and (c) atomic % by EDS of the samples grown by different X_{Al}^I in the mixed-source

3.4.2 소스 영역 온도에 의한 Al 조성의 조절

금속 소스의 혼합 비율 및 원자 분율을 변화시키지 않고, 소스 영역의 가열 온도를 조절하여 성장되는 에피층의 조성 변화를 알아보았다. Ga 1 g과 Al 7 g을 혼합해 X'_{Al} 을 95 %로 일정하게 고정하고, 소스 영역의 가열 온도를 660 °C에서 900 °C까지 달리하여 성장한 에피층의 Al 조성을 나타낸 그래프이다. 결과에 따르면 소스 영역 가열 온도가 증가할수록 Ga 조성이 증가하는 경향을 보인다. Zhilyaev, Y.V. 등에 따르면 GaN 성장을 위한 HVPE에서 소스 영역 온도가 600 °C로 성장한 에피층 보다 800 °C로 성장한 경우에 성장률이 2배 이상으로 증가되었고, 일정한 성장 온도에서 소스 영역의 온도에 따라 성장률이 변화하는 것은 GaCl 기체의 공급량이 변화되는 것을 원인으로 보았다 [21].

소스 영역의 온도 변화에 따른 조성의 변화는 열역학적으로 Al과 Ga 염화물 기체의 온도에 따른 partial pressure와 관련된 것으로 보인다. 소스 영역의 온도가 변하면, $AlCl_n$ 기체의 input partial pressure와 $GaCl_n$ 기체의 input partial pressure는 서로 차이가 발생한다 [17]. Fig. 19은 Ga과 Al 금속의 반응에 대해 온도에 따른 소스 영역 내에 기체의 equilibrium partial pressure를 나타낸 것이다 [13,17-20]. GaN 성장에 사용되는 GaCl은 소스 영역의 온도가 증가할 경우에 partial pressure가 미세하게 증가된다. 반면 AlN 성장에 사용되는 $AlCl_3$ 는 온도가 증가할 경우에 partial pressure가 급격하게 낮아진다. 온도에 따른 partial pressure 변화에 의해 성장영역으로 주입되는 금속-염화물 기체의 input partial pressure는 소스 영역 온도가 증가할수록 GaCl이 높아지게 되어 Ga 조성이 상대적으로 높아지는 것으로 판단된다. 혼합하는 Ga과 Al의 질량 비율과 소스 영역의 온도를 표준화 시킨다면, 각 금속의 성장률 차이에 의해 조성의 변화를 의도적으로 쉽게 제어할 수 있을 것으로 기대된다.

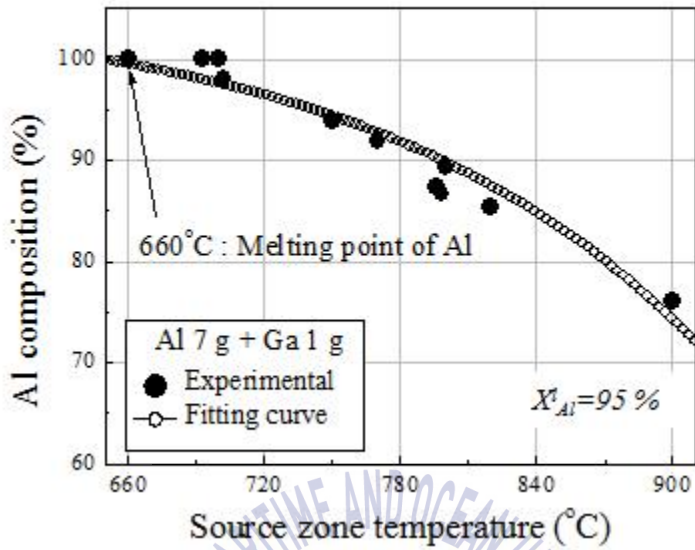


Fig. 18 Al compositions of AlGaIn epilayers as function of source temperature

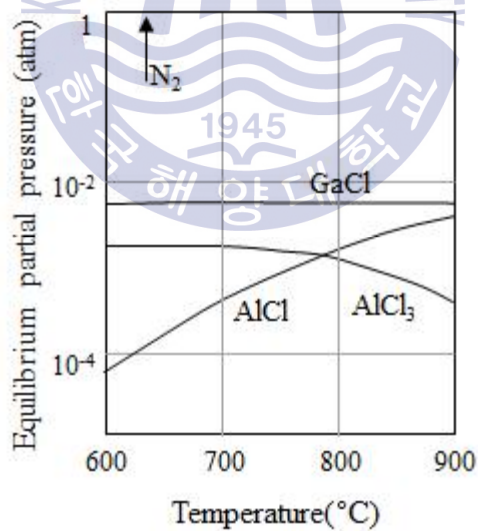


Fig. 19 Equilibrium partial pressures of gaseous species over Al+Ga metal as a function of temperature

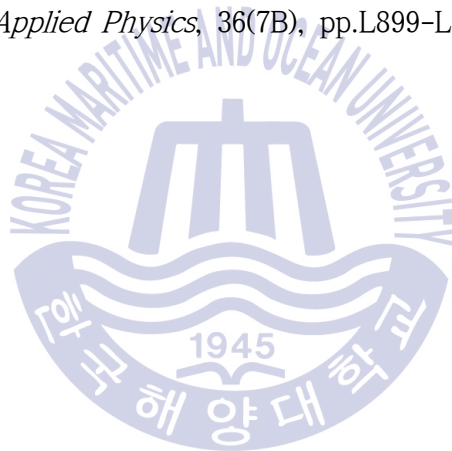
참고문헌

- [1] Gu, S. et al., 2001. The impact of initial growth and substrate nitridation on thick GaN growth on sapphire by hydride vapor phase epitaxy. *Journal of Crystal Growth*, 231(3), pp.342-351.
- [2] Kim, K.S., Kim, S.H., & Lee, D.R., 2000. Structures of nitridated layers on sapphire studied by x-ray reflectivity and diffraction. *Applied Physics Letters*, 76(12), pp.1552-1554.
- [3] Adhikara, S. et al., 2014. Growth and fabrication of GaN/InGaN violet light emitting diode on patterned sapphire substrate. *Journal of Applied Mathematics and Physics*, 2(12), pp.1113-1117.
- [4] Han, W.S., Kang, S.O., & Suh, I.H., 2007. An easier way to calculate the crystallographic interplanar angles. *한국결정학회지*, 18(1/2), pp.7-9.
- [5] Cullity, B.D., & Stock, S.R., 2001. *Elements of X-ray diffraction*. 3rd Ed. Pearson Education International:United States of America.
- [6] Song, Y. et al., 2003. Bulk GaN single crystals: growth conditions by flux method. *Journal of Crystal Growth*, 247(3-4), pp.275-278.
- [7] Faleev, N., & Levin, I. 2010. Strain and crystal defects in thin AlN/GaN structures on (0001) SiC. *Journal of Applied Physics*, 107(11), pp.113529.
- [8] Strite, S., & Morkoç, H. 1992. GaN, AlN, and InN: A review. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 10(4), pp.1237-1266.
- [9] Kunert, H.W. et al., 2003. Raman selection rules in C_{6v}^4 hexagonal crystal: allowed combinations and overtones of vibrational modes in wurtzite GaN. *Crystal Research and Technology*, 38(3-5), pp.366-373.
- [10] Harima, H., 2002. Properties of GaN and related compounds studied by means of raman scattering. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 14(38),

pp.R967–R993.

- [11] Davydov, V.Y. et al., 1998. Phonon dispersion and raman scattering in hexagonal GaN and AlN. *Physical Review B*, 58(19), pp.12899–12907.
- [12] Bagnall, K.R., Dreyer, C.E. Vanderbilt, D., & Wang, E.N., 2016. Electric field dependence of optical phonon frequencies in wurtzite GaN observed in GaN high electron mobility transistors. *Journal of Applied Physics*, 120(15), pp.155104.
- [13] Paskova, T., & Monemar, B., 2002. *Vacuum Science and Technology: Nitrides as seen by the Technology*. 1st Ed. Research Signpost:India.
- [14] Andre, Y. et al., 2007. Low dislocation density high-quality thick hydride vapour phase epitaxy (HVPE) GaN layers. *Journal of Crystal Growth*, 306(1), pp.86–93.
- [15] Liou, B.T., Yen, S.H., & Kuo, Y.K., 2005. Vegard's law deviation in band gaps and bowing parameters of the wurtzite III-nitride ternary alloy. In: Yao, J., Chen, Y.J., & Lee, S. eds., *Semiconductor Lasers and Applications II*, SPIE Proceeding January 20, 2005, Bellingham, WA, pp.296–305.
- [16] Ahn, H.S. et al., 2005. Characterization of AlGaN layer with high Al content grown by mixed-source HVPE. *Physica Status Solidi A*, 202(6), pp.1048–1052.
- [17] Koukitu, A., Hama, S., Taki, T., & Seki, H. 1998. Thermodynamic analysis of hydride vapor phase epitaxy of GaN. *Japanese Journal of Applied Physics*, 37(3A), pp.762–765.
- [18] Pons, M. et al., 2017. HVPE of aluminum nitride, film evaluation and multiscale modeling of the growth process. *Journal of Crystal Growth*, 468, pp.235–240.
- [19] Kumagai, Y. et al., 2003. Hydride vapor phase epitaxy of AlN:

- thermodynamic analysis of aluminum source and its application to growth. *Physica Status Solidi C*, 0(7), pp.2498-2501.
- [20] Koukitu, A., Kikuchi, J., Kangawa, Y., & Kumagai, Y., 2005. Thermodynamic analysis of AlGa_N HVPE growth. *Journal of Crystal Growth*, 281(1), pp.47-54.
- [21] Zhilyaev, Y.V., & Rodin, S.N., 2010. Chloride vapor-phase epitaxy of gallium nitride at a reduced source temperature. *Technical Physics Letters*, 36(5), pp.397-399.
- [22] Usui, A., Sunakawa, H., Sakai, A., & Yamaguchi, A.A., 1997. Thick GaN epitaxial growth with low dislocation density by hydride vapor phase epitaxy. *Japanese Journal of Applied Physics*, 36(7B), pp.L899-L902.





제 4 장 Al 활성화에 의한 AlN 에피층 성장

4.1 Al+Ga 혼합 소스를 사용한 AlN 에피층의 HVPE 성장

이전 장에서 AlGaN 에피층 성장을 위하여 Al+Ga 혼합 소스를 사용하였고, 소스 영역 온도와 소스의 원자 분율의 변화를 통하여 Al 조성의 조절이 가능함을 확인했다. 소스의 Al 원자 분율을 높이거나, 소스 영역의 가열 온도가 감소할수록 열역학적인 변화에 의해 Al 조성이 높아졌다. 이 결과를 토대로 혼합 소스 HVPE를 이용하여 AlN 에피층의 성장을 진행하였다. 기판의 전 처리 과정으로 c면 사파이어 기판과 금속 소스를 동일한 세척 과정을 거쳤다. Table 7은 AlN 성장을 위한 혼합소스 HVPE의 성장 조건을 보여준다. 소스 영역 온도는 Al 조성이 높은 AlGaN 혹은 AlN이 성장될 수 있도록 700 °C로 유지하였고, 성장 영역 온도는 1150 °C로 유지하였다. HCl, NH₃, N₂ 기체의 유량은 각각 100 sccm, 1000 sccm, 그리고 2200/5500 sccm으로 이전과 동일하게 흘려주었다. AlN 성장을 위한 금속 원료로서, Al 금속만을 사용한 실험과 Al+Ga 혼합 소스를 사용한 실험을 비교하였다. 이 때, 혼합하는 Ga 금속의 질량은 소스의 Al 원자분율 (X'_{Al})이 95 %가 되도록 하였다.

Table 7 HVPE-growth condition of AlN epilayer

Growth material	AlN
Source zone temperature	700 °C
Growth zone temperature	1150 °C
Metallic source in the boat	Al vs. Al + Ga
Flow rate of HCl gas	100 sccm
Flow rate of NH ₃	1000 sccm
Flow rate of N ₂	2200 sccm (source zone)
	5500 sccm (growth zone)

4.2 혼합 Ga의 영향

Fig. 20은 성장 원료로 Al 소스를 사용하여 성장한 실험과 Al+Ga 혼합 소스를 사용하여 성장한 실험의 결과를 비교한 것이다. 먼저 Fig. 20(a)는 Al 금속만 사용하여 성장한 실험 후의 보트 내부 모습과 성장된 시료의 표면 FE-SEM 사진이다. X'_{Al} 이 100 %인 10 g의 Al을 성장 원료로 사용하였고, 성장 후의 전체 Al 소스의 소모량은 0.7 g에 불과했으며, 성장 원료가 거의 소모되지 않았다. 소스 영역을 Al 금속의 녹는점 이상인 700 °C로 맞추어 Al이 충분히 녹을 수 있게 하였으나, 성장 공정 후의 Al 금속은 액화의 상변화가 일어난 흔적이 보이지 않는 것을 확인할 수 있다. 실제로, Al은 산소와의 친화력이 높아 산화막이 생성되거나, 고온에서 질소에 의해 질화막이 생성되기 쉽다 [1-5]. 따라서 승온 과정 중에 주위의 산소와 질소, 암모니아에 의해 Al 표면에 산화막이나 질화막이 생성된 것으로 보인다. 따라서 Al 소스만을 사용한 실험에서 Al 금속 표면의 산화막 혹은 질화막이 AlCl_n 기체 생성을 위한 HCl 과의 반응을 억제하여 소스 소모가 거의 일어나지 못하고, AlN 에피층 성장도 진행되지 못한 것으로 판단된다.

반면 Fig. 20(b)에서는 Al 10 g에 Ga 1 g을 혼합하여, Al 원자 분율 X_{Al}^I 을 95%로 하여 앞의 조건과 동일하게 성장을 진행하였다. 성장 후의 보트 내부 사진에서 성장 원료의 소모량이 Ga을 혼합하지 않은 실험보다 많이 소모된 것을 확인할 수 있다. Ga 금속의 혼합이 Al 금속과 HCl 기체의 화학 반응을 향상시켰다. 그에 따라 소모된 금속 원료만큼 금속-염화물 기체의 생성량과 성장 영역으로의 공급량이 증가하고, 에피층의 성장률도 크게 증가되었다. 사파이어 기판 위에 평탄한 2차원 에피층이 성장된 것을 관찰할 수 있었으며, 에피층의 단면을 FE-SEM으로 측정된 결과 두께가 약 1 μm 의 에피층이 성장된 것을 확인할 수 있었으며, Al 금속 만을 사용한 실험에 비해 성장률이 크게 증가되었다.

Fig. 20(c)는 Al 금속만을 사용해 성장한 시료의 XRD $2\theta/\omega$ 스캔 결과로서, $2\theta = 36.10^\circ$ 에서 AlN (0002) 면의 피크가 관찰된다. 피크의 세기가 낮은 것으로 보아 성장이 원활히 진행되지 못한 것으로 판단된다.

반면 Ga이 혼합되어 성장한 시료의 XRD 측정 결과인 Fig. 20(d)에서는 $2\theta = 36.06^\circ$ 에서 좁은 반치폭을 가지는 강한 AlN (0002) 면의 회절 피크가 관찰된다. 두 시료 모두 (0002) 면의 회절이 표준 회절 각인 36.04° 보다 큰 값으로 shift 되었는데, 이것은 성장 초기에서 격자의 응력에 의한 것으로 판단되며, Ga을 혼합하여 성장한 시료의 피크 이동이 더 적은 것은 Ga 조성에 의한 것이거나 격자 응력이 줄어든 두 가지 원인 중의 하나로 보인다.

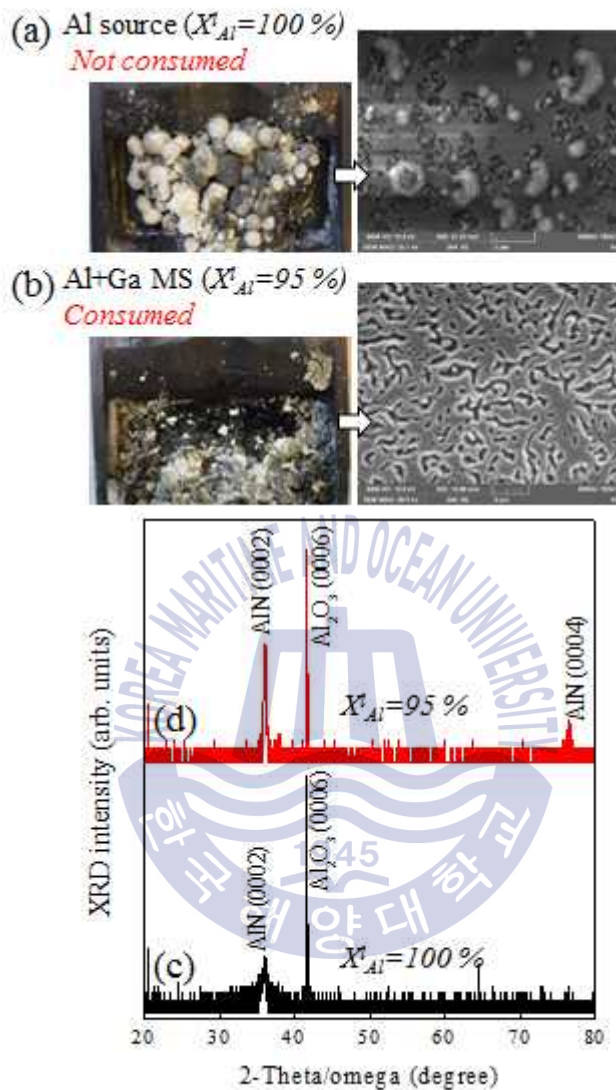


Fig. 20 Photographs of the source materials in the graphite boat after the growth process and plan-view SEM images of AlN epilayers grown by using (a) only Al source, and (b) Al+Ga mixed-source and XRD results of the samples grown by (c) only Al source, and (d) Al+Ga mixed-source, respectively

Fig. 21는 혼합된 Ga 질량에 따른 성장 후의 Al 금속의 질량 감소율을 나타낸 그래프이다. 성장 후의 혼합 소스에서 Ga를 분리한 Al 질량과 성장 전의 Al 질량의 차이를 측정하여 Al 금속의 소모량을 계산하였다. Ga를 혼합하지 않고 실험한 경우에는 0.04 g/min로 낮은 질량 감소율을 보이는 반면, 혼합된 Ga 질량이 증가할수록 Al 금속의 반응에 의한 소모율이 증가했다. 성장에 사용한 HCl 기체의 공급 유량이 일정하였음에도, Ga의 혼합에 의해 Al 금속의 질량 감소율이 크게 증가하는 것은 Ga의 혼합이 Al 금속의 화학 반응 정도를 증가시킨다는 것을 의미한다. Ga를 혼합하지 않은 실험에서는 Al의 질화 반응과 산화 반응 때문에 질소 분위기의 HVPE 반응관 내에서는 성장을 위한 금속-염화물 생성 반응이 치명적인 방해로 받게 되며, Al의 소모가 원활하게 일어나지 못한 것으로 판단된다.

반면 Ga를 혼합한 실험에서는 Al 금속과 HCl 간의 반응이 증가하여 Al 소스의 소모가 증가됨으로 인하여 에피층의 성장이 크게 증가했다. 이 결과를 통하여 혼합된 Ga는 Al 소스의 소모를 도와주는 촉매제 역할을 하는 것으로 보인다. Flamini, D.O. 등의 보고에 따르면 Al과 Ga이 혼합물 상태일 때, Ga이 Al 표면의 산화막을 파괴하고, Al의 전기적 포텐셜을 음의 값으로 바꾸어주는 활성화 작용이 일어난다고 발표했다 [2]. Ga이 Al과 혼합되면서 표면에 있는 산화막과 질화막을 제거해주고 HCl과의 화학 반응이 증가되는 Al의 활성화 작용이 일어나기 때문에, Al+Ga 혼합 소스를 사용한 실험에서 더 향상된 성장 과정을 볼 수 있다.

HVPE 성장 영역에서는 기판 위의 초기 핵 성장이 중요하다 [6-8]. 이 때 혼합소스의 Ga으로부터 생성된 높은 partial pressure의 GaCl로 인해 기판 위에 핵 성장이 일어난다면 이후에 성장되는 AlN는 낮은 input partial pressure로도 GaN 핵 주위에 성장될 수 있을 것으로 보인다. 따라서 Al 소스만을 사용하면 순수한 AlN를 성장하기에는 유리하지만 기판 위의 초기 핵생성을 위하여 높은 input partial pressure가 필요한 단계에서는 Ga를 혼합하는 것이 AlN 에피층의 성장에 도움을 주는 것을 확인했다.

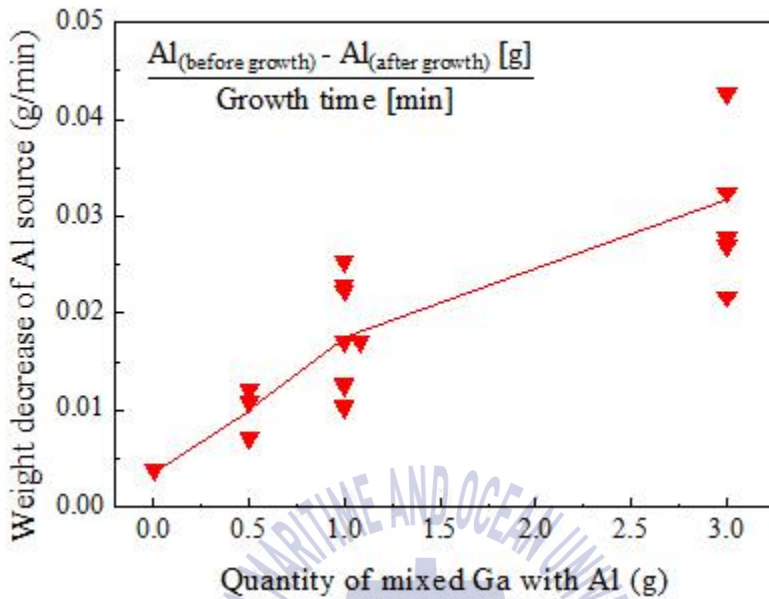
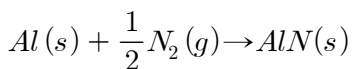


Fig. 21 Weight decreases of Al source as function of the quantity of mixed-Ga source with Al source

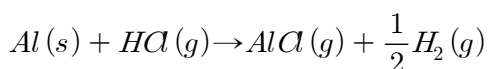
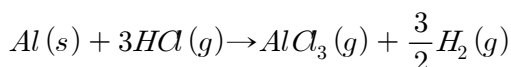
실험 결과의 열역학적 해석과 화학 반응의 가역성과 비가역성을 조사하기 위하여 소스 영역에서 일어나는 화학 반응에 대한 Gibbs 자유에너지 변화를 Fig. 22에 나타내었다. [1,4] Fig. 22(a)는 소스 영역의 Al 금속과 HCl, N₂에 의한 금속-염화물 기체 생성 반응과 Al 금속의 질화 반응에 대한 Gibbs 자유에너지 변화이다. 소스 영역 내에서 Al 금속이 N₂ 분위기 기체에 의해 표면에 질화막 AlN이 형성되는 반응은 다음과 같다.



실험에서 설정한 온도 범위에서는 질화 반응에 의한 Gibbs 자유 에너지 변화 ΔG° 값은 -260~-250 kJ/mol로 음수 값이므로 정반응이 우세하게 일어나 질화

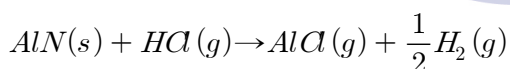
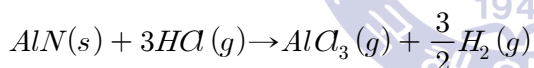
막의 생성이 자발적으로 진행된다.

한편, HCl 기체를 흘려주었을 때, 순수한 Al 금속과 HCl 반응에 의한 금속-염화물 생성 반응은 다음과 같다. 이 때, 생성되는 $AlCl_n$ 기체는 partial pressure가 높은 $AlCl_3$ 와 $AlCl$ 만을 고려하였다.



순수한 Al 금속에 의한 Al-염화물 기체 생성에 관한 반응은 실험에서 설정한 온도 범위 내에서는 음수 값을 가지게 되므로 정반응이 우세하게 일어난다. 이 때, 열역학적으로 $AlCl_3$ 를 생성하는 화학반응이 모든 온도 범위에서 $AlCl$ 생성 반응보다 우세하지만, 기체의 partial pressure를 계산할 경우에 소스 영역 온도가 790 °C 이상에서는 $AlCl$ 의 생성이 우세하다 [9-10].

이 때, 승온 과정 중에 N_2 분위기에 의하여 Al 금속 표면에 AlN 질화막이 생성될 때, 예상되는 HCl과의 반응은 다음과 같다.



두 반응에 대한 Gibbs 에너지 변화는 높은 양의 값을 가지므로, 화학 반응의 정반응이 일어나기 힘들다.

승온 과정 중에 Al 금속 표면에 질화막이 자발적으로 생성될 수 있다. 질소 분위기 내에 존재하는 Al에 질화 반응이 일어나면 질량의 변화가 일어나는데, Fig. 22(b)는 Al과 질화에 따른 질량 증가를 온도에 따라 나타낸 결과이다 [2]. 질소와 Al이 존재하는 계의 온도가 증가할수록 질화 반응이 증가하며, 550 °C 이상에서는 질화에 의한 질량 증가가 급격한 것을 확인할 수 있다. HCl과의 반응은 Al 금속 표면에서부터 진행되기 때문에, 표면의 질화막이나 산화막이

화학 반응을 억제한다. 성장 온도로 설정한 700 °C 에서 질화반응과 산화반응이 급격하게 일어나기 때문에 성장을 위한 화학반응이 일어나기 힘든 것으로 해석할 수 있다.

Fig. 23은 Al 금속 소스의 표면의 변화를 알아보기 위해 소스 표면의 화학적 조성을 측정한 EDS 측정 결과이다. 먼저 Fig. 23(a)에서는 Al 금속만을 소스 영역에 장치하고, 성장 방법과 동일한 조건으로 N₂ 분위기에서 700 °C 의 온도로 30분간 가열하였다. 그 결과 Al 금속 소스 표면에는 Al과 비교적 높은 조성의 O가 검출되었는데, 가열 중에 많은 산화가 발생된 것으로 보인다. 표면에 생기는 산화막의 존재를 확인할 수 있고, 이에 따른 AlN 성장을 위한 화학반응이 제한된다.

반면 Fig. 23(b)에서는 X_{Al} 을 95 %로한 Al+Ga 혼합 소스를 동일한 방법으로 열처리하고 Al 표면을 측정한 EDS 측정 결과로서, 앞서 존재하던 Al 표면의 산화막과 O 성분이 관찰되지 않는다. 성장을 위한 가열 과정 중에 Ga이 Al 표면에 확산되고, Al 표면에 생긴 산화막이 Ga에 의해 대부분 제거된 양상을 보이고 있다. 이처럼 혼합된 Ga에 의해 전기적으로 활성화된 Al은 화학반응에 제한받지 않기 때문에, AlN 에피층 성장을 위한 AlCl_n 생성이 용이해진다.

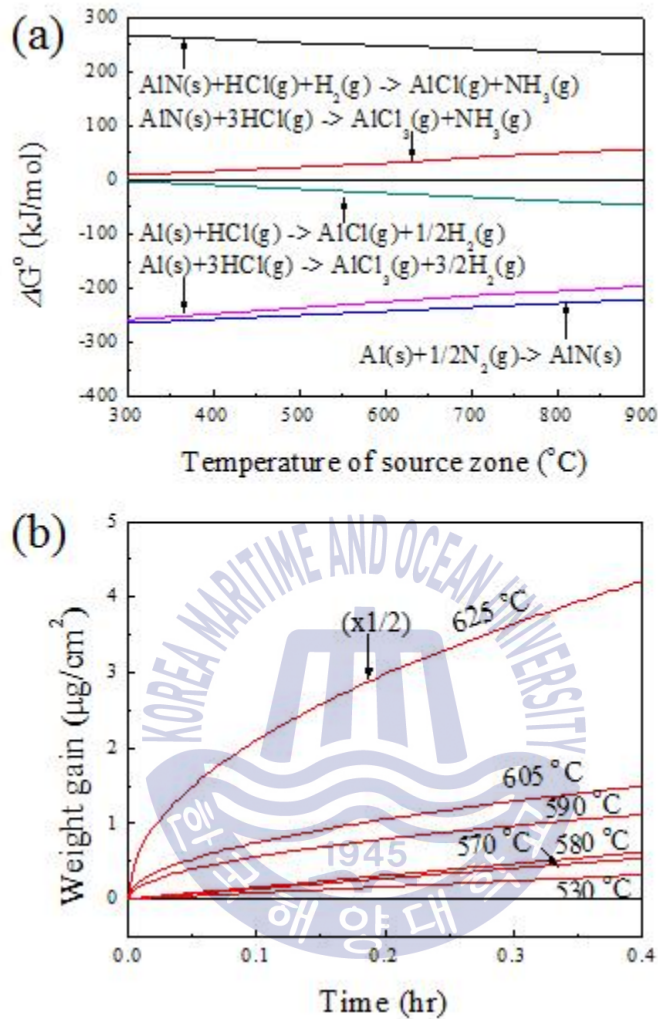


Fig. 22 (a) Gibbs free energy changes on the reactions for the generation of the aluminum mono- and tri-chloride, and nitridation of Al as function of temperature, and (b) nitridation rate of Al metal

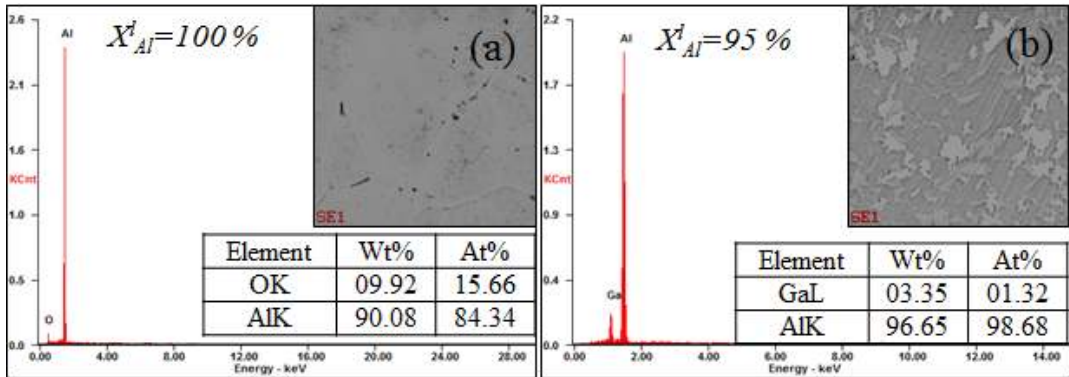


Fig. 23 EDS results on the surface of Al metal after annealing process at 700 °C using (a) Al source, and (b) Al+Ga mixed-source

Al 금속 소스와 Al+Ga 혼합소스의 반응 메커니즘 차이를 Fig. 24에 모식도로 나타내었다. Al 금속만 사용할 경우, 표면의 산화막과 질화막으로 인하여 HCl 기체와의 반응이 일어나기 힘들다는 것은 실험과 Gibbs 에너지 계산을 통하여 확인하였다.

Fig. 24(a)는 Al 금속만을 사용하였을 때, N₂ 분위기에 의한 질화 반응이 발생하여 표면에 Al 금속 표면에 AlN 질화막이 생성되는 것을 보여준다. Al 금속 표면의 질화막으로 인해 AlCl_n 생성을 위해 공급한 HCl 기체와의 반응이 억제되거나, 질화막이 없는 좁은 면적에 국한되어 HCl 기체와 반응하여 AlCl_n 기체가 생성되므로, 낮은 input partial pressure로 인하여 에피층 성장의 성장량 (epi-growth throughput)이 감소된다.

반면 Ga 금속을 혼합한 Fig. 24(b)의 경우, 혼합된 Ga이 Al 금속 표면의 산화막, 질화막을 제거해주는 역할을 하게 되어, Al과 HCl의 화학 반응이 촉진된다 [2]. AlCl_n을 생성하는 화학 반응이 촉진됨에 따라 AlCl_n의 input partial pressure가 증가되어 단일 Al 금속 소스를 사용했을 때보다 AlN 성장이 증가되는 결과를 얻을 수 있었다 [6-7].

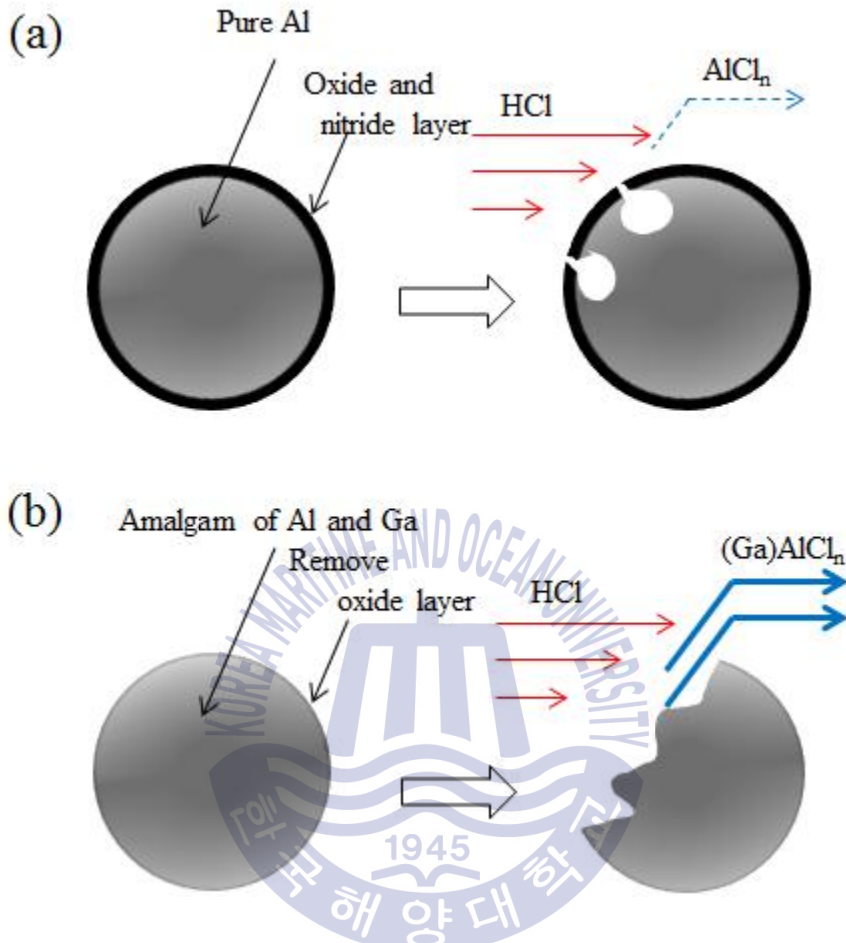


Fig. 24 (a) The mechanisms of the reactions in the source zone (Al metal, nitrogen gas, AlN nitridation layer (NL) and HCl gas). (b) The mechanisms of the reactions in the source zone (Al+Ga mixed-source, nitrogen gas, and HCl gas)

소스 영역의 측면에서 Al 금속에 혼합된 소량의 Ga이 활성화제 역할을 하여 AlN의 성장을 촉진시켜주는 효과가 있었으나, 성장 영역의 측면에서는 에피층의 Ga 조성을 증가시키는 원인이 될 수 있다. 혼합 Ga에 의한 AlGaN 혹은 GaN 성장이 동시에 발생할 수도 있을 것으로 판단되어 모든 시료에 대한 EDS 분석을 실시하였다. Fig. 25는 Ga 혼합 유무에 따른 에피층 성장 결과에 대한 EDS 점 스캔 (point scan) 결과를 보여준다. 삽입된 SEM 사진을 통해 측정된 시료의 표면과 측정된 위치를 나타내었다. Fig. 25(a)는 Ga을 혼합하지 않고 Al 원료만을 사용하여 성장한 시료에서 핵 성장 된 AlN seed 결정에 대한 EDS 분석 결과를 나타낸다. EDS 스펙트럼과 원소 비율을 통하여 사파이어 기판의 Al, O와 에피층의 Al, N 원소가 각각 검출되었다. 순수한 AlN가 성장될 수 있었으나 seed 결정 단계에 그친 것을 확인할 수 있다.

Fig. 25(b)는 Al+Ga 혼합소스를 사용하여 성장한 에피층 표면 상의 EDS 스펙트럼과 원소 비율을 보여준다. Ga을 혼합함으로써 인하여 표면의 Ga 조성이 증가할 것으로 예상되었으나, 표면에 존재하는 Ga의 원자 비율은 0.8 at%에 불과하였다. 소스로 첨가한 Ga의 비율에 비해 매우 낮은 원자 비율로 성장에 참여한 것을 확인할 수 있다. 혼합된 Ga이 소스 영역에서는 Al의 activator 역할을 하고 성장 영역으로 공급되어 핵 성장에 기인한 뒤 소진되면 Ga의 함량이 낮은 AlN 에피층만 성장이 이루어지는 것을 예상된다. 이 결과로부터 혼합소스 HVPE 방법에서 Al에 혼합된 소량의 Ga은 AlN 에피층을 성장 시키는 매우 중요한 요소임을 알 수 있었다. 초기에 Ga에 의한 핵 성장이 이루어지고 AlN 에피층이 연속적으로 성장된 것을 보여주는 결과는 다음 절에 서술하였다.

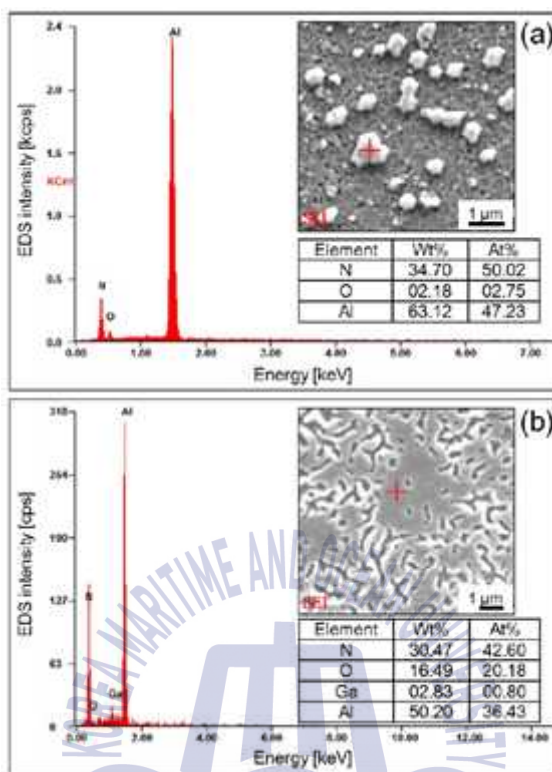


Fig. 25 EDS spectra and chemical compositions as weight percent (wt%) and atomic percent (at%) of epilayers grown by using (a) only Al source, and (b) Al+Ga mixed-source, respectively

4.3 Ga에 의한 초기 핵 성장과 AlN 성장

4.3.1 AlN 에피층 성장 과정

Al과 혼합된 미량의 Ga는 Al-HCl 간의 반응을 제한하는 산화막이나 질화막을 제거해 AlCl_n 기체의 생성을 도와주는 역할을 하는 것을 실험적으로 확인하였다. 이전 장에서는 혼합된 Ga의 질량과 혼합소스 HVPE의 소스 영역 온도를 조절하여 AlGaN 박막의 조성을 변화할 수 있음을 알 수 있었다. 두 가지 결과를 바탕으로 혼합 Ga이 후막 AlN 성장을 위한 촉매 작용을 하는 것을 확인하였고, 성장 시간을 증가시켜 HVPE를 이용한 후막 AlN를 성장시켜 보았다. 후막 AlN을 성장시키기 위하여 혼합 소스는 Ga 1 g과 Al 48 g을 혼합하여 사용하였고, 소스 영역 온도는 700 °C를 유지하였다.

Fig. 26(a)~(d)는 Al+Ga 혼합 소스를 사용한 에피층의 성장 단계를 나타내는 표면과 단면 FE-SEM 사진으로, 성장 시간 별로 나열하였다. 시료별로 성장 시간은 각각 50 분, 5 시간, 10 시간, 20 시간이다.

Fig. 26(a)는 약 180 ~ 200 nm 두께의 핵 생성된 에피층을 보여주며, 핵 성장층 위에 추가적인 3D island 성장이 진행되고 있는 모습도 관찰되고 있다.

Fig. 26(b)에서는 소스 영역에서 공급되는 AlCl_n 과 GaCl에 의해 3차원 island는 서로 coalescence되어 2차원 layer로 변해가는 모습을 관찰할 수 있다.

AlN의 2차원 layer가 형성되면 이후에는 동종 에피택시 성장 모드를 따라 2차원 layer-by-layer 성장이 주로 이루어지기 때문에 Fig. 26(c) (~1 μm)와 (d) (~2 μm)의 FE-SEM 사진처럼 평탄한 에피층을 얻을 수 있다.

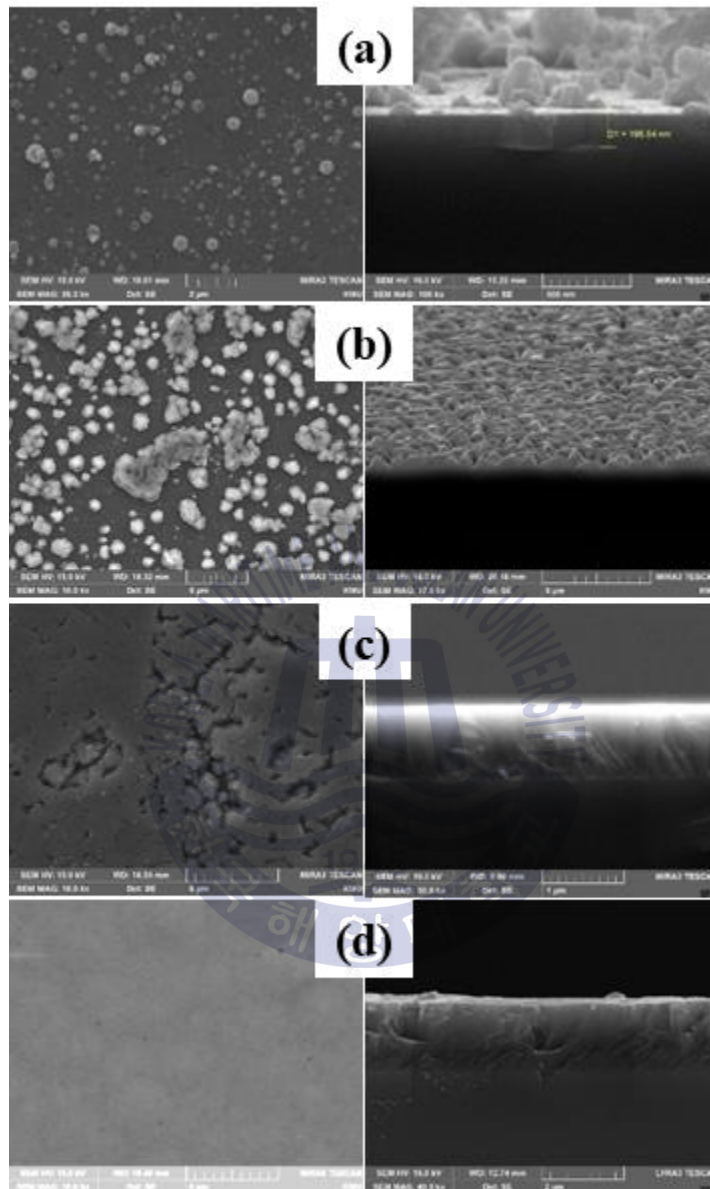


Fig. 26 Cross-sectional FE-SEM images on the procedure of the growth of thick AlN epilayer with AlGaN nucleation. (The growth times are (a) 50 min, (b) 5 hr, (c) 10 hr, and (d) 24 hr, respectively)

Fig. 27는 각 단계별 성장된 에피층의 결정 구조와 조성 변화를 알아보기 위하여 회절 벡터를 사파이어 기판의 c축으로 정렬하고 측정한 성장 시간에 따른 시료의 XRD $2\theta/\omega$ 스캔 결과를 보여준다. 그래프의 수직선은 각각 벌크 상태의 AlN (0002)와 Al₂O₃ (0006) 회절 피크 위치를 나타내었다 [13-14]. 네 시료 모두 $2\theta = 41.66^\circ$ 에서 사파이어 (0006)면의 회절이 관찰된다. 성장시간이 50 분인 시료의 XRD 결과인 Fig. 27(a)에서는 AlGa_xN (0002)면의 피크 중심이 35.71° 이며, Vegard 방정식으로 계산한 Al 조성은 대략 77 % 정도이다 [15]. 이 단계는 초기에 Ga과 Al에 의해 AlGa_xN이 초기 핵 성장 하는 단계인 것으로 판단되며, 앞의 Fig. 27의 결과와 유사한 AlGa_xN 성장 모드를 가지는 것으로 보인다.

성장이 5시간 진행되었을 때 Al_xGa_{1-x}N의 피크 중심은 36.02° 이며, 주피크 왼쪽으로 낮은 세기의 피크가 중첩되어 관찰된다. 피크를 Gaussian fitting 해본 결과 두 피크의 중심은 각각 35.85° , 36.02° 이며, Vegard 방정식으로 계산한 Al 조성은 각각 86 %와 98 %이다. 이 단계는 핵 성장된 AlGa_xN에 뒤이어 혼합 소스의 Ga이 모두 소진되어 Al에 의해서만 AlN 성장만이 진행되는 단계로 판단된다.

Fig. 27(c)와 (d)로 성장 시간이 증가될수록 시료의 회절 피크는 36.04° 를 중심으로 관찰되며, 두께가 두꺼워짐에 따라 벌크 AlN의 특성에 가까워지는 결과를 얻었다. 본 결과에 의해 혼합 소스에 의한 AlGa_xN 핵생성과 AlN 성장의 연속적인 단계를 확인할 수 있었다. 열역학적으로 Ga과 Al의 단위 질량당 생성되는 금속-염화물 기체의 partial pressure는 GaCl이 AlCl₃에 비해 더 높고 [9-12], 소량의 혼합 Ga은 Al에 비해 소모율이 빠르다는 것을 앞의 결과에서 확인하였으므로, AlGa_xN - AlN 순의 성장 모드로 해석할 수 있다.

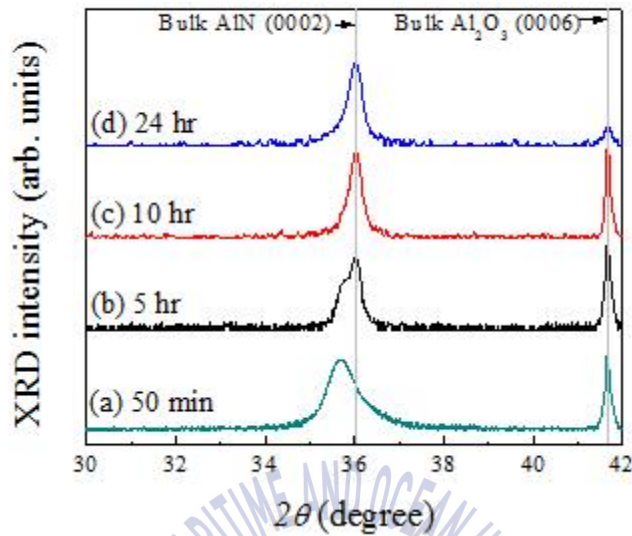


Fig. 27 XRD $2\theta/\omega$ spectra of samples grown by Al+Ga mixed-source for different growth time.

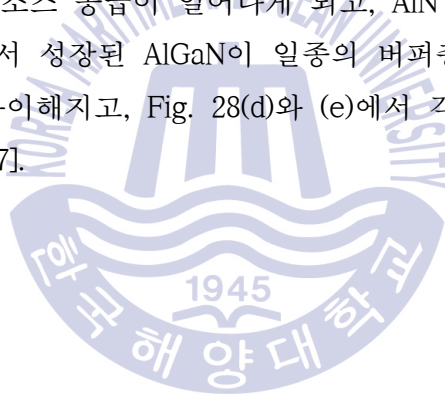
Fig. 28는 사파이어 기판 위에 Al+Ga 혼합 소스에 의해 AlN 에피층이 성장되는 과정을 보여주는 모식도를 보여준다. 먼저 Fig. 28(a)는 에피층 성장을 위해 HCl 기체를 흘려주기 이전에 Al+Ga 혼합소스의 변화를 나타낸 그림이다. 고온의 분위기에서 Al 금속에는 산화와 질화가 발생한다. Al 표면에 소량의 Ga이 확산되면서 승온 과정 중에 산화막과 질화막이 제거되어 Al 금속의 활성화가 일어나게 된다. 그에 따라 성장 단계에서는 정상적으로 이중 에피택시 원리에 따라 사파이어 기판 위에 씨결정 혹은 핵성장 (nucleation)이 이루어지고, 그 주위에 흡착 원자 (adatom)들이 성장됨에 따라 2차원 layer로 성장되어진다.

Fig. 28(b)~(f)는 성장 단계에서 에피층이 성막 되어가는 과정을 보여주는 그림으로써 성장 초기의 Fig. (b)에서는 혼합된 Ga과 Al에 의해 AlGaN 에피층이 먼저 성장되는 것을 보여준다. 이중 성장을 위하여 사파이어 기판 표면에 성장을 위한 핵생성이 일어나기 위해서는 소스 기체의 과포화가 필요한데, 상대적

으로 소모율이 낮은 Al에서는 높은 AlCl_n 의 input partial pressure를 얻기 힘들기 때문에 Al 소스만을 사용했을 경우에는 AlN의 핵생성이 힘들다는 것을 Fig. 20을 통하여 확인하였다.

반면 Ga를 혼합하여 성장을 하는 경우에는 초기에 높은 GaCl의 partial pressure 덕분에 초기 핵생성이 GaN에 의해서 이루어지게 되고, Fig. 28(c)에서 AlCl_n 은 상대적으로 낮은 input partial pressure를 가지더라도 GaN 핵 주위에 성장 핵을 만들 수 있기 때문에 버퍼층이 없이도 AlN 에피층을 성장시킬 수 있다. 또한 Ga에 의해 Al 표면에 있는 산화막과 질화막이 제거되었기 때문에, Al에서 높은 AlCl_n 의 partial pressure를 얻을 수 있어 AlN 성장이 가능하다.

핵생성 단계 이후에 소스로 혼합한 Ga이 빠른 소모율로 완전히 소진된 다음부터는 Al에 의해서만 소스 공급이 일어나게 되고, AlN 성장이 주된 성장 모드로 진행된다. 이때, 앞서 성장된 AlGaN이 일종의 버퍼층 역할을 하게 되어 2차원 에피층의 성장이 용이해지고, Fig. 28(d)와 (e)에서 각각 coalescence와 2차원 성장이 이루어진다 [6-7].



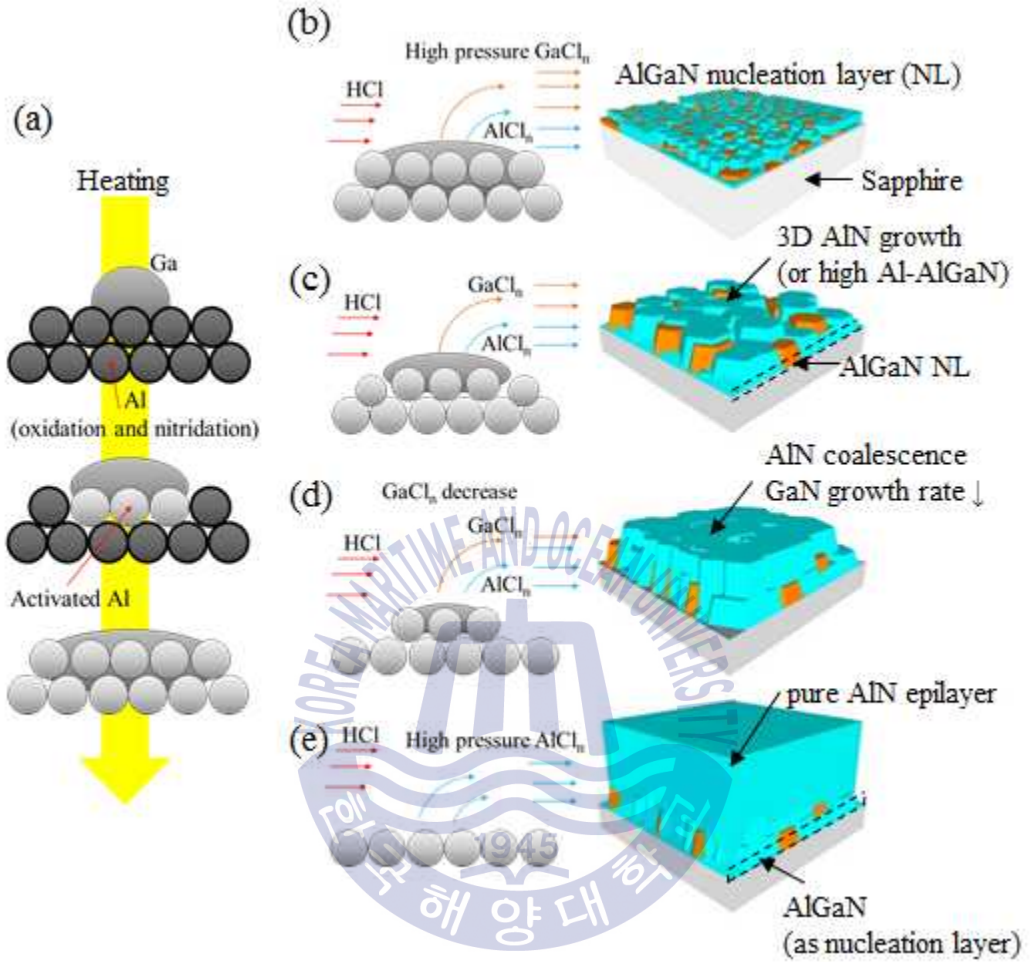


Fig. 28 Growth mechanism of a thick AlN epilayer with AlGaN nucleation by Al+Ga mixed-source

4.3.2 구조적 특성

Fig. 29은 후막으로 성장된 AlN의 비대칭면에 대한 XRD 측정 결과를 나타내었다. 측정을 위해 선택한 비대칭면은 AlN (10 $\bar{1}2$)면으로, XRD 장비의 χ (chi)축을 AlN (0002)면과 AlN (10 $\bar{1}2$)면의 각도인 42.73°로 기울여서 AlN (10 $\bar{1}2$)면의 회절 벡터 방향으로 고니오미터를 정렬하였다. 먼저 AlN (10 $\bar{1}2$)면으로 정렬하고 측정한 $2\theta/\omega$ 스캔 결과를 Fig. 29(a)에 보였다. $2\theta=30 \sim 120^\circ$ 의 측정 범위 내에 $2\theta=49.82^\circ$, 57.44° , 그리고 114.83° 에서 피크가 관찰된다. 49.82° 와 114.83° 에서 관찰되는 피크는 각각 AlN (10 $\bar{1}2$)와 AlN (20 $\bar{2}4$)의 회절 피크로서, 회절 각으로 계산한 a 격자 상수는 3.111 Å으로, 벌크 AlN의 격자상수와 일치한다. 이는 성장된 에피층이 c축과 a축으로 벌크 상태인 AlN이 성장되었음을 의미한다. 이와 동시에 57.44° 에서 사파이어 (1106) 면의 피크가 관찰된다. 이론적으로 AlN의 이중 성장의 경우 사파이어와 AlN은 각각의 c축이 나란하고 a축은 30° 의 간격을 두고 성장되는 것이 격자 부정합을 최소화하는 방향으로 성장 방향이 결정된다. 실제로 사파이어 구조 위에 성장되는 AlN은 $[0001]_{AlN} \parallel [0001]_{Al_2O_3}$, $[10\bar{1}0]_{AlN} \parallel [11\bar{2}0]_{Al_2O_3}$ 의 결정 성장 방향을 가지며 격자 부정합을 최소화 한다 [16]. AlN (10 $\bar{1}2$)면을 정렬한 Fig. 29(a)에서 AlN (10 $\bar{1}2$)면의 회절과 사파이어 기판의 (1106) 회절이 동시에 관찰된 in-plane 측정 결과를 통하여 이러한 결정면 관계를 가지는 성장 모드를 확인할 수 있다.

Fig. 29(b)는 AlN (10 $\bar{1}2$)면을 정렬한 채로 (10 $\bar{1}2$)면을 회절 벡터로 한 ϕ 축 rocking curve 측정 결과를 보여준다. 6개의 피크가 52.25° 를 시작으로 대략 60° 의 각도 간격으로 관찰되었다. wurtzite 구조의 6-fold 대칭 관계가 성립하고, a축 방향으로의 결정질도 우수한 것을 확인할 수 있었다.

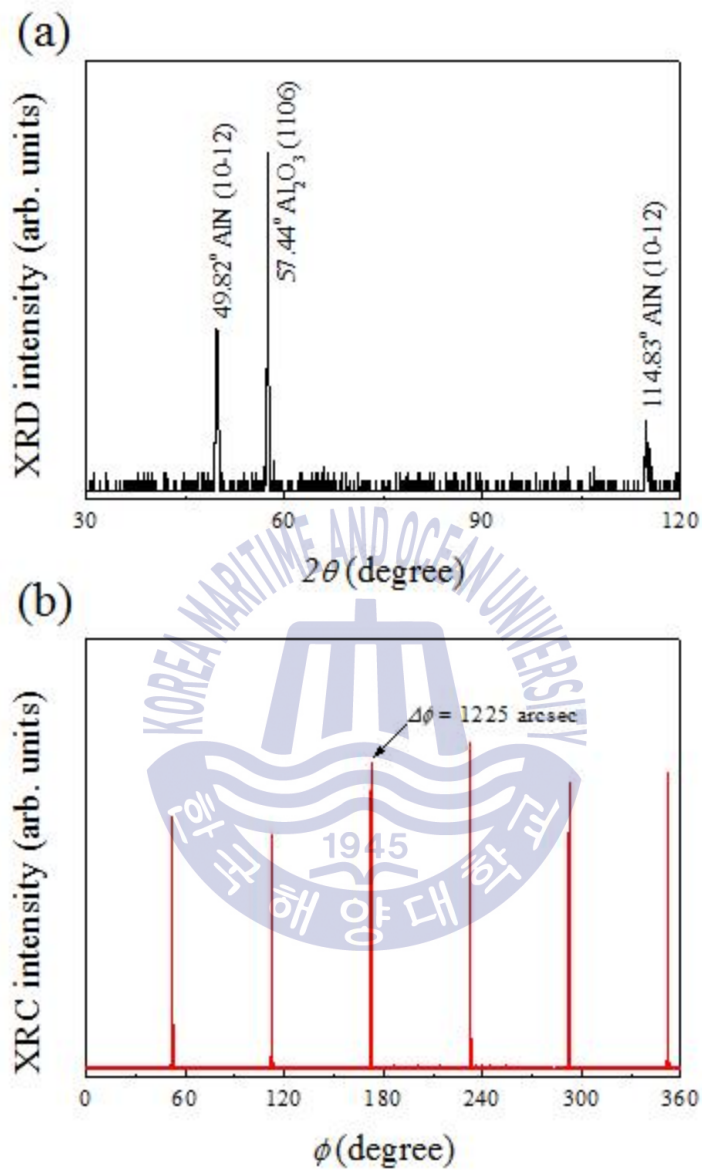


Fig. 29 (a) XRD $2\theta/\omega$ spectrum, and (b) ϕ -rocking curve with $\vec{g} \parallel [10\bar{1}2]_{\text{AlN}}$ of the thick AlN epilayer grown for 24 hrs

보다 자세한 결정질에 대한 정보를 얻기 위하여 AlN의 (0002)면과 그에 따른 비대칭면인 (10 $\bar{1}2$)면에 대한 rocking curve를 측정하였다. 격자 부정합에 따라 AlN과 사파이어 기판 사이에 많은 관통 전위가 발생하게 되는데, 결정질과 전위 밀도 등을 대칭면과 비대칭면의 rocking curve의 반치폭으로 계산하였다. Fig. 30은 성장 두께에 따른 AlN 에피층의 AlN (0002)면과 AlN (10 $\bar{1}2$)면의 ω -rocking curve 결과를 보여준다. Fig. 30(a)는 AlN (0002)에 대한 ω -rocking curve 결과로써 성장 시간이 5 시간, 10 시간, 24 시간으로 증가될수록 피크의 반치폭은 1735, 741, 515 arcsec로 줄어드는 경향을 보이고 있다. 마찬가지로 Fig. 30(b)의 AlN (10 $\bar{1}2$)면에 대한 ω -rocking curve 결과에서는 성장 시간에 따라 피크의 반치폭이 1328, 990, 818 arcsec로 줄어드는 경향을 보인다. 성장 두께가 증가함에 따라 관통 전위가 감소되고 결정질이 향상된 결과를 보이고 있다. Table 8에 성장 시간에 따라 성장된 에피층의 rocking curve의 반치폭과 전위 밀도를 나타내었다. 24 시간 성장한 AlN 에피층의 결함 밀도는 나사 전위 밀도가 $0.31 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$, 칼날 전위 밀도가 $2.00 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ 로 총 관통 전위 밀도는 $2.31 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ 로 2 μm 두께의 HVPE 성장 에피층으로는 상당히 양호한 결정 품질을 가졌다고 판단할 수 있다 [17]. 유사한 결정질을 가지며 성장의 throughput을 증가시켜 성장 시간을 줄일 수 있다면 양질의 AlN 에피층을 성장시킬 수 있을 것으로 생각된다.

Table 8 FWHMs of XRD rocking curve, corresponding threading dislocation densities of AlN epilayers grown for different growth time

Growth time	$FWHM_{(0002)}$ [arcsec]	N_{screw} [$\times 10^8/\text{cm}^2$]	$FWHM_{(10\bar{1}2)}$ [arcsec]	N_{edge} [$\times 10^8/\text{cm}^2$]	N_{total} [$\times 10^8/\text{cm}^2$]
5 hr	1735	3.52	1328	5.29×10^8	8.81
10 hr	741	0.64	990	2.94×10^8	3.58
24 hr	515	0.31	818	2.00×10^8	2.31

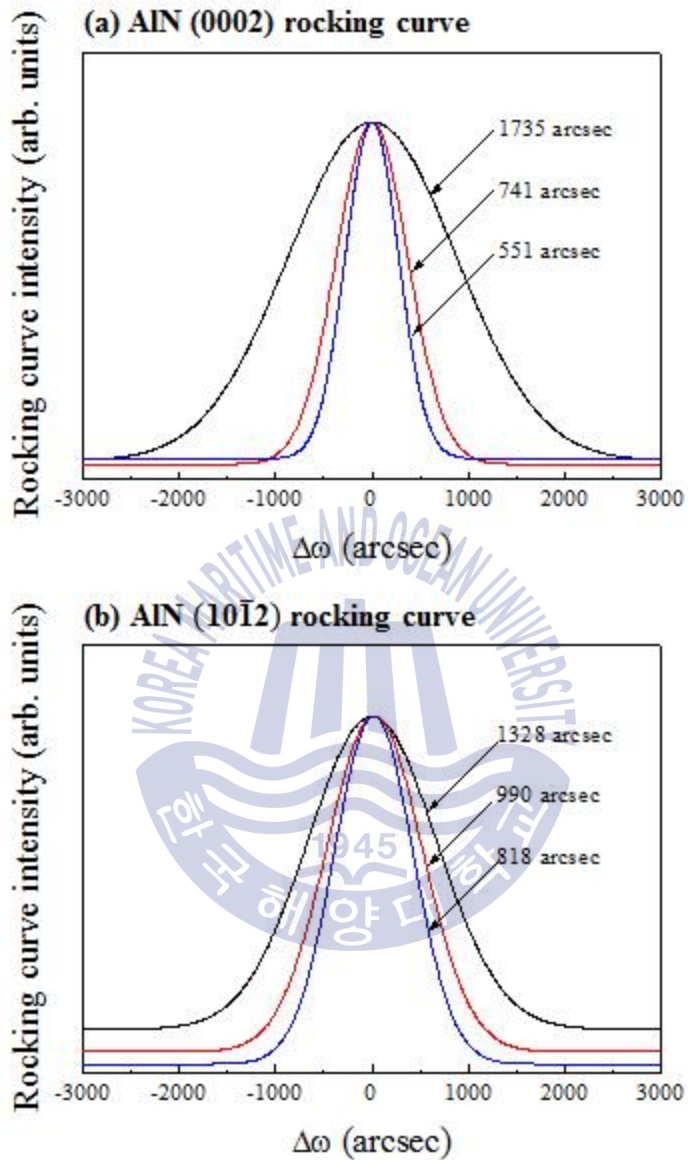


Fig. 30 (a) XRD ω -rocking curve of (a) AlN (0002) and (b) AlN (10 $\bar{1}2$) of AlN epilayer grown for different growth times

4.3.3 표면의 Al 조성

Fig. 31는 2차원 평탄면으로 성장된 후막 AlN 에피층의 표면의 화학적 조성 과 원소 분포의 균일성을 알아보기 위한 표면의 EDS 측정 결과를 보여준다. Fig. 31(a)의 EDS 스펙트럼에는 강한 세기의 Al과 N 피크가 관찰되고 O와 Ga의 피크는 매우 낮게 관찰된다. EDS로 측정된 Ga의 원자 비율은 1 % 미만으로 측정되었는데, 이것은 초기 GaN의 조성이 높았으나 층이 두꺼워짐에 따라 Ga 소스가 소진되어 AlN이 성장 된 것으로 판단된다. 표면상에 EDS 방법으로 Al, Ga, N, O, C 원소 분포를 mapping한 결과에서도 낮은 Ga 분율을 보이며, Al, Ga, N의 균일한 분포가 관찰된다. Fig. 31(b)에 나타낸 C는 선명한 SEM 측정을 위해 표면에 스퍼터링한 탄소에 해당한다. 이 결과를 통하여 혼합 소스를 사용하여 Ga 조성이 없는 순수한 AlN 에피층이 성장 된 것으로 확인된다.

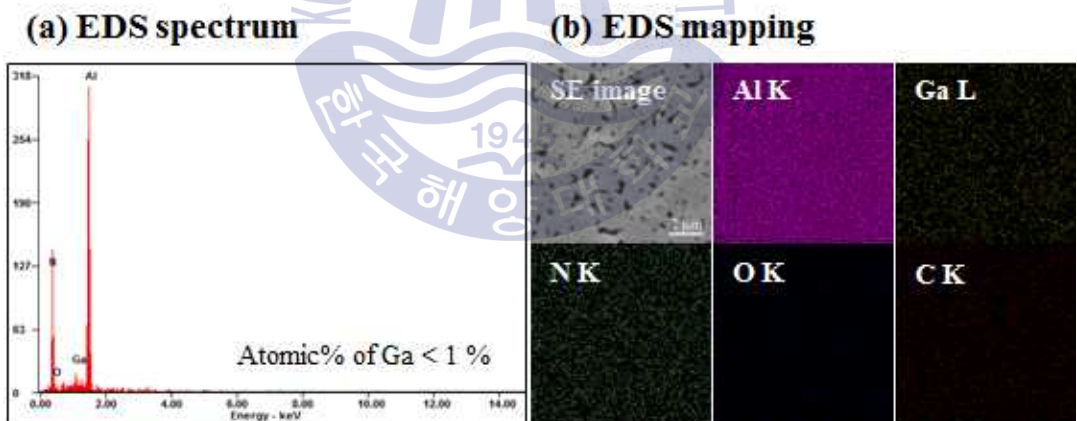


Fig. 31 (a) EDS spectrum and (b) mapping on the surface of a thick AlN epilayer grown for 24 hrs

참고문헌

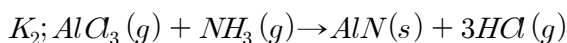
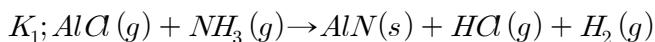
- [1] Chase, M.W.J., 1971. *NIST-JANAF thermochemical table*. 4th Ed. American Institute of Physics:Washington D.C.
- [2] Flamini, D.O., Saidman, S.B., & Bessone, J.B., 2006. Aluminum activation produced by gallium. *Corrosion Science*, 48(6), pp.1413-1425.
- [3] Chang, A.J., Rhee, S.W., & Baik, S., 1995. Kinetics and mechanisms for nitridation of floating aluminum powder. *Journal of the American Ceramic Society*, 78(1), pp.33-40.
- [4] Wu, P., Funato, M., & Kawakami, Y., 2015. Environmentally friendly method to grow wide-bandgap semiconductor aluminum nitride crystals: Elementary source vapor phase epitaxy. *Scientific Reports*, 5, pp.17405.
- [5] Sthapitanonda, P., & Margrave, J.L., 1956. Kinetics of nitridation of magnesium and aluminum. *The Journal of Physical Chemistry*, 60(12), pp.1628-1633.
- [6] Kovalenkov, O. et al., 2005. Thick AlN layers grown by HVPE. *Journal of Crystal Growth*, 281(1), pp.87-92.
- [7] Liu, Y. et al., 2005. Growth of thick AlN layers by hydride vapor phase epitaxy. *Japanese Journal of Applied Physics*, 44(17), pp.L505-L507.
- [8] Sitar, Z., Smith, L.L., & Davis, R.F., 1994. Interface chemistry and surface morphology in the initial stages of growth of GaN and AlN on α -SiC and sapphire. *Journal of Crystal Growth*, 141(1-2), pp.11-21.
- [9] Dhanaraj, G., Byraoppa, K., & Prasad, V., 2010. *Springer Handbook of Crystal Growth*. 1st Ed. Springer:Berlin.
- [10] Kumagai, Y. et al., 2003. Hydride vapor phase epitaxy of AlN:

- thermodynamic analysis of aluminum source and its application to growth. *Physica Status Solidi C*, 0(7), pp.2498-2501.
- [11] Koukitu, A., Kikuchi, J., Kangawa, Y., & Kumagai, Y., 2005. Thermodynamic analysis of AlGa_N HVPE growth. *Journal of Crystal Growth*, 281, pp.47-54.
- [12] Pons, M. et al., 2017. HVPE of aluminum nitride, film evaluation and multiscale modeling of the growth process. *Journal of Crystal Growth*, 468, pp.235-240.
- [13] Faleev, N., & Levin, I., 2010. Strain and crystal defects in thin AlN/GaN structures on (0001) SiC. *Journal of Applied Physics*, 107(11), pp.113529.
- [14] Strite, S., & Morkoç, H., 1992. GaN, AlN, and InN: A review. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 10(4), pp.1237-1266.
- [15] Liou, B.T., Yen, S.H., & Kuo, Y.K., 2005. Vegard's law deviation in band gaps and bowing parameters of the wurtzite III-nitride ternary alloy. In: Yao, J., Chen, Y.J., & Lee, S. eds., *Semiconductor Lasers and Applications II*, SPIE Proceeding January 20, 2005, Bellingham, WA, pp.296-305.
- [16] Vispute, R.D., Wu, Hong, & Narayan, J., 1995. High quality epitaxial aluminum nitride layers on sapphire by pulsed laser deposition. *Applied Physics Letters*, 67(11), pp.1549-1551.
- [17] Tran, B.T. et al., 2017. High-quality AlN template grown on a patterned Si(111) substrate. *Journal of Crystal Growth*, 468, pp.225-229

제 5 장 MMS-HVPE 방법에 의한 후막 AlN 에피층의 성장

5.1 MMS-HVPE 장비의 배경

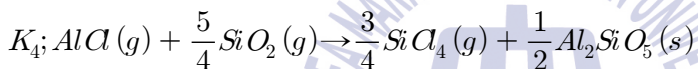
앞 장에서 혼합 소스 HVPE 장비를 사용하여 GaN, AlGaIn, AlN 에피층을 성장 시킨 결과를 볼 수 있었다. GaN 성장에서는 Ga 소스에서 비롯된 GaCl을 이용하여 GaN 에피층이 성장될 수 있었고, AlN 성장에서는 Al 소스에서 비롯된 AlCl이나 AlCl₃를 이용하여 AlN 에피층이 성장 된다. 앞선 결과에서 GaN는 2 μm/min 이상의 성장률을 가지고 후막 성장이 가능하였으나 높은 Al 조성을 가지는 AlGaIn이나 AlN 에피층 성장에서는 0.01 μm/min 이하의 매우 낮은 성장률을 보였다 [1-9]. 그로 인해 양호한 결정질을 가지는 에피층 성장이 가능했으나, 벌크나 후막 성장이 이루어지진 못했으며, 그 원인을 열역학적으로 분석해보았다. Fig. 32에 통상적인 HVPE 방법과 앞선 혼합 소스 HVPE 성장 법의 한계점을 열역학적으로 설명하였다. Fig. 32(a)는 AlCl과 AlCl₃ 기체와 관련하여 성장 영역에서의 반응에 대한 평형 상수 값을 온도의 함수 (560 °C ~ 1726 °C)로 나타낸 그래프이다. 앞선 실험에서 설정한 소스 영역 온도와 성장 영역 온도를 각각 T_s 와 T_g 로 하여 그래프에 표시하였다. 각 반응에 대한 평형 상수 K값은 NIST-thermodynamic table의 표준 값을 이용해 계산한다 [10]. 먼저 소스 영역의 equilibrium partial pressure를 참고하여, $T_s = 700$ °C에서는 Al에 의한 전구체의 partial pressure는 AlCl₃>AlCl>AlCl₂>(AlCl₃)₂ 순이다 [11-13]. 따라서 partial pressure가 높은 AlCl, AlCl₃ 기체가 AlN 성장을 위한 전구체로 사용되며, 높은 두 전구체에 의한 성장 반응을 각각 K_1 , K_2 로 하였다.



K_2 의 경우 약 680 °C 이상에서 정반응이 우세하게 일어나게 되며 ($\log K_2 > 0$)

온도에 따라 지수 함수적으로 증가한다. 따라서, 성장 온도로 설정한 $T_g = 1150$ °C에서는 정반응이 우세하게 일어나는 이론적인 결과를 얻을 수 있다. K_1 의 경우도 $T_g = 1150$ °C에서 우세한 정반응 ($\text{Log}K_1 > 0$)을 보이지만, 온도에 따라 지수 함수적으로 감소한다. 두 전구체의 반응을 비교해보면 K_2 에 비해 K_1 이 더 높은 생성물을 얻을 수 있으나, 설정한 성장 온도 T_g 에서는 두 전구체를 모두 사용하여도 AlN 성장이 가능함을 알 수 있다 [11-13].

Kumagai, Y. 등의 보고에 따르면 AlCl_n 기체는 SiO_2 와 높은 반응도를 가지고 있기 때문에, 반응관으로 사용한 SiO_2 와의 평형 상수도 계산하였다. 성장에 사용된 두 전구체 AlCl과 AlCl_3 의 SiO_2 와의 반응을 각각 K_3 , K_4 로 나타내었다 [11].



K_3 의 경우 $\text{Log} K_3$ 가 1450 °C 부근을 원점으로 하여 온도에 증가에 따라 반비례하지만, 1450 °C 이하의 성장 온도에서는 정반응이 우세하게 일어난다 ($\text{Log}K_3 > 0$). K_4 의 경우, $\text{Log} K_4$ 는 대부분의 온도 범위에서 음의 값을 가지기 때문에 AlCl_3 를 이용한 AlN 성장은 석영관에 대한 영향을 무시할 수 있다 ($\text{Log}K_4 > 0$). K_3 에 관한 평형 상수를 바탕으로 Al 금속에서 생성된 AlCl은 소스 영역 반응관의 SiO_2 와 높은 반응을 하게 된다. 석영관에 의해 소진된 AlCl 만큼 AlCl_n 의 input partial pressure가 감소되기 때문에 현재까지 실험에 사용된 석영관 HVPE는 후막 AlN 에피층 성장에는 적합하지 않다. Freestanding AlN 기판이나 결합 없는 후막 AlN 성장을 위해서는 AlCl_n 의 input partial pressure를 증가시켜야 한다 [14-17].

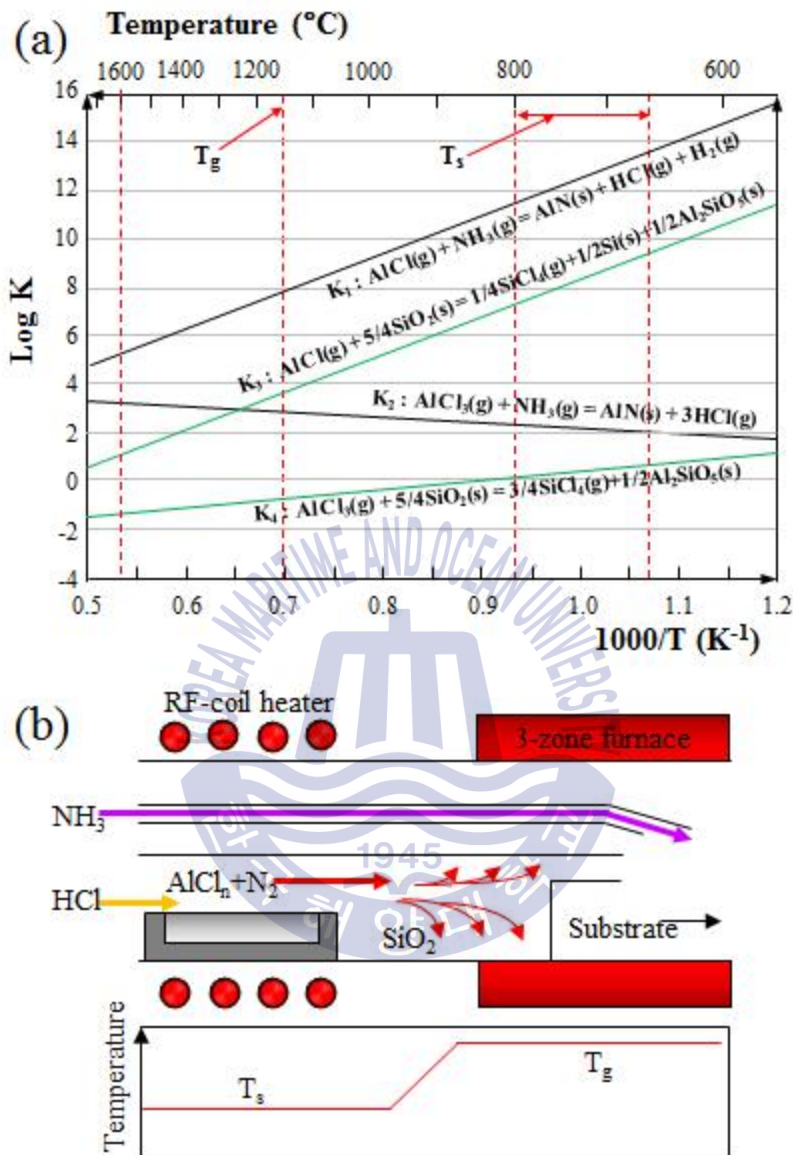


Fig. 32 (a) Values of $\log K$ as a function of reciprocal temperature for the reactions between AlCl , AlCl_3 , and NH_3 , or SiO_2 , and (b) schematic regarding drawback of the growth using a mixed-source HVPE with quartz reactor

5.2 MMS-HVPE 성장 방법

Fig. 33은 기존에 사용되어 왔던 석영관 혼합소스 HVPE의 단점을 해결하고, 양질의 후막 AlN 성장을 위해 설계된 통합 영역 혼합소스 HVPE(modified-zone mixed-source hydride vapor phase epitaxy, MMS-HVPE)의 모식도이다. 반응 가스와 성장 메커니즘은 기존과 동일하지만, 소스 영역과 성장 영역을 분리했던 구조와 달리 기존의 RF 코일로 가열했던 소스 영역을 사용하지 않고 3-영역의 전기로에 소스와 성장 영역을 합친 구조로 변형되었다. 금속-염화물 기체가 석영관을 따라 주입되지 않는 것이 가장 큰 차이점으로, Fig. 33(b)와 같은 흑연 반응 보트에 소스와 성장 기판을 장치하여 사용하였다. 전반부에 위치한 금속 소스 쪽으로 HCl 기체를 흘려주어 반응 기체를 생성하고, 별개의 관으로 암모니아 기체를 후반부의 기판 쪽으로 흘려주어 기판에서 성장이 집중되게 하였다. 특히 기존에 전구체들이 흐르는 소스 영역의 내관(inner tube)을 제거함으로써, Al에서 생성된 AlCl₃이 석영관을 거치지 않고 직접 성장용 기판 영역으로 이동하게 된다. 이러한 구조는 AlCl₃중에 partial pressure가 가장 높지만, SiO₂와의 반응성이 높아 사용하지 못했던 AlCl₃ 기체를 성장에 사용함으로써, 향상된 성장률을 통한 후막 AlN 성장이 가능할 것으로 예상된다. Table 9은 MMS-HVPE를 이용한 AlN 성장 조건을 보여준다. MMS-HVPE는 금속 소스와 성장 기판이 하나의 온도 영역에 장치되도록 설계되어 같은 온도로 가열된다. 반응관의 온도는 1150 °C로 가열되었다. 금속 소스에 흘려준 HCl 기체의 유량은 100 sccm으로 고정하였고, 성장 기판을 향하여 별도의 관을 통해 1000 sccm의 NH₃ 기체를 흘려 AlN 에피층을 성장하였다. 분위기와 운반 가스로 5000 sccm의 N₂를 반응관 내부로 주입했다.

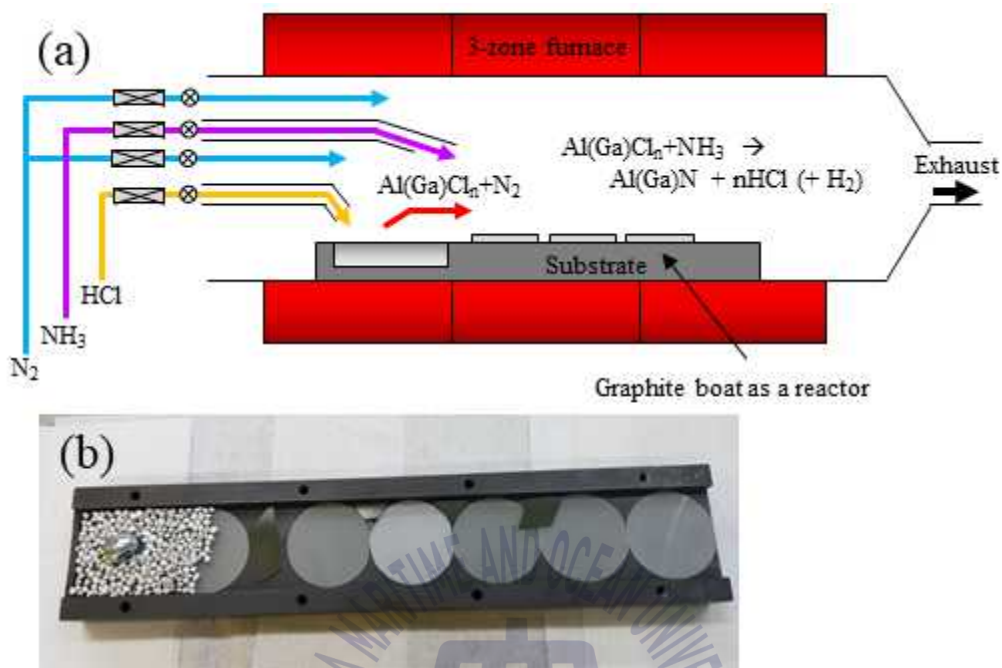


Fig. 33 (a) Schematic diagram of a MMS-HVPE system, and (b) photograph of graphite boat loaded in the furnace as a reactor for the growth of thick-AlN layers

Table 9 MMS-HVPE growth condition for the AlN epilayers

Growth material	AlN
Source zone temperature	1150 °C
Growth zone temperature	1150 °C
Metallic source in the boat	Al + Ga
Flow rate of HCl gas	100 sccm
Flow rate of NH ₃	1000 sccm
Flow rate of N ₂	5000 sccm

5.3 MMS-HVPE로 성장한 AlN의 특성

MMS-HVPE 방법을 이용하여 Table 9의 성장 조건으로 3 시간동안 에피층을 성장 시킨 결과를 Fig. 34에 나타내었다. Fig. 34(a)는 성장된 에피층의 단면 FE-SEM 사진이다. 성장된 AlN은 약 84 μm 의 두께를 가지며, 비교적 평탄한 표면을 가진 것을 확인할 수 있다. 이 때 AlN의 평균 성장률은 0.46 $\mu\text{m}/\text{min}$ 로, 석영 반응관을 사용한 기존의 혼합소스 HVPE 방법에서 0.002 $\mu\text{m}/\text{min}$ 의 낮은 성장률에 비하여 후막 AlN 에피층 성장이 가능할 만큼 크게 증가되었다. 소스에서 생성된 반응가스가 손실 없이 안정적으로 공급된 결과로 판단된다. Input partial pressure는 에피층의 성장률과 비례한 관계를 가지고 있기 때문에, 새롭게 고안한 MMS-HVPE에서 기관으로 공급되는 AlCl_n 의 input partial pressure가 증가되었다는 것을 확인할 수 있다 [11-15].

Fig. 34(b)와 (c)는 각각 XRD로 측정된 대칭면과 비대칭면의 $2\theta/\omega$ 스캔 결과를 나타내었다. (0002)면을 대칭면으로 한 $2\theta/\omega$ 스캔 결과인 Fig. 34(b)에서는 $2\theta=36.04^\circ$ 와 41.66° 에서 AlN (0002)면과 Al_2O_3 (0006)면의 피크가 관찰된 것을 제외하고는 다른 결정면의 회절 피크는 관찰되지 않았다. MMS-HVPE 반응관에서도 c축 결정 방향으로 wurtzite AlN가 성공적으로 성장되었으며, 구조적으로 벌크 특성과 일치함을 확인할 수 있다.

비대칭면의 $2\theta/\omega$ 스캔 결과인 Fig. 34(c)에서는 $2\theta=49.84^\circ$, 57.44° 에서 각각 AlN ($10\bar{1}2$)면과 Al_2O_3 (1106) 피크가 관찰된 것을 제외하고는 다른 결정면의 회절 피크는 관찰되지 않았다. 두 XRD 측정 결과를 바탕으로 AlN/ Al_2O_3 이중 성장에서 $[0001]_{\text{AlN}} \parallel [0001]_{\text{Al}_2\text{O}_3}$, $[10\bar{1}0]_{\text{AlN}} \parallel [11\bar{2}0]_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ 의 결정 방향 관계를 가지며, a축 방향으로도 벌크 특성과 일치한 AlN 에피층을 얻었음을 확인할 수 있다.

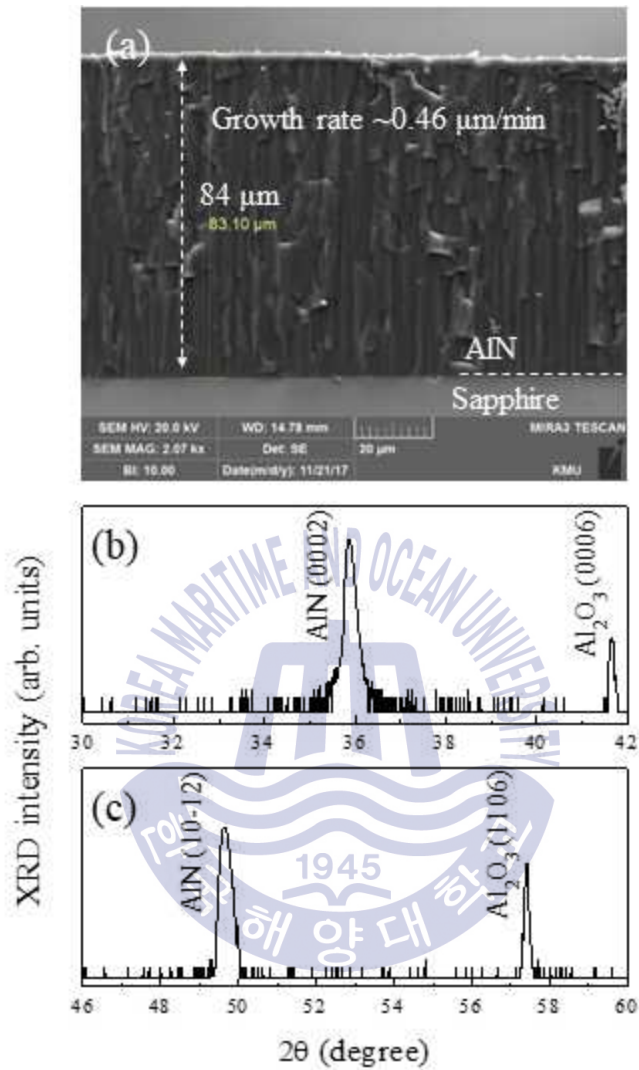


Fig. 34 (a) Cross-sectional FE-SEM image, (b) XRD $2\theta/\omega$ spectrum with $\vec{g} \parallel [0001]_{Al_2O_3}$, and (c) XRD $2\theta/\omega$ spectrum measured with $\vec{g} \parallel [10\bar{1}2]_{AlN}$ of 84 μm thick AlN epilayer on c- Al_2O_3 grown by MMS-HVPE

Fig. 35(a)는 MMS-HVPE로 성장한 84 μm 의 후막 AlN 에피층 표면을 각각 (0002)면과 ($10\bar{1}2$)면으로 측정된 rocking curve 결과와 반치폭 수치를 나타낸 것이다. (0002)면과 ($10\bar{1}2$)면의 rocking curve 피크에 대한 반치폭은 각각 1368 arcsec와 1224 arcsec로 측정되었다. 총 전위 밀도는 $6.68 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ 로서 edge dislocation이 $4.49 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$, screw dislocation이 $2.19 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ 로 측정되어, [제 4장]에서 성장률이 낮은 시료에 비해 높은 결함 밀도를 가진다. input partial pressure가 증가되면서 성장률이 크게 증가하였고, 증가된 성장률에 의한 결정질의 저하가 발생되었다 [14, 17-20].

Fig. 35(b)는 본 시료의 표면을 측정된 라만 스펙트럼을 나타내었다. 본 시료의 라만 측정 결과에서는 657 cm^{-1} 과 890 cm^{-1} 에서 강한 $E_2(\text{high})$ 와 $A_1(\text{LO})$ 라만 피크를 얻었다. c면 결정성을 가지는 248 cm^{-1} 에서 측정된 E_2 포논의 하나인 $E_2(\text{low})$ 와 610 cm^{-1} 에서 $A_1(\text{TO})$ 라만 피크도 관찰된다 [21-24]. 성장 초기 단계의 misalign된 AlN island가 높은 성장률 때문에 에피층 성장 중에 완전히 단결정으로 coalescence되지 못하고 잔존하는 것으로 판단된다. Rocking curve 결과와 마찬가지로 라만 결과에서도 성장률의 증가에 따라 에피층의 결정질이 저하된 것을 확인할 수 있었다 [14, 24]. 그러나 본 실험을 통하여 소자 제조를 위한 후막 에피층의 성장이 가능하기 때문에, 기체 유량이나 성장 온도 등 성장 조건의 최적화가 이루어지면, 결정질을 향상시킬 수 있을 것으로 기대된다.

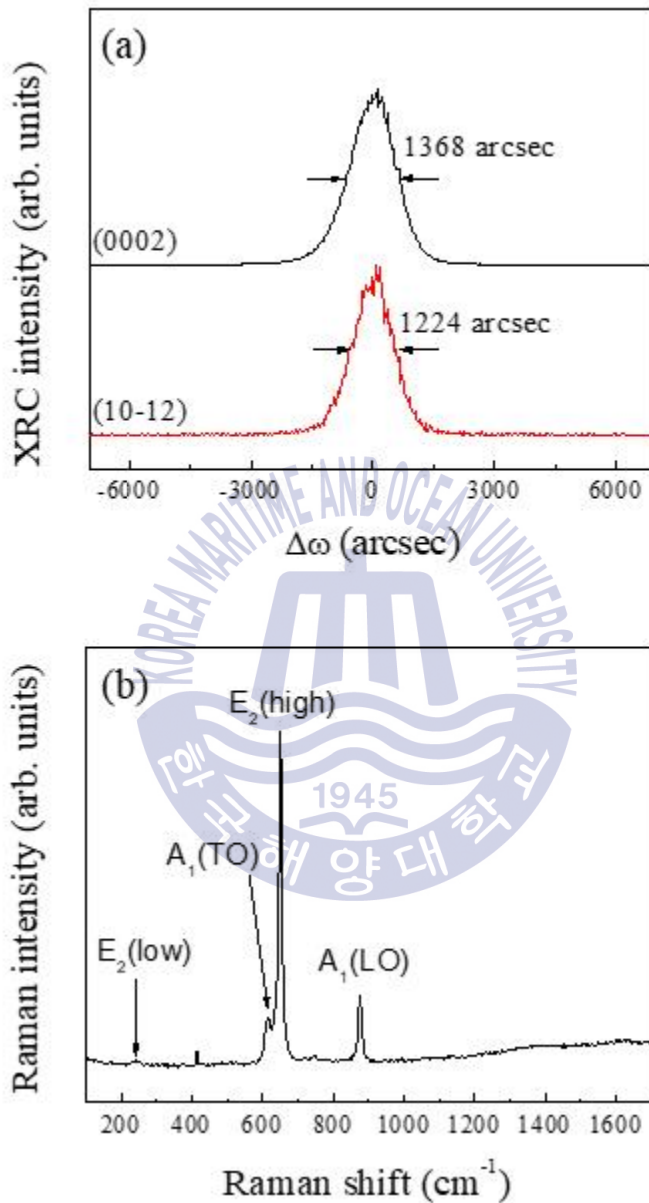


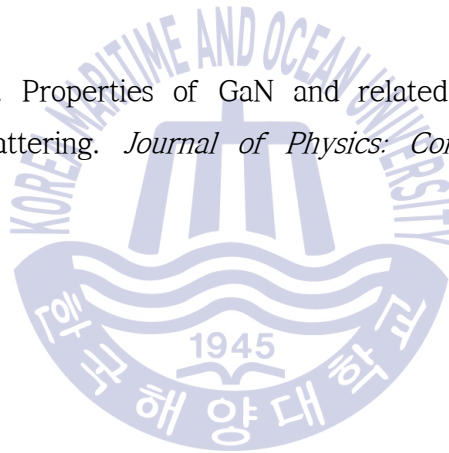
Fig. 35 (a) XRD ω -rocking curves of AlN (0002) and AlN ($10\bar{1}2$), and (b) raman spectrum of 84 μm thick AlN epilayer on c- Al_2O_3 grown by MMS-HVPE

참고문헌

- [1] Jeon, I. et al., 2017. Vertical-type blue light emitting diode by mixed-source hydride vapor phase epitaxy method. *Physica Status Solidi A*, pp.1700491.
- [2] Lee, G.S. et al., 2017. Mechanism of light emission and manufacturing process of vertical-type light-emitting diode grown by hydride vapor phase epitaxy. *Japanese Journal of Applied Physics*, 56(1S), pp.01AD03.
- [3] 전현수 등, 2017. 혼합-소스 수소화학기상법에 의한 청색발광다이오드 제작. *새물리*, 67(4), pp.444-450.
- [4] 전현수 등, 2017. 혼합소스 수소화학기상법(HVPE)을 이용한 에피층의 성장. *새물리*, 67(3), pp.326-332.
- [5] 전인준 등, 2017. HVPE AlN 에피층 성장을 위한 혼합 Ga의 영향에 관한 연구. *새물리*, 67(9), pp.1058-1065.
- [6] Jeon, H. et al., 2017. AlN and AlGa_N layers grown on Si(111) substrate by mixed-source hydride vapor phase epitaxy method. *Japanese Journal of Applied Physics*, 56(1S), pp.01AD07.
- [7] 전인준 등, 2016. 혼합소스 HVPE 방법에 의한 PSS 위의 AlN 에피층 성장. *새물리*, 66(11), pp.1391-1396.
- [8] 전인준 등, 2016. 높은 Al 조성의 HVPE-AlGa_N/Si (111) 에피층의 성장. *새물리*, 66(9), pp.1106-1111.
- [9] Lee, G.S. et al., 2016. Growth of AlN layer on patterned sapphire substrate by hydride vapor phase epitaxy. *Japanese Journal of Applied Physics* 55(5S), pp.05FC02.
- [10] Chase, M.W.J., 1971. *NIST-JANAF thermochemical table*. 4th Ed. American Institute of Physics:Washington D.C.

- [11] Kumagai, Y. et al., 2003. Hydride vapor phase epitaxy of AlN: thermodynamic analysis of aluminum source and its application to growth. *Physica Status Solidi C*, 0(7), pp.2498-2501.
- [12] Pons, M. et al., 2017. HVPE of aluminum nitride, film evaluation and multiscale modeling of the growth process. *Journal of Crystal Growth*, 468, pp.235-240.
- [13] Dhanaraj, G., Byraoppa. K., & Prasad. Vishwanath., 2010. *Springer Handbook of Crystal Growth*. 1st Ed. Springer:Berlin.
- [14] Kumagai, Y., Yamane. T., & Koukitu. A., 2005. Growth of thick AlN layers by hydride vapor-phase epitaxy. *Journal of Crystal Growth*, 281, pp.62-67.
- [15] Paskova, T. & Monemar, B., 2002. *Vacuum Science and Technology: Nitrides as seen by the Technology*. 1st Ed. Research Signpost:India.
- [16] Avrutin, V. et al., 2010. Growth of bulk GaN and AlN: Progress and Challenges. *Proceedings of the IEEE*, 98(7), pp.1302-1315.
- [17] Nagashima, T. et al., 2007. High-speed epitaxial growth of AlN above 1200 °C by hydride vapor phase epitaxy. *Journal of Crystal Growth*, 300(1), pp.42-44.
- [18] Kushvaha, S.S. et al., 2013. Highly c-axis oriented growth of GaN film on sapphire (0001) by laser molecular beam epitaxy using HVPE grown GaN bulk target. *AIP Advances*, 3(9), pp.092109
- [19] Sumi, T. et al., 2015. Homoepitaxial growth of a-plane GaN layers by reaction between Ga₂O vapor and NH₃ gas. *Japanese Journal of Applied Physics*, 54(6), pp.065501
- [20] Charles, M., Banies, Y., Bavard, A., & Bouveyron, R., 2018. High growth rate GaN on 200 mm silicon by metal-organic vapor phase epitaxy for high

- electron mobility transistors. *Journal of Crystal Growth*, 481, pp.89–93.
- [21] Davydov, V.Y. et al., 1998. Phonon dispersion and raman scattering in hexagonal GaN and AlN. *Physical Review B*, 58(19), pp.12899–12907.
- [22] Kunert, H.W. et al., 2003. Raman selection rules in C_{6v}^4 hexagonal crystal: allowed combinations and overtones of vibrational modes in wurtzite GaN. *Crystal Research and Technology*, 38(3–5), pp.366–373.
- [23] Bagnall, K.R., Dreyer, C.E. Vanderbilt, D., & Wang, E.N. 2016. Electric field dependence of optical phonon frequencies in wurtzite GaN observed in GaN high electron mobility transistors. *Journal of Applied Physics*, 120(15), pp.155104.
- [24] Harima, H., 2002. Properties of GaN and related compounds studied by means of raman scattering. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 14(38), pp.R967–R993.



제 6 장 결 론

본 논문에서는 파워 반도체 소자 등으로 활용될 수 있는 저결함 GaN, AlN 계열의 질화물 반도체 에피층의 HVPE 성장에 관한 연구를 다루었다.

200 μm 두께의 후막 GaN를 사파이어 기판 위에 성장 시키고, 성장 두께에 따라 전위 밀도가 감소되어 결정질이 향상됨을 확인하고, freestanding 기판이나 소자 제조 방향으로 활용될 수 있을 정도의 양호한 결정질을 가진 GaN 후막 에피층을 얻을 수 있었다.

Al+Ga 혼합 소스를 사용한 HVPE 성장에서 혼합 소스의 원자 비율의 조절을 통하여 AlGaN의 Al 조성을 제어하였으며, 소스의 Al 원자 비율과 에피층의 Al 조성은 비례관계에 있었다. 또한 혼합 소스 영역의 gaseous partial pressure를 소스 영역 온도에 의해 제어하여 Al 조성을 조절하였고, 타 연구에 비해 높은 Al 조성을 가지는 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($x > 0.75$) 에피층을 성장 시킬 수 있었다.

Al+Ga 혼합 소스에서 소량으로 혼합된 Ga이 Al 표면에 생성된 질화막과 산화막을 제거하여 Al 금속을 성장에 참여할 수 있도록 활성화시키는 현상을 규명했다. 또한 혼합 소스 내의 Ga은 Al에 비해 빠른 속도로 소모되고, Ga이 소진되기 전까지는 Al 조성이 높은 AlGaN 에피층이 핵성장된다. Ga이 소진된 이후에는 남아있는 Al에 의해서 AlN 성장이 연속적으로 진행되며, 장시간 성장시킨 에피층에서는 Ga이 없는 AlN 에피층을 얻을 수 있었다.

마지막으로 기존 혼합 소스 HVPE 방법에서 낮은 성장률로 인해 후막 AlN 에피층을 성장시키기 힘든 문제를 극복하기 위해 MMS-HVPE 방법을 고안하였다. MMS-HVPE 방법으로 소스 영역 온도 증가에 따라 AlCl 전구체와 석영관의 반응이 일어나는 문제점을 해결하였으며, 성장 영역으로 공급되는 AlCl의 input partial pressure를 증가시킴으로써 후막 AlN 에피층을 성장시킬 수 있었다.

혼합소스 HVPE 기반의 후막 GaN, AlN 에피층을 얻고, 기존에 성장의 한계가 있었던 HVPE-AlN 에피층 성장의 새로운 방법을 제시함으로써 고품질 질화물 반도체 기판의 제조가 용이할 것으로 전망된다. 또한 혼합소스 HVPE 방법을 이용하여 후막 GaN 성장과 나노 두께의 AlGa_xN, AlN 에피층을 성장시킬 수 있었으며, AlGa_xN의 Al 조성의 제어가 가능함으로써, HVPE 기반의 이중접합 구조 파워 소자의 개발도 기대된다.



Publication list

- [1] Sung Geun Bae, Injun Jeon, Hunsoo Jeon, Kyoung Hwa Kim*, Min Yang, Sam Nyung Yi, Jae Hak Lee, Hyung Soo Ahn*, Young Moon Yu, Nobuhiko Sawaki, and Suck-Whan Kim*, Fabrication of selective-area growth InGaN LED by mixed-source hydride vapor-phase epitaxy. *Japanese Journal of Applied Physics*, 57(1S), 01AD03 (2018).
- [2] Injun Jeon, Sung Geun Bae, Hunsoo Jeon*, Kyoung Hwa Kim, Min Yang, Sam Nyung Yi, Hyung Soo Ahn*, Young Moon Yu, Nobuhiko Sawaki, and Suck-Whan Kim*, Vertical-type blue light emitting diode by mixed-source hydride vapor phase epitaxy method. *Physica Status Solidi A*, 1700491 (2017).
- [3] 전인준, 배승근, 양민, 이삼녕, 안형수, 전현수, 김경화, 이재학, 김석환, HVPE AlN 에피층 성장을 위한 혼합 Ga의 영향에 관한 연구. *새물리*, 67(9), 1058 (2017).
- [4] Hunsoo Jeon, Injun Jeon, Gang Seok Lee, Sung Geun Bae, Hyung Soo Ahn*, Min Yang, Sam Nyung Yi, Young Moon Yu, Yoshio Honda, Nobuhiko Sawaki, and Suck-Whan Kim*, AlN and AlGa_N layers grown on Si(111) substrate by mixed-source hydride vapor phase epitaxy method. *Japanese Journal of Applied Physics*, 56(1S), 01AD07 (2017).
- [5] 전현수, 전인준, 배승근, 이삼녕, 양민, 안형수*, 유영문, 이상칠, 김석환*, 혼합-소스 수소화합기상법에 의한 청색발광다이오드 제작. *새물리*, 67(4), 444 (2017).
- [6] 전현수, 전인준, 안형수*, 신기삼, 이상칠, 김석환*, 혼합소스 수소화합기상법(HVPE)을 이용한 에피층의 성장. *새물리*, 67(3), 326 (2017).

- [7] 전현수, 전인준, 안형수*, 신기삼, 이상철, 김석환*, 혼합소스 수소화합기상법(HVPE)을 이용한 에피층의 성장. *새물리*, 67(3), 326 (2017).
- [8] 전인준, 이찬빈, 배승근, 이강석, 양민, 이삼녕, 안형수*, 전현수*, 유영문, 김석환*, 혼합소스 HVPE 방법에 의한 PSS 위의 AlN 에피층 성장. *새물리*, 66(11), 1391 (2016).
- [9] 전인준, 이강석, 배승근, 양민, 이삼녕, 안형수*, 전현수*, 유영문, 김석환*, 높은 Al 조성의 HVPE-AlGa_N/Si (111) 에피층의 성장, *새물리*, 66(9), 1106 (2016).
- [10] Injun Jeon, Ha Young Lee, Ji-Yeon Noh, Hyung Soo Ahn, Sam Nyung Yi*, Hunsoo Jeon, Min Jeong Shin, Young Moon Yu, and Dong Han Ha, Pole figure measurement of the initial growth of GaN nanoneedles on GaN/Si(111) by using hydride vapor phase epitaxy. *Journal of the Korean Physical Society*, 69(5), 837-841 (2016).

