



저작자표시-동일조건변경허락 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.
- 이차적 저작물을 작성할 수 있습니다.
- 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



동일조건변경허락. 귀하가 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공했을 경우에는, 이 저작물과 동일한 이용허락조건하에서만 배포할 수 있습니다.

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

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

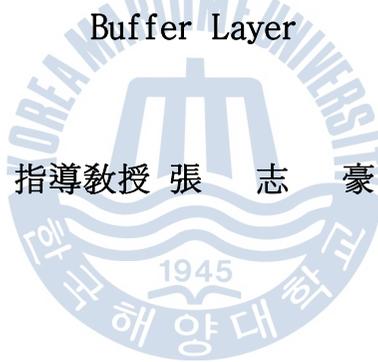
이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

理學碩士 學位論文

열분해층을 이용한 자립형 GaN 기판의
HVPE 성장에 관한 연구

A Study on the Fabrication of Freestanding GaN Substrate
by Hydride Vapor Phase Epitaxy using a Decomposable
Buffer Layer



指導教授 張 志 豪

2014年 2月

韓國海洋大學校 大學院

應用科學科 半導體物理專攻

金 施 耐

本 論 文 을 金 施 耐 의 理 學 碩 士 學 位 論 文 으 로
認 准 함



委員長 梁 璿 (印)

委 員 金 泓 承 (印)

委 員 張 志 豪 (印)

2014 年 2 月

韓國海洋大學校 大學院

목 차

List of Figures	i
List of Tables	iii
Abstract	iv

1. 서론

1.1 개요	1
1.2 GaN의 특성	
1.2.1 물리적 특성	1
1.2.2 응용 분야	3
1.2.3 GaN 성장에서의 문제점	6
1.3 자립형 GaN 기판의 배경	
1.3.1 자립형 GaN 기판의 필요성	10
1.3.2 GaN의 자발적 분리를 위한 종래 연구	12
1.4 본 연구의 목적	14
참고문헌	16

2. 실험

2.1 성장 방법	
2.1.1 Hydride Vapor Phase Epitaxy; HVPE	18
2.2 측정 방법	
2.2.1 Field Emission Scanning Electron Microscope; FS-SEM	20
2.2.2 High Resolution X-ray diffraction; HR-XRD	22
2.2.3 Micro Raman spectroscopy	24
2.2.4 Cathodoluminescence; CL	25
2.2.5 Photoluminescence; PL	26
2.2.6 Hall measurement	28
참고문헌	30

3. 새로운 완충층 설계	
3.1 개요	31
3.2 새로운 완충층 설계의 전제조건	31
3.2.1 one-step process	31
3.2.2 Reduction of crack	32
3.3 Decomposable buffer layer (DBL)의 도입	34
3.3.1 GaN의 열분해 특성	34
3.3.2 자립형 GaN 제작을 위한 DBL의 역할 규명	38
3.3.3 온도에 의존하는 DBL의 성장조건 최적화	40
3.3.4 DBL의 화학적 반응 원리	45
참고문헌	48
4. 고품질 자립형 GaN 구조의 최적화	
4.1 개요	49
4.1.1 DBL을 적용한 자립형 GaN의 제작 순서	49
4.2 GaN의 안정적 분리를 위한 최적화 조건	
4.2.1 성장 온도(열처리)에 의존하는 분리 비율	53
4.2.2 보호층 (Cap Layer)의 역할	57
4.3 자립형 GaN 기관의 특성 평가	
4.3.1 결정학적 특성	58
4.3.2 광학적 특성	66
4.3.3 전기적 특성	69
참고문헌	70
5. 요약 및 결론	72
감사의 글	74
연구실적	75

List of Figures

Fig. 1.1 Band-gap and chemical-bond lengths of compound semi-conductors that emit in the visible range of the electromagnetic spectrum. The visible spectrum is shown as related to the energy gap of the semiconductor	5
Fig. 1.2 Phase diagram of GaN	8
Fig. 1.3 (a) Efficiency droop in LED depend on substrate, (b) Transmission Electron Microscope images of Soraá's GaN on GaN TM crystals(right) and conventional GaN material(left).	11
Fig. 2.1 Schematic diagram of HVPE system	19
Fig. 2.2 Schematic of a scanning electron microscope	21
Fig. 2.3 (a) Type of Raman scattering, (b) Intensity of Raman band ...	24
Fig. 2.4 Radiative recombination processes in a semiconductor. Every transition accompanies an emission of energy as a light with different wavelength	27
Fig. 2.5 Hall measurement	29
Fig. 3.1 (a) Schematic cross-sectional view of GaN/sapphire heterostructure, and (b) the stress distribution	33
Fig. 3.2 Gibbs free energy of GaN calculated as a function of temperature	35
Fig. 3.3 Thermally induced decomposition of GaN and the corresponding flux of nitrogen from the GaN surface using a heating rate of 0.3 K/s	37
Fig. 3.4 Schematic diagram of the experimental procedure for role	

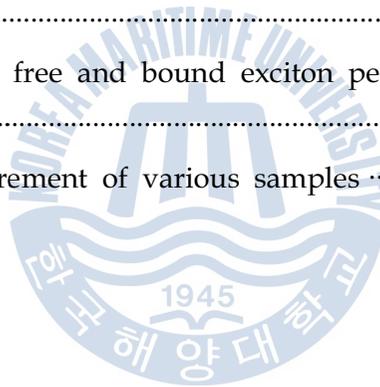
verifying of DBL	39
Fig. 3.5 FWHM of XRC for DBL-GaN grown at different temperature	42
Fig. 3.6 The entire surface of the DBL-GaN is transformed into metallic Ga by annealing, giving rise to the dark colour in the upper half of the specimen pictures	43
Fig. 3.7 Surface morphologies of (a) DBL template, and (b) annealed DBL template	44
Fig. 3.8 Surface morphologies of (a) annealed DBL template, and (b) removal liquid Ga by HCl	46
Fig. 3.9 Section of phase diagram at 1bar pressure. above 1117 K GaN decomposes into liquid and gas, virtually pure gallium and N ₂ , respectively. Solid symbols denote solid GaN, open symbols denote GaN decomposed into liquid+gas	47
Fig. 4.1 Schematic diagram of fabrication sequence for in-situ self-separated FS-GaN by thermal decomposition of GaN	51
Fig. 4.2 Growth condition	52
Fig. 4.3 Cross-sectional SEM images of (a) the interface; high density void structure, and (b) self-separated FS-GaN	52
Fig. 4.4 Backside images of GaN on sapphire substrate depend on growth temperature of cap layer (CPL)	55
Fig. 4.5 Separation ratio of GaN during the CPL growth at the elevating temperatures (800~1000 °C)	56
Fig. 4.6 Cross-sectional Raman scattering spectra in a function of the distance from the interface. (a) sample A; HT-GaN/MT-GaN /LT-GaN /Sapphire substrate, and (b) sample B; HT-GaN /CPL. The arrow indicates the starting position (d=0) for each sample	59
Fig. 4.7 CL images show that (a) sample A; HT-GaN/MT-GaN/	

LT-GaN/Sapphire substrate and (b) sample B; HT-GaN/CPL, and (c) the data of selected regions in CL images	62
Fig. 4.8 FWHM of XRC for GaN (0002) and (10-12) reflections from a 250 μm thick FS-GaN	64
Fig. 4.9 Low-temperature PL spectrum of self-separated 250 μm thick GaN at 12 K magnified near band edge emission	67



List of Tables

Table 1.1 Properties of GaN	2
Table 1.2 Material properties of substrate for GaN epitaxy	9
Table 1.3 Development history of FS-GaN substrate by HVPE	13
Table 2.1 The effects of substrate and epilayer parameters upon the rocking curve	23
Table 4.1 Structural properties of fabricated FS-GaN by various techniques	65
Table 4.2 Positions of free and bound exciton peaks in various samples	68
Table 4.3 Hall measurement of various samples	69



Abstract

Freestanding GaN (FS-GaN) substrate is inevitable for the high power and high speed optoelectronic devices. However, it is still difficult to obtain high quality large-area GaN substrate with low-cost. In this thesis, it is proposed to introduce a decomposable buffer layer (DBL) to fabricate the FS-GaN. Hydride vapor phase epitaxy (HVPE) is used to fabricate FS-GaN, and the growth condition for DBL and cap layer (CPL) were optimized to grow high quality thick GaN. The crystal quality of HT-GaN has been investigated in terms of optical, electrical and structural quality. This thesis consists of five chapters.

In chapter 1, the fundamental GaN properties, problems in the fabrication of FS-GaN substrate, and many application of the GaN are introduced. At the end of the chapter, the purpose of this study is addressed.

Chapter 2 describes the experimental and characteristic methods. HVPE was used as the growth method, field emission scanning electron microscopy (FE-SEM), high resolution x-ray diffraction (HR-XRD), micro Raman, cathodoluminescence (CL), photoluminescence (PL), Hall effect measurement were used as the characterization methods.

In chapter 3, DBL growth was optimized in terms of the thermal decomposition of GaN. Also, the chemical reaction mechanism and roles of DBL were described.

Chapter 4 describes on the design of growth and separation processes by using DBL. Also, the role of CPL was described. Moreover, investigate the feasibility of our proposal to fabricate the high quality FS-GaN substrate through the characterization of structural, optical and electrical properties of self-separated GaN.

Finally, the results found in this thesis are summarized and concluded in the chapter 5.

제 1 장 서론

1.1 개요

이 장에서는 본 연구의 핵심 물질인 질화갈륨(GaN)의 물리적 특성에 대해 설명할 것이다. 또한, 최근 질화갈륨의 다양한 응용분야에 다방면으로 적용 가능한 고품질 GaN 기판의 필요성이 증대됨에 따라 자립형 GaN 기판을 얻기 위한 종래 기술을 언급한다. 마지막으로 종래연구의 문제점을 파악하여 본 연구의 목적을 소개한다.

1.2 GaN의 특성

1.2.1 물리적 특성

GaN과 다른 III족 질화물은 금속성의 원자들이 매우 작은 질소 원자들과 강한 결합을 하고 있기 때문에 GaAs 또는 InP와 같은 III-V족 물질과 비교하여 특별한 물리적 특성을 가진다. 갈륨 (^{31}Ga 또는 Ga)과 질소 (^{14}N 또는 N)는 인접한 원자들 사이에서 sp^3 혼성궤도함수의 형태를 가지며, N은 원자사이즈 뿐만 아니라 이온 반지름이 매우 작다. 그러므로 전기적으로 핵에서 매우 강한 결합력을 가진다. 결과적으로 GaN는 이온결합뿐만 아니라 공유결합 길이가 매우 짧고 강한 결합을 한다. 이러한 특징은 GaN이 높은 녹는점, 열적 그리고 화학적 안정성 그리고 넓은 밴드갭과 높은 열전도성과 밀접한 관계가 있다. 표 1.1은 GaN의 물리적 특성을 요약하여 나타내었다.

Table 1.1 Properties of GaN

Property	Value	Ref.
Energy band gap (eV) (@300K)	3.44	[1]
Lattice constants (@300K)		
a (nm)	0.318843	[1]
c (nm)	0.518524	
Thermal expansion coefficient ($10^{-6}/\text{K}$)		
a	5.59	[1]
c	3.17	
Density (g/cm^3)	6.15	[2]
Infrared refractive index	2.3	[3]
Thermal conductivity ($\text{W}/\text{cm}\cdot^\circ\text{C}$)	> 2.1	[4]
Electron affinity (eV)	3.4	[5]
Heat capacity (@300K)($\text{J}/\text{mol}\cdot\text{K}$)	35.3	[1]
Group of symmetry	C63mc	[1]

1.2.2 응용 분야

최근 에피택셜 GaN는 light emitting diodes (LED), laser, high power, high temperature와 high frequency electronic applications을 포함한 반도체 소자 제작을 위한 가장 안정적이고 넓은 밴드갭을 가진 물질로서 각광받고 있다[6]. 이러한 특징은 청색 광원 제작을 위한 두 가지의 기본적인 이유를 가진다. 이 중 가장 중요한 것이 Al-Ga-In-N형태와 관련된 넓은 밴드갭이며, 이것은 그림 1.1의 스펙트럼에 포함되어 있다. $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 3원 합금은 그림 1.1의 질화 삼각형의 낮은 부분의 대표물질이며, InN는 0.6~0.7 eV의 밴드갭 범위를 가지고, GaN는 3.4 eV의 밴드갭을 가진다[7]. 질화물질의 넓은 밴드갭 보다 더 중요시 되는 장점은 강한 발광과 높은 전류 조건 하에서 매우 안정적인 물질로써 강한 화학적 결합을 한다는 것이다. 더욱이 GaN, InN와 AlN은 모든 직접 천이형 밴드갭 반도체로서 광학 소자에 응용될 수 있으며, 이는 InGaN 또는 AlGaIn와 같은 3족 질화물의 3원소 화학물질로써 전적으로 자외선 영역에서 가시광 범위를 넘는 발광영역을 나타낸다. GaN 기반의 광학 소자의 개발은 디스플레이와 광소자산업에 큰 영향력을 보인다. GaN 기반의 가시광 발광다이오드는 full-color display의 청색과 녹색 LED의 응용, 교통신호등, 백색 LED가 적용되는 자동차등과 실내등과 같이 다양한 조명으로 이미 상업화 되었다 [8]. 게다가 청색 laser diodes (LD)는 대용량의 digital versatile disk (DVD)로 사용된다[9]. 녹색 LD는 휴대용 laser display에 사용될 것이며, AlGaIn 기반의 광 검출기 또한 solar-blind UV detection으로 유용하게 사용되고 미사일 검출뿐만 아니라 가스 터빈의 조정을 위한 flame sensor로서도 응용한다. 그러므로 GaN 기반의 광학소자는 GaN의 훌륭한 광학적 특성 때문에 다양한 분야에서 광범위 하게 사용될 것이다. 직접천이형 밴드갭과 InGaIn 물질 시스템이 만든 넓은 영역은 고효율의 multi-junction solar cell을 제작하는 것이 가능하기 때문에 광전지로서 유용하게 사용된다. 모형제작을 위한 효율은 50%보다 높음으로써 solar cell을 인식하기 위해 요구되는 물질의 밴드갭이 2.4 eV 이상이다[10]. 넓은

밴드갭 범위에 더하여, 질화물은 운반자의 낮은 유효질량, 높은 이동도, 높은 peak과 포화속도, 높은 흡수계수와 방사선과 같이 광전지 특성에서의 우수성을 입증하였다. III-V족 질화물 기술은 높은 결정 구조와 광학적 소자로 성장할 가능성이 증명되었고, 고효율의 광전지로써의 잠재력을 확인하였다[11].

또한, 최근에는 광소자뿐만 아니라 고주파, 고출력 전력반도체로도 그 응용영역을 넓혀 가고 있다. 기존에 사용된 실리콘 웨이퍼 보다 전력 손실을 크게 줄일 수 있는 GaN 기반의 전력반도체는 GaN의 넓은 밴드갭과 높은 항복전압, 낮은 온 저항, 빠른 스위칭 속도를 가지는 장점으로부터 에너지 절약 및 제품 축소를 위해 전력공급 장치나 전력 변환 장치에 사용된다.



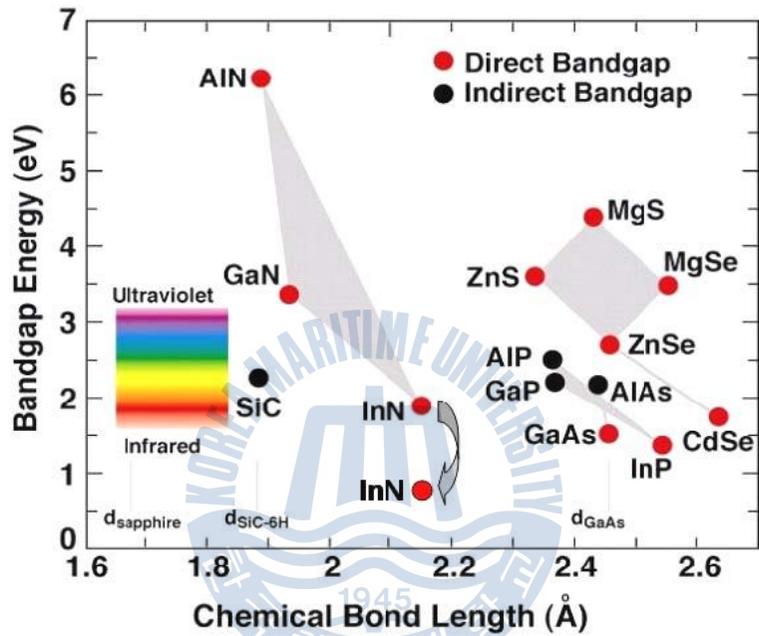


Fig. 1.1 Band-gap and chemical-bond lengths of compound semiconductors that emit in the visible range of the electromagnetic spectrum. The visible spectrum is shown as related to the energy gap of the semiconductor[12].

1.2.3 GaN 성장에서의 문제점

GaN는 소자 제작과 에피택시를 위한 기판으로써 최적의 물질이지만 자립형 GaN 기판이 상업화되기에는 아직 시간이 필요하다. 그림 1.2 에서와 같이 GaN의 높은 질소 분해 압력으로 Si 등과 같은 용액(melt)로 부터의 GaN 단결정 성장은 2,220 °C 이상의 고온과 6 GPa 이상의 고압을 요구하기 때문에 단결정 bulk GaN를 성장하는 것이 어렵다[13]. 그러므로 이종기판 위에 성장된 GaN의 품질을 높이기 위한 여러 가지 연구가 진행되고 있지만 그에 따르는 문제점이 제기된다. 첫 번째는 이종기판에서 성장되는 GaN는 hetero-epitaxy법에 의한 성장으로 박막의 품질을 저하시키게 된다. 이러한 문제는 GaN 층이 표 1.2에서와 같이 사파이어, SiC, LiGaO₂등과 같은 이종기판에서 성장될 때 격자 부정합(lattice misfit) 및 열팽창 계수(TEC mismatch)의 차이로 인해 발생하는 문제가 원인으로 작용한다[6].

품질 저하의 원인은 GaN 에피택시 성장에서 가장 많이 사용되는 사파이어의 경우 GaN와 16%가 넘는 큰 격자 부정합도와 열팽창 계수 차이가 주요한 원인으로 작용한다. 결과적으로, 사파이어 기판과 성장된 GaN 층 사이의 격자 부정합은 GaN 박막 내부의 높은 전위밀도를 발생시키며, 큰 열팽창 계수의 차이로 인해 성장 완료 후 냉각 시 시료의 파손을 발생시킬 수 있다.

이러한 문제를 해결하기 위해 완충층으로 저온층을 사용하여 표면 GaN 층의 결정성과 전기적, 그리고 광학적 특성을 개선할 수 있다. 하지만 아직까지 고효율 및 수명이 긴 소자를 제작하기에는 제약이 따른다. 이러한 문제로 인해 발생하는 양자효율 감소와 비방사성 재결합과 같은 현상은 GaN 기반의 소자를 제작되었을 시 작동오류와 같은 문제가 제기되는데, 이는 소자의 작동이 활성층의 접촉온도에 영향을 많이 받는다. 또한, 소자의 오작동은 전위와 같은 결함 영역에서 주로 발생하며 그것은 대부분 작동 중 소자에서 발생하는 열에 의한 경우가 대부분이다[14].

이러한 문제로 인해, GaN 성장 시 이종기판과의 격자 부정합 및 열팽

창 계수의 차이를 완화시키기 위하여 ZnO, InN, LT-AlN 등과 같은 물질을 이용한 계면의 완충층이 개발되었다. 또한, 사파이어 기판에 임의의 마스크를 형성하여 선택 성장과 측면 성장을 도모하여 결함을 감소시키는 연구가 진행되고 있다.



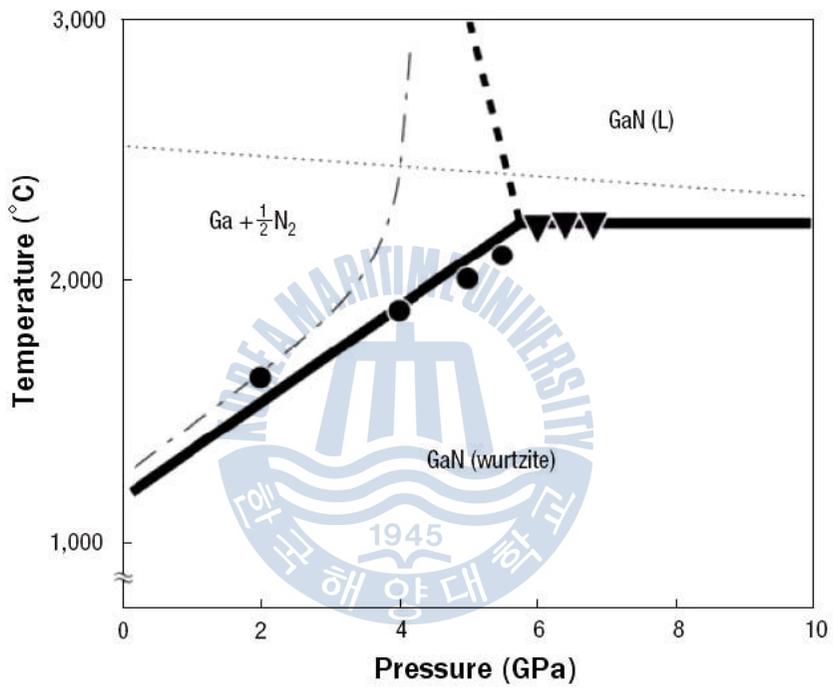


Fig. 1.2 Phase diagram of GaN[15].

Table 1.2 Material properties of substrate for GaN epitaxy.

Crystal	Structure	Lattice misfit [%]	TEC mismatch [%]	Price (c-plane) 10×10mm (\$)
GaN	Wurtzite	0	0	1295
AlN	Wurtzite	3	33	-
Sapphire (Al ₂ O ₃)	Corundum	16	-25	5
SiC (6H)	Wurtzite	4	24	220
Si	Diamond	-17	115	29 (4inch)
GaAs	Zincblende	-20	-7	100 (2inch)
LiAlO ₂	Orthorhombic	-1	-21	54
LiGaO ₂	Orthorhombic	1	-23	65
ZnO	Wurtzite	-2	-13	140

1.3 자립형 GaN 기판의 배경

1.3.1 자립형 GaN기판의 필요성

최근 Sora아사에서 발표한 전류밀도 증가에 따른 외부양자효율을 나타낸 그래프인 그림 1.3(a)에서 기판 종류에 따른 효율의 차이를 확인할 수 있다[16]. 이러한 차이는 그림 1.3(b)의 TEM(transition electron microscopy) 단면 사진으로 그 원인을 확인할 수 있다. 이종기판에서 성장된 GaN의 TEM 단면 사진에서는 고밀도의 결함을 쉽게 발견할 수 있지만, 동종기판인 GaN 기판을 사용할 경우 결함이 현저히 감소한 것을 확인할 수 있다. 이때, 효율 특성은 이러한 GaN의 내부 결함에 의해 그 특성이 감소되는데, 전자와 정공의 재결합(electron-hole recombination process)에서 비발광(nonradiative center)으로 작용하기 때문에 광자(photon)를 이용하는 LED 소자의 효율에 결정적인 영향을 미치게 된다. 또한, 소자로 제작하였을 시 임계전압이 증가하여 전력소모가 높고 발열 등의 물리적 결함에 의한 수명저하를 초래할 수 있다. 그러므로 고효율의 GaN 기반의 소자를 제작하기 위해서는 GaN기판이 필수적임을 확인할 수 있다.

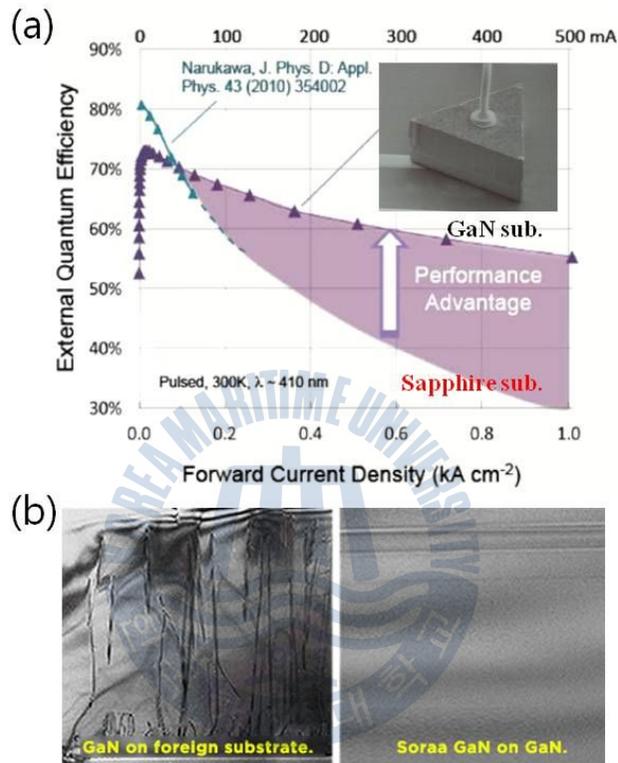


Fig. 1.3 (a) Efficiency droop in LED depend on substrate, (b) Transmission Electron Microscope images of Soraa's GaN on GaNTM crystals(right) and conventional GaN material(left).

1.3.2 GaN의 자발적 분리를 위한 종래 연구

GaN의 우수성이 입증됨에 따라 단결정 GaN 기판을 제작하기 위한 여러 가지 노력이 시도되었다. 하지만 GaN의 특수한 성질에 의해 bulk 형태의 단결정 GaN을 얻기가 힘들어 지므로, 이종기판에 성장된 GaN을 인위적으로 분리시키는 기술이 연구되었다. 특히 HVPE를 이용한 연구가 활발히 진행되었는데, 이는 약 100 $\mu\text{m/hr}$ 보다 높은 성장률로 인해 2인치 크기의 기판에 수백 마이크로미터의 두께를 가지는 GaN을 쉽게 성장할 수 있다. HVPE를 사용하여 최근에는 3인치 FS-GaN 기판을 얻을 수 있었고, 사파이어 기판으로부터 성장된 후막 GaN을 분리하였다[18].

분리 기술의 시초로, 사파이어 기판을 사용한 GaN LD 구조는 경면으로 쪼개는데 어려움에서 시작되었다. 기판의 분리 기술은 보편적으로 LD의 공극구조 형성을 위해 사용되었으며 게다가 사파이어($0.5 \text{ W/cm}\cdot\text{K}$)는 LD로부터 발생하는 열 손실이 GaN($1.3 \text{ W/cm}\cdot\text{K}$) 만큼 높지 않다. 그러므로 완전한 GaN 기판위에 LD를 성장하여야 하며, 그것은 쉬운 공극과 높은 열전도도를 얻을 수 있다. 이러한 이유 때문에 FS-GaN 기판은 1998년 처음으로 사파이어 기판 연마 기술이 개발되었다.

상기한 연마기술을 시작으로 표 1.3은 HVPE를 이용하여 FS-GaN기판 제작에 도입된 연구를 시기별로 분류하여 정리하였다. 사파이어 기판은 어떠한 식각용액에서도 식각반응이 거의 일어나지 않으므로 성장된 GaN으로부터 사파이어 기판을 제거하는 것은 어렵다. 이러한 이유로부터 기계적인 연마, 화학적 식각이 가능한 기판사용, Laser Lift Off(LLO), VAS, FACLEO와 같은 사파이어 기판을 제거하기 위한 다양한 연구가 개발되고 있다.

Table 1.3 Development history of FS-GaN substrate by HVPE

Fabrication technique	substrate for GaN growth	Developer (year)	Ref.
Sapphire polishing	Sapphire	Nichia (1998)	[19]
chemical etching of Si substrate	Si	Taejon national Univ. (1998)	[20]
Laser lift-off	Sapphire	ATMI (1999)	[21]
Chemical etching of GaAs substrate	GaAs	Sumitomo (2001)	[22]
Void-Assisted Separation	Sapphire	Hitachi (2003)	[23]
Facet-Controlled Epitaxial Lateral Overgrowth (FCELO)	Sapphire	Sumitomo (2005)	[24]
Evaporable buffer layer (EBL)	Sapphire	Tohoku Univ. (2007)	[25]
random-islands (r-FIELO)	Sapphire	Furukawa (2012)	[26]

1.4 본 연구의 목적

GaN 기반의 광소자 제작을 위한 중대한 문제는, 1) 전위와 같은 결합 영역 근처에서 열적, 전기적 손상의 저하, 2) 활성층으로 부터의 불충분한 열적 손실이다. 이러한 문제를 해결하기 위해서는 낮은 전위밀도의 고품질 GaN 결정과 열적 손실을 막기 위한 방법이 요구된다. 적절한 기판위에 GaN을 성장하는 것은 GaN의 동일한 격자 파라미터와 높은 열적 전도성 등이 이러한 문제를 해결하기 위한 최고의 방법이다.

이러한 점은 GaN 기판이 소자 제작 및 GaN 에피택시를 위한 기판으로써 최고의 선택이며, hetero-epitaxy와 관련한 모든 문제들을 제거할 수 있다. Homo-epitaxy는 hetero-epitaxy와 비교하여 결정 분극, 불순물의 농도, 그리고 strain을 받는 층의 두께를 조절하는데 용이하다. 2차원 성장 모드 박막의 GaN homo-epitaxy는 SiC 와 사파이어 기판에서 요구되는 질화 또는 완충층이 필요하지 않는다. 하지만, homo-epitaxy를 위한 GaN 기판을 얻는 것이 어려우므로 후막 hetero-epitaxy GaN는 주로 HVPE를 사용하여 사파이어 기판 위에 성장하는 방법을 사용하고, GaN homo-epitaxy를 위한 기판을 제작하지 위하여 이종기판으로부터 분리한다.

잘 알려진 바와 같이, HVPE를 이용한 GaN 기판의 제작에서 사파이어 기판을 제거하는 것이 가장 큰 문제이다. 사파이어 기판은 어떠한 에칭 용액에서도 강한 물질이기 때문에 이러한 문제를 해결하기 위하여 polishing, laser lift-off (LLO), void-assisted separation (VAS), and facet-controlled epitaxial lateral overgrowth (FACLEO)와 같은 다양한 시도가 진행되었다. 하지만 laser lift-off 기술은 레이저를 조사하는 동안 GaN의 파손 문제가 발생하고[27], 다른 접근 방법으로는 HVPE로 후막 GaN을 성장하기 전에 MOCVD를 이용하여 GaN의 템플릿을 성장하고 마스크 물질의 증착과 같은 방법은 복잡한 공정과정을 수반하게 된다. 그러므로 GaN의 분리와 성장을 위해서는 단순하고 쉬운 방법이 현실적으로 중요한 관점이 된다.

결론적으로, 본 연구는 decomposable buffer layer (DBL)를 이용하여 자발적으로 분리된 FS-GaN을 단일 공정에서 간단하게 제작하는 것을 목적으로 한다. 또한, DBL-GaN은 사파이어 기판에 가장 인접한 계면에 위치하며, 고온 성장 중에 열분해 되어 상변화를 겪고, 후막 GaN은 사파이어 기판으로부터 들뜬 상태가 된다. 이러한 방법은 어떠한 외부 에너지를 필요로 하지 않으므로 자발적인 분리가 가능하며, 분리된 후막 GaN의 품질을 보상할 수 있다. 그러므로 본 연구에서는 FS-GaN의 제작에서의 중요한 문제들은 해결할 수 있는 적절한 해결책을 제시한다.



참고문헌

- [1] L. Lin, J. H. Edgar, *Mat. Sci, Eng. R* **37** (2002) 61.
- [2] V. W. L. Chin, T. L. Tansley and T. Oscotchan, *J. Appl. Phys.* **75** (1994) 7365 .
- [3] B. Heying, I. Smorchkova, C. Poblens, C. Elsass, B. Fini, *Appl. Phys. Lett.* **77** (2000) 2885.
- [4] D. Kotchetkov, J. Zou, A. A. Balandin, D. I. Florescu and F. H. Pollak, *Appl. Phys. Lett.* **79** (2001) 4316.
- [5] R. Y. Korotkov, J. M. Gregie and B. W. Wessels, *Appl. Phys. Lett.* **80** (2002) 1731.
- [6] S. Nakamura, M. Senho, N. Iwasa and S. Nagahama. *Appl. Phys. Lett.* **67** (13) (1995) 1868.
- [7] T. Matsuoka, H. Okamoto, M. Nakao, H. Harima and E. Kurimoto, *Appl. Phys. Lett.* **81** (7) (2002) 1246.
- [8] S. Nakamura, M. Senoh, N. Iwasa, S. Nagahama, T. Yamada and T. Mukai, *Jpn. J. Appl. Phys.* **34** (1995) L1332.
- [9] S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, et al., *Jpn. J. Appl. Phys.* **35** (1996) L74 .
- [10] A. De Vos, *Endoreversible Thermodynamics of Solar Energy Conversion* (Oxford University Press, Oxford, 1992), p. 90
- [11] O. Jani, I. Ferguson, C. Honsberg and S. Kurtz, *Appl. Phys. Lett.*, **91** (2007) 132117.
- [12] F. A. Ponce and D. P. Bour, *NATURE* **386** (1997) 351.
- [13] W. Utsumi, H. Saitoh, H. Kaneko, T. Watanuki, K. Aoki and I. Shimomura, *Nature Materials* **2** (2003) 735.
- [14] T. Detchprohm, K. Hiramatsu, H. Amano and I. Ahsaki, *Appl. Phys, Lett.* **61** (1992) 2688.
- [15] *Nature Materials*, **2** (2003) 735.

- [16] www.soraa.com.
- [17] S. W. Lee, H. Goto, T. Minegishi, W. H. Lee, J. S. Ha, H. J. Lee, H. J. Lee, S. H. Lee, T. Goto, T. Hanada, M. W. Cho, T. Yao, Phys. Stat. Sol. (c) **4** (2007) 2617.
- [18] S. W. Lee, H. Goto, T. Minegishi, W. H. Lee, J. S. Ha, H. J. Lee, H. J. Lee, S. H. Lee, T. Goto, T. Hanada, M. W. Cho, T. Yao, Phys. Stat. So. © 4 (2007) 2617.
- [19] S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwsa, T. Yamada, et al., Jpn, J. Appl. Phys. **37** (1998) L309.
- [20] S. T. Kim and Y. J. Lee, J. Kor, Phys. Soc., **33** (1998) S313.
- [21] M. K. Kelly, R. P. Vaudo, V. M. Phanse, L. Gorgens, O. Ambacher, et al., Jpan, J. Appl. Phys., Part 2, **38** (1999) L217.
- [22] K. Motoki, T. Okahisa, N. Matwumoto, M. Matushima, H. Kimura, et al., Jpn, J. Appl. Phys. **40** (2001) L140.
- [23] Y. Oshima. T. Eric, M. Shibata, H. Sunakawa, K. Kobayashi, et al., Jpn, J. Appl. Phys., **42** (2003) L1.
- [24] S. Bohyama, H. Miyake, K. Hiramatsu, Y. Tsuchida and T. Maeda, Jpn. J. Appl. Phys., **44** (2005) L24.
- [25] H. J. Lee, S. W. Lee, H. Goto, S. H. Lee, H. J. Lee et al., Appl. Phys. Lett., **91** (2007) 192108.
- [26] H. Geng, H. Sunakawa, N. Sumi, K. Yamamoto, A. A. Yamaguchi, et al., **350** (2012) 44.

제 2 장 실험

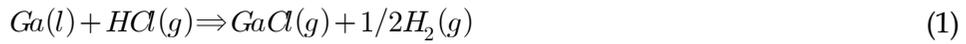
2.1 성장 방법

2.1.1 Hydride Vapor Phase Epitaxy ; HVPE

HVPE는 열역학적 평형에 가까운 상태에서 일어나는 성장 법으로 GaN의 성장에 적합한 장비이다. 그러므로 최근까지 HVPE를 이용한 연구가 활발히 진행되고 있으며 선택적 성장과 같은 다양한 성장 방법이 적용되고 있다. 또한, 가장 큰 이점은 높은 성장률로 GaN의 overgrowth로 인한 기판 제작이나 고품질 성장이 가능하여 template를 제작하는데 적합한 장점을 가지고 있어 각광받고 있다[1]. HVPE는 대기압에서 열적, 화학적 반응을 하는 성장 방법이다. 그림 2.1에 나타낸 바와 같이 Ga source zone으로 유입된 HCl이 Ga과 반응하여 GaCl를 생성하고, growth zone의 최종 성장 영역에서 GaCl, NH₃의 반응으로 GaN가 형성된다. Ga source zone과 growth zone은 개별적으로 온도 조절이 가능하다. 이때 퍼니스(furnace) 내부 온도에서 Ga source zone이 850 °C로 유지되며, 1000 °C 이상의 Growth zone에서 GaN가 성장된다. 그리고, 실험에 사용된 장비는 온도 조절 장치를 6개 포함한 퍼니스를 사용하며, 소스와 기판 온도 및 반응물의 전달이 최적화 되도록 설계되었다. 또한, 본 실험에서 사용된 HVPE가 다른 장비와 차별화되는 것은 수평형 성장 방법을 사용함에도 불구하고 샘플 홀더를 수직으로 세워 회전이 가능하게 설계되었으므로 기판에 균일한 성장이 가능하다.

에피탁시 성장은 대기압 상태에서 진행되며 반응로 내부에서의 반응식은 다음과 같다.

Ga zone의 화학반응:



Growth zone의 화학반응:

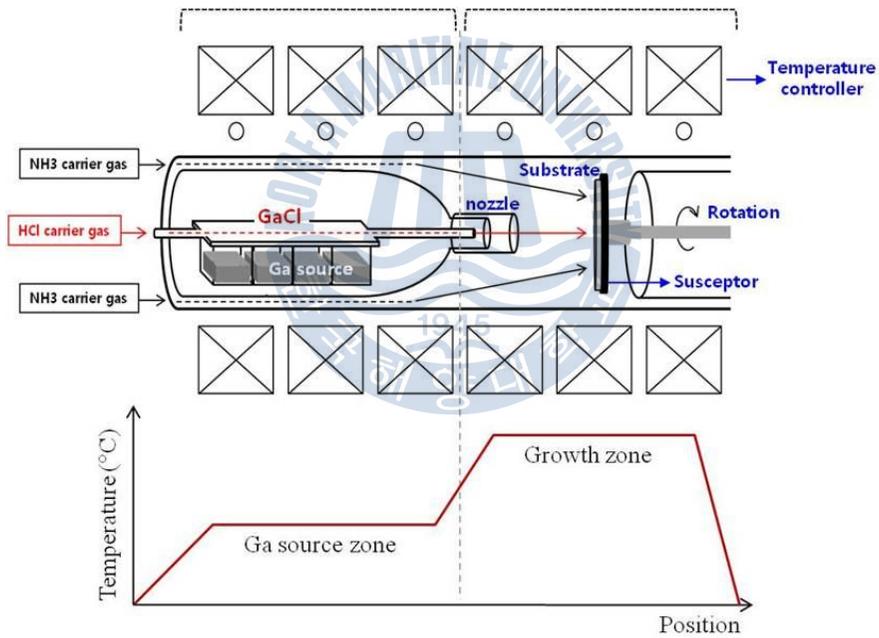
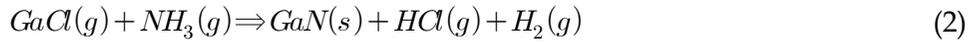


Fig. 2.1 Schematic diagram of HVPE system

2.2 측정 방법

2.2.1 Field Emission Scanning Electronic Microscope ; FS-SEM

시료에 입사된 전자빔은 시료의 원자와 탄성 또는 비탄성 충돌을 하며, 이차전자, 후방산란 전자, X-선 및 가시광선과 같은 신호를 발생시킨다. 주사전자 현미경은 집속된 전자빔을 시편에 주사 시 시료로부터 방출되는 이차전자의 신호를 이용하여 시편의 표면형태를 관찰하거나, 박막의 두께 측정, 조직균열 등을 분석하는 장비이다. 이차 전자는 에너지가 비교적 낮고 표면형상에 대한 상세한 정보를 제공한다.

SEM의 내부 구조를 그림 2.2에서 나타내었다. 전자총에 의해 발생된 일련의 전자들이 인가된 전기장에 의해 시료를 향해 가속된다. 전자빔이 금속으로 형성된 구경(aperture)과 자기장을 이용한 렌즈(condenser lens)에 의해 모아지고, 파장이 일정한 (즉, monochromatic wave) 전자빔을 형성한다. 이렇게 형성된 전자빔을 다시 자기 렌즈를 이용해 시편 표면에 집속시켜 초점을 형성한다. 표면에 집중된 입사 전자는 표면의 원자와 상호 반응을 일으켜, 입사 전자는 굴절되고 표면에서 발생된 이차전자는 검출기(detector)에 의해 수집된다. 이차전자는 표면 부위에서 많이 방출되므로 표면의 형상을 잘 반영해 준다. 또한, 이차전자는 광전자라는 매개체를 거치게 되므로 방출량이 많을 경우 밝게, 그렇지 않을 경우에는 어둡게 나타나므로 모니터 화면에 명암의 이미지를 보여주게 된다.

이차전자 발생 효율에 미치는 인자로서 입사 전자빔이 시편의 면과 이루는 각도를 생각할 수 있는데, 만일 입사 빔이 시편과 90도의 각도로써 충돌하게 되면 전자빔이 깊숙이 침투하게 되므로 시편 내부에서 발생한 이차전자들이 시편 바깥으로 검출되기 어렵다. 반대로 입사 빔이 시편 면과 거의 평행에 가까울 정도로 입사되면 전자빔이 시편 내로 깊이 침투하지 못하게 되므로 많은 수의 이차 전자들이 검출된다.

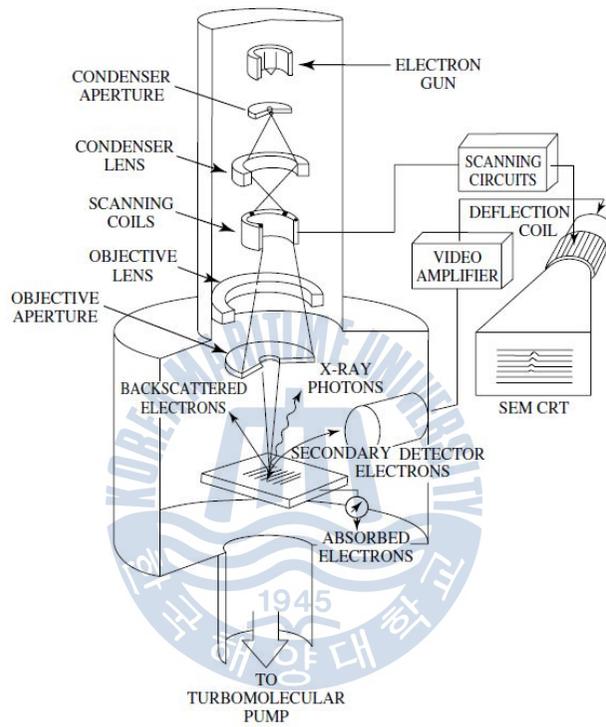


Fig. 2.2 Schematic of a scanning electron microscope[2].

2.2.2 High Resolution X-ray diffractational ; HR-XRD

XRD는 물질의 결정구조를 분석하기 위한 장치이다. 산란된 X-선이 결정의 규칙적인 배열에 따라 보강간섭이 일어나 강한 회절피크를 얻게 된다. 이 회절피크를 분석함으로써 결정구조, 결정결합, 결정면간의 각도, 화학분석, 결정의 물리적 성질 등 결정이나 비결정의 구조를 알 수 있다.

시료에 X-선을 조사하면 시료 내 원자에 의해 산란된 X-선이 서로 간섭하여 특정방향에서 강한 회절 X-선이 생기게 된다. 이때 얻은 X-선 회절 무늬는 물질마다 다른 고유값으로써 시료의 정성 및 정량 분석에 이용된다. X-선의 결정에 의한 회절 조건은 $2d\sin\theta=n\lambda$ 로 표시되는데, 여기서 λ 는 입사 X-선 파장, d 는 격자면 간격, θ 는 회절각이다. X-선 회절법에서는 결정으로부터 회절 X선 강도의 각도 의존성이 기본적인 측정량으로 된다. 회절곡선에는 회절각도, 반치폭, 회절 강도를 통해 각각에 결정의 정보가 들어가 있다. 회절각은 격자면 간격(격자 정수)이나 면방위를, 반치폭은 격자면의 배열의 완전성(twist, tilt)을 회절강도는 원자의 종류나 결정의 두께를 반영하고 있다. 표 2.1은 중요한 파라미터에 대한 rocking curve에 미치는 영향을 요약한 표이다.

Table 2.1 The effects of substrate and epilayer parameters upon the rocking curve[3].

Material parameter	Effect on rocking curve	Distinguishing features
Mismatch	Splitting of layer and substrate peak	Invariant with sample rotation
Mis-orientation	Splitting of layer and substrate peak	Changes sign with sample rotation
Dislocation content	Broadening peak	Broadening invariant with beam size, No shift of peak with beam position on sample
Mosaic spread	Broadening peak	Broadening may increase with beam size, up to mosaic cell size
Curvature	Broadening peak	Broadening increases linearly with beam size peak shifts systematically with beam position on sample
Relaxation	Changes splitting	Different effect on symmetrical and asymmetrical reflection
Thickness	Affects intensity of peak	Integrated intensity increases with layer thickness, up to a limit
Inhomogeneity	Effects vary with position on sample	Individual characteristics may be mapped

2.2.3 Micro-Raman spectroscopy

빛은 물질을 만나면 산란하는데, 산란되어 나오는 빛의 대부분은 입사광과 같은 에너지 (탄성산란)를 가지나 극히 일부분은 입사광과 다른 에너지 (비탄성 산란)를 가지게 된다. 비탄성 산란은 산란물질 내부에서 에너지를 주고받는 경우로 이것이 라만 산란에 해당한다.

라만분광법은 진동운동을 하고 있는 분자에 단색광의 입사광을 쬐어줄 때 그 분자가 가지는 진동자들이 입사광의 에너지를 자신이 진동하는 에너지만큼 흡수, 방출 또는 아무 변화 없이 그대로 통과시켜 입사광의 에너지와는 다른 3가지 형태의 빛을 내놓게 되는데 이것이 라만산란 현상의 기본이 된다. 분자가 외부로부터 입사된 빛 에너지 (V_0)에서 일정 에너지 (V_1)를 흡수하는 stokes scattering(V_0-V_1), 이미 들떠 있던 분자들로부터 에너지를 얻어서 더 높은 진동수를 가지는 anti-stokes scattering(V_0+V_1), 그리고 입사광과 동일한 에너지를 내는 rayleigh scattering 이 기본 산란 현상이다. 상온에서 대부분의 분자는 진동 바닥상태에 있기 때문에 분자는 외부의 에너지를 얻어 진동 흥분 상태가 될 확률이 많다. 즉, 라만 측정에서는 stokes산란이 anti-stokes 보다 강도가 강해 일반적으로 stokes 산란만 관찰한다. 본 연구에서는 라만측정을 통해 반도체의 경우 응력, 불순물, 초격자 구조와 결함의 연구, 이질 구조, 도핑 효과, 초전도체 등 다양한 분석에 사용된다. 특히 본 연구에서는 결정에 미치는 응력을 라만 스펙트럼의 shift로 추측하여 실험 결과를 고찰하였다[4].

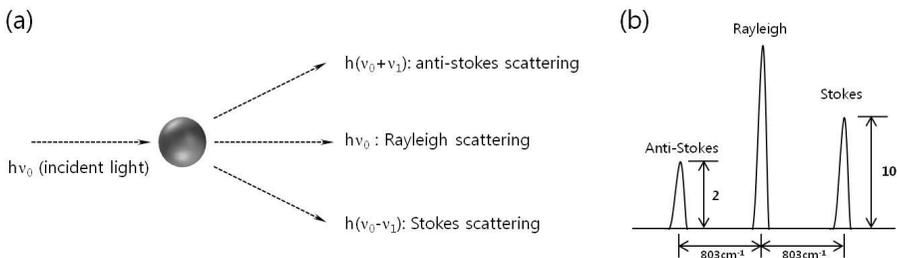


Fig. 2.3 (a) Type of Raman scattering, (b) Intensity of Raman band.

2.2.4 Cathodoluminescence ; CL

전자빔을 반도체 시료에 조사하면 전자-정공쌍이 재결합하면서 여기 된 전자가 기저로 내려올 때 나오는 빛을 검출하여 나노 소자, 소재의 광학적 특성을 비롯하여 다양한 물성 정보를 얻을 수 있는 분석 방법이다. 물질 내부의 결정 결함을 관찰하는 분석방법으로 음극선형광을 이용하여 미세한 영역의 물성 평가, 구조의 관찰, 재료의 결함, 불순물 평가 등에 대한 분석에 이용된다. CL은 EMP (electron microprobe)(전자빔 여기, X-선 방출) 그리고 광발광 (광여기, 광방출) 모두와 연관된다. CL은 전자빔으로 시료 표면을 스캔하고 방출된 빛을 검출하여 CRT에 표시한다. EMP와 CL 모두 여기 된 전자를 이용하지만, EMP X선은 내부 코어 에너지 준위 사이의 전자 천이를 기반으로 하고, CL 광자는 전도대와 가전자대 사이의 전자 천이로부터 발생한다.

CL 밝기는 외부 광자 양자 효율 η (external photon quantum efficiency, 입사한 전자 당 방출되는 광자)를 통한 시료의 재결합과 관계된다[5].

$$\eta = \frac{(1-R)(1-\cos\theta_c)}{(1+\tau_{rad}/\tau_{non-rad})} e^{-ad} \quad (3)$$

여기서, $(1-R)$ 은 반도체-진공 계면에서 반사 손실을 고려한 것이고, $(1-\cos\theta_c)$ 는 내부 반사 손실을 고려한 것이며, $\exp(-ad)$ 는 내부 흡수 손실 (d =광자 여정 길이)을 고려한 것이고, τ_{rod} , $\tau_{non-rad}$ 는 발광성, 비 발광성 소수 캐리어의 수명이다. 식은 모든 성분이 공간에 따라서 변하며, CL 이미지 대조에 관여하므로 정량적인 해석이 어렵다[6]. 예를 들면 국부적인 반사도 변화가 있을 수 있고 표면 구조는 $(1-\cos\theta_c)$ 항을 변화시켜서 광 발광을 보강 또는 약화 시킬 수 있다. 광 발광을 강화 또는 약화 시키는 메커니즘은 도핑 농도, 온도, 재결합 중심 (불순물, 전위, 적층 결함), 전계의 존재 등 영향 인자를 포함한다.

2.2.5 Photoluminescence ; PL

Photoluminescence는 화합물 반도체의 광학적 특성을 조사하기 위한 방법 중의 하나이다. PL은 비파괴적인 방법이므로 불순물 및 전위밀도를 포함하는 결정의 불안정성과 관련한 고유, 방사성 재결합 과정에 대한 다양한 정보를 얻을 수 있다.

PL의 간단한 측정 원리는 3단계로 구분할 수 있다. 첫 번째, 가전자대에 있던 전자가 photon 에너지를 흡수, 여기 되어 전도대로 올라가는 과정이다. 즉, electron-hole pairs (EHPs)가 형성되어 가전자대에는 정공이 위치하게 되고, 전도대 에는 전자가 위치하게 된다. 두 번째는 EHPs를 이루고 있던 전자와 정공의 재결합 과정이다. 이 재결합 과정에는 복사성 (radiative)과 비복사성 (nonradiative)재결합이 존재한다. 마지막으로 이러한 복사성 재결합에 의한 photon 에너지의 방출은 물질의 내부 상태, 즉 band gap 에너지, 불순물의 종류와 그 농도 및 결정상태 등에 의해 다르게 나타난다.

그림에서 보는 바와 같이 EHPs는 준 열평형 상태와 천이의 몇 가지 종류를 통하여 재결합으로 부터 방지한다. 여기서, E_g 는 반도체의 밴드갭과 입사광이 전도대 까지 캐리어를 들뜨게 하는 것 보다 더 높은 에너지를 필요로 하는 것을 의미한다. 참고로 GaN는 상온 (RT, ~300 K)에서 약 3.39 eV의 밴드갭을 가진다. 일반적으로, (b)는 free-exciton transition 은 상온에서 지배적으로 관찰된다. (c)와(d)는 중립적인 acceptor 와 donor에서 exciton bound로부터 이행, 그리고 (e)와 (f)는 (d)와 (c)의 이온 불순물에 의해 발생한다. 마지막으로 (g)는 acceptor level에서 donor로부터 이행 된다.

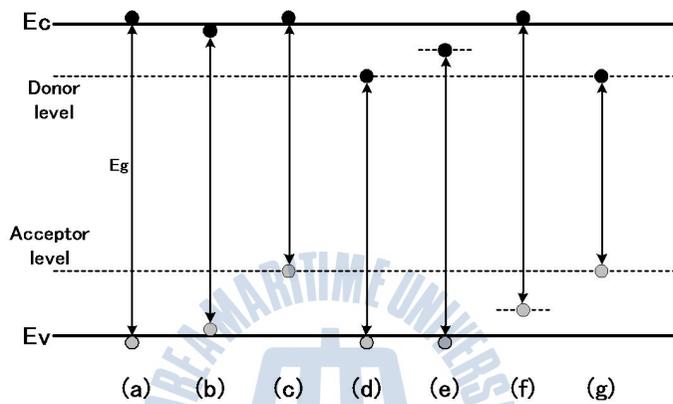


Fig. 2.4 Radiative recombination processes in a semiconductor. Every transition accompanies an emission of energy as a light with different wavelength.

2.2.6 Hall measurement

홀효과는 반도체의 캐리어 이동도, 전기적인 저항률 그리고 캐리어의 정확한 농도에 대한 정보를 확인하기 위해 사용된다. 홀효과의 가장 기본적인 물리적인 원칙은 Lorentz 법칙이다. x-축에 정전류를 인가한 후 z 방향으로 자속농도를 인가하면 전자는 -y 축 방향으로 이동하여 샘플의 양쪽 면을 통해 홀 전압을 발생시키는데, 이러한 힘을 로렌츠 힘이라 한다.

그리고 홀 측정 방법으로는 샘플에서의 이동도와 표면의 캐리어 농도를 결정하기 위해서는 저항율(resistivity)과 홀 전압의 측정이 필요한데, van der pauw 법칙은 균일한 샘플의 저항율을 측정하기 위하여 주로 사용되고 있다. Van der pauw에서 제안된 가장 기본적인 방법은 불균일한 얇은 판형의 샘플을 판의 네 모퉁이에 ohmic contact를 한다. 이러한 법칙의 홀효과의 목적은 홀전압 V_H 를 측정함에 의해 sheet carrier concentration을 확인하고자 함이며, 홀전압 측정은 일정한 전류와 일정한 자속밀도가 샘플에 수직으로 인가될 때 나타난다. 홀전압을 측정하기 위해 전류(I_{13})은 1과 3의 양단자에 인가되고 자속밀도가 전류와 수직으로 인가될 때 홀전압(V_{24})은 단자 2와 4 사이에 나타난다. 이러한 홀효과와 resistivity를 측정할 때 고려되어야 하는 요소는 ohmic contact 정도와 샘플의 크기, 샘플의 균일성과 정확한 두께, 접촉면의 전압-전류의 특성의 선형성 등이 고려된다.

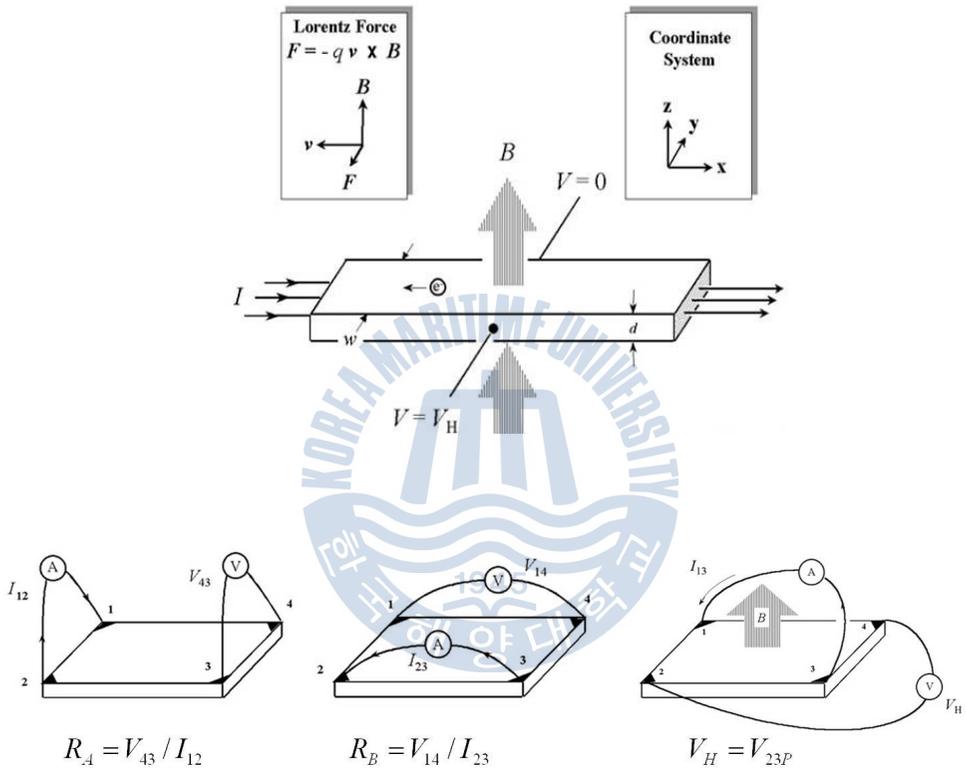


Fig. 2.5 Hall measurement

참고문헌

- [1] E. V. Etzkorn and D. R. Clarke, *J. Appl. Phys.* **89** (2001) 1025.
- [2] R. A. Young and R. V. Kalin, " Scanning Electron Microscopic Techniques for Characterization of Semiconductor Materials," in *Microelectronic Processing: Inorganic Material Characterization* (L.A. Casper, ed.), American Chemical Soc., Symp. Series 295, Washington, DC, 1986, 49-74.
- [3] D. K. Bowen and B. K. Tanner: "High resolution X-ray Diffraction and Topography" (Taylor & Francis Ltd, London, United Kingdom, 1998), p52
- [4] <http://www.horiba.com>
- [5] G. Pfefferkorn, W. Brocker and M. Hastenrath, "The Cathodoluminescence Method in the Scanning Electron Microscope," *Scanning Electron Microscopy, SEM, AMFO'Hare, IL*, 251-258 (1980).
- [6] R. J. Roedel, S. Myhajlenko, J. L. Edwards and K. Rowley, "Cathodoluminescence Characterization of semiconductor materials," in *Diagnostic Techniques for Semiconductor Materials and Devices* (T. J. Shaffner and D. K. Schroder, eds.), Electrochem. Soc., Pennington, NJ, 1998, 185-196.

제 3 장 새로운 완충층 설계

3.1 개요

이 장에서는, 자발분리 방법으로 자립형 GaN 제작을 위한 새로운 완충층 구조를 제안한다. 설계에 앞서, 제시되는 전제조건에 부합되는 완충층의 효과를 확인하기 위해 GaN의 화학적 분해 특징을 적용한 decomposable buffer layer (DBL)을 새롭게 도입하고, DBL의 특성 및 반응 원리에 대해 고찰 할 것이다.

3.2 새로운 완충층 설계를 위한 전제조건

기존에 연구된 GaN의 분리방법에 대한 문제점을 인지하여 개선하기 위해서 본 연구에서는 두 가지의 전제조건을 수립하였다. 첫 번째는 보다 단순한 공정과정을 통해 GaN 기판의 제조 단가를 낮추고, 두 번째는 온도하강 시 계면에서 발생하는 열적 스트레스의 완화이다. 잘 알려진 바와 같이 서로 다른 열팽창 계수로 인해 발생하는 열적 스트레스는 웨이퍼 휘어짐과 크랙을 발생시키는 주요한 원인이 되며, heteroepitaxy에서 피할 수 없는 문제이므로 이를 완화하기 위한 계면의 새로운 완충층의 개발이 필수적이다.

3.2.1 One-step process

앞서 1.3.2에서 설명한 GaN의 자발적 분리를 위한 종래 연구에서 다양한 분리 방법이 소개되었다. 초창기에는 성장 완료 후 사파이어 기판을 polishing 하거나 계면에 레이저를 주입하여 분리하는 기술이 개발되었다. 이러한 공정은 성장 완료 후 냉각되어 unloading한 다음 물리적인 힘에

의한 공정이 추가된다. 다음으로 개발된 방법은 열에 의해 쉽게 형상이 변하는 금속물질을 사용하여 계면에서 마스크 역할로 사용하여 공극을 형성하는 기술이 있는데, 이 또한 후막 성장 전 금속물질 증착의 추가 진행이 필수적이다. 그리고 patterning 공정을 이용하여 성장 모드를 변형시켜 형성되는 공극을 이용한 분리방법은 photo-lithography 공정이 수반되며 patterning 기술에 따른 마스크 제작, PR 코팅 조건, develop조건 등 다양한 공정조건이 전제가 되어야 하므로 공정과정이 복잡해진다. 그러므로 본 연구에서는 성장을 제외한 추가적인 공정을 배제할 수 있도록 성장물질과 동일한 GaN을 사용하며, GaN의 고유한 물성을 이용함으로써 성장과 동일한 반응관 내에서 자발적으로 분리가 가능하게 하여 보다 단순화된 분리기술을 위한 완충층의 설계가 가능할 수 있다.

3.2.2 Reduction of crack (low-defect)

본 연구에서 자립형 GaN의 내부 결함을 감소하기 위해서는 서로 다른 물질 사이에서 발생하는 계면의 격자부정합 및 열팽창계수의 차에 의해 발생하는 스트레스를 완화하기 위한 노력이 필요하다. 격자부정합의 경우에는 초기 성장의 수십 nm 두께에서 거의 완화된다. 그러므로 잔류 스트레스의 주요 원인은 열팽창계수의 차이이며, 이러한 차로 인해 계면에서부터 열적스트레스가 발생한다. 열적 스트레스는 아래에 자세히 설명하였다.

<Thermal stress>

사파이어 기판과 GaN의 계면에서 발생하는 stress로써, 물질에서 발생하는 두 가지 스트레스 중 외부 스트레스 (external stress)에 포함된다. 아래 그림 (a)는 사파이어 기판의 두께와 거의 비슷한 두께로 성장된 GaN의 스트레스 현상을 나타낸 그림이고, 단면 스트레스의 형상은 계면에 크랙 및 샘플 전체에 휘어짐을 발생시킨다. 이러한 현상은 그림 (b)에서 나타낸 스트레스의 변화로 stress 정도를 확인 할 수 있다. 이러한 현상은 hetero-epitaxy에서 주로 발생하는데, 기판과 성장 물질의 서로 다른 열팽창 계수에 의한 것이다. 사파이어는 $7.5 \times 10^{-6}/\text{deg}$.이고, GaN은 $5.45 \times 10^{-6}/\text{deg}$.로써 사파이어가 더 큰 열팽창 계수를 가진다. 이러한 차이는 성장된 GaN의 크랙과 threading dislocation density (TDD)를 높이는 데 기여한다.

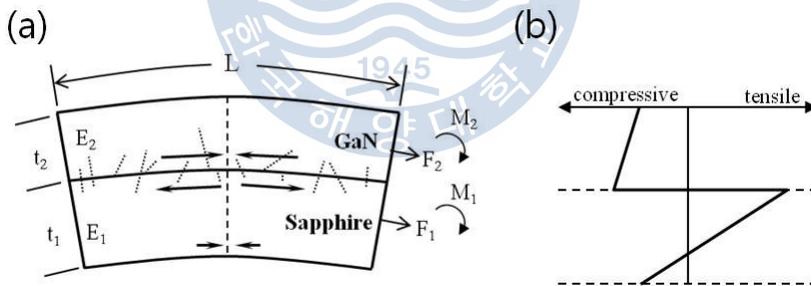


Fig. 3.1 (a) Schematic cross-sectional view of GaN/sapphire heterostructure, and (b) the stress distribution[1].

3.3 Decomposable buffer layer (DBL)의 도입

본 연구의 핵심 구조인 Decomposable buffer layer (DBL)을 사파이어 기판과 GaN의 완충층으로 사용한다. DBL은 후막 GaN과 동일 물질로써 GaN의 화학적 분해 반응을 도모하는 역할을 한다. 화학적 분해 반응의 주요한 요인은 반응관 내부 온도이며, 일정 온도 이상에서 발생한다.

3.3.1 GaN의 열분해 특성

GaN의 열분해 특성은 2가지 관점으로 설명 가능하다.

<GaN의 Gibbs free energy>

일정한 T(온도)와 P(압력)에서 발생하는 화학적 반응의 Gibbs free energy의 변화는 다음과 같다.

$$\Delta G(P, T) = \sum_i \nu_i \mu_i(P, T) \quad (4)$$

아래 그림 3.2는 고정된 조건 (pure N₂ at 0.1 MPa)에서 온도별로 GaN의 Gibbs free energy(ΔG)를 계산하여 나타낸 결과 그래프 이다[2].

그래프에서 확인 할 수 있듯이 $\Delta G=0$ 일 때는 정반응과 역반응이 평형 상태이며, $\Delta G<0$ 은 정반응으로써 GaN film의 안정화된 상태를 의미한다 [3]. 더 나아가, $\Delta G>0$ 일 때, GaN는 역반응이 자발적 반응으로 작용하며 이것은 GaN film이 불안정한 상태로 존재하는 것을 의미한다. 그러므로 Gibbs free energy가 양의 값을 가질 때 GaN는 분해 반응이 쉽게 일어나는 것을 확인 할 수 있다.

$$\Delta G_{f, GaN}(P, T) = \Delta G_{f, GaN}^0(T) + RT \ln(P_{N_2}^{-1/2}) \quad (5)$$

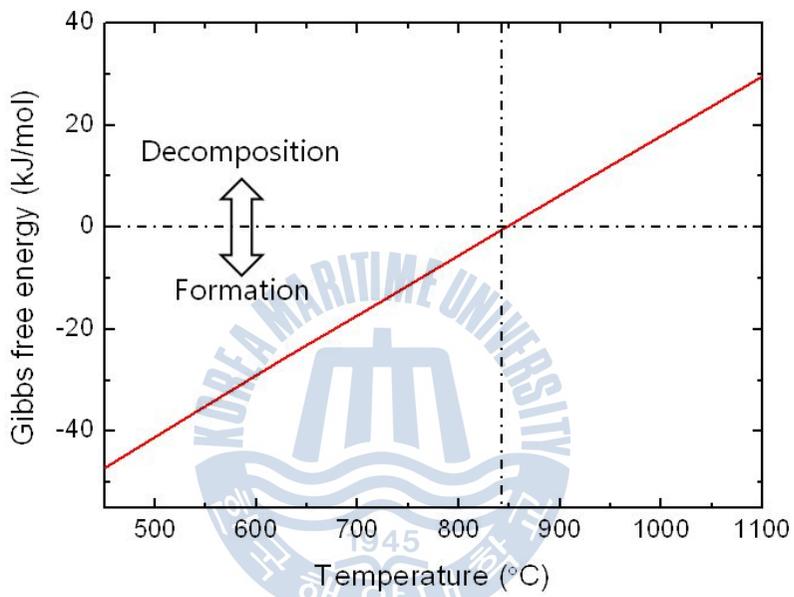


Fig. 3.2 Gibbs free energy of GaN calculated as a function of temperature.

<외부에너지(Laser)에 의한 열분해>

사파이어 기판 쪽에서 강한 광세기를 가진 레이저 빛을 쬐여주면 사파이어 기판과 가장 인접한 계면에 존재하는 GaN가 이를 흡수하여 열분해 되므로 분리된다. 이렇듯, GaN는 외부적인 에너지를 이용하여 그 열분해 특성을 확인 할 수 있다.

이러한 반응의 원리는, 안정적으로 존재하는 GaN가 충분히 높은 온도에서 액화갈륨과 질소가스로 분해되어 불안정한 상태를 가지게 된다. 여기서 질소분자의 유속은 $\Phi(N_2)$ 라 하며, 진공분위기에서 결정 표면은 약 830 °C이상의 온도에서 기하급수적으로 증가한다. 이러한 반응을 아래 식으로 나타내었다.

$$\Phi(N_2) = 1.2 \times 10^{31} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1} \exp(-3.9eV/kT) \quad (6)$$

그림 3.3은 온도에 따른 GaN의 열분해 비율 결과를 보여준다. 이러한 결과는 레이저를 이용하여 GaN에 국부적인 열에너지가 적용되어 900 °C 이상의 온도에서 GaN가 열분해 되어 효과적으로 GaN을 제거할 수 있다. GaN은 900 °C이상의 온도에서 시료의 국부적인 영역의 온도를 조절하는 방법으로 열분해를 사용한 효과적인 제거가 가능하다[4].

상기한 이전 연구에서는 인위적인 에너지를 이용하여 GaN의 열분해 반응을 도모하였지만 본 연구에서는 레이저와 같은 외부 에너지를 이용하지 않으면서 GaN의 열분해 반응을 확인 할 수 있도록 실험을 설계하였다.

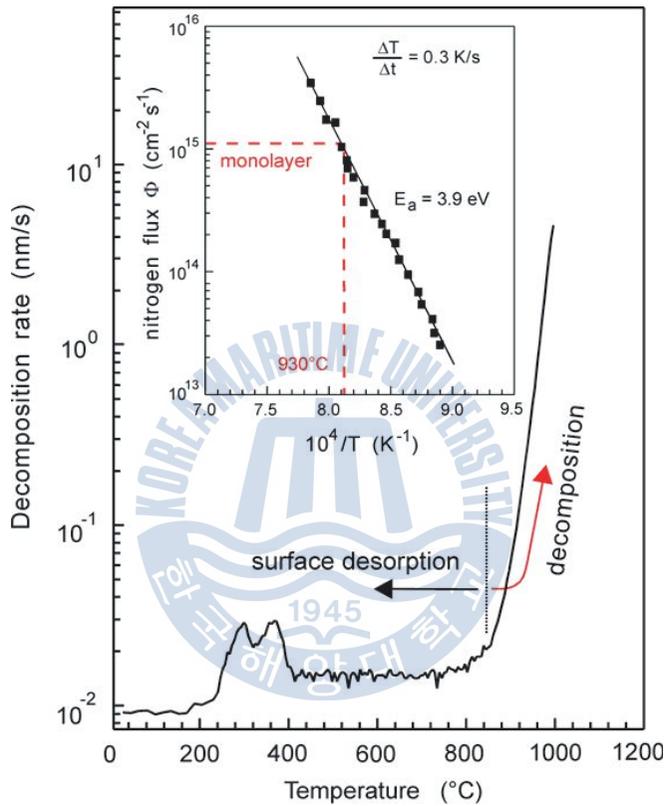


Fig. 3.3 Thermally induced decomposition of GaN and the corresponding flux of nitrogen from the GaN surface using a heating rate of 0.3 K/s[5].

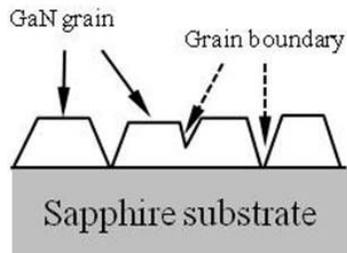
3.3.2 자립형 GaN 제작을 위한 DBL의 역할 규명

DBL은 GaN의 결정으로 이루어져 있으며, 고체 상태인 GaN 결정을 열 에너지를 이용하여 화학적 분해가 발생하고 그에 따른 DBL-GaN이 액체 갈륨과 질소가스로의 상변화로 인해 공극을 형성한다.

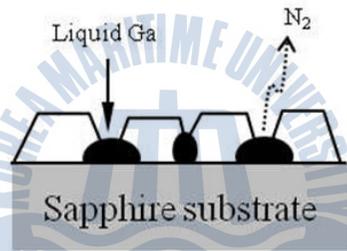
DBL-GaN의 자세한 원리는 아래 그림과 같다. 그림 3.4(a)는 임의의 낮은 온도에서 성장된 DBL-GaN의 단면 모식도 이다. 사파이어 기판 표면에 GaN 결정립은 merging되지 못하고 결정경계를 형성하며 성장되어 있다. 그리고 그림 3.4(b)는 성장된 DBL-GaN을 1000 °C에서 열처리(N₂ ambient)한 모식도 이며, 그림에서 보는 바와 같이 DBL-GaN의 결정립 경계에 액화 갈륨이 존재하는데, 이러한 반응은 상대적으로 결함이 집중되어 있는 결정립의 경계에서 GaN의 우선적인 반응이 나타나기 때문이다[6]. 마지막으로, 그림 3.4(c)는 열처리 샘플에서 액화갈륨의 존재 여부를 확인하기 위하여 HCl에 에칭 함으로써 액화갈륨이 제거되고 공극이 형성되는 것을 확인 한다. 이러한 변화과정은 3.3.3과 3.3.4에 제시된 SEM 사진에서 아래와 같은 현상을 확인 할 수 있다.

이러한 원리로 후막 GaN의 계면에 DBL이 존재한다면 인위적인 공극 구조를 삽입하지 않더라도 자발적인 공극 형성과 고체상태의 GaN 결정에서 액체상태의 Ga 이 계면에 존재함으로써 후막 GaN과 사파이어 기판의 접착력이 감소되는 효과가 있다.

(a) As grown DBL-GaN



(b) Annealed DBL-GaN



(c) Removal of liquid Ga (HCl etching)

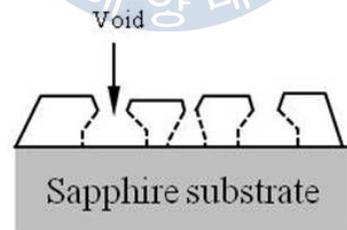


Fig. 3.4 Schematic diagram of the experimental procedure for role verifying of DBL.

3.3.3 온도에 의존하는 DBL의 성장조건 최적화

DBL-GaN은 최종적으로 열분해 반응에 의해 제거되지만 성장 초기 상 위층의 성장을 위한 완충층으로 작용하므로 분리 역할 뿐만 아니라 결정 성도 간과하지 않을 수 없다. 그러므로 DBL의 성장조건을 최적화하기 위해서는 결정성과 열분해 반응의 밀도를 모두 고려해야 한다.

먼저, DBL-GaN 박막은 약 2 μm 두께로 성장되었으며, DBL-GaN은 650~850 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도 범위에서 성장하였다. 앞서 설명한 GaN의 Gibbs free energy에 의하면 대기압에서 약 850 $^{\circ}\text{C}$ 부터 GaN의 열분해 반응이 일어나는 것을 확인하였으므로 그 이하의 온도에서 성장되어야 함을 예측 할 수 있다. 그리고 600 $^{\circ}\text{C}$ 이하에서 성장 된 저온 GaN은 다결정 (poly) 또는 비정질상 (amorphous)이 성장되므로[7] DBL-GaN 성장 테스트의 온도 범위는 650~850 $^{\circ}\text{C}$ 로 정하였다.

그림 3.5는 DBL-GaN의 대략적인 결정성을 확인하기 위하여 XRD의 omega rocking curve의 반치폭을 측정된 결과이다. 높은 온도에서 성장 된 시료일수록 반치폭이 줄어드는 것을 확인함으로써 결정성 향상을 확인할 수 있다.

그림 3.6은 각각의 명시된 온도에서 성장된 DBL template를 동일한 조건 (1000 $^{\circ}\text{C}$, N_2 ambient)에서 표면을 열처리한 샘플의 사진이다. DBL의 성장 온도가 낮을수록 어두운 회색에 가까운 표면 색깔을 보이는데, 이는 표면에 Ga이 다량으로 존재함을 확인 할 수 있다[4]. 이러한 현상은, DBL의 성장온도가 낮은 시료 일수록 GaN의 표면에서 열분해가 활발히 일어났음을 확인 할 수 있다. 추가적으로, 보다 명확한 확인을 위하여 열처리 된 샘플을 HCl용액에 에칭 하여 시료의 표면이 회색에서 불투명한 흰색 표면으로 변화되는 것으로부터 GaN의 열분해 반응에 의해 생성된 액화 Ga의 존재를 확신할 수 있다.

그림 3.7은 표면 SEM 사진으로써, 그림 3.7 (a)는 각기 다른 온도에서 성장된 DBL 박막 (as grown DBL) 표면 사진이고, 그림 3.7 (b)는 성장온

도가 다른 DBL을 동일 조건에서 열처리 (annealed DBL)한 결과이다. 열처리 전 DBL의 박막 표면사진을 보면 높은 온도에서 성장된 DBL 일수록 결정립의 크기가 커지는 것을 확인할 수 있는데, XRD rocking curve의 반치폭을 측정하여 증명하였다.

결정립 사이즈의 크기는 열분해 밀도와 비례한다. 왜냐하면, 결정립의 경계에서 열분해의 우선적 반응이 발생하며, 동일면적에서 결정립 사이즈가 작을수록 경계의 밀도가 높게 되므로 열분해 밀도도 증가하기 때문이다.

그러므로 DBL-GaN의 결정성과 열처리 후의 열분해 반응 밀도를 모두 고려하면 본 논문에서 DBL-GaN의 최적화 온도를 700 °C로 정할 수 있다.



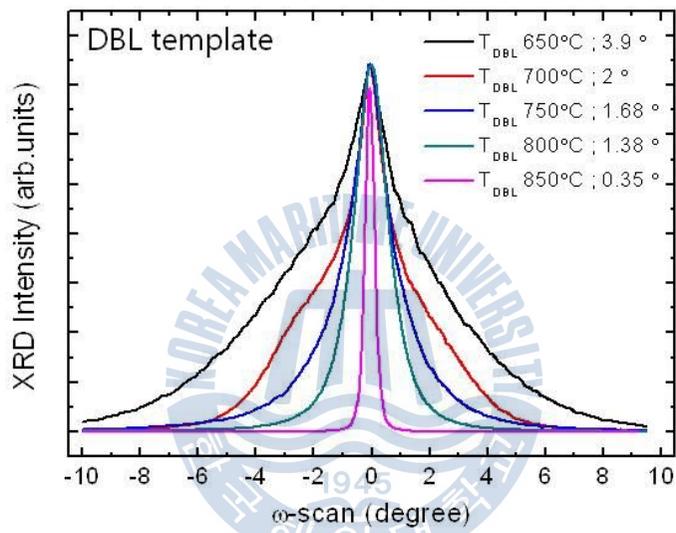


Fig. 3.5 FWHM of XRC for DBL-GaN grown at different temperature.

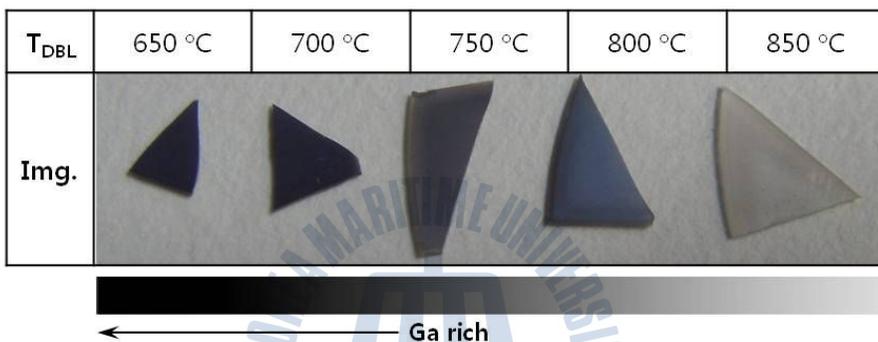


Fig. 3.6 The entire surface of the DBL-GaN is transformed into metallic Ga by annealing, giving rise to the dark color in the upper half of the specimen pictures.

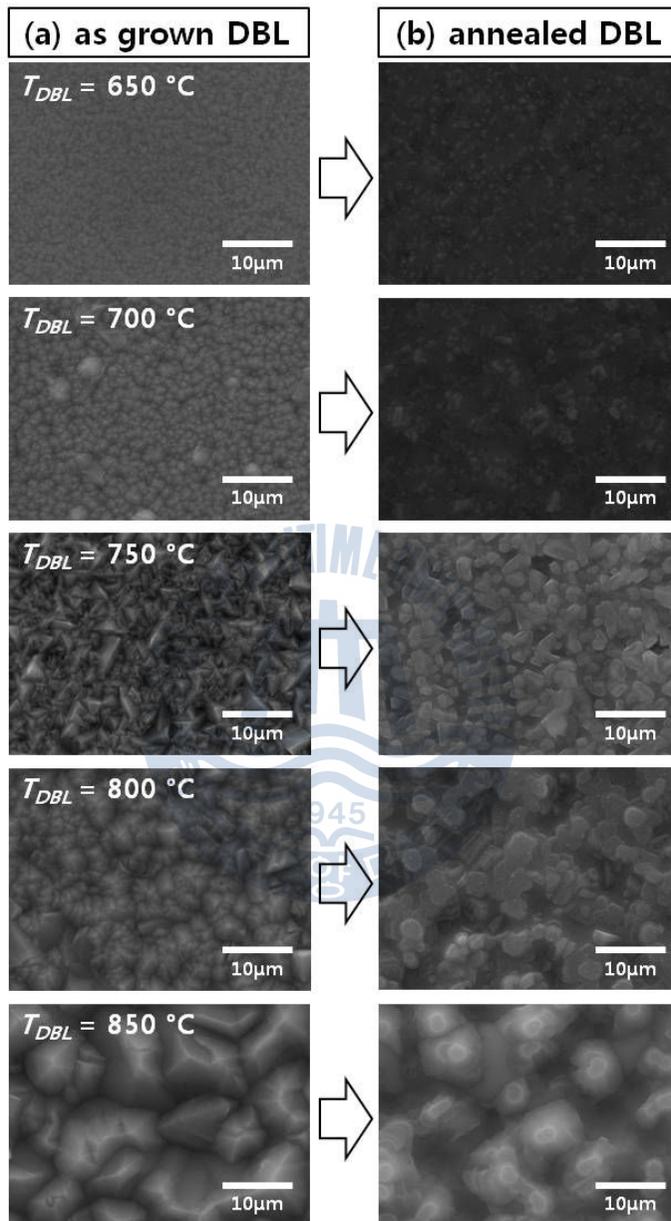


Fig. 3.7 Surface morphologies of (a) DBL template, and (b) annealed DBL template.

3.3.4 DBL의 화학적 반응 원리

GaN 성장에 관여하는 nitrogen source의 원료인 NH_3 의 열적 분해 반응이 매우 느리게 나타나는데, NH_3 는 $950\text{ }^\circ\text{C}$ 보다 높은 온도에서 분해된다[8]. 이는 Ga zone에서 발생한 ($\text{HCl}+\text{Ga source}$) GaCl 보다 분해되는 온도가 높으므로, GaN growth zone의 온도가 $950\text{ }^\circ\text{C}$ 이하일 때는 NH_3 의 분해율이 낮아 분해되지 못한다. 그러므로 질소의 결합이 적은 Ga-rich 현상이 발생한다. DBL이 Ga-rich 상태 일 때, 열에너지에 의한 분해가 이루어질 경우 N_2 가스는 무시할 수 있는 정도의 기화가 발생하고, DBL에는 Ga가 상대적으로 잔존한다. 아래 그림 3.8 (a)는 열처리된 DBL의 표면이고, 그림 3.8 (b)는 DBL의 열처리 후 액화 갈륨의 진위를 확인하기 위해 HCl 용액에 단시간 에칭한 표면 사진이다. HCl 에칭 법은, 산과 염기에서 잘 에칭 되지 않는 GaN는 유지하되, GaN의 결정질이 좋지 않을수록 빠른 속도로 에칭 되는 특징을 이용하여 GaN의 열분해에 의한 불안정한 영역을 확인[9]하기 위해서는 적합한 방법으로 판단된다. SEM 결과에서 확인 할 수 있듯이 액화 갈륨이 에칭 되어 GaN결정 사이에 공극이 발생한 것을 확인 할 수 있고, Ga의 반응 용액으로 사용되는 HCl로 인해 GaN 결정 사이에 액화갈륨이 존재했다는 것을 짐작할 수 있다.

그림 3.9는 고체 GaN의 상평형도를 나타낸 그래프이다. 상기한 바와 같이 DBL-GaN이 Ga-rich상태이므로 $850\text{ }^\circ\text{C}$ 이하에서 'Liquid+GaN'의 형태를 가지다가 $850\text{ }^\circ\text{C}$ 이상에서는 'Liquid+Gas' 형태로 변화되는 것을 알 수 있다[10]. 상변화 그래프를 통해 DBL-GaN의 온도에 따른 상변화 현상(고체→액체, 기체)을 확인 할 수 있으며, 이러한 반응에 의해 DBL의 공극형성 원리를 고찰할 수 있다.

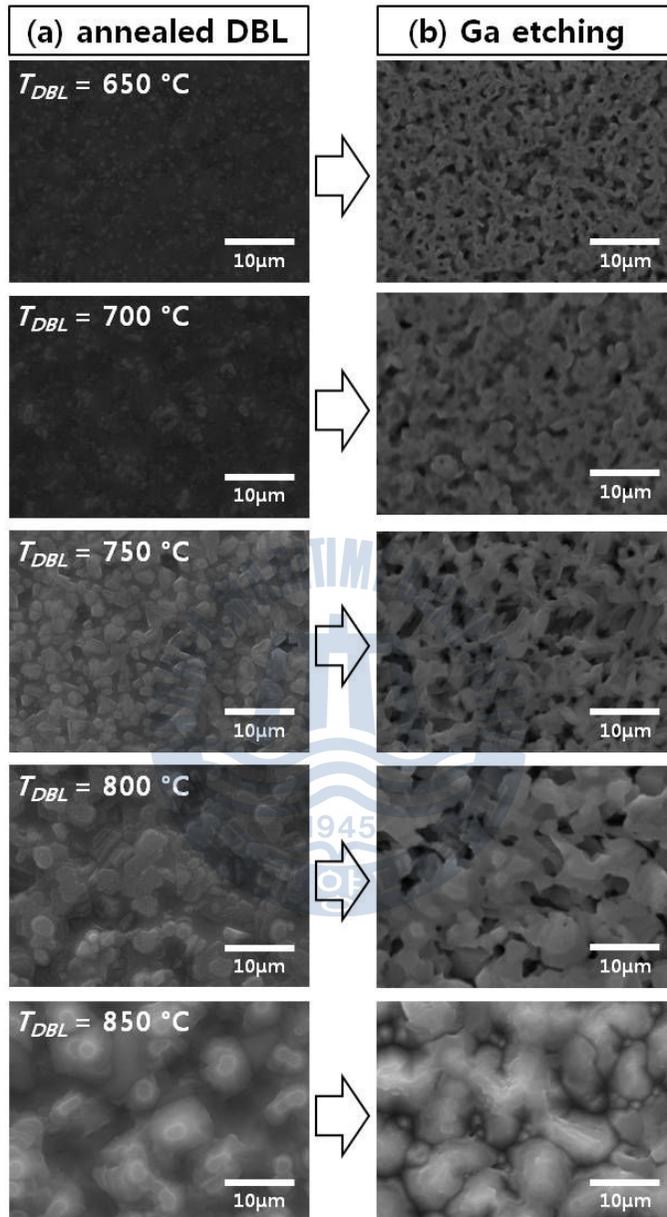


Fig. 3.8 Surface morphologies of (a) annealed DBL template, and (b) removal liquid Ga by HCl.

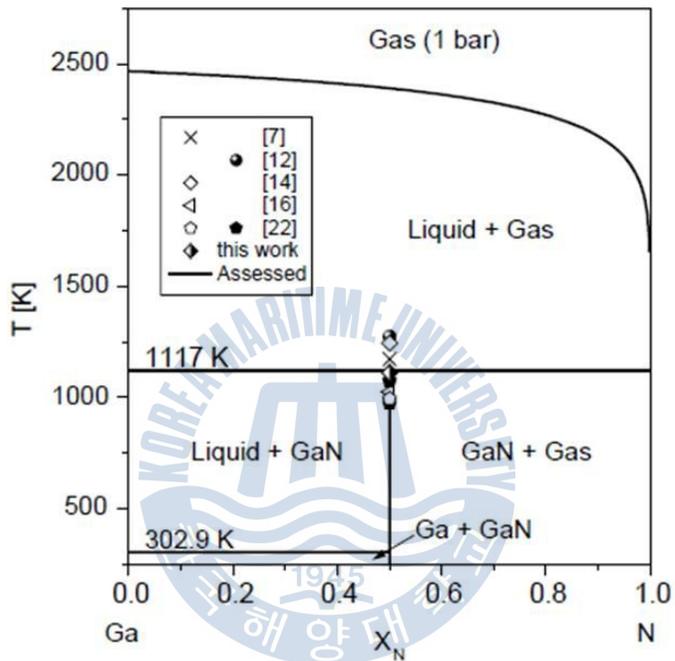


Fig. 3.9 Section of phase diagram at 1bar pressure. above 1117 K GaN decomposes into liquid and gas, virtually pure gallium and N_2 , respectively. solid symbols denote solid GaN, open symbols denote GaN decomposed into liquid+gas[10].

참고문헌

- [1] T. Kozawa, T. Kachi, H. Kano, H. Nagase, N. Koide, and K. Manabe, **77** (1995) 4389.
- [2] K. T. Jacob, G. Rajitha. *J. Cryst. Growth* **311** (2009) 3806.
- [3] T. J. Peshek, J. C. Angus, K. Kash, *J. Cryst. Growth* **311** (2008) 185
- [4] C. R. Miskys, M. K. Kelly, O. Ambercher, and M. Stutzmann, *phys. stat. sol. c* **0** (2003) 1627.
- [5] O. Ambacher, M. S. Brandt, R. Dimitrov, T. Metzger, M. Stutzmann, R. A. Fischer, A. Miehr, A. Bergmaier, and G. Dollinger, *J. Vac. Sci. Technol. B* **14** (1996) 3532.
- [6] W. D. Nix and B. M. Clemen, *Journal of Materials Reserch* **14** (1999) 3407.
- [7] K. Hoshino, N. Yanagita, M. Araki, K. Tadatomo, *J. Cryst. Growth* **298** (2007) 232.
- [8] "Semiconductor heterojunctions and nanostructure" Omar Manasreh, (2005).
- [9] S. Strite, J. Ruan, Z. Li, N. Manning, A. Salvador, H. Chen, David J. Smith, W. J. Choyke, and H. Morkoc, *J. Vac. Sci. Technol. B* **9** (1991) 1924.
- [10] J. Unland, B. Onderka, A. Davydov, R. Schmid-Fetzer, *J. Cryst. Grwoth* **256** (2003) 33.

제 4 장 고품질 자립형 GaN 구조의 최적화

4.1 개요

이 장에서는 본 연구에서 새롭게 설계한 완충층을 사파이어 기판과 GaN의 계면에 적용하여 자발적으로 분리된 자립형 GaN 기판을 제작하기 위한 구조를 설계하고, DBL 뿐만 아니라 저결함, 고품질 GaN 기판 제작의 최적화를 위한 추가적인 구조를 소개한다. 마지막으로, 최적화된 조건으로 제작된 자립형 GaN 기판의 결정학적, 광학적, 전기적 특성을 확인함으로써 본 연구의 핵심 구조인 DBL의 효과를 확인 한다.

4.1.1 DBL을 적용한 자립형 GaN의 제작 순서

그림 4.1 (a)-(c)는 자립형 후막 GaN의 제작을 위한 순서도이다. 그림 4.1 (a)는 bare sapphire 기판 위에 DBL을 성장한다. 이때, DBL은 기판 제작물질과 동일물질인 GaN이며 일반적으로 사용되는 저온 완충층 보다 높은 온도에서 성장된다. 앞서 최적화된 DBL의 성장온도는 700 °C이다. 그림 4.1 (b)는 DBL 성장 후 보호막(cap layer)을 성장하고, 동시에 DBL의 GaN이 열분해 되는 상황을 보여준다. 아래 식은 DBL-GaN의 열분해 반응을 화학식으로 나타낸 것이다.



고온 성장 중에 DBL의 GaN 결정이 액상갈륨 (liquid-Ga)과 질소 (N₂) 가스로 분해되면 질소 가스는 기화되고, 액상갈륨은 사파이어 기판에 잔존한다. 이러한 반응으로 인해 DBL에 공극이 형성되며, 고온 성장까지 진행되는 과정에서 DBL의 완전한 반응으로 다른 외부 에너지 없이 자발적으로 분리된다. 여기서 보호막은 DBL 성장 직후부터 900 °C까지 온도를

증가시키면서 연속적으로 성장한 후 1시간 유지하면서 약 100 μm 의 두께로 성장된다. 보호층(cap layer)의 역할에 대해서는 4.2.2장에서 자세히 설명할 것이다. 마지막으로 1040 $^{\circ}\text{C}$ 에서 3시간 정도 성장하여 후막 GaN의 최종 두께가 250 μm 인 후막 GaN을 성장하는데, 이때 성장된 후막 GaN은 DBL의 제거로 인해 성장 중에 자발적 분리가 일어남을 확인하였다.

그림 4.2는 그림 4.1에서 제시한 FS-GaN 제작 순서에 부합되는 성장 조건을 나타낸 그림이다. 이렇게 제작된 FS-GaN의 단면형상을 SEM으로 관찰한 결과를 그림 4.3에 나타내었다. 그림 4.3 (a)는 사파이어 기판과 후막 GaN의 계면을 확대한 SEM 사진으로써, DBL이 완전히 반응하여 공극층을 형성한 것을 확실하게 보여주는 사진이다. 그림 4.3 (b)는 후막 GaN이 완전히 분리되어 사파이어 기판이 부재한 샘플의 단면 사진으로써 분리된 면의 거칠기가 있는 형상이 관찰되었고, 이것은 DBL의 열분해 반응에 의한 잔재되는 구조이다.



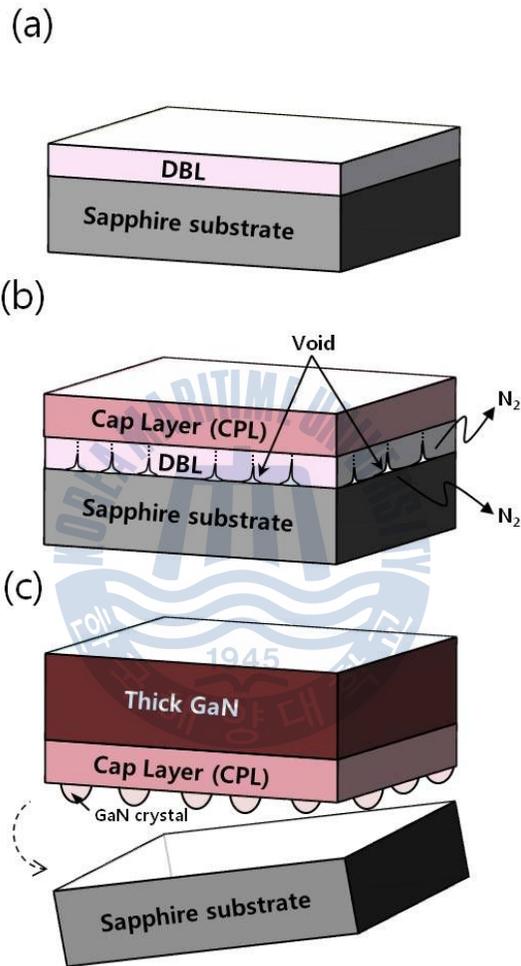


Fig. 4.1 Schematic diagram of fabrication sequence for in-situ self-separated FS-GaN by thermal decomposition of GaN.

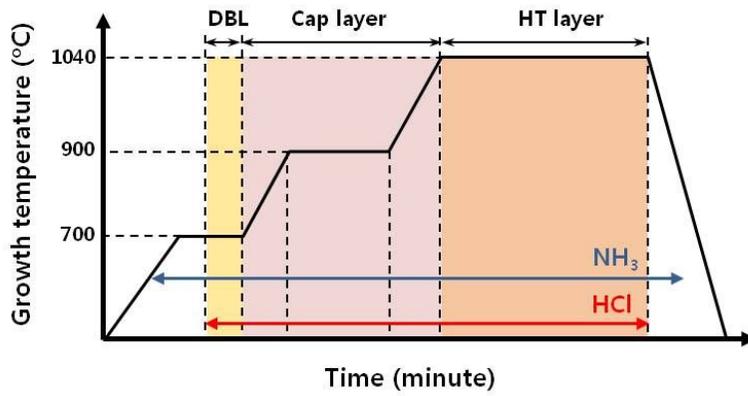


Fig. 4.2 Growth condition

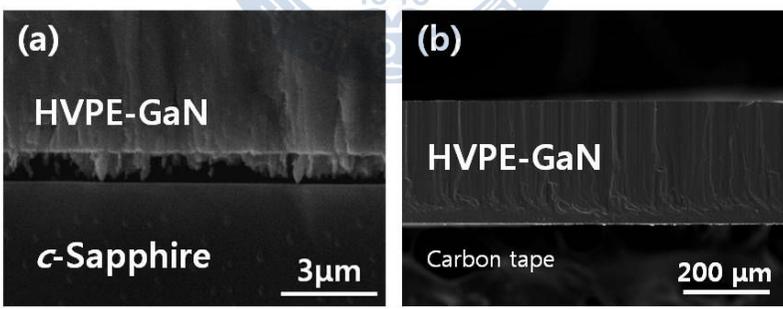


Fig. 4.3 Cross-sectional SEM images of (a) the interface; high density void structure, and (b) self-separated FS-GaN.

4.2 GaN의 안정적 분리를 위한 최적화 조건

4.2.1 성장 온도(열처리)에 의존하는 분리 비율

DBL 성장 후 연속적인 보호층 성장에서 최종 온도를 850 °C부터 1000 °C까지 DBL의 열분해에 의한 기판으로부터의 분리 관점에서 테스트를 해 본 결과를 그림 4.4에 나타내었다. 2 inch 사이즈의 샘플이며, GaN가 성장된 사파이어 기판의 뒷면으로부터 그 비율을 확인하였다. 본 연구에서는 그림 4.4에서 확인 할 수 있듯이 약 900 °C부터 GaN의 열분해 반응이 시작됨을 알 수 있었다. 900 °C부터 시작된 DBL-GaN의 열분해는 1000 °C가 되면 2 inch 기판에 균일하게 분리가 일어남을 확인 할 수 있는데, 그림 4.5의 그래프에서 그 비율을 쉽게 확인할 수 있다. 이는 동일 조건에서 다수의 실험을 통해 재현성 있는 결과를 확인 하였다.

본 실험의 목적은 충분히 두꺼운 보호층의 성장 조건을 최적화하기 위함이다. 보호층의 성장온도에 따른 DBL-GaN의 분해비율의 결과에서, 최소한의 DBL-GaN의 분리가 진행되는 온도 지점에서 1시간의 유지 시간동안 성장을 진행함으로써 계면의 공극을 조금씩 형성하면서 계면 스트레스를 감소시키는 역할 뿐만 아니라 DBL-GaN의 완전한 반응이 이루어지지 않으므로 고온 GaN 성장까지 DBL을 보호하는 역할을 가능하게 한다. 보호층에 대한 자세한 설명은 4.2.2장에서 하겠다.

본 연구에서 주목할 만한 것은 단일 반응관 내에서 두 가지 상반되는 반응이 동시에 발생한다는 점이다. 앞서 그림 4.4를 통해 900 °C 이상에서 표면은 결정성장 진행되고, 계면에 위치한 DBL은 열분해가 발생한다. 이러한 현상은 2가지 관점으로 고찰이 가능하다. 먼저, DBL-GaN의 열분해는 상용화에 가장 근접한 분리 방법인 Laser Lift Off (LLO) 기법[1]으로 설명할 수 있다. 사파이어 기판위에서 성장이 완료된 후막 GaN의 계면에 레이저를 조사하여 국부적인 영역의 가열로 인해 GaN의 열분해가 가능해 지는 것이다. 여기서, 국부적인 영역의 온도가 900 °C일 때 GaN의 열분해 반응이 활발하게 이루어짐을 한다. LLO와 같은 선택적인 영역

의 변형에 의한 기판 분리 방법으로 미루어 볼 때, 본 연구에서 제시한 DBL은 레이저를 조사하는 것과 동일한 원리임을 짐작 할 수 있다. 다음은, GaN의 열분해 온도로 고정된 900 °C이상에서 표면은 성장이 진행되고 계면에서는 분리가 일어나는데, 이는 Gibbs free energy에서 확인 할 수 있듯이 900 °C 이상에서는 열분해가 반드시 일어난 다는 것을 알 수 있다. 하지만 상기한 바와 같이 동일한 온도 조건에서 표면에서 성장이 가능한 것은 열분해 되는 비율보다 원료 주입에 의한 성장의 비율이 훨씬 큰 것으로 설명이 가능하다. 하지만 DBL의 경우에는 원료 주입이 어려운 계면에서 얇은 두께로 존재하고 있으므로 성장보다는 분해되는 비율이 현저히 높다.



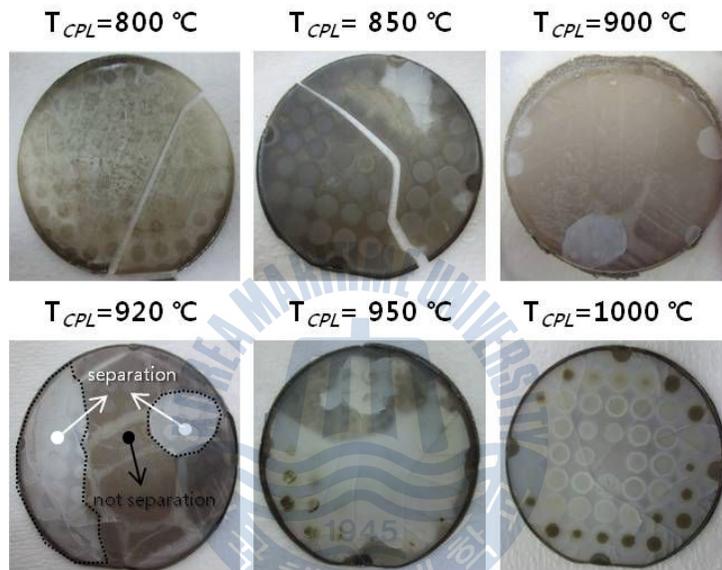


Fig. 4.4 Backside images of GaN on sapphire substrate depend on growth temperature of cap layer (CPL).

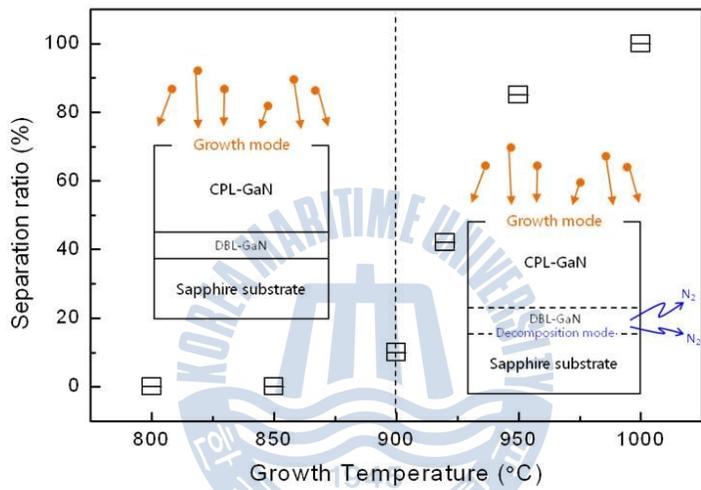


Fig. 4.5 Separation ratio of GaN during the CPL growth at the elevating temperatures (800~1000 °C).

4.2.2 보호층 (Cap layer)의 역할

일반적인 에피택시 성장에서 보호층은 말 그대로 직계 하부에 위치한 층 (DBL)을 외부 에너지부터 발생하는 변형을 막기 위한 역할을 한다. 또한, DBL이 고온성장을 위해 가열되는 동안 상대적으로 결정성이 낮은 DBL에서 후막 GaN을 성장하기 전까지 결정성 개선을 위한 완충층 역할을 하기도 한다.

CPL은 제2의 완충층 으로서의 효과를 기대한다. 일반적으로 고품질 GaN 박막을 성장할 경우 저온 GaN 완충층 (450~600 °C)을 사용하여 고온에서 열처리(NH₃ 분위기)한 후 다시 고온에서 성장하는 방법이 주로 사용 된다[3]. 이러한 현상은 결정성이 현저히 낮은 저온 GaN 완충층을 열처리 과정을 거치면서 GaN 결정의 재배열로 인해 저온 완충층의 결정성이 개선되므로, 고온 성장 중에 최종 GaN 박막 성장의 결정성 향상에 중요한 역할을 하게 된다. 하지만 본 연구의 경우, 저온 완충층 보다는 높은 온도에서 성장되지만 안정한 결정성이 확보되었다고 하기에는 부족함이 있다. 더군다나, 본 연구에서는 저온 완충층과 동일한 방법으로 열처리가 진행된다면 완충층 으로서의 역할은 충분히 수행 할 수 있지만 한 번 열에 의해 변화를 겪은 DBL은 고온에서 발생하는 열분해 반응을 기대하기 힘들다. 그러므로 열처리에 의한 영향을 없애기 위해 CPL은 DBL성장 직후부터 연속적으로 성장되는데, 이러한 성장을 'Ramping temperature growth'라 하며, 종래 연구에 따르면 이러한 성장방법은 열적 스트레스를 완화하여 사파이어 기판위에 성장된 후막 GaN의 cracking으로부터 보호되는 효과를 확인하였다 [4]. 결과적으로, 본 연구에서 제시된 CPL은 고온성장 전까지 추가적으로 제 2의 완충층 역할을 하여 후막 GaN의 결정성 개선에 도움을 주며, 열에 의한 DBL의 1차 변형을 방지하여 고온에서 열분해 반응이 활발히 일어날 수 있도록 DBL을 보호하는 역할을 한다.

4.3 자립형 GaN 기판의 특성 평가

4.3.1 결정학적 특성

그림 4.6 (a) sample A는 저온버퍼를 사용하여 사파이어 기판에서 분리되지 않고 성장된 후막 GaN이고, 그림 4.6 (b) sample B는 DBL구조를 사용하여 사파이어 기판으로부터 분리된 FS-GaN 샘플의 구조도와 라만 스펙트럼 결과를 나타낸 결과이다. 아래 식은 스트레스의 변화를 쉽게 비교하기 위하여 $E_2(\text{high})$ 포논 에너지의 변화량을 스트레스 계수로 나누어 주어 스트레스의 크기를 정량적으로 확인할 수 있다.

$$\Delta\omega_\gamma = K_\gamma \sigma_{xx} \quad [5] \quad (8)$$

$\Delta\omega_\gamma$ 는 스트레스의 세기 σ_{xx} 로 인해 변하게 되는 $E_2(\text{high})$ 포논 에너지의 변화량이

고, K_γ ($2.56 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ [6]; GaN와 사파이어 기판)는 스트레스 계수이다.

여기서, $E_2(\text{high})$ 포논의 에너지는 그 크기의 변화나 에너지 선평의 변화를 이용하여 물질의 스트레스와 결정성 분석 등, 구조에 따른 특징을 얻을 수 있다[7].

DBL 적용 유무에 따른 고온성장 중 계면의 형태 변화로 단면 위치별 스트레스의 변화를 고찰 할 수 있다. 그 결과, DBL 구조를 적용하지 않은 경우(sample A)에는 큰 compressive stress (1.08 GPa)가 발생하여 두께가 증가할수록 스트레스가 줄어들지만 완전히 상쇄되지는 않는다. 이러한 현상은 계면에서 발생하는 큰 스트레스가 표면까지도 영향을 미치는 것으로 고찰 할 수 있다. 그리고 DBL 구조를 적용한 샘플의 경우(sample B)는 고온 성장 중 DBL-GaN의 완전한 열분해 반응으로 사파이어 기판으로부터 자발적인 분리가 일어났으며, 열적 스트레스를 유발하는 계면이 부재하므로 계면에서 가까운 영역부터 표면까지 스트레스의 분포가 균일하며 거의 0에 가까운 스트레스 값(0.08 GPa)을 가지는 것을 확인하였다.

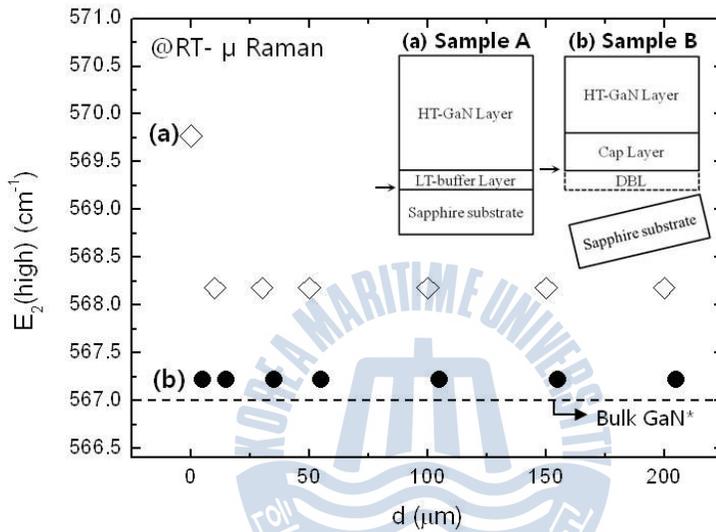


Fig. 4.6 Cross-sectional Raman scattering spectra in a function of the distance from the interface. (a) sample A; HT-GaN/MT-GaN/LT-GaN/Sapphire substrate, and (b) sample B; HT-GaN/CPL. The arrow indicates the starting position ($d=0$) for each sample.

Raman 데이터에서 미세한 변화를 관찰하기 어려웠으므로 그림 4.7과 같이 CL 측정을 통해 단면의 구조도 및 더 세밀한 두께별 스트레스 변화를 확인하였다. 그림 4.7(a)과 (b)는 각각 sample A와 sample B의 CL 단면 사진이다. 또한 그림 4.7(c)은 각 시료의 단면에서 측정된 CL peak의 발광 에너지 변화를 나타낸 그래프 이다. 그림 4.7(a)과 (b)에서 밝은 영역은 결함밀도가 높은 영역을 보여주고 있다 [8]. 그림 4.7(c)에서 DBL구조 없이 성장되어 분리되지 않은 (Thick GaN)은 후막내의 잔류 응력에 의한 것으로 해석될 수 있는 발광 peak의 위치변화를 보여주고 있는데, 이는 잘 알려진 봐와 같이 사파이어 기판 위에 성장된 GaN는 격자부정합 (lattice misfit ; 16%) 및 열팽창계수의 차이 (TEC mismatch ; -25%)로 인해 성장 중뿐만 아니라 성장 후 온도 하강 시에도 compressive stress를 받게 된다[9]. 기판과의 격자부정합은 성장 초기에 완화되고 GaN 결정은 팽창된 격자의 상태로 성장이 진행된다. 또한 성장 종료 후 온도 하강 시 기판과 박막의 열팽창계수의 차이는 막 내에 dislocation 등 미시적 결함뿐만 아니라 기판의 bending 이나 crack등의 거시적 결함을 발생시키는 원인으로 작용하며, 그 분포는 계면 부근에 집중된다.

반면, DBL 구조를 적용하여 사파이어 기판으로부터 완전히 분리된 시료 (FS-GaN)의 경우 미세한 응력을 받는데, 이는 DBL의 완전한 열분해 반응에 의해 부재하므로 앞에서 설명한 온도 하강 시 발생하는 열팽창계수 차이에 의한 계면의 열적 스트레스가 발생 할 수 없기 때문이다. 또한, DBL 유무에 따른 후막 GaN의 표면을 CL 스펙트럼으로 비교해 봤을 때, 3.39 eV [10] (bulk GaN ; nearly stress-free)를 기준으로 thick GaN과 FS-GaN은 적색 이동 (red shift)하므로 tensile stress를 받는데, 이 두 시료에서도 응력의 차이를 보인다. 이러한 차이는 동일한 조건에서 성장된 시료에서 계면의 열적 스트레스를 유발하는 완충층을 대신하여 DBL을 적용함으로써, 시료의 표면까지도 스트레스완화 효과를 확인할 수 있다. 그러므로 사파이어 기판으로부터 GaN의 분리관점에서 봤을 때, 화학적 반응에 의한 자발적 분리 구조인 DBL은 온도 하강 시 발생하는 열적 스트레스를 이용하여 분리하는 기술과 비교하여 스트레스 발생의 주된 원인을

성장 중에 제거함으로써 시료 자체의 내부 스트레스를 현저히 감소시킬 수 있는 역할을 한다. 요약하면, DBL에서 발생하는 GaN의 열분해 특성을 이용함에 따라 성장 중 기판으로부터의 자발적인 분리가 가능하며, 이로 인해 후막 GaN의 스트레스가 개선되는 결과를 보여줌으로써, DBL은 잔류스트레스가 거의 없는 저결함 FS-GaN 기판을 제작하기 위한 최적의 구조라는 것을 입증할 수 있다.



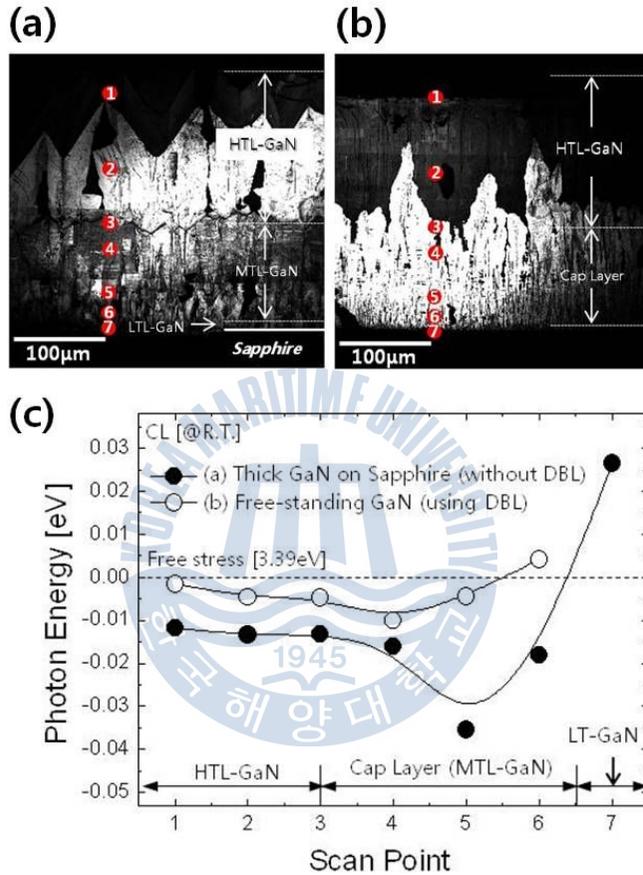


Fig. 4.7 CL images show that (a) sample A; HT-GaN/MT-GaN/LT-GaN /Sapphire substrate and (b) sample B; HT-GaN/CPL, and (c) the data of selected regions in CL images.

그림 4.8은 FS-GaN의 성장에서의 결정성을 확인하기 위하여 (0002)면과 (10-12)면의 rocking curve를 측정하였다. (0002)면의 경우 좁은 반치폭 결과를 보였으며, 결정립의 twist, tilt에 의한 결함 밀도가 현저히 낮은 것을 확인 할 수 있으며, 정확한 결함밀도를 확인하기 위해 Etch-pit density (EPD)를 시행하였다. 대표사진은 그림 4.8 내부에 삽입하였다. 에칭 용액으로는 $H_3PO_4 : 3H_2SO_4$ 이고, $270\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 15min 동안 에칭 한 결과 10군데의 영역을 측정한 EPD의 평균값은 $6 \times 10^6\text{ cm}^{-2}$ 로 확인되었다. 또한 이러한 결과를 종래 연구결과와 비교하기 위해 결정성을 확인 할 수 있는 다양한 연구 결과 값을 요약하여 표 4.1에 기재하였다.



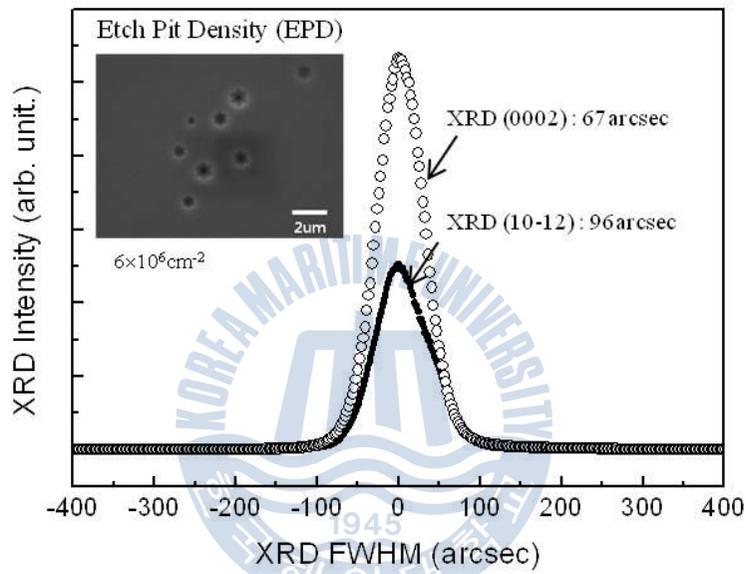


Fig. 4.8 FWHM of XRC for GaN (0002) and (10-12) reflections from a 250 μm-thick FS-GaN.

Table 4.1 Structural properties of fabricated FS-GaN by various techniques.

Method	Buffer or GaN template (MOCVD)	FWHM of XRC (arcsec)		T.D. (/cm ²)	EPD (/cm ²)	Thick-ness (μm)	Ref.
		(0002)	(10-12)				
Polishing	20μm LEO-GaN MO.			<10 ⁷		100	[11]
Si sub. etching	AlN-sputter (200μm)	>1000				350	[12]
Laser Lift-off		137				275	[13]
GaAs sub. etching	LEO (HVPE)	106		<2×10 ⁵	5×10 ⁵	500	[14]
VAS	MO. GaN (300 μm)	60			5×10 ⁶	300	[15]
FACLE O	MO. GaN (3 μm) +MO. LEO-GaN (10 μm)	187		5×10 ⁷		100	[16]
DBL	DBL-GaN	67	76		6×10 ⁶	250	This work

4.3.2 광학적 특성

그림 4.9는 DBL 구조를 적용하여 제작된 FS-GaN (250 μm -thick)의 광학적 특성을 확인하기 위하여 저온 (12 K)에서 측정한 PL 스펙트럼이다.

본 그래프는 자발적으로 분리된 FS-GaN의 near band edge 영역의 PL 결과로써, 저온 PL 스펙트럼은 3.469 eV의 donor bound exciton emission (D^0X)이 우세하며, free A exciton emission (FX_A)는 D^0X 에 숨어있는 peak로 발견되었다. FX_A 는 Lorentzian fitting을 사용하여 3.476 eV에 위치함을 확인되었다. 그러므로 본 연구에서 제시한 방법으로 성장된 FS-GaN의 PL 측정 결과로부터 광학적으로도 고품질의 GaN 기판이 제작되었음을 확인 할 수 있었다. 표 4.1은 다양한 방법으로 제작된 자발적으로 분리된 GaN의 PL peak 위치를 요약한 것이다.



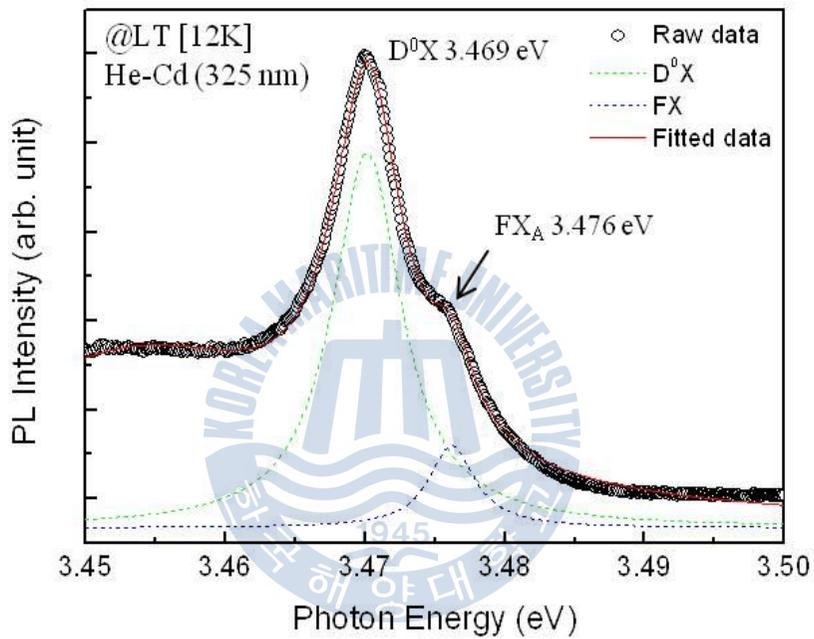


Fig. 4.9 Low-temperature PL spectrum of self-separated 250 μm -thick GaN at 12 K magnified near band edge emission.

Table 4.2 Positions of free and bound exciton peaks in various samples.

	D^0X (eV)	FE_A (eV)	Thickness	Measurement temperature	Ref.
Bulk GaN (Na-Ga melt)	3.4712	3.4772	22 mm (size)	1.7 K	[17]
Homo-epitaxial GaN (MBE) (Bulk GaN : High N_2 pressure)	3.4718	3.4785	0.4 $\mu\text{m}/\text{\AA}$ few mm^2 (size)	4.5 K	[18]
Free-standing GaN (HVPE+LLO)	3.4726	3.4792	250 μm	2 K	[19]
GaN/sapphire	3.4727	3.4799	400 μm	1.5 K	[20]
self-separated FS-GaN (DBL)	3.469	3.476	250 μm	12 K	This work

4.3.3 전기적 특성

DBL 구조를 적용하여 자발적으로 분리된 FS-GaN 기판에 대하여 실온에서 전기 전도형은 n형 이며, 비저항 값은 $10 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$, 캐리어의 농도가 $\geq 1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, 이동도가 $80 \text{ cm}^2/\text{VS}$ 이상으로, 표 4.3에서 나타낸 바와 같이 현재 시판되고 있는 스미토모사의 bulk GaN의 결과 치와 비교한 결과 전기적 특성이 우수함을 확인하였다. 그러므로 본 연구에서 성장된 FS-GaN 단결정 기판은 고품질 GaN homoepitaxy의 적용에 충분한 가능성을 보여준다.

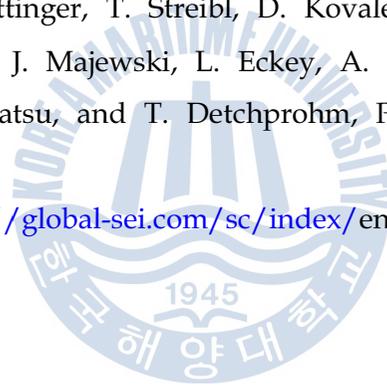
Table 4.3 Hall measurement of various samples.

	Thickness (μm)	Resistivity (Ωcm)	Carrier concentration (cm^{-3})	Mobility (cm^2/VS)	Ref.
Bulk-GaN	400	$\leq 10 \times 10^{-3}$	$\geq 1 \times 10^{18}$	≥ 80	[21]
self-separated FS-GaN (DBL)	250	9.6×10^{-3}	4.3×10^{18}	150	This work

참고문헌

- [1] C. R. Miskys, M. K. Kelly, O. Ambacher, and M. Stutzmann, *phys. stat. sol. c* **0** (2003) 1627.
- [2] G. Lukin, C. Roder, E. Nidershlag, Y. Shashev, U. Muhle, O. Patzold, J. Kortusm D. Rafaja, and M. Stelter, *Cryst. Res. Technol.* **47** (2012) 121.
- [3] F. Y. Meng, I. Han, H. McFelea, E. Lindow, R. Bertram, C. Werkhoven, C. Arena, S. Mahajan, *J. Cryst. Growth* **327** (2011) 13.
- [4] H. H. Huang, et al., *Jpn. J. Appl. Phys.* **47** (2008) 8394.
- [5] D. G. Zhao, S. J. Xu, H. Xie, S. Y. Tong, H. Yang, *Appl. Phys. Lett.* **83** (2003) 677.
- [6] J. M. Wagner and F. Bechstedt, *Appl. Phys. Lett* **77** (2000) 346.
- [7] Hiroshi Harima, *J. Phys.: Condens. Matter* **14** (2002) 967.
- [8] H. H. Huang, K. M. Chen, L. W. Tu, T. L. Che and P. L. Wu et al., *Jpn. J. Appl. Phys.* **24** (2007) 822.
- [9] K. Hiramatsu, T. Detchprohm and I. Akasaki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **32** (1998) 1528.
- [10] L. W. Tu, C. L. Hsiao, T. W. Lo, and K. Y. Hsiao, *Appl. Phys. Lett.* **82** (2003) 1602.
- [11] S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahanma, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita, H. Kiyoku, Y. Sugimoto, T. Kazaki, H. Umemoto, M. Sano and K. Chocho, *Jpn. J. Appl. Phys.* **37** (1998) L309 .
- [12] S. T. Kim and Y. J. Lee, *J. Kor. Phys. Soc.* **33** (1998) S313.
- [13] M. K. Kelly, R. P. Vaudo, V. M. Phanse, L. Gorgens, O. Ambacher and M. Stutzmann, *Jpn. J. Appl. Phys.* **38** (1999) L217.
- [14] K. M otoki, T. Okahisa, N. Matsumoto, M. Matushima, H. Kimura, H. Kasai, K. Takemoto, K. Uematsu, T. Hirano, M. Nakayama, S. Nakahata, M. Ueco, D. Hara, Y. Kumagai, A. Koukitu ad H. Seki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **40** (2001) L140.

- [15] Y. Oshima, T. Eri, M. Shibata, H. Sunakawa, K. Kobayashi, T. Ichihashi and A. Usui, Jpn. J. Appl. Phys. **42** (2003) L1.
- [16] S. Bohyama, H. Miyake, K. Hiramatsu, Y. Tsuchida and T. Maeda, Jpn. J. Appl. Phys. **44** (2005) L24 .
- [17] B. J. Skromme, K. C. Palle, C. D. Poweleti, H. Yamane, M. Aoki, and F. J. Disalvo, Appl. Phys. Lett. **81** (2002) 3765 .
- [18] M. Mayer, A. Pelzmann, M. Kamp, K. J. Ebeling, H. Teisseyre. G. Nowak, M. Leszczyński, I. Grzegory, S. Porowski, and G. Karczewski, Jpn. J. Appl. Phys. **36** (1997) L1634 .
- [19] D. Gogova, E. Talik, I. G. Ivanov, and B. Monemar, Physica B **371** (2006) 133.
- [20] D. Volm, K. Oettinger, T. Streibl, D. Kovalev, M. Ben-Chorinm J. Diener, B. K. Meyer, J. Majewski, L. Eckey, A. Hoffmann, H. Amano, I. Akasaki, K. Hiramatsu, and T. Detchprohm, Phys. Rev. B **53** (1996) 16543.
- [21] Sumitomo (<http://global-sei.com/sc/index/en.html>).



제 5 장 요약 및 결론

본 연구에서는 기존의 기판 분리 방법의 문제점으로 제시된 공정과정의 복잡성 및 결함에 의한 품질 저하 문제를 개선 할 수 있는 새로운 완충층으로 GaN의 열분해 특성을 적용한 DBL(decomposable buffer layer)을 제시하였다.

제 1장에서는 본 연구의 핵심 물질인 질화갈륨의 물리적 특성에 대해 설명하였고, 최근 질화갈륨의 다양한 응용분야에 다방면으로 적용 가능한 고품질 GaN 기판의 필요성 증가에 따른 자립형 GaN 기판을 얻기 위한 종래 기술을 언급하였다. 마지막으로 종래연구의 문제점을 파악하여 본 연구의 목적을 제시하였다.

제 2장에서는 실험에 사용된 주된 성장 장비인 HVPE의 성장 원리에 대해 설명하였고, 그로 인해 제작된 샘플의 특성을 조사하기 위하여 사용된 여러 가지 측정 장비에 대한 간단한 설명을 서술하였다.

제 3장에서는 자발분리 방법으로 자립형 GaN 제작을 위한 새로운 완충층 구조를 제안하였다. 먼저, 설계에 앞서 제시한 전제조건에 부합되는 완충층의 효과를 확인하기 위해 GaN의 화학적 분해 특징을 적용한 decomposable buffer layer (DBL)을 새롭게 도입하였고, DBL의 특성 및 반응 원리에 대해 고찰 하였다.

제 4장에서는 본 연구에서 새롭게 설계한 완충층을 사파이어 기판과 GaN의 계면에 적용하여 자발적으로 분리된 자립형 GaN 기판을 제작하기 위한 구조를 설계하고, DBL 뿐만 아니라 저결함, 고품질 GaN 기판 제작의 최적화를 위한 추가적인 구조를 소개하였다. 마지막으로, 최적화된 조건으로 제작된 자립형 GaN 기판의 결정학적, 광학적, 전기적 특성을

확인함으로써 본 연구의 핵심 구조인 DBL의 효과를 확인 할 수 있었다.

결과적으로, DBL에 의한 자발적인 분리 기술은 분리를 위한 추가적인 전/후 처리 없이 HVPE의 단일 반응관 내에서 모든 공정이 이루어지므로 공정의 단순화를 성취하였다. 또한, DBL은 고온 성장 중에 열분해 반응이 활발히 일어나므로 후막 성장 중 분리를 도모하여 온도 하강 시 계면에서 발생할 수 있는 스트레스의 발생 원인이 제거됨으로써 고품질의 후막 FS-GaN의 제작이 가능하다.



감사의 글

석사학위 졸업을 앞두고 논문을 마무리하는 과정에서 감사의 글을 쓰기까지 지나온 날을 생각하며 감사한 분들께 그 마음을 전합니다.

먼저, 불안한 시기를 겪는 저를 다잡아주시고 믿고 지도해주신 장지호 교수님께 감사드립니다. 세심하게 신경써주신 점 하나하나 잊지 않겠습니다. 그리고, 저의 부족한 졸업 논문과 발표를 관심 있게 봐주신 양민 교수님, 김홍승 교수님께도 감사드리며, 자주 찾아뵙지 못하지만 언제나 반갑게 안부를 물어주시는 이삼녕 교수님, 안형수 교수님, 조교님, 그리고 이정우 박사님께도 감사의 마음을 전합니다.

그리고 잊지 않고 감사를 전해야 할 이현재 박사님, 새로운 경험과 배움의 기회를 주셔서 감사합니다. 여러 가지 면에서 많이 배웠고, 배우겠습니다.

다음으로, '나노소재 연구실'의 성국선배, 수훈선배, 원범이, 영지, 그리고 지은이, 짧다면 짧았던 연구실 생활에 잘 적응할 수 있게 도와줘서 너무 감사합니다. 그리고 각자의 자리에서 후배들에게 모범을 보여주는 승환선배, 광희선배, 미나언니, 웅이선배, 시영선배를 비롯하여 다른 선배님들께도 감사의 말을 남깁니다.

꼭 챙기고 가야 하는 친구들, 전국각지에서 제 몫을 톡톡히 하는 자랑스러운 동기들, 그리고 언제나 든든한 버팀목이 되어주는 친구들, 항상 미안하고 고맙다는 말을 전합니다.

마지막으로, 생각보다 잘 지내주고 있는 동생, 얼마 남지 않은 시간 잘 마무리 했으면 하고, 딸의 어떠한 선택과 결과에도 묵묵히 지켜봐주신 부모님께도 진심으로 감사의 뜻을 전합니다.

특별한 마음으로 석사학위 졸업을 앞둔 시기에 어떠한 면에서든 성숙해진 모습이길 바라며, 본 논문을 마무리하겠습니다.

연구 실적

□국내외 논문 발표

Si-Nae Kim, Hyun-Jae Lee, Si-Yong Kim, Sung-Kuk Choi, Woong Lee, Takashi Sekigushi, and Jiho Chang, "A study on In-situ Separation of GaN by using Thermal Decomposition Properties" *Sea-mulli(The Korean Physical Society)* 63 (2013) 1290.

S. N. Kim, M. N. Jung, S. J. Oh, Ji-Eun Koo, B. W. Lee, S. H. Ha, Y. R. Cho, and J. H. Chang, "Structural, Optical, and Electrical properties of ZnO:Al Nanorods grown by Using a AuGe catalyst" *Sea-mulli(The Korean Physical Society)* 57 (2008) 238.

Ji-Eun Koo, M. N. Jung, S. J. Oh, S. N. Kim, B. W. Lee, S. H. Ha, Y. R. Cho, and J. H. Chang, "The Growth Mechanism of ZnO:In Nanorods and Application as Field Emission Device (FED)" *Sea-mulli(The Korean Physical Society)* 57 (2008) 231.

□ 국내외 학술 발표

Si-nae Kim, Hyun-Jae Lee, Si-Yong Kim, Sung-Kuk Choi, Ji-eun Koo, Jiho Chang, " A study on self-separation technique of low-defect thick GaN using thermal decomposition properties of GaN by HVPE", Annual Meeting of Korean physical society, Changwon, Korea (Oct., 30~Nov. 1, 2013).

Si-nae Kim, Hyun-Jae Lee, Si-Young Kim, Sung-Kuk Choi, Woong Lee, Takashi Sekiquchi, Jiho Chang, "Fabrication of thermal stress free FS-GaN by using thermally decomposition properties of GaN". The 8th Society of LED and Solid State Lighting, Geyunggi, Korea (Aug., 2013).

Si-nae Kim, Hyun-Jae Lee, Si-Young Kim, Sung-Kuk Choi, Woong Lee, Takashi Sekiquchi, Jiho Chang, "Study on In-situ Separation of GaN by using Thermal Decomposition Properties", International Workshop of Nitride Semiconductors (IWN-2012), Sapporo, Japan (Oct., 2012).

S. N. Kim, M. N. Jung, S. J. Oh, J. E. Koo, I. H. Heo, H. S. Ahn, S. N. Yi, B. W. Lee, W. J. Lee, and J. H. Chang, "Synthesis of Al-doped ZnO nanorods using AuGe catalysit at low temperature", Annual Meeting of Korean physical society, Deajeon, Korea (Apr., 17~19, 2008).