



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

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

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



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

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

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

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

[Disclaimer](#)

理學碩士 學位論文

Ⅲ족 질화물 반도체를 이용한 異種接合구조
발광다이오드의 성장과 특성에 관한 연구

Study on The Growth and Properties of Double-Hetero Structure
LED of Ⅲ-Nitride Semiconductors



2012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

李康石

III 족 질화물 반도체를 이용한 이중접합구조 발광다이오드의 성장과 특성에 관한 연구

2012年 2月

李康石



理學碩士 學位論文

Ⅲ족 질화물 반도체를 이용한 이중접합구조
발광다이오드의 성장과 특성에 관한 연구

Study on The Growth and Properties of Duble-Hetero Structure
LED of Ⅲ-Nitride Semiconductors



指導教授 安亨洙

2012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
李康石

本 論 文 을 李 康 石 의 工 學 碩 士 學 位 論 文 으 로 認 准 함 .

위원장 양 민 인

위 원 이삼녕 인

위 원 안형수 인



2012 년 12 월 23 일

한 국 해 양 대 학 교 대 학 원

목 차

Abstract	5
1. 서 론	7
2. 이론적 배경	10
2.1. III족 질화물계 반도체의 특성	10
2.1.1. GaN의 특성	14
2.1.2. AlN의 특성	15
2.1.3. InN의 특성	16
2.1.4. Vegard's 법칙	17
2.2. 발광 다이오드 (Light-Emitting Diode)	18
2.2.1. 발광다이오드의 동작원리	18
2.2.2. 발광 다이오드의 재결합 종류	19
2.2.3. 발광 다이오드의 2중 이종접합구조	21
2.3. 이론 요약	24
3. 실험	25
3.1. MS-HVPE 방법	25
3.1.1. MS-HVPE 장치	25
3.1.2. Multi Sliding Boat 장치	26
3.2. DH 구조 성장 전 준비 공정	29
3.2.1. 기판 세척공정	29
3.2.2. 선택성장용 Mask 증착	29
3.2.3. 선택성장용 Mask의 Photolithography 공정	30

3.3.	Ⅲ족 질화물 반도체 DH 구조 성장	32
3.3.1.	n-clad 층 성장: Te-doped AlGaN	35
3.3.2.	활성층 성장 : undoped GaN, AlGaN, InAlGaN	35
3.3.3.	p-clad층 성장 : Mg-doped AlGaN	36
3.3.4.	p-cap층 성장 : Mg-doped GaN	37
3.4.	DH 성장 후 공정	38
3.4.1.	선택성장용 Mask 제거	38
3.4.2.	n형, p형 전극형성을 위한 Photolithography 공정	38
3.4.3.	n형, p형 전극형성 공정	38
4.	결과 및 분석	41
4.1.	GaN 활성층의 발광 다이오드의 특성	41
4.1.1.	GaN 활성층의 광학적 특성	41
4.2.	AlGaN 활성층의 발광 다이오드 특성	43
4.2.1.	AlGaN 활성층의 구조적 특성	43
4.2.2.	AlGaN 활성층의 광학적 특성	47
4.3.	InAlGaN 활성층의 발광 다이오드 특성	49
4.3.1.	InAlGaN 활성층의 구조적 특성	49
4.3.2.	InAlGaN 활성층의 광학적 특성	52
5.	결 론	56
	참 고 문 헌	57

Study on the growth and properties of double-hetero structure LED of III-nitride semiconductors

GANG SEOK LEE

Department of Semiconductors Physics
*Graduate School of
Korea Maritime University*

Abstract

The solid-state lighting such as the LED is among the most recent of these areas, emerging as a concept only in the past decade, with the sudden development in the mid-1990s of blue and green light-emitting diodes (LEDs) [Nakamura et al. 1994]. And with the increase in brightness of red LEDs to the extent of being applied to outdoor applications, such as traffic lights. An important example of the broader impact of the foundational science and technology is the use of heterostructure in optoelectronic and electronic devices. A semiconductor heterostructure consists of two or more layers with different energy bandgap, formed by changing the composition of the material.

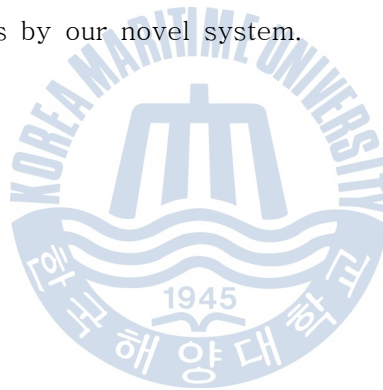
The light emitting diodes is generally regarded as a next generation light source due to a number of advantages as low electric consumption. The white LEDs usually composed of GaN LEDs, which function in the blue or UV wavelengths, and a mixture of red and yellow phosphor.

We approached that the III-nitride semiconductors are generated the multi wavelengths without using phosphor. The emitting wavelength has been demonstrated by utilizing the GaN-based ternary (AlGa_N, InGa_N) and

quaternary (AlInGaN).

In this paper, the GaN, AlGaN DH structures were grown from novel fabrication. And the AlInGaN DH structure were used for non phosphor white LEDs by multi-sliding HVPE system with mixed-source. The characterization of LEDs was examined by PL and EL. Additionally, x-ray diffraction and x-ray photoelectron spectroscopy (XPS) showed to verify crystal quality of MS-HVPE. The results of EL were found blue, green and yellow emissions as spectrum peaks near 430, 500, 550 and 610 nm definitely. The result of the CIE chromaticity coordinates of white LEDs at injection current under 30 mA. Our results are nearly positions; at $x=0.28$ and $y= 0.31$.

Those results were worth to note that our newly developed method could be a candidate technology for the fabrication of LEDs. We demonstrate fabrication of multi-wavelength LEDs by our novel system.



제 1 장 : 서 론

GaN, AlN, InN 등의 III족 질화물 화합물 반도체로써 넓은 띠틈격을 갖는 직접천이형 밴드갭을 가지고 있다. 또한 InN와 AlN와의 화합물을 이용하여 band gap의 조절을 통해 가시광선 전영역의 파장대역 뿐만 아니라 자외선 파장을 갖는 밴드 천이형 (band to band) 빛을 생성하는데 적합하다.

III족 질화물 반도체 중 1932년에 의해 처음으로 합성된 GaN는 1969년 Ga위에 HCl을 흘려주어 생성된 GaCl과 NH₃를 이용한 HVPE법으로 Maruska 와 Tietjin이 사파이어(Al₂O₃) 기판 위에 처음으로 GaN 박막 증착에 성공하였다[1]. 그리고 최근 핵심인 백색 LED의 중심 물질로써, 질화물 반도체는 청색 LED 및 UV LED 제작에 있어서 간과할 수 없는 물질로 연구되고 있다.

세계적으로 지구 환경 오염을 방지하기 위한 친환경 기술이 주목 받고 있으며 IT분야에서도 그린IT(Green Information Technology)라는 이름으로 많은 IT 기술들이 친환경 기술과의 접목 및 융합을 꾀하고 있다. 여기서 그린 IT란 사람들의 편리함을 도모하면서도, 에너지 소비를 최소화 할 수 있는 IT 기술을 말한다. 이러한 에너지 소비에 따른 지구의 환경을 보존하기 위해 국제적으로도 교토의정서, RoHS (Restriction of Hazardous Substances Directive) 국제 협약, WEEE(Waste Electrical and Electronic Equipment) 등을 통한 다각적 노력을 경지(競至)하고 있다. 따라서, 이러한 국제 협약에 의해 저탄소 정책 및 녹색 성장에 따라 탄소량 배출 규제도 점진적으로 강화되고 있는 실정이며 이런 국제적인 노력에 부합하는 기술들이 앞으로 IT 동향을 이끄는 핵심이 될 것이다. 그 중에서도 조명 분야에서의 그린 IT 기술로 전기 에너지 절감의 대표 주자인 LED가 최근 그 친환경적인 다양한 장점으로 인하여 전 세계적으로 주목을 받고 있다. LED는 기존의 광원보다 뛰어난 효율을 자랑하며 수명이 길기 때문에 조명 분야에서의 친환경 소자로서도 크게 유용하다. 그 뿐만 아니라 반도체 소자로서 응용이 가능하기 때문에 고속의 스위칭 속도 및 다른 IT 기술과의 융합이 용이한 장점이 있다.

LED 소자를 광원으로 응용하기 위한 장점들을 요약하면 다음과 같다.

- 빛의 직진성
- 작은 크기
- 파손에 대한 내구성
- 저온 구동
- 순간 점등 가능, 워밍업 불필요
- 빠른 복원(점등에 의한 수명저하 발생이 거의 없음)
- 제어 용이성
- 적외선 자외선 방출 없는 광원

이 중 소자의 작은 크기와 제어가 용이한 점은 기존 광원과 큰 차별화를 보여줄 수 있는 강점이다. 광원별, 기구별 세밀하게 파워가 제어된다면 에너지 절감율도 높일 수 있고 다양한 제어요구에도 대응 가능하기 때문에 향후 응용성은 높을 것이다. 이와 같이 현재 그리고 앞으로 LED의 시장은 조명사업이 큰 가능성을 가지고 있으며, 특히 백색 LED광원에 대한 연구가 시장개발의 중심이 될 것이라고 판단된다.

후지 키메라 종합 연구소^(주1)의 보고에 따르면, 2010년 백색 LED 패키지 시장이 2009년 대비 전 세계적으로 약 2배 이상 확대된 것으로 보고하고 있다. 그 중 대형 LED 백라이트가 시장 확대의 주 원인으로 평가하고 있으며, 객관적인 결과를 보았을 때 전체 LED 시장이 33%가량 증가한 반면, 백색 LED는 전년대비 160% 증가함을 알 수 있다. 그뿐만 아니라, 시장 규모 차지에 있어서도 전체 수량의 30%를, 전체 수익규모의 76%를 차지하고 있다.

이제까지 백색 LED 생산에 흔하게 사용되어 왔던 방법은 청색 LED칩에 YAG 형광체를 사용하는 것이었다. YAG 형광체는 취급하기 쉽지만 연색성상에 문제가 존재한다. 따라서 연색성이 중요한 LED 백라이트 산업에서는 2색 및 3색의 복잡한 조합하는 추세가 늘고 있다. 현재 상용화된 white LED와 관련된 핵심 특허들은 일본의 니치아, 도요다 고세이를 비롯하여 오스람, 인터매티스 (Intematix Corporation), CREE 등 외국기업에 의존하고 있다. 이에 대한 관련정보를 표 1에 정리하였다.

본 논문에서는 GaN를 비롯한 질화물 반도체의 특성을 이해하고, 질화물 반도체를

이용한 DH 구조 발광다이오드들을 우리의 Multi Sliding Hydride Vapor Phase Epitaxy (MS-HVPE)를 사용하여 제작하였다. 그리고 구조적, 광학적으로 측정을 시도하였고, 그 결과들을 이용하여 분석하였다. 또 이론적으로 부족한 부분은 점근법적인 논리 방식을 이용하여 추론하였다.

<표. 1 white LED 형광체 주요 특허 보유현황 >

주요 형광체 특허	보유 기업
YAG:Ce 형광체 및 다수 관련특허	니치아 화학공업
TAG:Ce 형광체 및 다수 관련특허	오스람 (OSRAM Opto Semiconductors)
실리게이트계 형광체 관련특허	도요타 고세이
실리게이트계 형광체 관련특허	Intematix
형광체/컨버전 관련특허	CREE
YAG:Ce 형광체 관련 일부 특허	서울반도체

(주1) 후지 키메라 종합연구소(Fuji Chimera Research Institute, Inc.)

1962년 일본에서 창업하여, 필그 리서치 중심의 시장조사 회사로써 시장동향, 시장규모, 시장 분석, 시장예측 등의 실태조사와 컨설팅을 제공함.

2. 이론적 배경

2.1. III족 질화물계 반도체의 특성

반도체 산업에 있어서 실리콘 반도체를 메모리 산업 발전에 주역이라고 본다면, In, Al, Ga 및 As, P등의 III-V 화합물 반도체는 발광 광전소자 및 고주파 전자소자 분야를 전담한 반도체에 속한다. 그 중 GaN로 대표되는 III족 질화물 반도체는 다른 반도체 재료가 가지지 못하는 단파장 범위에서 광전 기능과 초고주파, 고효율 기능뿐만 아니라, 내열성, 내방사성, 내부식성, 내마모성 등을 갖춘 핵심 반도체 물질로서 주목 받고 있다[2-5].

그림1은 GaN를 포함한 III족 질화물 반도체의 밴드갭과 격자상수를 나타낸다. GaN의 띠간격 에너지(band gap energy)는 3.4 eV인 직접천이형의 넓은 띠 간격(wide band gap)을 가지며, AlN경우 6.2 eV로 더욱 넓은 띠 간격을 가진다. 반면, InN의 경우 1.95 eV의 띠간격을 가지는 등 III족 질화물 반도체는 다양한 에너지 대역으로, 각 물질간 이종접합을 만들거나 성분변화에 따라서 다양한 밴드구조를 만들 수 있어서, 다양한 파장에서의 광전자소자나 고주파수 동작 소자 등에 응용가능성이 많은 물질이다. 그에 따라 자외선 영역에서부터 적색 영역까지 LED및 LD소자가 실제로 상용화되어 있다.

III족 질화물 반도체간에 AlGaIn나 InGaIn와 같은 연속적인 고용체를 형성할 수 있기에 밴드갭 조절을 비교적 쉽게 할 수 있으며, 그것을 통해 가시광선파장의 전 영역뿐만 아니라 자외선 파장을 갖는 밴드 천이형(band to band) 빛을 생성하는데 유리하여, 다양한 파장범위에서 특성을 나타낼 수 있다.

GaN, AlN, InN 등과 같은 III족 질화물 반도체의 구조는 일반적으로 육방정계구조(hexagonal wurzite)를 가지지만, 입방정 구조의 Si, GaAs, SiC등의 기판 위에서 성장시 준안정적 형태인 Zinc blende구조를 보이는 등 두 가지 형태로 존재할 수 있다. 두 구조 모두에서 III족 질화물 반도체는 각각 주변의 네 원자에 의하여 배위되어 사면체 구조를 가지며 결합의 성격은 대부분 공유결합성이고 약간의 이온결합성을 띤다.

Wurtzite구조는 ABAB층을 가지는 HCP(hexagonal close packed)구조 이며, zinc blende 구조는 ABCABC층의 CCP(cubic close packed) 구조를 보인다. HCP와 CCP

구조는 상호 이웃하는 원자구조가 사면체구조로 동일하다. 하지만 구조상 두번째로 가까운 원자의 상대적 위치가 다르다. 때문에 두 구조의 차이에 의해 (111)축에 따라 원자의 적층형태가 다르므로 인해 격자상수는 확연하게 달라지게 된다. 그러나 x-ray diffraction에 의한 박막구조 분석에서는 wurtzite 구조의 (0002)와 zinc blende구조의 (111) 적층면들이 동일한 격자간격을 가지므로, 결정구조 확인에 많은 주의가 필요하다.

Ⅲ족 질화물 반도체는 화학적으로 안정적인 특성을 가지는데, 이러한 특성은 소자 제작시 내구성의 증가를 보여주는 장점이 될 수도 있지만, 화학적 안정성 때문에 습식 식각공정이 어려워 소자 제작시 건식 식각에 의존해야 하는 단점이 있다. 또한 고온에서는 질화물 반도체의 특성상 질소평형증기압이 높기 때문에 녹는점 부근에서 질소기체가 분리되며, 분해된다. 이중에 AlN는 GaN와 InN에 비하여 열적 안정성이 높아 약 2000 °C 근처에서도 안정적인 반면에, GaN의 경우 약 1100 °C 에서, InN의 경우는 약 600 °C 부근에서도 질소의 분해가 일어난다[6].

특히 GaN의 성장 온도 아래인 900 °C에서 GaN와 H₂가 서로 아래의 식과 같이 반응하는 문제점도 있다.



고품질의 Ⅲ족 질화물 반도체를 만드는데 있어서 이러한 어려움이 있음에도 불구하고, 1969년 HVPE법을 이용하여 사파이어 기판 위에 GaN단결정을 성장하는데 성공한 이후로, 고품위의 단결정 박막을 성장하기 위해 다양한 연구들이 시도되어 왔으며, 1986년 일본의 Akasaki교수에 의하여 도입된 AlN 완충층 성장법 개발은 사파이어 기판 위에 결정성이 우수한 GaN를 성장시키게 하였다. 그에 따라 현재까지 고품위 GaN단결정을 얻는데 가장 많이 사용되는 방법은 사파이어 위에 저온에서 AlN 이나 GaN 완충층을 성장 후 그 위에 질화물 반도체 박막을 성장하는 방식이다. 이 후 질화물 반도체는 전 세계적으로 연구가 활발히 진행됨으로써 전 가시광선 영역에 걸친 광소자와 UV 광소자를 제작하고 있으며, 뿐만 아니라 hetetostructure filed effect transistors (HFET), heterojunction bipolar transistors (HBT) 등의 트랜지스터까지 제작이 가능하다.

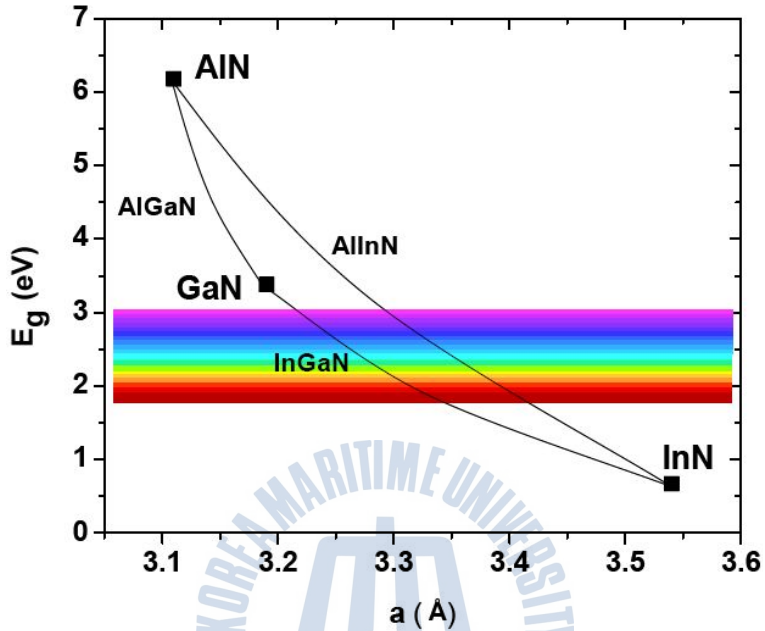


그림1. III족 질화물 반도체의 밴드갭과 격자상수 및 가시광선 영역의 파장

2.1.1. GaN의 특성

Ⅲ족 질화물 반도체의 중심에 있는 GaN은 wurtzite 구조에서 3.4 eV의 띠 간격 에너지와 $a = 3.189$, $c = 5.185$ Å의 격자상수를 가지며, zinc blende 구조에서는 $a = 4.52$ Å의 격자상수를 가진다. 이 격자상수들은 성장조건, 불순물의 농도에 따라 달라지며, 성장속도에 따라서 결함의 증가에 따라 변하기도 한다. 그림 2 에서 GaN의 각각의 구조를 나타내었다. 두 구조적 차이에 의해서 zinc blende 구조에서는 3.28정도의 상대적으로 낮은 띠 간격을 보인다.

GaN은 열화학적으로도 비교적 안정적이며, 내열성, 내부식성의 특징을 가진다. GaN의 경우 상온에서 잘 녹지 않지만, 고온의 알칼리 용액에서는 서서히 녹는다. 혹은 결정질이 좋지 않을 경우 수산화 나트륨이나 황산, 인산에 의해 빨리 녹기 때문에 이러한 화학적 방법으로 박막의 결함 밀도를 정성적으로 확인할 수 있다. 하지만 녹는점 근처에서 질소의 평형증기압이 높기 때문에 undoped GaN의 경우 질소 공공(nitrogen vacancy)결함에 의해 대부분 n형 반도체로 존재한다. 그렇기에 고품질 GaN의 성장조건 및 분위기도 앞서 언급한 GaN와 H₂와의 재결합이 일어나기 쉬운 조건이기 때문에 고온에서는 다량의 N₂ 분위기를 조성하는 것이 고품질의 GaN박막을 얻는데 있어 유리하다.

앞서 언급한 질소공공 등의 이유로 GaN의 전기적 특성을 p형 반도체로 제어하는 것에 어려움이 있으며, 많은 양의 불순물(dopant)을 도핑하게 된다. 하지만 과도한 양의 도핑은 오히려 박막의 저항을 높여 절연성 박막이 되기 쉽기 때문에 전기적 특성을 보완하기 위해 co-doping 방법을 사용하기도 한다. 하지만 doping 후에는 결국 n-GaN에 비해 p-GaN이 상대적으로 큰 저항값을 가지게 되며, LED소자 제작 후 chip에서 p-전극 주변에만 강하게 발광을 하는 전류 집중 현상(current crowding)이 발생하게 된다[7-8]. 층간의 큰 저항차로 인해 p-전극 부분에서만 전류가 집중되어 전류가 p-GaN층에서 전체적으로 고르게 퍼지지 않기 때문이다. 이러한 문제를 해결하기 위해 p-전극을 ITO등의 투명전극을 형성하여 LED 소자 제작에 응용되고 있으며, 전류·전기적 특성을 제어하기 위한 불순물 물질은 n형의 경우 Si을, p형에서는 Mg와 Zn를 많이 사용한다.

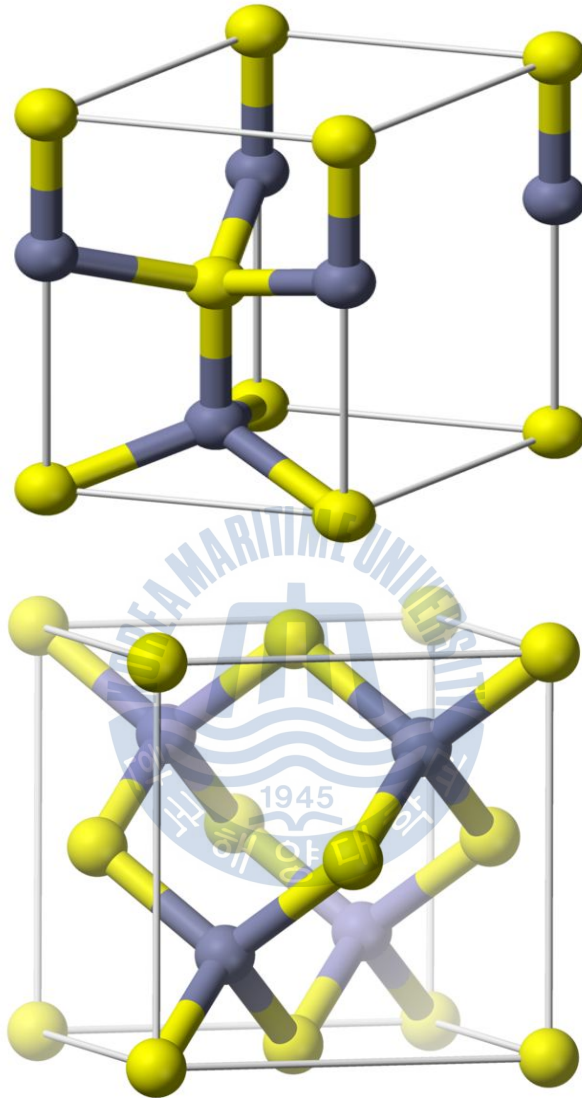


그림2. (a) GaN의 wurtzite 구조 ($a = 3.19 \text{ \AA}$, $c = 5.18 \text{ \AA}$ at 300 K)

(b) GaN의 Zinc blende 구조 ($a = 4.52 \text{ \AA}$ at 300 K)

2.1.2. AlN의 특성

질화물 반도체에서 가장 우수한 내구성을 가지는 물질로써 열전도성, 전기저항성, 유전강도 등이 높다. 또 낮은 열 팽창률로 인해 전자재료로서 연구개발 뿐만 아니라 고온 강도, 내열 충격성 등의 특징으로 금속용융용 도가니재 및 내화물등의 구조재료 분야에도 널리 사용되고 있다. 특히 세라믹스 분야에서는 복합재료로서 절대 빠질 수 없는 재료로 많은 연구가 진행되고 있다.

AlN는 GaN와 마찬가지로 wurtzite구조와 zinc blende 구조를 가지며, wurtzite는 $a = 3.112$, $c = 4.982$ Å의 격자상수를, zinc blende 구조에서는 $a = 4.38$ Å의 격자상수를 가진다. 특히 GaN의 경우 상용화된 기판물질들과 격자상수에 의한 격자부정합 및 열팽창계수로 인해 성장간 수많은 결함이 형성되며, 이를 완화하기 위해서는 기판과 GaN층 사이에 완충층이 필요하게 된다.

AlN완충층은 사파이어와 실리콘 위에서 고품질의 GaN박막을 얻기 위해 연구되어온 수 많은 완충층들 중에 가장 이상적인 것으로 확인되고 있다. 그 이유 중 하나는 Al과 N이 높은 결합에너지를 가지고 있기 때문에 기판 위의 AlN 성장점이 외부요인에 의해 변형되지 않아 AlN 완충층의 2차원 성장이 가능하고 이를 통해 Si 기판과 GaN사이의 격자부정합을 완화시킬 수 있기 때문이다.

또한 AlN의 경우 6.2 eV넓은 띠간격을 가짐으로써 반도체 재료로서도 빼놓을 수 없는 물질이다. AlGaN등과 같은 직접천이형 고용체는 성분 조성에 따라 띠 간격을 3.4~6.2 eV 사이에 자유롭게 조절할 되어 사용된다. 이러한 특성으로 heterojunction에 의한 양자 우물(quantum well) 구조와 double heteto(DH) 구조를 비롯하여 UV등의 단파장영역의 광전소자 제작에 사용된다.

2.1.3. InN의 특성

InN는 III족 질화물 반도체 중에서도 결정성장에 있어 가장 어려운 물질로써, 연구 또한 많이 이루어지지 못했지만, 최근에 태양전지 등의 장파장영역의 광전소자 및 센서로서 관심을 받으며 잠재력에 주목을 받고 있는 물질이다. 다른 질화물 반도체와 동일하게 wurtzite 혹은 zinc blende 결정 구조를 가지며 직접천이형이다. 하지만 띠 간격의 범위가 0.9 에서 2.3 eV까지 성장조건에 따라 다양하게 나타난다고 Chen 등에 의해 보고되고 있다. 그리고 최근에 고품질의 InN 단결정의 경우 0.72 eV의 띠 간격을 가지는 것을 확인한 Zhu 등의 연구를 통해, 앞서 언급한 질소의 평형증기압과 분해압이 다른 질화물 반도체보다 높아 약 500 °C 의 낮은 온도에서도 쉽게 질소 공공이 일어나는 것이 고품질의 결정성장에 어려움의 원인이 되고 있다고 판단된다.

InN의 격자상수도 마찬가지로 Juza등에 의해 $a = 3.53$, $c = 5.69$ Å로 보고 된 반면, Tansley등의 연구결과에 의하면 $a = 3.548$, $c = 5.760$ Å 등으로 보고되는 등 띠 간격과 마찬가지로 다양한 결과를 보이고 있다[9-10].

이러한 특성으로 인해 InN와 GaN의 고용체인 InGaN 물질은 In의 조성에 따라 자외선 영역부터 적색영역까지 띠 간격을 얻을 수 있어 가시광역의 발광 다이오드 활성층으로 쓰이고 있다. 하지만 역시 InN의 증기압 특성 때문에 평형상태에서는 일정량 이상의 In이 GaN와 균일한 화합물을 형성하지 못한다. 따라서 InN를 포함한 다원화합물의 경우 In의 공급량과 더불어 성장온도, 반응로의 압력, 성장분위기에 크게 의존하여 결정성장에 영향을 미친다.

2.1.5. Vegard's 법칙

대부분의 금속들은 격자내에 다른 금속원자를 수용하는 성질을 가지고 있어 다른 금속원자를 수용함으로써 균일한 단상의 고용체를 형성한다. 이때, 고용되는 금속원자는 원자단위로 수용되어 용매원자의 결정격자 속으로 들어가게 된다. 이와 같은 것을 고용체라 한다. 그러나, 원자의 치수 인자와 전기화학적 인자에 의해 고용체 형성시 한울 고용체와 전울 고용체 또는 비고용체를 형성하게 되며, 이것을 결정하는 중요한 인자인 Hume-Rothery의 이론을 따르며 아래와 같다[11].

- 1) 용질원자의 용매원자의 크기 차이가 15% 미만인 경우 고용체를 형성하는 경향이 있다. 그러나 두 원자 크기의 차가 15%를 넘을 경우 고용도는 1% 이하로 제한된다.
- 2) 서로 간에 화학적 친화력이 없는 금속들은 고용체를 형성하려는 경향이 있고, 전기음성도의 차가 큰 금속들은 금속간화합물을 형성하려는 경향이 있다.
- 3) 원자가가 작은 용매금속에 원자가가 큰 용질금속이 고용되는 경우 고용도가 그 반대의 경우 보다 크다.
- 4) 전울고용체를 형성하기 위해서는 용질금속과 용매금속이 동일한 결정구조를 가져야 한다.

금속들 간에 고용체를 형성하는 경우 원자의 크기차가 작기 때문에 치환형 고용체를 형성하게 된다. 이러한 치환형 고용체는 원자의 크기가 다르기 때문에 고용체 형성시 격자상수의 변화를 가져오게 된다. 이러한 격자상수의 차이는 고용체를 형성하는 용질 원자와 용매원자의 농도에 선형적으로 비례한다. 이러한 관계를 베가드의 법칙 (Vegard's law)라고 하며 다음 식과 같이 나타내어진다.

$$C_{AB} = xC_A + (1 - x)C_B$$

여기서 C_{AB} 는 고용체의 격자상수이며, C_B 는 용매원자의 격자상수, C_A 는 용질원자의 격자상수, x 는 용질원자의 몰농도이다. 베가드의 법칙에 따라 계산된 고용량에 따른 격자상수는 두 물질의 농도에 따라 선형적으로 비례하기 때문에 이러한 관계를 통하여 격자상수를 측정하고 고용체에서의 고용량을 정량적으로 구할 수 있다.

2.2. 발광 다이오드 (Light-Emitting Diode)

2.2.1. 발광다이오드의 동작원리

발광다이오드(LED: Light-Emitting Diode)는 순방향 전압이 가해지면 빛을 방출하는 p-n 접합 다이오드이다. 순방향 바이어스에서 n층의 전자는 p층으로 이동하게 되어 p층의 소수 운반자가 된다. p층으로 이동된 전자는 정공과 재결합한다. 즉 그림3과 같이 순방향 전압 인가시 n층의 전자와 p층의 정공(hole)이 결합 하면서 전도대(conduction band)와 가전대(valance band)의 밴드갭에 해당하는 만큼의 에너지를 발산 하는데, 이 에너지는 주로 열이나 빛의 형태로 방출되며, 빛의 형태로 발산 되면 LED가 되는 것이다.

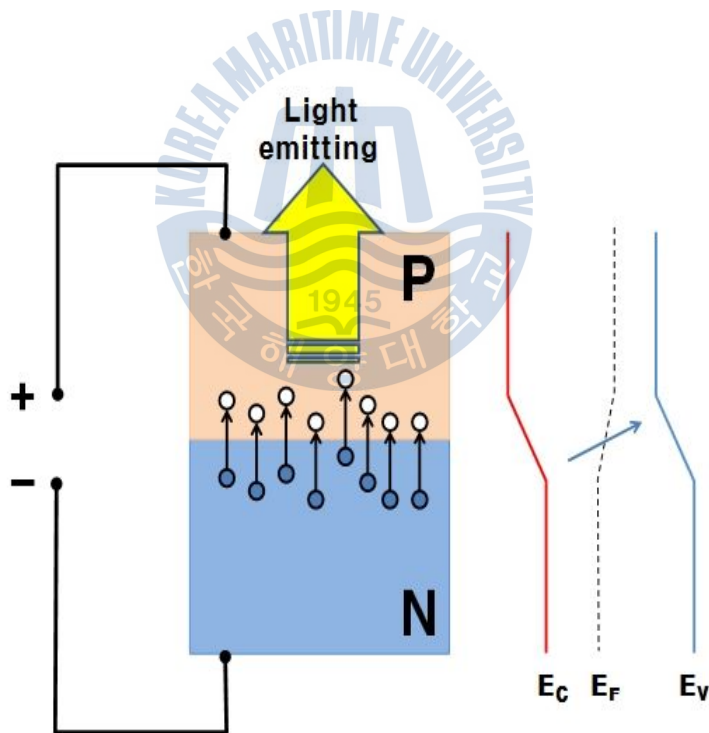


그림3. 발광다이오드의 동작 원리

2.2.2. 발광 다이오드의 재결합 종류

반도체에서 전자와 홀의 재결합은 직접 재결합과 간접 재결합으로 구분된다. 직접 재결합은 전자가 가지고 있던 에너지 ($E_g=hc/\lambda$)가 광 에너지로 바뀌게 되며, 이때의 발광 파장이 반도체 재료의 밴드갭에 의해 결정이 된다. 간접 재결합은 phonon을 생성하며, 자유전자가 가지는 에너지에 의해 형성된 phonon이 격자원자를 진동하게 함으로써 열에너지로 전환한다. 즉, 이 간접 재결합은 자유 캐리어들을 낭비시키는 결과를 가져오며, 소자의 특성을 저하시키는 원인이 된다.

직접천이형 반도체에서 간접 재결합의 요인은 결정구조 내부에 존재하는 다양한 종류의 결함이 원인이며, 주된 간접 재결합에는 deep level 재결합과 auger 재결합을 예로 들 수 있다. Deep level 재결합은 불순물들이 금지대 내의 deep level에 위치하여 trap center로 작용하여 소수 운반자들의 재결합이다. Auger 재결합은 두개의 배스한 캐리어 사이의 충돌과 동시에 재결합이 발생하며, 재결합에 의해 방출된 에너지는 충돌과정에서 살아남은 캐리어에게 전달되어 열에너지로 전환된다. 이러한 간접 재결합들은 소수운반자의 수명을 감소시키고, p-n 접합 누설전류를 증가시키며 산화물 절연 파괴 전압을 감소시킴으로써 반도체 소자의 물리적 및 전기적 특성에 치명적인 영향을 끼쳐 제조 신뢰성 및 수율 등을 크게 감소시킨다. 그림4에 band to band의 직접재결합과 간접재결합의 차이를 그림으로 나타내었다.

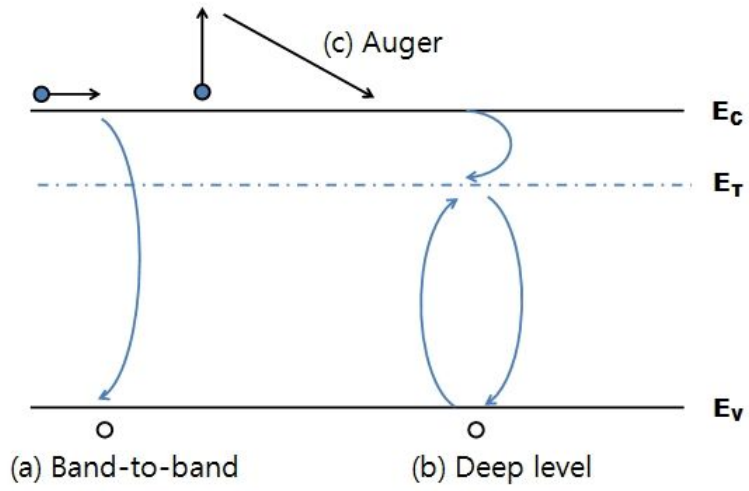
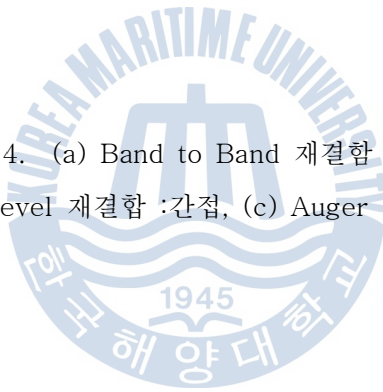


그림4. (a) Band to Band 재결합 :직접,
 (b) Deep Level 재결합 :간접, (c) Auger 재결합 : 간접



2.2.3. 발광 다이오드의 2중 이종접합구조

2중 이종(double hetero) 접합구조는 밴드갭이 작은 활성화층 위와 아래로 양쪽에 보다 밴드갭이 큰 이종의 반도체를 clad층으로 접합한 구조이다. 순방향 전류 주입시 n-clad층의 정공이 활성화층으로 주입이 되며, 다시 p-clad 층에 의한 장벽현상으로 주입된 캐리어들이 활성화 층으로 갇히는 효과를 얻는 단일양자우물(single quantum well: SQW)구조 라고 할 수 있다. 단일양자우물의 경우 그림5과 같이 매우 강력한 압전효과 (piezo effect)에 의한 분극 현상이 발생하여 광효율이 크게 감소하고 파장이 짧아지게 되는 단점이 존재한다. 따라서 일반적으로는 여러 개의 양자우물 구조를 갖는 다중양자우물(multi quantum well : MQW)구조의 활성화층이 단일양자우물구조에 비해 캐리어 포집률이 높고, 전류대비 광효율이 우수하여, 높은 발광효율을 가지므로 광소자 연구에 선호되고 있다.

그러나, 다중양자우물 구조에서도 단점이 존재하는데, 그림6(a)에 나타난 것과 같이 파동함수에 의해서 전자와 정공의 이동도 차이에 따라 n-형 반도체와 p-형 반도체로 멀어질 수록 그 분포함수가 감소함을 알 수 있으며, 그림6(b)에 보이는 바와 같이 유효 재결합 확률은 p형 반도체 층과 가까운 영역에 위치한 양자 우물에 집중하는 문제가 발생한다. 따라서, 다중 양자우물구조의 활성화층은 특정 국부영역에서 캐리어 주입이 저하되어 전체 활성화층에서 유효활성영역이 감소될 수 있으며, 이로인해 발광효율이 저하되는 문제가 있다.

그러므로, 이론적으로 piezo effect를 최소화 할 수 있다면, 발광효율에 있어서 양자 장벽층(quantum barrier) 없이 단일양자우물공간에 밀집된 캐리어가 퍼져 전자-정공간 재결합율이 감소하지 않고 유지해주는 단일양자우물구조, 즉 DH(double hetero)구조의 활성화층이 바람직하다고 볼 수 있다.

수직발광을 하는 발광다이오드의 구조상 반도체의 높은 굴절율로 인해서 평면에 입사하는 빛은 snell법칙에 의한 임계각 보다 클 경우 내부전사가 일어나며, 내부에 갇힌 빛들은 기관, 활성화층, 금속접합면, 결함 등에 의해서 흡수된다. 따라서 높은 광추출효율을 얻기 위해서는 흡수를 피할 수 있도록 활성화층 이외의 모든 층이 광자에너지보다 큰 에너지 밴드갭을 가져야 하며, 이때 이중접합구조에서 clad층은 활성화층의 밴드갭보다 크기 때문에 빛에 흡수를 무시할 수 있게된다.

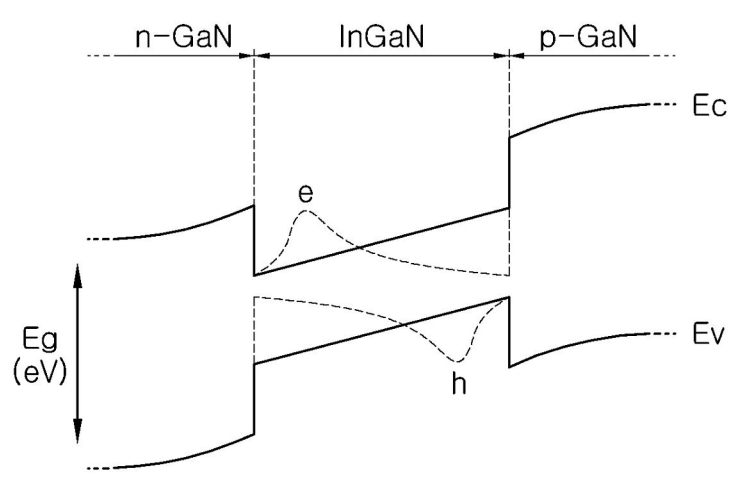


그림5. InGaN를 활성층으로한 DH구조에서 압전분극현상에 대한 밴다이어그램



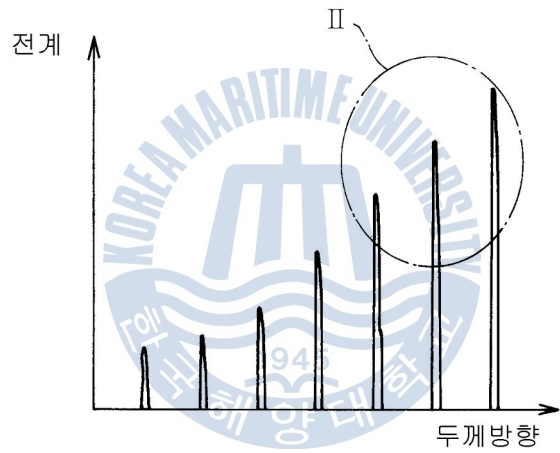
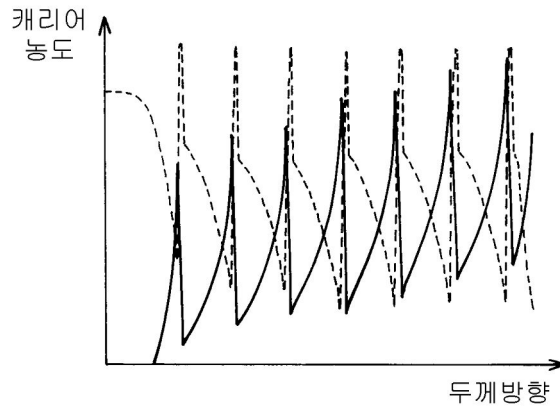


그림6. (a) 다중양자우물구조의 활성층에서의 캐리어 파동함수와
 (b) 유효활성화 영역 그래프

2.3. 이론 요약

질화물 반도체의 내구성과 밴드갭 등의 물리적 특성을 이용하면, LED 제작에 있어서 다른 물질보다 유리함을 알 수 있었다. 따라서 본 논문에서는 우선 고품위 질화물 결정을 얻기 위해 사파이어기판 위에 AlN 완충층을 이용하였다. 그리고 GaN를 기본으로 AlN와 InN를 이용하여 삼원화합물, 사원화합물을 통해 밴드갭을 다양하게 변화하여 DH구조 LED를 제작하였다. 또한, DH 구조 각층의 n형 반도체 제작에 Te을, p형 반도체 제작에는 Mg을 각각 도펀트로 사용하였고 그 특성들을 이론적으로 분석하였다.



3. 실 험

3.1. MS-HVPE 방법

수소기상증착(HVPE)법은 역사적으로 가장 오래된 성장방법으로 Hydride Vapor Phase Epitaxy를 의미하고, III족 원소로 금속의 halogen 화합물을 사용하고 있다. GaN 성장의 경우 III족 원료로 GaCl, GaCl₃ 등을 이용하지만 전기로 내의 Ga영역에서 Ga 원료와 HCl 가스를 반응시켜 GaCl를 생성하는 것이 일반적이다. 이렇게 생성된 GaCl과 NH₃ 가스를 성장영역까지 보내어 1000~1100℃ 에서 사파이어 기판 상에 epitaxy 성장시킨다.

HVPE법의 특징은 MOCVD와 비교해서 성장속도가 매우 빠르고 수십~수백 마이크로미터의 두께를 갖는 박막을 비교적 쉽게 얻을 수 있는 점이다.

본 논문에서 사용된 방법인 혼합원료를 이용한 Multi Sliding Hydride Vapor Phase Epitaxy(MS-HVPE)는 기존의 HVPE 방법을 개선한 것으로 여섯 개의 온도영역을 가진 수평형의 furnace 구조를 가진다. 혼합원료 방법을 이용하여 III족 원소 혹은 도펀트 원료가 HCl과 반응할 수 있는 영역이 각각 존재할 필요가 없기 때문에 기존의 HVPE 방법에 비해 장비 구조가 간단하다. 따라서 3원소 혹은 4원소 질화물 반도체 성장을 위한 III족 원료와 각종 도펀트를 이용하여 다양한 III족 질화물 반도체를 성장할 수 있는 방법이라 할 수 있다. 기존의 HVPE 방법에 비해 본 논문에서 제안한 MS-HVPE 방법의 장단점을 논의하며 MS-HVPE 방법의 원리 및 장치에 대해서 서술하고자 한다.

3.1.1. MS-HVPE 장치

기존의 HVPE 장치를 이용하여 3원 화합물 이상의 III족 질화물계 결정을 성장하기 위해서는 각각의 금속을 따로 장착하는 방법을 사용하기 때문에 장치가 복잡하고 비용이 많이 드는 문제점이 있다. 즉, AlInGaN 결정을 성장하기 위해서는 Ga과 Al, In의 영역이 구분되어야 하기 때문에 장치 구조가 복잡해진다.

또한 HVPE 장치를 이용해 n형 및 p형 질화물 반도체를 성장하려면 도핑시 추가되는 도펀트 원료영역이 필요하기 때문에 HVPE 장치는 더욱 복잡하게 되며, Te 도핑

원료, Mg 도핑 원료의 비용 역시 경제적으로 보편화되어 있지 않다. 따라서 일반적으로 사용되고 있는 금속 원료를 III족 혹은 도펀트 원료로 이용하고자 하였으며 Ga 금속에 직접 Al 및 In 금속을 넣어 일정한 온도에서 포화 상태를 만들고 이를 chloride 화 시켜 III족 원료로 이용하여 AlInGaN 결정을 성장하는 MS-HVPE 방법을 이용하였다.

3.1.2. Multi Sliding Boat 장치

소자 성장에 있어서 본 논문에서는 multi-sliding boat를 사용하였다. Multi-sliding boat는 주로 LPE에서 많이 사용된 방법으로 한번의 공정으로 다양한 층을 성장시키는 방법이다.

Multi-sliding boat의 설계는 여러 면에서 고려되어 설계되었다. 먼저 HCl이 용액과 반응하여 chloride를 형성하여 multi-sliding boat를 지나면서 난기류를 생성하지 않도록 설계하여, multi-sliding boat 전 부분에서 열 흡수와 열 방사가 균일 하도록 설계되었다. 열 흡수와 열 방사는 흑연 자체의 열 전도율이 매우 좋으므로 그 자체가 온도를 균일하게 하는 역할을 할 수 있도록 길게 만들어 주는 것으로 해결 할 수 있다. 그리고 난기류의 발생은 뚜껑 부분을 매끄럽게 하고 평탄하게 하여 최대한 난기류를 억제 할 수 있을 것이다. 마지막으로 multi-sliding boat에서의 well 모양은 metal 용액의 표면이 HCl과 많이 접촉을 하도록 가능한 얇고 넓은 well 모양이면 좋겠으나, 반응관의 크기와 반응로의 온도 구배와 관련이 있으므로 이를 충분히 고려하여 알맞게 설계를 하였다.

본 논문에서는 4 층을 연속적으로 성장 할 수 있도록 설계하였다. 그림7 은 multi-sliding boat의 개략도이다. Multi-sliding boat는 3 부분으로 구성되어 있다. 먼저 용액을 담는 well 부분으로 가로 20 mm 세로 260 mm 높이 13 mm 의 흑연보트에 30 mm × 24 mm × 10 mm의 well을 40 mm 의 주기로 4 개를 배치하였다. 두 번째로 보트 덮개 부분 (top plate)은 360 mm × 36 mm로 아래 well 부분을 완전히 밀폐하며 38 mm × 24 mm의 open 영역을 두어 top plate를 40 mm 이동 할 때 마다 각각의 well이 open될 수 있도록 고안 하였다. 이때 top plate는 앞에서 서술한 것과 같이 well 부분을 완전히 밀폐하면서 sliding이 가능하도록 하여 baking 시 각 well의 물질

들이 기화되어 서로 혼합되지 않도록 하였으며 표면은 난기류를 발생하지 않도록 설계하였다. 마지막으로 보트가 sliding 하는데 용이하도록 HCl tube를 hot plate에 끼워진 구조이며, 이는 Ga용액에 HCl과 최대한 반응할 수 있도록 끝부분이 직각으로 꺾인 형태로 제작하였다. 혼합원료 HVPE 방법이 multi-sliding boat의 이용을 가능하게 하며 이 방법으로 질화물 LED를 제작할 경우 그 파급 효과가 매우 클 것으로 예상된다.

본 논문에서 실행한 발광 다이오드의 성장에 사용된 각층의 원료는 그림7의 multi-sliding boat 각각의 well에 위치하였다. 혼합소스 HVPE 방법에 multi-sliding boat 시스템을 도입하여 도펀트 물질과 별도의 수송 가스를 위한 반응관이 필요하지 않게 됨으로써 구조는 단순해지면서, HCl tube를 수동으로 밀어줌에 따라 연속적인 성장이 가능하여 공정이 더욱 간편해지는 이점이 있다. 따라서 본 논문에서는 기존의 복잡한 공정과 구조를 대신하여 간단한 공정과 제조를 바탕으로 신속하고 경제적인 성장 방법인 혼합원료 HVPE법에 multi-sliding boat를 도입하였다.

그림8는 혼합원료를 이용한 MS-HVPE 방법의 개략도를 나타내고 있다. 반응관 내에 III 족 원료 금속 혼합물들과 기판을 배치하고, V족 원료 가스인 NH_3 가스, Al-Ga 혼합물의 반응을 위한 HCl 가스 및 이들을 수송하기 위한 캐리어 가스를 반응관으로 공급하여 기판 상에 AlGaIn 결정층을 성장시킨다. 이때, 원료로 Ga 금속과 Al 금속의 원료 혼합물을 사용함으로써 혼합물의 온도를 용이하게 조절하고, 성장되는 AlGaIn 결정의 Al과 Ga의 조성비를 조절할 수 있으며, Al의 반응성을 위한 HCl과 캐리어 가스를 별도로 필요로 하지 않게 된다. 또한 InGaIn 결정층을 성장하기 위해서는 Ga과 In 혼합원료를 이용하며 n형과 p형 질화물 반도체를 성장하기 위해서는 Ga 원료에 n형 및 p형 도펀트를 녹인 혼합원료를 형성하여 원료 물질로 이용하면 된다. 따라서 앞의 절에서 언급하였듯이 기존의 HVPE 장치에 비해 혼합원료 HVPE 방법은 경제적 측면과 다양한 실험이 가능하다는 매우 중요한 장점을 가지고 있다고 할 수 있다.

그림10은 본 논문에서 이용한 HVPE 장비의 실제 사진이다. 가운데 전기로 부분과 퍼니스 내의 반응관, 왼쪽의 원료 가스 라인 부분, 오른쪽이 배기라인으로 구성되어 있다. 전기로는 6개의 각 영역을 온도 조절장치로 각각 조절할 수 있어서 원료영역과 성장영역의 온도를 각각 조절할 수 있으며 온도 오차 범위가 $\pm 1^\circ\text{C}$ 미만으로 매우 안정하게 유지된다. MS-HVPE 장비의 내부 구성품에는 main석영관, back N_2 공급용 석영관, HCl 가스용 석영관, NH_3 가스용 석영관, 성장영역의 관의 끝을 보호 해주는 석영노

즐(nozzle), 성장 후 잔여물 제거를 위한 성장영역의 내관, 마지막으로 기판을 장착하는 기판받침(wafer tray) 등이 있다.

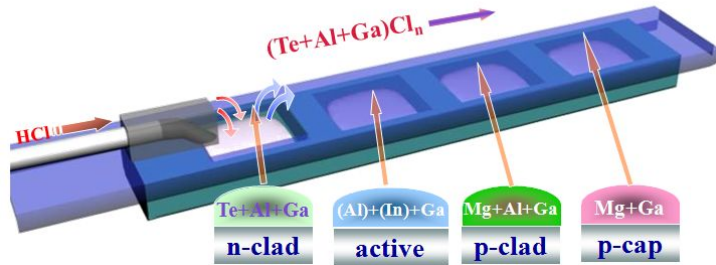


그림7. multi-sliding boat의 개략도

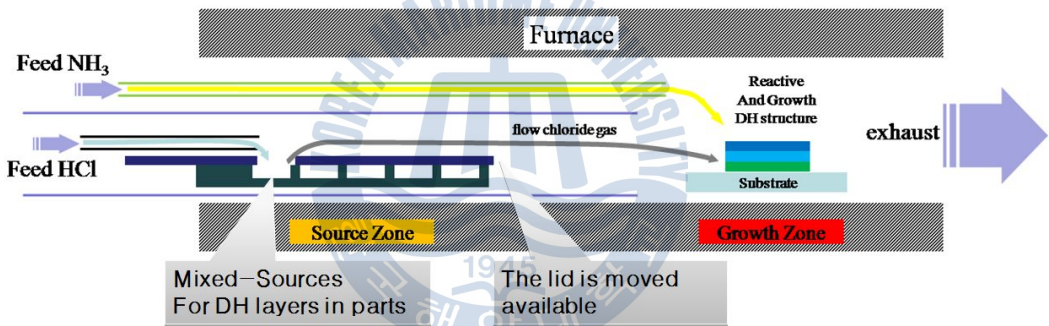


그림8. 혼합원료를 이용한 MS-HVPE 방법의 개략도



그림9. MS- HVPE의 HVPE 장비의 실제 사진

3.2. DH 구조 성장 전 준비 공정

3.2.1. 기판 세척공정

Ⅲ족 질화물 반도체 발광다이오드를 성장하기 위해서 사파이어 기판 위에 AlN완충층과 GaN완충층이 얇게 성장된 기판을 사용하였다. 기판 표면 위에 불순물 및 산화막 제거를 위해 아세톤에 ultra sonic상태에서 5분간 세척 후 다시 메탄올에 담가 ultra sonic에 5분간 세척하였다. 그 후 잔여 세척물질을 제거하기 위해 deionized (DI) water에 5분간 행군 후 N₂를 이용하여 건조를 실시하였다.. 그 후 기판 표면에 산화막을 제거하기 위해 불산(HF)용액에 1분간 etching 하고 다시 DI water로 행군 후 N₂로 건조하였다.

3.2.2. 선택성장용 Mask 증착

본 논문에서는 광추출효과를 높이기 위해 원형통형의 다이오드 소자를 제작하였으며, 이를 위해 건식 식각공정이 필요한 top-down 방식이 아닌, 선택성장을 이용한 botten-up방식으로 소자를 제작하였다. 따라서 선택성장용 Mask의 증착공정이 성장전에 추가되었다. 선택성장용 Mask로는 SiO₂를 사용하였으며, 증착공정은 RF sputter를 이용하여 진행하였다. RF sputter 의 SiO₂ target의 크기는 6 inch이며, 초기진공은 5.0 E-6 torr에서 공정을 시작하였다. 이후 Ar 을 Cember내부로 흘러 진공도를 9.0 E-4 torr에서 평형을 진공도의 평형을 유지시킨 후 RF 주입전력을 서서히 올려가며 진분홍 빛의 Ar Plasma 분위기를 형성하였다. 최종적으로 주입출력을 212 W까지 증가시켰으며, 반사출력을 0 ~ 6 W 이내로 유지하였다. 이 기판 장착 중 유입되었을 불순물들을 제거하기 위하여 이 상태로 약 30분간 pre-sputtering을 실시 하였다. 본 실험에서는 고온의 HVPE 내에서 총 4개의 층을 연속적으로 성장함에 따라 산화막의 질과 성장률을 고려하여 증착 시간을 선정하여 이 후 shutter를 열어 3시간 동안 증착을 실시하였다.

3.2.3. 선택성장용 Mask의 Photolithography 공정

본 실험에 사용된 HVPE 장비는 구조상 성장영역이 한정되기 때문에 2인치를 4 ~ 6 등분한 크기의 조각으로 나누어 실험하였다. SiO₂ 가 증착된 2인치 기판은 Photolithography 공정을 하기 전 등분을 한다. 각각의 조각난 시료들은 분할중 각종 미세입자로 오염되었을 것을 감안하여 다시 Ultra sonic 상태에서 유기세척공정을 실시하였다. 각각의 시료는 spin coater에 장착을 하였다. PR(photo resist)을 도포하기 전 기판 표면을 소수성으로 바꿔주어 PR과 기판의 접촉력을 향상시키기 위하여 Hexamethyldisilazane (HMDS: [(CH₃)₃Si]₂NH) 를 기판 전체에 고루 도포하여 30초간 coating을 실시한 후 다시 AZ5214E PR용액으로 30초간 coating을 실시하였다. 이때 coating시 3000 rpm으로 설정하였다. 이후 PR용액의 용매제를 제거하여 고체화 하기 위해 Soft baking을 90 °C에서 10분간 하였으며, 노광공정을 하기 전에 기판의 수평을 맞추기 위해 이전 coating 공정에서 시료 뒷면에 묻은 PR을 아세톤이 묻은 면봉을 이용하여 제거하였다. 노광공정은 8 W/cm²로 10초 exposure하였으며, MIF 500 developer를 이용하여 선택성장 영역의 pattern부분의 PR이 완전히 제거될 때까지 development 하였다. 현미경으로 PR pattern이 완전하게 현상되었음을 확인한 후 120 °C에서 10분간 hard baking 하여 PR을 경화하여, SiO₂ 식각을 위한 PR mask를 제작하였다.

Photolithography 공정을 통해 pattern의 SiO₂ 를 제거하기 위해 BOE 용액을 이용한 습식식각공정을 실시하였으며, 현미경을 통하여 SiO₂ pattern이 형성되었음을 확인 후 잔류 PR mask를 제거하기 위해 유기세척을 실시하였다.

그림10에 앞서 실시한 DH 구조 성장 전 공정의 개략도를 나타내었다.

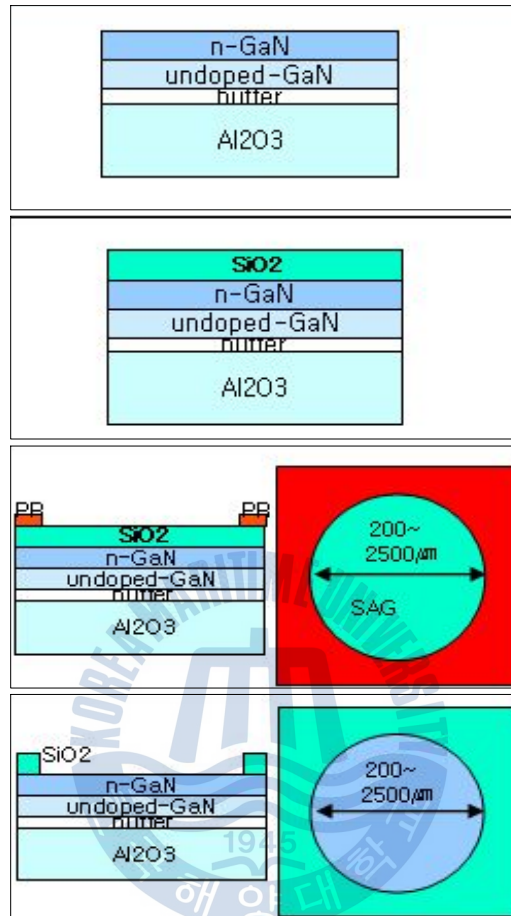
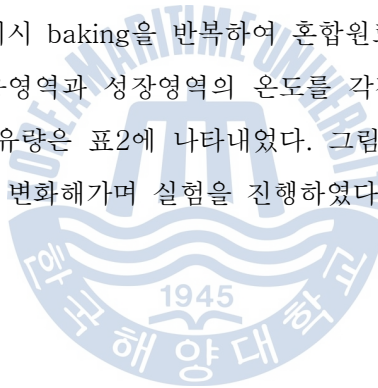


그림10. 성장 전 공정의 개략도

3.3. III족 질화물 반도체 DH 구조 성장

본 논문에서는 MS-HVPE 장비를 이용하여 n-clad 층, 활성층, p-clad층, p-cap층 등 총 4 종류의 층을 한번에 성장하는 방식으로 DH구조를 성장하였다. 따라서 성장간 공정이 그림11와 같이 연속적이기 때문에 DH 접합을 형성하는데 유리하며, 공정이 다른 발광다이오드 제작에 비해 간단한 것이 장점이다. 성장전에 MS-HVPE에는 흑연으로 제작된 multi-sliding boat와 main석영관, back N₂공급용 석영관, HCl 가스용 석영관, NH₃가스용 석영관, 성장영역의 관의 끝을 보호해주는 석영노즐, 성장 후 잔여물 제거를 위한 성장영역의 내관, 마지막으로 기관을 장착하는 기관받침 등을 실험 조건에 맞게 장착하였다. 이 후 장착 전 잔류 불분물을 제거하기 위해 고온에서 baking을 장시간 동안 실시하였다. 그리고 장착했던 multi-sliding boat를 꺼내어 금속 혼합원료를 담아 다시 장착하여 성장 시 온도조건에서 약 1시간 baking을 실시하였다. 이 후 혼합원료를 보충하거나 교체시 baking을 반복하여 혼합원료 표면에 불순물을 제거하였다. 성장간 온도는 원료반응영역과 성장영역의 온도를 각각 900 °C, 1090 °C에서 고정하였으며, 각 층의 가스 유량은 표2에 나타내었다. 그림12와 같이 제작하였다. 활성층에 질화물 반도체 물질을 변화해가며 실험을 진행하였다.



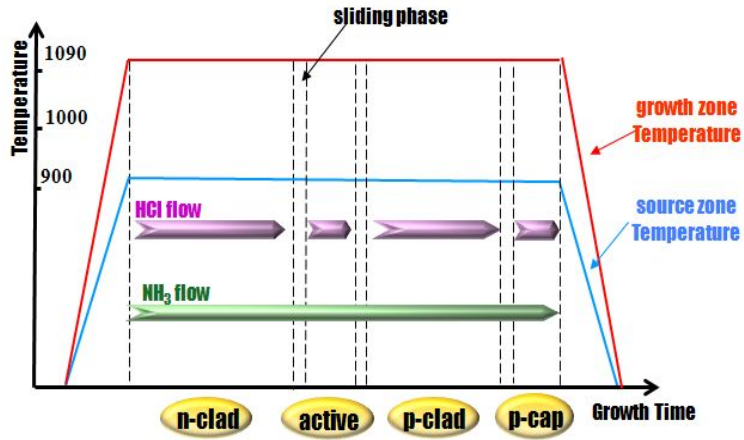


그림11. MS-HVPE를 이용한 연속성장시 공정 조건

	n-cladding layer	active layer	p-cladding layer	p-cap layer
Source/growth temperature [°C]	900 / 1090	900 / 1090	900 / 1090	900 / 1090
HCl (sccm)	20	20	20	20
NH ₃ (sccm)	800	800	800	800
Main N ₂ (sccm)	800	800	800	800
Back N ₂ (sccm)	600	600	600	600
HCl N ₂ (sccm)	200	200	200	200
NH ₃ N ₂ (sccm)	200	200	200	200

표2. 각 층 성장 시 온도 및 가스유량 조건

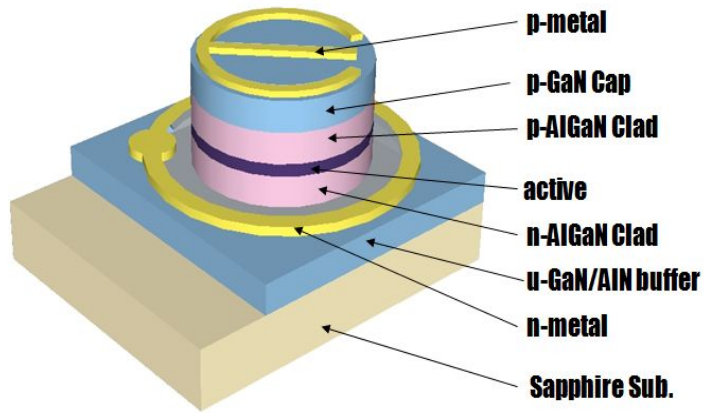


그림12. MS-HVPE를 이용한 DH 발광다이오드 구조도



3.3.1. n-clad 층 성장: Te-doped AlGaN

DH 구조에서 n-clad 층을 구성하기 위해 Te이 도핑된 AlGaN를 성장하였다. n-clad 층은 선택성장으로 이루어지는 첫 번째 층으로써 성장된 결정 품질에 따라 이후 연속적으로 성장할 층의 결정성의 결과를 정하는 매우 중요한 층이다. multi-sliding boat의 첫번째 칸에 담긴 혼합원료에 의해 이루어지며, 사용된 금속원료는 Ga 20 g, Al 0.6 g 그리고 n형 불순물인 Te 0.2 g 을 혼합하였다. 선택성장 시 SiO₂와의 선택성을 좋게 하기 위한 하나의 방법으로 캐리어 가스의 유속을 빠르게 함으로써 GaN nucleation이 생성될 때 이들의 평균자유이동거리 (mean free path)를 보다 짧게 할 수 있다. 그 결과 SiO₂ mask위에 GaN nucleation의 생성 확률을 줄여 선택성을 향상 시킬 수 있다. 따라서 본 과제에서는 LED 제작 시 캐리어 가스의 유량을 600 sccm으로 하였다. Te-AlGaN 성장 시 소스영역의 온도는 900 °C이고 성장 영역의 온도는 1090 °C이다. 암모니아가스는 700 °C에서부터 500 sccm 정도 흘러 충분한 분위기를 만들어주었다.

Te-AlGaN 층의 두께는 성장시간으로 조절을 하였고 가장 첫 번째 층인 Te-AlGaN 층이 성장이 잘되어야 그 다음 층의 성장이 잘 될 수 있으므로 첫 번째 층은 전체적인 DH 성장에 있어서 매우 중요하다고 할 수 있다. 또한 충분한 n형 AlGaN 층과 결합이 없는 성장이 이루어져야 LED 소자 제작시 소자가 안정적이며 발광 효율을 높일 수 있다. 하지만 AlGaN 층은 GaN 층 보다 성장이 매우 어렵고 성장률이 낮으므로 10분 동안 성장을 하여 충분한 Te-AlGaN 층을 형성하였다.

3.3.2. 활성층 성장 : undoped GaN, AlGaN, InAlGaN

본 논문에서 가장 핵심적인 요소인 활성층의 성장은 GaN, AlGaN, InAlGaN 반도체를 성장하였다. 활성층은 multi-sliding boat의 두번째 칸에 담긴 혼합원료에 의해 이루어진다. GaN 활성층에 Al과 In의 조성을 변화 시키면서 그 특성을 비교 관찰하는데 중점을 두었기 때문에 혼합원료를 교체하면서 조성을 질량비로 변화하였다. 사용된 금속원료는 Ga 20 g을 이용하여 GaN 활성층의 DH 소자를 제작하였고, Ga 20 g에 Al을 0.1 ~ 0.6 g 으로 변화하며 AlGaN 활성층을 제작하였다. 마지막으로 InAlGaN의

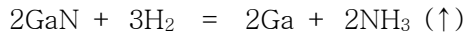
활성층은 Ga 20 g, Al 0.6 g으로 고정하고 In을 0.1 에서 0.5 g 까지 조성을 변화하며 활성층을 성장하였다. 활성층의 성장온도는 소스영역이 900, 성장영역이 1090 °C이다. n-cladding 층을 성장한 뒤 boat의 뚜껑은 첫번째 well이 열려있는 상태이므로 뚜껑은 성장 바로 직전에 이동하여 소스가 최대한 오염되지 않도록 하였다. 뚜껑의 이동 중에는 잠시 동안 가열을 중지하고 HCl 공급을 중단한 상태에서 실시하였다. 성장시 HCl은 20 sccm을 흘려주었고 성장시간은 GaN 활성층은 2분 30초 동안 성장을 하였고 비교적 성장률이 낮은 AlGaIn, InAlGaIn 층의 경우는 10분 동안 성장하여 두께를 조절하였다.

3.3.3. p-clad층 성장 : Mg-doped AlGaIn

캐리어 장벽을 형성하는 p-cladding 층으로 Mg이 도핑된 AlGaIn 층을 성장하였다. p-cladding 층은 AlGaIn 층의 성장 자체도 어려운데다 p형 Mg의 도핑이 어려우므로 결정성장시 가장 힘든 성장이다. multi-sliding boat의 세번째 칸에 담긴 혼합원료에 의해 성장이 이루어지며, 사용된 금속원료는 Ga 20 g, Al 0.6 g, 그리고 분순물로써 Mg을 충분히 0.9 g 혼합하였다. Mg-doped AlGaIn 층의 성장온도는 소스영역이 900 °C, 성장영역이 1090 °C이다. 앞서서와 같이 boat의 뚜껑은 성장 바로 직전에 이동하고 HCl은 20 sccm을 흘려 10분 동안 성장을 하여 두께를 조절하였다.

3.3.4. p-cap층 성장 : Mg-doped GaN

연속성장의 마지막으로 p-GaN 층으로 Mg-doped GaN 층을 성장하였다. Mg-doped GaN의 성장영역 온도는 소스영역이 900 °C, 성장영역이 1090 °C로 하였다. Boat의 뚜껑은 성장 직전에 이동하였다. DH의 마지막 성장이기 때문에 성장이 끝나면 NH₃분위기를 어느 정도까지는 유지시켜주기 위하여 700 °C 정도까지는 500 sccm 흘려주었다. 이유는 앞서 이론에서 언급한 높은 질소의 증기압에 의한 GaN에서의 질소 해리현상을 일으키는데, GaN가 시료 표면에 남아있는 잔류 수소와 고온에서 아래 화학식에 의해 NH₃로 환원반응 한다. 화학식의 역반응 요소인 NH₃의 분압을 증가함으로써 환원반응을 억제하여 표면층의 식각을 최소화하였다.



시료는 reactor의 온도가 600 °C 이하로 떨어지면 다음 공정을 위하여 reactor로부터 시료를 꺼내었다. 성장 두께에 따라 DH가 두꺼워 열적 stress에 의한 crack이 발생하는 경우도 발생하였다. 한편 Mg-activation은 HVPE 방법이 고온에서 이루어지므로 HVPE 내에서 식히는 동안 Mg의 activation이 이루어지는 것으로 확인 되었다.

3.4. DH 성장 후 공정

3.4.1. 선택성장용 Mask 제거

선택 성장된 DH의 SiO₂ 부분을 제거하기 위하여 ultra sonic 내에서 약 10분간 HF를 이용하여 SiO₂를 완전히 제거한 후 DI water로 행군 뒤, N₂로 건조하였다.

3.4.2. n형, p형 전극형성을 위한 Photolithography 공정

본 논문에서는 n형과 p형 전극 물질을 통일함으로써 한번의 lift-off 방식으로 전극을 형성하여 공정을 간소화 하였다. 앞의 Photolithography 공정과 마찬가지로 PR을 도포하기전 기판 표면을 소수성으로 바꿔주어 PR과 기판의 접착력을 향상시키기 위하여 HMDS를 먼저 도포한 후 PR(AZ4620) 용액을 도포하였으며 30초간 3000 rpm으로 coating하였다. 본 논문에서는 contact 방식의 aligner 장비를 이용하였고 positive PR용액을 사용하였다. PR coating한 시료는 90 °C 10분간 soft baking하였으며, 노광은 8 W/cm²로 10초간 하였다. MIF500 developer 용액에 시료를 넣어 pattern내의 PR이 완전히 제거될 때까지 develop 한 후 120 °C에서 10분간 hard baking 하여 lift-off용 PR mask를 형성하였다.

3.4.3. n형, p형 전극형성 공정

소자에 전류를 흘리기 위한 n형과 p형 전극 물질을 통일하기 위해 양쪽 모두 사용할 수 있는 투명전극인 Cr /Ni /Au를 e-beam evaporator를 이용하여 증착을 시도하였다. 5 E-6 Torr 이하의 진공상태에서 Cr target에 약 15 mA의 주입전류를 흘려 금속이 충분히 녹았을 때 shutter를 열어 1 Å/sec정도의 증착율로 150 Å 정도 증착하였고, Ni target으로 바꾸고 약 75 mA의 주입전류를 흘려 소스가 충분히 녹았을 때 shutter를 열어 1.0 Å/sec의 증착율로 150 Å 정도의 두께로 증착하였으며, 마지막으로 Au target으로 바꾸고 약 90 mA의 주입전류를 흘려 소스가 충분히 녹았을 때

shutter를 열어 1.5 Å/sec의 증착율로 500 Å 정도의 두께로 금속을 증착하였다. 금속 증착이 끝난 후 시료는 초음파 세척기에 넣어 아세톤으로 PR mask 부분이 완전히 제거될 때까지 lift-off하고 메탄올로 ultrasonic에서 5분간 세척한 뒤 DI water로 충분히 행구어 N₂로 건조하였다.

이후 반도체 물질과 전극간의 ohmic contact을 위한 열처리는 thermal oxidation을 이용하여 600 °C의 온도에서 약 5 분간 N₂ 분위기에서 실시하였다. 열처리 온도의 오차 범위는 ±1 °C이다. DH 구조 성장후의 공정을 그림 14에 개략도로 나타내었다.



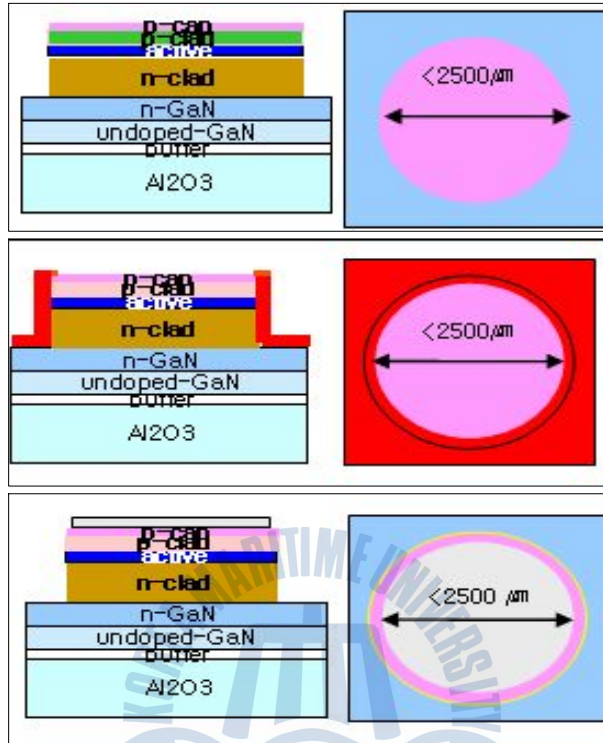


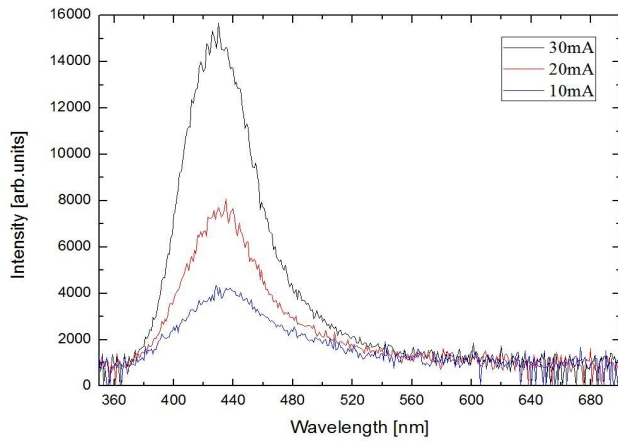
그림13. DH 구조 성장후의 공정 개략도

4. 결과 및 분석

4.1. GaN 활성층의 발광 다이오드의 특성

4.1.1. 광학적 특성

MS-HVPE 법을 이용하여 성장된 GaN 활성층의 발광 특성을 확인하기 위해 electroluminescence(EL)특성을 측정하였다. 제작된 발광 다이오드에 실온에서 순방향 주입 전류를 흘리면서 monochromator를 이용하여 출력광의 파장을 분석하였다. EL측정은 주입전류를 변화하며 측정하였고, 주입전류의 변화는 10 에서 30 mA까지 변화시켰다. 그림14에서 알 수 있듯이 main peak는 433 nm로 일반적인 GaN LED 발광 대역보다 장파장 대역으로 치우친 청색 계열의 발광파장을 보였으며 밝은 발광다이오드를 얻을 수 있었다. 이것은 결정질의 문제로 격자간 거리증가에 따른 band gap의 감소등의 이유로 이러한 특성이 나타난 것으로 추측된다. 520 nm 이후의 영역에서는 어떠한 peak도 발견되지 않았으며 전 기판 상에서 고른 소자 특성을 보였다. FWHM은 전류가 증가함에 따라 감소하는 모습을 보여주었으며, 주입전류가 20 mA 일때 52 FWHM 값이 nm로서 비교적 양호한 LED가 제작된 것으로 판단된다.



GaN [current]	Wavelength [nm]	Intensity [arb.units]	FWHM [nm]
10mA	433	3862	64.479
20mA	431	7566	52.463
30mA	430	15681	49.068

그림 14. GaN 활성층의 주입전류에 따른 EL 특성

4.2. AlGaN 활성층의 발광 다이오드 특성

4.2.1. 구조적 특성

X-선에 의한 결정 평가 방법에는 회절법, 산란법 그리고 분광법이 있다. 이들 모두 구조 분석으로서 bulk 결정의 격자상수, 성장층의 격자정합, 격자 변형, 격자 결함 등을 평가할 수 있다. X-선 회절법(X-ray Diffraction: XRD)은 결정으로부터의 회절 곡선 즉, 회절 X-선 intensity의 각도 의존성이 가장 기본적인 측정량이다. 회절 곡선으로부터는 격자면간격 (격자정수) 또는 면방위를 알 수 있는 회절 각도, 격자면 배열의 완전성 즉, 격자점의 위치로부터 원자 변위 혹은 배열의 벗어남을 알 수 있는 FWHM 그리고 원자의 종류 또는 결정의 두께를 반영하는 회절강도를 통해 결정의 정보를 알 수 있게 된다. 먼저 활성층의 Al 조성을 조절하기 위한 방법 중의 하나로 Ga 용액에 있는 Al의 질량비율을 변화시켰다. Ga 20 g에 Al을 0.1 에서 0.6 g까지 0.1 g씩 추가하여 실험하였다. 성장한 AlGaN 층의 Al 조성을 XRD를 이용하여 분석하였다. Al 조성 x가 아주 작아서 GaN와 AlGaN peak가 구분이 되지 않는 경우에는 XRD mapping을 하였다. 완충층으로 사용한 GaN층을 기준으로 AlGaN peak를 확인할 수 있었으며 (0002) 면에 대하여 2 θ - ω scan을 하여 면간 거리 d를 얻어 아래의 면간 공식을 이용하여 격자상수 c와 a를 얻을 수 있었다.

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \cdot \frac{h^2 + hk^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$$
$$a = \frac{c \times 3.189}{5.185}$$

XRD를 이용하여 결정을 분석한 시료는 혼합원료의 Al 질량비에 따라 0.1 g, 0.3 g, 0.6 g으로 혼합되어 성장된 것을 선택하여 측정하였다. 측정결과 그림15에서 보여주는 바와 같이 혼합원료에 포함된 Al의 질량이 증가함에 따라 AlGa_N의 peak으로 추정되는 2theta 값이 점점 증가함에 따라 면간거리가 감소하는 것을 보여준다. 이러한 결과는 Talwar 등의 연구결과에 따라 고용체내에서 AlN와 GaN의 최소인접결합거리가 감소하는 것을 보여주며[12], 격자상수가 감소함에 따라 Vegard's 법칙에 의해 3원화합물에서의 AlN의 조성비가 증가하는 것을 보여주고 있다. 아래 식의 Vegard's 법칙을 이용하여 격자상수를 통한 Al의 조성비를 계산하였다.

$$C_{AlGaN} = xC_{AlN} + (1 - x)C_{GaN}$$

각 XRD결과에서 GaN peak를 제외한 2개의 값이 측정되었으며, 성장에 사용된 혼합원료의 Al증가에 따라 2개의 peak 모두 2theta 값이 증가하는 경향성을 나타내었다. 따라서 2개의 peak1, 2를 본 논문에서는 AlGa_N의 peak로 판단하였고, MS-HVPE법의 성장조건의 영향에 따라 활성층 내에서 Al의 조성비가 다르게 분포된 것으로 판단하였다. 이와 같은 결과는 AlGa_N박막을 연구한 일부 다른 논문에서도 보고 되어진 결과이다[13]. 각각의 시료별 2개의 peak를 앞선 브래그 법칙을 이용하여 격자상수 값과, Vegard's 법칙을 이용한 Al의 조성비를 계산하여 표 3에 나타내었다. 계산결과 peak1의 Al 조성비(Al_x)비 x= 0.016, 0.097, 0.224 로 증가 하였고 peak2의 Al 조성비(Al_x)는 x= 0.081, 0.303, 0.515로 증가 하였다. 또한, θ 값, c 값, a 값, 그리고 결정 면 간격 d 값이 모두 증가 함을 보여 주고 있다. XRD 결과에서 peak가 두 개씩 관찰되는 것을 확인 할 수 있는데 그 이유로는 일반적으로 HVPE로 AlGa_N를 성장 할 경우 Al은 Ga에 비해 NH₃와 빠르게 반응하고 따라서 성장 초기의 높은 끈적(sticking) 계수에 의해 일부 표면에 Al의 조성이 높은 부분이 존재할 수 있으며 이 결과 상대적으로 성장이 느린 부분이 발생하여 XRD 측정 시 두 개의 peak이 관찰되는 것으로 판단된다. 혼합소스 HVPE 방법에 있어 높은 Al 조성의 AlGa_N 결정 성장이 매우 힘들며 결함을 줄일 수 있는 성장 조건의 개선이 필요하다고 판단된다.

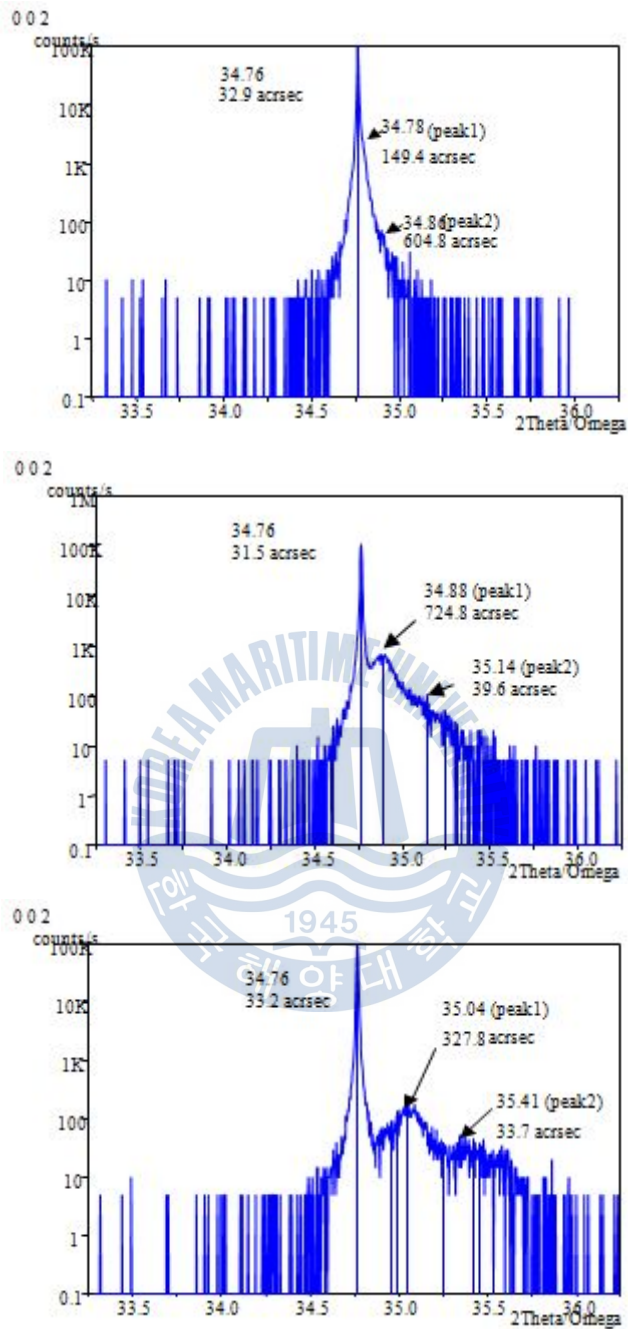


그림15. 혼합원료의 Al조성에 따른 XRD 결과 : (a) Al 0.1 g, (b) Al 0.3 g, (c) Al 0.6 g.

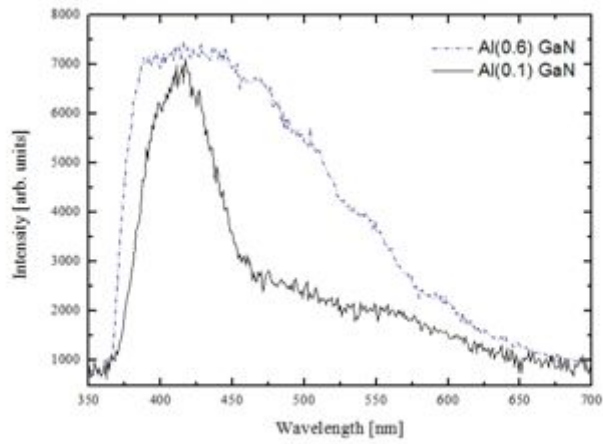
atomic fraction	peak	Calculated Al ratio (x)	Diffraction angle (0002) (degree)	d (Å)	Lattice constant c (Å) ±0.001	Lattice constant a (Å) ±0.001
GaN	-	0	17.38	2.579	5.158	3.172
AlGaN Al 0.1 g	peak1	0.016	17.39	2.578	5.155	3.171
	peak2	0.081	17.43	2.572	5.143	3.163
AlGaN Al 0.3 g	peak1	0.097	17.44	2.570	5.140	3.161
	peak2	0.303	17.57	2.552	5.104	3.139
AlGaN Al 0.6 g	peak1	0.224	17.52	2.559	5.118	3.148
	peak2	0.515	17.71	2.533	5.066	3.116
AlN	-	1	18.02	2.490	4.980	3.120

표3. XRD 결과에 대한 격자상수 및 Al 조성비

4.2.2. 광학적 특성

AlGa_N 활성층을 이용하여 성장한 발광 다이오드는 혼합원료에서의 Al의 질량을 0.1에서 0.6 g 까지 변화하여 성장하였다. 각각의 활성층은 10분 성장하였다. 그림 16에 혼합원료의 Al 조성 변화에 따른 EL 특성을 보였다. 혼합원료의 Al 0.1 g으로 성장된 AlGa_N의 예서는 Ga_N 활성층에 Al이 첨가되어 단파장 영역으로 약 15 nm 감소하여 단파장 영역으로 이동한 것을 확인 할 수 있었다. 또한 혼합원료에 Al의 증가에 따라 조금씩 단파장영역으로 main peak가 이동하는 경향성을 확인함으로써 혼합원료의 조성비가 성장층에 조성비를 결정한다는 결과로 알 수 있었다. 즉, 혼합소스의 조성비의 증가는 원료영역에서의 chloride 반응에서 AlCl₃과 GaCl₃을 일정한 비율로 형성하며, 성장영역까지 어느정도 일정한 lamina flow를 형성하며 기판 위까지 안정적인 vapor phase를 구성한다는 것을 의미한다. 일정비를 가진 기체상태의 chloride가 성장영역에서 기판위에 삼원화합물을 형성시킴을 알 수 있었다.





AlGaN	Current [mA]	Wavelength [nm]	FWHM [nm]
Al(0.1)	30 mA	415	46.902
Al(0.6)	30 mA	392	123.97

그림 16. 혼합원료의 Al조성이 (a) Al 0.1 g, (b) Al 0.6 g 인 활성층의 EL 특성

4.3. InAlGaN 활성층의 발광 다이오드 특성

4.3.1. 구조적 특성

InAlGaN의 활성층의 성장에서는 Al 혼합원료의 양을 일정하게 유지시키며 In의 혼합비만 변수로 두어 실험을 하였다. 혼합원료의 구성은 Ga 20 g, Al 0.6 g 으로 고정하고, In의 양을 0.1 g에서 0.5 g 까지 변화를 시키며 실험을 하였다. 그 중 In의 조성이 가장 적은 0.1 g의 시료로 XRD로 측정한 결과로 그림17에 나타내었다.

그 결과 AlGaIn에서 Al조성의 0.6이었던 시료보다, 2Theta 값이 증가한 것을 확인하였고, 이것은 결정의 격자상수가 감소한 것을 의미한다.

만약, Al의 조성의 증가로 diffraction peak가 오른쪽으로 이동하였다고 가정한다면, In이 활성층에 첨가가 되지 않았거나, Al의 조성이 예상보다 많이 포함되어 In의 조성에 의한 격자상수의 감소가 나타나지 않은 것이라고 추측할 수 있다. 혹은, In의 조성으로 활성층의 결정구조가 바뀌어, 성장방향이 다른 방향으로 성장되어, 결과 값에 경향성이 사라졌음을 의심할 수도 있겠다.

하지만, 본 실험에서는 결정구조의 형태의 변화를 확인할만한 측정을 하지 않았으며, 따라서 In이 첨가되지 않았다는 것과 In의 영향으로 Al의 조성이 증가했다는 것을 전체로 분석하였다.

우선 In의 조성을 확인하기 위해 XPS를 측정하였다. 그리고 측정결과를 그림18에 나타내었다. 그 결과 확실하게 In이 포함되어 있음을 알 수 있었다. 우리는 이것을 통해 앞의 XRD 결과에서 격자상수의 감소는 In의 증가에 의한 증가량보다 Al 성분에 의한 격자상수의 감소값이 더 크기 때문에 XRD에서의 수치가 증가하여 결과적으로 격자상수의 값이 감소한 것으로 판단하였다.

Vegard's 법칙을 응용하여 사원화합물에서의 In의 조성을 다음과 같이 추론하였다.

Vegard's 법칙은 AX와 BX의 고용체에서 각각 원소의 조성비가 두 물질의 고용체에서 각각 원소의 조성비가 두 물질의 탄성계수나 격자상수에 관계를 가지며 그 연관성으로 ABX의 혼합고용체에서 공식을 통해 물질간 혼합비를 구할 수 있는 식이다. 이 공식은 격자상수 관계에서 일차함수적인 관계를 보인다[14-15]. 따라서, 본 논문에서는 AX, BX, CX 고용체로 가정한 InAlGaIn활성층의 격자상수를 가지고, 변형된 아래의

Vegard's 법칙을 이용하여 In의 대략적인 조성을 추측하였다.

$$C_{\text{InAlGaN}} = (1-x-y)C_{\text{GaN}} + yC_{\text{AlN}} + xC_{\text{InN}}$$

계산식에서는 y 의 값을 매개변수로 지정하고 x 의 값을 계산하였다. y 의 범위는 0.663~0.916 까지로 지정하였다. 0.663은 InAlGaN의 XRD 결과에서 나타난 결과를 $x=0$ 으로 가정했을때의 AlN의 조성이며, 0.916은 $x+y=1$ 일때의 AlN의 조성이다. 이 결과 값 중에서 AlN의 조성이 0.7 일때 InN의 조성이 대략 0.012정도 인 것으로 계산되었다.

이것으로 AlGaN의 활성층에 In이 추가로 조성될 경우 결과적으로 Al의 조성도한 증가되어야 됨을 알 수 있었다. 하지만 이러한 추론은 앞에서 언급한 대로 결정구조가 변형되지 않았음을 전제로한 것이므로, 하나의 가정으로서 언급하고자 한다.



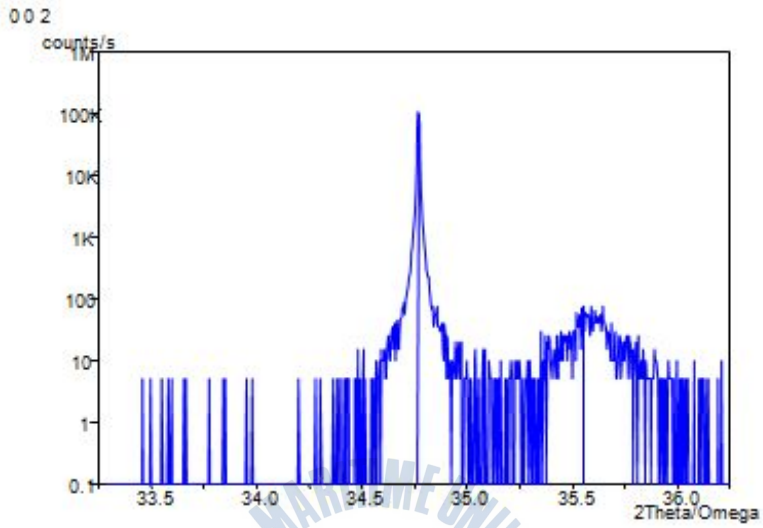


그림 17. InAlGaN 활성층의 XRD 결과

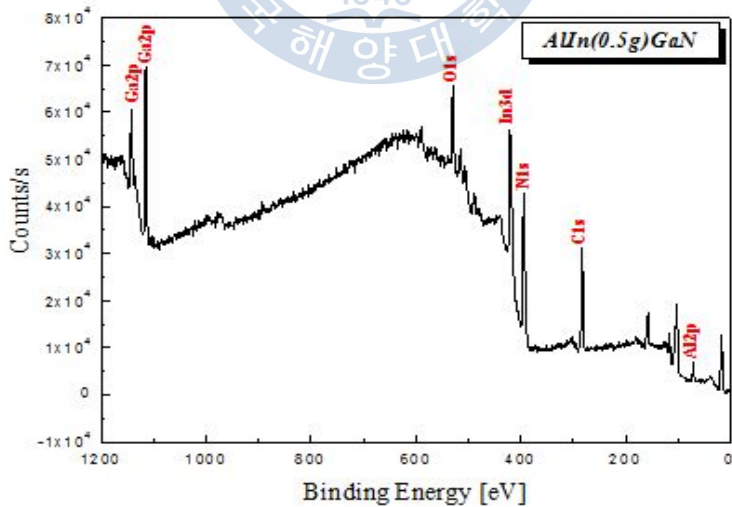


그림 18. InAlGaN 활성층의 EDS XPS결과

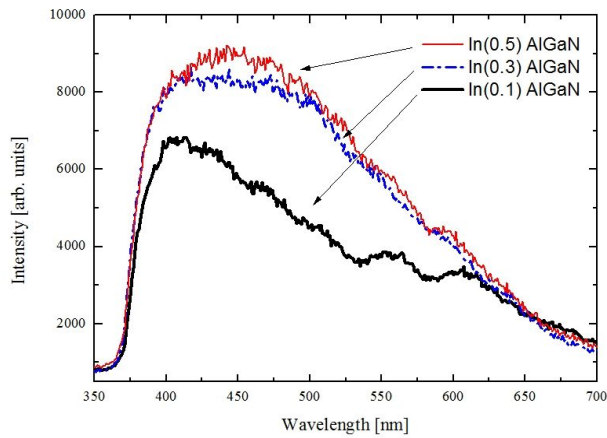
4.3.2. 광학적 특성

In의 조성에 따라 InAlGa_N 활성층의 EL특성을 조사하였다. 그림19에 보이는 바와 같이 In의 증가에 따라 단파장의 파장대역은 거의 일정한 것으로 나타났고, 그 이후의 장파장영역이 그림과 같이 크게 변동함을 확인하였다.

특히 500 nm 이후의 파장 영역대에서 큰 변화가 있음으로 In의 조성이 일부 활성층의 밴드갭을 감소 시켰음을 추측할 수 있었다. 0.3, 0.5 g 에서는 큰 차이로 보이지 않은 것을 활성층의 조성에 큰 변화가 없었다는 것을 의미한다. 하지만 0.3 과 0.5 g의 혼합원료로 성장된 활성층에서 EL 특성의 단파장 영역쪽, 즉 360 에서 490 nm사이의 peak 변화를 살펴보면 0.5 g에서 강도의 비가 좀더 장파장 영역으로 shift 된 것을 확인하였다. 이것을 통해 AlGa_N 활성층에서 In이 장파장 영역에 영향을 미친 것으로 생각할 수 있다.

마지막으로 실제 InAlGa_N의 밴드갭을 간접적으로 확인하기 위해 PL특성을 관찰하였다. PL측정 결과를 그림20에 나타내었다. 상온(300 K)에서 360 nm 근처에서 UV영역의 미세한 파장을 측정할 수 있었으며, 오히려 장파장쪽이 강한 특성을 보였다. 이것은 어떤 결정결함이나 불순물 과다에 의한 Deep level 영역의 파장을 의심하였으며, 좀더 확실한 결과를 위해 저온(10 K) PL을 측정하였다. 측정결과 그림에서 알 수 있듯이 단파장영역의 숨어 있던 광발광이 측정되었으며, 전체적으로 측정값이 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 특히, 장파장 영역에서 deep level의 광발광으로 의심하였던 영역도 미미하지만 파장의 세기가 증가하는 것을 확인하였다. 일반적으로 deep level의 광발광 파장은 저온이 될수록 그 세기가 약해지는 반면에, 우리가 성장한 InAlGa_N에서는 감소하지 않고 다른 파장대의 광발광 영역과 마찬가지로 증가하는 것을 확인함으로써, 결코 단순한 deep level에 의한 광발광 파장이 아니었음을 증명하였다.

결과적으로 MS-HVPE로 성장한 InAlGa_N는 확실히 하나의 활성층에서 다양한 광발광 특성을 나타내었고, 따라서 구조적으로 다양한 밴드갭을 가지고 있다는 것을 증명하였다.



InAlGaN	Current [mA]	Wavelength [nm]	FWHM [nm]
In(0.1)	30 mA	403	93.136
In(0.3)	30 mA	415	156.47
In(0.5)	30 mA	423	150.78

그림19. InAlGaN 활성층에서의 In조성에 따른 EL특성

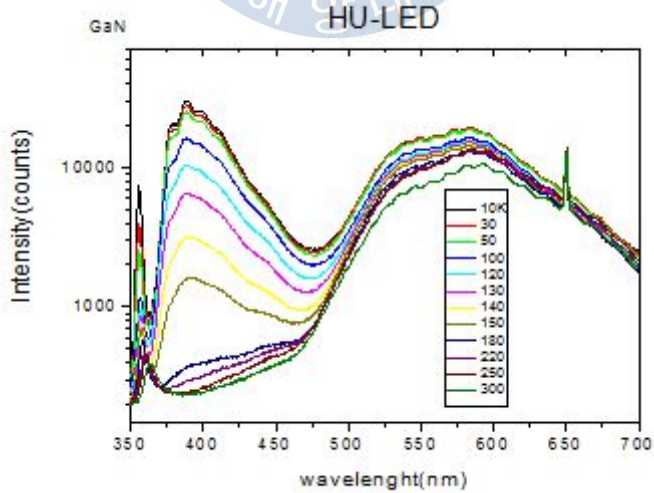


그림20. InAlGaN 활성층의 온도에 따른 PL특성

이러한 특성을 이론적으로 설명하기 위하여 재료공학에서 사용되는 고용체의 상분리 현상을 통하여 이해하였다. 상평형은 형성되는 상의 종류, 수 및 조성을 결정한다. 분상된 미세구조의 크기와 형상은 속도론적 과정에 의해서도 영향을 받는다. 깁스(Gibbs)는 처음으로 상분리가 정도에 있어서는 크고 공간적인 양으로는 작거나, 정도에 있어서는 작고 공간적인 양으로는 크게 일어난다는 점을 지적하였다. 스피노달 분해는 넓은 범위에서 조성의 작은 파동이 분해된 상들의 조성이 평형값이 도달할 때까지 증폭된다. 이 과정으로부터 상분리의 후반부에서 상이한 구조가 형성된다.

스피노달 분해(Spinodal decomposition)이라 함은 합금 AB(조성:XO)를 고온(T1)에서 용체화 처리하고 저온(T2)로 quenching을 시켰을 때 모든 곳에서 조성은 같지만 조성의 작은 요동(fluctuation)에 의해 A가 많은 지역과 B가 많은 지역으로 상분리함으로써 전체 자유에너지가 감소되기 때문에 곧 불안정하게 되어 조성 구배의 반대방향으로 역방향 확산(up-hill diffusion)이 일어나 분해되는 것을 말한다. 열역학적으로 핵생성과 성장 그리고 스피노달 분해는 균질한 재료가 적은 범위의 조성의 파동에 대해 안정한지 여부에 따라 구분된다. 이 구분은 혼화성간격(miscibility gap)을 통해서 이해할 수 있다.

삼원계화합물 반도체인 InGaN는 에너지 간격이 1.9 eV인 InN와 3.4 eV인 GaN의 혼합에 의해 이루어지는 직접천이형 고용체이다. 따라서 In의 조성에 의해 그 에너지간격이 1.9~ 3.4까지 변화할 수 있다. 그러나 격자상수의 차이가 약 11%로 크기 때문에 일정범위에 혼화성간격(miscibility gap)이 존재한다. 이러한 혼화성 간격 영역에서 InGaN 고용체는 열역학적으로 불안정하여 열역학적으로 안정한 두개의 상으로 자발적인 스피노달 분해를 하게 된다. 이러한 상분리는 In 함량이 적은 모재속에서 In 함량이 많은 상이 무질서하게 공간적으로 분포하게 된다.

InGaN영역을 무질서하게 분포시킴으로써 PL특성은 양자점같은 InGaN 영역의 In 조성과 크기에 의존하여 빛을 발생시킨다. 따라서, In 조성 분포를 매우 넓게 성장조건을 조절하므로써 가시광선 전역의 파장을 얻을 수 있다[16].

따라서 본 논문의 InAlGaN 고용체에서도 위에서 예로든 InGaN의 상분리와 비슷한 현상으로 활성층 내부에서 일어난 것으로 판단되며, 동일한 박막내부에서 고용 조성비가 다양하게 분포된 활성층이 형성되어 폭넓은 발광파장 대역으로 인해 자연광에 가까운 빛을 실현 할 수 있음을 예상하였다. 그리고 CIE 측정결과 30 mA에서 CIE x=0.27,

$y=31$, 40mA에서 $x=0.29$, $y=33$, 50 mA $x=0.31$, $y=0.34$ 의 값을 얻을 수 있었으며, CRI(색연색성)값은 각각 86, 87.5, 90의 값을 얻을 수 있었다. 이상적인 백색 LED에서는 CIE 값이 $x=0.33$, $y=0.33$ 이 나와야 하며, 실내조명으로 상용하기 위한 CRI 값은 최소 80이상이 되어야하고 높을 수록 좋다. 따라서 MS-HVPE를 이용하면 질화물 반도체 고유의 특성을 이용하여, 단일 파장의 LED 뿐만아니라, InAlGaN의 사원화합물 고용체를 이용하면, 활성층 내부에서 고용체의 상분리 현상을 통해 단일칩 백색 LED의 제작할 수 있음을 증명 하였다.



제 5 장 : 결론

본 논문에서 GaN와 AlGaIn, InAlGaIn 등의 질화물 반도체를 이용하여 발광다이오드 소자를 제작하였다. 그리고 MS-HVPE 방법을 이용하여 n-clad 층, 활성층, p-clad층, p-cap층 등 총 4 종류의 층을 한번에 성장하는 방식으로 DH구조를 성장하였다. AlGaIn 활성층의 LED의 경우 혼합원료의 Al 조성을 0.1부터 0.6 g까지 변화하며 실험을 하였고, 그 중에 0.1, 0.6g에서 XRD를 통한 구조적인 특성과 EL을 통한 광학적 특성을 측정하고 분석하였다. 그 결과 Al 조성에 따른 격자상수 Vegard's law를 이용하여 계산하였고, 그 결과 Al 조성에 따른 변화를 확인할 수 있었다. EL 측정을 통해서 AlGaIn의 조성의 변화에 따른 광학적 특성을 측정함으로써 혼합원료와 MS-HVPE 방법을 이용한 DH 구조 LED 성장 실험의 경향성을 증명하였다. 마지막으로 InAlGaIn 활성층의 LED는 Al조성을 0.6 g으로 고정하고 In의 양을 0.1에서 0.5 g까지 변화시키면서 실험을 하였다. 구조적으로는 XRD를 측정하였으나 측정값이 예상과 다르게 나왔기 때문에 다양한 가정법을 통한 추론을 통하여 결과를 분석하였고, 활성층의 In 조성을 증명하기 위해 EDS 측정을 하였다. 그 결과 활성층에 In이 포함 되어 있음을 확인하였다. 광학적 특성에서는 EL을 통하여 In의 조성에 따라 장파장 영역의 특성이 증가함을 확인하였고, Multi-wavelength 광발광을 증명하기 위해 PL 측정하였고 활성층의 밴드갭과의 연관성을 증명하였다.

또한, 그러한 물리적 현상을 재료공학분야의 상분리 현상을 통하여 이론적으로 설명하였다. 이로써 MS-HVPE법을 통한 질화물 반도체의 결정성장과 DH구조 LED 제작에 있어 발생하는 특수한 현상을 일부분이나마 설명하고 입증하였으며, 앞으로 LED분야의 제작공정에서 우리의 MS-HVPE 기법과 혼합원료 방법이 분명히 다양한 강점이 될 수 있음을 다시 한번 확인하였다. 그리고 이러한 방법을 통해서 공정단가가 우수한 LED 제작에 가능성이 있음을 증명하였다.

참고문헌

- [1] H.P Maruska and J.J. Tietjin. Appl. Phys. Lett. 15, 327 (1969)
- [2] S.J. Pearton, "Fabrication and performance of GaN electronic devices", Mater. Sci. Eng, R30, 55-212 (2000)
- [3] X.L. Wang, "An internally-matched GaN HEMTs device with 45.2W at 8 GHz for X-band application", Solid-State Electron, 53, 332-335, (2009)
- [4] Md H. Rahman, "Dual-mode operation of a Pd/AlN/SiC device for hydrogen sensing", Sensors and Actuators B, 129, 35-39, (2008)
- [5] T. Palacios, "Nanotechnology for SAW devices on AlN epilayers", Mater. Sci. Eng, B93, 154-158, (2002)
- [6] McLintosh et al. "Growth and characterization of AlInGaN quaternary alloys", Appl. Phys. Lett. 68 (1996)
- [7] Yuchun Chang, "The effect of vertical emitter ballasting resistors on the emitter current crowding effect in heterojunction bipolar transistors", Solid-State Electron, 46, 1997-2000 (2002)
- [8] Yi-Shao Lai, "Characteristics of current crowding in flip-chip solder bumps", Microelectronics Reliability, 46, 915-922 (2006)
- [9] T. L. Tansley and C. P. Foley, "Optical band gap of indium nitride", J. Appl. Phys. 59, 3241, (1986)
- [10] R. Juza and H. Hahn, "Über die Kristallstrukturen von Cu₃N, GaN und InN Metallamide und Metallnitride", Z. Anorg. Allg. Chem. 239, 282, (1938)
- [11] 정승혁, "Cu-Co 나노복합분말의 미세구조와 자기적 특성", 한양대 대학원, 11-12 (2003)
- [12] D.N. Talwar, D. Sofranko, "Elastic, structural, bonding, and defect properties of zinc-blende BN, AlN, GaN, InN and their alloys", Mater. Sci. Eng.

B, 90, (2002)

[13] Motoaki Iwaya, "Suppression of phase separation of AlGa_N during lateral growth and fabrication of high-efficiency UV-LED on optimized AlGa_N", J. Crystal Growth, 237-239 (2002)

[14] Marsha J. Lambregts, "Application of Vegard's law to mixed cation sodalites: a simple method for determining the stoichiometry", Talanta, 62, 627-630, (2004)

[15] Richard Harrington, "Crystal chemistry of Co-doped Zn₇Sb₂O₁₂", J. Solid State Chem, 181, 334-339 (2008)

[16] 광주과학기술원, "질화물 반도체를 이용한 백색광원 개발", 과학기술부, (2000)

[17] T. Zhu, "a-plane GaN grown on r-plane sapphire substrates by hydride vapor phase epitaxy", J. Crystal Growth 300, 186-189 (2007)

[18] S. T. Kim, "Growth and Properties of Freestanding GaN Substrates by HVPE Using an AlN Buffer Layer Deposited on Si", J. Korean Phys. Society, 33, 736-740 (1998)

[19] Sachie Fujikawa, "340 nm-band high-power InAlGa_N quantum well ultraviolet light-emitting diode using p-type InAlGa_N layers", phys. stat. sol. (c) 5, No. 6, 2280-2282 (2008)

[20] Sheng-Yao Hu, "Anomalous luminescence behavior in the InAlGa_N thin film", J. Alloys Compd., 509, 2300-2303 (2011)

[21] S. Suihkonen "MOVPE growth and characterization of InAlGa_N films and InGa_N/InAlGa_N MQW structures", J. Crystal Growth 310, 1777-1780 (2008)

[22] S.P. Guo, "Quaternary InAlGa_N-based multi-quantum wells for ultraviolet light emitting diodes grown by metalorganic chemical vapor deposition", J. Crystal Growth 252, 486-492 (2003)

[23] Dabing Li, "Structural and optical properties of InAlGa_N films grown

directly on low-temperature buffer layer with (0 0 0 1) sapphire substrate", J. Crystal Growth 249 72-77 (2003)

