



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

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

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



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

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

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

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

[Disclaimer](#)

工學碩士 學位論文

HVPE 방법에 의한 질화물 에피 성장에 대한 연구

Study on the III-V epilayer growth of the HVPE method

指導教授 安亨洙

2017年 2月

韓國海洋大學校 大學院

電子材料工學科

李讚彬

본 논문을 이찬빈의 공학석사 학위논문으로 인준함.



2017년 2월

한국해양대학교 대학원

목 차

List of Tables	iv
List of Figures	v
Abstract	vii

제 1장 서 론

1.1 연구목적	1
1.2 AlGaN 향후 연구분야	3

제 2장 이론적 배경

2.1 III-V 족 화합물 반도체의 물성	6
2.1.1 GaN	8
2.1.2 AlN	10
2.1.3 AlGaN	16
2.2 에피택시 성장기술	18
2.3 질화물 단결정 성장기술	20
2.3.1 수소기상 증착법(HVPE)	21
2.4 사파이어기판	22
2.5 Polarization	23

제 3 장 실험 및 측정방법	
3.1 mixed-source HVPE	25
3.2 실험	28
3.3 측정장비	32
3.3.1 FE-SEM	32
3.3.2 EDS	35
3.3.3 AFM	39
3.3.4 XRD	41
3.3.5 TEM	46
제 4 장 결과 및 고찰	
4.1 사파이어 기판위의 graded AlGaIn	50
4.1.1 소스량에 따른 Al 조절 실험	64
4.1.2 소스온도에 따른 Al 조절 실험	66
제 5 장 결 론	68
참고문헌	70

List of Tables

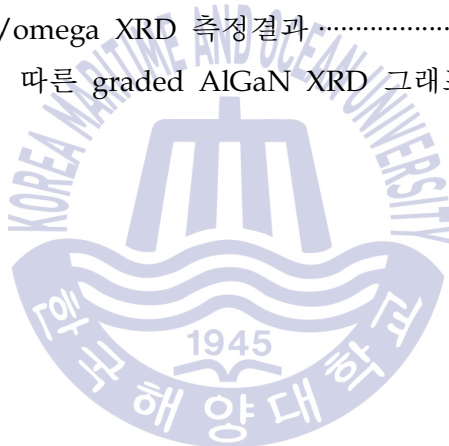
Table. 1 Properties of wurtzite GaN	9
Table. 2 Properties of wurtzite AlN	12
Table. 3 두께에 따른 영역별 Al 성분 분석 결과표	62
Table. 4 샘플별 Ga/Al 비율	64
Table. 5 샘플별 온도	66



List of Figures

Fig. 1 Comparison of zincblende and wurtzite AlN	7
Fig. 2 Crystal structure of wurtzite AlN	11
Fig. 3 Equilibrium partial pressure of gaseous species over group III metals placed in the source as a function of temperature calculated for Al source zone	14
Fig. 4 Equilibrium constants (K) as a function of the inverse number of temperature for reactions between Al chlorides and quartz.	15
Fig. 5 상온에서의 AlGaInN 물질계의 격자상수에 따른 밴드갭 에너지 ...	17
Fig. 6 Basic modes of the thin film growth	19
Fig. 7 Lattice matching	24
Fig. 8 Tensile strain due to lattice strain in AlN growth on sapphire substrate ...	24
Fig. 9 HVPE diagram	27
Fig. 10 Mixed source HVPE diagram	27
Fig. 11 Top view of the horizontal mixed source and graphite boat ..	30
Fig. 12 Schematic diagram of the source zone horizontal reactor of HVPE ...	31
Fig. 13 Schematic diagram of scanning electron microscope	34
Fig. 14 A phenomenon that occurs when an electron enters a specimen ...	38
Fig. 15 Characteristic x-ray emission process	38
Fig. 16 Schematic diagram of atomic force microscope	40
Fig. 17 Force between two atoms	40
Fig. 18 Bragg's law	43
Fig. 19 Schematic diagram of high resolution x-ray diffraction	43
Fig. 20 Diffraction angle 2θ	45
Fig. 21 XRD 데이터를 그래프로 도식화하여 나타낸 peak와 결정면 ...	45
Fig. 22 Schematic diagram of TEM	49
Fig. 23 AlGaIn epi layer	52
Fig. 24 Graded AlGaIn epilayer of EDS line scan	53

Fig. 25 사파이어 기판위 graded AlGa _N 의 2theta-omega XRD 측정된 결과	55
Fig. 26 사파이어 기판위 graded AlGa _N 의 2theta-omega XRD 측정된 결과	56
Fig. 27 TEM측정으로 나타낸 콘트라스트 결과	59
Fig. 28 TEM 결과로부터 나타낸 각 성분별 분포	60
Fig. 29 Graded AlGa _N 의 TEM 측정결과	61
Fig. 30 성장두께에 따른 Al, Ga 성분변화	62
Fig. 31 샘플38의 2theta/omega XRD 측정결과	63
Fig. 32 샘플31의 2theta/omega XRD 측정결과	63
Fig. 33 소스량에 따른 36.04 ° (002) AlN 피크 그래프 비교	64
Fig. 34 샘플32 2theta/omega XRD 측정결과	65
Fig. 35 샘플33 2theta/omega XRD 측정결과	65
Fig. 36 소스존 온도에 따른 graded AlGa _N XRD 그래프 비교	66



<영문(국문)초록>

Study on the III-V epilayer growth of the HVPE method

CHAN BIN LEE

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

Abstract

High-quality AlN wafers are urgently needed for the fabrication of AlGa_N-based ultraviolet(UV) optoelectronic device and high-power, high-frequency electronic devices.

Compositionally graded AlGa_N epilayer was grown by HVPE (hydride vapor phase epitaxy) on (0001) c-plane sapphire substrate.

In order to grow the Al graded AlGa_N epilayer and AlN epilayer, metal Al, metal Ga and NH₃ as the source precursors with N₂ carrier gas were prepared. During the growth, temperatures of source and the growth zone were set at 750°C and 1145°C, respectively. In the reactor by the synthesis of NH₃, AlCl and GaCl by using only one boat of the advanced HVPE method.

The epilayers were investigated by field emission scanning electron

microscope(FE-SEM), and energy dispersive spectroscopy(EDS), atomic force microscope(AFM) and x-ray diffraction(XRD).

From these result, we expect to use of the graded AlGa_N epilayer grown by HVPE for the application of electron and optical devices.

KEY WORDS: HVPE(수소기상증착법), Sapphire Substrate(사파이어기판), mixed source(혼합소스), TEM(투과전자현미경), EDS(에너지 분산형 분광 분석법), XRD, SEM, AFM, AlGa_N(알루미늄갈륨나이트라이드), graded AlGa_N(선형조성 알루미늄갈륨나이트라이드)



제 1 장 서 론

1.1 연구목적

Ⅲ-V족 질화물 반도체는 고온 안정성 및 광학적, 기계적, 화학적 특성이 우수하여 광전자 소자나 고출력 소자로써의 응용 가능성으로 많은 주목을 받고 있으며[1,2], 특히 3원소 화합물인 AlGa_xN은 wurtzite의 직접천이형 물질로써 넓은 에너지 밴드갭을 가지며 Al 조성에 따라 3.4 eV ~ 6.2 eV까지 밴드갭 조절도 가능해 살균기, 자외선 영역과 UV광전소자 등에 응용할 수 있는 폭넓은 스펙트럼을 가진다[3-9].

하지만 AlGa_xN 합금에서 도펀트의 활성화 에너지가 매우 높아져, 높은 Al 조성비의 AlGa_xN에서 도핑은 매우 얻기 힘들며 보통 Mg등의 도핑을 이용하지만 활성화 에너지가 630 meV까지 높아져 전반적 효율이 낮아지는 치명적 단점이 나타난다[10-11]. 그에 반해, 분극 유도 도핑은 Al_xGa_{1-x}N에서 Al의 조성 기울기를 주어 도핑없이 높은 캐리어 농도를 가능하게 한다[10,12-13].

기존의 방법은 MOCVD, MBE 등이 주로 사용되었으나[14-18], energy bandgap이 step적으로 변화하는 graded AlGa_xN이 성장되어 특성파장이 방출되어 넓은 영역의 밴드갭 본질의 활용성이 떨어지며 Al 조성도 현저히 낮게 성장이 이루어진다[19-20].

본 논문에서는, 이를 해결하고자 기존에 사용되지 않았던 혼합소스 HVPE로 연속성장하여 graded(선형 조성) 기울기를 갖는 AlGa_xN epi 성장하였고 Al과 Ga의 무작위 반응의 조절 가능성을 알아보기 위해 소스량과 온도변화를 통해 실험을 진행하였다.

먼저 [0001] 사파이어 기판위에 혼합소스를 이용하여 별도의 조절없이 AlGa_xN epi층을 성장하고, Al의 조성비를 알아보았다. 성장온도 1145 °C, 질소 가스 유량 5000 sccm으로 최적화 시킨 후, V/Ⅲ 유량비율과 소스영역 온도를 변동시켜 AlGa_xN epi층을 성장하여 조건에 따른 Al 조성의 변화를 살펴보고자 했다.

AlGa_xN 층에서 Al의 조성비 변화는 EDS, XRD로 측정하였고 그 결과로부터

Vegard 법칙을 이용하여 확인하였다. 마지막으로 TEM 분석을 통해 graded 층의 정확한 유량을 측정을 통해 graded 되었음을 증명하였고, Al 첨가량과 온도의 조절로 Al 조성비가 서로다른 $Al_xGa_{1-x}N$ 이 성장됨 실험결과를 통해 살펴보았다.



1.2 AlGaN 향후 연구 분야

Ⅲ-V족 질화물반도체 중 AlGaN은 이론적으로 삼자외선, 근자외선, 가시광 및 심지어 근적외선 스펙트럼 영역까지를 포함하는 매우 넓은 파장범위를 형성할 수 있다. 하지만 아직 실질적 적용에는 해결해야 할 이슈가 많이 남아있다.

먼저, 산소에 대한 Al의 친화도이다. Al(알루미늄)은 산소에 대해 매우 높은 친화도를 가지고 있어 Al 조성이 증가함에 따라 AlGaN 내부로 산소의 혼입이 증가하게 된다[21-22]. 그로인해 산소는 AlGaN 결함과 유사한 준위를 형성한다.

두 번째로 AlGaN의 전도도로, Mg(마그네슘)의 높은 이온화 에너지(약 170 meV)에 기인한 p-AlGaN 층의 낮은 전기전도도는 양전하의 주입을 저해함으로써 활성층에서 전자와의 재결합을 감소시켜 결과적으로 효율을 떨어뜨리게 된다. Mg이 도핑된 p-GaN 이온화 에너지가 170 meV 정도임에 비해(양전하의 농도는 $\sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$), Al 조성이 증가할수록 이온화 에너지는 선형적으로 증가하여 AlN의 경우 약 500 meV에 이른다. 그 결과 p-AlN에서 얻을 수 있는 양전하의 농도는 $\sim 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ 으로 매우 낮으며 이로 구성된 LED에서 정상적 동작은 어렵다. AlGaN의 p형과 n형 전도도 모두 Al의 몰분율이 증가함에 따라서 감소한다. 특히 30 %이상의 Al몰 분율의 경우 급격한 전도도의 감소를 나타낸다. 이는 AlGaN 구조층에서 높은 저항을 나타내기 때문에 소자에서 높은 직렬저항을 발생시킨다. 특히 AlGaN에서 p형의 전도도가 큰 문제로 대두되고 있다.

세 번째는 측면 전도도이다. 절연체 기판위에서 성장된 표준 측면 접촉구조를 갖는 소자에 있어 n형 AlGaN층은 측면 전도도에 영향을 준다. si 도핑된 n형 AlGaN에서 Al조성이 증가함에 따라 저항이 증가한다. 따라서 높은 Al을 가지고 있는 소자는 일반적으로 더 높은 저항을 나타내게 된다. 이 효과를 감소시키기 위해서는 n형 AlGaN측면 전도층에서 전류가 측면으로 흐르는 평균거리를 감소시킬 필요가 있다. 높은 전기저항에 의한 측면의 전류 흐름이 매우 나쁘기 때문에 사실상 메사 계면 근처의 제한된 지역만을 발광면적으로 사용하게 된다. 이는 마이크로 LED 배열(예를 들어 multi-chip design) 또는 각지 긴 전극구조(interdigitate or multi-finger structure)처럼 금속전극의 배열을 통해 해결하고 있다. 또한 이러한 구조의 경우

광추출에도 효과적으로 작용한다.

네 번째는 접촉저항 및 열저항이다. AlGaIn의 큰 밴드갭에 기인하여 접촉 장벽 높이가 더 높으므로 Al 조성이 증가함에 따라 낮은 접촉 저항을 얻는 것이 더욱 어렵다. 따라서 고농도의 AlGaIn 접촉층 이전에 Al의 농도를 낮춘 접촉층을 추가하여 접촉저항을 낮추기도 한다. n-AlGaIn의 금속층의 경우 Ti/Al/Ni/Au의 금속이 널리 쓰이며 보통 열처리 온도가 800~1000 °C로 매우 높은 특징이 있다. AlGaIn 자외선 LED의 동작전압(V_f)은 종종 밴드갭을 넘는 순전압을 갖는다[23]. 추가되는 순전압은 소자의 구조에서 p-n접촉, p-n-AlGaIn 구속층 및 전도층 저항성분의 영향을 받게 되며 특히, 낮은 열 저항을 갖는 소자 패키지가 바람직하다. 추가 순전압과 낮은 양자효율에 기인하여 발생된 열은 과도하게 접합온도를 증가시키기 때문에 반드시 제거되어야 한다.

다섯 번째로 억셉터의 확산이다. 맨 위 덮개층(cladding layer)의 에피 성장 시, Mg 억셉터는 활성층으로 확산될 수 있으며, 이때 활성층의 발광효율을 감소시킬 수 있다. p형 덮개층의 최대두께는 억셉터 확산 및 발광효율 감소 여부에 따라 조절된다.

여섯 번째는 이종접합 장벽이다. 큰 밴드갭 에너지에 기인한 이종접합의 전도대와 가전자대의 불연속성은 일반적으로 작은 밴드갭을 가지는 반도체보다 더욱 크다. 실제로 조성만 다르지 액티브 및 베리어 모두 AlGaIn물질을 활용하므로 고효율을 위한 양자우물 설계가 그리 쉽지 않다. 이종접합 계면에서 점차적인 조성의 변화는 이종접합 장벽층의 저항을 감소시키는데 도움이 되나 누설전류 및 고온 안정성의 문제를 안고 있다.

일곱 번째로 광추출이다. 재흡수 효과를 감소시키기 위해 모든 소자 내 각 층들은 방출되는 빛이 투과될 정도의 높은 Al 조성을 가져야만 한다. 그러나 p-AlGaIn층의 경우 높은 접촉 저항으로 인해 상부에 p-GaN을 ~100 nm 적용한다. 특히 GaN의 경우 대략 360 nm이하의 빛을 흡수하므로 활성층에서 생성된 UV중 상부로 향하는 빛은 p-GaN에 의해 흡수되게 된다. 이러한 문제를 해결하기 위해 p-GaN의 두께를 감소시키거나, p-GaN을 패터닝하여 흡수하는 면적을 최소화 시키는 방법이 적용되고 있다. 아울러 UV-LED의 경우, 투명전극 물질로 가시광 LED에서 보편적으로 사용되고

있는 ITO 등이 UV영역에서는 광투과도가 급격히 저하되어 사용하기 어려운 문제를 보이고 있다. UV영역에서 반사율이 높은 물질은 Al이 ~90 % 수준으로 유일하다[24].

마지막으로 균열문제이다. 고동도 Al 조성비를 갖는 에피박막 성장은 흔히 박막에 균열이 발생하고 성장된 박막 내부에 높은 전위밀도를 가지고 있어 고품질 박막을 얻는 데에 어려움이 있다. 응력이 완화된 GaN 위에 성장된 AlGaN 박막은 GaN보다 더 적은 격자상수에 의해 인장응력(tensile strain)상태를 나타낸다[25]. 이때 박막이 충분히 두껍다면 균열이 발생한다. 이러한 균열은 높은 Al조성의 AlGaN과 GaN층을 교대로 적층한 응력보상 초격자(super lattice) 구조를 적용하면 많이 감소하거나 억제할 수 있다. 이런 응력보상 초격자 구조는 격자상수를 감소시켜 이후 성장되는 에피층이 더욱 낮은 인장 응력상태 또는 압축응력상태를 가질 수 있게 할 수도 있다.

현재까지의 개발상황을 보면 GaN, InGaN 활성층 물질을 이용한 360~400 nm 대역의 근자외선 LED는 외부양자효율(EQE)이 10~50 % 정도로 도달하여 있으나, 여전히 가시광 LED에 비해서는 크게 못미치는 수준이며, AlGaN활성층 물질을 이용하는 UV-A(320~400 nm), UV-B(290~320 nm) 발광영역의 UV-LED는 EQE 2~6 % 정도에 머물고 있다. 또한 AlN물질을 기반으로 하는 280 nm 근방의 UV-C LED는 EQE 1~3 % 수준의 단계에 머물러 있다.

제 2 장 이론적 배경

2.1 III-V족 화합물 반도체

LED용 반도체 재료는 크게 직접천이형(direct transition)과 간접천이형(indirect transition)으로 구별할 수 있다. 반도체의 에너지 구조에서 전도대의 전자가 가전자대의 정공과 결합할 때 에너지가 발생하게 되는데, 규소(si)등 간접천이형 반도체 내에서는 이 에너지를 주로 열과 진동으로 소모시켜 발광 효율이 크게 저하되는 반면에, III-V족 화합물 반도체는 직접천이형 반도체로써 전자와 정공의 재결합 시 발생하는 에너지가 모두 발광 형태로 나타나기 때문에 LED를 구성하기 적합한 재료로 볼 수 있다.

GaN, AlN 및 InN로 대표되는 질화물 반도체는 일반적으로 wurtzite, zinblende, rock-salt 등 세 가지의 결정구조를 가진다. 벌크 상태의 GaN, AlN 및 InN는 일반적으로 이중성장 시킬 경우에는 wurtzite 결정구조를 갖는 것이 안정하지만, 특정 기판(Si, SiC, MgO, GaAs기판의 {011} crystal planes)위에 에피성장시 GaN와 InN의 경우 zinblende 구조를 지닌다. 또한 고압 상태의 조건에서 성장 시 rock-salt 구조도 갖는 것으로 보고되었다[26].

Wurtzite 구조와 zinblende 구조의 차이는 두 번째 인접원자의 결합각이 다른 것이다. 적층구조를 통해 보면 wurtzite구조는 [0002]을 따라 AaBb의 순서를 갖으며, zinblende 구조는 [111]을 따라 60도 회전한 세 번째 층을 형성하며 AaBbCc의 순서를 갖는다. Fig. 1에 보다 자세한 구조를 표시 하였다.

wurtzite 구조는 <0001>방향으로 반전대칭이 없음으로 인해 III족(Al, Ga, In)극성이나 N-극성을 가지게 되고 따라서 막 내에는 변형에 의한 압전분극과 더불어 결정자체가 가지고 있는 고유한 자발분극이 존재하게 된다. 이러한 압전 분극과 자발분극은 결국 막 내에 전계를 형성하게 되며 이와 같은 분극유발 전계는 계면에 2차원 전자가스의 생성을 용이하게 하여 전자소자에서는 유리하게 작용할 수 있으나 양자우물의 에너지 밴드구조를 변화시켜 광소자의 특성에 있어서는 불리하게 작용한다.

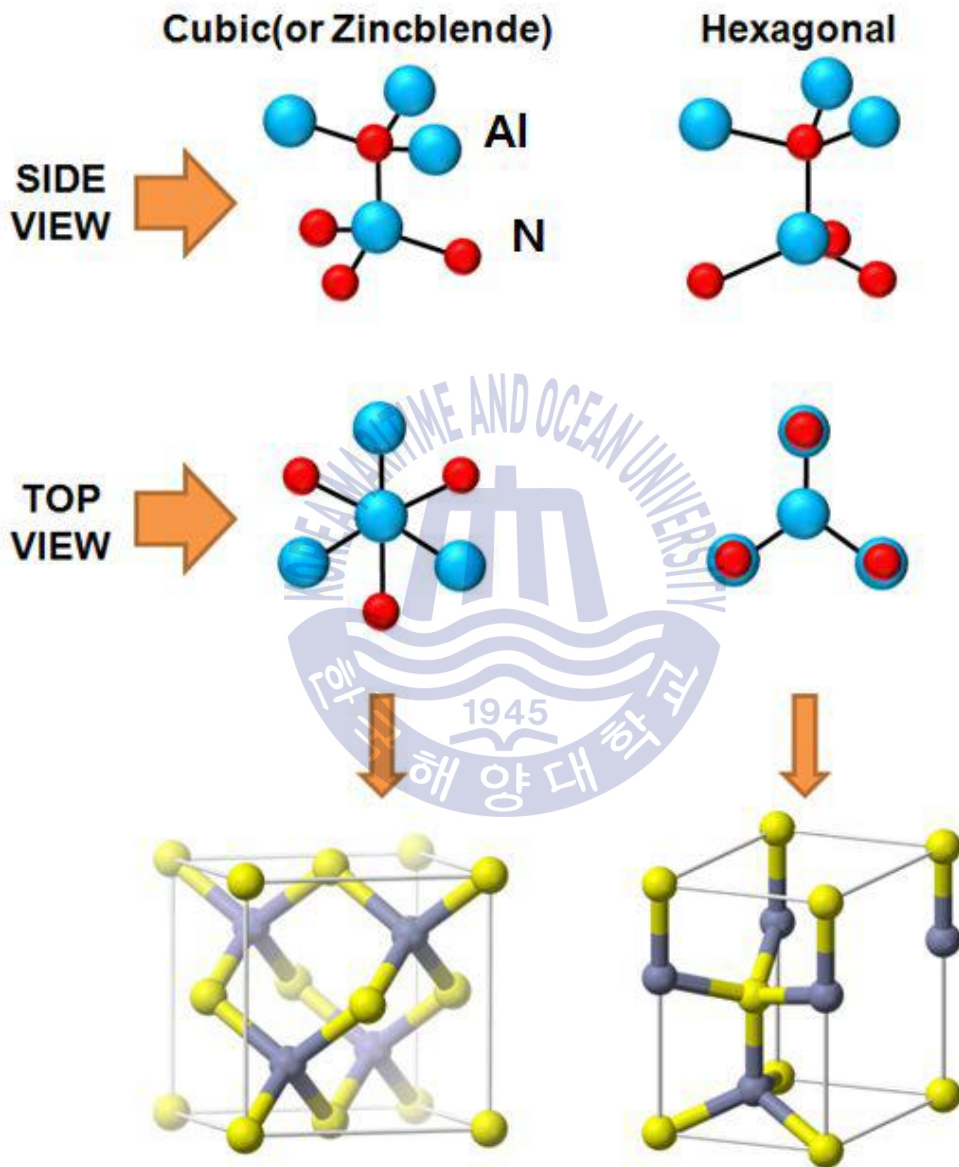


Fig. 1 Comparison of zincblende and wurtzite AlN

2.1.1 GaN

GaN는 Wurtzite 구조이며, 상온에서 광학적 밴드갭이 3.4 eV의 근자외선 영역의 광원을 갖는다. 또한 GaN의 cohesive 에너지의 경우 2.17 eV로 SiC, ZnSe등에 비하여 우수한 성질을 가지고 있어 defect formation 에너지가 높아 양질의 광소자에 적합하다.

Wurtzite 결정구조는 Hexagonal unit cell을 가지며 unit cell 내에는 Ga, N 원자가 각 각 2개씩 있다. 이 구조는 두 개의 hexagonal close packed (hcp) sublattice 들이 서로 교차하는 구조이며, 이 sublattice 들이 서로 c축으로 unit cell의 3/8 정도 shift 되어 있어 [0001]을 따라 ABAB 형태로 적층되어있다. 국부적으로 개개의 원자 주위에는 서로 다른 3개의 원자가 배위하여 사면체 구조를 갖는다[27].

Wurtzite 구조는 두 개의 격자상수 a와 c를 갖는 육방적의 단위세포를 갖고 있으며, 이론적인 c/a의 비는 1.663이며 자세한 사항은 table. 1에 기재되었다.

GaN의 구조는 zinblende 구조에 비하여 symmetry가 작기 때문에 phonon scattering이 크며, cleavage가 잘 일어나지 않기 때문에 광소자 제작에 있어 필수적인 난반사가 적고 반사율이 높은 facet의 형성이 어려운 단점이 있다. 또한 Reynolds등에 의하면 산소를 불어넣으면서 MBE법으로 성장한 GaN의 경우 얇은 donor 준위로부터 VGa 3개의 acceptor와 그 주위에서 결합을 하고 있는 1가 ON 두 개 준위가 결합한 2가의 VGa-ON acceptor 복합물 준위의 전이에 의해 황색발광을 한다고 알려져 있다. 하지만 이러한 단점에도 불구하고 각종 청색 및 자외선 광소자로 연구가 활발히 진행되고 있다.

Table. 1 Properties of wurtzite GaN

Property	GaN
Lattice parameter at 300 K - a_0 (nm) - c_0 (nm) - c_0/a_0	0.3189 0.5185 1.663
Density (g/cm³)	6.11
Stable phase at 300 K	Wurtzite
Melting poing (K)	>2600
Thermal conductivity (W cm⁻¹K⁻¹)	2.3
Linear expansion Coefficient(K)	a_0 : 5.59×10^{-6} c_0 : 3.17×10^{-6}
Static dielectric constant	9.14 at 300 K
refractive index	2.1-2.2
Energy gap (eV)	3.42
Exciton binding energy (meV)	21
Electron effective mass	0.2
Hole effective mass	0.8

2.1.2 AlN

Ⅲ-V족 반도체의 하나인 AlN는 Hexgonal 형태의 wurtzite 결정구조로 직접전이형 밴드갭(direct bandgap)을 갖으며 밴드갭 에너지는 약 6.2 eV이다. ZnS, InP, GaAs 등과 비교하여 열전도도가 크고 융점이 높아 고온에서 안정하며, 내부식성, 내방사성, 내열성 등의 우수한 기계적, 물리적, 화학적 특성을 가지고 있어서 광소자뿐만 아니라 고온, 고저압, 고출력, 고주파 전자 소자 등의 광범위한 응용 가능성으로 주목받고 있다.

AlN를 구성하는 한 물질인 Al은 매장량이 매우 풍부하며 다른 질화물 소스와 비교하여 낮은 단가를 가지고 있다. 뿐만 아니라 AlN 박막은 c면 사파이어와 격자불일치가 ~11.6 % 열팽창 계수 차이는 ~3 % 로써 GaN의 격자불일치 ~13 %와 열팽창 계수 차이 ~25.5 % 와 비교하여 작은 값을 가지며 이는 결함구조 발생에 있어 비교적 유리하다.

AlN 결정의 경우 $40.9882 \text{ g mol}^{-1}$ 의 물질량을 갖는 넓은 밴드갭 반도체로써 격자상수는 $a=3.110\sim 3.113 \text{ \AA}$ (벌크 일때 3.1106 \AA , 파우더 일 때 3.1130 \AA , AlN on SiC 일때 3.110 \AA), $c=4.978\sim 4.982 \text{ \AA}$ 으로 c/a 의 값이 1.600에서 1.602으로 이상적인 wurtzite 구조의 비인 1.633보다 작다. 이는 격자의 안정성과 이온성 때문에 u 변수값이 0.3821로 이상적인 wurtzite 구조의 0.380 보다 길며 이는 원자의 거리와 각이 0.01 \AA 과 3도 정도 다른 것을 의미한다. 자세한 사항은 table. 2에 표기하였다.

Wurtzite 구조는 음이온이 hexagonal close-packing을 하고 tetrahedral site의 1/2을 양이온이 채우는 구조이다. 일반적인 AlN 구조는 Fig. 2에 나타내었다. 층들은 Al 원자로 채워져있고 선택적으로 질소원자들로 채워진 층들을 갖는다. 유효 이온전자가 약 1~1.2개로 이것은 AlN가 c축 방향으로 극성을 갖는 이유이다. c축이 기판에 수직으로 성장하면 hexagonal의 (0001)면이 표면에 나타난다.

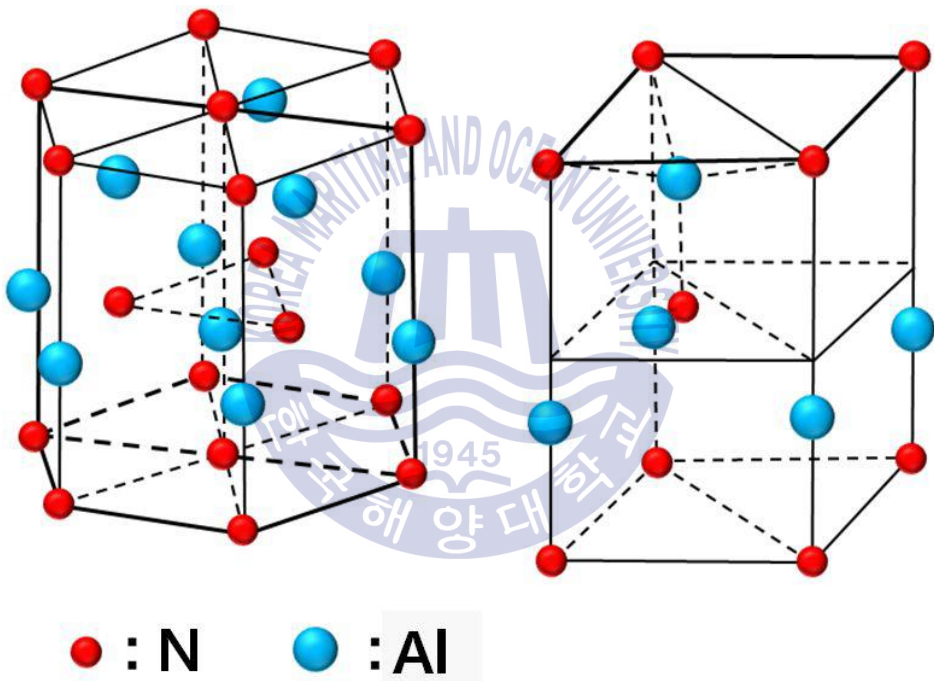
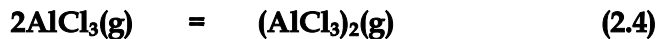


Fig. 2 Crystal structure of wurtzite AlN

Table. 2 Properties of wurtzite AlN

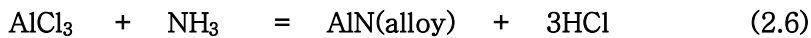
Property	AlN
Lattice parameter at 300 K - a_0 (nm) - c_0 (nm) - c_0/a_0	0.3112 0.4979-0.4982 1.602(1.633*)
Density (g/cm³)	3.28
Stable phase at 300 K	Wurtzite
Melting poing (K)	>3273
Thermal conductivity (W cm⁻¹K⁻¹)	2.85-3.2
Linear expansion Coefficient(K)	$a_0 : 2.9 \times 10^{-6}$ $c_0 : 3.4 \times 10^{-6}$
Static dielectric constant	9.14 at 300 K
refractive index	2.1-2.2
Energy gap (eV)	6.2
Exciton binding energy (meV)	63
Electron effective mass	0.4
Hole effective mass	0.25

HVPE 시스템에서 질화알루미늄의 열역학 특성을 살펴보면, 반응온도는 성장된 AlN뿐만 아니라 장비에도 많은 영향을 끼친다. 일단 HVPE 시스템은 기본적으로 소스영역과 성장영역으로 나뉘어지는데, 소스영역에서 반응온도에 따라 AlN 성장이 달라진다. 기본적인 소스반응 영역에서의 반응식 (2.1)부터 (2.5)로 나타내었다[28].



$$K_{\text{AlCl}} > K_{\text{AlCl}_2} > K_{(\text{AlCl}_3)_2} > K_{\text{AlCl}_3} \quad (2.5)$$

위의 반응식은 반응 온도에 따라 Fig.3과 같이 나타난다. 고온에서 반응하면 주로 (2.1)의 반응하고, 저온에서 반응하면 (2.3)으로 반응한다. (2.1)의 반응은 Fig.4에 나타난 것처럼 염화알루미늄이 HVPE 시스템을 구성하고 있는 quartz 부분을 공격하여 부식시킨다. 원인은 (2.5)에서처럼 AlCl의 K 값이 크기 때문이다. 이러한 반응은 AlN 성장 실험을 제한한다. 일반적으로 1000 °C 이상에서 반응할 경우에는 AlN 단결정이 아닌 AlN 다결정 또는 AlN powder로 막을 형성한다[29]. 그러므로, 대부분의 실험에서 Al 소스영역은 700 °C 이하의 저온에서 반응시켰다. 그 다음으로 성장 영역에서의 반응식은 아래와 같다.



반응식 (2.6)와 같이 반응하여야 AlN layer를 얻을 수 있다. 또한 반응에 참여하지 못한 암모니아는 고온에서 분해되어 질소와 수소로 분해된다. 반응식은 아래와 같다.

$$\text{NH}_3 = (1-a)\text{NH}_3 + \frac{a}{2}\text{N}_2 + \frac{3a}{2}\text{H}_2 \quad (2.9)$$

이 식에서 a값은 0.03 이다[30].

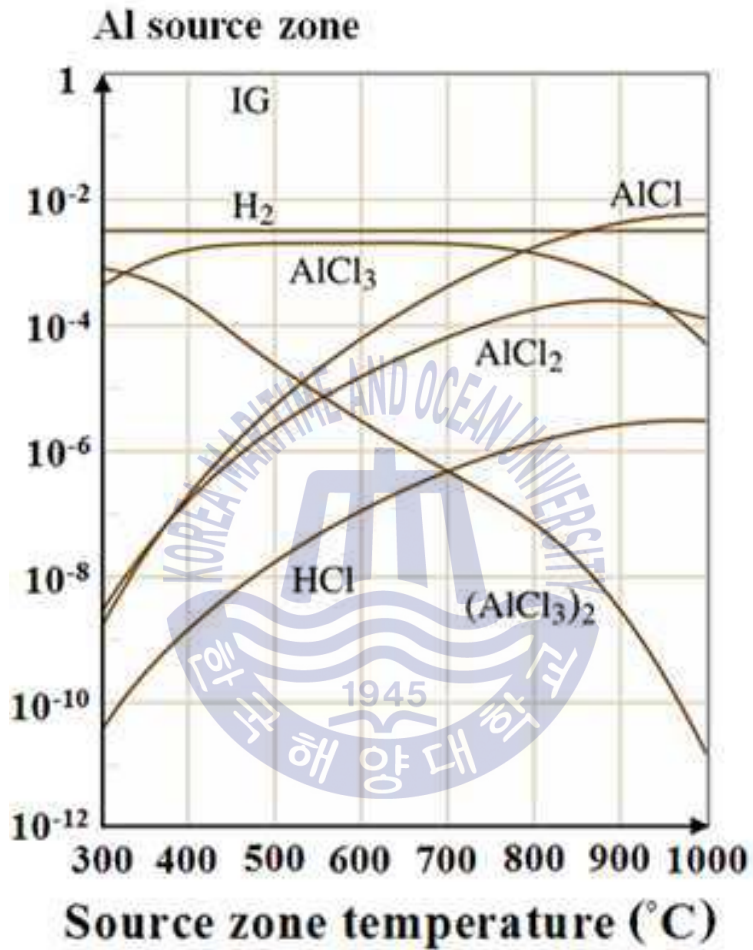


Fig. 3 Equilibrium partial pressure of gaseous species over group III metals placed in the source as a function of temperature calculated for Al source zone

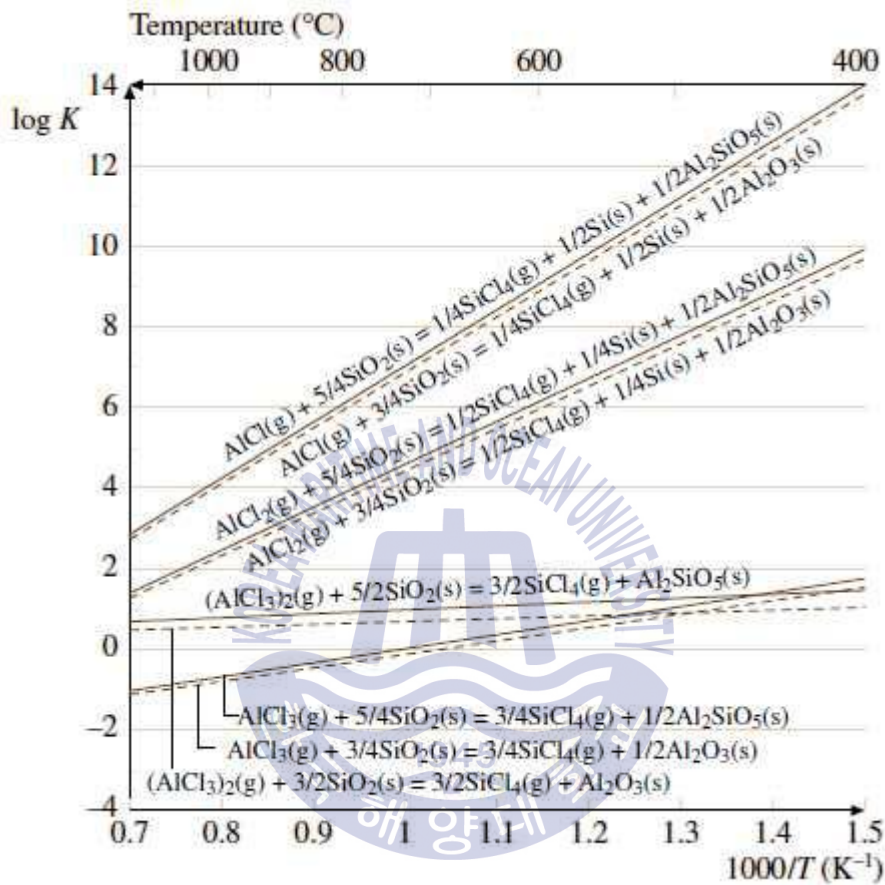


Fig. 4 Equilibrium constants (K) as a function of the inverse number of temperature for reactions between Al chlorides and quartz

2.1.2 AlGaN

III-V 족 질화물반도체 중 AlGaN 밴드갭 에너지는 GaN 3.2 eV, AlN 6.2 eV까지의 넓은 자외발광영역을 포함하고 있어 이론적으로 삼자외선, 근자외선, 가시광 및 심지어 근적외선 스펙트럼 영역까지를 포함하는 매우 넓은 파장범위를 형성할 수 있다. 또한 AlGaN계 전 조성영역에서 직접 천이형 반도체로써 양자우물(Quantum Well) 구조로 인해 자외고효율 발광이 가능하다. 또한 재료가 견고하여 소자가 장수명이고 As, Hg, Pb등의 유해물질이 포함되지 않은 친환경 물질이다. 이러한 특징으로 실용가능한 자외발광소자를 실현하기 위한 재료로는 AlGaN계 재료가 유력하다.

지금까지의 보고에 의하면 InN, GaN, AlN 세 가지 이원계 반도체 중에서 에피 성장된 GaN가 가장 고품질의 특성을 가진다고 알려져있으며 일반적으로는 높은 내부 양자효율을 갖고 녹색빛을 띄는 In 조성의 GaInN 박막과 UV영역의 높은 Al 조성을 갖는 AlGaN 박막이 형성하기 어렵다고 알려져 있다.

밴드갭이 큰 물질과 작은 물질을 적당한 비율로 혼합하면 그 중간에 해당하는 밴드갭을 얻을 수 있으며 이러한 과정을 밴드갭 엔지니어링(band-gap engineering)이라고 한다. 혼합된 재료의 밴드갭은 두 점의 직선상에 존재하지 않고 비선형적 요소에 의해 에너지갭 휨이 발생한다. 에너지갭 휨은 상수, 직선항(x에 비례) 및 비선형 항(x(1-x)에 비례)으로 표현할 수 있다.

$$E_g^{AB} = E_g^A + (E_g^B - E_g^A)x + x(1-x)E_b$$

E_b 는 휨 에너지(bowing energy) 또는 휨 변수(bowing parameter)라고 한다[31]. 휨 변수가 고려된 상온에서의 AlGaN 물질계의 조성에 따른 밴드갭 에너지의 변형식을 다음과 같다.

$$E_g^{AlGaN}(eV) = 3.42 + x2.86 - x(1-x)1.0$$

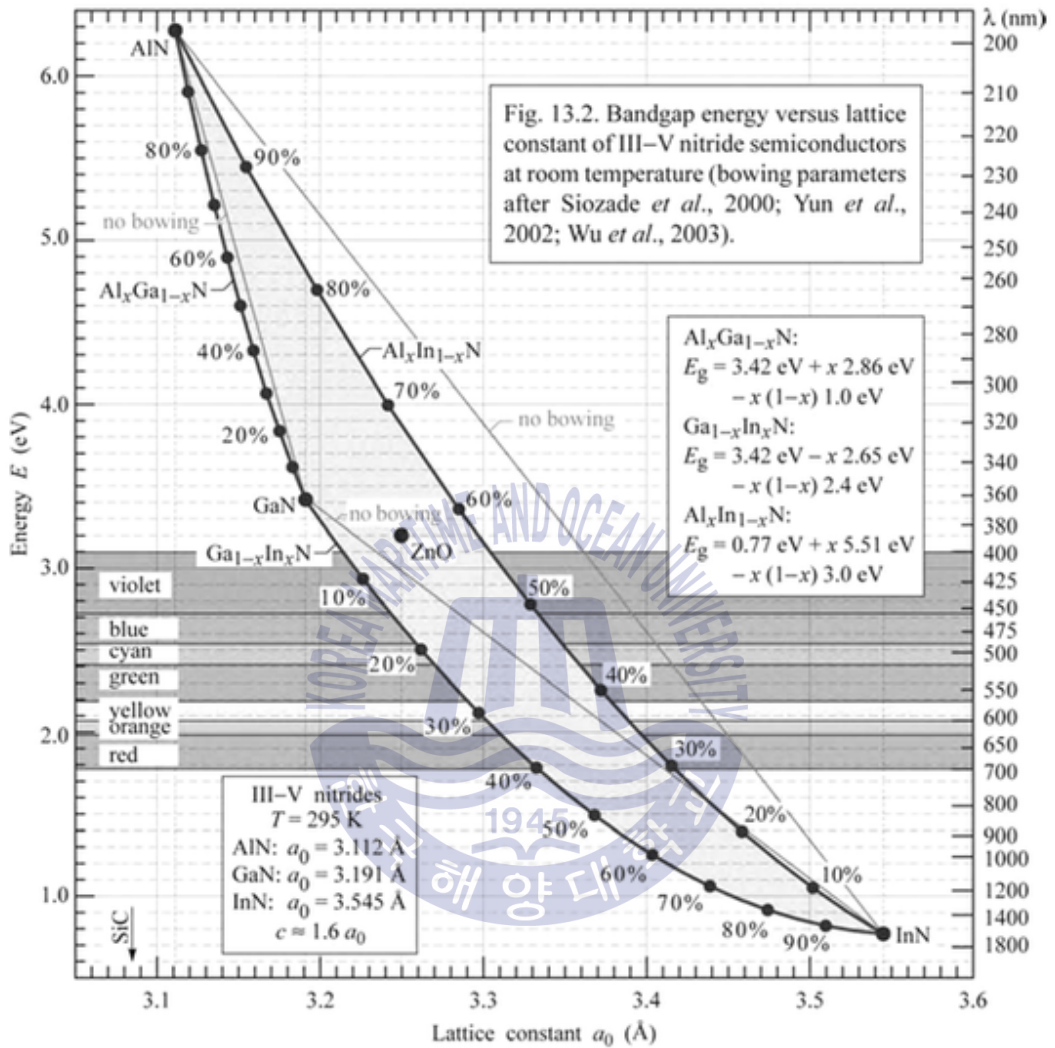


Fig. 5 상온에서의 AlGaInN 물질계의 격자상수에 따른 밴드갭 에너지

2.2 에피택시 성장기술

일반적으로 박막 성장은 흡착된 원자의 표면 결합, 표면 핵생성의 밀도나 임계핵의 크기, 흡착 원자의 표면 이동도에 의하여 영향을 받는다. 증착과정에 영향을 미치는 요인으로는 증착물질의 기판 도달률, 기판 온도, 증착시의 진공도, 가스 속이나 기판 표면에서의 불순물의 존재, 기판 표면 위의 구조적인 결합, 기판 표면의 결정구조, 증착증기나 기판에서의 전하의 존재, 입자에 의한 기판 충돌 등으로 요약할 수 있다.

박막성장이나 원자 응축(condensation) 과정은 세 가지 단계로 말할 수 있다.

첫째, 충돌하는 원자들은 기판에 운동에너지를 전달하고, 느슨하게 결합하는 adatom이 된다. 둘째, 이 adatom들은 기판 표면을 따라 확산하거나 이동하며 격자와 에너지를 주고 받아 activated site를 형성하게 되고, 이것이 단결정 내지는 에피층 박막 성장의 nuclei로 작용한다. 동시에 이온 충격에 의해 기판 표면 상태가 여기 되어서 박막과 기판 사이의 계면 활성 에너지가 감소하므로 격자 부정합(lattice mismatch)이 큰 물질에서도 에피택시 성장이 가능해진다. 또 어떤 adatom들은 재증발에 의한 해리가 되기도 하지만, 대부분의 경우에 표면의 저에너지 격자자리에 묶이게 된다. 마지막으로 흡착된 원자들은 표면 혹은 bulk 확산에 의해 격자자리에 그들의 자리를 재 정렬한다. 지금까지 박막 형성에 대한 많은 연구가 진행되어 왔지만, 대부분의 성장 모델은 island(VM), layer-by-layer(FM), Straski-Krastanov(SK)의 세 가지로 요약될 수 있다. Island 성장은 안정된 클러스터 이온이 기판과 충돌 후 핵생성을 하고 원자 분자들이 기판보다는 자신들의 결합력이 강할 때 3차원적으로 성장한다. Insulators, alkali halide crystals, graphites, 그리고 Mica 기판들 위에 금속이 성장할 때 나타난다.

Layer-by-Layer 성장은 이와 반대의 경우로 나타나는 경우이다. 안정화된 nuclei의 2차원적 팽창은 원자나 분자들이 자신들의 결합력보다는 기판과의 결합력이 강할 때 일어난다. 첫 단원자층이 완전히 기판을 채우고 나면 두 번째층이 다소 약하게 그 위를 덮는다. 기판에 대해 결합에너지 감소가 일정하다면 layer-by-layer 성장은 유지된다. Straski-Krastanov 성장은 Island 형태를 이루는 것이다. 2차원 성장에서 3차원 성장으로의 변환은 아직 완전히 그 성장이론이 확립된 것은 아니지만,

layer-by-layer 성장을 유지시키는 결합에너지의 일정한 감소를 저해하는 요인이 발생하는 것으로 여겨진다. 예를 들면, 박막과 기판 사이의 격자 부정합 때문에 응력 에너지가 성장 시 박막 내에 축적된다. 이것이 완화될 때, 증착 도중의 박막에 발생한 높은 에너지가 island 성장을 야기한다. 성장에 대한 간략한 모습을 Fig. 6에 나타내었다.

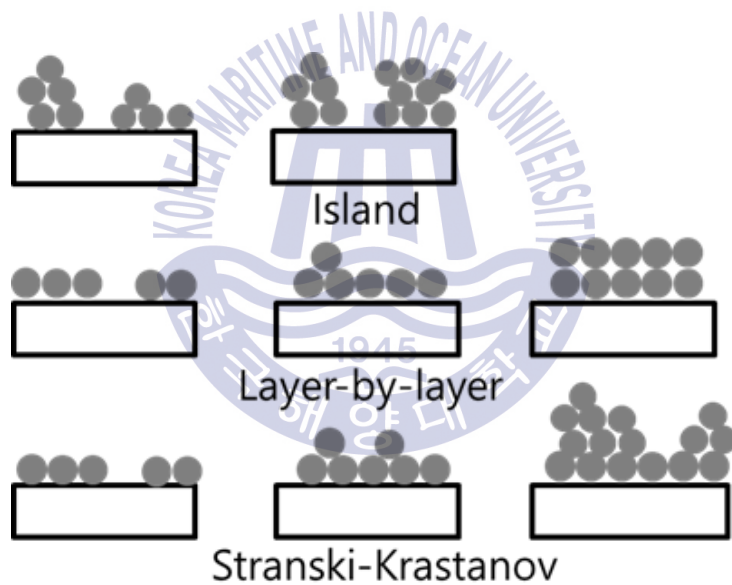


Fig. 6 Basic modes of the thin film growth

2.3 질화물 단결정 성장기술

기판 위 일정한 방향성의 단결정을 성장시키는 방법을 에피택시 성장(epitaxy growth, epi-growth)라고 하며 그리스어로 on(epi)+arrange(taxy)라는 뜻으로 하나의 결정체의 규칙적으로 배열된 결정성장을 일컫는다. 이 에피택시 공정은 전자, 광전소자 등 제작에 다양하게 사용되며 종자가 되는 실리콘, 사파이어 기판 등을 활용해 결정 성장할 층과 같은 물질 또는 유사한 물질을 성장시킬 수 있다.

이 때, GaN기판 위에 같은 GaN 물질을 성장하면 동종접합, 사파이어 기판위에 AlN을 성장하면 이종접합이라고 한다.

에피택시 방법에는 액상 에피택시(LPE), 기상에피택시(VPE), 분자선 에피택시(MBE) 방법이 있다. 상업적 양산성 면에서는 유기금속을 활용한 기상에피택시 방법인 MOCVD가 많이 활용되고 있다.

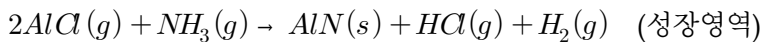
VPE 방식은 LPE와는 다르게 에피층을 화학증기(chemical vapor) 또는 반도체 재료를 함유하는 기체 혼합물로 기판위에 성장시키는 기술이다. 특히 VPE 법은 전자소자나 광전소자의 제조에 있어 매우 중요한 공정 기술이며, 불순물 농도를 선택적□ 연속적으로 성장이 가능하다. 즉 확산에 의해 여러층을 형성하는 LPE법에 비해 불순물 영향을 줄일 수 있는 방법이다. 또한 CVD(chemical vapor deposition) 방법과도 거의 유사하다.

5족원료로 염소화합물이 사용되는 경우와 수소화합물이 사용되는 경우로 구분되는데, 이 때 5족원료 종류에 따라 Chloride VPE(CVPE)인 염소화합물 기상 에피택시와 Hydride VPE(HVPE)인 수소화합물 기상 에피택시라고 분류한다. 공정은 원료 공급장치, 반응기, 기판 공급실 및 폐기가스 처리장치 등으로 구성되어 있다.

2.3.1 수소기상 증착법(HVPE)

HVPE (Hydride Vapor phase Epitaxy)는 역사적으로 가장 오래된 성장 방법이다. 최초의 HVPE 성장은 1960년대 초 RCA 연구소에서 개방형 튜브형태의 HVPE를 이용해 Ge 기판에 GaAs 에피를 성장한 것이다. MBE 나 MOCVD 법에 비하여 성장속도가 비교적 빠르며 수십~수백 μm 두께의 결정을 비교적 쉽게 얻을 수 있다. 이렇듯 빠른 성장률을 비롯하여 고품질의 결정을 얻을 수 있기 때문에 bulk GaN 성장에 주로 이용되어왔다. 최근에는 HVPE의 성장률 제어가 가능해지면서 HVPE를 이용한 다층구조 성장 연구가 이루어지고 있으며 LED 및 태양전지 등 여러 응용 소자에 적용되고 있다.

III족 질화물 반도체를 HVPE로 성장 할 때 사용하는 원소로는 Al, Ga, In과 같은 금속 할로젠 화합물을 이용하고 V족 공급원으로는 NH_3 를 주로 이용한다. AlN 성장 시 III족 원료 공급을 위해 RF 영역 내의 소스영역에 HCl 가스를 흘려 액체 Al과 HCl 가스를 반응시켜 $AlCl$ 을 생성한다. $AlCl$ 과 NH_3 는 N_2 , H_2 와 같은 수송가스에 의해 성장영역까지 이송되어 성장영역에서 반응하여 기판에 성장된다. 이러한 반응을 화학식으로 나타내면 다음과 같다.



HVPE는 $AlCl$ 과 NH_3 를 고온에서 열분해하여 AlN를 합성하므로 결정성장속도가 빠르고 결정성이 좋은 AlN를 얻을 수 있다. 반응영역의 조건에 따라 약간의 차이는 있지만 성장 최적온도는 900~1100 $^{\circ}C$ 이며 보다 낮은 온도에서 성장할 경우 열에너지 부족으로 인해 평탄한 표면을 얻을 수 없고 높은 온도일 경우 AlN 표면에서 재분해가 일어날 수 있어 평형성이 나빠질 수 있다.

2.4 사파이어 기판

AIN 단결정 막 증착 시 동일한 기판인 AIN 기판에 호모 에피택시(homoepitaxy)로 적층하는 것이 가장 이상적이다. 그러나 AIN 기판의 비싼 가격과 작은 기판 크기, 저품질로 이중기판을 사용하는 호모 에피택시를 많이 이용하고 있다. 이런 원인으로 사용되는 기판은 사파이어, 실리콘, SiC 등이 있다.

AIN 막과 사파이어 기판 사이에는 큰 격자상수를 가지게 되고 이 차이는 높은 밀도의 통과전위를 생성한다. 또한 열팽창계수의 차이가 있어 성장한 AIN 단결정 막은 냉각시키는 과정에서 압축응력을 생성하게 되는데 이 때 AIN 단결정을 두껍게 성장하게 되면 균열이 생기기도 한다.

이런 단점을 극복하기 위해서 사파이어에 증착 할 때 wetting properties와 결정질을 개선하기 위해 다단계의 공정을 거쳐야한다.

첫 번째로 질화처리 공정은 사파이어 기판을 고온(1000 °C 이상)에서 암모니아 가스에 노출시키는 것이다. 이 공정으로 매우 얇은 AIN 막이 증착되어 열팽창 계수와 격자 부정합을 줄여주어 성장에 도움이 된다[32].

두 번째는 AlCl₃ 공급한다. 이 단계는 성장 초기에 AIN island를 위한 nucleation center를 생성하고, AIN 단결정 막을 형성하기 위한 결함을 촉진하게 된다. AlCl₃를 공급하는 공정에서는 절연물질인 사파이어가 별도의 오믹 접촉(ohmic contact) 공정을 필요로 하게 되므로 공정자체가 복잡해지는 단점을 가지고 있지만 단결정 AIN 막이 갖는 hexagonal structure를 가지고 있게 되고 뛰어난 열적 안정성을 가지게 된다. 이러한 장점을 이용하기 위하여 본 실험에서는 사파이어 기판을 사용하였다.

2.5 Polarization

III-V족 화합물 반도체 중 대표적인 GaN, AlN 등은 wurtzite구조를 가진다. 이 wurtzite구조의 중심축은 정중축이 아니라는 특징으로 인해 역상 대칭이 되지 않으며 wurtzite결정은 일반적으로 압전 특성을 가지게 된다. 두 표면에 위치한 극성전하의 영향을 받으며 내부 전하들에 의해 내부전계가 발생하고 광학적·전기적 특성에 큰 효과를 나타낸다. 내부전계 방향은 응력에 의한 압전·분극 전하뿐만 아니라 자발분극도 존재하는데 이는 응력과 성장방향에 의존한다.

즉 각 층의 격자상수 차이로 인하여 생기는 strain 으로인해 발생하는 piezo electric field 효과가 생기게 된다.

접합 계면 양측에서 결정의 격자상수를 정합시킨 격자 정합(lattice matching)은 격자부정합계수(f)의 물리량을 사용하여 나타낸다. 기판(s)와 에피층(e)의 격자상수 유사성을 나타내며 수식으로 나타내면 다음과 같다.

$$f = \frac{a_s - a_e}{a_e}$$

이 때, 에피층 성장의 척도로 $f > 0$ 값이면 장력(tension), $f < 0$ 값이면 압축(compression)스트레스를 받게 된다.

Figure 7은 사파이어 위에 AlGaIn epi층을 성장할 경우, 사파이어(4.758 Å)가 AlN(3.111 Å)보다 a 축으로 더 큰 격자를 가지고 있기 때문에 tensile strain을 받으면서 성장하게 되고 c축으로는 격자크기가 감소하여 성장하게 된다.

분극효과는 양자우물층(quantum well)에 내부 전계효과로 전자와 정공을 공간적으로 분리시키므로 효과적인 재결합을 방해한다. 이러한 발광효율 저해효과를 없애기 위해 양자우물층의 두께는 얇게 유지하는 것이 필수적이라고 알려져 있으나, 이 분극효과에 의해 발생된 큰 전계는 활성층 영역에서 도핑을 높게 하거나 높은 주입전류를 통하여 얻을 수 있는 자유이송자의 농도를 증가시킴에 따라 상쇄될 수 있다.

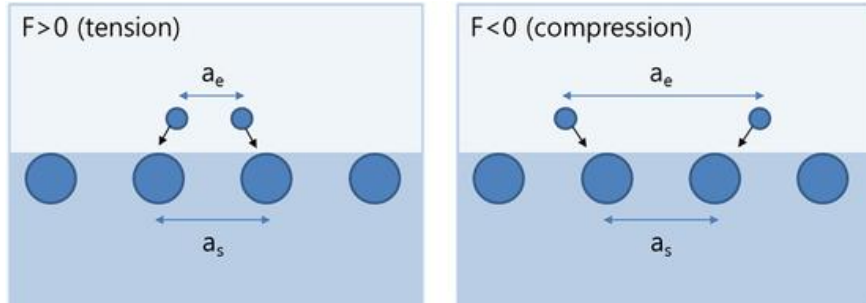


Fig. 7 Lattice matching



Fig. 8 Tensile strain due to lattice strain in AlN growth on sapphire substrate.

제 3 장 실험 및 측정방법

3.1 mixed-source HVPE

본 논문에서 제안하는 혼합소스 HVPE 방법은 기존의 HVPE 방법을 개선한 것으로 Ⅲ족 원소 혹은 도펀트 소스가 HCl과 반응할 수 있는 영역이 각각 존재할 필요가 없기 때문에 기존의 HVPE 방법에 비해 장비구조를 간단하게 축소하였다.

기존 장비와 차이점을 살펴보면, 기존에는 AlGaN 결정을 성장하기 위해 보통 Al 금속과 Ga 금속을 따로 장착하는 방법을 사용함으로 장치가 복잡하고 비용이 많이드는 단점이 있었다. 즉, Ga 금속에 염화수소(HCl)를 흘려 반응한 GaCl과 Al 금속에 염화수소(HCl)를 흘려 반응한 AlCl이 암모니아(NH₃)와 반응하여 AlGaN을 성장하는 것이다.

AlGaN 결정을 성장하기 위한 기존의 HVPE 장치의 개략도를 Fig. 9에 보였다. 그림에서 볼 수 있듯이 Ga과 Al 소스 영역이 따로 위치해 있어 장치 구조가 복잡해질 뿐만 아니라, n형 및 p형 질화물 반도체를 성장하려면 doping 시 추가되는 dopant 소스 영역이 필요하기 때문에 HVPE 장치는 매우 복잡하게 되며 Te doping 소스, Mg doping 소스의 비용이 경제적으로 보편화되어 있지 않다.

따라서 본 논문에서는 일반적으로 사용되고 있는 금속소스를 Ⅲ족 소스로 이용하였으며 Al 금속에 Ga 금속을 직접 넣어 일정한 온도에서 포화 상태를 만들고 이를 chloride화 시켜 Ⅲ족 소스로 이용하여 AlGaN 결정을 성장하는 혼합소스 HVPE 방법을 이용하였다.

혼합소스 HVPE는 액상 성장방법 (LPE: liquid phase epitaxy)으로부터 착안하여, 질화물 반도체를 성장시키는 방법이며 Figure 10은 혼합소스 HVPE의 모식도를 나타내었다. 소스영역과 성장영역으로 나눌 수 있으며, 성장영역은 독립적으로 온도를 조절할 수 있다. 소스영역은 RF 유도가열 방식을 통해 가열시키기 때문에 전도성을

가지고 고온에서도 잘 버티는 graphite boat를 사용하여 소스를 가열시켰다. 일반적으로는 소스영역과 성장영역이 하나의 hot-wall 퍼니스로 구성되어 있으나 소스영역을 RF 유도가열방식으로 구성하게 되면 소스영역의 온도변화에 의한 다양한 성장 실험을 할 수 있고, 특히 AlGaIn 계열의 에피성장 시 높은 Al 조성의 에피를 얻을 수 있다. 상대적으로 성장영역의 hot-wall 퍼니스의 크기가 줄어들게 구성하여 성장 후 냉각 속도를 향상시킬 수 있기 때문에 throughput에 장점 및 유지비와 관리 비용이 저렴하다. 하지만 Ga 혹은 Al 소스를 담을 수 있는 보트가 흑연이며 같은 열 흡수체로 한정된다는 단점이 있다.

성장영역은 전기로 (furnace)로 이루어져 있으며 3개의 영역으로 나누어 가열한다. 기판이 위치한 영역은 3개의 영역 중 가운데이다. 소스 영역의 온도는 750 °C로 설정하였으며 성장영역은 1145 °C로 설정하였다. 반응관 및 susceptor는 고온에서 성장물질과의 화학적 반응 없이 잘 버틸 수 있는 quartz로 이루어져있다.



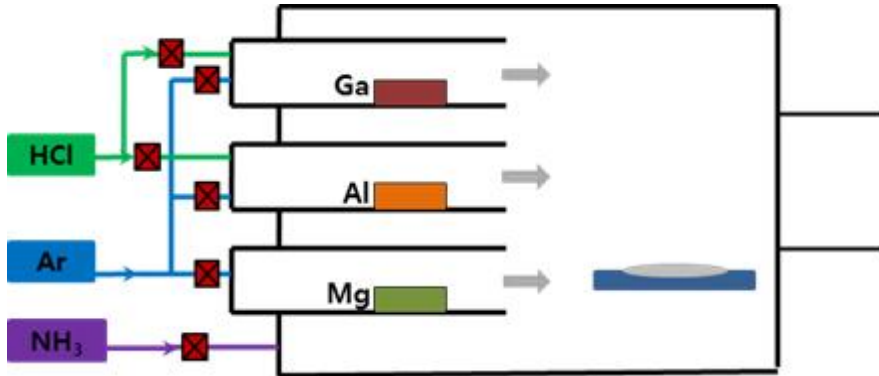


Fig. 9 HVPE diagram

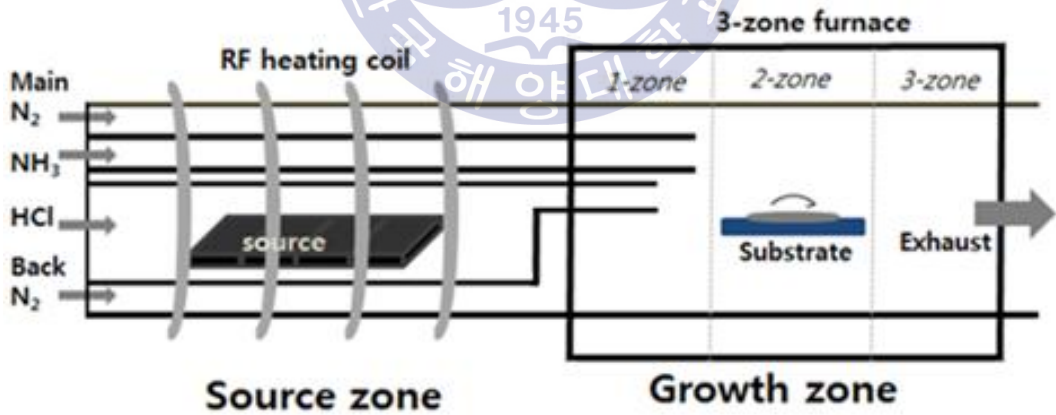


Fig. 10 Mixed source HVPE diagram

3.2 실험

앞서 언급하였듯이 이 방법은 각 소스 영역을 개별적으로 만들 필요가 없기 때문에 기존의 HVPE와는 달리 도핑 시에도 기존의 구조를 사용할 수 있어 경제적인 장점이 있다. 또한 도핑 방법이 간단해짐에 따라 조성 변화, 농도 조절이 다양해 응용분야가 넓어 질 수 있다.

Figure 11은 AlN 성장하기에 앞서 소스 알루미늄 금속을 DI water로 희석시킨 염산용액에 담겨 표면의 산화층과 불순물을 제거한 후, 그래파이트 보트 위에 장착시킨 것이며 마찬가지로 갈륨 소스를 함께 장착시킨 것이다.

본 실험에서는 소량의 갈륨과 다량의 알루미늄 소스를 혼합하여 사용하였다. 그 이유는 안정적인 에피 층을 성장시키려는 목적과, 공정단계의 축소, 넓은 파장영역대, 광출력 효율이 향상의 장점 때문이다. 혼합소스를 사용하게 되면 한 번의 공정 단계에서 한 가지 이상 물질을 사용하여도 연속적인 성장이 가능하며, Al 비를 조절하여 AlGaIn층을 형성할 수 있다. 이로 인해 하나의 에피층에서 보다 넓은 파장영역대를 기대할 수 있다.

Figure 12에 나타나있듯이 금속형태의 알루미늄과 갈륨의 혼합물을 그래파이트 보트내부에 동시에 증착한 mixed source를 이용하였다. RF heating coil이 있는 내부관에 그래파이트 보트를 장착시켜 가열이 가능하게 하였고 염화수소(HCl)가스관이 맞닿아 반응을 할 수 있는 구조를 유도하였다. 이들을 수송하기 위한 캐리어가스로는 안전을위해 H₂ 대신 N₂ 가스를 이용하였다. V족 원료로는 암모니아 (NH₃)가스를 사용하였다.

HCl관은 소스영역의 알루미늄과 갈륨과 반응하고, 생성된 금속염화물(AlCl, GaCl)은 성장영역까지 흘러오는 암모니아가스와 반응한다. 이 원료 혼합물을 사용함으로써 혼합물의 온도 조절이 용이하고, Al의 반응성을 위한 염화수소와 캐리어 가스가 별도로 필요하지 않게 된다.

실험은 높은 Al을 포함하는 graded $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 의 성장을 위해 mixed source HVPE법을 사용하여 별도의 조건을 부여하지 않고 AlGaN epi 층을 얻었으며 Al content를 Vegard's law를 통해 계산하였다. 또한, Al content가 임의적 조절 가능여부를 확인하기 위하여 소스양과 소스존 온도를 변수로 두어 실험을 진행하였다.



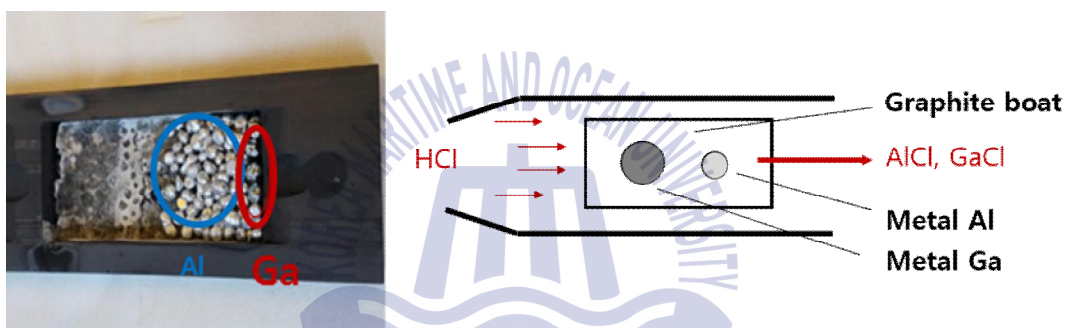


Fig. 11 Top view of the horizontal mixed source and graphite boat

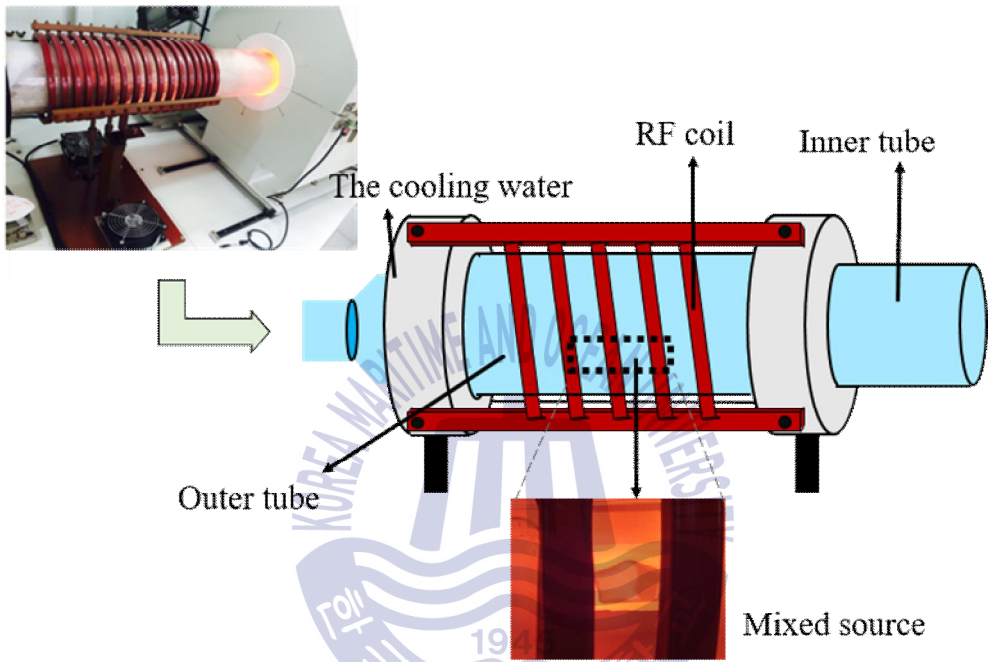


Fig. 12 Schematic diagram of the source zone horizontal reactor of HVPE

3.3 측정장비

3.3.1 FE-SEM

본 논문에서 성장된 AlN 박막은 scanning electron microscope (SEM) 장치를 사용하여 모양, 밀도, 크기 등을 관찰 하였다.

Figure. 13은 SEM의 구조를 나타 낸 것이다. SEM은 electron gun 으로부터 발진된 electron beam의 산란을 막기 위하여 10^{-5} torr 이하의 진공 상태에서 측정이 이루어 지며, condenser lens에 의하여 초점이 잘 맞추어진 electron beam이 시료의 표면에 주사 하였을 때 생기는 secondary electron들을 detector를 통하여 수집하게 된다. 수집된 신호들은 cathode ray tube에 형상화 되고 CRT에 영상화 시켜 관찰할 수 있다. SEM은 초점이 높은 심도를 이용해서 비교적 큰 표본을 입체적으로 관찰이 가능하다.

FE-SEM의 FE는 field emission의 약자로 전계방출형 SEM이다. 보통 SEM은 10^{-3} Pa 이상의 진공챔버에 놓인 시료를 x-y 2차원 방향으로 전자빔을 주사하여 표면을 측정한다. 전자빔에 의해 다른 원자와의 상호작용을 통해 표면에서 발생하는 이차전자 (secondary electron) 및 후방산란전자 (back scattering electron)를 검출해서 증폭하여 화면상에 나타나게 한다. 이를 통해 시료의 형태 및 미세구조 관찰 등 다양한 분석이 가능하다.

일반적인 SEM 과 FE-SEM의 차이점은 측정을 위한 전자를 만드는 전자총 (electron gun)에 있다. 일반적인 SEM은 텅스텐 필라멘트에 전류를 흘려 가열을 시킨다. 이 때 필라멘트가 높은 온도로 가열되면 표면의 원자에 구속되어 있던 전자가 진공 중으로 튀어나오게 되고 이를 열전자라 한다. 이 열전자를 통해 관찰하는 것이 일반적인 SEM 원리이다. FE-SEM은 냉음극 전자방출이라고도 부른다. 음극 팁을 nm이하의 수준으로 가공하여 고압을 걸어주게 되면 전자는 터널링 효과에 의해 방출된다. 이러한 원리가 FE-SEM이다. 전자총 원통내의 필라멘트를 가열하여 발생한 전자가 양극으로 가속되어 전자선을 생성하며 이 때 보통 0.5~30 kV로 가속되 전자선은 렌즈작용으로 인해

최종적으로 3~00 nm의 직경까지 미세해지며 시료 표면에 조사되어 이를 전자 probe라고 한다. 전자 probe는 주사코팅에 의해 전자 표면상의 x와의 2차원 방향으로 새롭게 설정된 면적에 주사시킨다. 전자 probe의 주사 외 동기화된 모니터 화면상에 시료로부터 발생한 신호를 각각의 신호로 변화시켜 검출기에서 검출, 증폭하여 영상으로 보여준다.

FE-SEM의 가장 큰 장점은 초점심도가 깊기 때문에 단차가 있는 샘플에서도 뛰어난 해상도를 가진 측정을 할 수 있으며, 시편의 준비와 측정준비 기간이 짧다는 것이다. 다만, 진공이 필수적이며 수분을 포함한 시료는 불가하다. EDS가 장치되어 있는 경우에는 전자 probe를 주사하지 않고 시료상의 한 점에 고정하여 얻어지는 x-선을 사용하여 조사점으로 원소분석이 가능하다.



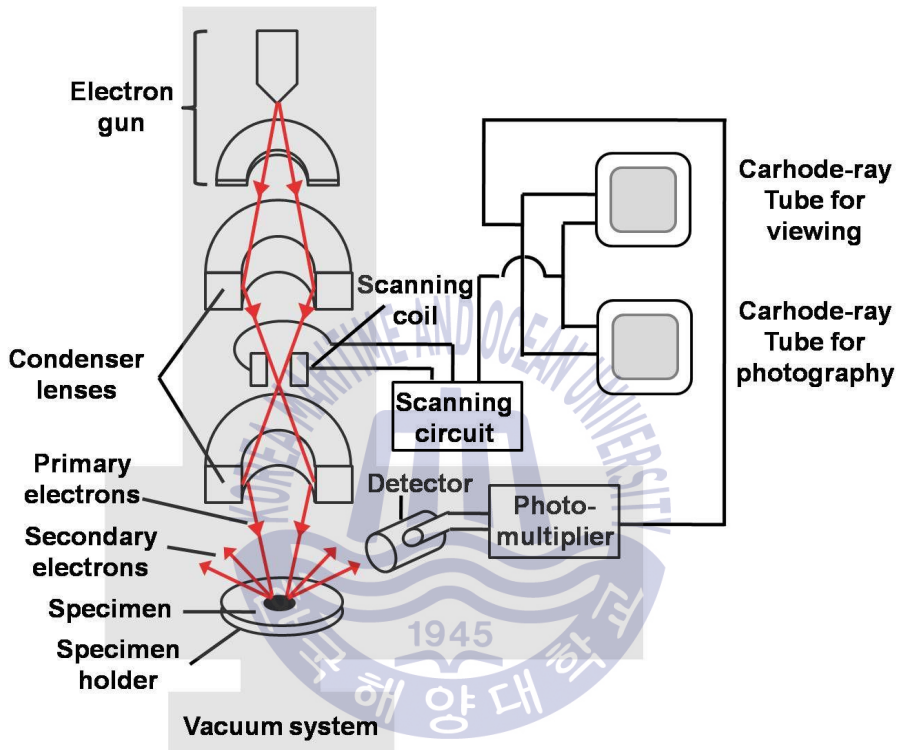


Fig. 13 Schematic diagram of scanning electron microscope

3.3.2 EDS

EDS는 Energy Dispersive X-ray Spectroscopy의 약자로 에너지 분산형 분광 분석법이라고 불린다. SEM 측정장치에 부착된 에너지 분산검출기를 이용하여, SEM의 원리와 마찬가지로 전자총에서 5~30 kV로 가속된 전자빔(spot size : 수 μm)이 시료에 충돌하게 되면 많은 신호들이 밖으로 나오게 되고 여기서 나오는 특성 X-ray를 수집하여 시료의 성분을 분석한다.

표면에 전자빔이 충돌하여 나오는 신호들을 크게 산란전자, 흡수전자, 투과전자로 나눌 수 있다. 투과된 전자(transmitted electron)들은 TEM 측정에 사용되고 이외에도 에너지 손실전자(energy loss electron)와 회절된 전자 속으로 흡수되는 전자도 있다. 산란되는 전자에는 전자빔과 충돌하는 1차 전자에 의해 나오는 2차 전자와 핵을 선회한 후 속도가 줄어들지 않고 다시 시료 밖으로 튀어나가는 후방산란전자가 있다. 그 외에 Auger전자와 가시광선(cathode luminescence)과 특성 X-ray가 방출된다¹⁾. 때문에 대부분의 EDS는 SEM과 함께 부착된 장비라고 볼 수 있다.

Figure 14은 시료표면에 전자빔이 충돌하여 나오는 신호들의 모식도이다.

Figure 15에서는 전자빔에 의해 원자내각 (K,L,M)의 전자가 빠져나가게 되고 외곽에 있는 높은 에너지를 가진 전자가 축출된 전자 자리를 채우면서 그 에너지 차이만큼의 X-ray를 방출한다. 이 X-ray 에너지는 원자의 종류 및 전자궤도에 따라 다르기 때문에 특성 x-ray라고 부른다. EDS를 통해 시료의 정성·정량 분석 및 multi point, line scan, mapping 등 다양한 측정을 할 수 있다. X-ray를 발생시키기 위해서는 시료의 원자가

입사빔	측정신호	분석기술
전자	Auger 전자	Auger Electron Spectroscopy
	이차전자	주사전자현미경 (SEM+ Secondary Electron Detector)
	후방산란전자	후방산란전자 (SEM+ Back Scattered Electron Detector)
	투과전자	투과전자현미경 (TEM)
	특성 x선	Electron Probe Micro-Analysis, SEM-EDS 또는 WDS
x선	가시광선	음극냉광 현미경
	투과 x선	x선 현미경, EXAFS
1) 고에너지 입자	특성 x선	XRF (x선 형광분석기)
	특성 x선	입자가속 x선 방출 분광분석기 (PIXE)
	이차이온	SIMS (Secondary Ion Mass Spectroscopy)
저에너지 이온	이차 중성자	후이온화 이차이온 질량분석기

가지는 이온화 에너지보다 높은 값의 에너지를 가지는 가속전자가 필요하지만 일반적으로 15~25 kV 정도의 가속전압에서 대부분의 원소에 대해 적용할 수 있다.

EDS를 이용한 정성분석은 시료에 어떤 원소가 존재하는지를 알고자 하는 것이며, x-선 피크의 에너지를 이미 알고 x-선 에너지 차트와 비교하여 구성원소의 존재유무를 규명하는 것이다. 정성분석에서는 항상 측정한계를 고려해야 하는데, 만약 정성분석에서 나타나지 않는 원소는 존재하지 않거나 측정한계 이하의 농도로 존재한다는 의미이다.

EDS를 이용한 원소의 정량분석은 결과의 재현성과 신뢰성 확보를 위해서 우선 적당한 진공과 빔 상태 하에서 빔과 검출기의 안정도를 점검해야한다. 검출기의 분해능과 에너지 측정에 의해 안정도를 알 수 있다. 또한 일정한 시간 간격이나 피크 위치에 의심이 들 때 검출기의 에너지 규격을 점검과 모든 측정 자료와 측정결과는 기록되어야하고 적절한 표준물질을 사용해야한다. 즉 저에너지 쪽에서는 Al ka 선을, 고에너지 쪽에서는 Si Ka, Ca Ka 및 Fe Ka 선을 이용해야한다. 마지막으로 검출기의 분해능을 점검해야 한다. 피크의 반치폭 측정을 하여 Mn Ka 선(5.895 keV)을 이용하여 허용한계는 $\pm 10\%$ 이내가 되도록 한다. 특성 x-선의 세기 또는 에너지(파장)을 전자파의 파장과 에너지 관계 함수를 통해 얻을 수 있다.

$$\lambda(\text{\AA}) = \frac{12.3981}{E(\text{keV})}$$

하지만 에너지 분해능이 140 eV 내외로 피크들이 서로 중첩되어 정확한 정량분석이 어려울 경우도 있다. 또한 신호 대 잡음의 비가 낮아 원소의 검출한계가 약 0.1 wt% 정도이고, 한번에 처리할 수 있는 계수 속도의 제약(2,000~3,000 cps)으로 미량원소 분석이 쉽지 않다. 정량 분석 시의 오차범위는 $\pm 2\%$ 이내여야 한다.

EDS 분석 방법은 원하는 부위에 대한 원소성분을 분석하는 area scan, 특정 국소 부위의 원소성분을 분석하는 point scan, 수평한 선을 그어서 각 영역마다 원소의 분포 세기를 분석하는 line scan, SEM 이미지의 전반적인 원소 분포도를 색상의 차이로 확인하는 mapping analysis 등이 있다.

EDS의 장점은 전자현미경을 이용하여 사용한다는 것인데 이는 전자현미경의 가속

전자의 분해능은 수 nm로 이 가속전자를 이용 시 nm~ μm 부분에 대한 성분 분석이 가능하기 때문이다. 또한 EDS 분석은 시료에 양에 크게 제한받지 않고 재료가 함유하고 있는 여러 원소들을 동시에 분석할 뿐만 아니라 현미경 기능도 동시에 사용가능하여 분석시간이 짧고 간단하여 편리하다.

하지만 샘플의 크기가 제한적이고 자성이나 액체 시료는 불가하다. 또한 유기성분의 신뢰도가 낮고 전도성을 띄고 고정을 시키는 등의 전처리과정이 불가피하다.

즉 SEM을 통한 짧고 간단한 측정으로 인해 정성적 분석에 편리하나, 정확한 수치 또는 정량적 측정에는 한계를 가지고 있다.



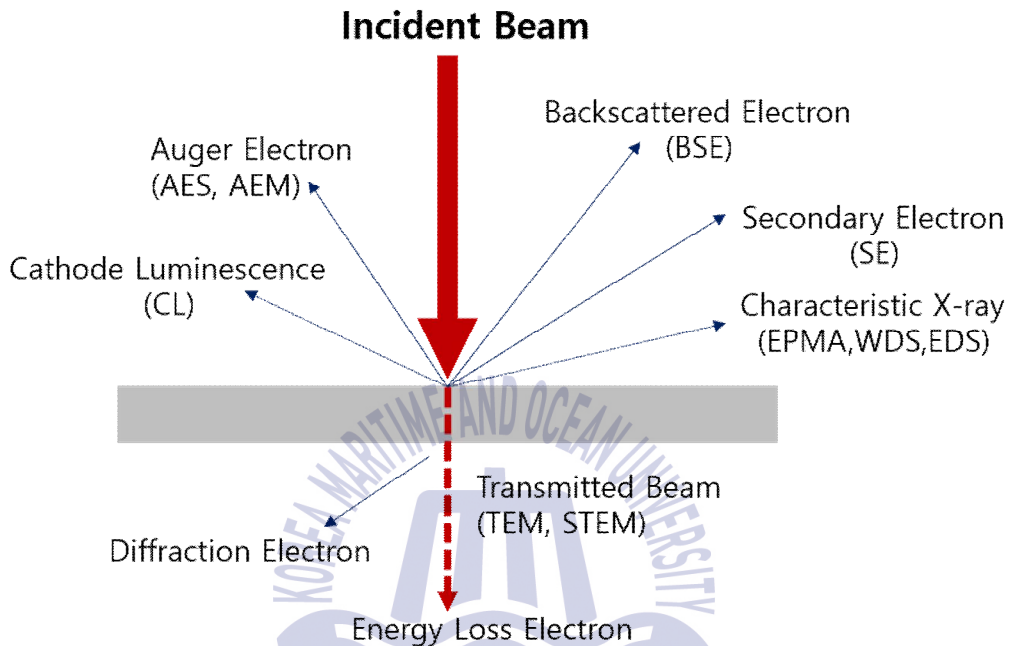


Fig. 14 A phenomenon that occurs when an electron enters a specimen

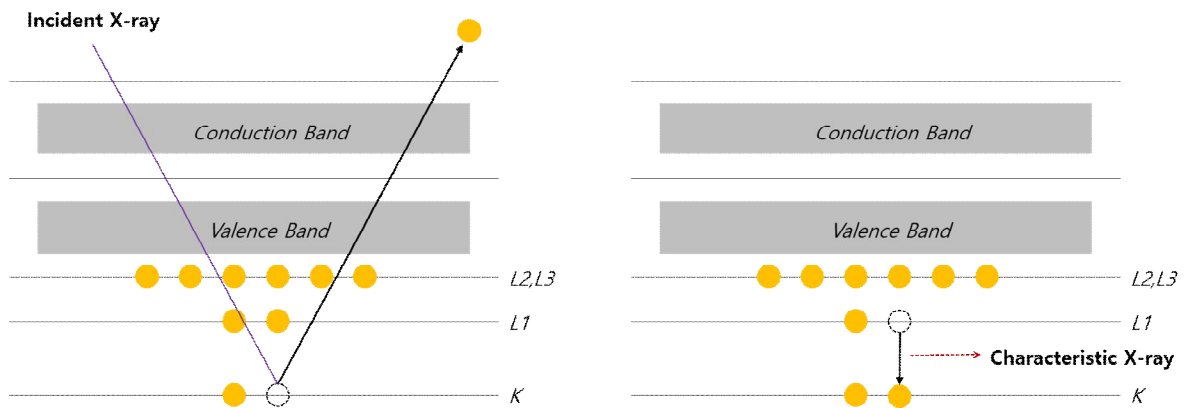


Fig. 15 Characteristic x-ray emission process

3.3.3 AFM

Figure 16의 AFM은 Atomic Force Microscope의 약자로 원자들 간에 작용하는 힘을 이용하여 표면을 분석하는 AFM의 구조이다. Fig. 17은 AFM의 원리를 간단하게 나타낸 모식도이다. Scanning tunneling microscope (STM) 가 도체만을 측정할 수 있는데 비해 부도체를 포함한 거의 모든 물질을 측정 할 수 있다는 장점이 있다. Cantilever 에 달려있는 탐침을 시료 표면에 접근 시키면 탐침 끝의 원자와 시료 표면의 원자 사이에 인력 또는 척력이 작용한다. 이 힘은 cantilever를 위아래로 휘어지게 만드는데 이곳에 laser를 주사하여 반사되는 빛을 photodiode를 통하여 수집하고 형상화 하는 것이다. AFM은 시료의 표면을 측정하는 사용되는 가장 보편적인 원자 현미경이다.

원자 사이에는 Lennard-Johnes potential이 존재하고 다음과 같이 표현된다.

$$V(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$

여기에서 ε 은 potential well의 깊이이고 σ 는 interparticle potential이 0일 때의 거리이다. 두 원자 사이의 힘은 다음과 같이 구할 수 있다.

$$\vec{F}(r) = -\vec{\nabla} V(r) = -\frac{d}{dr} V(r) \hat{r} = 4\varepsilon \left(12 \frac{\sigma^{12}}{r^{13}} - \frac{\sigma^6}{r^7} \right) \hat{r}$$

AFM은 이 원자 사이의 힘을 이용하여 cantilever의 휘어짐을 반사되는 laser를 photodiode로 검출하고 그 정보를 feedback하여 항상 같은 힘을 받도록 scanner를 상하로 움직여 준다(contact mode).

또한 본 논문에서 측정한 non-contact mode로 Van der Waals 힘을 이용하여 측정하는 방법인데, 이 방식은 cantilever를 일정한 공진 주파수로 흔들어 주고 이 공진 주파수의 변화를 시료와의 거리로 환산해서 시료 표면을 측정한다. non-contact mode는 시료에 손상을 가하지 않기 때문에 약하거나 부드러운 시료에 적합하다.

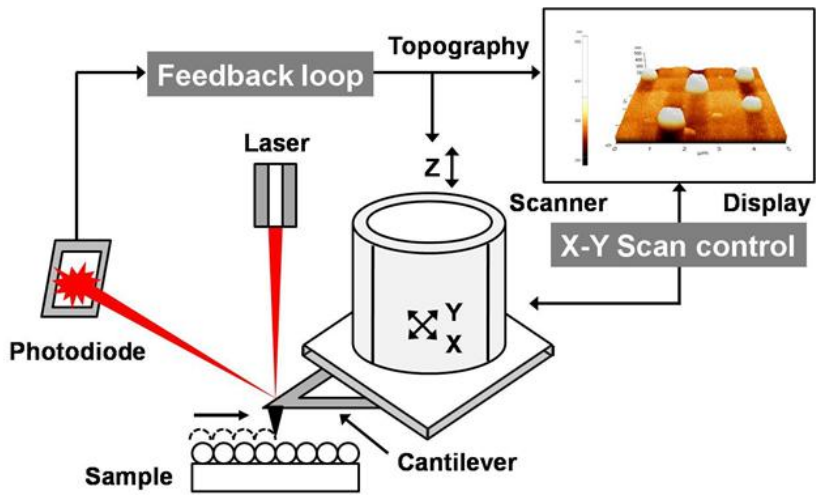


Fig. 16 Schematic diagram of atomic force microscope

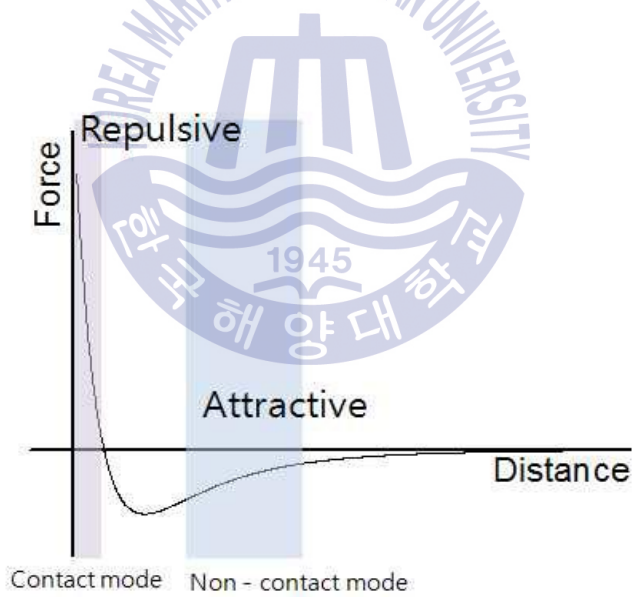


Fig. 17 Force between two atoms

3.3.4 XRD

X-선은 1895년 독일의 물리학자 Rontgen 이 진공관 실험도중 전자의 충격에 의하여 금속 양극으로부터 발생하는 현상을 관찰하던 중 발견하였으며, 그 당시 그것이 무엇인지 모르지만 복사선일 것이라고 생각하여 X-선이라 불렀다. 그 후 다른 과학자에 의해 X-선이 빛의 일종인 것이 확인되었고 물질의 미세구조 연구에 널리 쓰이게 되었다. 이중 X-선의 회절 현상을 이용하여 시료를 분석하는 장비가 X-선 회절 분석기이다.

X-ray diffraction (XRD)은 단결정의 결정성을 평가하거나 단층 혹은 다층으로 이루어진 박막의 격자 변형, 격자상수, 조성, 두께, 변형을 등을 평가할 수 있는 장비이다. 특히 이 방법은 TEM과는 달리 시료를 파괴하지 않는 비파괴 방법으로 분석할 수 있는 큰 장점을 가지고 있다.

XRD의 원리는 시편에 입사된 x-ray가 산란 및 회절을 하게 되는데 이 때 많은 수의 광선들이 서로 상호 보강이 일어난다. X-선이 결정에 입사되어 격자의 방향 및 격자면간 거리 등에 따라 일정한 방향으로만 강하게 X-선이 회절되어 나오는데 이 회절 패턴을 Bragg's law를 이용하여 분석하며 이를 이용하여 구조적 특성을 분석할 수 있다.

Figure 18와 같이 격자면의 거리가 d 인 평행 격자면에서의 회절을 생각해보면, incident beam 1과 2가 입사각 θ 로 입사하여 결정 내에서 회절을 일으키고 반사되었을 때, $2d\sin\theta$ 만큼의 경로차가 생기게 된다. 이 때 반사된 두 incident beam이 보강간섭을 일으켰을 때만이 회절을 일으키게 된다. 이것이 바로 Bragg 법칙이며, 아래와 같이 표현된다.

$$\lambda = 2d\sin\theta$$

Bragg에 의해 도입된 이 회절 조건은 격자점에 의해 산란되는 파의 보강간섭의 조건을 간결하게 설명하고 있다.

Figure 19과 같이 두 개 이상의 파동 사이에 서로 위상차이가 그 파동의 반파장 만큼 있을 때는 서로 상쇄되어 파동이 사라지나, 위상차이가 파장의 정수배만큼 있을

때는 진폭이 두배로 되어서 세기가 더 크게된다. 이를 분석하여 어떤 물질이 어떤 구조로 성장되어 있는가 또는 결합이 존재 하는가에 대한 분석을 할 수 있다. 이 식에서 1차의 회절만 고려한 이유는 n차의 회절을 1/n 거리상에 있는 면에서의 1차 회절로 생각할 수 있기 때문이다. $\theta/2\theta$ 축은 가장 일반적으로 사용되며 source가 고정되어 있어 시료는 θ 로, 카운터는 2θ 로 회전시켜 측정하는 방법이다. 또한 단결정 다결정 방향성을 갖는 시편 모두 가능하다. 2θ 축은 θ 를 고정하고(시료를 고정하고) 카운터만 2θ 로 회전시켜 측정하는 방법이다. 얇은 박막을 측정할 때 X-선이 박막에 입사되는 양을 늘려주기 위해서 사용된다. 하지만 방향성을 알 수 없다. θ 축은 2를 고정하고(카운터고정) 시료를 θ 로 회전시켜 측정하는 방법으로, Rocking curve 측정에 사용된다. Omega scan이라고도 한다. 시편의 방향성의 정도를 알 수 있으나 박막이 어떤 성장을 하였는지는 알 수 없다.



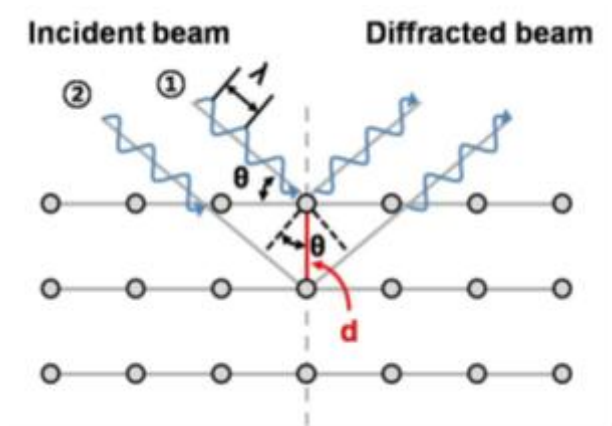


Fig. 18 Bragg's law

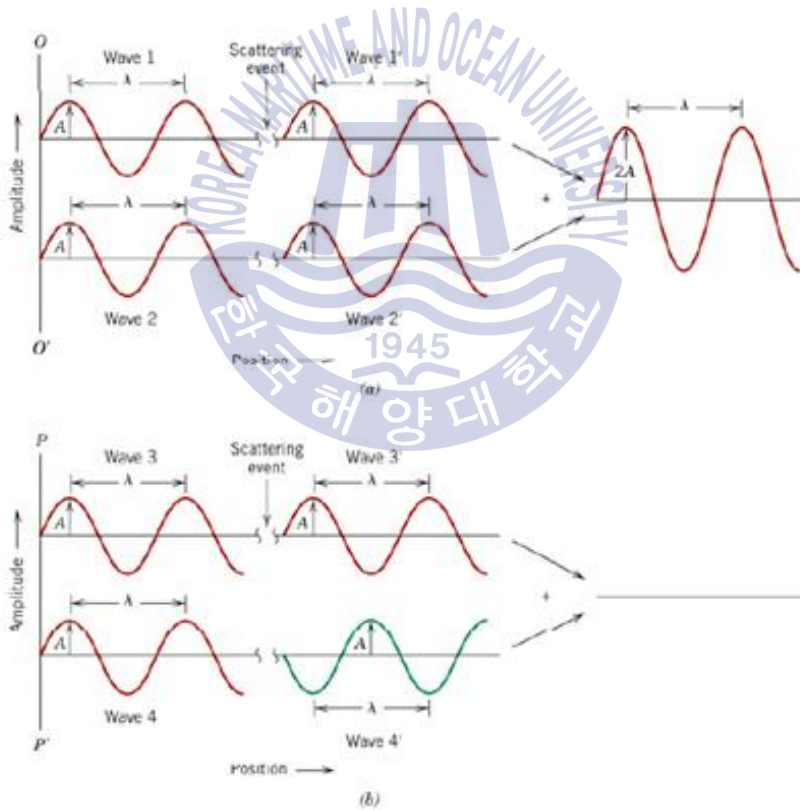


Fig. 19 Schematic diagram of high resolution x-ray diffraction

Figure 20은 HR-XRD 측정장비의 개략도이다. X-ray tube를 통해 원자의 지름인 10 Å와 유사한 파장을 가진 특성 x-선을 발생시킨다. 특성 X-선은 가속된 전자가 원자 궤도에 진입하여 다른 원자와 충돌해 에너지를 전달하게 되고, 이 때 에너지를 전달 받은 전자가 더 높은 에너지 궤도에 올라갔다 전이를 하게 되면서 에너지 차이만큼 전자파를 방출하게 되는데 이것이 특성 X-ray이며, 표적물질의 성질에 따라 고유한 파장을 가진다. Monochromator내부의 광학필터를 통해 각도 2theta를 측정한다. 검출기와 계수기록회로를 지나며 X-선 각도검출 및 강도를 측정하며 마지막으로 Detector에서 측정되어진다.

Figure 21과 같이 측정한 XRD 데이터를 x축(theta), y축(intensity)로 그래프를 도식화할 수 있다. 각 피크 위치(2-theta)로 Bragg 각을 찾을 수 있다. 회절 피크가 생길 수 있게 주기적으로 배열된 원자고체의 intensity는 높게 뜨게 되고 상대적으로 정렬되어 있지않은 배열상태는 회절은 하나 회절 peak의 세기가 낮게 관측이 된다.



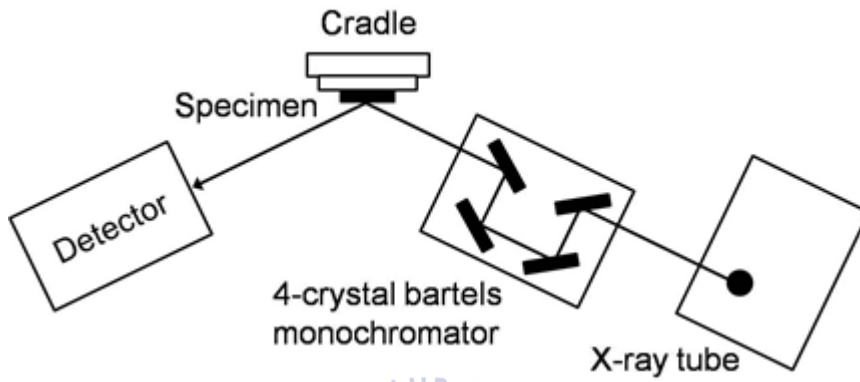


Fig. 20 Diffraction angle 2θ

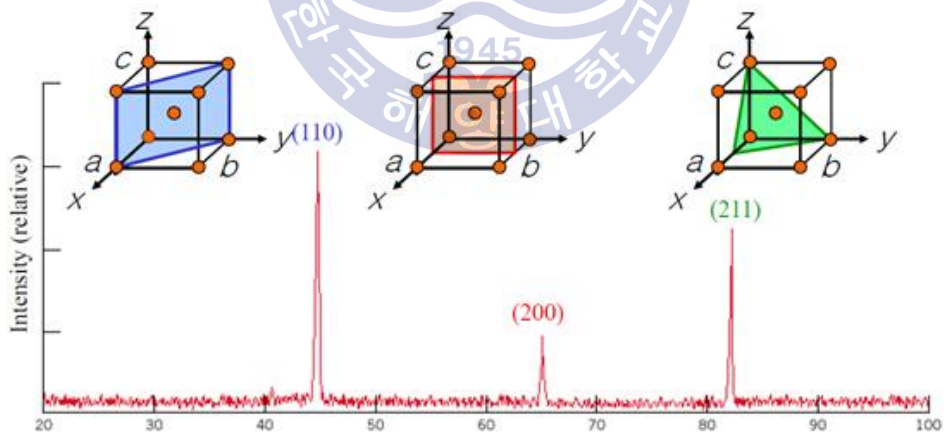


Fig. 21 XRD 데이터를 그래프로 도식화하여 나타낸 peak와 결정면

3.3.4 TEM

Transmission electron microscopy의 약자인 TEM(투과전자현미경)은 일반적으로 200~300 keV의 에너지를 갖는 전자선(electron beam)을 고속으로 가속화시켜 전자선을 극히 얇은 시편에 투과시켜 전기자기장이나 정전기장을 거쳐 형광관 또는 사진 필름에 초점을 맞추어 투사 후 원자 수준의 분해능을 갖는 이미지를 도출해 분석을 진행하는 장치이다. 투과전자현미경은 전자가 시료에 입사되어 상호 작용을 한 후 시료를 통과하여 투과빔과 회절빔으로 나올 때, 시료의 두께, 절정의 방위(crystal orientation), 조성 등의 차이에 의해서 물체에 대비(contrast)가 생기고 그 사물의 대비를 사람의 눈을 통해 구별하게 된다. 이 때 전자현미경에서 사용하는 전자(electron)은 단파장을 사용하므로 우리 눈에 보이는 사물의 형상은 흑백 정도차이로 보인다.

상당히 높은 에너지를 갖는 전자를 이용하는 이유는 첫째, 전자의 에너지가 높을수록 상대적으로 두꺼운 시편을 투과할 수 있으며, 둘째로 높은 에너지를 갖는 전자는 그만큼 짧은 파장을 갖기 때문에 이에 해당하는 만큼의 향상된 분해능을 얻을 수 있기 때문이다[33].

TEM에서의 성분분석은 크게 EDS(energy dispersive spectrometer)와 EELS(electron energy loss spectrometer)로 대별되는 2가지 검출기를 사용한다. EDS는 전자와 시료가 충돌할 때 발생하는 특성 X-ray의 세기를 검출하며 EELS는 전자빔이 시료를 투과할 때 발생하는 충돌로 인해 전자의 잃어버린 에너지를 검출하여 어떤 성분과 충돌하였는지를 검출하는 장치이다. 이 장치의 가장 중요한 장점은 수소부터 검출이 가능하며 고분자와 같은 이미지나 성분분석이 까다로운 재료에서 응용이 가능하다[33].

얇은 시료에 높은 에너지를 갖는 빔(x-ray, 전자빔)이 입사되면 시료의 높이에 따라 시료 위, 시료 내, 시료 아래의 3가지로 나눠 생각할 수 있다. 시료 위에서는 2차 전자(secondary electron), 후방 산란전자(back scattered electron), Auger 전자, X-ray, 빛 등이 매우 다양히 형성된다. 시료 내에서는 전자에너지의 흡수에 의해 열이 발생하며 시료 아래에서는 시료를 투과한 전자와 산란된 전자(탄성 산란, 비탄성 산란 전자를 모두 포함)등이 있다.

X-ray빔은 강도가 \sin 과 모양으로 변화하는 전자기파의 특성을 갖는다. 원자에 구속되어 있는 전자는 x-ray의 진동하는 전기장에 의해 평균위치에서 주위로 진동을 하게되고 이때, 전자는 연속적으로 가속과 감속을 되풀이하게 되므로 전자기파를 발생하게 된다. 이러한 의미에서 전자는 산란하며 X-ray빔과 시료와의 산란은 시료 내 전자만을 고려한다²⁾.

wave파장, 회절을 일으키는 결정면, 단위셀 내 한 개의 원자가 회절에 미치는 인자 또한 단위셀을 구성하는 전체 원자가 회절에 미치는 인자(구조인자) 등의 상관관계가 있다³⁾.

특성부분을 이용하여 명시야상(bright field image), 암시야상(dark field image), 회절도형(diffraction pattern) 등을 얻을 수 있으며 약 150만의 고배율 영상을 얻어 시편의 미세구조를 직접 확인 할 수 있다. 그로인해 일반적인 결정 결함구조 관찰에도 유용하다.

명시야상은 회절패턴이 형성되는 높이에 위치한 objective aperture에 의해 투과된 전자빔만으로 이미지를 형성하고 이미지의 contrast는 시편에서 산란 된 전자빔의 양에 의해 결정됨으로 많은 전자들이 산란 될수록 image는 어둡게 된다.

암시야상은 회절패턴이 형성되는 높이에 위치한 objective aperture를 이용하여 투과된 전자빔을 차단하고 회절된 전자빔을 이용하여 이미지를 형성하는 방법으로서 대개 이미지가 어둡게 나타난다. 암시야상은 시편의 전위(dislocation)나 적층결함(stacking fault)과 같은 결함구조(defect structure)를 분석할 때 유용하다.

특정한 부분이나 결함으로부터 시료 내에 여러 가지 석출물을 구분하여 영상을 얻을 수 있고 특정한 부분과 결함을 선택적으로 관찰도 가능하다. 이 뿐만 아니라 중앙부분의 투과된 빔과 회절된 빔을 함께 이용하여 얻어지는 고분해능상에 따라 격자결함 주위 원자배열 또한 밝혀 낼 수 있다.

-
- 2) 핵자체도 전하를 가지므로 입사빔에 의해 진동하여 coherent scattering을 일으킨다고 생각할 수 있지만 핵은 전자에 비해 상당히 큰 질량을 가져 거의 진동하지 못한다.
- 3) i) 회절되는 (hkl) 결정면 : 결정구조에 의존하는 구조인자(F)를 계산했을 때 그 값은 amplitude가 되며, 이 값이 '0'이 아닐 때 (hkl)결정면은 회절한다.
ii) wave 파장(λ) : 파장은 어떤 결정면이 회절을 일으키는지를 결정하기 보다(구조인자에 의해 결정됨) 회절을 일으킬 수 있는 입사각과 반사각의 크기를 결정한다.

회절도형은 결정구조에 따라 일정하게 배열된 나환모양의 띠로 나타나게 된다. 이를 분석하면 시료의 구조학적 정보를 얻을 수 있다.

Figure 22은 TEM의 기본적인 이미지를 형성하는 배열을 나타낸다. 전자총에서 나온 전자빔은 조사렌즈(illumination lens) 시스템을 통과해 시료에 조사되고, 전자빔은 시료와 반응하고 산란된다. 이렇게 산란된 방사선은 대물렌즈(objective lens)에 의해 상이 만들어진다.



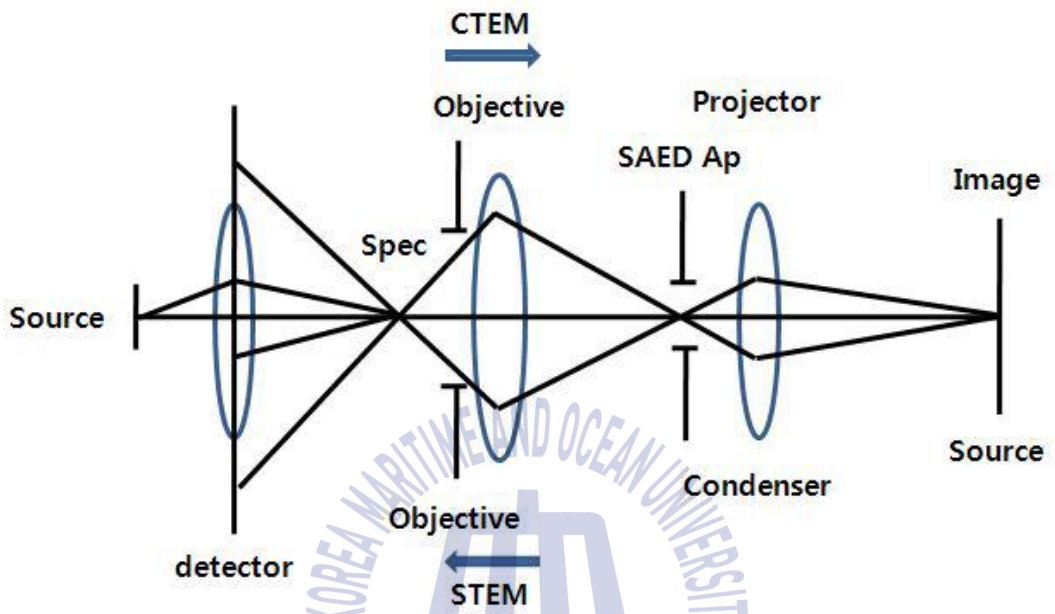


Fig. 22 Schematic diagram of TEM

제 4 장 결과 및 고찰

4.1 사파이어 기판위의 graded AlGaIn

성장된 graded AlGaIn 에피층의 결정성 분석을 위해 FE-SEM, EDS, AFM 및 XRD를 이용해 표면거칠기 및 미세구조를 분석하였다.

Figure 23 (a) graded AlGaIn 에피층의 광학사진과 (b)단면에 대한 FE-SEM 그리고 (c)표면의 AFM 이미지를 보여 주고 있다. Fig. 23 (a)는 2인치 graded AlGaIn 에피층의 표면을 광학 사진으로 관찰한 결과로서 깨끗한 표면을 나타내고 있다. Fig. 23 (b)는 graded AlGaIn 에피층의 단면을 측정된 FE-SEM 사진으로 약 250 nm의 성장 두께를 가짐을 알 수 있다. HVPE 장비를 이용하여 HCl 가스를 100 sccm 흘려 주었을 때 성장률은 약 125 nm/hr 정도로 낮게 조절하였다. Fig. 23 (c)는 non-contact 모드의 AFM을 이용하여 4.5 μm x 4.5 μm 의 넓이로 측정된 RMS 측정결과이다. Graded AlGaIn 에피층의 RMS는 수십 nm였고, 이는 국부적으로 높은 Al 농도에 의해 생성된 거친 표면의 존재 때문인 것으로 판단된다. Fig. 23 (c)에서 2차원 평면성장보다는 3차원의 성장이 많았다. 초기 3차원 형태의 모습에서 수평방향의 성장도 어느정도 이루어짐을 예상할 수 있다. RMS 값은 다른 연구결과에 비해 비교적 높은 수치를 보였다. 이는 높은 N의 활성화로 인해 Al 원자가 기판표면에서의 충분한 이동을 하기 전 단계에서 합성으로 야기되어진 결과라고 볼 수 있다. 초기 핵 성장에서 다양한 방향의 결정이 생성되었다가 점차 불안정한 면들이 소멸되고 그로인해 가장 안정된 면으로 성장이 활발히 이루어지는 것으로 판단된다. 초기 핵 성장의 방향성은 이후 성장형태에 큰 영향을 끼치므로 초기의 3차원적인 형태가 현저히 보였던 것은 성장 핵의 배향성이 단순히 표면에너지만의 원인이 아닌 초기 성장의 전체적인 조건에서 비롯된 과포화(supersaturation)가 큰 영향을 준다. 성장 초기 핵은 임계핵의 크기 및 밀도와 원자들의 표면 이동도에 의해서도 영향을 받는다. 성장물질의 원자들이 기판표면에 충돌하고 느슨하게 연결된 adatom이 되어 격자들 간에 에너지를 주고받는

과정에서 activated site를 형성하게 되고 이 위치에서 초기 핵으로 성장하게 된다. 그러나 격자 부정합의 영향 및 기판과의 결합력보다 이웃 원자간의 인력이 더 강한 경우 3차원 형태의 island성장을 하게 된다. 양질의 결정을 얻기 위해서는 기판과 기상물질간의 반응성을 높이는 것이 매우 중요하다고 판단된다.

Figure 24는 inset figure에 나타나있는 SEM 측정결과를 바탕으로, 성장 후 샘플의 표면의 성분분석을 위하여 SEM에 부착된 EDS를 이용하였다. Inset figure에 나타나있는 SEM 측정결과를 바탕으로 에피층 상부로부터 기판 표면방향으로 line scan한 EDS 결과이다. 성분분석 결과 Al, Ga 그리고 N 성분이 측정되었으며 C와 O 성분의 불순물도 포함되어 있었다. C 성분은 흑연으로 이루어진 보트에서 기인되었고, O 성분은 AlGaN epi층에서 Al(알루미늄)이 산소에 대해 매우 높은 친화도를 가지고 있어 Al 조성이 증가함에 따라 대기압의 HVPE 반응관 내부에서 존재하는 산소의 영향으로 판단된다.



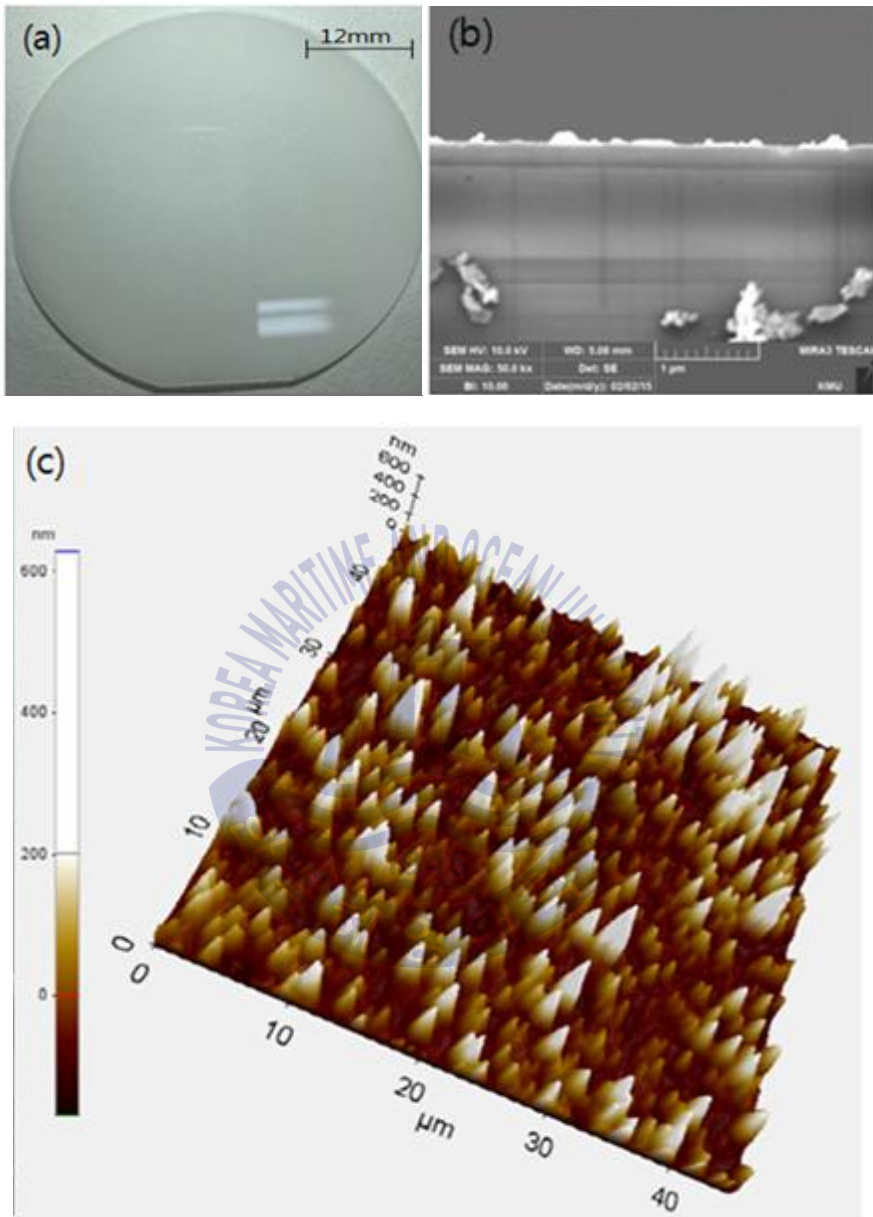


Fig. 23 AlGaIn epi layer

- (a) Graded AlGaIn epi layer grown on 2 inch sapphire substrate
- (b) graded AlGaIn epilayer side section of SEM
- (c) AFM image

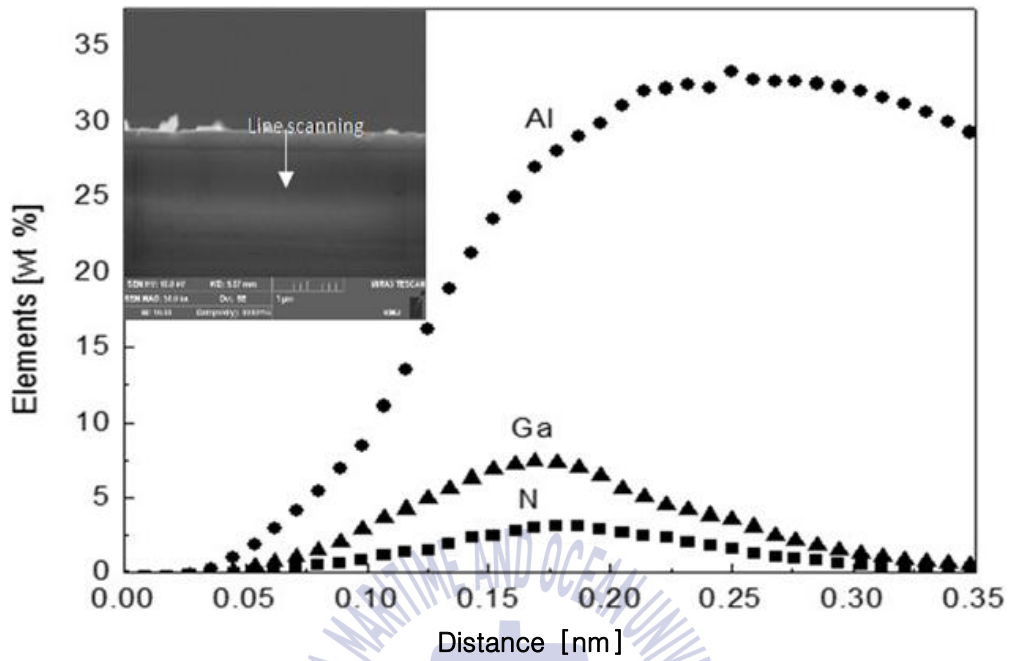


Fig. 24 Graded AlGa_xN epilayer of EDS line scan
(Inset fig. SEM cross sectional figure)

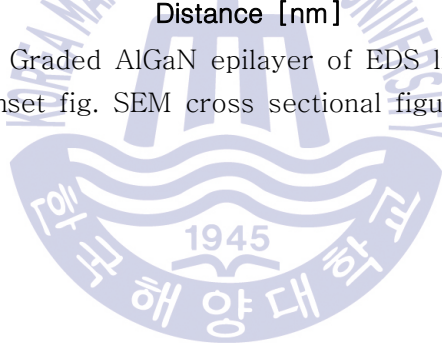


Figure. 25는 (002) 배향특성 변화를 확인하기 위한 XRD를 이용하여 2theta-omega XRD peak 패턴 값을 측정결과를 나타낸 것이다.

Fig. 25 (a) 에서는 (002)면에 대해 20 에서 80 °범위를 측정하여 스캔한 결과이다. 35.69 °에서 (002) 결정면의 결정성 강도가 가장 강함을 확인할 수 있었다. 이후 75.67 °에서 (004)면에 대한 피크와 41.66 °의 사파이어 기판 피크도 같이 볼 수 있다. c-축 방향을 제외한 다른 방향으로 향하는 면에 대한 피크가 관찰되지 않음을 통해 우선 결정성을 가진 성장을 확인 할 수 있다. (002)면에 대한 반치폭 값은 약 1008 arcsec가 측정되었다. 다른 연구와 비교했을 때 비교적 큰 반치폭 값을 보여 주고 있으며, (004)면에 대한 반치폭값은 1850 arcsec가 측정되었다.

Fig. 25 (b)에서는 35.69 °에서 (002) 결정면의 확대하기 위해 34°에서 38°까지의 XRD 측정 결과로서 35.69 °의 오른쪽 부분에서 36.2 °의 AlN 피크를 관측할 수 있었다. 또한 75.67 °의 (004)면 피크에서 76.4 °의 AlN 피크를 자세히 분석하기 위해 73 °에서 80 °까지의 결정면을 확대한 피크를 Fig. 25 (c)에서 관측할 수 있었다. 이 때, 75.67 °의 (004) 피크의 오른쪽 부분에서 76.4 °의 AlN 피크를 관측할 수 있다. 이는 성장된 층의 Al 조성이 변하고 있음을 보여주는 것으로, 하나의 층에서 성분이 점진적으로 변하는 AlGa_n ~ AlN을 확인할 수 있다.

Figure 26는 하나의 에피층에서 Al 성분이 graded되게 성장함을 재현성있게 나타내기 위하여 또 다른 시료의 성장된 XRD 측정결과를 나타낸 것이다. Fig. 26 (a)에서는 (002)면에 대해 20 에서 80 °범위를 스캔한 2theta-omega XRD 피크패턴을 나타낸 것으로, 36.05 °에서 AlN (002) 결정면의 결정성 강도가 가장 강함을 확인할 수 있었다. Fig. 26 (b)에서는 36.05 °의 AlN 피크를 확대하여 분석하기 위해 34 °에서 38 °까지의 (002) 결정면 XRD 측정 결과로서 36.05 °의 왼쪽 부분에서 35.76 °의 Al 조성 79 % 피크와 35.56 °의 Al 조성 66 % 피크가 관측되었다. 따라서 AlGa_n 에피층이 재현성 있게 성장 될 수 있음을 확인하였다.

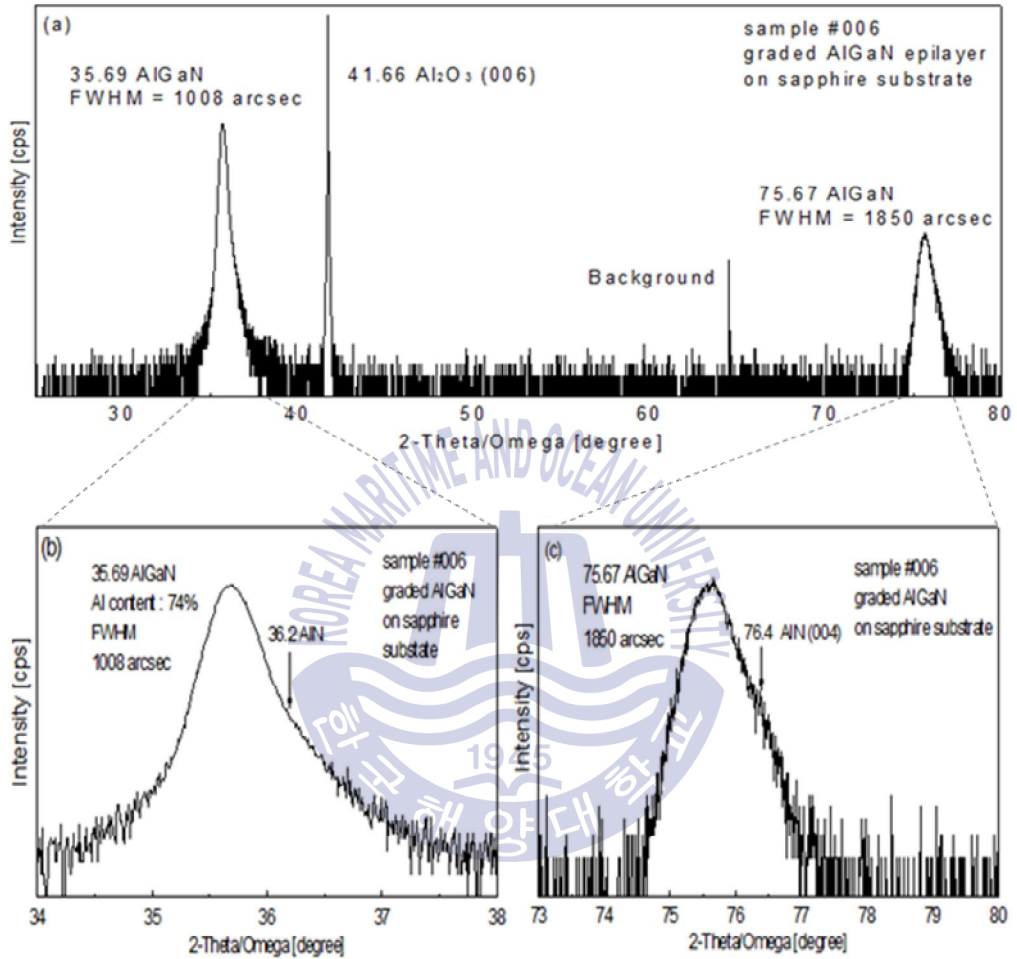


Fig. 25 사파이어 기판위 graded AlGaIn의 2theta-omega XRD 측정된 결과
 (a) 20-80도 스캔결과 (b) 34-38도 (c) 73-80도

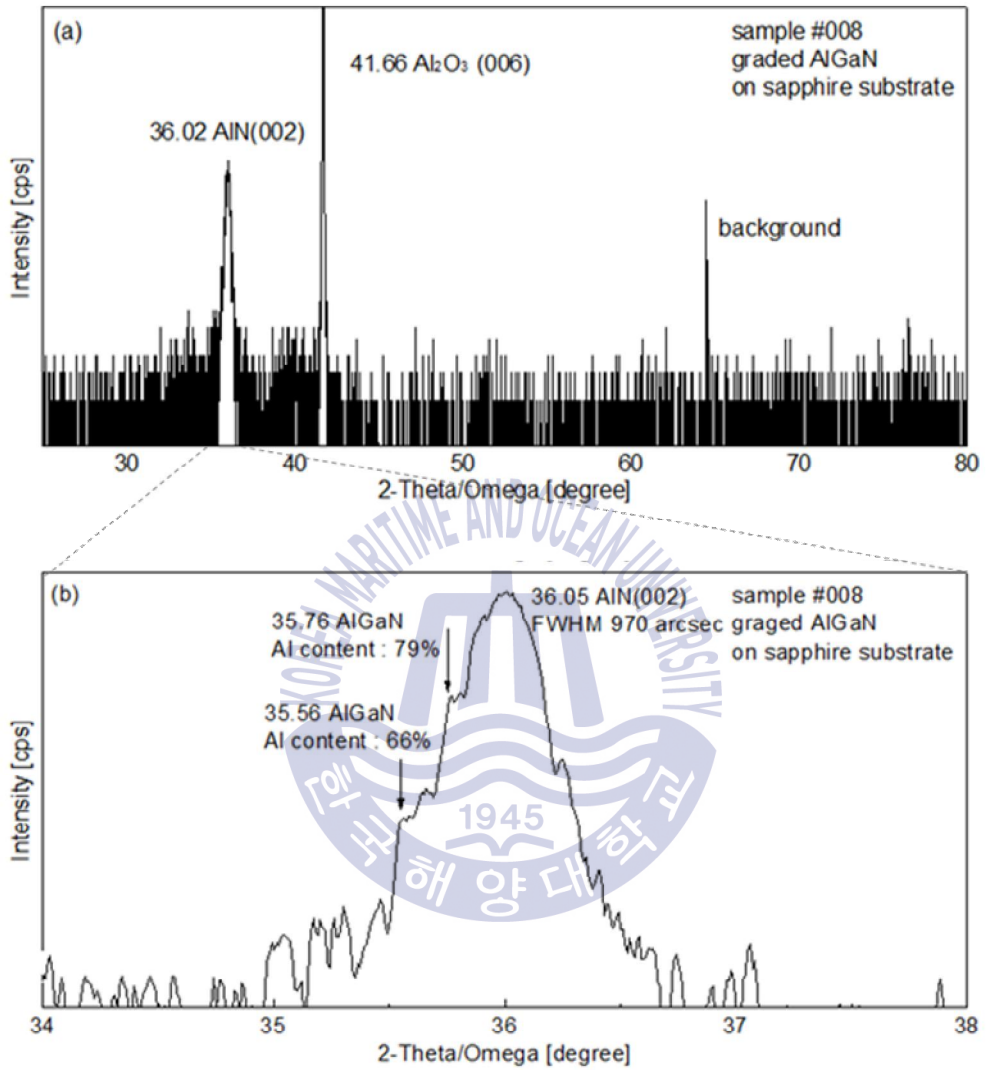


Fig. 26 사파이어 기판 위 graded AlGaIn의 2theta-omega XRD 측정 결과
 (a) 20-80도 스캔결과 (b) 34-38도 스캔결과

Figure 27은 사파이어기판 아래부터 전체적인 에피 구조를 보여주는 SEM 측정을 기반으로 한 TEM 분석결과이다.

위상 콘트라스트 영상법은 결정질 시료에 의해 발생하는 한 개 이상의 회절빔과 투과빔 사이의 경로차를 이용하여 영상을 얻는 방법으로, 회절 콘트라스트나 흡수 콘트라스트에 비하여 월등한 분해능을 얻을 수 있어 고분해능 투과 전자현미경(High-Resolution TEM, HRTEM) 기법이라고도 한다.

시료에 의해 회절된 전자빔들과 투과 빔을 영상 면에서 재결합하면 이들의 위상차에 의해 간섭무늬가 생기게 된다. 형성된 간섭무늬의 간격은 결과적으로 시료 내에 존재하는 회절격자 즉 원자면 간격에 비례하게 되어 이 간섭무늬를 이용하면 원자면에 있어서 원자들의 배열을 관찰할 수 있게 된다.

주사투과전자현미경 암시야상에서의 콘트라스트는 원자번호의 약 2승에 비례한다. 따라서 원자번호가 각각 31, 13인 Ga, Al은 큰 콘트라스트 차이가 있다. 예를 들어 원자번호가 가장 큰 원소가 들어있는 갈륨은 상대적으로 밝은 콘트라스트를 나타내고 이와 반대로 원자번호가 가장 작은 알루미늄은 어두운 콘트라스트로 나타난다[34].

Fig 27은 하나의 콘트라스트로 보이지 않고 윗 부분으로 갈수록 밝은 콘트라스트가 점점 많아지는 구조임을 통해 성분변화를 알 수 있다. 상대적으로 어두운 콘트라스트인 알루미늄은 보다 어두운 검정색으로 분포를 확인할 수 있다.

밝은 콘트라스트와 어두운 콘트라스트가 확연히 구분되어지지 않고 하나의 에피층에서 점차적으로 변하는 관찰을 통해 단일 에피층에서 성분이 점진적으로 변화함도 함께 확인할 수 있다.

Figure 28에서는 Al, Ga, N 각 성분별 분포만을 나타내었다. 기판에서부터 에피층으로 성장될수록 Al의 감소, 그와 반대로 Ga의 증가 그리고 거의 일정한 N 성분을 통해 각 층의 변화와 epi층은 알루미늄, 갈륨의 질화물 기반으로 이루어져 있는 AlGa_nN층임을 확인할 수 있다. 전반적인 Ga의 분포를 보면 위치에 따라 콘트라스트의 강도도 변화함을 알 수 있는데 이는 콘트라스트의 강도가 원자번호에 따른 세기에 따라 나타나지만 제작된 시편의 두께도 영향을 끼친다고 판단하였다. 균일하게 시편 두께를 가지도록 제작 되지 못하고 오른쪽 방향으로 갈수록 시편

두께의 감소로 인해 콘트라스트의 강도가 일정한 결과로 나타나진 않았으나 전체적인 평균값을 이용하여 결과를 분석하였다.

Figure 29에서는 TEM 분석을 통한 성분들의 전체분포를 나타내었다. 보는 것과 같이 사파이어 기판, graded AlGa_N epi층, pt 코팅층을 명확히 구분할 수 있으며 에피층 구조에서 좀 더 자세하고 신뢰성 있는 정도를 얻기위하여 Fig 30와 Table. 3과 같이 수치적 결과를 at %, wt %로 나타내었다.

TEM으로부터 측정된 Al_xGa_{1-x}N 에피층의 각 부분별(Fig. 30에서 번호별 직사각형으로 표시된) Al과 Ga의 성분변화를 보여준다. 맨 하부 ① 에서 가장 상부인 ⑤ 으로 변화해가면서 Ga 비율은 증가하고, Al 비율은 감소하는 경향을 보인다.

소스영역의 금속 Ga과 금속 Al이 HCl과 반응하여 금속염화물을 형성하며, 에피층내의 Al 조성을 높이기 위해 Al 금속에 Ga 금속 원료를 혼합하여 높은 Al 원자 분율을 가지도록 하였다.

각 각 금속 염화물은 온도에 따라 각기 다른 반응률을 보이는데 소스영역의 온도가 700 °C 이상으로 증가할 시, 에피층 내에 Al 조성이 점차 높아지며 반대로 800 °C 부근영역에서 Ga 조성이 증가하는 경향을 보였다. 이는 첫째, Al과 Ga의 HCl과의 반응률의 차이로 인해 GaCl과 AlCl₃의 분자 분율차이가 발생되어 영향을 끼치며 둘째, Al의 원자분율이 증가할수록 전체적으로 AlGa_N층의 Al 조성이 선형적으로 증가하지 않는 이유는 혼합소스의 Ga과 Al이 액상 소스보트에서 Al의 distribution coefficient의 차이로 인해 소스 표면의 Al의 과분포로 인한 고상 AlGa_N 층의 Al 분포의 증가, 혹은 Ga과 Al의 액상 혼합소스의 과포화로 인하여 고상 AlGa_N 층의 Al 분포의 감소등의 영향으로 판단된다[35]. 또한 장비 내 휘발에 대한 기인과 온도의 영향이라 가설을 세웠다. 750-780 °C부근에서는 주로 GaCl의 반응이 진행되며 AlCl₃은 750 °C를 전후로 반응이 종료될 것이다.

각 생성물의 무게감량은 10 g [Al(7 g)+ Ga(3 g)]에서 4 g으로 이론적인 감량과 상이하게 측정되었고 이는 반응률이 100 %에 도달하지 않았지 때문이라 판단된다. 반응율에 영향을 미치는 요인은 단순히 온도뿐만 아니라 혼합 비율, 반응시간 등도 기여할 것으로 생각되며 TEM 결과는 EDS, XRD 분석에 비해 보다 신뢰성이 높은

분석 결과로 작용하기라 판단된다.

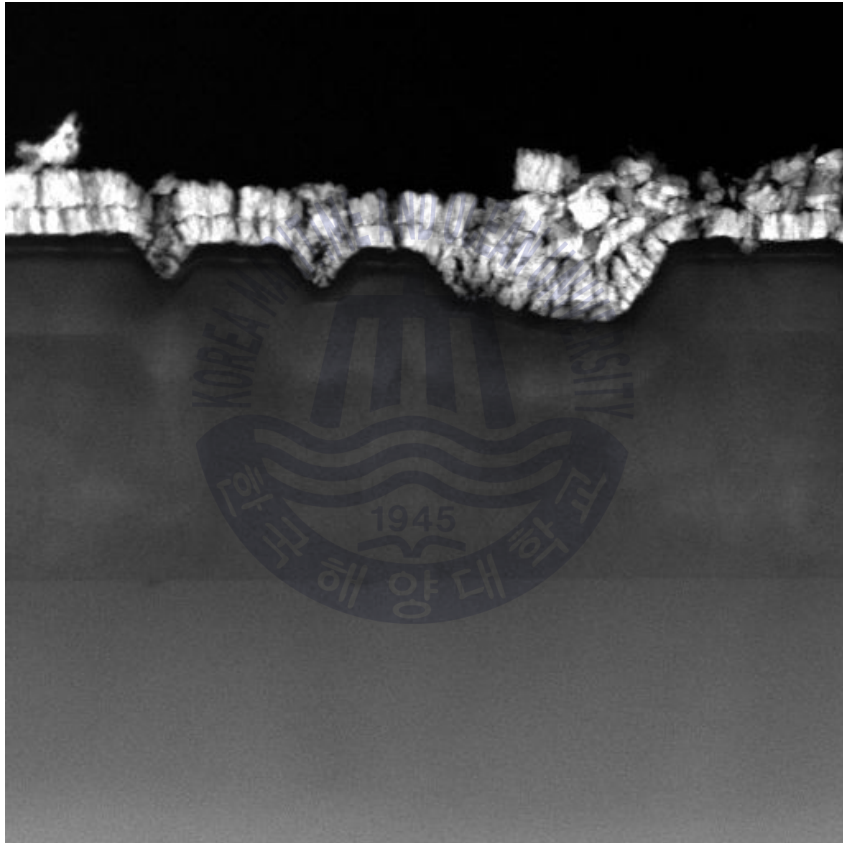


Fig. 27 TEM측정으로 나타낸 콘트라스트 결과

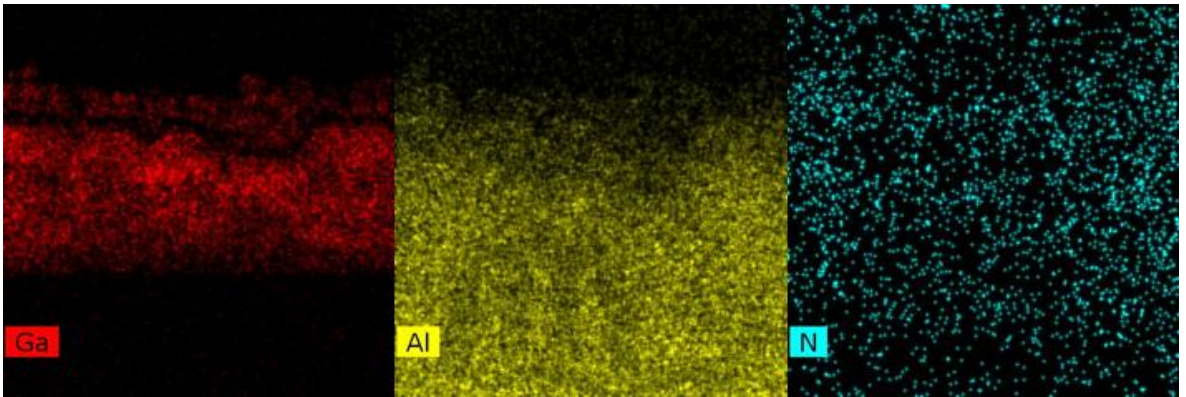


Fig. 28 TEM 결과로부터 나타낸 각 성분별 분포



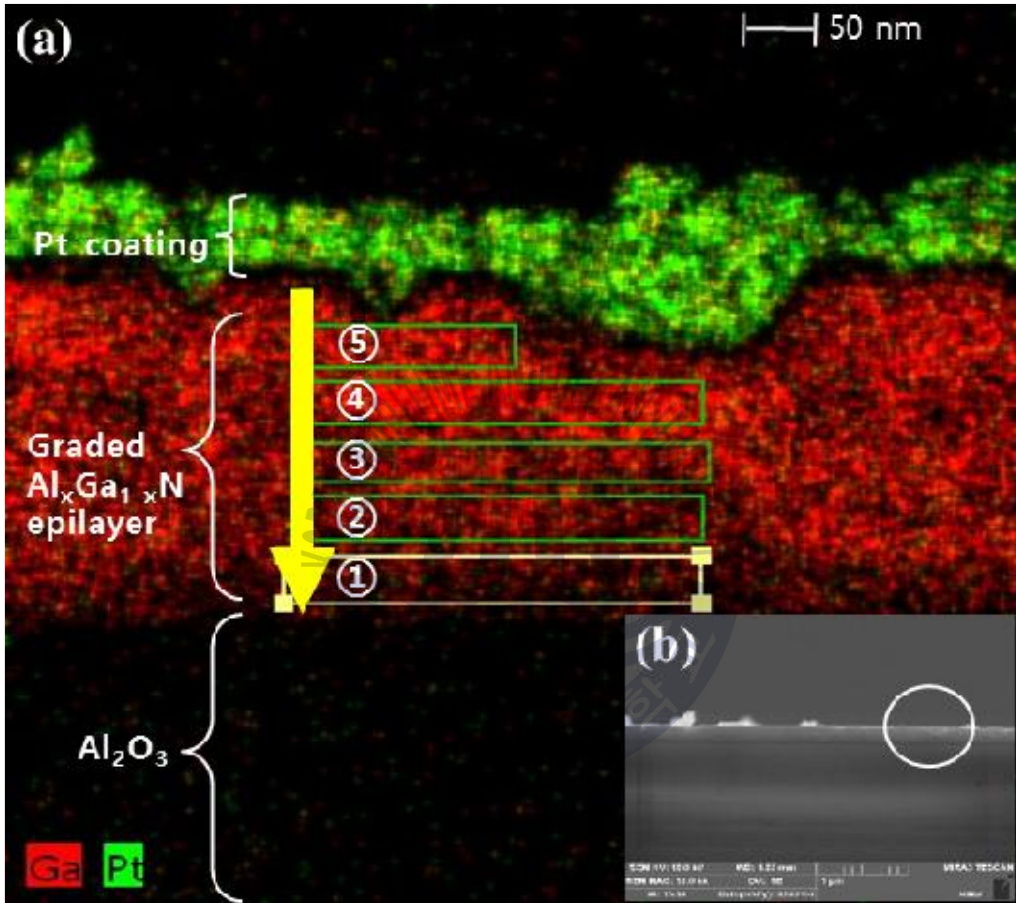


Fig. 29 Graded AlGaIn의 TEM 측정결과

(a) SEM 측정결과를 바탕으로 성장두께에 따른 Ga 분포를 측정한 graded AlGaIn epilayer의 TEM 측정결과

(b) graded AlGaIn epilayer의 SEM 단면

Table. 3 두께에 따른 영역별 Al 성분 분석 결과표

	Element	series	[wt %]	[at %]	Error in wt%
①	Aluminium	K-series	69.63813	85.56354	7.720158
	Gallium	K-series	30.36187	14.43646	5.053718
②	Aluminium	K-series	52.50576	74.07157	6.030857
	Gallium	K-series	47.49424	25.92843	6.625488
③	Aluminium	K-series	45.67521	68.48071	5.437081
	Gallium	K-series	54.32479	31.51929	7.363651
④	Aluminium	K-series	29.15681	51.53944	3.711601
	Gallium	K-series	70.84319	48.46056	8.594021
⑤	Aluminium	K-series	28.06773	50.20682	4.548935
	Gallium	K-series	71.93227	49.79318	10.76777



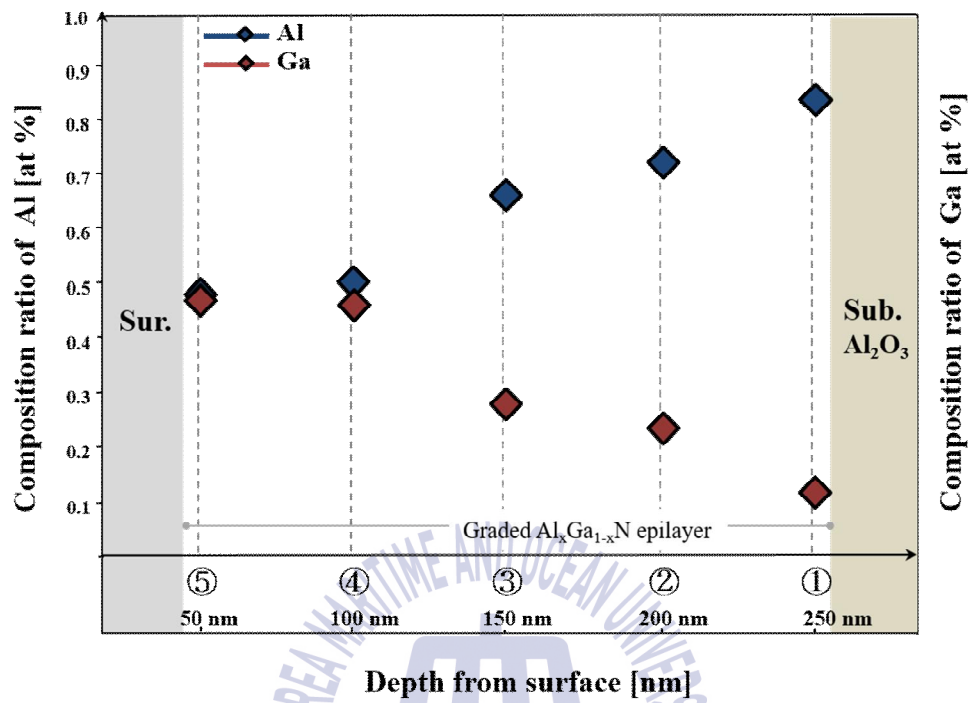
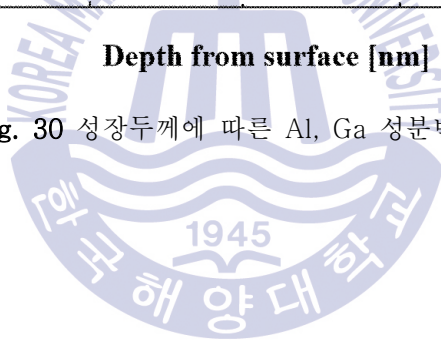


Fig. 30 성장두께에 따른 Al, Ga 성분변화



4.1.1 소스량에 따른 Al 조절 실험

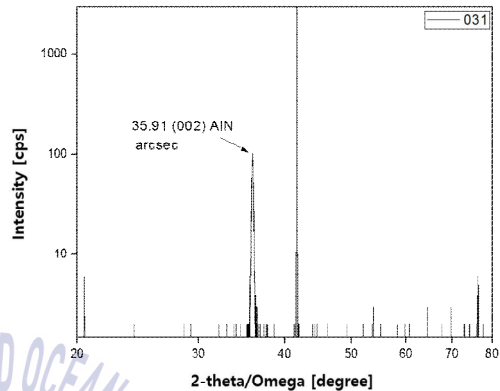
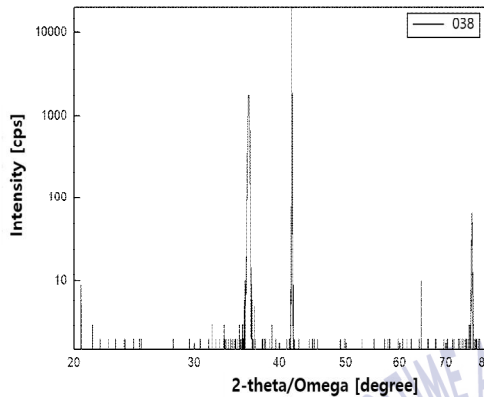


Fig. 31 샘플38의 2theta/omega XRD 측정결과

Fig. 32 샘플31의 2theta/omega XRD 측정결과

Table. 4 샘플별 Ga/Al ratio

	Sample. 38 (Fig. 25)	Sample. 31 (Fig. 26)
Ga/Al ratio	0.04	0.4

$Al_xGa_{1-x}N$ 의 반응성을 높이기 위해 Al, Ga의 혼합비율을 조절하여 실험하였다. Fig. 31,32는 Ga/Al의 혼합비율을 비교하기 위해 0.04 비율에서 1차, 0.4 비율에서 2차로 약 10배의 차이를 두고 실험한 후, 각 생성물의 XRD 분석결과를 20-80 °까지 스캔하여 2theta-omega 모드로 나타낸 것이다. 그림에서 보는 것처럼 시료에서 AlGa_xN 피크를 모두 확인할 수 있다. 피크의 세기를 비교해볼 때 0.04 비율에서의 AlGa_xN는 약 1,000 이상으로 높게 나타났으나, 0.4 비율에서는 100에 가까운 세기만 측정되었다.

Figure 33는 보다 정확히 Al의 성분량을 확인하기 위하여 35°에서 37° 부근에서 AlGa₃N (002) 피크를 비교해보았다. Vegard's law에 따라 AlGa₃N의 Al 성분을 계산하였다. 0.04 비율은 약 61 %에서 AlN (100 %)까지 변화함을 보이고 있으며, 0.4 비율에서는 39%에서 AlN(100 %)까지의 변화를 보여주고 있다. 메인피크를 비교해보았을 때에도 0.04는 AlN에 가까운 결과를 나타내었으며 0.4는 전반적으로 graded하게 성장된 AlGa₃N에 가까웠다. 이는 동일한 소스를 혼합하여도 비율에 따라 HCl과 반응성에 차이를 가져옴을 알 수 있다. Al 28 g과 소량의 Ga 1 g를 첨가한 비율의 0.04보다 0.4 정도의 비율로 Ga을 혼합할 경우 AlGa₃N의 Al 성분폭을 넓게 늘릴 수 있었다.

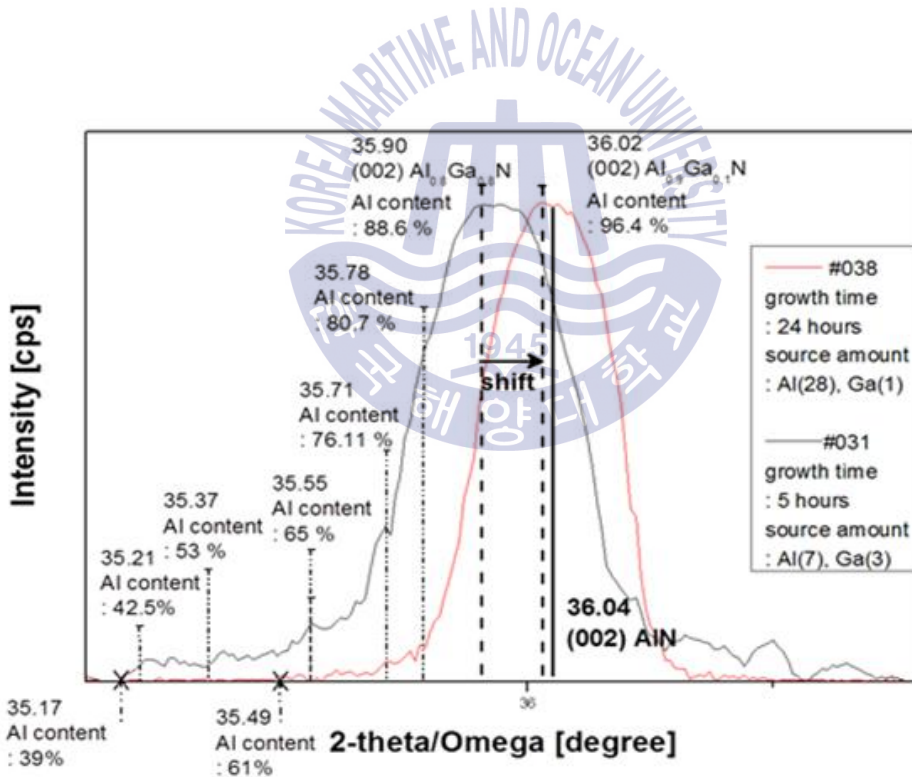


Fig. 33 소스량에 따른 36.04 ° (002) AlN 피크 그래프 비교

4.1.2 소스온도에 따른 Al 조절 실험

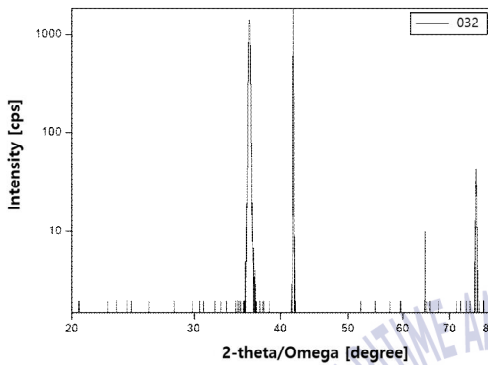


Fig. 34 샘플32 2theta/omega XRD 측정결과

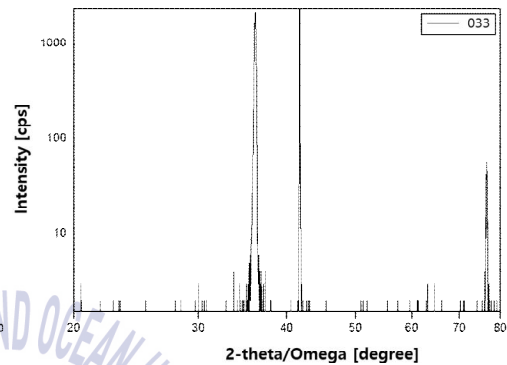


Fig. 35 샘플33 2theta/omega XRD 측정결과

Table. 5 샘플별 온도

	Sample. 32 (Fig. 28)	Sample. 33 (Fig. 29)
Temp.	800 °C	750 °C

$Al_xGa_{1-x}N$ 의 반응성을 높이기 위해 혼합비율을 고정하고 750 °C, 800 °C로 온도를 달리 조절하여 실험하였다. Fig. 34,35는 Ga/Al의 혼합비율을 비교하기 위해 750 °C에서 1차, 800 °C에서 2차로 약 50 °C의 차이를 두고 실험한 후, 각 생성물의 XRD 분석결과를 20-80 °까지 스캔하여 2theta-omega 모드로 나타낸 것이다. 그림에서 보는 것처럼 시료 36° 부근에서 AlGa_N (002) 피크와 76° 부근에서 (004) AlGa_N를 모두 확인할 수 있다. 피크의 세기를 비교해볼 때 근소한 차이로 750 °에서의 결과값이 높게 나타났다.

Figure 36은 두 변수에 따라 나타난 XRD 결과를 동시에 비교분석하기 위해 20-80 ° 전체영역 비교하고, 그래프 내부의 35°에서 37° 부근에서 AlGa₂N (002) 피크를 비교한 이미지를 삽입하였다. Vegard's law에 따라 AlGa₂N의 Al 성분을 계산해보면, 750 °C은 약 51 %에서 AlN (100 %)까지 변화함을 보이고 있으며, 800 °C에서는 60 %에서 AlN(100 %)까지의 변화를 보여주고 있다. 메인피크를 비교해보았을 때에도 750 °C 가 근소한 차이로 AlN에 가까운 결과를 나타내었다. 이는 동일한 소스를 비율에서 반응하는 영역의 온도에 차이로 인해 반응률을 다르게 할 수 있음과 상기 결과로부터 온도가 높을수록 Ga과의 반응률이 높아짐을 볼 수 있다.

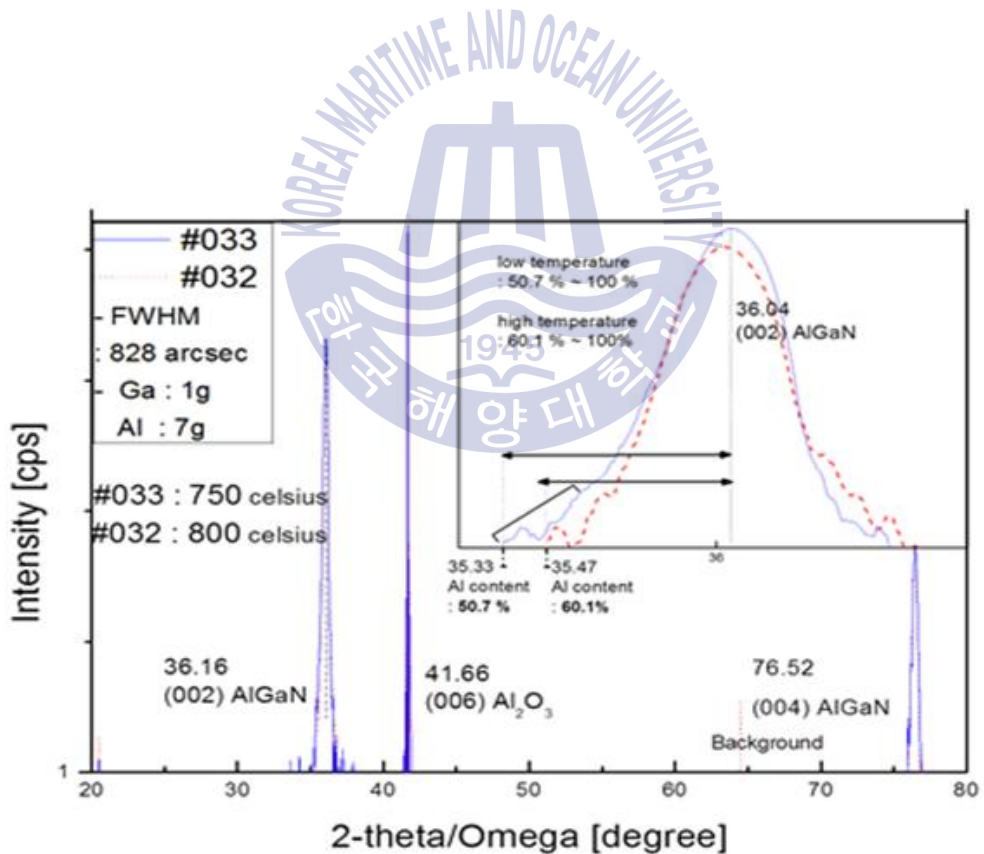


Fig. 36 소스존 온도에 따른 graded AlGa₂N XRD 그래프 비교

제 5 장 결 론

본 논문에서는 mixed-source HVPE를 이용하여 2인치 사파이어 기판위에 조절장치없이 graded AlGaIn를 성장하였다. III족 소스로 NH₃가스를 사용하였고 캐리어가스로 N₂를 흘려주었다. 소스영역의 RF 가열을 위해 전도성이 있는 graphite 보트를 이용하였다.

2인치 사파이어기판위의 mixed-source HVPE 법을 이용해 별도의 완충층 및 장치 없이 high content Al graded epilayer를 성장하였고, roughness와 thickness를 확인하기 위해 AFM, SEM을 통해 관찰하였다. 기판은 비교적 큰 roughness를 가졌으며 약 250 nm 두께로 성장되었다. XRD 2-theta/omega 스캔을 통해 (002), (004)피크를 확인하였으며 이로 인해 결정성있는 성장임을 확인할 수 있었다. Graded AlGaIn 에피층을 증명하기 위해 EDS line scan에 따른 Al과 Ga 성분변화를 확인하였다. 보다 신뢰성이 높은 결과를 나타내기위해 TEM 분석을 통해 콘트라스트와 at %로 성분 표기를 나타내었다.

TEM 콘트라스트 측정결과, 밝은 콘트라스트와 어두운 콘트라스트가 확연히 구분되어지지 않고 점차적으로 변하는 하나의 층에서의 관찰을 통해 단일 에피층에서 성분이 점진적으로 변화함도 확인할 수 있었다. 전반적인 Ga의 분포를 보면 위치에 따라 콘트라스트의 강도도 변화함을 알 수 있는데 이는 콘트라스트의 강도가 원자번호에 따른 세기에 따라 나타나지만 제작된 시편의 두께에도 영향이 있음을 알 수 있다.

Ga, Al 성분 변화를 at %로 수치화하여 나타낸 결과, 기판에서 표면으로 갈수록 Al이 감소하는 경향을 확인하였다. 이는 첫째, Al과 Ga의 HCl과의 반응물의 차이로 인해 GaCl과 AlCl₃의 분자분율 차이가 발생되어 영향을 끼치며 둘째, Al의 원자분율이 증가할수록 전체적으로 AlGaIn층의 Al 조성이 선형적으로 증가하지 않는 이유는 혼합소스의 Ga과 Al이 액상 소스보트에서 Al의 distribution coefficient의 차이로 인해 소스 표면의 Al의 과분포로 인한 고상 AlGaIn 층의 Al 분포의 증가, 혹은 Ga과 Al의 액상 혼합소스의 과포화로 인하여 고상 AlGaIn 층의 Al 분포의 감소등의

영향으로 판단된다. 또한 장비 내 휘발에 대한 기인과 온도의 영향이라 생각하였으며, 각 생성물의 무게감량은 이론적인 감량과 상이하게 측정되었고 이는 반응률이 100%에 도달하지 않았기 때문이라 판단하였다. 반응율에 영향을 미치는 요인은 단순히 온도뿐만 아니라 혼합 비율, 반응시간 등도 기여할 것으로 생각되어 Al, Ga의 혼합비율과 소스존 온도를 조절하여 실험하였고 Al의 성분량을 확인하기 위하여 35°에서 37° 부근에서 AlGa₃N (002) 피크를 비교해보았다.

AlGa₃N 성장 시, 첫 번째 성장 변수로 혼합비율을 0.4와 0.04로 달리하여 실험한 뒤 Vegard's law에 따라 AlGa₃N의 Al성분을 계산하였다. 0.04비율은 약 61%에서 AlN(100%)까지 변화함을 보이고 있으며, 0.4비율에서는 39%에서 AlN(100%)까지의 변화를 보여주고 있다. 메인피크를 비교해보았을 때에도 0.04는 AlN에 가까운 결과를 나타내었으며 0.4는 전반적으로 graded하게 성장된 AlGa₃N에 가까웠다. 이는 동일한 소스를 혼합하여도 비율에 따라 HCl과 반응성에 차이를 가져옴을 알 수 있다. Al 28g과 소량의 Ga 1g를 첨가한 비율의 0.04보다 0.4 정도의 비율로 Ga를 혼합할 경우 AlGa₃N의 Al 성분폭을 넓게 늘릴 수 있었다.

AlGa₃N 성장 시, 두 번째로 성장 변수로 소스존 온도를 750 °C, 800 °C에서 성장하여 실험 한 후 37° 부근에서 AlGa₃N (002) 피크를 비교해보았다. Vegard's law에 따라 AlGa₃N의 Al 성분을 계산해보았을 때, 750 °C은 약 51%에서 AlN(100%)까지 변화함을 보이고 있으며, 800 °C에서는 60%에서 AlN(100%)까지의 변화를 보여주고 있다. 메인피크를 비교해보았을 때에도 750 °C가 근소한 차이로 AlN에 가까운 결과를 나타내었다. 이는 동일한 소스를 비율에서 반응하는 영역의 온도에 차이로 인해 반응률을 다르게 할 수 있음을 볼 수 있다. 상기 결과로부터 온도가 높을수록 Ga과의 반응률이 높아짐을 볼 수 있다.

이를 통해 Mixed-source HVPE 방법으로 성장 시, Al과 Ga의 성분을 조절해 한 개의 epi layer에 조성비를 graded하게 나타낼 수 있을 뿐만 아니라 AlN epi의 성장도 가능할 것으로 보인다. 또한 온도와 성장 메탈소스의 양이 영향을 끼침을 알 수 있었다. 향후 실험변수의 최적화와 단일 성장층만으로 dislocation을 줄인 high quality의 graded AlGa₃N 에피층을 생성할 수 있는 HVPE 성장법으로 자리매김할 가능성을 높여야 할 것이다.

참고문헌

- [1] W. A. Harrison, *Electronic Structure and Properties of Solids : The Physics of the Chemical Bond*, (Dover, New York, 1989), p. 176
- [2] S. Strite and H. Morkoc, *J. Vac. Sci. Technol. B* 10(4), 1237 (1992).
- [3] A. A. Allerman, M. H. Crawford, A. J. Fischer, K. H. A. Bogart, S. R. Lee, D. M. Follstaedt, P. P. Provencio, D. D. Koleske, *J. Cryst. Growth* 272, 227 (2004).
- [4] B. S. Kang, H. T. Wang, F. Ren, S. J. Pearton, *J. Appl. Phys.* 104, 031101 (2008).
- [5] S. R. Lee, A. F. Wright, M. H. Crawford, G. A. Petersen, J. Han, R. M. Biefeld, *Appl. Phys. Lett.* 74, 3344 (1999).
- [6] W. Shan, W. Walukiewicz, J. W. Ager III, E. E. Haller, J. F. Geisz, B. J. Friedman, J. M. Olsen and S. R. Kurtz, "Band Anticrossing in GaInNAs Alloys," *Phys. Rev. Lett.* 82(6), 1221-4 (1999).
- [7] A. Yasan, R. McClintock, K. Mayes, D. Shiell, L. Gautero, S. R. Darvish, P. Kung, M. Razeghi, *Appl. Phys. Lett.* 83, 4701 (2003).
- [8] Y. J. Yu, M. Y. Ryu, P. W. Yu, D. J. Kim and S. J. Park, *J. Korean Phys. Soc.* 28, 134 (2001).
- [9] J. H. Chen, Z. C. Feng, H. L. Tsai, J. R. Yang, P. Li, C. Wetzels, T. Detchprohm and J. Nelson, *Thin Solid Films* 498, 123 (2005).
- [10] J. Simon, V. Protasenko, C. Lian, H. Xing, D. Jena, *Science*, 327, 5961 (2010) pp 60-64.
- [11] Y. Taniyasu, M. Kasu, *Diamond and Related Materials*, 17, 7-10 (2008) pp 1273-1277.
- [12] S. Li, M. Ware, J. Wu, P. Minor, Z. Wang, Z. Wu, Y. Jiang and G. J. Salamo, *J. Appl. Phys.*, 101, 122103 (2012).
- [13] C. H. Wang, C. C. Ke, C. Y. Lee, S. P. Chang, W. T. Chang, J. C. Li, Z. Y. Li, H. C. Yang, H. C. Kuo, T. C. Lu and S. C. Wang, *Appl. Phys. Lett.*, 97, 261103 (2010).
- [14] X. Pan, X. Wang, H. Xiao, C. Wang, C. Feng, L. Jiang, H. Yin, H. Chen, *J. Cryst. Growth*, 331, 29 (2011).

- [15] T. Kinoshita, T. Obata, H. Yanagi, S. Inoue, Appl. Phys, 102, 012105 (2013).
- [16] A. A. Uamaguchi, Appl. Phys. Lett. 96, 15911 (2010).
- [17] J. Li, K. B. Nam, J. Y. Lin, H. X. Jiang, Appl. Phys. Lett. 79, 3245 (2001).
- [18] M. L. Nakarmi, K. H. Kim, K. Zhu, J. Y. Lin, H. X. Jiang, Appl. Phys. Lett. 85, 3769 (2004).
- [19] P. Kidd, D.J. Dunstan, H.G. Colson, M.A. Lourenço, A. Sacedo'n, F. Gonza'lez-Sanz, L. Gonza'lez, Y. Gonza'lez, R. Garc'ia, D. Gonza'lez, F.J. Pacheco, P.J. Goodhew, J. Cryst. Growth. 169, 649 (1996).
- [20] M. Kim, Y. Do, H. C. Kang, D. Y. Noh, and S. Park, Appl. Phys. Lett. 79, 17 (2001) pp 2713.
- [21] M.-W. Ha, M.-K. Han, and C.-K. Hahn, "Oxidation Process of GaN Schottky Diode for High-Voltage Applications", Trans. KIEE, vol. 60, no. 12, pp.2265-2269, Dec., 2011
- [22] Y.-J. Lin, Y.-L. Chu, W.-X. Lin, F.-T. Chien, and C.-S. Lee, "Induced changes in surface band bending of n-type and p-type AlGa_N by oxidation and wet chemical treatments", J. Appl. Phys., vol. 99, no. 7, April, 2006
- [23] S. Shin, Y. Jung, J. Lee, Y. Lee, M. Lee, J. Lee, I. Lee, Y. Hahn, and S. Hahm, IEIE 40, 7 (2003) pp. 18-25
- [24] 전자자료사, 2003. Optical Device : 질화물 반도체를 이용한 차세대 조명용 백색 LED 기술, 반도체 통권 186호 pp.1-10
- [25] S. Jung, H. Jeon, G. S. Lee, S. M. Bae, W. I. Yun, K. H. Kim, S. N. Yi, M. Yang, H. S. Ahn, S. Kim, Y. Yu, S. H. Cheon, and H. J. Ha, Jo, J. Korean Cryst. Growth Cryst. Technol. 22 11 (2012)
- [26] Hakis Morkoc, Wiley-VCH, "Handbook of Nitride Semoconductors and Devices", 1~100, Wiley-VCH (2008).
- [27] A. F. Wright, J. Appl. Phys. 82 6 (1998)
- [28] B. Troy, M. Ashley, V. Zeinab, L. Peng, and S. Jason., High temperature HVPE of AlN on sapphire templates, Phys. Status Solidi C, 11 [3-4] 373-376 (2014).

- [29] A. Koukitu, J. Kikuchi, Y. Kangawa, Y. Kumagai, J. Cryst. Growth, 281 1 (2005) pp 47-54
- [30] Y. Kumagai, T. Yamane, T. Miyaji, H. Murakami, Y. Kangawa, and A. Koukitu, Hydride vapor phase epitaxy of AlN: thermodynamic analysis of aluminum source and its application to grow, Phys. Stat. Sol., (c) 0[7] 2498 - 2501 (2003).
- [31] F. Yun, M. A. Reshchikov, L. He, T. King and H. M. S. W. N. L. Wei, J. Appl. Phys, 92 8 (2002)
- [32] 산업대학원 2003. HVPE법에 의한 GAN 기판 제작에 관한 연구, 한밭대학교 산업대학원:재료공학과
- [33] S. M. Kim, J. Y. Hwang, 고분자과학과기술 제25권 제3호(2014.06)pp.239-243 Introduction and Applications of Low-kV High-Resolution Transmission Electron Microscopy
- [34] D. Kim, S. Hong, T. Chung, S. H. Lee and J. H. Bake, Korean J. Mater. Res. Vol 25, No. 1 (2015)
- [35] D. Guojian, G. Liwei, X. Zhigang, C. Yao, X. Peiqiang, J. Haiqiang, Z. Junming and C. Hong, J. Cond. 31, 3 (2010) 3.

