



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](#)

이학박사 학위논문

GaN on Si 기술 구현을 위한 실리콘 기판 상의
텅스텐카바이드 버퍼 성장과 GaN 성장

Growth of GaN and Tungsten carbide buffer layer on Si
substrate for the realization of GaN on Si technology



지도교수 장지호

2016년 8월

한국해양대학교 대학원

응용과학과

최성국

본 논문을 최성국의 이학박사 학위논문으로 인준함

위원장 안 지 훈 (인)

위 원 장 지 호 (인)

위 원 김 정 창 (인)

위 원 오 동 철 (인)

위 원 이 효 중 (인)

2016 년 7 월 29 일

한국해양대학교 대학원

목 차

목 차	i
표 목차	iii
그림목차	iv
국문요약	vii
ABSTRACT	ix

제1장 서 론

1.1 GaN 관련 연구 상황	1
1.2 GaN-on-Si 기술	10
2.2.1 GaN-on-Si 기술의 개요	10
2.2.2 GaN-on-Si 기술구현 시 문제점	11
1.3 Tungsten carbide 버퍼 도입의 제안	12
1.4 본 연구의 제안 및 목표	14
참고문헌	15

제2장 시료제작 및 특성평가 방법

2.1 시료 제작방법	18
2.2.1 스퍼터링시스템	18
2.2.2 가스소스 분자선예피택시	22
2.2 특성평가 방법	33
2.2.1 성장박막의 결정성 평가	33
2.3.2 표면 및 계면상태 분석	44
참고문헌	72

제3장 Si 기판상의 Tungsten carbide 성막 기술

3.1 종래의 연구 상황	73
3.2 본 연구의 제안 및 목표	73
3.3 Tungsten carbide성막을 위한 Si 기판 전처리 조건	74

3.4 Si 기판에 초고진공 스퍼터를 이용한 Tungsten carbide 성막	77
3.5 Tungsten carbide 층의 역학 검토	81
3.6 Si 상에 성막된 Tungsten carbide의 물성	82
3.7 결론	85
참고문헌	86

제4장 GS-MBE를 이용한 GaN 성장 기술 검토

4.1 종래의 연구 상황	87
4.2 본 연구의 제안 및 목표	88
4.3 GSMBE를 이용한 GaN의 저온 성장조건	88
4.3.1 성장온도	88
4.3.2 V/III ratio	93
4.4 GSMBE를 이용한 GaN의 고온 성장조건	110
4.4.1 성장온도	110
4.4.2 V/III ratio	112
4.5 GSMBE 성장시 GaN의 성장 역학에 대한 고찰	118
4.6 결론	126
참고문헌	127

제5장 WC/Si 상의 GaN 성장 기술 검토

5.1 종래의 연구 상황	130
5.2 본 연구의 제안	130
5.3 초기성장 조건의 검토	131
5.4 결함 저감 기술 적용 결과	137
5.5 WC 상에 성장된 GaN 박막의 물성	141
5.6 결론	147
참고문헌	148

제6장 본 연구의 결론	150
--------------------	-----

표 목차

Table 1.1 Basic properites of wide band-gap semiconductor	2
Table 1.3 Physical properties of metal carbide	12
Table 1.4 Physical properties of tungsten carbide	13
Table 5.1 Properties of grown GaN on WC	107



그림 목차

Fig. 1.1 The crystal structure of GaN (a) zinc blende GaN (b) wurtzite GaN and (c) rock salt GaN	5
Fig. 1.2 Stacking way of GaN (a)Wurtzite, (b)Zincblende	6
Fig. 1.3 Bandgap energy of III-nitride semiconductor	9
Fig. 2.1 Schematic illustration of sputtering method	20
Fig. 2.2 Diagram of DC sputtering system	21
Fig. 2.3 Molecular flux distribution across a substrate in the MBE chamber axially (a) and non-axially (b) with respect to the effusion cell orifice	28
Fig. 2.4 Schematic illustration of the geometry of the substrate-effusion cell system indicating the polar coordinates of an arbitrary substrate surface point P	29
Fig. 2.5 Schematic illustration of MBE System	30
Fig. 2.6 Growth from molecular Beam	32
Fig. 2.7 Bragg's law	36
Fig. 2.8 Diagram of x-ray diffraction	37
Fig. 2.9 Recombination processes of photoluminescence spectra	41
Fig. 2.10 Schematic diagram of the photoluminescence.	42
Fig. 2.11 Diagram of AFM	43
Fig. 2.12 Composition of AFM	47
Fig. 2.13 Reciprocal lattice of FCC structure	51
Fig. 2.14 Electron diffraction of rough surface	52
Fig. 2.15 Reciprocal lattice and RHEED pattern of rough surface	53
Fig. 2.16 The X-ray photon transfers	55
Fig. 2.17 Universal curve for electron mean free path.	58

Fig. 2.18 Description of (a) injected electron-beam interaction in solid and (b) Secondary electron analysis.	61
Fig. 2.19 Schematic diagram of SEM	62
Fig. 2.20 Schematic diagram of TEM	64
Fig. 2.24 TEM of (a) diffraction pattern and (b) high resolution image	65
Fig. 2.25 Description of Hall effect measurement	67
Fig. 2.26 Van der Pauw configuration	69
Fig. 2.27 Description of four-probe measurement.	71
Fig. 3.1 Surface SEM image of (a) WC/Si, (b) peeled WC/Si. REHEED pattern of Si(111) (c) without HF treatment, and (d) with HF treatment	76
Fig. 3.2 XRD patterns of sputtered WC/Si layers	78
Fig. 3.3 XRD patterns of sputtered WC/Si layers	80
Fig. 3.4 SEM images of reacted Ga/Si and GaWC/Si at 850°C	82
Fig. 3.5 Surface energy measurement results	84
Fig. 4.1 Variation of RHEED intensity under different temperature	90
Fig. 4.2 Variation of XRD FWHM and growth rate of LT-GaN under different temperature	92
Fig. 4.3 Surface of the LT buffer layers	95
Fig. 4.4 GaN epitaxial layers grown on different LT buffer layers	97
Fig. 4.5 XRD FWHM and RMS of grown GaN epitaxial layers	99
Fig. 4.6 Raman spectrum of the LT-GaN buffer layers	101
Fig. 4.7 EBSD pole-figures of LT-GaN buffer layers	103
Fig. 4.8 FE-SEM images of KOH etched HT-GaN surfaces	105
Fig. 4.9 Schematic drawing of the atomic arrangement of GaN layers grown on sapphire surface; (a) Ga-polar GaN and (b) N-polar GaN	107

Fig. 4.10. Variation of XRD FWHM and growth rate of HT-GaN under different temperature	111
Fig. 4.11 Growth rate of GaN under different V/III ratio.	113
Fig. 4.12 XRD rocking curve and RHEED patterns of GaN under different V/III ratio.	115
Fig. 4.13 Growth rate of GaN grown under NH ₃ -rich condition	117
Fig. 4.14 Diagram of reactions in transition layer on GaN growth surface	119
Fig. 4.15 RHEED patterns of GaN grown under NH ₃ -rich condition.	121
Fig. 4.16 AFM images of grown GaN	123
Fig. 4.17 PL spectra of the GaN grown under NH ₃ -rich condition.	125
Fig. 5.1. XRD 2theta-omega scan of GaN grown on WC/Si(111)	132
Fig. 5.2 Raman result of GaN grown on WC/Si(111)	134
Fig. 5.3 FE-SEM images of GaN grown on WC/Si(111)	136
Fig. 5.4 2Theta-omega scan by using defect reduction techniques	138
Fig. 5.5 XRD FWHM and intensity by using defect reduction techniques	139
Fig. 5.6 PL results by using defect reduction technique	140
Fig. 5.7 Temperature dependant LT- PL results of GaN on WC/Si	142
Fig. 5.8 LT- PL results of GaN on WC/Si	143
Fig. 5.9 Dislocation density of GaN depend on thickness of film	146

GaN on Si 기술 구현을 위한 실리콘 기판 상의 텅스텐카바이드 버퍼 성장과 GaN 성장

최성국

응용과학과

한국해양대학교 대학원

초 록

GaN는 고온 동작 소자, 고출력 소자, 단파장 광소자 등의 응용에 많은 잠재력을 가지고 있어 활용성이 매우 높고, 유망한 재료이다. 최근 생산효율 증가 및 저 가격화, 대구경화 추세와 더불어 Si 기판을 활용한 GaN 성장기술 개발에 대한 관심이 높아지고 있으나 Ga에 의한 Si의 melt-back etching 현상으로 인해 원하는 결과를 얻지 못하고 있다. 이러한 문제를 해결하기 위하여 본 연구에서는 텅스텐카바이드 버퍼를 제안하며, Si 기판상에 성막된 텅스텐카바이드에 GS-MBE를 이용하여 단결정 GaN의 성장이 가능함을 확인하였다.

제1장에서는 GaN에 대한 기본적인 내용과 GaN on Si 기술과 해결과제를 설명하고 텅스텐카바이드 버퍼에 대해서 설명하였다.

제2장에서는 텅스텐카바이드와 GaN 성장을 위해 스퍼터링시스템, 가스소스 분자선에피택시 방법을 이용한 박막 성장 방법에 대해 서술하고, 성장된 박막의 특성 분석 기술에 대해 설명하였다.

제3장에서는 Si 기판상에 텅스텐카바이드 버퍼를 제작하기 위한 성막 결과와 성막된 텅스텐카바이드 버퍼의 기본적인 물성에 관하여 설명하였다.

제4장에서는 성막된 텅스텐카바이드 버퍼 상의 GaN 성장을 위한 기초 연구로, 복잡한 성장역학을 가진 GS-MBE에서 성장조건에 따른 GaN 성장 결과에 대해 설명하고 GaN 성장역학에 관하여 고찰하였다.

제5장에서는 Si 기판상에 성장된 텅스텐카바이드에 GaN 성장을 위하여 저온
버퍼 및 결함저감기술 사용에 대하여 설명하고 GaN 성장 가능성을 확인하고,
성장된 박막의 물성에 대해 설명하였다.

제6장에서는 본 연구에서 얻은 결과를 정리하여 요약 및 결론에 대하여 기
술하여, WC/Si 상에 단결정 GaN 성장이 가능하며, 결정성 향상이 가능함을 확
인하였다.



Growth of GaN and Tungsten carbide buffer layer on Si substrate for the realization of GaN on Si technology

SungKuk Choi

Department of Applied Science
Graduate School of Korea Maritime University

Abstract

GaN is a material of great interest for a lot of potential in applications such as high-temperature operation, high-voltage, short-wavelength light devices. Recently, the interest in the development of GaN on Si technology is increasing as in order to increasing efficiency and lower cost, in accordance with the trend of large diameter substrate.

However, in GaN on Si technology, satisfactory growth result has not obtained because of the melt-back etching of Si due to Ga and crystallographic problems. To solve these problems, I propose tungsten carbide as a buffer layer and confirmed the possibility of the growth of GaN on Tungsten carbide on Si substrate. I confirmed that it is possible to grow a single crystal GaN on the tungsten carbide using GS-MBE.

In the first chapter, I describe the basic physical properties of GaN, GaN on Si technology and tungsten carbide for as a buffer to GaN growth.

In Chapter 2, introduce growth methods: sputtering system for tungsten

carbide, gas source molecular beam epitaxy, and described the characteristic analysis techniques.

In Chapter 3, I described growth results of tungsten carbide buffer layers on Si substrate and analyzed those physical properties

In Chapter 4, GaN growth mechanism depend on growing conditions in the GS-MBE with a complex growth dynamics was discussed as a basic research

In Chapter 5, I described low-temperature GaN buffer and defect reduction technologies for GaN growth on tungsten carbide/Si, the physical properties of the grown GaN films were described.

In Chapter 6, The summarizes the results obtained in this study



제 1장 서 론

1.1 GaN 관련 연구 상황

최근 반도체 분야에서 III-V 족 화합물 반도체 연구 증가에 따라 소형/경량화, 저전력, 장 수명 등의 특징을 나타내는 광소자, 전력소자 등의 응용분야 또한 급격히 확대되고 있다. 특히 GaN, SiC와 같은 넓은 밴드갭(wide bandgap) 반도체 재료를 바탕으로 하는 소자는 최근 많은 관심의 대상이 되고 있으며 이러한 재료들은 표 1-1에서 나타낸 것처럼 고온에서 높은 안정성, 높은 열전도도, 높은 항복전압(breakdown voltage) 특성 때문에 고온 동작 소자, 고출력 소자, 광소자 등 다양한 소자 제작에 많은 잠재력을 가지고 있다 [1]-[4]. wide bandgap 재료를 사용하면 정보 저장 기록밀도 향상을 위한 단파장 광원의 개발이 가능하며, 고출력에서 동작 가능한 전자소자, 고온에서 동작하는 시스템 등에 사용될 수 있고 Wide Bandgap 특성에 따른 천연색 구현이 가능한 광 소자 개발도 가능하다.

이러한 광 소자 제작에 사용되는 반도체 재료는 발광 천이 확률이 높은 직접 천이형 물질을 사용하며 p-n 접합의 형성이 양호하게 이루어져야한다. 또한, 낮은 결함밀도를 가지는 고품질의 소자를 개발하기 위해 고품질의 단결정 기판도 필요하게 된다. SiC 단결정은 우수한 단결정 박막 성장 기술이 개발되어 초기에는 단파장 광원으로 큰 각광을 받았지만, 간접 천이형 반도체라는 물질 자체의 단점으로 인한 한계가 나타나고 있다. 반면 GaN는 상온에서 3.39 eV의 밴드갭 에너지를 갖는 직접 천이형 화합물 반도체로 기대를 모으고 있다. GaN 와 같은 질화물 반도체

체는 밴드갭 조절을 통해 에너지 간격이 1.9 eV(InN) 에서 6.2 eV(AlN) 까지 광범위하게 조절할 수 있는 넓은 밴드갭(Wide Bandgap) 을 가지고 있기 때문에 조성변화를 통해 GaAs, InP 등의 기존 화합물 반도체로는 불가능했던 자외선에서 가시광 영역까지 발광하는 광소자에 응용이 가능하다 [2],[5]. 또한 기존의 화합물 반도체에 비해 높은 열전도도, 높은 파괴전압, 큰 포화전자속도를 갖고 고온에서 구조적 안정성이 매우 우수한 장점을 가지고 있어 광소자뿐만 아니라 고온동작, 고출력 전자소자 제작을 위한 소재로 주목을 받고 있다.

Table 1.1 Basic properties of wide band-gap semiconductors

Properties	Semiconductor Materials					
	Si	GaAs	GaP	h-GaN	3C-SiC	6H-SiC
Bandgap(eV) at RT	1.1	1.4	2.3	3.39	2.2	2.9
Band transition type	Indirect	Direct	Indirect	Direct	Indirect	Indirect
Crystal Structure	Diamond	Zinc-Blende	Zinc-Blende	Wurtzite	Zinc-Blende	Hexagonal
Lattice parameters (Å)	a=5.4310	a=5.6533	a=5.4505	a=3.189 c=5.185	a=4.3596	a=3.08 c=15.12
Melting point	1420	1240	1470	-	2830	-
Density (g/cm ³)	2.32002	5.3176	4.138	6.10	3.166	3.211
Thermal expansion coefficient (10 ⁻⁶ /K)	$\Delta a/a=3.59$	$\Delta a/a=6$	$\Delta a/a=5.5$	$\Delta a/a=5.59$ $\Delta c/c=3.17$	$\Delta a/a=2.77$	$\Delta a/a=4.2$ $\Delta c/c=4.68$
Thermal conductivity (W/cmK)	1.5	0.5	0.8	1.3	4.9	5

질화물 박막의 제작 시 구성원소의 일정한 조성 비를 유지하기가 매우 어려운데 이는 평형 상태에서 질소 기체의 증기압이 높아 질소가 방출 확률이 높기 때문인 것으로 알려져 있다. 이를 방지하기 위하여 성장 온도를 낮추면 원소의 확산이 낮아져 결정성 확보의 어려움이 발생한다. 또한 GaN 성장 에서 큰 문제점 중의 하나는 GaN와 격자정합(lattice match)을 이루는 기판이 개발되지 못해 고품질의 단결정 GaN를 성장에 적당한 기판재료가 없다는 것이다. 기판소재를 선택하는 것은 GaN 뿐 아니라 대부분의 물질 성장에 있어 가장 중요한 관건의 하나로 고려되고 있다. 따라서 GaN 성장을 위해 GaN 와 유사한 결정구조를 가지는 기판 위에 이중 에피택시(heteroepitaxy)에 의한 박막층을 성장시켜야 하는데 이를 위해서는 기판과 박막간의 격자상수 차이가 가능한 한 적은 소재를 선택하는 것이 결정결함을 최소화할 수 있는 방법이다. 따라서 GaN와 격자정합이 비슷한 기판 SiC[6,7], Si[8], MgO[9], GaAs[10] 등을 이용하여 GaN를 성장하는 연구가 진행되고 있다. 이러한 기판 소재 연구와 더불어 GaN 응용소자의 저가격화 및 성장효율화를 위해 GaN 성장의 대형화 노력도 진행되고 있다. 지금까지 앞서 설명한 여러 기판들을 대형화하기 위한 노력이 진행되었으나 경제적으로 가장 현실성 있는 기판인 Si 상의 GaN 성장이 가장 유력화 되고 있으며 GaN on Si 기술의 구현을 위한 노력이 진행되고 있다.

1.1.1 GaN의 물리적 특성

GaN, AlN, InN와 같은 III-V 족 화합물 반도체의 결정구조는 그림 1.1과 같이 화학 조성은 동일하나 Wurtzite, Zinc blende, Rock salt 의 세 가지의 형태를 가지는 것으로 알려져 있다. Wurtzite 구조는 hexagonal unit 으로 a와 c의 격자 상수를 가지고 space group symmetry는 $P6_3mc(C4_6v)$ 이고, point group symmetry는 $C6V(6mm)$ 이다[11]. 여기에 두 개의 hexagonal closed packed 구조의 sub-lattice들이 C축으로 5/8만큼의 간격으로 두 종류의 원자들이 결합된 형태이다. Zinc blende 구조는 cubic unit을 가지고, 4개의 III족 원자와 4개의 질소 원자를 포함하고 있는 구조이며 $F4_3m(Td_2)$ 의 space group을 가진다. Rocksalt 구조는 cubic unit을 가지고, 각 원자는 6개의 nearest neighbor를 가지는 구조이다. Rock salt 구조의 space group은 $Fm3M(O_h)$ 이다[12]. GaN, AlN, InN의 경우 일반적으로 cubic과 hexagonal 구조를 이루며 III족과 V족 원소 적층 순서의 차이로 인해 구별된다.

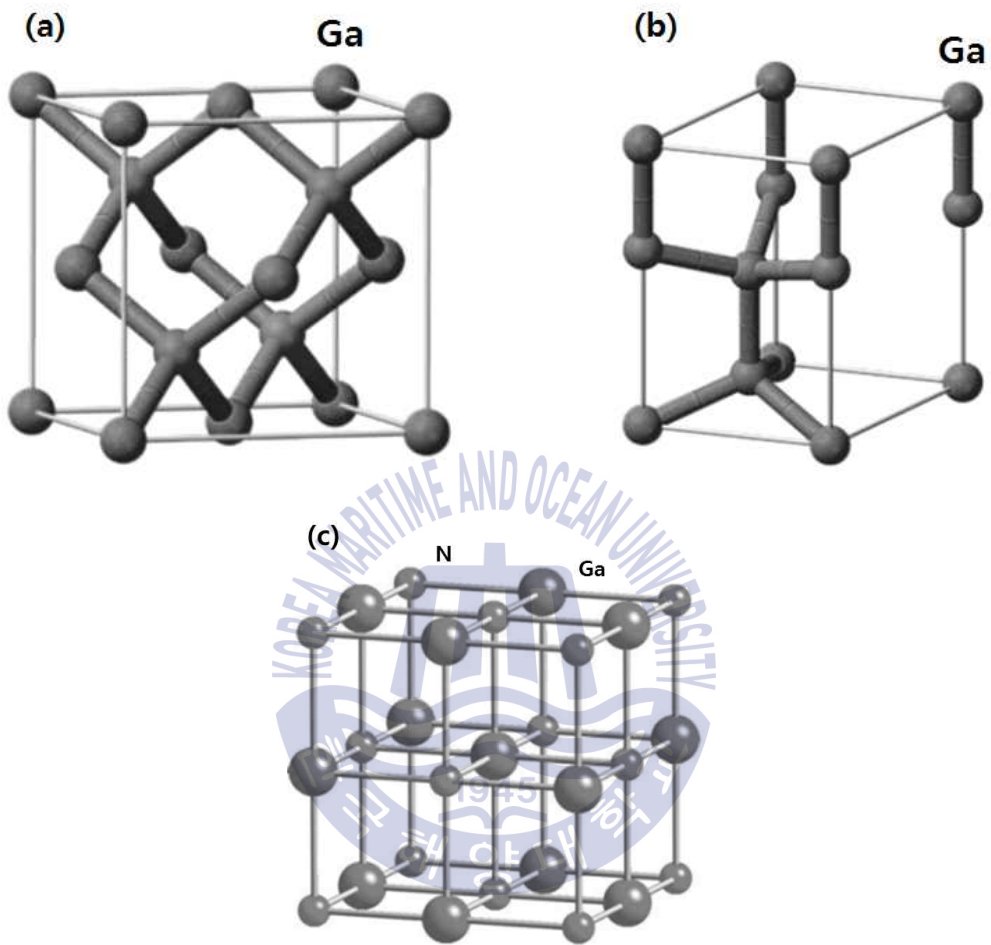
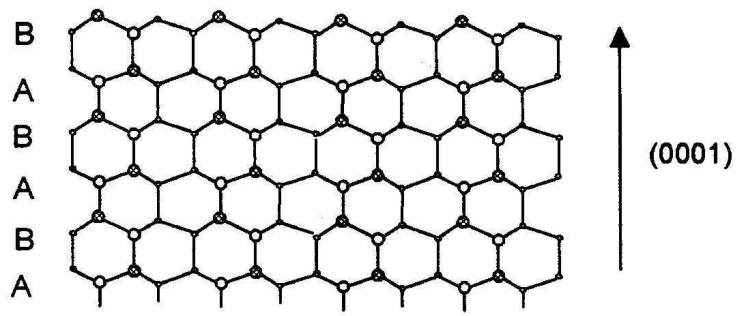
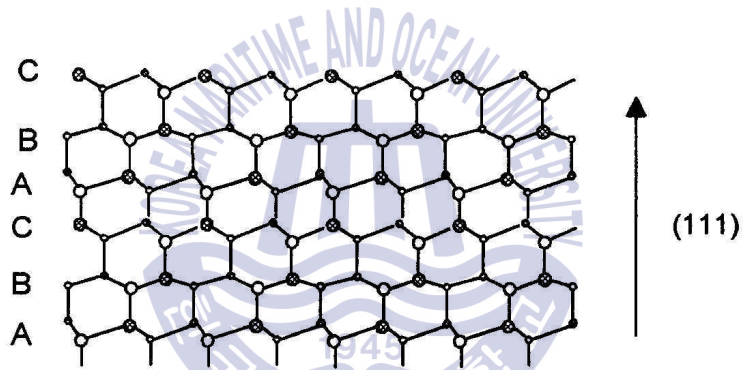


Fig. 1.1 The crystal structure of GaN

(a) zinc blende GaN (b) wurtzite GaN and (c) rock salt GaN



(a) Wurtzite



(b) Zincblende

Fig. 1.2 Stacking way of GaN (a)Wurtzite, (b)Zincblende

1.1.2 화학적 특성

GaN는 고온에서도 화학적으로 매우 안정하여 고온 및 부식성 환경에서 작동되는 소자의 재료로 응용될 수 있고, 경도가 매우 커서 보호 코팅 재료로서도 이용 가능하다. 그러나 이러한 GaN의 화학적 안정성은 반도체 소자 제작시 습식 식각(etching)이 어려워 공정을 어렵게 하는 요소로 작용하기도 한다.

GaN는 상온에서 산, 염기에서는 잘 녹지 않지만 높은 온도의 알칼리 용액에서는 느린 속도로 녹는다고 알려져 있으며[13] 결정의 질이 나쁜 경우 NaOH, H₂SO₄, H₃PO₄에 빠른 속도로 녹는다. 따라서 이러한 용액에 GaN를 etching 하는 방법으로 박막의 결함과 결함밀도를 정량적으로 결정할 수 있다[14-18]. 수많은 연구자들의 노력에도 불구하고 지금까지 GaN의 화학적 에칭 과정에 대한 내용은 정립되지 않은 상태에 있지만 소자 기술 발달로 인하여 GaN의 기본 특성 연구를 더욱 더 필요로 할 것이다. 또한 GaN의 열적 안정성과 분해에 관한 연구가 많이 진행되어 왔지만 각 연구자들이 합성한 GaN의 품질의 차이로 인하여 다양한 결과가 보고되고 있다[19-22]. GaN의 열적 안정성은 고출력, 고온에서 작동되는 소자의 응용에 중요한 변수가 될 것이다.

1.1.3 GaN의 전기적 특성

GaN의 전기적 특성을 조절하는 것은 GaN 관련 소자 개발에 있어 가장 중요한 사항이다. 기존 연구에서 도핑되지 않은 GaN의 경우 대부분 n형으로 확인되고, 전자농도가 $\sim 10^{16}/\text{cm}^3$ 정도의 전기적 특성을 나타내었다[23,24]. 이러한 캐리어를 설명하기 위해 많은 연구가 행하여졌지만 불순물을 확인하지 못하였다. 따라서 많은 연구자들이 질소의 공공

(nitrogen vacancy)으로 인한 자연 결함(native defects)로 인해 대부분 n형 반도체로 존재한다고 판단하고 있다. 따라서 p형 반도체 박막을 얻기 위해 많은 양의 불순물을 도핑하게 되는데, 너무 많은 양을 도핑하면 절연 박막이 되기 쉬우므로 전자 농도가 낮은 GaN 박막 성장이 필요하다. 따라서 GaN의 P형 도핑기술의 기술개발이 주요한 연구 관심이 되고 있고, 고농도 및 양질의 p형 박막을 얻는 데는 상당한 어려움이 있으며 소자 제작을 위해 많은 연구가 이루어지고 있다. 현재까지는 주로 n형 불순물로는 Si 을, p형 불순물로는 Mg를 사용하고 있다.

1.1.4 GaN의 광학적 특성

GaN는 청색 발광소자로서의 가능성 때문에 광학적 특성에 관한 연구가 많이 이루어졌다. GaN가 II-VI족 화합물 반도체에 비해 고 휘도의 발광소자가 되는 이유는 직접 천이형 밴드 갭(direct band gap)을 가지기 때문이며, II-VI족 화합물 반도체의 경우 박막 내에 존재하는 결함밀도에 의해 불균일한 strain을 유발하게 되면 따라서 이것이 광 특성에 큰 영향을 미치는 것으로 알려져 있다. 그러나 GaN의 경우 고밀도의 결정 결함($\sim 10^{10}/\text{cm}^3$) 이 박막 내에 존재함에도 불구하고 광 특성에 크게 영향을 주지 않는 것으로 알려져 있다 [25].

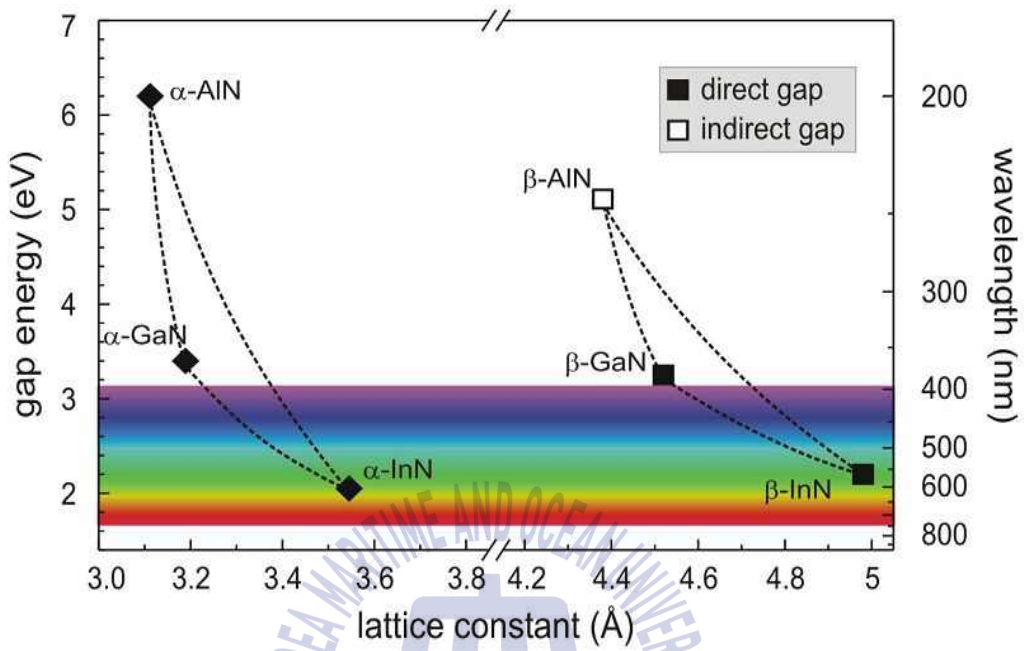
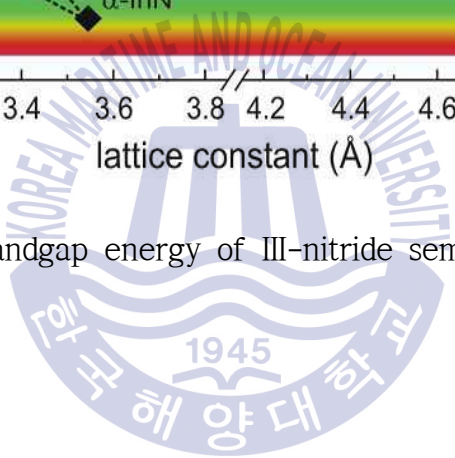


Fig. 1.3 Bandgap energy of III-nitride semiconductor



1.2 GaN-on-Si 기술

1.2.1 GaN-on-Si 기술의 개요

질화물 박막결정 성장에 사파이어 기판의 경우 현재까지 가장 현실적인 대안으로 많이 이용되고 있으나, 전기 절연체로 사파이어 기판 상에 성장한 질화물 박막결정을 이용한 소자는 수직형 전류 주입구조가 불가능하기 때문에 소자의 전극 구조가 복잡해지는 문제를 해결하지 못하고 있으며, 특히 생산효율 증가 및 저 가격화를 위한 대구경화에 대응하지 못함으로 인하여 대체 기판의 필요성이 증가하고 있다. 대구경화에 가장 유리한 기판으로는 Si 기판이 주로 언급되고 있는데, GaN의 대면적 생산의 기대로 인하여 Si 기판을 활용한 GaN 성장기술 개발에 대한 관심이 높아지고 있다.

최근 삼성에서는 8인치 Si(111) 상에 InGaN/GaN를 성장하여 blue LED를 구현하였으며, 기술결과 내부양자효율이 90 % 까지 확인되었으며, 이를 바탕으로 GaN on Si 에 대한 양산준비를 진행중이다. 또한 미국 Bridgelux 사와 일본 Toshiba 사는 8인치 GaN on Si LED 칩을 개발한 바 있으며, 사파이어기판을 대체하고 비용 경쟁력을 가지는 실리콘 기판에서 LED 칩 양산을 준비중이다. 중국 Lattice power 사는 실리콘 기판 상에 성장시킨 고효율 질화 갈륨계(GaN) LED의 양산을 위한 사업을 시작했다고 밝혔으며 Plessey 사 또한 그 뒤를 따를 예정이고, LG, Osram 을 포함한 세계 여러 업체들도 GaN-on-silicon 개발에 많은 연구를 진행하고 있으나, 대량 양산을 위해서는 새로운 버퍼층 및 성장기술 개발기술개발이 필요할 것으로 보고 있다.

1.2.2 GaN-on-Si 기술 구현 시 문제점

대면적 요구와 더불어 여러 연구에서 GaN를 Si 상에 성장이 하는 시도가 진행되었으나 원하는 결정성을 얻을 수 없었다. 그 이유는 물론 GaN와 Si 사이의 여러 가지 부정합, 즉 원자가 부정합 (hetero valency), 격자부정합 (lattice mismatch ; $f = -16.9\%$, $a_{\text{GaN}} = 0.318 \text{ nm}$, $a_{\text{Si}} = 0.384 \text{ nm}$), 열팽창 계수부정합 ($\alpha_{\text{GaN}} = 5.59 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_{\text{Si}} = 3.77 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) 등을 들 수 있지만, 더 큰 부정합을 가지고 있는 사파이어 기판 상에 발광소자 제작이 가능한 수준의 결정성장이 가능한 점과 비교할 때 Si 기판상의 GaN 성장이 갖는 가장 중요한 문제점으로는 Ga에 의한 Si의 melt-back etching 현상이 지적되어야 한다 [26].

이러한 문제를 해결하기 위하여 Si 상에 GaN 성장은 다각적인 방법으로 접근되고 있으며 Si 기판상에 AlN을 성장 후 GaN층을 형성, 여러 층의 AlGaN을 형성 후 GaN 성장, $\text{Al}_x\text{In}_y\text{Ga}_{(1-x-y)}\text{N}$ 의 조성을 변화시켜 성장 후 GaN을 형성 하는 방법과 SiN, SiC, HfN, Ge 등의 버퍼층을 이용한 성장이 대표적인 방법으로 연구되어졌다.

최근 브릿지룩스(Bridgelux)사는 8인치 직경의 Si 효율적인 가격으로 특수한 버퍼층을 이용하여 8인치 직경의 균열 없는 GaN-on-Si 기술을 개발하는데 성공했다고 발표했다 [27]. 이 성공적인 연구 성과로부터 Si 기판 상에 양질의 GaN 결정을 성장하기 위해서는 적절한 버퍼층의 선택과 구현이 중요함을 알 수 있다.

1.3 Tungsten carbide 버퍼 도입의 제안

1.3.1 금속탄화물

금속탄화물(metal carbide)은 transition metal 과 탄소 결합의 IV-VI 결합 물질로, 표에 나타낸 바와 같이 강도가 아주 강하고 높은 녹는점 고온에서 높은 안정성을 가지고 있는 물질이기 때문에 절단공구의 마감 코팅 등에 주로 사용되고 있다. 높은 녹는점과 안정성으로 인해 금속탄화물이 본 연구에서 Ga 과 Si 반응을 억제하기 위한 버퍼의 후보 재료로 검토되었다.

Table 1.3 금속탄화물의 물리적 특성

Phase	녹는점(°C)	강도(kg/mm ²)
TiC	2940	2900
ZrC _{0.97}	3420	2600
HfC _{0.99}	3820	2700
VC _{0.97}	2648	2900
NbC _{0.99}	3600	2400
TaC _{0.99}	3983	2500
Cr ₃ C ₂	1810	1300
Mo ₂ C	2600	1500
WC	2870	2100

1.3.2 텅스텐카바이드

본 연구에서는 Si과 GaN 사이의 화학적 반응을 억제할 수 있는 새로운 버퍼층을 필요로 하며 Tungsten carbide (WC, 탄화텅스텐)를 제안한다. WC는 hexagonal의 결정 구조를 가지며, 격자정수는 $a = 0.2906 \text{ nm}$, $c = 0.2837 \text{ nm}$, 융점은 $2785 \text{ }^\circ\text{C}$, 경도는 (18 ~ 22 GPa, at 300K), 열팽창계수는 $\sim 5.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [28] 등을 갖는 물질로, 우수한 기계적, 전기적, 화학적인 특성을 가지고 있기 때문에 금속표면 보호막으로 주로 연구되어져 왔다. 하지만 물성으로부터 동일한 결정구조 상의 성장, 원자가 부정합 완화, 열팽창계수 부정합 완화, 고온에서 Si melt-back의 방지, 질화물 결정성장을 위한 안정된 표면의 제공 등 연구목적 이외의 결정학적인 완화가 예상되어 GaN-Si 중간 버퍼로의 효과가 기대되므로 충분한 연구 가치를 갖는 것으로 판단된다 [29-31].

Table 1.4 텅스텐 카바이드의 물리적 특성

Material		WC	Si	GaN
Lattice constant [Å]	a	2.906	5.431688	3.189
	c	5.674		5.185
coefficient of thermal expansion [ppm/K]		5.5	2.6	5.4-7.2
Structure		Hexagonal	Hexagonal	Hexagonal

1.4 본 연구의 제안 및 목표

본 연구에서는 GaN on Si 기술 구현을 위해 새로운 Tungsten carbide 버퍼 도입과 GS-MBE를 사용하며 Tungsten carbide 상에 양질의 GaN박막 성장 가능성 확인할 것을 제안 한다.

초고진공 DC 스퍼터링 시스템과 가스소스-MBE 가 WC 및 GaN 제작을 위해 사용되었다.

Si 기판 상에 Tungsten carbide 성막과 GaN 성장까지 이어지는 기존의 연구사항이 전무하므로 본 연구 목표로 제 3장에서 Si 기판상의 WC의 성막에 관해 연구하며 Si 상의 WC 성막조건 확보, Ga-Si 반응억제 여부, 성막된 WC 물성을 확인한다.

제 4장에서는 WC/Si 상에 GaN 성장을 위한 GS-MBE 성장조건 및 성장역학을 조사하며 LT-GaN, HT-GaN 성장조건, 주요 성장메커니즘에 대해 확인한다.

제 5장에서는 WC-Si 상에 GaN 성장구현하기 위하여 LT-GaN, 결합저감기술 등을 적용하여 GaN 성장가능성을 확인하고, 성장된 GaN 박막의 물성 분석을 목표로 한다.

참고문헌

- [1] H. Amano, N. Sawaki, I. Akasaki , and Y. Toyoda, Appl. Phys. Lett. 48, 353 (1986).
- [2] H. Morkoc, S. Strite, G. B. Gao, M. E. Lin, B. Sverdlov and M. Burns, J. Appl. Phys., 76, 1363 (1994).
- [3] B. Goldenberg, J. D. Zook and R. J. Ulmer, Appl. Phys. Lett. 62, 381 (1993).
- [4] M. A. Khan, J. N. Kuznia, D. T. Olson, W. J. Schaff, J. E. Burns and M. S. Shur, Appl. Phys. Lett. 65, 1121 (1994).
- [5] A. J. Steckl, and J. M. Zavada, Mat. Res. Soc. Bull., 24, 33 (1999).
- [6] A. J. Steckl, J. Devrajan , C. Tran , and R. A. Stall, J. Electron. Mat. 26, 217 (1997).
- [7] S. Sitar, L. L. Smith, and R. F. Davis, J. Cryst. Growth 141, 11 (1994).
- [8] Y. Hiroyama and M. Tamura, Jpn . J . Appl. Phys . 37, L630 (1998).
- [9] R. C. Owell, N. E. Lee, Y. W. Kim, and J. E. Greene, J . Appl. Phys. 73, 189 (1993).
- [10] S. Miyoshi, K. Onabe, N. Ohkouchi, H. Yahuchi, and R. Ito, J. Cry st. Growth 124, 439 (1992).
- [11] J. H. Edgar, “Properties of Group III Nitrides“, INSPEC, London.(1994)
- [12] G. Burns, Solid State Physics (Academic Press, NewYork), chap. 3. (1985)
- [13] H. P. Maruska and J. J. Tietjen, Appl. Phys. Lett. 15, 327. (1969)

- [14] T. L. Chu, J. Electrochem. Soc. 118, 1200, (1971)
- [15] E. Lakshim, Thin Solid Films. 83, L137, (1981)
- [16] Y. Morimoto, J. Electrochem. Soc. 119, 1381, (1974)
- [17] A. Shintani and S. Minagawa, J. Electrochem. Soc. 123, 706, (1976)
- [18] K. Itoh, H. Amano, K. Hiramatsu, and I. Akasaki, Jpn. J. Appl. Phys. 30, 1604, (1991)
- [19] R. C. Schoonmaker, A. Buhl, and J. Lemley, J. Phys. Chem. 69, 3455, (1965)
- [20] V. P. Chegnov, A. S. Malkova, A. S. Pashinkin, and E. B. Sokolov, Inorg. Mater. 15, 363, (1979)
- [21] M. Furtado and G. Jacob, J. Cryst. Growth. 64, 257, (1983)
- [22] J. Karpinski, J. Jun, and S. Porowski, J. Cryst. Growth. 66, 1, (1984)
- [23] J. I.Pankove, S.Bloom,andG. Harbeke, RCA Rev.36, 163, (1975)
- [24] S. Nakamura, Jpn. J. Appl. Phys. 30, L1705, (1991)
- [25] S. Nakamura and G. Fasol, "The blue laser diode", Springer Berlag, (1997)
- [26] Hiroyasu Ishikawa, Kensaku Yamamoto, Takashi Egawa, Tetsuo Soga, Takashi Jimbo and Masayoshi Umeno, J. Cryst. Growth. 189/190, 172 (1998)
- [27] Maury Wright, Bridgelux hits 160 lm/W in lab with LEDs produced using GaN on silicon, <http://www.ledsmagazine.com/articles/2011/08/bridgelux-hits-160-lm-w-in-lab-with-leds-produced-using-gan-on-silicon.html>, (2011)
- [28] Alexey S., and Aleksandr I. Gusev, Tungsten Carbides: Structure, Properties and Application in Hardmetals, (Springer Science & Business

Media, Las Vegas, 2013), p. 1-25.

- [29] Kendra A. Beadle, Rahul Gupta, Anoop Mathew, Jinguang G. Chen and Brian G. Willis, *Thin. Solid. Films.* 516, 3847 (2008).
- [30] L. C. Agudelo-Morimitsu, J. DeLaRoche, D. Escobar, R. Ospina and E. Restrepo-Parra, *Ceram. Int.* 39, 7355 (2013).
- [31] Philip D. Rack, Jeffrey J. Peterson, Jie Li, A. C. Geiculescu and H. J. Rack *J. Vac. Sci. Technol. A* 19, 62 (2001).



제 2장 시료제작 및 측정방법

2.1 시료 제작방법

본 연구에서는 GaN on Si 기술 구현을 위하여 새로운 텅스텐카바이드 버퍼층의 성막과 GaN 성장을 제안하였다. 텅스텐카바이드 성막을 위해 DC magnetron sputtering system 이 사용 하였으며, GaN 성장 가능성을 확인하기 위하여 가스소스 분자선에피택시(Gas source-molecular beam epitaxy)를 사용 하였다.

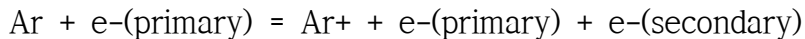
2.1.1 스퍼터링 시스템

본 연구에서 제안된 텅스텐 카바이드를 성막하기 위해서 스퍼터링 시스템을 사용하였다. 스퍼터링 시스템은 전계에 의해 가속된 Ar⁺ ions 의 충돌에 의해 film source 물질을 때려 떨어져 나온 물질이 wafer위에 증착하는 방법으로 녹는점이 높은 물질을 쉽게 성막 가능하고 CVD, VPE 등 과 비교하여 매우 간단히 성장이 가능한 장점이 있으며 특히 마그네트론 스퍼터법은 뛰어난 재현성과 밀착력을 가질 뿐만 아니라 높은 성막 속도와 낮은 기판온도에서도 성막이 가능하기 때문에 가장 널리 사용되고 있다 [1~2].

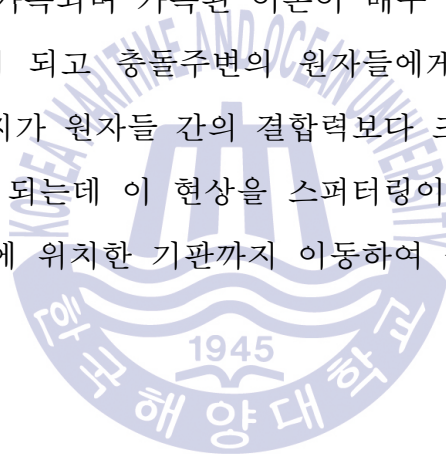
DC-Sputtering 은 직류전원을 이용한 sputtering 방법으로 구조가 간단하며, 가장 표준적인 sputter 장치이다. 성막속도가 여러 종류의 금속에 대해 거의 일정하고 전류량과 박막두께가 거의 정비례하므로 조절이 쉬우며 박막의 균일도가 크며, 높은 에너지의 공정이므로 밀착강도가 높

다.

스퍼터는 다음과 같은 원리로 구성되어 있다. 진공 chamber내에 Ar 과 같은 불활성기체를 넣고 cathode에 전압을 가하면 cathode로부터 방출된 전자들이 Ar 기체원자와 충돌하여, Ar을 이온화시킨다.



Ar이 excite되면서 전자를 방출하면 glow discharge가 발생하여 이온과 전자가 공존하는 보라빛의 plasma가 발생한다. Ar⁺ 이온은 큰 전위차에 의해 target 쪽으로 가속되며 가속된 이온이 매우 높은 에너지를 가지고 음극물질에 충돌하게 되고 충돌주변의 원자들에게 에너지가 전달된다. 이때 전달되는 에너지가 원자들 간의 결합력보다 크면 원자들 중 일부가 외부로 튕겨 나가게 되는데 이 현상을 스퍼터링이라 하며, 튕겨나간 원자들이 음극 반대편에 위치한 기관까지 이동하여 증착되도록 하는 것이 스퍼터링 방법이다.



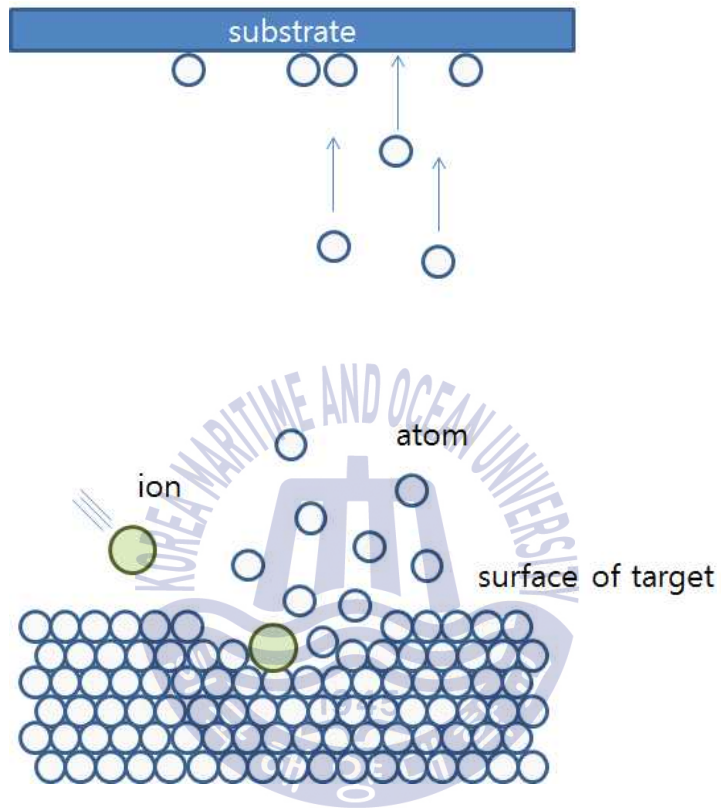


Fig. 2. 1 schematic illustration of sputtering method

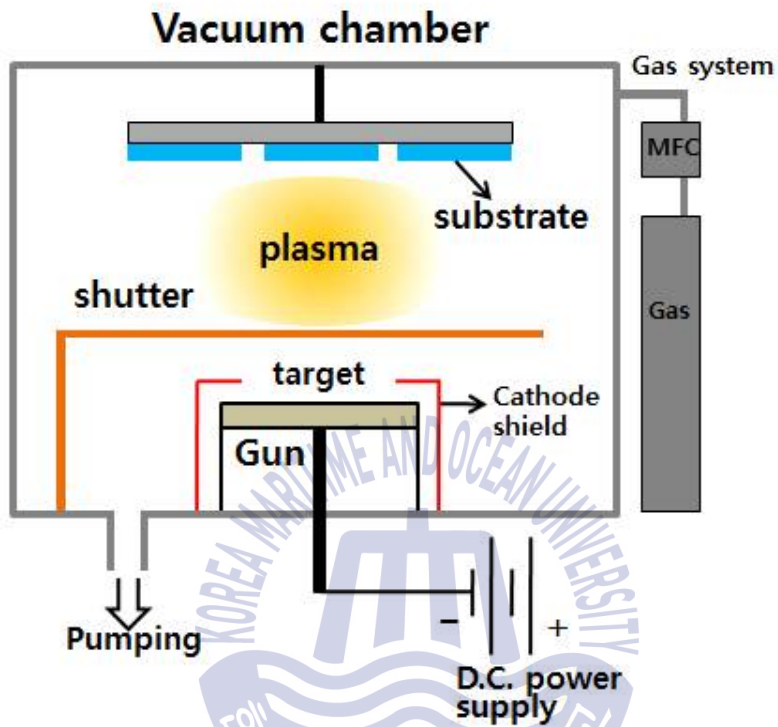


Fig. 2. 2 Diagram of DC sputtering system

2.1.2 가스소스 분자선에피택시(Gas source Molecular Beam Epitaxy)

본 연구에서 GaN는 Gas source molecular beam epitaxy(GS-MBE)를 사용하여 성장하였다. MBE 는 방향성을 가지고 분자간의 충돌이 없는 분자선을 사용하여 적당한 기판에 결정축을 갖추어 결정을 성장시키는 방법이다. MBE는 종래의 결정 성장법으로는 실현할 수 없었던 단위자층 수준의 두께 제어로 인하여 새로운 전자 디바이스 혹은 신 재료의 실현을 가능하게 하고 있다. 오래 전부터 사용되어온 진공 증착법은 화학양론적인 조건을 만족할 수 있는 박막을 얻어 낼 수 있으나 $10^{-5} \sim 10^{-6}$ torr 정도의 그다지 높지 않은 진공도에서 행하여지기 때문에 증착실 내에 잔류가스가 많아 깨끗한 기판 표면을 얻을 수 없고, 또한 증착물 내에 불순물의 혼입이 많다는 문제가 있었다. 이러한 영향을 적게 하기 위하여 성장 속도를 빠르게 하였으나 결과적으로 결정에 결함이 많아 결정으로 보기도 어렵고 또한 특성도 불안정하여 특수한 용도를 제외하고는 전자소자로 사용하는 것이 불가능하였다. MBE장비의 특징으로는 결정원료를 공급하는 원료 공급 점과 결정이 성장하는 기판계가 충분히 멀리 떨어져 있어 각기 독립적으로 제어가 가능하고, 물질의 수송은 증착 물질 그 자체만으로 행해지고, 결정 성장으로 인한 과포화가 낮고, 저온성장이 행해진다. 본 연구의 MBE는 GaN를 성장하기 위하여 암모니아를 gas source 로 사용되었다.

MBE에서 진공조건은 기판으로 향하는 분자선의 물질 흐름 성질이 성장실(growing chamber)내 잔류 가스의 영향을 받지 않는 범위 내에 있어야 한다. 즉, 분자선이 기판까지 이동하는데 잔류 가스와 충돌이 없어야 한다. 또 MBE의 느린 성장속도로 인하여 반응로 내의 잔류 가스에 의한 오염의 확률도 증가될 수 있으므로, 이것도 진공조건에서 고려되어야 한다.

Beam의 물질 흐름 성질 유지에 의한 진공조건에 대해 알아보면 일반적으로 박막 성장에 대한 진공의 분류는 반응로 내의 잔류가스의 압력으로 표시하며, $1.33 \times 10^{-1} \sim 1.33 \times 10^{-7}$ Pa($10^{-3} \sim 10^{-9}$ torr) 사이를 고진공(HV : high vacuum)으로, 1.33×10^{-7} Pa(10^{-9} torr이상) 이하의 압력은 초고진공(UHV : ultra high vacuum)으로 분류한다. 일반적으로 가스의 압력(P)은 이상 기체의 상태 방정식에 의해

$$P = \frac{RT}{V} \dots\dots\dots \text{(식 2.1)}$$

로 표시되며 R은 기체상수($0.0821 \text{ atom/mole}\cdot\text{K}$)이다. 일정한 위치에서 기체 분자의 농도 n(number of molecules/unit vol.)은 압력 P(torr)와 온도 T(K)의 함수로 다음과 같이 표시된다.

$$n = \frac{P}{k_B T} \dots\dots\dots \text{(식 2.2)}$$

여기서 k는 볼츠만 상수($1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$)이다. 한편 이상기체의 운동론을 사용하여 기체의 평균 자유행로(mean free path, L)를 구하면

$$L = \frac{1}{\sqrt{2} \pi n d^2} \dots\dots\dots \text{(식 2.3)}$$

이다. d 는 분자의 반경이며 n 은 기체 분자의 농도이다.

위 두 식으로부터 평균 자유 행로는 온도(T), 압력(P), 분자반경(d) 의 함수로 다음과 같이 표시된다.

$$L = 3.11 \times 10^{-24} \frac{T}{Pd^2} \dots\dots\dots \text{(식 2.4)}$$

일반적인 MBE 반응로에서 기관과 분자선 발생기의 입구 사이의 거리는 0.2 m이다. 따라서 성장층 분자선의 유동 성질을 유지하기 위해서는 주어진 압력에서 분자선의 평균 자유 행로가 분자선 발생기의 입구와 기관 표면 사이의 거리보다 커야한다.

$$\text{즉, } L_b > 0.2m \dots\dots\dots \text{(식 2.5)}$$

을 만족해야 한다. 여기서 L_b 는 분자선의 평균 자유 행로이다.

분자선과 잔류가스가 함께 혼합체를 형성한다고 가정하면 평균 자유 행로는 다음과 같다.

$$L_b^2 = \sqrt{2} \pi n_b d_{ba}^2 \sqrt{1 + \left(\frac{V_g}{V_b}\right)} \dots\dots\dots \text{(식 2.6)}$$

$$d_{ba} = \frac{(d_b + d_g)}{2} \dots\dots\dots \text{(식 2.7)}$$

여기서 n_b 와 n_g 는 분자선과 반응로 내의 잔류 가스의 농도이며, d_b 와 d_g 는 분자선과 잔류 가스 분자의 반경이며, V_b 와 V_g 는 분자선과 잔류 가스의 평균 속도이다. 일반적으로 $V_g \ll V_b$ 이므로, 위 식은

$$L_b^{-1} = \sqrt{2} \pi n_b d_b^2 + \pi n_g d_b^2 \dots\dots\dots \text{(식 2.8)}$$

으로 표시된다. 따라서 잔류 가스의 농도 n_g 은 다음과 같이 표시된다.

$$n_g = \frac{L_b^{-1} - \sqrt{2} \pi n_b a_b^l}{\pi d_{bg}^2} \dots\dots\dots (\text{식 2.9})$$

(2.1-8)식과 (2.1-9)식에 의해 잔류 가스의 최대 부분압 P_g 는

$$P_g = k_B T \frac{L_g^{-1} - \sqrt{2} \pi n_g a_g^2}{\pi d_{bg}^2} \dots\dots\dots (\text{식 2.10})$$

로 표현된다. 전형적인 MBE 에서 위 값들은 다음과 같다.

$$k_B T = 300K, = 1.381 \times 10^{23} \text{ J/K}$$

$$L_b = 0.2m, d_g = 3.74 \times 10^{10} \text{ m}$$

여기서 d_g 는 273K 공기의 점도를 측정하여 얻었다. MBE 는 초고진공 조건에서 Kundsens cell로부터 분자선을 발생시켜 성장한다. 이 때 기판에서 성장된 단결정 막의 두께와 조성의 균일성은 분자선 양의 균일성과 분자선 발생기와 기판 사이의 기하학적 배치에 의존한다. 먼저 beam flux 를 생각해보면 구멍이 하나 있는 이상적인 분자선 발생기를 고려할 수 있다. 그림 2. 3 에서와 같이 기판에 수직할 때 중심 A점에서의 beam flux 를 IA라 하면 θ 만큼 떨어진 점 B 에서의 beam flux 는

$$I_B = I_A \cos^4 \theta \dots\dots\dots (\text{식 2.11})$$

이며, 기판과 ϕ 만큼 기울어져 있으면

$$I_A = I_A \cos \phi \dots\dots\dots (\text{식 2.12})$$

$$I_B = I_A \frac{r^\epsilon}{r_B^\epsilon} \cos \theta \cos(\theta + \phi) \dots\dots\dots (\text{식 2.13})$$

이다. 여기서 r과 r_B 는 기판상의 각 점에서 분자선 발생기와의 거리이

다.

그림 2. 4 에서와 같이 점 P 에서 단위시간당 단위면적에 충돌하는 분자의 수 N_p 는 다음과 같다.

$$N_p = I_A \left(\frac{r}{r_B} \right) \cos\theta \cos(\theta + \phi) \cos\epsilon \dots\dots\dots (2.14)$$

점 P 를 극좌표계로 표시하면 N_p 는 ρ 와 β 의 함수로 표시된다. 단위 시간당 단위 면적에 증착 되는 I 종의 질량은

$$m_i(\rho, \beta) = m_{li} N(\rho, \beta) = M_i \frac{N(\rho, \beta)}{N_A} \dots\dots\dots (2.15)$$

이며 m_{li} 는 1종의 한 분자의 질량이다. 접착 계수(Sticking coefficient, S_i)를 1이라 가정하고 성장 속도(growth rate)를 구하면

$$r_i(\rho, \beta) = \frac{m_i(\rho, \beta)}{d_i} \dots\dots\dots (2.16)$$

이 때 여러개의 cell 이 있으면 li 는 cell 과 기판 사이의 각 ϕ 에도의 존한다. Layer 두께의 불균일성을 평가하기 위해 두께 균일 계수(thickness homogeneity coefficient) γ 를 정의하면 아래와 같다.

$$r = \frac{I_{i(\max)} - I_{i(\min)}}{I_{i(\max)}} \times 100 \dots\dots\dots (2.17)$$

k 개의 다른 종이 고려될 때 점 P 에서 1종의 농도(concentration) Q_i 는

$$Q_i(\rho, \beta) = N_i(\rho, \beta) \left(\sum_{i=1}^k N_i(\rho, \beta) \right)^{-1} \dots\dots\dots (2.18)$$

으로 표시된다.

그리고 조성균일계수(composition homogeneity coefficient) η 는 다음과 같이 정의된다.

$$\eta = \frac{Q_{i(\max)} - Q_{i(\min)}}{Q_{i(\max)}} \times 100 \quad \dots\dots\dots (2.19)$$

따라서 η 를 평가하면 분자선 발생기(effusion cell)과 기판 사이의 적당한 기하학적 배열을 얻을 수 있다. 그러나 이를 얻기는 매우 어렵다. 따라서 MBE 에서는 기판을 일정한 속도로 회전시키며 성장하는 방법도 사용되기도 한다.



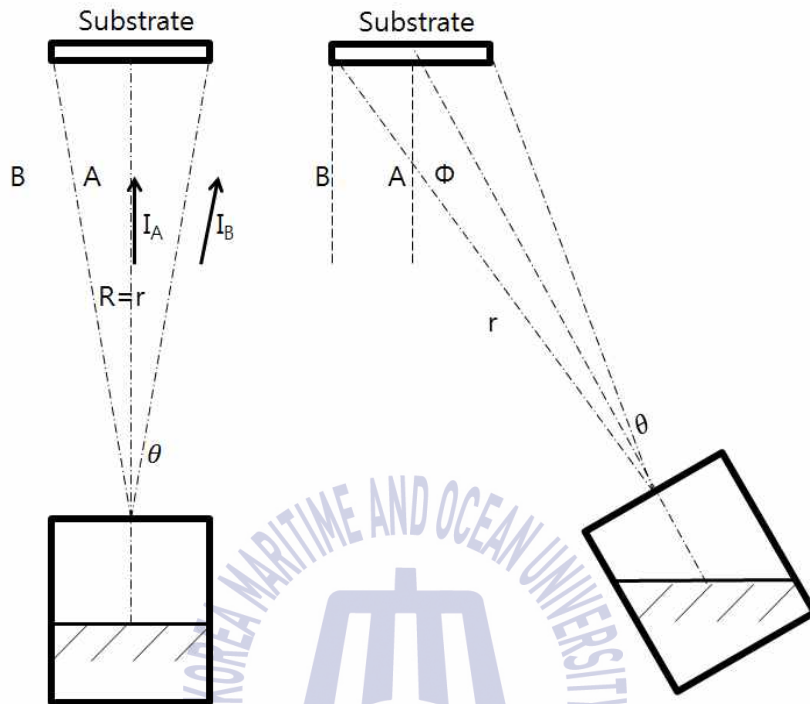


Fig. 2. 3 Molecular flux distribution across a substrate in the MBE chamber axially (a) and non-axially (b) with respect to the effusion cell orifice

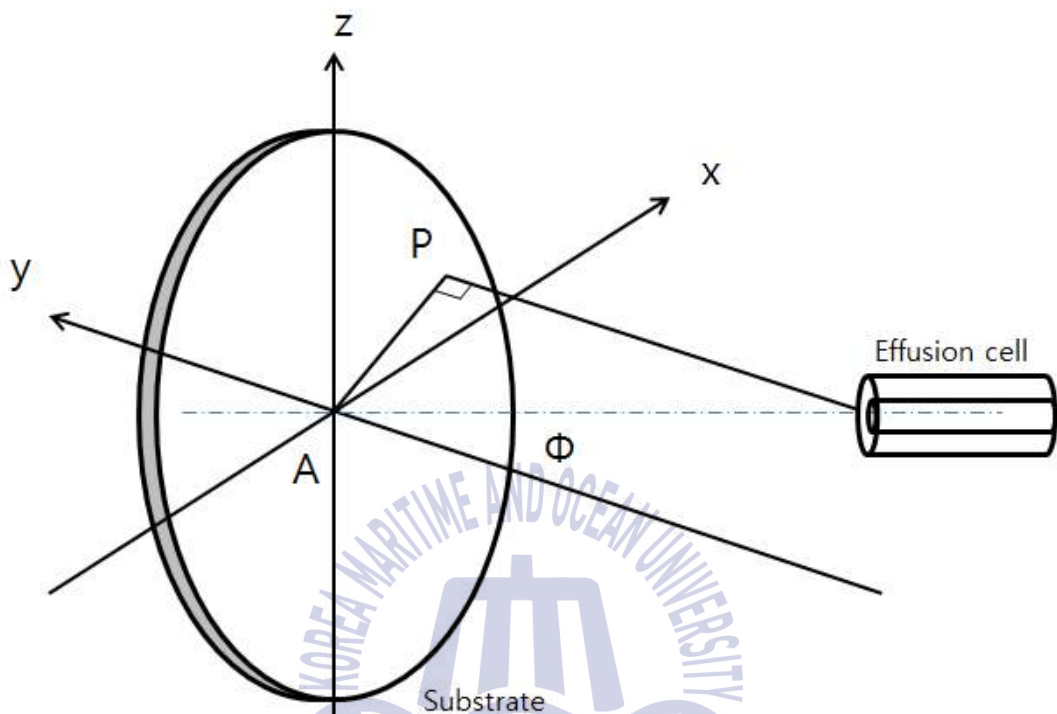


Fig. 2. 4 Schematic illustration of the geometry of the substrate-effusion cell system indicating the polar coordinates of an arbitrary substrate surface point P

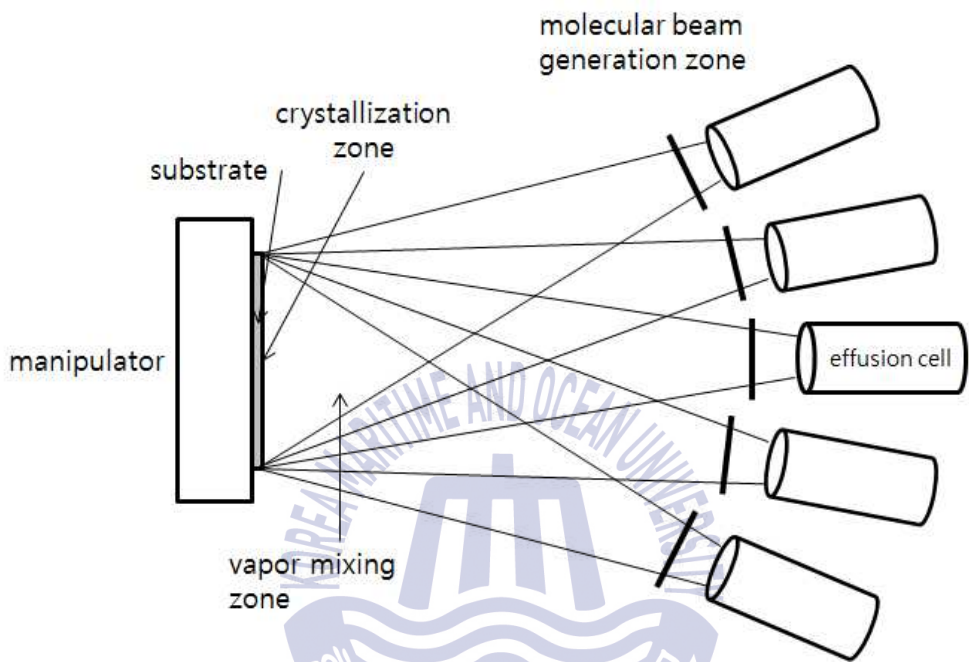
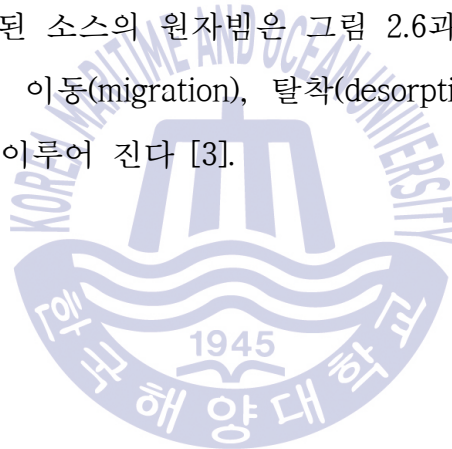


Fig. 2. 5 Schematic illustration of MBE System

MBE는 방출 셀로부터 발생하는 원자 빔을 사용한다. 그리고 두께와 화합물을 원자 레벨로 통제가 가능하고, MOCVD 와 달리 성장률을 제한할 수 있다. 그림 2.5는 분자선을 이용하여 성장하는 MBE system을 보여주고 있다. effusion cell 내부의 crucible 에 담겨진 소스 물질은 PID(proportional integral derivative) 콘트롤 및 써머커플(Thermocouple)에 의해 온도가 제어되며, 가열된 소스의 원자는 beam 의 형태로 effusion cell 로부터 기판 방향으로 방출되며 beam 은 셔터에 의해 제어된다. 기판으로 발산된 소스의 원자빔은 그림 2.6과 같이 표면에서 거동하며 흡착(adsorption), 이동(migration), 탈착(desorption) 등의 표면에서의 과정을 통해 성장이 이루어 진다 [3].



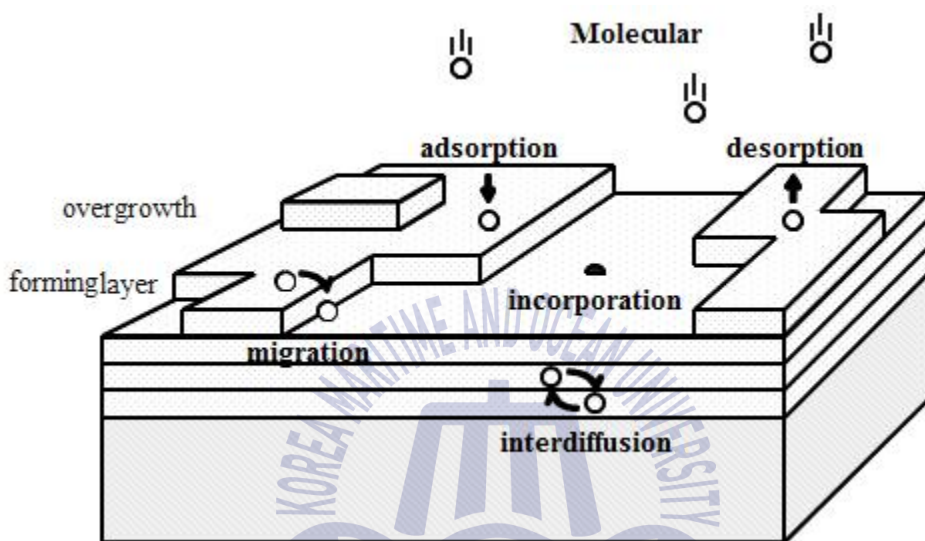


Fig. 2. 6 Growth from molecular beam

2.2 특성평가방법

2.2.1 성장 박막의 품질 평가

본 연구에서 성장된 박막의 결정성은 XRD(X-ray diffraction), 광학적 특성은 PL(Photoluminescence), 전기적 특성은 Hall 측정 및 4-point probe, 결정 구조적 특성은 EBSD(Electron backscatter diffraction), Raman 측정으로 평가하였다.

X선 회절 (X-ray diffraction ; XRD)

X선 회절(X-Ray Diffraction, XRD)은 물질의 내부 미세구조를 밝히는 데 매우 유용한 수단이다. X선(X-Rays)이 발견되기 전에 이미 빛의 회절(Diffraction)은 잘 알려져 있었으며, 만일 결정이 일정한 간격으로 규칙적인 배열을 한 원자로 되어 있고, 또 X선이 결정내의 원자 사이의 거리와 거의 비슷한 파장을 가진 전자파라면, X선의 결정에 의해서 회절 될 것이라고 추정하였고, 이것을 실험적으로 성공한 것은 1912년 독일의 van Laue 에 의해서 였다. 같은 해 영국의 W.H. Bragg는 이를 다른 각도로 해석하여 Laue가 사용했던 수식보다 더욱 간단한 수식으로 회절에 필요한 조건을 그림 2. 7와 같이 Bragg's law($2d\sin\theta = n\lambda$)로 나타내었으며, 이 X선 회절현상을 이용하여 각종 물질의 결정 구조를 밝히는데 성공하였다. 두 개 이상의 파동 사이에 서로 위상차이가 그 파동의 반 파장만큼 있을 때는 서로 상쇄되어 파동이 사라지지만, 위상 차이가 파장의 정수 배 만큼 있을 때는 진폭이 두 배로 되어서 세기가 더 크게 된

다. 그림 2. 7 에서 A에서 B까지의 거리는 $d\sin\theta$ 가 되며, 이는 B에서 C까지의 거리와도 같다. 따라서, $\overline{AB} = \overline{BC} = d\sin\theta$ 이며, $2d\sin\theta = n\lambda$ 를 만족하면 X선은 회절이 되어 강하게 나타난다 [4].

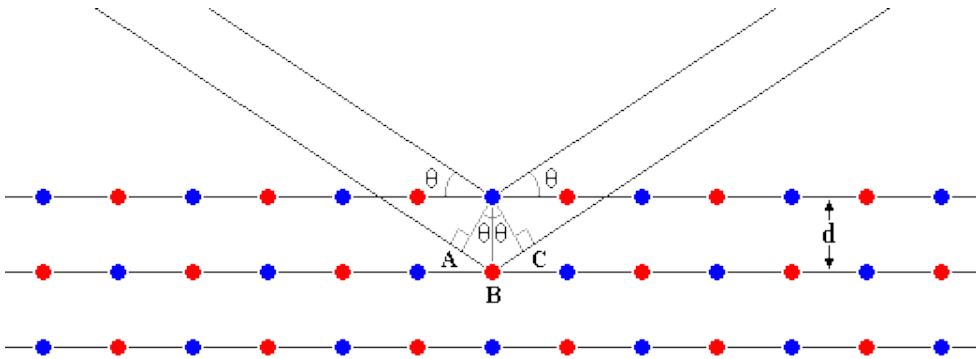
이 X선 회절현상을 이용한 X선 회절 분석법은 초기에 비교적 단순한 형태의 결정 물질 속에 있는 원자들의 배열과 상호거리에 관한 지식과 금속, 중합물질 그리고 다른 고체들의 물리적 성질을 명확하게 이해하는데 많은 도움을 주었다. 또한, 임의 시료가 어떠한 성분으로 구성되어 있는지 몰라도, 이 시료에 X선을 조사시켜서 나타나는 회절 패턴을 이미 알고 있는 시료에서 얻어진 회절패턴과 서로 비교하여 그 성분을 알아낼 수 있다. Fig. 2. 8 와 같이 브래그 법칙을 만족하는 X선은 회절하게 된다. 이때 산란된 X선이 결정의 규칙적인 배열에 따라 보강간섭이 일어나 강한 회절피크를 얻게 된다. 이 회절피크를 분석함으로써 결정구조, 결정결합, 결정면간의 각도, 화학분석, 결정의 물리적 설질 등 결정이나 비결정의 구조를 알 수 있다. 가장 일반적인 방법으로는 X선과 시편이 이루는 각도를 θ 라고 할 때 X선과 검출기가 이루는 각도는 항상 2θ 를 이루는 측정법을 θ - 2θ 주사법이라고 한다. 이 경우에는 브래그 법칙에 의해 시편 표면에 평행한 회절면만 회절에 기여한다.

X선은 수 μm 이상의 깊이까지 침투하여 회절 하므로 시료의 두께가 매우 얇은 박막 시료의 경우 회절 감도가 상대적으로 감소하기 때문에 회절 피크가 잘 나타나지 않는다. 따라서 얇은 박막에 결정을 얻기 위해서는 시료 표면에 대한 엑스선의 입사각 θ 를 최대한 낮추어 고정시키고 검출기의 측정각도를 2θ 로 동작하여 분석하는 2θ 주사법을 사용한다.

XRD 분석법은 시료의 손상이 없어 분석이 가능한 비파괴 분석 방법

이다. 분석 시료는 금속, 합금, 무기화합물 암석 광물, 유기 화합물, 폴리머, 생체 재료등 제한이 없으며, 분말, 액체, 박막 등 시료의 형태에 상관없이 측정이 가능하다. 분석 물질의 결정구조와 화합형태가 다르면 X선 회절패턴의 형태가 변화한다. 따라서 표준물질의 데이터 파일과 대조해서 (JCPDS card) 물질을 구별할 수도 있다. XRD는 결정의 면 간격 (d = The spacing between the planes of the lattice)를 정밀하게 측정할 수 있으며, 구조를 미리 알고 있으면 격자 상수를 정밀하게 구할 수도 있다. 또한 결정성의 좋고 나쁨도 쉽게 알아 낼 수 있으며 결정의 배향성 및 결정 내부의 변형 등도 측정 할 수 있다.





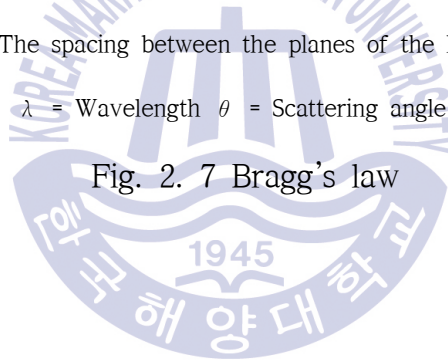
$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

n = Integer determined by the order given

d = The spacing between the planes of the lattice

λ = Wavelength θ = Scattering angle

Fig. 2. 7 Bragg's law



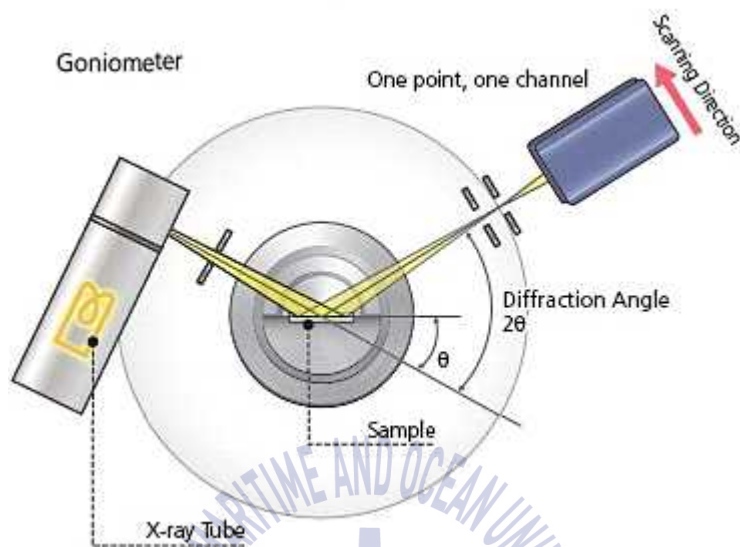
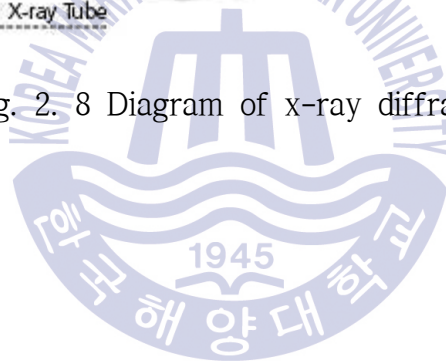


Fig. 2. 8 Diagram of x-ray diffraction



광 발광 (Photoluminescence; PL)

반도체의 광학적 성질을 연구하기 위해 많이 사용되고 있는 기술 중 하나가 PL(Photoluminescence) 이다. 발광중심의 성질과 발광 과정들의 기초로서, PL를 이용하여 물질의 에너지대 구조나 불순물이 전자 상태, 결합에 의한 발광으로 결정성을 알아보기 위해 연구되고 있다.

PL은 레이저의 고에너지의 단색광의 광자에너지를 이용한 발광 측정이다. 밴드갭 이상의 에너지 빛을 조사하면 공유 결합하는 전자와 충돌하여 전도대로 여기를 시키고 다시 재결합을 하면서 에너지를 빛 형태로 방출하게 된다.

발광(luminescence)이란, 원자, 분자, 고분자 및 결정체에 외부에너지를 가하여 줌으로서 그 물질 내의 고유한 전자상태 간의 전이에 의해 흡수된 에너지를 빛 형태로 방출하면서 원래의 평형상태로 돌아가려는 물리적 현상을 말한다. 발광과정에서 고 에너지 전자 또는 광자인 외부 에너지원에 의해 입력된 에너지는 발광물질의 전자를 가전자대에서 전도대로 도약하게 되고 이를 여기라 부른다. 이때 여기 된 전자가 홀과 재결합할 때 광자(photon)가 발생하는데 이것을 photoluminescence 라고 한다 [5].

가시광선은 보라색에서 발간색까지의 색채영역을 가지고, $0.04 \sim 0.75 \mu\text{m}$ 의 파장을 갖는 전자기적 복사의 한 형태이다. 자외선은 $0.01 \sim 0.40 \mu\text{m}$, 적외선은 $0.75 \sim 1000 \mu\text{m}$ 의 파장범위를 갖는다. 빛은 광자라고 하는 입자로 구성된 파의 형태를 가지고 있다. 에너지(E)를 갖는 입자로서의 광자, 또는 특정한 파장과 주파수를 가진 파로서의 광자를 다음 식으로 나타낸다 [6,7].

$$\Delta E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}, \quad \lambda_c [\mu m] = \frac{hc}{E_g} = \frac{1.24}{E_g} [eV] \quad (2.20)$$

여기서, ΔE 는 광자에너지, λ 는 파장, ν 는 주파수, h 는 플랑크 상수 (6.62×10^{-34} J·S), c 는 진공에서의 광속도 (3.0×10^8 m/s), 그리고 λ_c 는 흡수파장이다.

광자는 반도체에서 여러 가지 방법으로 흡수 될 수 있는데, 광자는 공유결합의 전자와 충돌하여, 전자가 가전자대에서 전도대로 여기를 시킴으로서 자유전자가 되고 떨어져 나간 곳은 홀(hole)이 생성된다.

발광과정은 대역간 재결합 (band-to-band recombination), 엑시톤 재결합 (exciton recombination), 대역 불순물간 전이 (band to impurity transition), 도너-억셉터 재결합(donor-accepter pair recombination)등 4가지 과정으로 나눌 수 있다. Fig. 2. 9 에서와 같이 에너지 밴드갭 이론에 따라 재결합 모형으로 나타내보면 (a)는 전도대의 전자와 가전자대의 정공과의 재결합 할때 일어나는 발광현상으로 에너지 밴드갭의 에너지를 방출하며 UV emission이 일어난다. 이 때의 방출 에너지 즉 밴드갭 에너지는 일반적으로 열적인 완화작용이나 격자 결함 등에 의해 잘 나타나지 않으며 매우 순수한 물질에서만 나타난다. (b)는 exciton에 의한 복사 발광으로 전자와 정공의 정전기적 상호 작용, 즉 쿨롱의 힘(coulomb force)로 구속된 상태의 준입자를 말한다. 또 결정 내에 어느 특정한 불순물이 존재한다면, 이 불순물은 밴드 내에서 그 고유의 에너지 준위를 갖는 발광 중심을 형성하게 된다. (c)는 전도대로 여기된 전자가 가전자대 위에 있는 acceptor 준위의 정공과의 재결합함을 의미하며 [8,9] (d)는 donor 준위에 속박된 전자와 가전자대의 정공과의 재결합을 일컫는다 [10,11].

그리고 (e)는 DAP (donor-acceptor pair: DAP)으로 donor 준위에 속박된 전자와 acceptor 준위에 속박된 정공과의 재결합으로 인한 발광 현상으로 도너와 억셉터 간의 쿨롱 인력이 작용한다. (f)는 제 2의 자유 전자와 원자 내의 전자에서 공명 흡수로 원자가 여기 되었다가 안정된 상태로 전이 할 때 일으키는 발광 현상이다.



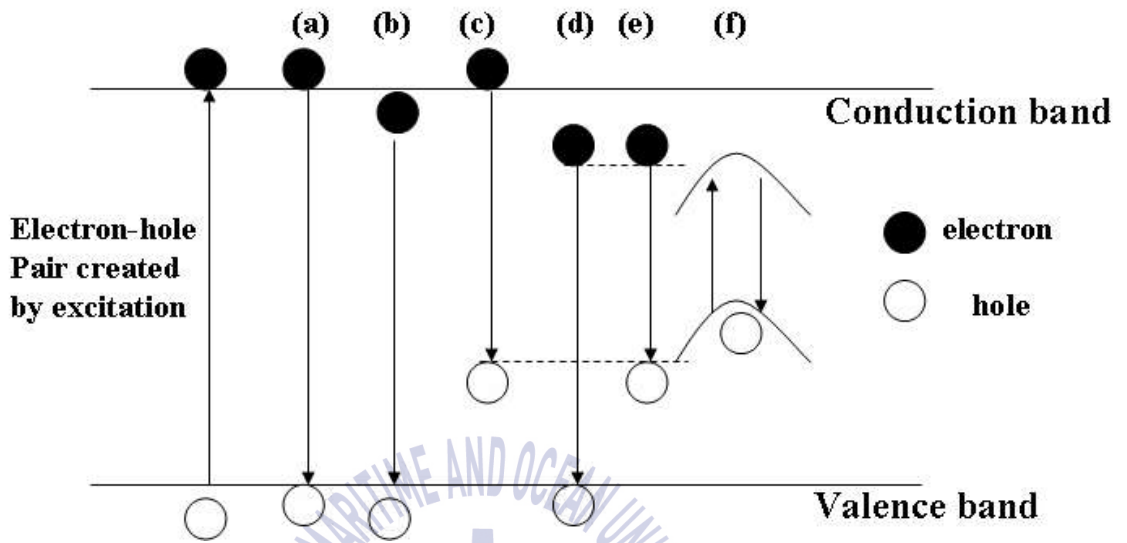


Fig. 2. 9 Recombination processes of photoluminescence spectra

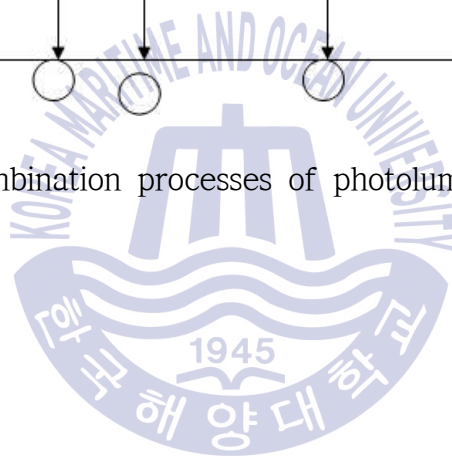


그림 2. 10 은 PL 측정을 위한 장치의 구성도를 나타낸 것이다. 레이저 발생기(He-Cd laser) 등의 광원으로부터 발생된 레이저를 초퍼(Chopper)를 이용하여 30~100 Hz 의 주파수를 가지도록 통과시키고 옵티컬을 이용하여 중앙에 위치한 시료에 빛을 조사시킨다. 시료 표면에 밴드갭 이상의 에너지 빛을 조사하면 여기된 에너지가 빛 형태로 방출하게 된다. 방출되는 빛을 단색화장치 (Monochromater)를 이용하여 각 스펙트럼 영역으로 분리시키고 PMT부터 측정된 빛에너지를 증폭하여 스펙트럼 파장과 강도를 확인할 수 있다.



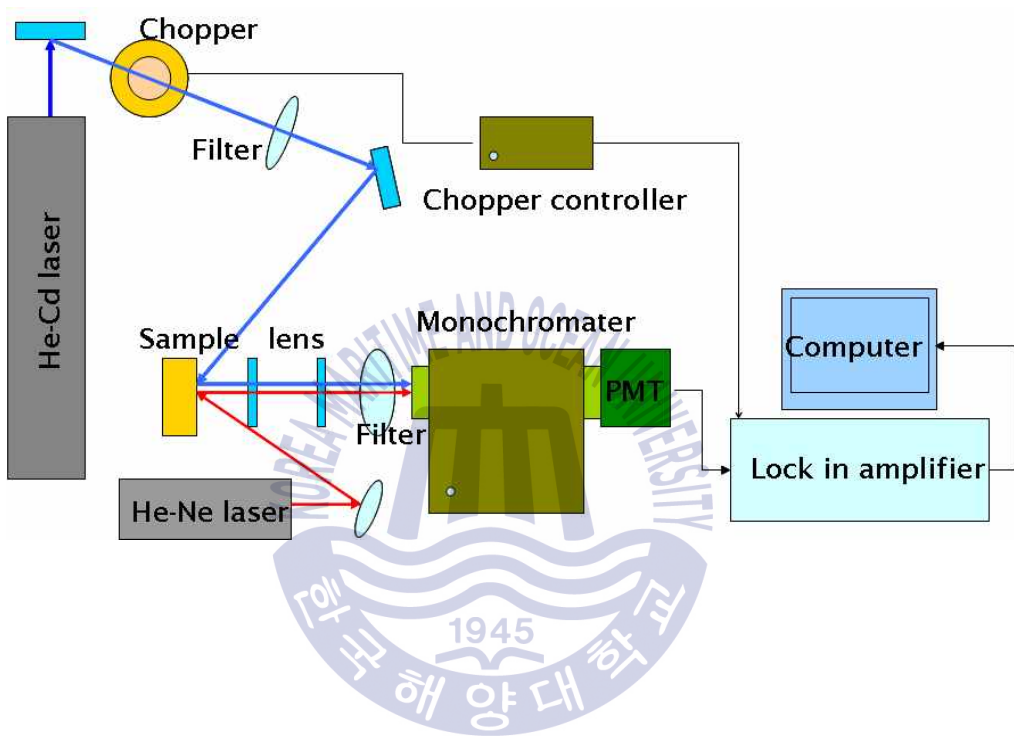


Fig. 2. 10 Schematic diagram of the photoluminescence.

2.2.2 표면 및 계면의 상태 분석

박막의 표면 및 계면의 상태 분석을 위하여 전계주사전자 현미경(SEM), 투과전자현미경(TEM), 원자힘 현미경(AFM), 홀효과, 4-probe method, 접촉각 측정기를 이용하였다.

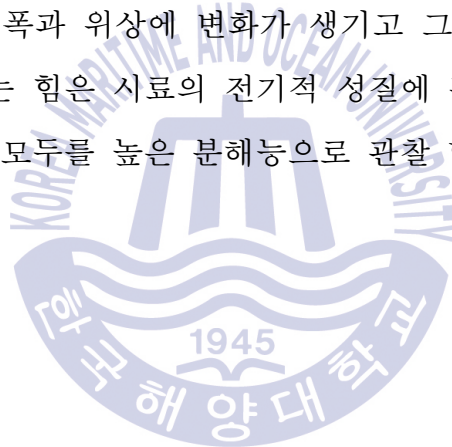
AFM(Atomic Force Microscope)

AFM에서는 텅스텐으로 만든 바늘 대신에 Micro-machine으로 제조된 캔틸레버(Cantilever)라고 불리는 작은 막대를 쓴다. 캔틸레버는 길이가 $100\ \mu\text{m}$, 폭 $10\ \mu\text{m}$, 두께 $1\ \mu\text{m}$ 로서 아주 작아 미세한 힘에 의해서도 아래위로 쉽게 휘어지도록 만들어졌다. 또한 캔틸레버 끝 부분에는 뾰족한 바늘이 달려 있으며, 이 바늘의 끝은 STM의 탐침처럼 원자 몇 개 정도의 크기로 매우 첨예하다. 이 탐침을 시료 표면에 접근시키면 탐침 끝의 원자와 시료표면의 원자 사이에 서로의 간격에 따라 끌어당기거나 (인력) 밀치는 힘(척력)이 작용한다. AFM의 측정모드에는 Contact 모드와 Noncontact 모드가 있다.

Contact mode에서는 척력을 사용하는데 그 힘의 크기는 $1\sim 10\ \text{nN}$ 정도로 아주 미세하지만 캔틸레버 역시 아주 민감하므로 그 힘에 의해 휘어지게 된다. 이 캔틸레버가 아래위로 휘는 것을 측정하기 위하여 레이저 광선을 캔틸레버에 비추고 캔틸레버 윗면에서 반사된 광선의 각도를 포토다이오드(Photodiode)를 사용하여 측정한다. 이렇게 하면 바늘 끝이 $0.01\ \text{nm}$ 정도로 미세하게 움직이는 것까지 측정해낼 수 있다. 바늘 끝의 움직임을 구동기에 귀환(feedback)하여 AFM의 캔틸레버가 일정하게 휘

도록 유지시키면 탐침 끝과 시료사이의 간격도 일정해지므로 STM 의 경우에서와 같이 시료의 형상을 측정해낼 수 있다.

Non-contact mode 에서는 원자사이의 인력을 사용하는데 그 힘의 크기는 0.1- 0.01 nN 정도로 시료에 인가하는 힘이 contact mode 에 비해 훨씬 작아 손상되기 쉬운 부드러운 시료를 측정하는데 적합하다. 원자간 인력의 크기가 너무 작아 캔틸레버가 휘는 각도를 직접 잴 수가 없기 때문에 non-contact mode 에서는 캔틸레버를 고유진동수 부근에서 기계적으로 진동 시킨다. 시료표면에 다가가면 원자간의 인력에 의해 고유진동수가 변하게 되어 진폭과 위상에 변화가 생기고 그 변화를 측정한다. 원자간에 상호 작용하는 힘은 시료의 전기적 성질에 관계없이 항상 존재하므로 도체나 부도체 모두를 높은 분해능으로 관찰 할 수 있다.



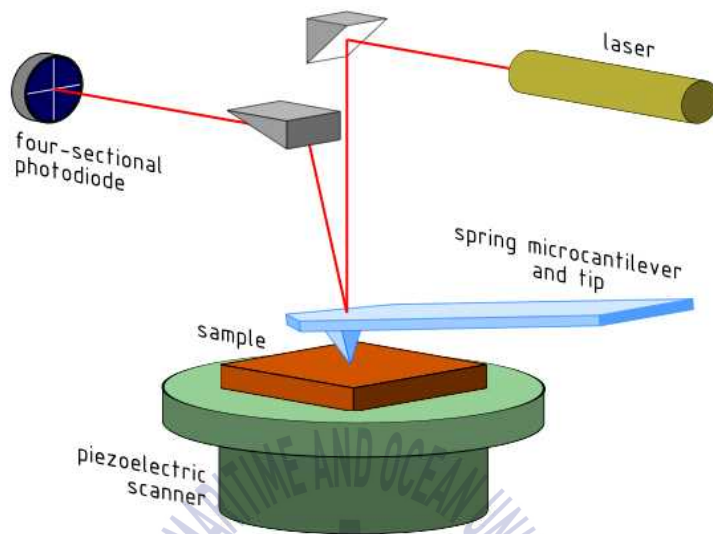
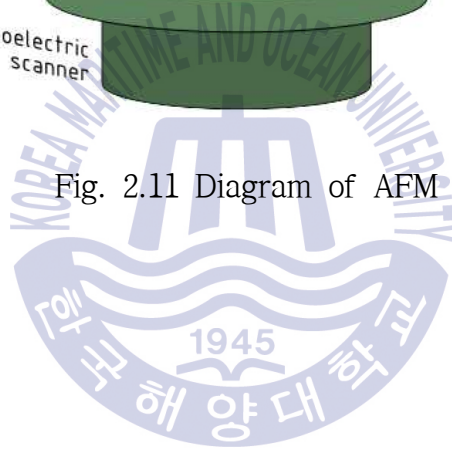


Fig. 2.11 Diagram of AFM



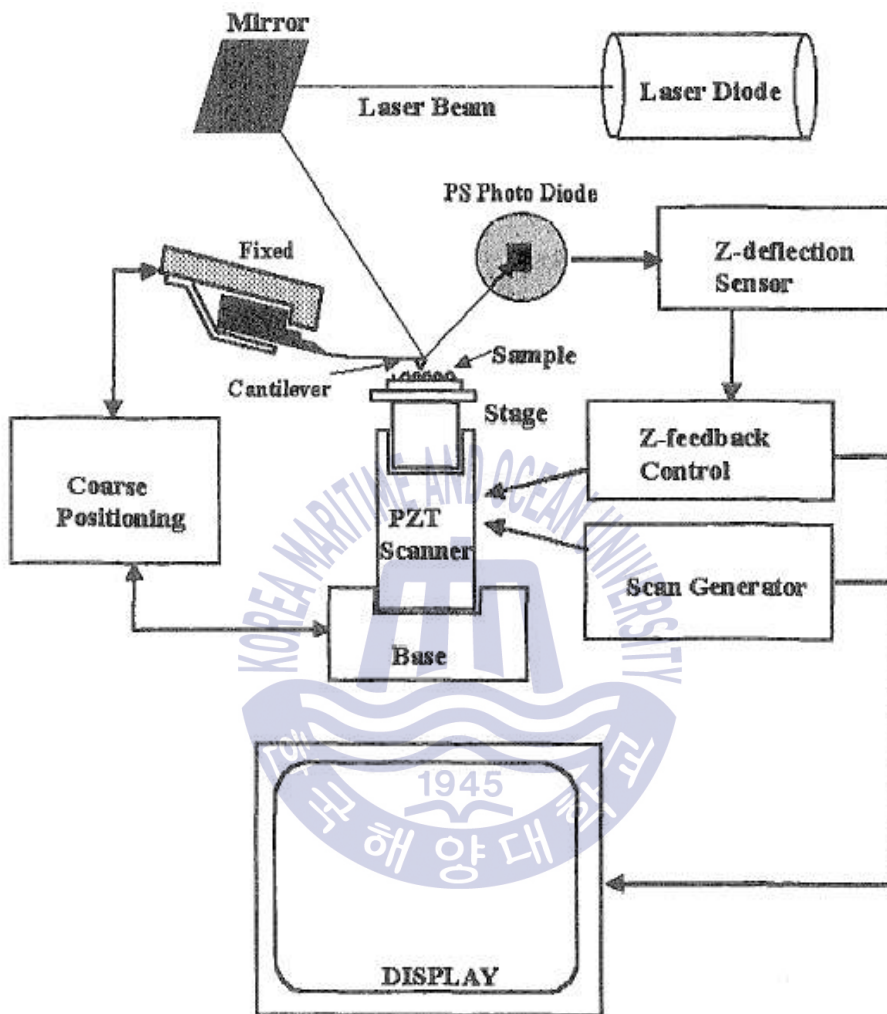


Fig. 2.12 Composition of AFM

RHEED (Reflection High Energy Electron Diffraction)

RHEED (Reflection High Energy Electron Diffraction)는 10 ~ 50 KeV 정도의 전자선 (electron beam)을 1~2도 정도의 각도로 시료표면에 입사시켜 격자에서 회절된 전자선을 반대쪽 형광스크린에 투영시켜 결정표면의 상태를 조사하는 방법이다. 전자의 입사각도가 작기 때문에 전자선은 시료표면으로부터 수 원자 층 밖에 침투하지 못한다. EKE라서 재구성에 매우 민감하다. 면 (hkl)에 파장 λ 의 전자선이 입사할 경우 전자는 격장에서 탄성산란 (elastic scattering)되어 식 (2.21)과 같은 Bragg 회절식을 만족하는 각도 θ 의 방향으로 회절된다.

$$2d\sin\theta = n\lambda \dots\dots\dots (2.21)$$

여기서 입사하는 전자의 파장 (λ)는 가속전압(V)의 함수로 식 (2.3-2)과 같이 된다.

$$\lambda = \frac{12.25}{\sqrt{(V+10^{-6})}} \dots\dots\dots (2.22)$$

따라서 10 KeV에서 파장은 0.12Å이므로 결정의 단 원자층 두께보다 10배정도 작은 값이다. 입사파(incident wave)를 평면파 $\exp[ikr]$ 로 하면 wave vector k는 입사파의 진행을 나타내며 그 크기는 다음과 같다.

$$|k| = \frac{2\pi}{\lambda} \dots\dots\dots (2.23)$$

한편 간섭 조건은 Ewald 구의 역 격자 (reciprocal lattice)를 이용하면 편리한 형태로 표시할 수 있다. a,b,c를 실격자 (real lattice)의 기본 병진 벡터(translation vector)라 하면 역 격자 벡터는

$$a = \frac{b \times c}{a \cdot b \times c} \quad b = \frac{c \times a}{a \cdot b \times c} \quad c = \frac{a \times b}{a \cdot b \times c} \quad \dots\dots\dots (2.24)$$

로 된다. FCC의 실격자와 역격자의 관계는 그림 2. 13 과 같다. FCC의 역 격자는 BCC이고, BCC의 역 격자는 FCC가 된다.

MBE 성장전 substrate의 표면이 화학적 부식에 의하여 거칠어졌을 경우 표면에서의 요철폭이 100 Å 이하라면 입사한 전자선은 그림 2. 14와 같이 pit을 투과하여 RHEED 형광 스크린에 회절 pattern을 나타내게 된다.

그림 2. 15 에 이와 같은 표면에서의 역 격자와 회절 pattern을 나타내었다. 이것은 FCC type crystal의 (011) 표면에 10 keV의 전자선을 [110] 방향으로 입사시킨 경우이다. (a)는 역 격자와 Ewald구와의 관계를 나타낸 것으로 L0 ~ L2선 상의 역격자점 근방에서 Ewald 구가 통과하게 되면 강한 회절이 생기게 된다. 이와같이 하여 얻어진 회절 pattern은 (b)와 같은 spot상으로 된다. 이것을 투과상이라 부른다. 한편 Fig. 2. 15(a)와 같이 substrate에 원자층 step이 무수히 존재할 경우 이 step의 평균폭을 L이라 하면 표면의 역 격자는 (b)에 표시한 바와 같이 의 폭을 같은 사이트 형태의 rod로 된다. 따라서 step에 수직방향으로 전자선을 입사시킨 경우 Ewald 구와의 교점은 streak이 된다.

또한 substrate 가 Fig. 2.15(a) 와 같이 원자층 수준으로 평탄하다면 그 역 격자는 (b)와 같이 결정면에 수직인 선으로 된다. 따라서 역격자 rod 와 Ewald 구와의 교점은 점으로 되고 회절반점은 0차, 1차 Lauering 위 에 있게 된다. 따라서 이들 패턴을 분석하면 결정성장 중에 성장되는 epitaxial layer의 상태를 in-situ 관찰할 수 있게 된다. 한편 결정이 단원

자층씩 성장됨에 따라 형광 스크린에 맺힌 RHEED pattern의 경면 반사 점은 강도가 진동을 하게 되는데 이 진동은 성장 되는 epitaxial layer의 성장률과 조성비에 대한 정보를 주게 된다. 그러므로 RHEED는 MBE에서 반드시 있어야 할 분석 장비이다. 본 연구에서도 저온버퍼 및 고온성장 시 표면의 평탄도와 결정성을 분석하기 위해 사용되었다.



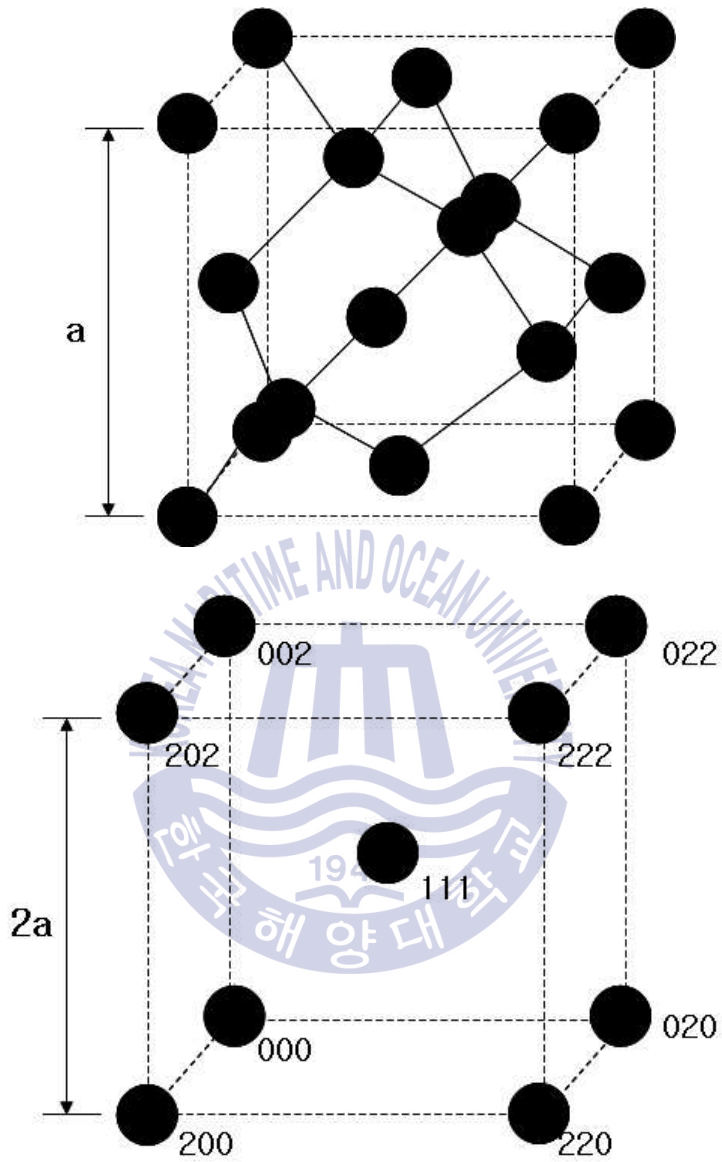


Fig. 2.13 Reciprocal lattice of FCC structure

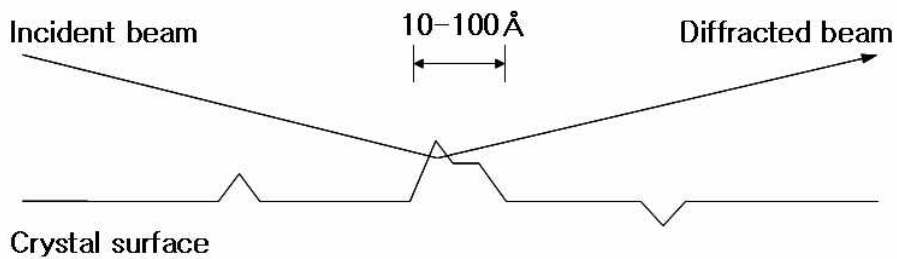
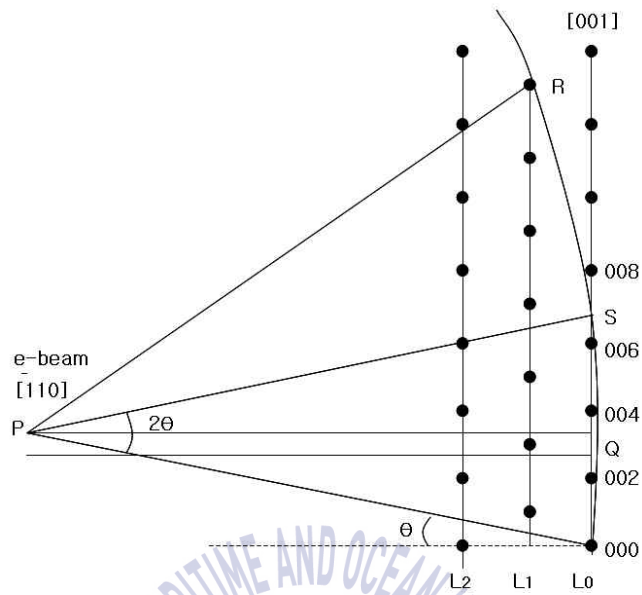
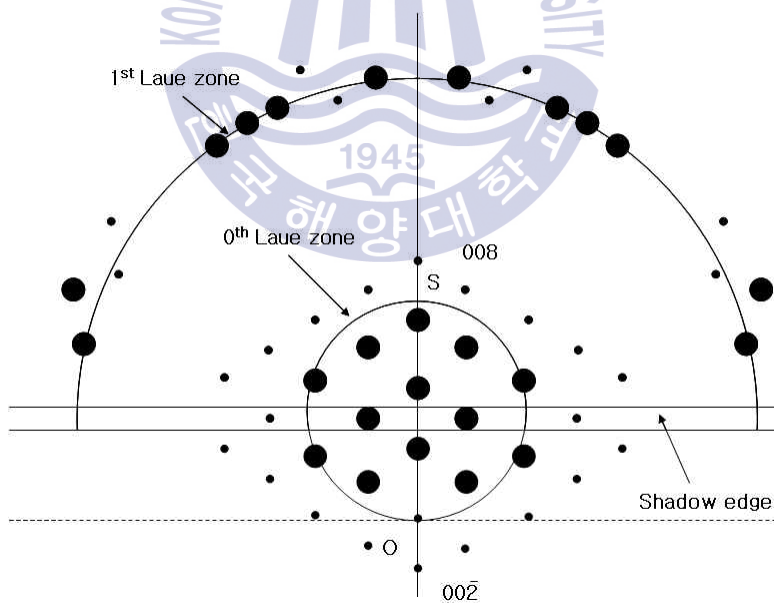


Fig. 2.14 Electron diffraction of rough surface





(a) Reciprocal lattice and Ewald sphere



(b) RHEED pattern

Fig. 2.15 Reciprocal lattice and RHEED pattern of rough surface

XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy)

광전자 분광법은 얻어 내는 정보의 질이 높고, 다양한 종류의 물질에 쓰일 수 있으며, 이론적인 기반이 잘 닦여져 있어 가장 널리 쓰이고 있는 표면 분석 방법이다. 본 연구에서는 산화막의 외각 층(수 나노미터 (nm))의 화학적 조성 및 결합상태를 분석하기 위해 광전자 분광법을 주요 분석법으로 이용하였다.

광전자 분광법은 단일 파장의 빛을 시료에 쬐여서 시료 표면 근처에서 광전효과에 의해서 튀어나오는 전자의 세기를 운동에너지에 따라 분석하여 시료의 전자상태를 알아내는 기술이다. 일정한 에너지의 X선(광자)을 시료에 쬐면 Fig. 2.16 과 같이 시료로부터 광전자(photoelectron)들이 방출된다. 이 광전자들의 운동 에너지를 측정하면 다음의 식으로부터 속박 에너지(binding energy)를 알 수 있다. (식 2.25)

$$E_b = h\nu - KE - \Phi \quad (\text{식 2.25})$$

이 때, E_b 는 속박 에너지, $h\nu$ 는 쬐여준 빛의 에너지, KE 는 검출되는 광전자의 운동에너지, Φ 는 고체 내에서의 일함수를 의미한다. 이 속박 에너지는 각 물질마다 고유의 에너지를 가지기 때문에 이를 앎으로써 어떤 원소로 이루어져 있는 지에 대해 분석할 수 있다.

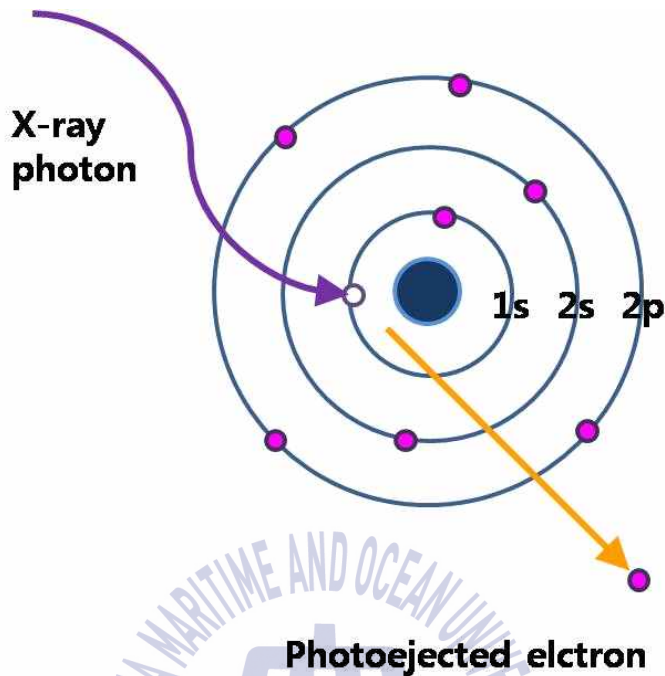


Fig. 2.16 The X-ray photon transfers its energy to a core-level electron.

또한, 속박에너지를 알면 물질이 어떤 화학 조성을 갖고 있는지를 알 수 있다. 고체 내에서 가전자(valence electron)는 화학적 결합(chemical bonding)에 영향을 준다. 내각전자(core electron)는 원자에 속박되어 있어 화학적 결합에 참여하지 못한다. 하지만 내각전자의 속박에너지는 주위 환경의 변화에 많은 영향을 받는다. 이를테면, 표면의 변화, 다른 형태의 결정 구조, 이웃하는 원자의 변화 등은 원자의 가전자(valence charge)의 변화에 영향을 준다. 가전자(valence charge)의 변화는 내각전자(core electron)와 원자핵 사이의 상호작용에 영향을 주고 이는 결국 내각전자의 속박상태에 영향을 준다. 이 때문에 측정된 내각준위(core

level)의 속박에너지(binding energy)로부터 전기적, 화학적, 구조적 정보를 얻을 수 있다.

광전자 분광법에서 수직분포분석(depth profiling)을 하기 위해선 다음의 두 가지 방법을 이용할 수 있다. 첫째로, 광전자의 방출 각도(emission angle)를 조절하여 광전자의 평균자유경로를 조절하는 방법이다. 두 번째 방법으로는 입사하는 광자($h\nu$)의 에너지를 달리하는 방법이다. 입사하는 광자의 에너지를 조절하여 광전자의 운동에너지를 조절하고 이를 통해 평균자유경로를 조절하여 깊이에 따른 정보를 획득하는 방법이다. 이 두 가지 모두 광전자의 탈출 깊이(escape depth)를 이용한 방법이다.

광전자의 탈출 깊이는 광전자가 가지는 운동에너지에 따라 변화한다. 입사하는 광자는 물질 깊이까지 침투하지만, 입사한 광자에 의해 생겨난 광전자는 광자에 비해 매우 짧은 거리만 이동할 수 있다. 광전자가 표면으로 빠져나와 분석기에 측정되기 위해 여러 과정을 거치기 때문인데, 광전자들이 물질 내에서 표면으로 이동하는 동안 플라즈몬 들뜸(plasmon excitation), 전자-홀 생성(electron-hole pair generation), 그리고 가전자-전자 상호작용 등으로 인해 상당한 에너지를 잃어버리기 때문이다. 이러한 과정 동안 에너지를 잃어버리는 것을 비탄성 산란 효과(inelastic scattering)라고 하는데, 이것은 물질의 종류에 거의 무관하고 광전자의 평균자유경로(mean free path, λ)에 영향을 미친다. 방출된 광전자의 운동에너지와 그 평균자유경로의 관계는 그림 2. 17 형태로 나타난다. 즉, 광전자의 운동에너지가 커질수록 평균자유경로가 커지고 이는 더 깊은 곳에서 광전자가 튀어 나올 수 있는 확률이 그만큼 커진다는 것

을 의미한다. 비 탄성 산란효과에 의해 광전자가 에너지를 많이 잃은 경우 하나의 peak으로써 나타나지 않고 배경효과(background)로서 나타나게 되는데 피팅 시 적분화 방법(integrated background method)에 의해 계산된다



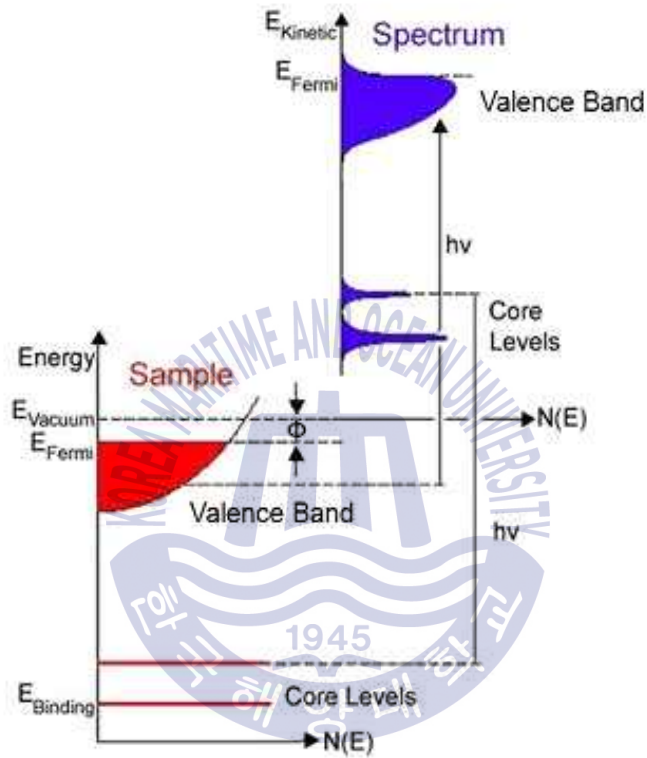


Fig. 2.17 Universal curve for electron mean free path

전계주사전자현미경 (Field-emission scanning electron microscopy : FE-SEM)

전계주사전자현미경(FE-SEM)은 전계로 집속된 전자빔을 시편에 주사시 시료로부터 방출되는 이차전자의 신호를 이용하여 시편의 표면형태를 관찰하거나, 박막의 두께 측정, 조직균열분석, 박막증착의 성장거동 분석, 방출되는 특성 X선을 EDAS를 이용, 시편의 성분을 정성 및 정량적으로 분석하는 장비이다.

FE-SEM은 전자가 시편을 통과하는 것이 아니라 초점이 잘 맞추어진 가속된 전자빔(electron beam)을 시편 표면에 주사하여 탄성 및 비탄성 충돌을 일으키며 Fig. 2. 18(a)와 같이 여러 정보를 가진 신호가 방출된다. 시편의 한 점에 집중되면 1차 전자는 굴절이 되면서 표면에 2차 전자(secondary electron)이 발생하는데 이는 전자검출기(detector)에 의해 수집된다. 2차 전자는 시편에서 방출된 전자 중 50 eV이하의 에너지를 갖는 것으로 2차 전자의 방사는 표면 상태에 민감하여 Fig. 2.18(b)와 같이 시편의 굴곡에 따라 강한 2차 전자의 발생 효율이 다르고 콘트라스트 및 해상도에 영향을 미친다.

Fig. 2.19은 FE-SEM의 동작 원리는 잘 나타낸다. FE-SEM은 열전자총 대신 Field Emission Gun을 이용하는데 이는 금속표면에 강력한 전기장을 형성하였을 때 방사되는 전자빔을 이용함으로써 휘도가 좋고 분해능이 향상되고 고 진공을 필요로 한다. 2차 전자 (Secondary electro)는 이차 전자검출기 (Secondary electron detector: SE detector)는 이용하는데 강한 에너지의 전자가 섬광물질을 때려 발생하는 광자가 광증배관으로 유입 $10^5 \sim 10^6$ 정도의 전자 생성 넓은 대역폭으로 인해 2차 전자뿐만 후방산란 전자도 검출 가능하다. 시편의 표면을 관찰하는 전자빔에

의해 방출된 전자는 전자기렌즈를 통해 전자빔을 시편에 집속시키고, 편향 코일 (Deflection coil)을 통해 전자빔을 원하는 배율로 조절한다. 그 후 시편표면에 주사시킴으로써 전자검출기에 2차 전자에 대한 정보를 신호화 시켜 증폭시킨 후 모니터로 관찰하게 된다.



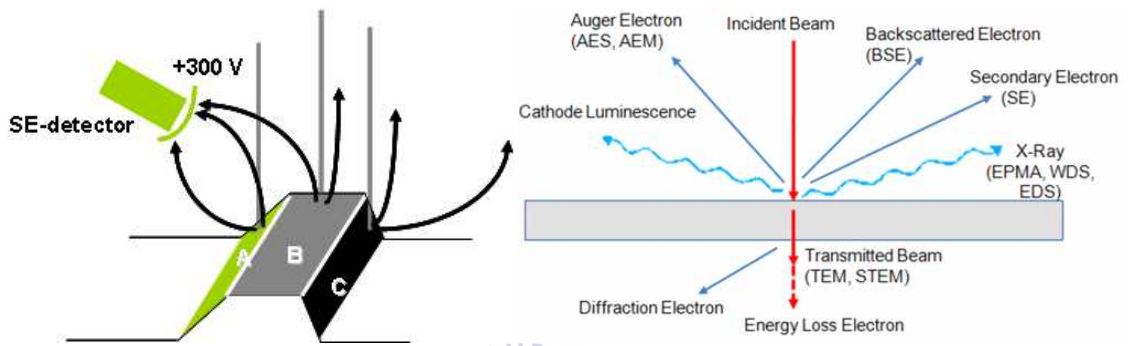
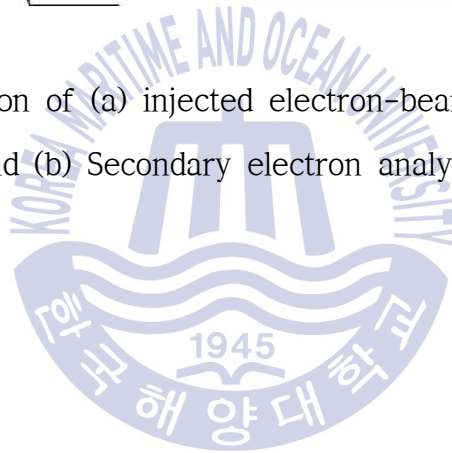


Fig. 2.18 Description of (a) injected electron-beam interaction in solid and (b) Secondary electron analysis.



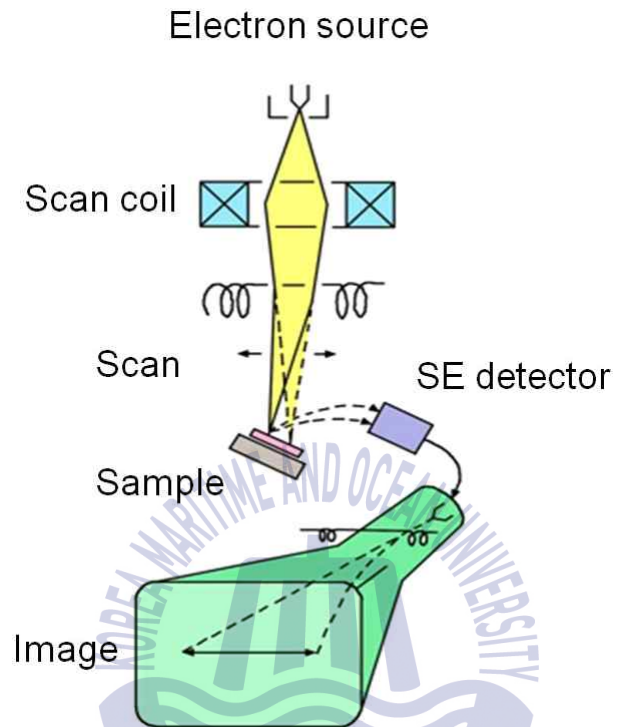


Fig. 2.19 Schematic diagram of SEM

투과 전자 현미경 (Transmission Electron Microscopy ; TEM)

투과 전자 현미경(TEM)은 미세구조 분석에 사용되는 방법으로, 분해능은 전자빔의 0.05 Å의 짧은 파장으로 바이러스와 미생물 또한 관찰이 가능하며, 결정내의 원자배열 (1 ~ 2 Å)까지 판별할 수 있는 분석법이다.

TEM은 SEM과 비슷한 원리로 Fig. 2. 20 에서 잘 보여준다. TEM은 SEM와 동일하게 가속 된 전자빔을 시편에 조사를 하고, 조사된 시료에 투과된 광원을 대물렌즈와 투사렌즈로 배율을 조절하여 관찰한다. 일반적으로 제조된 얇은 두께를 가진 시편에 전자선이 도달하여 시료에 투과 되고, 시편의 파장보다 작은 가속 전자를 발생하여 매질에 투과 시키고, 시료의 원자와 결정성의 구조에 의해 회절 되는 회절상을 형광판에 결상 시켜 관찰하거나 영상촬영 할 수 있는 장치이다.

TEM은 Fig. 2. 21(a) 과 같이 시료의 형상, 구조, 분포 결함 등을 확인할 수 있는 영상 분석 기능과, Fig. 2. 21(b)전자의 회절을 이용한 결정분석, 원소의 정성적 측정을 하는 기능을 가지고 있다.

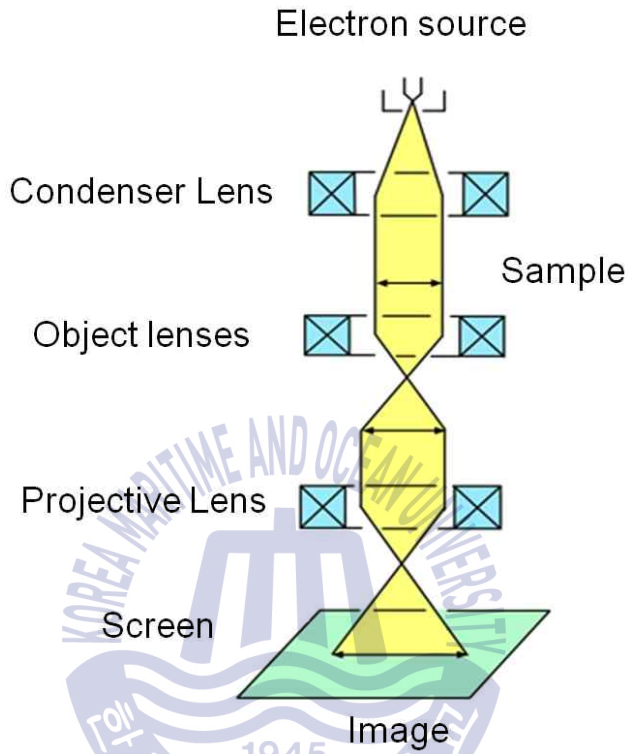


Fig. 2.20 Schematic diagram of TEM

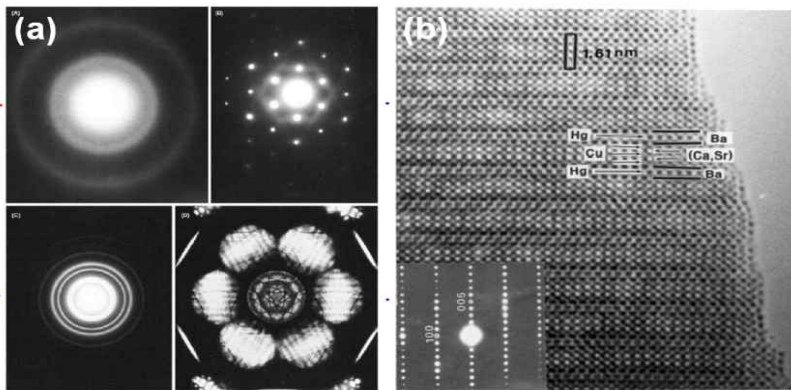
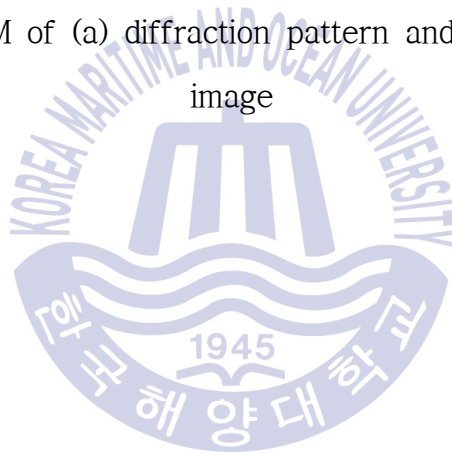


Fig. 2.24 TEM of (a) diffraction pattern and (b) high resolution image



홀 측정(Hall effect measurement)

박막의 전기적 특성을 분석하기 위해 많이 사용되고 있는 것이, 홀 효과를 이용한 홀 효과 측정이다. 홀 효과는 Fig. 2. 25에서 나타낸 것과 같이 전류가 흐르는 반도체의 양단에 자기장을 걸면 자기장 내에 전하의 움직임이 로렌츠에 의해 수직인 방향으로 움직이고, 도체의 양측에 전류와 자기장에 수직이 되게 전위차가 발생하는 원리를 이용한 것이다. 홀 효과는 식 2.26 을 이용하여 계산할 수 있다.

$$R_H = \frac{d}{BI} \times \Delta V \quad (\text{식 2.26})$$

여기서, R_H , B , I , ΔV 는 각각 Hall 계수, 자기장강도, 전류 그리고 자기장을 가하였을 때와 가하지 않았을 때의 전위차이다. 이러한, 홀 효과에 의해 비저항, 캐리어농도, 이동도와 같은 전기적 상수를 관찰 할 수 있으며, 측정 방법으로는 Van der Pauw를 이용하였다.

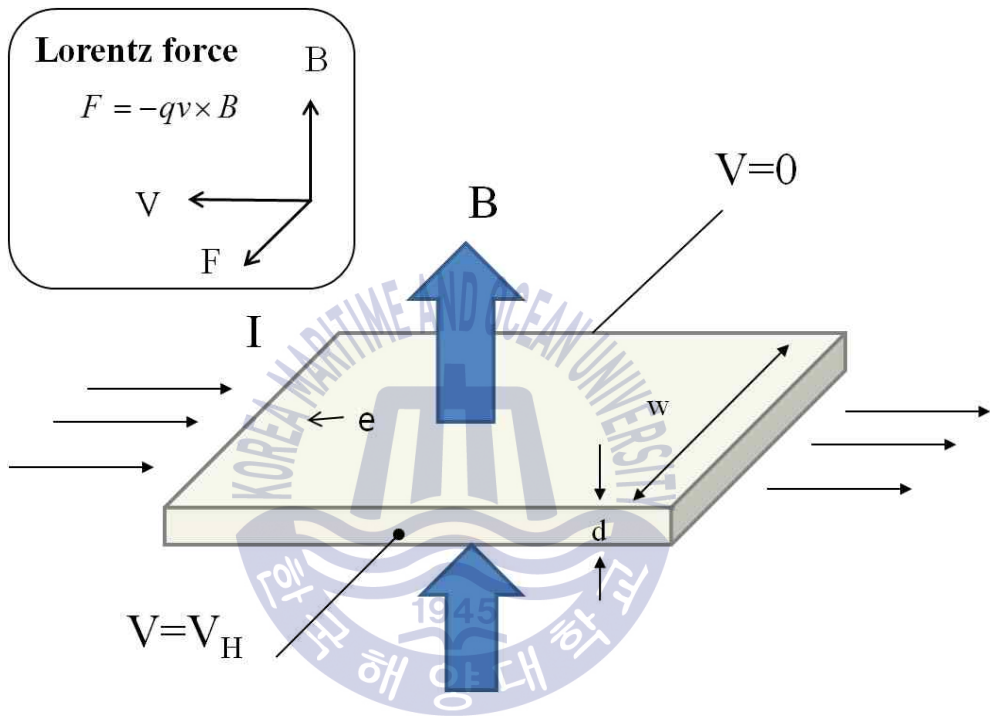


Fig. 2.25 Description of Hall effect measurement

홀 측정 장비는 Ecopia HMS-5000으로, 0.55T의 자기장을 이용하여 측정하였다. 표면 저항 (R_s)을 구하기 위해서는 Fig. 2.28의 Van der Pauw 원리를 이용하여 계산하였다. Van der Pauw 법칙에 의해 두 개의 R_A 와 R_B 를 측정할 수 있다. Fig. 2.26과 같이 두 개의 저항을 얻기 위해서 1와 2에 전류를 흘려주고, 3와 4의 전위차를 구하고, 또는 이와 반대로 2와 3에 전류를 흘려 1와 4의 전위차를 이용하여 식 (2.27)과 같이 R_A 와 R_B 를 구한다.

$$R_A = \frac{V_{43}}{I_{12}}, R_B = \frac{V_{14}}{I_{23}} \quad (\text{식 2.27})$$

$$\exp(-\pi R_A/R_s) + \exp(-\pi R_B/R_s) = 1 \quad (\text{식 2.28})$$

구해진 R_A 와 R_B 은 Van der Pauw 법칙을 통해 유도된 식 (2.28)을 이용하여 R_s 값을 계산한다. 측정된 R_s 와 식(2.29)과 (2.30)를 통해 이동도(μ)와 캐리어 농도(n_s)를 구한다.

$$\mu = \frac{q|V_H|}{R_s BI} = \frac{1}{qn_s R_s} \quad (\text{식 2.29})$$

$$n_s = \frac{BI}{q|V_H|} \quad (\text{식 2.30})$$

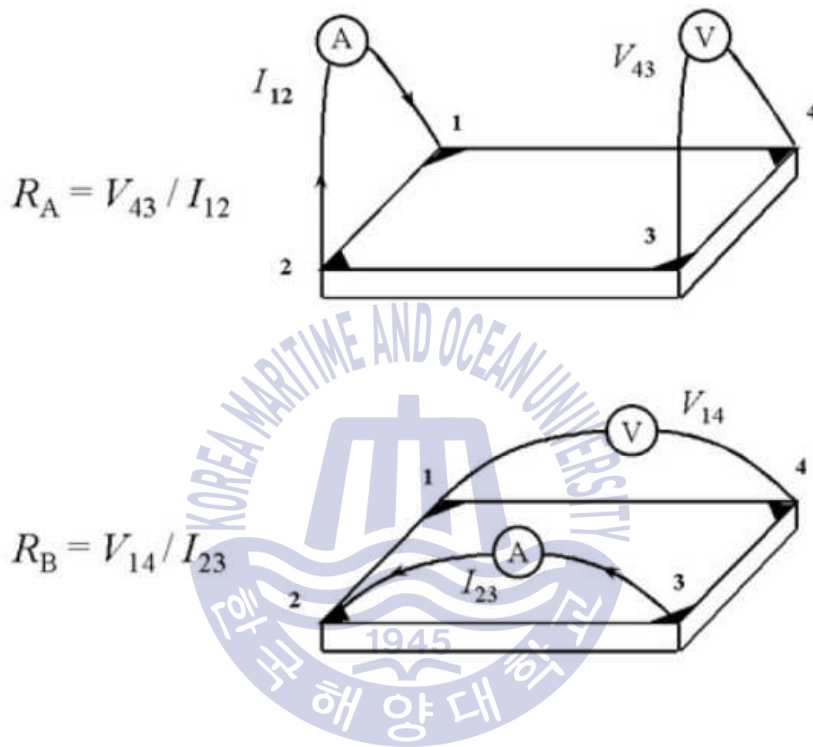


Fig. 2.26 Van der Pauw configuration

4-단자 측정(Four-probe measurement)

박막의 전도도를 측정하기 위해서 Napson의 resistance measuring system을 이용하여 4 단자 측정을 하였다. 4단자 측정법은 Fig. 2.27과 같이 4개의 단자 끝이 일정한 간격으로 떨어져 일렬로 정렬되어 있는데, 단자 1과 2에 전류를 흘려주고, 단자 2와 3사이의 전압을 측정하여 전압과 전류의 비율을 이용하여 저항율을 계산한다. 4단자 측정법을 이용하여 측정된 면 저항은 두께(T), 폭(W), 길이(L)를 같은 직육면체의 저항과 같이 표현되며 다음의 식을 이용하여 계산할 수 있다.

$$R = \rho \frac{L}{WT} = \frac{\rho}{T} \frac{L}{W} = \rho_s \frac{L}{W} \quad (\text{식 2.31})$$



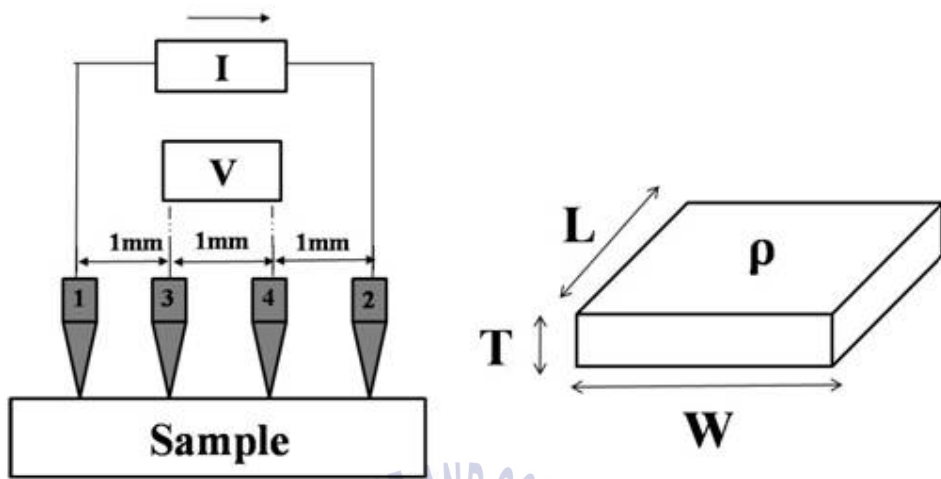
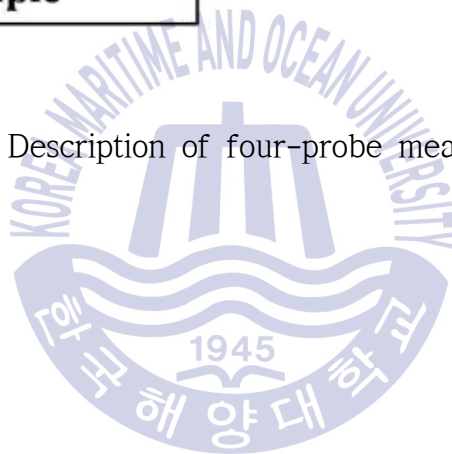


Fig. 2.27 Description of four-probe measurement.



참고문헌

- [1] P. Sigmund, Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B (1987)
- [2] R. Behrisch and W. Eckstein, Sputtering by Particle bombardment: Experiments and Computer Calculations from Threshold to MeV Energies. Springer, Berlin. (2007)
- [3] Marian A. Herman, Helmut Sitter, Molecular Beam Epitaxy: Fundamentals and Current Status, Springer Series in Materials Science 7 (2013)
- [4] Charles Kittel, "Introduction to Solid State Physics" 8th Edition, Wiley (2005)
- [5] Shafizadeh, F. & Bradbury, A. G. W., J. Appl. Polym. Sci. 23 pp 1431-1442 (1979)
- [6] Finn, E. J. Fundamental University Physics Volume III: Quantum and Statistical Physics. Addison-Wesley. (1968)
- [7] Davison E. Soper, Electromagnetic radiation is made of photons, Institute of Theoretical Science, University of Oregon
- [8] J. Lamve and C.C. Klick, Phys. Rev 76, 909 (1995)
- [9] J. H. Schulman, R. J. Ginther and C.C Klick, K. Electron. Soc. 97, 123 (1950)
- [10] T. Mitsuyu, S. One and K. Wasa, Jan. J. Appl. Phys. 20, 99(1981)
- [11] H. J. Ko, Y. F. Chen, and T. Yao, Appl. Phys. Lett. 77. 4 (2000)

제3장 Si 기판상의 Tungsten carbide 성막 기술

3.1 종래의 연구 상황

텅스텐카바이드는 금속탄화물질로 hexagonal의 결정 구조를 가지며, 격자정수는 $a=0.2906$ nm, $c=0.2837$ nm, 융점은 2785 °C, 경도는 (18-22 GPa, at 300K), 열팽창계수는 $\sim 5.5 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$, [1] 등을 갖는 물질로, 우수한 기계적, 전기적, 화학적인 특성을 가지고 있기 때문에 금속표면 보호막으로 주로 연구 되어져 왔다. 원자가 부정합 완화, 열팽창계수 부정합 완화, 고온에서 Si melt-back의 방지, 질화물 결정성장을 위한 안정된 표면의 제공 등의 버퍼 효과가 기대되므로 본 연구목표 이외의 결정성장 관점에서의 부가적인 효과도 기대할 수 있다. 텅스텐 카바이드 성막 사례로는 Stainless steel 기판에 WC 성막, Ni 기판에 WC 성막, Si 기판에 WC 성막 사례가 있으나 [2~4] 이러한 연구에서는 모두 비정질 형태의 WC 성장으로 주로 메탈 코팅이나 연료전지에 응용하고자 한 연구이며 아직까지 질화물 반도체 결정성장을 위한 버퍼 목적으로 진행된 WC 에 대한 연구 결과는 없다.

3.2 본 연구의 제안 및 목표

Si 상에 WC 성막에 관한 연구는 보고되어 있지 않으므로 Si 상의 WC 성막에 대한 연구가 필요하다. 본 연구는 Si기판 위에 GaN 성장을 위한 버퍼층 으로서의 WC 의 가능성 평가를 목적으로 연구를 추진하였다. WC 성막을 위해 DC-스퍼터에서의 WC 성막조건을 조사하였고, 박막의 결정성 및 성막특성을 확인하였고, Ga 과 Si 의

반응에 의한 melt-back 억제와 박막의 안정성을 확인하고 버퍼층으로의 역할에 대해 조사하였다. 성막된 WC 박막은 표면, 결정성, 전기적 특성, 표면 에너지 등을 분석하였고, 이를 위하여 각각 광학현미경과 FE-SEM (Field Emission Scanning Electron Microscopy), XRD (X-ray diffraction), 접촉각 측정기 등을 사용하였다.

3.3 Tungsten carbide성막을 위한 Si 기판 전처리 조건

Si기판 상에 WC박막은 DC-스퍼터를 이용하여 성막 하였다. 유기세척을 거친 기판은 샘플 홀더에 장착되어 load-lock 챔버를 통하여 성장 챔버에 투입되었고, 기판온도: 상온에서부터 700℃, 플라즈마 파워는 50~100 Watt, Ar 가스 도입량은 10 sccm, 성장 중 진공도는 $2\sim 5 \times 10^{-5}$ Torr 의 조건에서 시료 성막을 테스트 했다. 그 결과 두께 ~100 nm 정도의 부드러운 경면 형태의 표면을 갖는 WC 박막 성장이 가능함을 알 수 있었다 (Fig. 3.1(a)). 그러나 일부 시료에서 Fig. 3.1(b)에 보인바와 같이 벗겨짐(peeling) 현상이 관찰 되었다. 이러한 현상은 Si 기판 상의 자연 산화막이 주된 원인으로 판단하여 Si 기판의 유기세척 후 불산(HF)을 이용한 산화막 제거 공정을 도입하기로 하였다. 일반적으로 실리콘 기판에는 자연산화막이 형성되어 있으며, 이러한 실리콘 기판은 HF 처리를 통해 기판상의 산화막을 제거할 수 있다. HF 처리과정에 기판 표면에서 제거된 산화막의 자리에 수소원자가 흡착되고, 이에 따라 수소층이 발생한다. 이렇게 전처리 후 성장시 기판의 온도가 상승함에 따라 기판 표면의 수소가 탈착되므로 청정한 실리콘 표면이 얻어진다.

불산 처리과정은 유기세척 후 건조가 완료된 Si 기판을 HF용액과 DI

water 에 순서대로 각각 30초간 담그는 과정을 3회 실시하였다 (HF-dip process) [5]. 이 과정의 결과 Si 기판 상의 산화막 제거 여부는 MBE 챔버에 장착된 RHEED(reflection high energy electron diffraction)를 이용하여 확인하였다.

Fig. 3.1(c)와 (d) 에 나타낸 바와 같이 HF-dip 공정을 거치지 않은 기판은 비정질 상태의 산화막이 존재함을 시사하는 패턴이 관찰되었지만, HF-dip 공정을 거친 기판 에서는 (3×3) 재배열 패턴이 관찰되어 표면 산화막이 제거되었음을 알 수 있다. 이때 청정한 Si(111) 표면에서 관찰되는 (7×7) 재배열 패턴이 관찰되지 않은 이유는, 본 실험에서는 시료를 고진공 챔버에 투입한 후 별도의 기판 표면의 열처리 과정 없이 단지 RHEED 관찰이 가능한 온도 (500℃) 까지 기판 온도를 상승시켜 RHEED를 관찰했기 때문이라고 판단된다.

이 결과로부터 우리는 Si 기판위에 WC를 스퍼터로 성막하기 위해서는 반드시 표면의 산화막 제거 공정이 필요함을 알 수 있었다. 단 이 경우에도 HF 처리 후 즉시 스퍼터에 투입하여 성막을 진행하지 않으면 청정한 표면을 이용하지 못하게 된다는 것을 경험적으로 알 수 있었다.

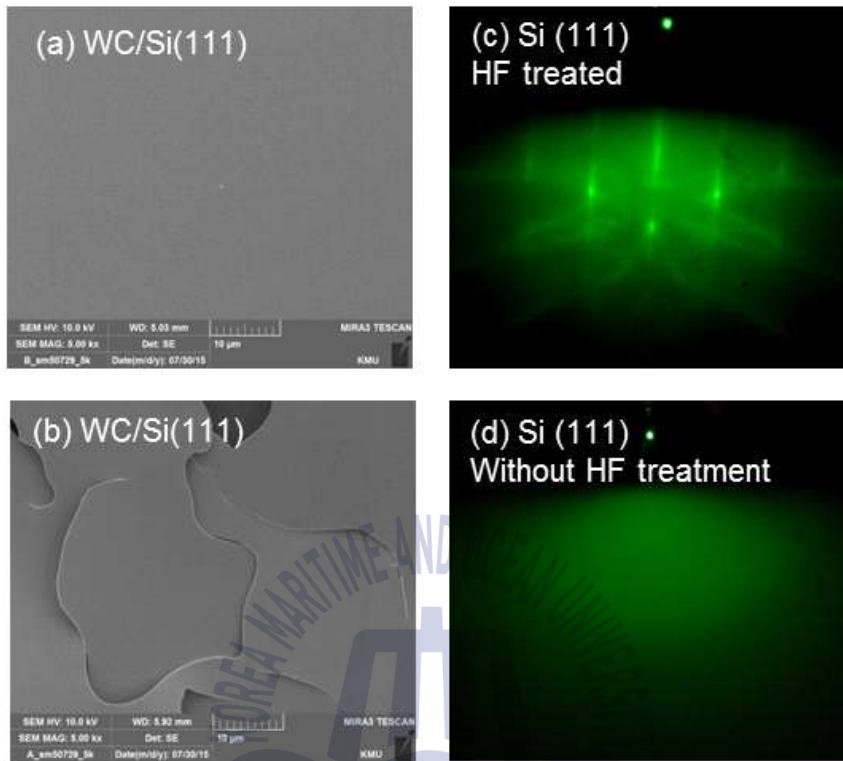


Fig. 3.1 Surface SEM image of (a) WC/Si, (b) peeled WC/Si. REHEED pattern of Si(111) (c) without HF treatment, and (d) with HF treatment.

3.4 Si 기판에 스퍼터를 이용한 Tungsten carbide 성막

WC 박막은 Si(111) 기판 상에 DC-Sputter를 이용하여 성장하였다. 성장 전 Si 기판은 아세톤, 메탄올, DI-water에서 각각 10분간 세척하였으며, 세척 후 스퍼터 장비는 800°C 까지 기판 가열이 가능하며, 시료 교환을 위한 Load-lock 챔버를 가지고 있는 초고진공 sputter 장비를 사용하였다. 스퍼터 타겟은 4N (99.99%)의 WC 타겟을 사용하였다. 실험 중 아르곤(Ar) 가스는 10 sccm 주입하였으며, 이때 성막 챔버는 2×10^{-5} Torr 정도의 진공도를 유지했다. 플라즈마 파워는 100 W 로 조절하였고, 이때 성막율은 200 nm/h 정도로 확인되었다.

Fig. 3.2 는 기판 온도가 다른 두 가지 조건에서 스퍼터한 WC/Si(111) 시료의 XRD 패턴이다. Fig. 3.2(a) 는 상온에서 스퍼터한 시료, Fig. 3.2(b)는 기판 온도 700°C 에서 스퍼터한 시료의 결과이다. 기판 온도 이외의 스퍼터 조건은 모두 동일하게 설정하였다. Fig. 3.2로부터 두 시료 모두 다결정상의 박막이 구현되었음을 알 수 있으며, Fig. 3.2(a)의 경우 (111), (200) 회절피크가 모두 상대적으로 강한 강도를 보이는데 비해, 그림 2(b)의 경우 (200) 회절피크가 약한 강도를 보이는 것으로 확인 되었다. 이러한 현상은 결정성이 열악해 지면서 (200) 피크가 먼저 감쇄하는 것을 나타내며, 그 원인으로서는 Si(111)기판을 사용한 점이 작용하는 것으로 사료된다.

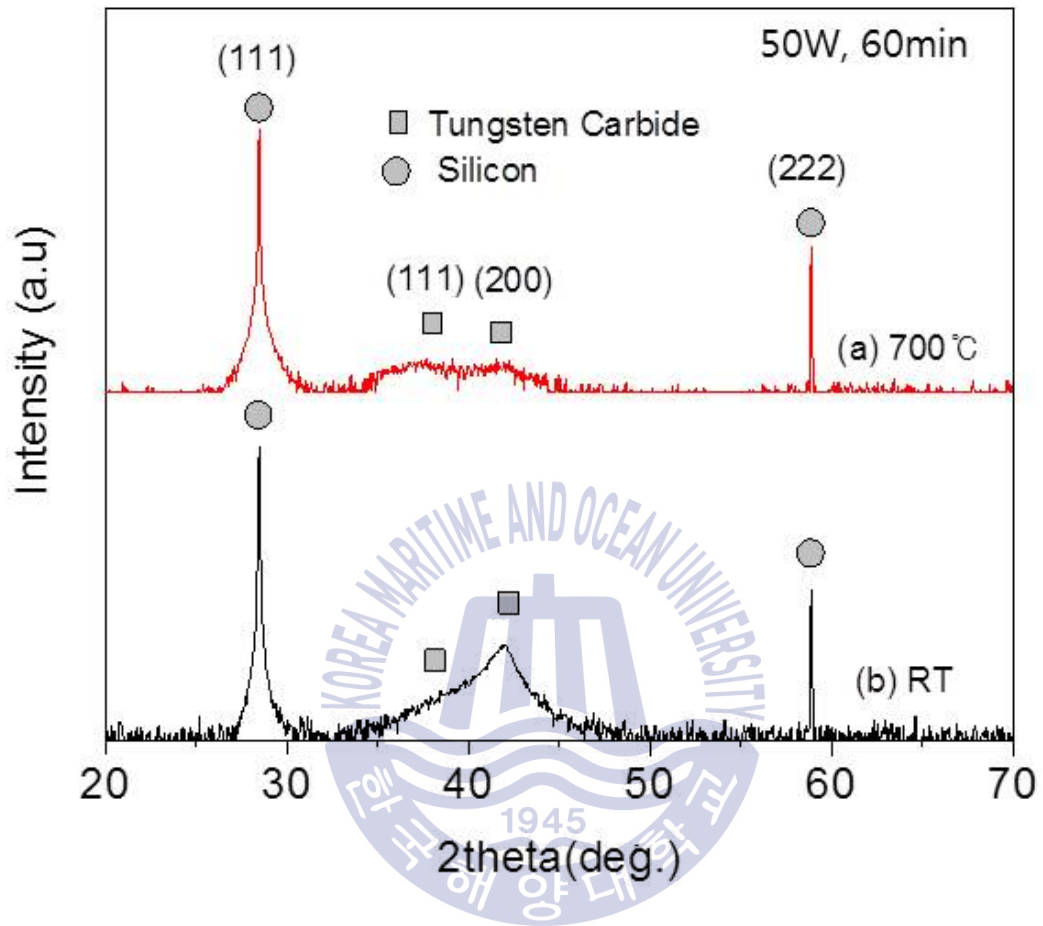


Fig. 3.2 XRD patterns of sputtered WC/Si layers

Fig. 3.3 은 각각 Fig. 3.2(a), (b) 시료의 TEM 과 FFT 패턴의 사진이다. 상온에서 스퍼터한 WC로부터는 hexagonal 결정 구조의 회절 패턴이 관찰되었지만, 고온에서 스퍼터한 시료로부터는 환형패턴 (ring)만이 관찰된 점으로부터 확인할 수 있었다. 이러한 결과는 WC는 대부분의 탄화물과 다르게 상온에서 당량비 조성을 갖는 것으로 알려져 있으며, 당량비에서 벗어날 경우는 W 이나 C 의 석출이 일어나는 특성을 가진 것으로 알려져 있어[6], 고온에서는 오히려 결정성이 열화되는 경향이 관찰되는 것으로 생각된다. 따라서 본 실험에서는 WC 성막을 위한 스퍼터 온도로 상온을 선택하였다.



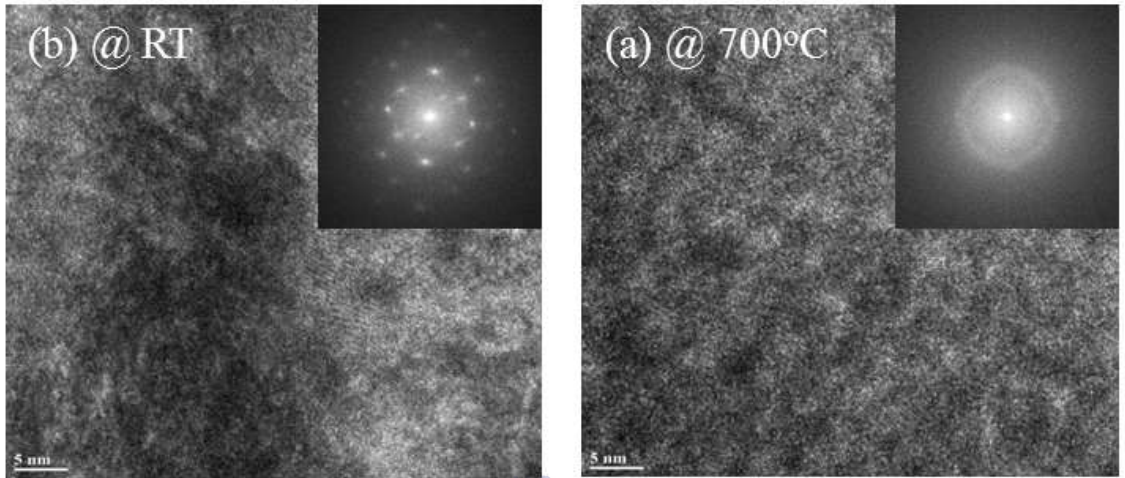


Fig. 3.3 XRD patterns of sputtered WC/Si layers



3.5 Tungsten carbide 층의 역할 검토

스퍼터한 WC/Si(111) 박막을 이용하여 WC 버퍼층이 GaN-on-Si 기술의 가장 중요한 문제점인 Si의 melt-back 현상을 방지 할 수 있는지를 확인해 보았다. Fig. 3.4(a)는 상온에서 스퍼터된 WC/Si 기판, Fig. 3.4(b)는 Si(111) 기판을 이용한 결과이다. 두 시료 모두 Ga을 열증착기로 증착 후, N₂ 분위기, 850°C 에서, 30분 열처리 후 시료의 단면을 관찰한 SEM 사진이다. 그림 3(a)는 상부에 Ga과 WC 층과 Si 기판이 급준한 경계면을 유지하고 있지만, Fig. 3.4(b)에서는 Si 기판이 melt-back 현상에 의해서 크게 손상된 것처럼 보이는 것을 확인할 수 있다. 이 결과로부터 WC가 Si melt-back 현상을 방지하는 버퍼층으로 작용함을 알 수 있다.

WC는 500°C 이상에서 산화가 시작되고, 상온에서는 불산 (HF)과 질산 (HNO₃) 의 혼합 용액에 의해서만 식각이 가능하며, 융점은 2870°C 로 높은 화학적으로 안정한 물질이다. 따라서 Si melt-back을 효과적으로 방지하기 위해서는 Ga이나 Si 두 가지 물질에 대해 모두 낮은 확산계수를 갖는 재료가 가장 바람직 할 것이다. 따라서 강한 결합으로 구성되었으며, 융점이 높고, 밀도 높은 결정구조를 갖고 있는 WC 버퍼층을 사용한 경우 Si melt-back 현상이 효과적으로 방지 되는 결과가 얻어진 것으로 이해할 수 있다.

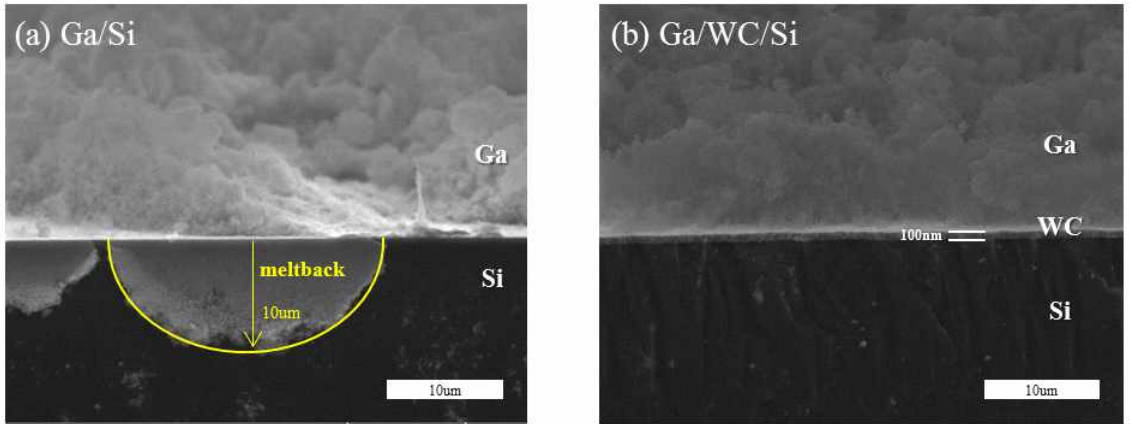


Fig. 3.4 SEM images of reacted Ga/Si and GaWC/Si at 850°C



3.6 Si 상에 성막된 Tungsten carbide의 물성

결정성장 기술의 관점에서 보면 Si 기판위에 GaN를 성장하는 방법은 크게 (1)횡 방향 성장을 이용한 방법 [7] 과 (2)버퍼 상에 전면 성장이 가능한 방법으로 크게 구분할 수 있다 [8]. 이때 방법(1)은 여러 단계의 공정이 필요하므로 방법(2)에 비해 경제성 측면에서 불리하다. 따라서 본 연구에서 제안한 WC 버퍼층의 표면에너지가 지나치게 낮다면 횡 방향 성장 등에만 제한적으로 이용 가능한 것을 의미하므로 그 활용성이 제약된다고 할 수 있다. 따라서 본 실험에서는 접촉각 측정기를 이용하여 WC/Si 시료의 표면 에너지를 확인하였다. 그림 4(a)는 c면 사파이어, (b)는 SiO₂ 자연산화막, (c)는 WC/Si(111) 시료의 접촉각 측정 결과이다. 각각 측정된 표면에너지 γ 는 (a) $\gamma_{Al_2O_3} = 82.7$ dyne/cm, (b) $\gamma_{SiO_2} = 44.9$ dyne/cm, (c) $\gamma_{WC} = 82.4$ dyne/cm 였다.

이 결과는 WC 표면상에 저온버퍼 성장 기술을 활용한 GaN 성장이 가능함을 잘 나타내고 있다. 즉 사파이어와 유사한 표면에너지를 갖는 것으로부터 판단할 때, GaN 고온 성장 조건에서 직접 성장하기에는 표면에너지가 낮지만, 저온버퍼를 활용한 2단 성장 기술을 적용하면 GaN 성장이 가능할 것이라는 예상이 가능하게 하는 결과이다.

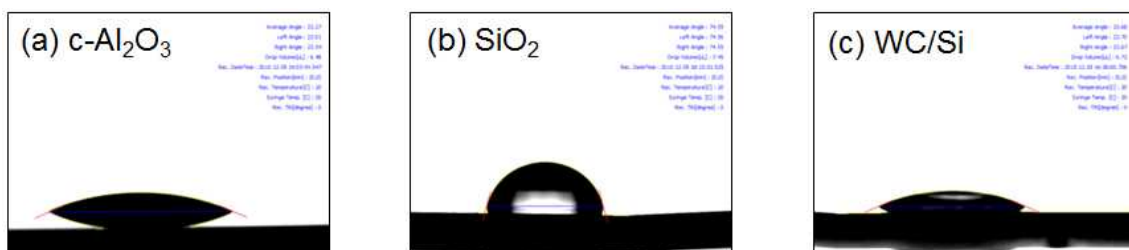


Fig. 3.5 Surface energy measurement results



3.7 결 론

GaN-on-Si기술을 위한 새로운 버퍼로써 Tungsten carbide를 제안하고 그 가능성을 확인하였다. DC-스퍼터로 WC를 성막하기 위하여 Si기판 표면처리 필요성을 확인하였고, 스퍼터링 조건을 조사하여 벗겨짐이나 균열이 발생하지 않는 성막 조건을 정립하였다. 성막된 WC를 이용하여 Si melt-back 현상이 방지됨을 확인하였다. 또한 WC의 표면에너지 측정 결과, 본 실험에서 구현된 WC는 c면 사파이어와 유사한 표면 에너지를 가짐을 알 수 있었다.



참고문헌

- [1] Alexey S., and Aleksandr I. Gusev, Tungsten Carbides: Structure, Properties and Application in Hardmetals, (Springer Science & Business Media, Las Vegas, 2013), p. 1-25.
- [2] Kendra A. Beadle, Rahul Gupta, Anoop Mathew, Jinguang G. Chen and Brian G. Willis, Thin. Solid. Films. 516, 3847 (2008).
- [3] L. C. Agudelo-Morimitsu, J. DeLaRoche, D. Escobar, R. Ospina and E. Restrepo-Parra, Ceram. Int. 39, 7355 (2013).
- [4] Philip D. Rack, Jeffrey J. Peterson, Jie Li, A. C. Geiculescu and H. J. Rack J. Vac. Sci. Technol. A 19, 62 (2001).
- [5] Karen A. Reinhardt and Werner kern, Handbook of Silicon Wafer Cleaning Technology, 2nd ed. (William Andrew, New York, 2008) p. 64-67.
- [6] A. S. Kurlov and A. I. Gusev, Inorg. Mater+. 42, 156 (2006).
- [7] A. Strittmatter, S. Rodt, L. Reißmann, D. Bimberg, H. Schroder, E. Obermeier, T. Riemann, J. Christen, and A. Krost, Appl. Phys. Lett. 78, 727 (2001).
- [8] Seong-Hwan Jang, Seong-Suk Lee, Oh-Yeon Lee and Cheul-Ro Lee, J. Cryst. Growth 255, 220, (2003).

제4장 가스소스 분자선 에피택시를 이용한 GaN 성장기술 검토

4.1 종래의 연구 상황

분자선 에피택시 (molecular beam epitaxy, MBE)에서의 III-N 화합물 성장은 활성질소 (active-nitrogen)를 얻기 위하여 gas-source, plasma, ECR, RF 등의 여러 가지 방법이 사용되고 있다 [1-5]. 이 중에서 가스소스 분자선 에피택시 (gas source-MBE)는 MOCVD (metal-organic chemical vapor deposition) 와 비슷한 성장율을 얻을 수 있고, 고에너지 전자선회절 (reflection high energy electron diffraction, RHEED)을 통한 실시간 (in-situ) 관찰이 가능하며, 빔 플럭스 제어를 통해 정교한 조건 제어가 가능한 장점이 있다.

MBE를 사용한 II-VI, III-V, III-N 계열 성장에 관한 연구는 많은 연구자에 의해 진행되어 왔다 [8-10]. 특히 Yao 등에 의하여 연구되어진 ZnSe, ZnTe 등의 II-VI 성장에서, 성장률은 공급되는 Zn와 Se의 당량비가 1:1의 condition부터 포화되는데 이러한 성장률 변화는 Zn와 Se의 부착계수의 변동에 의해 이루어진다 [11]. GaAs와 같은 III-V 족 화합물 반도체의 경우에도 V/III 비의 변화에 따라 표면의 부착계수의 변화가 발생하여 성장률이 변화한다 [12]. 그러나 III-N성장의 경우, 암모니아 (NH_3)를 사용하는 가스소스-분자선 에피택시의 경우 다른 성장 방법에 비하여 상세한 성장 메커니즘에 대해 체계적인 연구 결과가 보고되어 있지 않다. 따라서 최적의 성장 조건 도출이 어렵다. 또한 암모니아에 의한 챔버장치의 부식이나, 진공챔버 내의 배경 진공도를 낮추기 위해서 사용하는 액체질소 냉각판에 성장 중 사용된 암모니아 가스가 다량이 빙결되어,

성장 후 기화되는 단계에서 배경 진공도가 급속히 나빠지는 등의 어려움이 존재한다

4.2 본 연구의 제안 및 목표

본 절에서는 WC 상의 단결정 GaN 성장이 가능한 GS-MBE 최적 성장조건 도출을 위한 연구를 진행하였다. 앞서 설명한 바와 같이 암모니아 (NH_3)를 사용하는 가스소스-분자선에피택시의 경우 다른 성장 방법에 비하여 상세한 성장 메커니즘에 대해 체계적인 연구 결과가 보고되어 있지 않아 성장에 어려움이 예상된다. 따라서 저온 및 고온성장 조건에서 V/III 주입조건, 성장온도의 확인을 통해 초기성장 조건 및 epitaxial 층의 성장조건을 확립하며, 성장역학 고찰을 연구목표를 설정하였다.

4.3 가스소스 분자선에피택시를 이용한 GaN의 저온 성장조건

본 절에서는 Gas source MBE 에서의 GaN 의 성장 메커니즘 및 초기성장 해석을 위하여 c면 사파이어(Al_2O_3) 기판을 열처리한 후 질화하여 V/III ratio 변화에 의한 저온버퍼의 변화를 분석하고 최적화하여 고온성장에 미치는 영향을 관찰하였다.

4.3.1 성장온도

GaN 박막은 c면 사파이어 (Al_2O_3) 기판을 이용하여 성장하였다. 갈륨의 공급은 누든셀(Knudsen-cell)을 이용하였고, 암모니아 가스를 질소 소스로 사용하였다. 먼저 GaN 성장을 위해 기판 표면의 열처리를

진행하였다. 열처리는 870 °C에서 RHEED를 관찰하여 specular spot 이 명확하게 관찰되는 시점까지 진행한 후, 표면의 질화를 위하여 900 °C에서 암모니아를 주입하여 30분간 기판을 노출시켰다. RHEED specular spot 의 강도변화는 Fig. 4.1 과 같이 나타났으며 900 °C 이상의 온도에서 급격하게 감소하고, 표면의 거칠기가 증가한다. 이러한 결과는 기판 표면 산소 원자들의 고온에서 탈착의 가속화 됨으로 인하여 나타나는 것으로 판단된다.



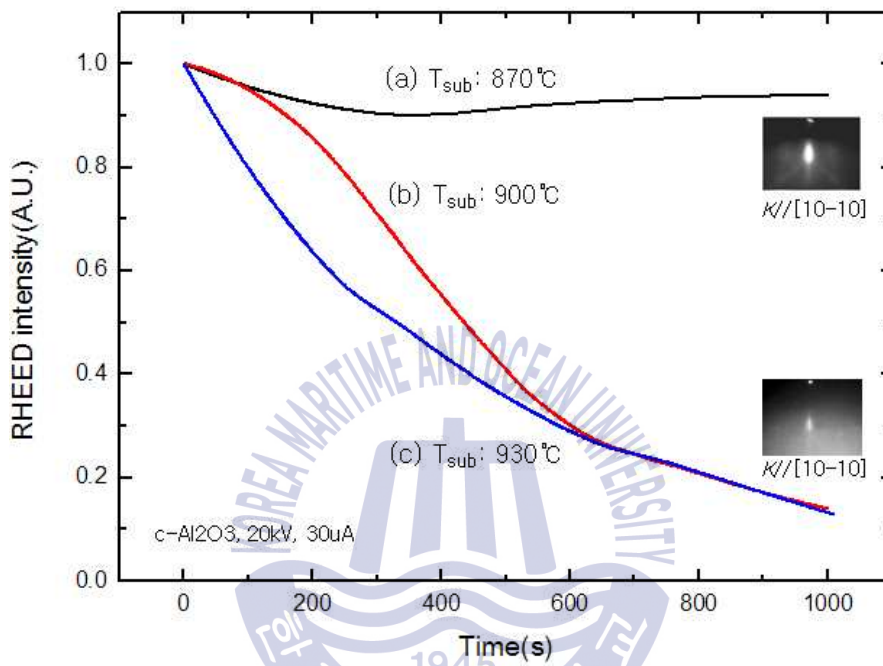


Fig. 4.1 Variation of RHEED intensity under different temperature

저온 GaN 성장시 온도에 따른 성장률 변화를 관찰하였다. 선행연구에서 일반적으로 저온버퍼의 성장은 600~700°C 사이에서 이루어지며, 최적성장조건 예측이 힘들기 때문에 주로 고온성장 결과와 함께 고찰한다. 본 연구에서는 XRD rocking curve 결과와 성장률 판단을 통해 최적 조건으로 예측하였다.

성장률은 성장온도가 증가함에 따라 650°C 까지 증가하다가 포화되는 것으로 관측되며, 이는 GaN 성장시 원료공급량이 1:1 지점에서 발생하는 현상으로 온도가 증가에 의한 암모니아 분해율 변화에 따른 원료주입량 변화가 예상되며 XRD 반치폭 변화와 함께 판단하였을 때 640 ~ 650°C 저온버퍼 성장이 적절할 것으로 판단된다. 각각의 조건에서 고온 성장까지 진행 하였을 때 또한 640 ~ 650°C 에서 성장된 저온버퍼에서 성장된 박막이 가장 좋은 결정성을 나타내었다. 성장온도 변화에 따른 원료공급량 변화는 migration length 변화와 함께 복합적으로 나타난다. 이러한 현상은 고온성장 부분에서 고찰하였다.

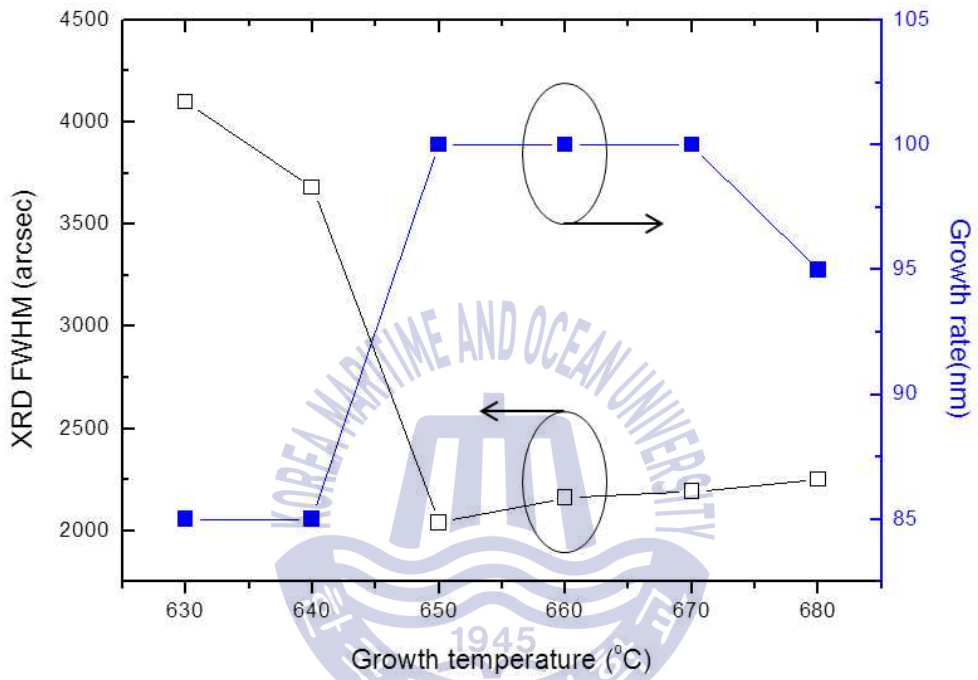


Fig. 4.2 Variation of XRD FWHM and growth rate of LT-GaN under different temperature

4.3.2 V/III ratio

GaN 저온버퍼 및 고온성장 박막은 c면 사파이어 (Al_2O_3)기판상에 GS-MBE를 이용하여 성장하였다. 성장 전 사파이어 기판은 아세톤, 메탄올, DI-water에서 각각 10분간 세척하였고, MBE 챔버 안에서 기판온도 950°C 에서 10분간 열처리를 진행 하였다. 열처리 후, 기판온도 900°C 에서 10 sccm 의 암모니아를 주입하여 30분 간 기판 표면의 질화를 진행하였다. 갈륨의 공급은 누든셀 (Knudsen-cell)을 이용 하였고, 질소 공급을 위해서는 암모니아(NH_3) 가스를 이용하였다. 저온버퍼 성장은 성장온도 650°C 에서 두께는 20 nm 정도가 되도록 실시하였다. 저온버퍼 성장 시에 갈륨의 등가분자선압 (Beam Equivalent Pressure, BEP)을 8×10^{-8} Torr 로 고정하고 암모니아 주입량을 변화시켜 V/III 비를 달리하여 성장하였다. 이때 V/III 비에 관한 성장조건은 선행 연구에서 원료 공급량 변화에 따른 성장속도의 변화를 관찰하여 결정하였다.

이렇게 서로 다른 원료주입 조건에서 성장된 저온버퍼 상에 갈륨의 등가분자선압을 7×10^{-7} Torr 로 고정하고, 암모니아 가스 주입량 0.8 sccm 의 동일 조건으로 고온에서 성장 하였다. 성장 중에 표면상태를 판단하기 위하여 실시간으로 RHEED (Reflection High Energy Electron Diffraction) 패턴을 관찰하고 성장된 샘플의 표면 및 결정성은 FE-SEM (Field emission scanning electron microscopy), 라만(Raman spectroscopy), X선 회절 (X-ray diffraction)을 이용하여 평가하였다.

그림 4.3 은 서로 다른 원료공급비 조건에서 성장된 GaN 저온버퍼와 이러한 버퍼 상에 고온성장 한 GaN 박막 표면의 FE-SEM 과 성장 시의 RHEED 패턴(내부사진) 이다. Fig. 4.3(a)의 sample-A는 V/III ratio > 1 의

조건에서 성장된 GaN 저온버퍼 표면의 SEM 이미지로 다소 거친 표면이 관찰 되었으며, 내부 그림은 성장시 RHEED패턴으로 poly-, cubic- 및 cubic twined GaN 에 기인하는 여러 가지 상이 혼재된 것을 알 수 있다.

Fig. 4. 3(b) 의 sample-B는 V/III 비 ~ 1의 원료공급 조건에서 성장된 저온버퍼(sample-B)의 표면으로, 평탄한 상부 표면을 갖는 결정립들이 다수 형성되어 있는 것이 관찰 되며, RHEED 사진에서도 GaN 격자점에 해당하는 회절 패턴만 관측 되었다. $V/III < 1$ 인 조건에서는 표면에 높은 밀도의 Ga droplet이 관찰 되었고 고온 GaN 성장에 적합하지 않은 것으로 확인 되었다.



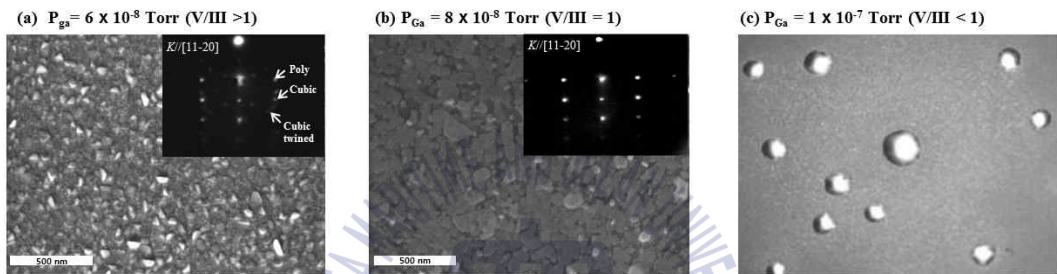


Fig. 4.3 Surface of the LT buffer layers



저온버퍼 상에 고온성장후 표면을 Fig. 4. 4에 나타내었다. Fig. 4. 4(a), (b)는 각각 $V/III > 1$, B 는 $V/III = 1$, 의 암모니아 주입량에서 성장된 저온버퍼 상에 고온성장된 표면을 나타낸 것이다. 동일한 고온 성장조건에서 1.2 μm 두께로 성장한 GaN의 표면형상과 RHEED패턴을 나타내고 있다. Fig. 4. 4(a) sample-C는 대단히 거친 표면이 관찰되며, 성장 중의 RHEED 패턴에서도 거친 표면 뿐만 아니라 회절점의 분석에서 적층결함이 발생하고 있음을 확인하였다. 이러한 표면은 삼차원 성장에 기인하며, 이러한 삼차원 성장은 저온버퍼에 형성된 cubic GaN 에 의한 효과로 판단된다. 반면 Fig. 4. 4(b) 에서는 표면에서 낮은 밀도의 pit 이 관찰되지만, 전체적으로 평탄한 표면을 확인할 수 있으며, 성장 중의 RHEED 패턴에서도 평탄한 표면을 갖는 시료에서 관찰되는 streaky 한 패턴이 관찰 되었다. 참고로 앞에서 언급했던 표면에 Ga droplet 이 형성된 시료의 경우에는 (위에서 비교 시료군에서 배제한 $V/III < 1$ 의 경우) RHEED관찰 결과 고온 성장 시작 직후부터 다결정화를 나타내는 환형(ring) 패턴이 관찰되었으며, 성장된 박막의 결정성도 대단히 열악하였다.

그림 4. 5에는 각 GaN 박막의 X-ray rocking curve 결과를 나타내었다. $V/III > 1$, $V/III = 1$ 의 저온버퍼 상에 고온성장된 박막의 반치폭은 각각 1260, 641 arcsec로 $V/III = 1$ 의 저온버퍼 상에 고온성장된 GaN 박막의 결정성이 가장 우수하며, 표면 또한 비교적 평탄하였다.

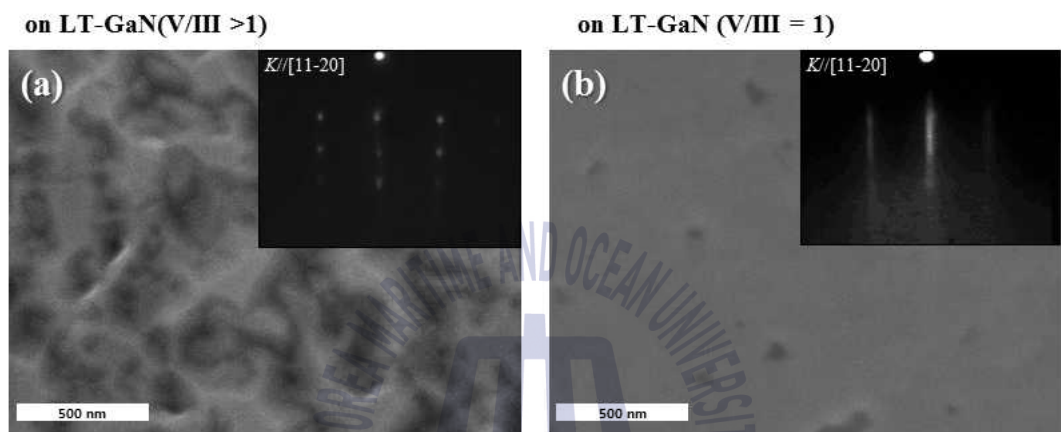


Fig. 4.4 GaN epitaxial layers grown on different LT buffer layers

Okamura 등에 의하면 [13] MBE를 사용한 GaN 성장 시 낮은 성장온도(700°C 이하) 에서 cubic상 GaN (c-GaN)가 성장되며, 동일 성장온도에서도 V/III 공급비 등의 성장 조건에 따라 cubic 및 hexagonal 결정상이 혼재하는 영역도 존재 한다고 보고 하고 있다. 이러한 결과는 이미 잘 알려진 바와 같이 cubic 구조와 hexagonal 구조는 적층결함의 발생에 의해 쉽게 혼재 될 수 있는 점으로부터 이해할 수 있다 [14]. 따라서 본 연구에서도 낮은 성장온도와 V/III 비의 차이가 적층결함 발생을 촉진하는 성장조건이 요인으로 서로 상승작용을 하여 $V/III < 1$ 저온 버퍼층과 같은 결과가 발생한 것으로 판단된다. 저온버퍼 성장 시, 일단 적층결함이 발생하면 고온 성장 후에도 거친 표면을 갖는 결과를 갖게 되는 이유는, 결함에 의해 발생된 cubic상 결정립과 hexagonal상 결정립의 충돌에 의한 결정립의 회전 경계가 (rotational boundary) 형성[15] 되기 때문으로 설명할 수 있다. 따라서 저온버퍼 성장 시 적층결함의 형성이 잘 억제된 경우 만이 양질의 고온 GaN 성장에 적합하다는 것을 알 수 있다.

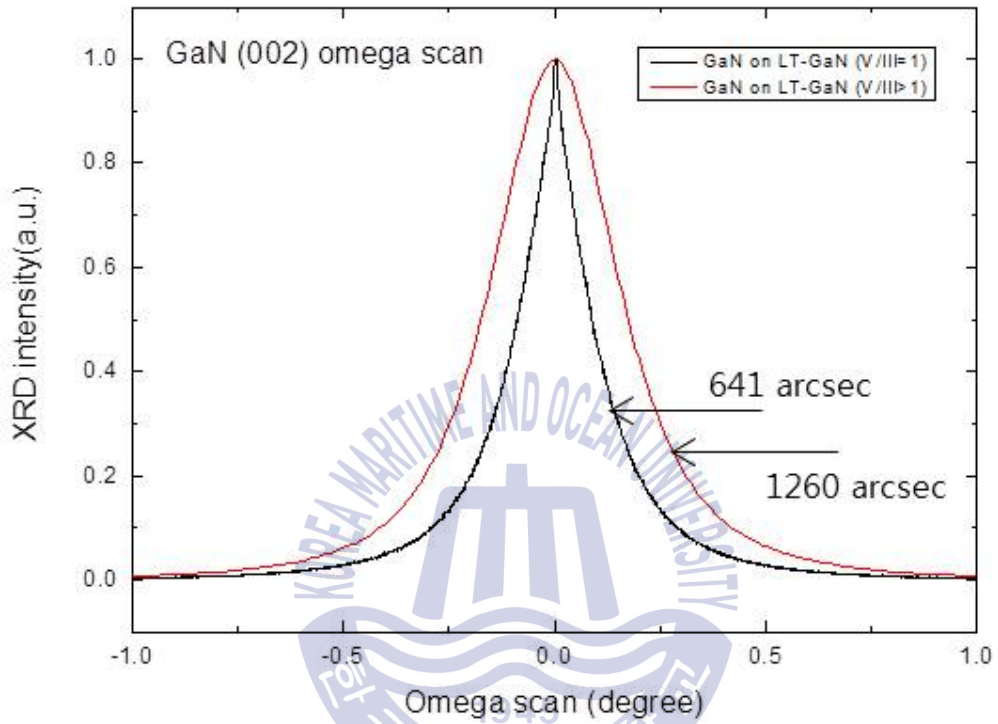


Fig. 4.5 XRD FWHM and RMS of grown GaN epitaxial layers

Fig. 4.6은 $V/III < 1$ 와 $V/III = 1$ 저온버퍼의 Raman 스펙트럼 결과이다. Sample-A는 Hexagonal-GaN (h-GaN)의 E1및 E2(TO)의 피크가 나타나며, cubic-GaN (c-GaN) LO phonon peak (555 cm^{-1})가 함께 관찰되었다 [16,17]. 반면 sample-B 는 745 cm^{-1} 에서 h-GaN E1그리고 571 cm^{-1} 의 E2(TO)피크가 관찰 되었으나, c-GaN 관련 peak 은 관측되지 않았다. 위 결과는 앞에서 설명한 결과와도 일치되는 결과이며, $V/III < 1$ 저온버퍼 는 hexagonal과 cubic상이 혼재된 것으로부터 적층결함이 발생하였음을 짐작할 수 있고, sample-B 에서는 hexagonal상 GaN 이 주로 형성 된 것을 확인할 수 있었다.



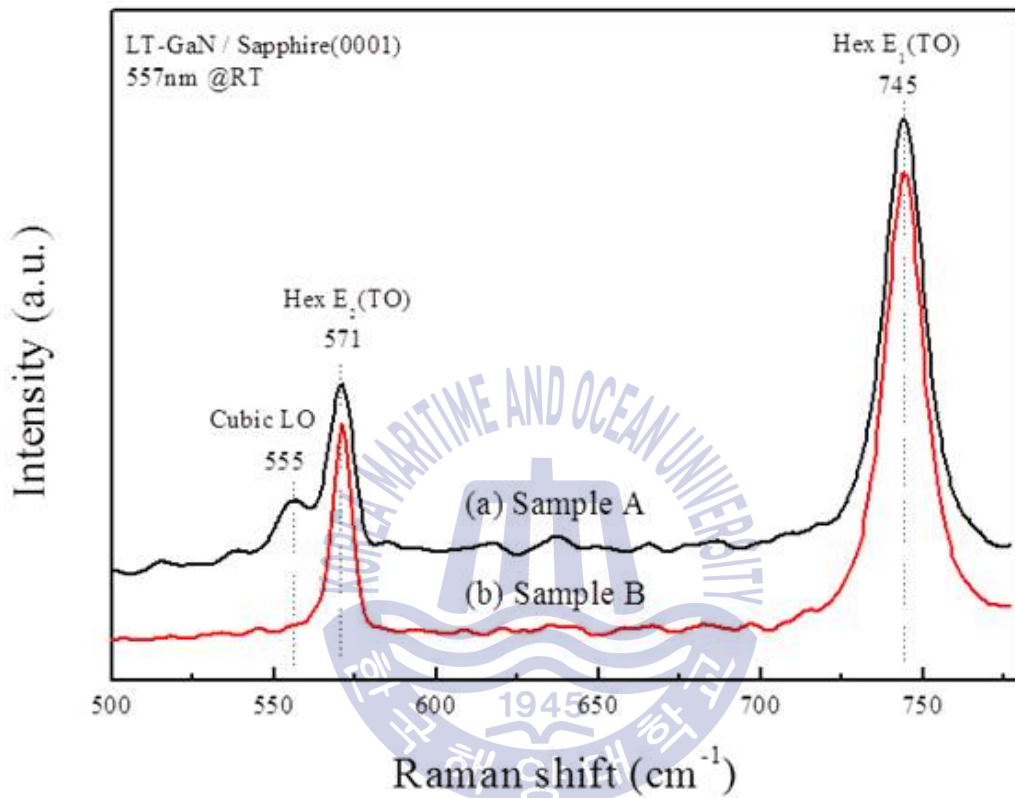


Fig. 4.6 Raman spectrum of the LT-GaN buffer layers

Fig. 4.7 은 각각의 조건에서 성장된 저온버퍼의 (11-21)면 및 (10-10)면 의 EBSD 극성도 (pole figure) 결과를 나타낸 것이다. 여기서 종래의 연구에서는 저온에서 성장한 GaN 박막을 EBSD 극성도를 통해 고찰한 연구결과가 거의 없어, 본 실험의 결과를 고찰하기 위하여 XRD 극성도를 통해 고찰한 연구결과를 참고하였다. V/III 비 > 1 의 조건에서 성장된 sample-A 는 그림 Fig. 4.7(a) 와 보인 바와 같이 12-배위의 회절피크가 관찰되었다. 그 원인은 앞에서 고찰한 바와 같이 적층결함에 의한 것으로 사료되며[18,19], Fig. 4.7(c)의 (10-10) 극성도 에서도 동일한 결과를 확인할 수 있었다.

반면, sample-B의 EBSD 극성도에서는 Fig. 4.7(b)의 (11-21) 결과와 같이 6-배위 피크가 관찰 되었으며, Fig. 4.7(d) 의 (10-10) 극성도 결과에서는 3개의 피크만이 관찰되었다. 이러한 결과는 앞의 Raman 결과와 동일한 결과로, sample-A 에서는 hexagonal상과 cubic상이 혼재된 혼재상이 (mixed phase-GaN; m-GaN)가 존재 되며, sample-B에서는 hexagonal GaN 가 주로 존재함을 알 수 있었다. 지금까지 설명한 성장 중 RHEED 관찰 결과와 Raman, EBSD 극성도 등의 결과로부터 저온버퍼 성장 시에도 V/III비가 1정도가 가장 양호한 결정성장 조건임을 알 수 있었다.

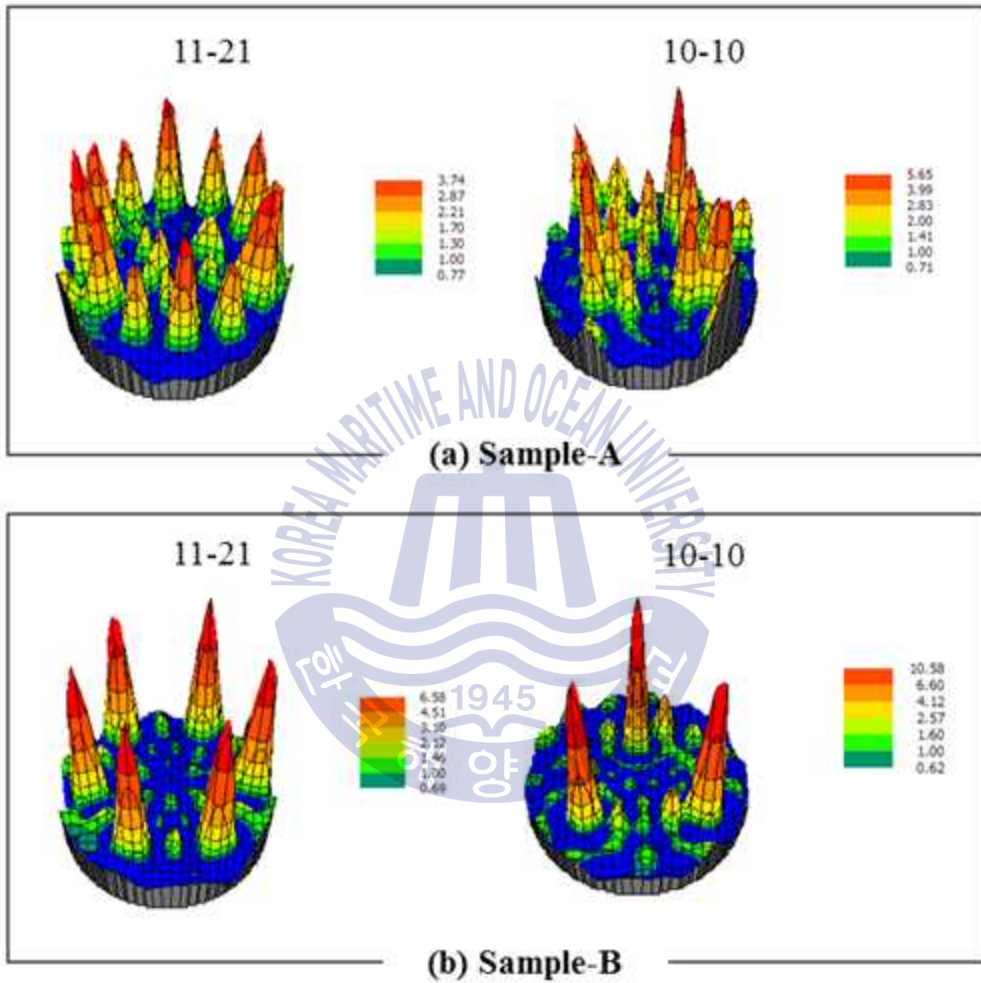


Fig. 4.7 EBSD pole-figures of LT-GaN buffer layers

Fig. 4.8은 각각의 원료공급 조건에서 GaN 저온버퍼를 성장 후 고온에서 성장한 GaN 박막 (sample-C와 sample-D)을 실온에서 KOH 용액으로 30분간 습식 에칭한 표면의 FE-SEM 사진이다. Fig. 4.8(a)와 같이 sample-C를 습식식각 했을 때 표면은 매우 거칠고 다공형 구조로 보이는 형상이 나타났으며, Fig. 4.8(b)에 나타난 것과 같이 sample-D는 부드러운 표면을 보였다. 또한 sample-D가 sample-C 에 비해 식각 속도가 1.3배 정도 빠른 것으로 관찰 되었다.

종래의 연구 결과에서[20] KOH 용액을 이용한 GaN 박막의 습식식각 시, 박막의 극성에 따라 서로 다른 표면형상이 관찰 된다고 보고 하고 있다. 즉 N-극성 GaN는 매우 거친 식각 표면을 보이거나 Ga-극성 GaN의 경우 평탄한 식각 표면을 갖는다고 알려져 있다.[20] 또한 식각률도 차이를 보이는데 Ga-극성 GaN가 N-극성 박막 보다 약 1.5배 정도 빠른 식각률을 보인다고 알려져 있다 [21].

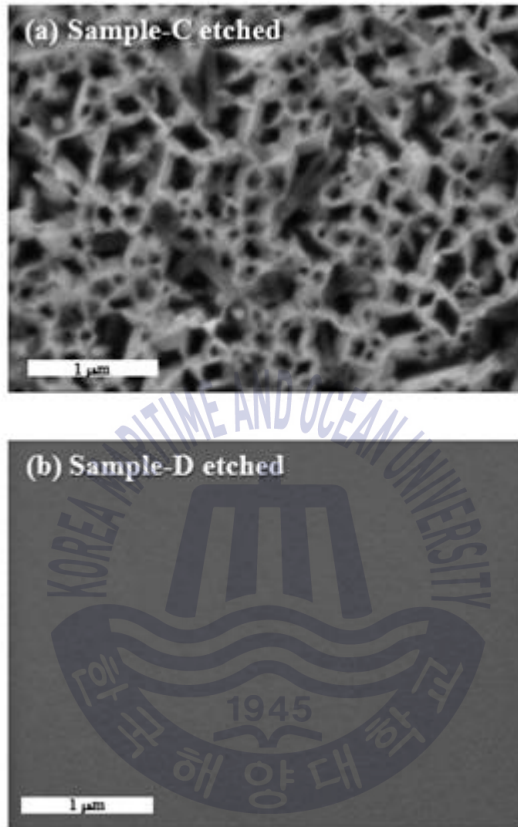


Fig. 4.8 FE-SEM images of KOH etched HT-GaN surfaces

본 연구의 결과를 종래의 연구결과와 비교하면, 저온버퍼 성장 시 적층결함이 발생한 경우에는 고온 성장 시 N-극성 GaN 가 성장하고, 저온에서 hexagonal GaN 성장이 가능한 경우에는 고온 성장에서 Ga-극성 GaN 성장이 가능하다는 것을 나타내는 결과로 설명할 수 있다. 여기에서 저온 버퍼와 고온 GaN의 극성의 연관성은 종래의 연구를 참고한 [22] 간단한 도식도를 통하여 설명 할 수 있다. Fig. 4.9 에는 각각의 조건에서 GaN 저온버퍼 성장 후 고온성장 시 발생하는 원자배열의 변화를 도식화한 것이다. 이상적인 경우에 질화가 진행된 사파이어 기판 상에서 성장이 진행된다면 그림 5(a) 와 같이 Ga-극성의 박막이 얻어질 것으로 예상 된다. 하지만 저온버퍼 성장 중에 적층결함이 발생 되면, Ga 원자와 N 원자의 적층순서가 변환되어 N-극성으로 역전되는 현상이 나타날 것이다. 이 설명은 Kato [22] 등이 c면 사파이어 상에 성장된 ZnO 성장 시, 암염구조의 MgO 형성에 따른 ZnO극성 변화가 일어난다는 설명과 동일한 설명으로, 이 모델에 따라서 본 연구에서 고온 성장 조건이 동일함에도 불구하고 N-극성과 Ga-극성의 GaN가 성장되는 원인을 설명할 수 있다.

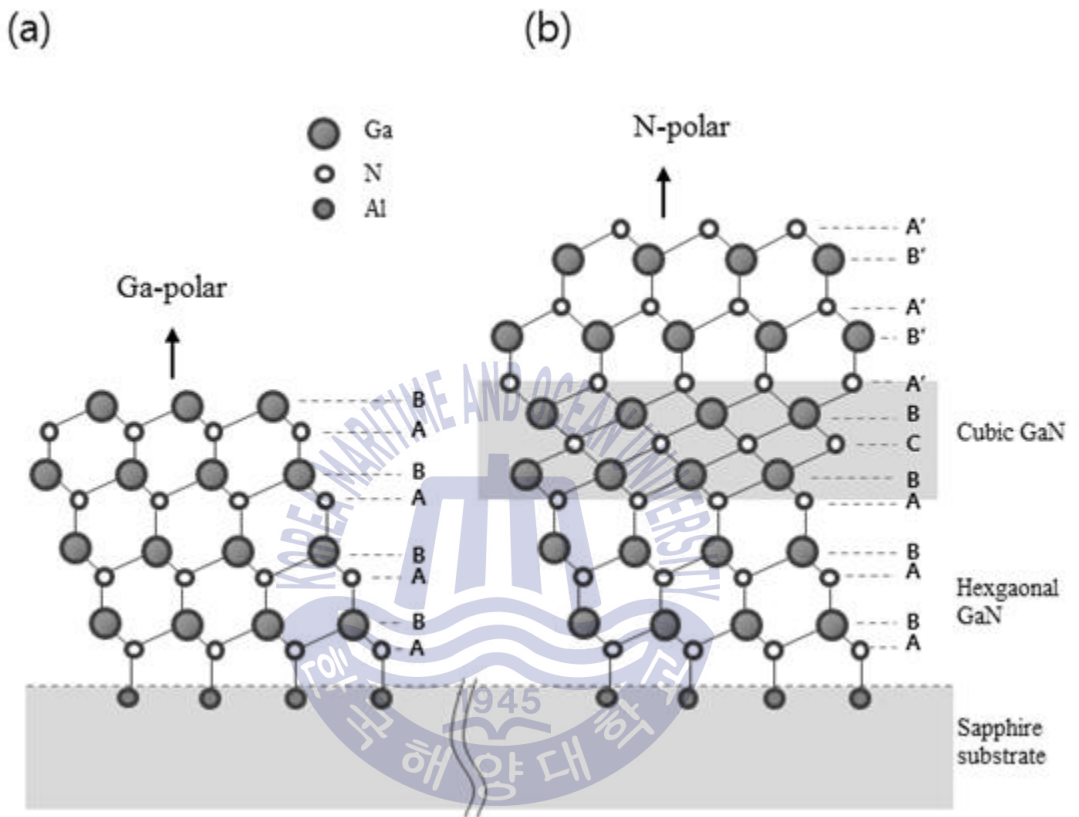


Fig. 4.9 Schematic drawing of the atomic arrangement of GaN layers grown on sapphire surface; (a) Ga-polar GaN and (b) N-polar GaN

여러 선행연구에서도 기판의 질화 조건이나 저온버퍼 성장 조건에 따라 극성이 달라지는 현상이 보고 되었다. Mikroulis의 연구[23]에 따르면 고온에서 성장된 GaN 박막의 극성은 기판의 질화 온도에 따라 변화하며, 온도가 낮을 때(200° C) cubic GaN 가 성장되어 되어 Ga-극성 GaN가 성장되지만 높은 온도(750° C)에서 질화된 샘플의 경우 cubic 면이 발견되지 않으며 Ga-극성 GaN가 성장된다고 보고하고 있다. 이 결과는 질화 온도가 높은 경우 seed AlN 층에 의해 결합발생 확률이 낮아지지만, 낮은 온도에서 질화 된 샘플은 성장 시 계면에서 다량으로 발생된 점결함이 적층결함을 발생시켜, 고온 성장 시 극성변화에 영향을 미치는 것으로 사료 된다.

이와 마찬가지로 Huang 이 연구한 저온버퍼 성장조건에 따른 극성변화 [24]의 경우, 두꺼운 저온 GaN 버퍼층을 사용할 때 N-극성의 GaN 가 성장되지만, 동일 조건에서 보다 얇은 두께의 저온버퍼를 사용하였을 때는 Ga-극성의 GaN가 성장 되는 결과를 보고했다. 이 결과 또한, 버퍼층 성장 조건이 저온이므로 성장 두께에 정비례하여 적층결함의 밀도가 증가할 것으로 예상할 수 있으므로, 앞서 설명한 바와 같이 저온 버퍼 성장 중의 적층결함으로 인한 극성 반전이라는 관점으로 해석이 가능하다고 사료된다.

본 연구에서는 GS-MBE로 성장한 GaN의 저온버퍼층의 성장 조건과 고온 성장한 박막이 갖는 극성의 상관 관계에 관하여 고찰하였다. 저온버퍼 성장 시 원료 주입조건에 따라 V/III ratio = 1 에서 주로 hexagonal GaN 가 성장 되지만, V/III ratio > 1 일 때 적층결함이 발생하여 hexagonal상과 cubic상이 혼재된 형태의 GaN가 성장되는 것을 알았다. 또한 각각의 저온버퍼층 위에 고온에서 성장한 GaN의 경우

Hexagonal 형태의 저온 버퍼 상에는 Ga-극성 GaN 박막이 성장 되는데 비하여, 혼재상 저온버퍼 위에 성장된 GaN 박막은 N-극성으로 반전 되는 것을 알 수 있었다. 이러한 현상은 저온버퍼 성장 시 발생하는 적층결함에 의한 원자배열의 변화 효과로 고찰 하였으며, 이전 연구에서 제시하던 복잡한 질화조건, 저온버퍼 조건에 따른 극성변화를 결함 발생의 관점에서 고찰할 수 있다.



4.4 GS-MBE를 이용한 GaN의 고온 성장 조건

본 절에서는 Gas source MBE 에서의 GaN 의 성장 메커니즘 및 고온성장 조건 분석을 위하여 c면 사파이어(Al_2O_3) 기판을 열처리한 후 질화하여 V/III ratio 변화에 의한 저온버퍼의 변화를 분석하고 최적화하여 고온성장에 미치는 영향을 관찰하였다.

4.4.1 성장온도

열처리 및 질화과정을 거쳐 650°C에서 저온버퍼를 성장하였고, 850~970°C 범위에서 성장온도 변화하여 고온성장 하였다. 성장온도의 영향 일반적으로 이동거리 (migration length)가 증가 하므로 고온일수록 결정성 개선을 기대할 수 있으나 더욱 고온일수록 결정성 열화 현상이 증가하는 것이 관찰된다. 이러한 현상은 migration length 의 급격한 증가로 인한 결과로 판단할 수 있다. 성장률과 함께 관측해 보면 온도증가에 따라 원료 성장률이 급격히 감소하는 현상이 발생하는 바 온도증가에 따른 유효원료 공급량의 감소로 인해 발생하는 현상으로도 판단 할 수 있다. 유효원료 공급량 감소의 관점에서 이러한 현상은 Transition layer 에서의 표면반응으로 판단 할 수 있는데, 이는 표면반응에 의해 Ga 의 유효공급량이 저하되는 현상으로 4.5 절에서 고찰하였다.

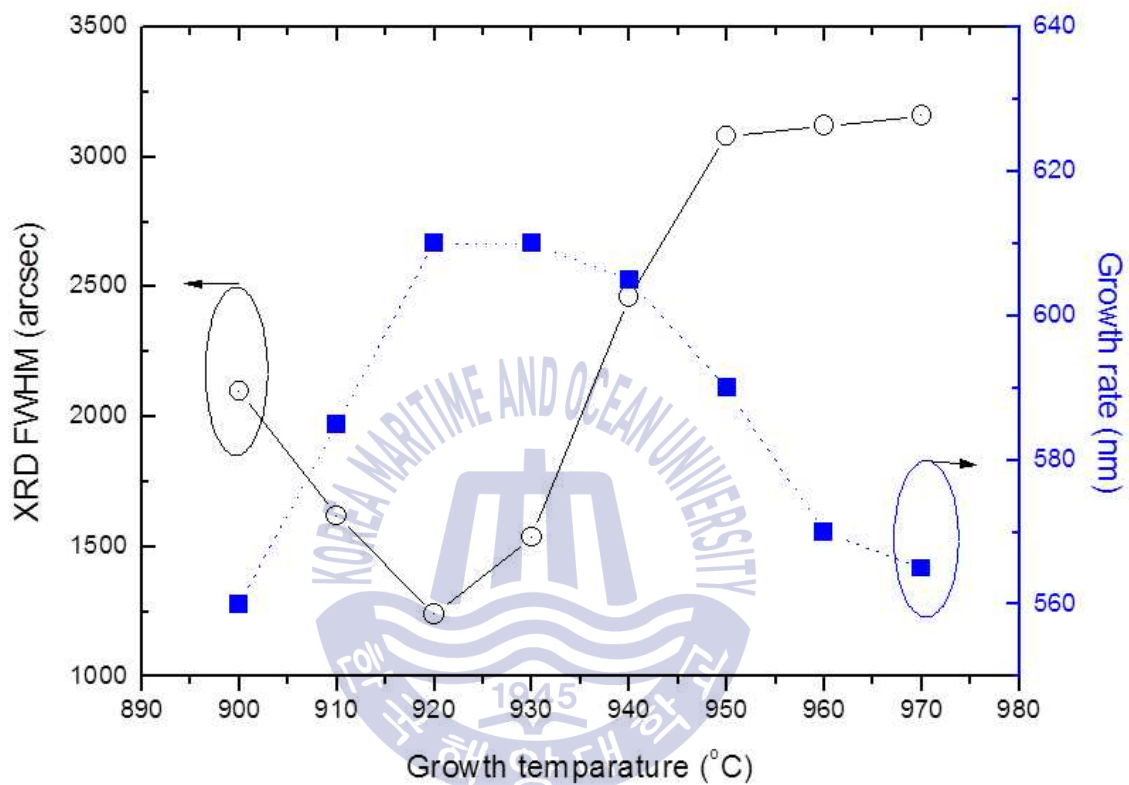


Fig. 4.10. Variation of XRD FWHM and growth rate of HT-GaN under different temperature

4.4.2 V/III ratio

GaN 고온 에피층 성장시 갈륨 과잉 조건과 암모니아 과잉 조건을 확정하기 위하여 갈륨의 등가분자선압 (BEP ; Beam equivalent pressure)을 $1 \times 10^{-7} \sim 1.1 \times 10^{-6}$ Torr로 변화시키며 기판표면에 조사하였다. 이때 암모니아 공급량을 고정하고 양이온과 음이온의 실질 공급량이 1:1이 되는 당량비점을 중심으로 갈륨 공급량을 변화시켜도 성장속도의 변화가 보이지 않는 갈륨 과잉 조건과 갈륨의 공급량의 변화에 비례하여 성장속도가 변화하는 암모니아 과잉 조건을 확인하였다.

Fig. 4.11은 암모니아 공급량을 5 sccm과 20 sccm으로 고정하고 갈륨 공급량을 변화시키며 얻어진 GaN의 성장률의 변화를 나타낸 것이다. Fig. 4.11의 곡선(a)와 곡선(b)는 각각의 5 sccm과 20 sccm의 암모니아 주입 조건에서 갈륨의 등가분자선압을 4×10^{-7} Torr 에서 1×10^{-6} Torr 까지 변화하였을 때의 성장률을 나타낸다. 암모니아 5 sccm 에서는 갈륨 7×10^{-7} Torr 그리고 암모니아 20 sccm에서는 갈륨 1×10^{-6} Torr 지점부터 성장률이 포화되었으며, 기존의 보고[25] 에는 갈륨과 질소의 당량비 1:1 지점부터 성장률이 포화되는 것으로 알려져 있다.

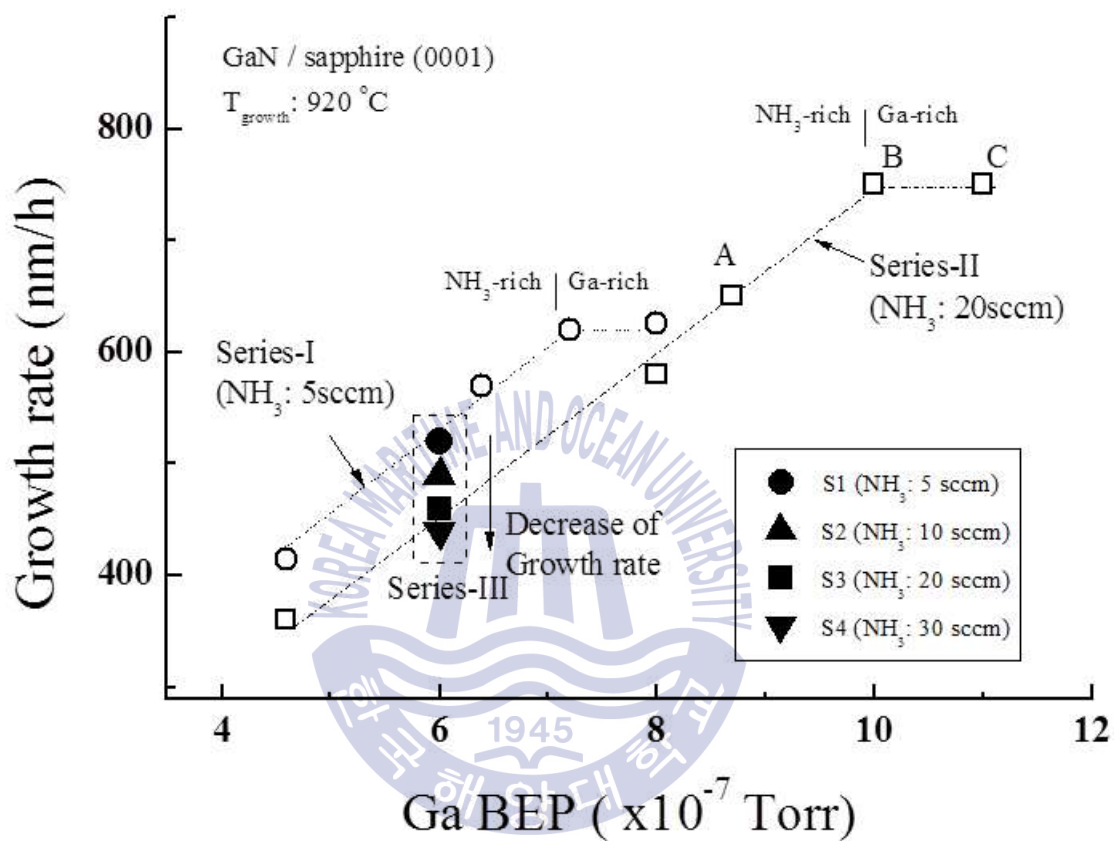


Fig. 4.11 Growth rate of GaN under different V/III ratio.

Fig. 4.12 는 암모니아 20 sccm에서 A, B, C 로 표시된 지점에서 성장된 박막의 XRD rocking curve 결과 및 RHEED 결과를 나타낸 것이다. RHEED 결과에서는 $V/III > 1$ 인 A 샘플이 2x2 streaky, B: 1x1 streaky, C: 1x1 spotty 패턴이 관측되며 이러한 결과는 각각 질소과잉, 1:1 당량비, Ga 과잉 조건에서 나타나는 패턴으로, 앞서 성장률로 확인한 V/III 주입조건이 타당함을 알 수 있다. 또한 XRD rocking curve 반치폭이 $V/III > 1$ 일 때 1200 arcsec, $V/III = 1$ 은 460, $V/III < 1$ 일 때 1080 arcsec 로 확인되어 당량비 조건에서 성장된 박막의 결정성이 가장 양호함을 알 수 있다.



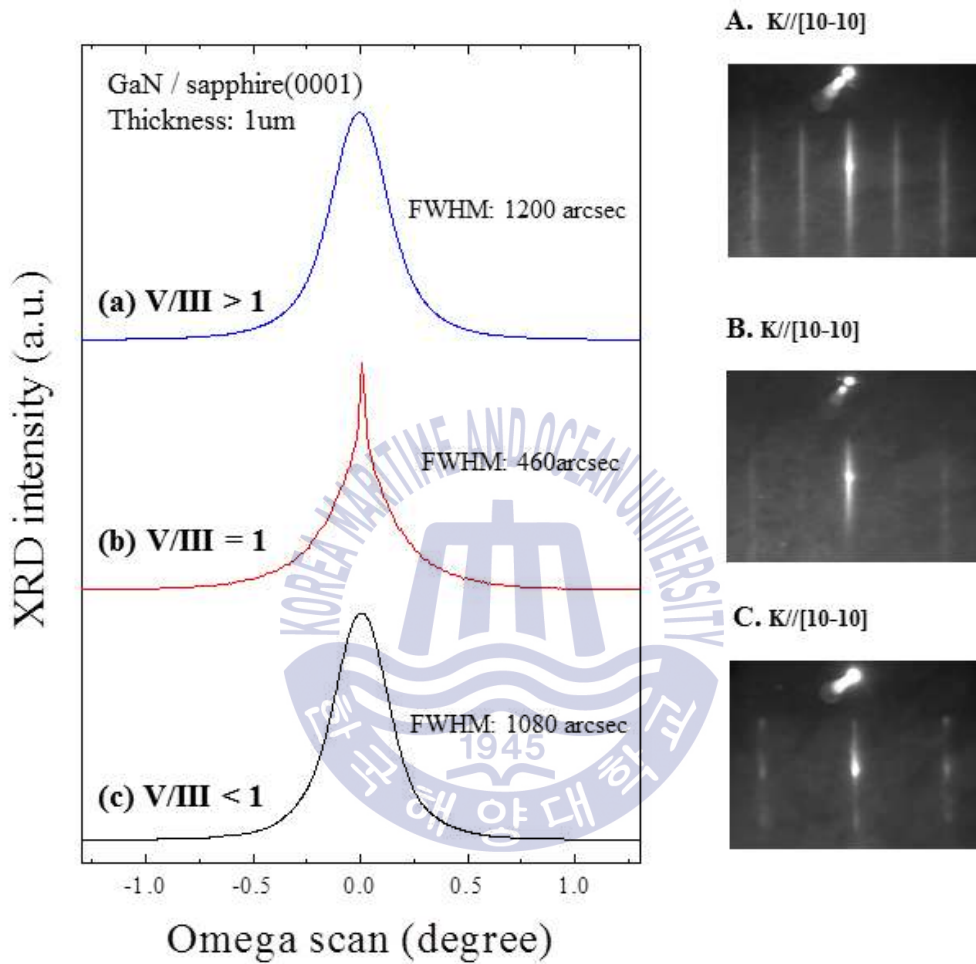


Fig. 4.12 XRD rocking curve and RHEED patterns of GaN under different V/III ratio.

Fig. 4.13 은 암모니아 과주입 조건에서의 성장변화 관찰을 위하여 BEP Ga : 6×10^{-7} Torr 로 고정하고 암모니아 주입 조건을 변화하여 질소 과잉 및 초 과잉 조건에서의 성장률 변화를 나타내었다. 각각 S1: 5 sccm, S2: 10 sccm, S3: 20 sccm, S4: 30 sccm의 암모니아 주입량에서의 성장률을 나타내고 있다. A에서부터 D로 암모니아 주입량이 증가함에 따라 성장률은 S1: 520 nm/h, S2: 490 nm/h, S3: 460 nm/h, S4: 440 nm/h로 약 18% 감소하였다.

여기서 주목할 것은 본 실험에서 사용한 성장 조건은 암모니아 과잉 조건이므로 암모니아 공급량을 증가시켜도 이론적으로는 성장 속도의변화가 관찰되지 않아야 한다는 점이다. 즉, 암모니아 과잉 조건에서는 성장 속도는 갈륨의 공급량으로만 결정되며 이러한 단순한 성장역학에 따르면 암모니아의 과잉 정도에 따라서 성장 속도가 변화되어야 할 이유가 없다. 때문에 암모니아 과잉 정도를 변화시켰을 때 관찰된 성장률 감소는 GaN 성장 시에 기판 표면에서의 암모니아의 분해와 표면에 조사된 갈륨의 화학적인 반응에 따른 성장 양식의 변화에 의해 나타나는 것으로 판단된다.

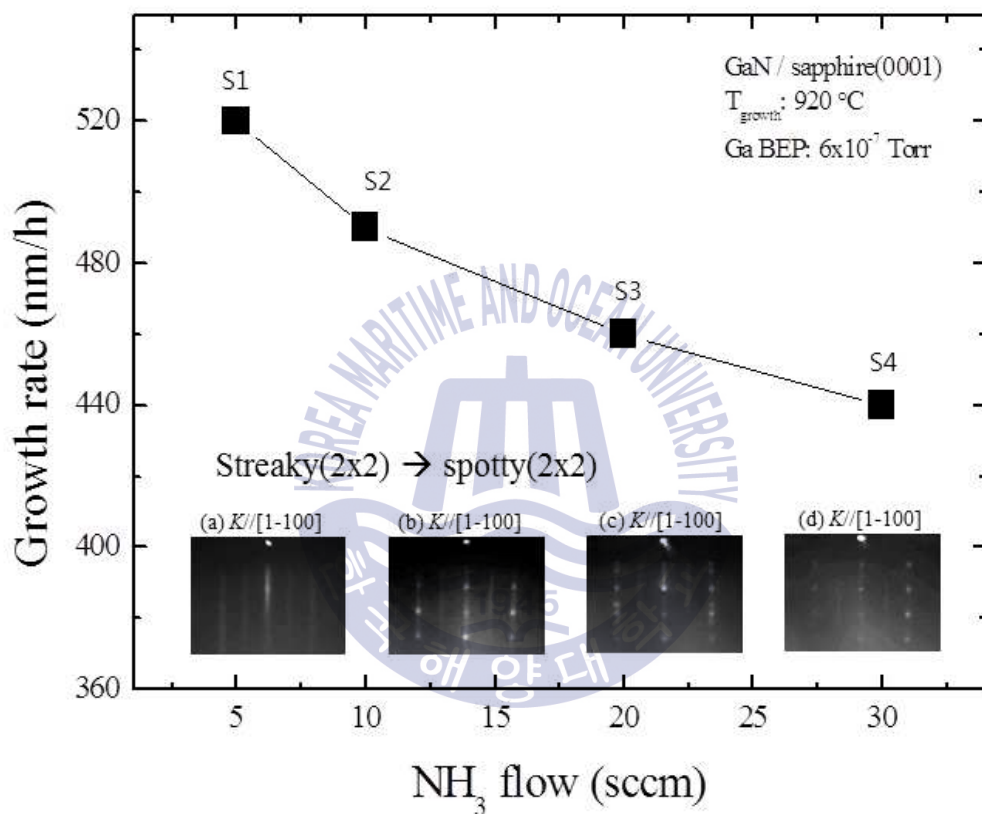


Fig. 4.13 Growth rate of GaN grown under NH₃-rich condition

4.5 GS-MBE 성장시 GaN의 성장 역학에 대한 고찰

Averyanova와 Karpov는 유사열역학 (quasi-thermodynamic) 모델에 의거하여 GaN 성장에서 표면의 화학적 반응을 설명하고 있다 [26,27]. 갈륨과 함께 도달한 암모니아(NH₃) 가스는 표면에서 N(g), N₂(g), NH₂(g), NH(g), H₂(g), 1/2H₂(g) 등으로 분해된다. 이때 발생하는 H₂(g), 1/2H₂(g)와 갈륨의 반응에 의해 GaH, GaH₂, GaH₃가 생성되며, 이 분자들은 성장 온도에서 높은 증기압을 갖는다. 따라서 GaN 성장에 관여하는 갈륨의 유효 공급량이 저하된다.

성장표면에서 발생하는 Transition layer에서의 주입된 원료의 표면반응에 의해 수화갈륨 화합물 (GaH, GaH₂, GaH₃)의 형성과 유효공급량 변화를 도식화 하여 Fig. 4.14에 나타내었다.

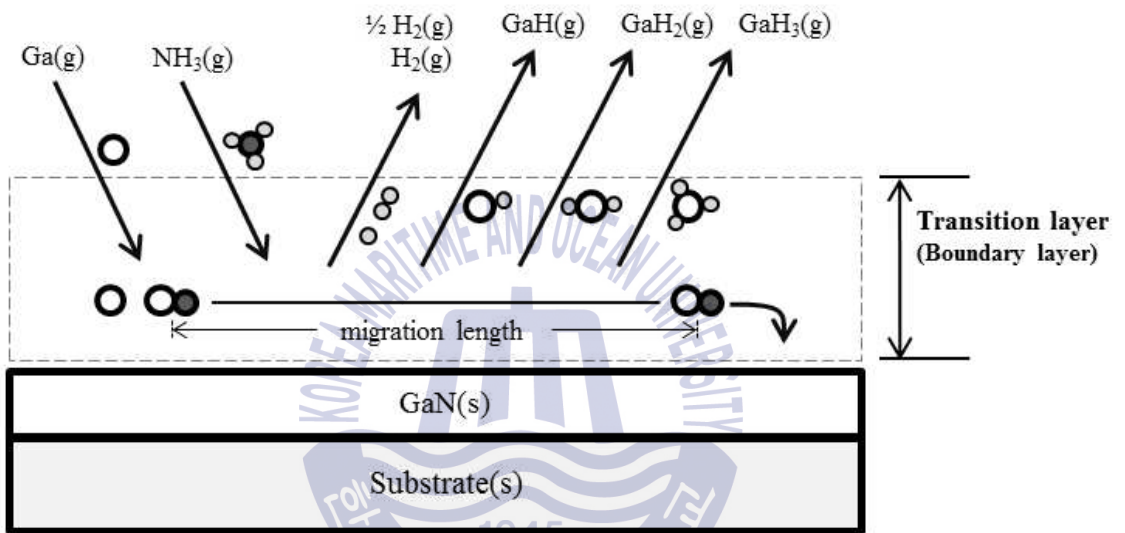


Fig. 4.14 Diagram of reactions in transition layer on GaN growth surface

위에서 설명한 이론이 본 실험에도 적용 가능한지 살펴본다. 먼저 각각의 성장 조건에서의 RHEED 패턴을 그림 3에 A, B, C, D로 나타내었다. 모든 성장조건에서 2×2 재배열 (reconstruction) 패턴이 관찰되어 성장 표면이 질소 과잉 (즉, 암모니아 과잉) 조건임을 알 수 있다. 또한 암모니아 주입량 증가에 따라 3차원 성장의 증거인 스폿티 (spotty) 패턴이 관찰되었다. 이는 질소 과잉시 갈륨의 표면 이동거리가 짧아져 3차원 성장이 촉진되고 있음을 시사하는 패턴이며, 본 실험에서 의도한 대로 성장은 질소 과잉 조건에서 진행되었음을 나타낸다 [28].



K//[11-20]

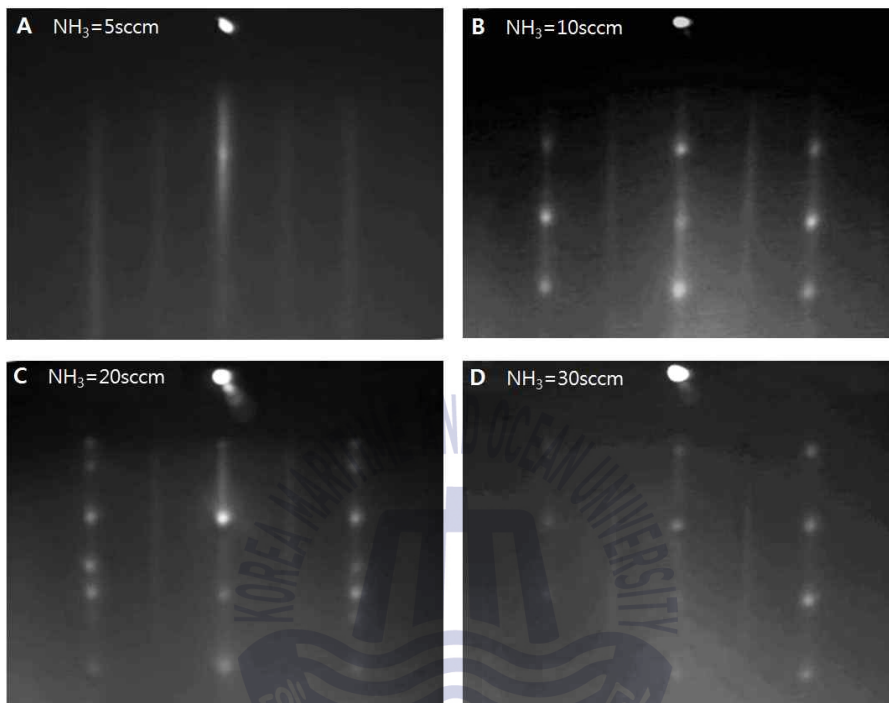
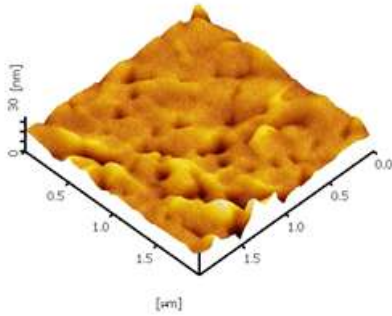


Fig. 4.15 RHEED patterns of GaN grown under NH₃-rich condition.

실제로 원자간력 현미경 (atomic force microscopy) 이미지 Fig. 4.16 을 통하여 RHEED 관찰 결과와 동일한 결과를 확인하였다. 그림 4에는 A부터 D까지 암모니아 주입량에 따른 표면의 영상을 나타내었으며, 거칠기 값 (RMS)이 각각 S1: 1.6 nm, S2: 3.6 nm, S3: 3.7 nm, S4:3.8 nm로 암모니아 공급량이 증가함에 따라 GaN의 표면 거칠기가 증가하는 것을 알 수 있다. 이는 앞에서 설명한 바와 같이 암모니아 주입량 증가에 따른 표면에서의 갈륨의 이동거리 (migration length)가 제한받아 나타나는 것으로 판단된다.

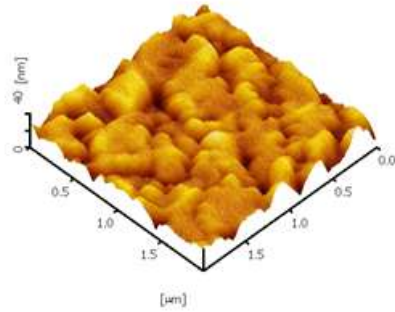
여기서 갈륨의 표면 이동 거리가 제한 받는 경우에 관찰될 수 있는 현상을 고찰해 보면, 다른 성장 조건이 동일한 경우 갈륨의 이동거리의 제한은 유효 갈륨 공급량이 증가 되는 효과를 가져 올 수 있다. 하지만 유효 갈륨 공급량이 증가했다면 시료의 성장률은 오히려 증가하였어야 한다. 이는 본 실험에서의 관찰 결과와 상이하므로, 갈륨의 표면 이동거리가 제한 받으면서도 유효 갈륨 공급량은 감소하는 효과는 앞에서 설명한 바와 같이 수화갈륨 화합물 (GaH , GaH_2 , GaH_3)의 형성에 의한 설명이 타당하다고 판단된다.

S1. NH₃: 5 sccm



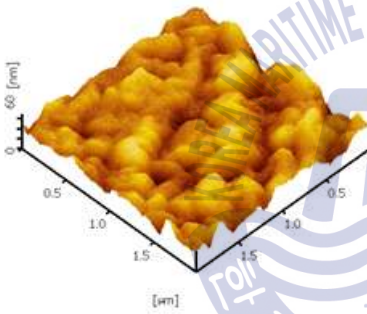
RMS: 1.60 nm

S2. NH₃: 10 sccm



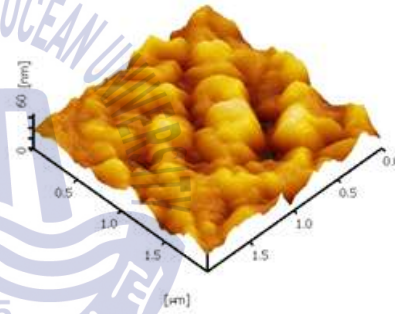
RMS: 3.62 nm

S3. NH₃: 20 sccm



RMS: 3.74 nm

S4. NH₃: 30 sccm



RMS: 3.82 nm

Fig. 4.16 AFM images of the grown GaN.

Fig. 4.17 은 성장된 GaN의 실온 PL 결과를 나타낸것이다. 암모니아 초 과잉 (super rich) 조건에서 밴드단 발광강도가 점점 증가하며, yellow-band의 발광이 감소하는 것으로 질소 공공 (V_N) 형태의 점결함 농도가 줄어들어 결정성이 향상되고 있음을 확인할 수 있다. 특히 암모니아 30 sccm에서 성장된 샘플이 5 sccm에 비해 밴드단 발광이 약 52 % 높으며, yellow-band는 약 84 % 낮은 것을 알 수 있다. 또한 XRD (X-ray diffraction) GaN (002) rocking curve 결과에서 FWHM (Full width at half maximum) 값이 3570 arcsec (NH_3 : 5 sccm)에서 1908 arcsec (NH_3 : 30 sccm)로 감소한다. 이러한 결과는 표면의 거칠기가 증가할 때 결정성의 열화가 관찰되는 일반적인 결과와는 상반되는 결과이지만, 질소 과잉 성장조건에서 성장할 때 질소공공의 감소에 의해 광학적 특성이 향상되는 것으로 판단된다 [29].

이러한 결과를 종합할 때, 암모니아를 V족 공급원으로 사용한 GS-MBE 성장에서는 V족과 III족의 적정 공급비를 설정할 때, 단순한 당량비 공급점의 관점으로 고찰하면 안되며, 표면과 광학적 특성의 변화를 모두 고려하여 성장 조건의 최적화가 이뤄져야 한다는 결론을 얻을 수 있었다.

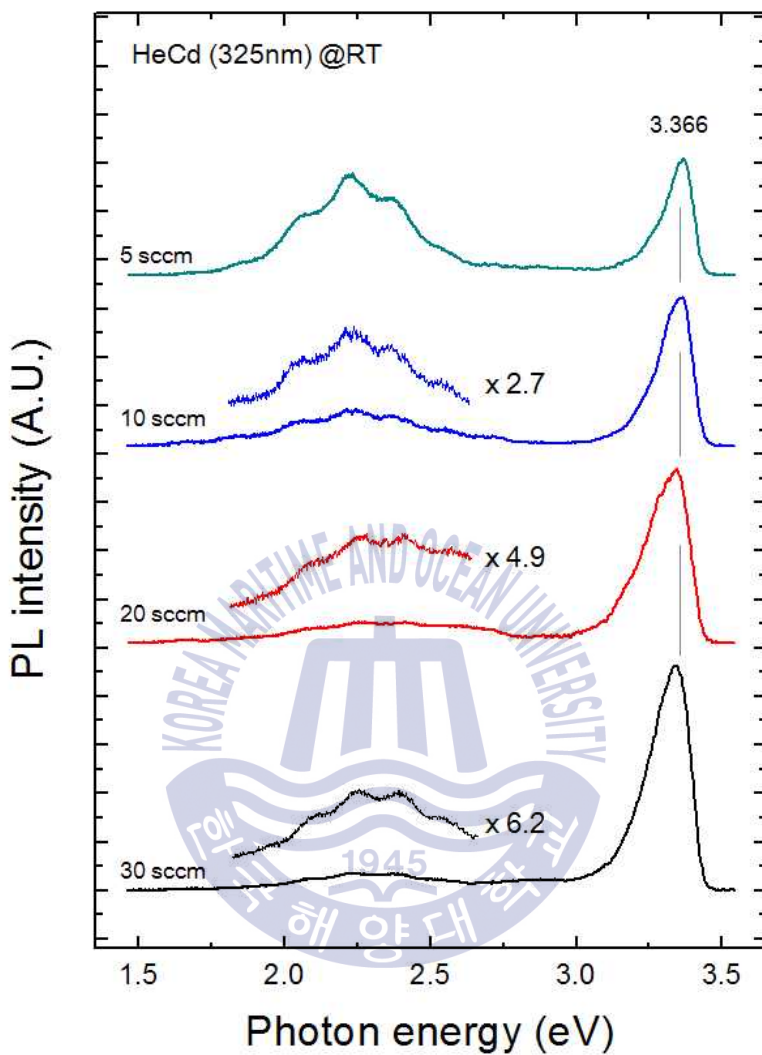


Fig. 4.17 PL spectra of the GaN grown under NH_3 -rich condition.

4.6 결론

4장에서는 가스소스-MBE를 통해 GaN 성장 역학에 대해 고찰하고, 성장온도, 원료주입비와 같은 성장조건에 따른 성장률 및 결정성의 변화를 관찰하였다.

일반적인 MBE 성장에서 원료공급비 (V/III족 공급비)를 변화시키며 성장속도가 포화되는 지점을 관찰하는 것으로 최적 성장조건을 얻을 수 있는데 반해서 가스소스-MBE에서는 광학적 특성과 표면의 변화를 종합적으로 고려하여 최적 성장 조건을 판단해야 한다는 것을 알 수 있었다.

특히 원료주입량 변화에 따라 성장률에 많은 변화가 발생하며 이러한 현상을 고찰해보면 성장표면에 발생하는 원료교환 층 즉 Transition layer에서 Ga 과 암모니아 분해에 의해 발생하는 2차, 3차적인 표면반응에 의해 유효 원료의 공급이 급격히 변화하는 것으로 판단된다. 이러한 점이 지금까지 가스소스-MBE가 갖는 여러 가지 장점 때문에 많은 연구가 이뤄졌음에도 최적 성장 조건에 대한 일관된 결과가 보고되지 않았던 이유라고 보이며 이러한 점을 고려하여 성장 조건을 결정할 때, MBE법으로도 MOCVD법으로 성장한 결정에 비교 가능한 양호한 결정성을 갖는 결정 성장이 가능할 것으로 기대된다.

참고문헌

- [1] T. D. Moustakas and R. J. Molnar, Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 281, 253 (1993).
- [2] J. C. Zolper and R. J. Shul, MRS Bull., 22, 36 (1997).
- [3] M. Mesrine, N. Grandjean, and J. Massies, App. Phys. Lett., 72, 350 (1998).
- [4] H. Morkoc, A. Botchkarew, A. Salvador, and B. Sverdlov, J. Cryst. Growth, 150, 887 (1995).
- [5] T. D. Moustakas, Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 395, 111 (1996).
- [6] Xiaobing Li, Dianzhao Sun, Jianping Zhang, and Meiyong Kong, J. Cryst. Growth, 191, 31 (1998).
- [7] N. Grandjean and J. Massies, Appl. Phys. Lett., 71, 1816 (1997).
- [8] B. Gil, Group III Nitride Semiconductor Compounds (Clarendon, Oxford, 1998).
- [8] T. Yao and S. Maekawz, J. Cryst. Growth, 53, 423 (1981).
- [9] D. L. Smith and V. Y. Pickhardt, J. Appl. Phys. Lett., 46, 2366 (1975).
- [10] C. T. Foxon and B. A. Joyce, Surf. Sci., 50, 434 (1975).
- [11] T. Yao, M. Ogura, S. Matsuoka, and T. Morishita, Jpn. J. Appl. Phys., 22, L144 (1983).

- [12] A. Y. Cho, M. B. Panish, and I. Hayashi, Proc. Symp. GaAs and Related Compounds, 2, 18 (1970).
- [13] H. Okumura, K. Balakrishnan, H. Hamaguchi, T. Koizumi, S. Chichibu, H. Nakanishi, T. Nagatomo, S. Yoshida, JCG 189/190, 364-369 (1998)
- [14] X. H. Wu, L. M. Brown, D. Kapolnek, S. Keller, B. Keller, S. P. DenBaars, and J. S. Speck, J. Appl. Phys. 80, 3228 (1996)
- [15] Antoine Béré, Anna Serra, Materials Science and Engineering A365 241-246 (2004)
- [16] H.F. Liu, H. Chen, Z.Q. Li, L. Wan, Q. Huang, J.M. Zhou, N. Yang, K. Tao, Y.J. Han, Y. Luo, J. Cryst. Growth, 218, 191-196 (2000)
- [17] A. Tabata, R. Enderlein, J. R. Leite, S. W. da Silva, J. C. Galzerani, D. Schikora, M. Kloidt, and K. Lischka, J. Appl. Phys. 79, 4137 (1996)
- [18] X. Du, Y.Z. Wang, J. Li, G.Y. Zhang and H. Zhang, Solid State Communications, Vol. 107, No. 10, pp543-546 (1998)
- [19] T. Lia, C.R. Staddon, S.V. Novikov, P.F. Fewster, A. Widdowson, N.L. Andrew, P. Kidd, I. Harrison, A. Winser, Y. Liao, C.T. Foxon, J. Cryst. Growth 235, 103-110 (2002)
- [20] D. Li, M.Sumiya, K.Yoshimura, Y. Suzuki, Y. Fukuda, S. Fuke, Phys. stat. sol. (a) 180, 357 (2000)

- [21] F. Karouta, J.L. Weyher, B. Jacobs, G. Nowak, A. Presz, I. Grzegory, and L.M.F. Kaufmann, *Journal of Electronic Materials*, Vol. 28, No. 12 (1999)
- [22] H. Kato, M. Sano, K. Miyamoto, and T. Yao, *J. Cryst. Growth*, 275, e2459–e2465 (2005)
- [23] S. Mikroulis, A. Georgakilas, A. Kostopoulos, V. Chimalla, E. Dimakis, and Ph. Komninou, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 80, No. 16 (2002)
- [24] D. Huang, P. Visconti, K. M. Jones, M. A. Reshchikov, F. Yun, A. A. Baski, T. King, and H. Morkoc, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 78, No. 26 (2001)
- [25] N. Grandjean, M. Leroux, J. Massies, M. Mesrine, and M. Laügt, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 38, 618 (1999).
- [26] M. V. Averyanova, I. N. Przhevalsky, S. Y. Karpov, Y. N. Makarov, M. S. Ramm, and R. A. Talalaev, *Internet MRS J. Nitride Semicond. Res.*, 1, 31 (1996).
- [27] S. Yu. Karpov, Yu. N. Makarov, M. S. Ramm, and R. A. Talalaev, *J. Cryst. Growth*, 187, 397 (1998).
- [28] R. Held, D. E. Grawford, A. M. Johnston, A. M. Dabiran, and P. L. Cohen, *J. Electron. Mater.*, 26, 272 (1997).
- [29] S. C. Jain, M. Willander, J. Narayan, and R. V. Overstraeten, *J. Appl. Phys.*, 87 (2000).

제5장 WC/Si 상의 GaN 성장기술 검토

5.1 종래의 연구상황

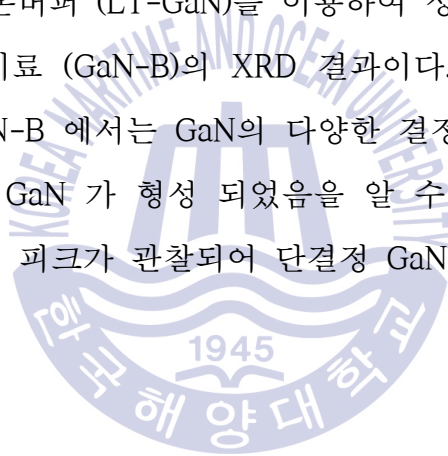
기존연구에서는 새로운 버퍼 혹은 표면에너지가 낮은 표면을 가지는 물질 상에 GaN를 성장하기 위해 저온버퍼 및 seed 층을 사용하였다 [1~4]. 이는 초기 성장에서 성장제어의 어려움을 시사하며 초기성장 조건의 제어가 매우 중요함을 알 수 있다. 또한 많은 양의 결함밀도를 가지고 성장되는데 이러한 결함밀도 제어를 위하여 결함 저감기술을 사용하고 있다. 기존 연구에서 결함 저감기술로 결함네트워크, 열처리, 다층구조 등이 소개되고 있는데 [5~7] 이러한 결함 저감기술 사용 시 초기 성장 시 발생하는 높은 결함밀도를 낮출 수 있을 것으로 판단된다.

5.2 연구의 제안

본 실험에서는 WC/Si 템플릿 상에 GS-MBE를 이용하여 단결정 GaN 성장 가능성을 확인하며, 성장된 박막을 평가 하였다. 초기성장에서 저온 버퍼 GaN를 적용하고 다층박막, 열처리 효과 등의 결함 저감기술 사용 시 결정성 향상 과정을 확인하였다. 또한 성장된 박막의 물성을 확인 결정성, 광학적 특성 등의 관찰을 통해 평가 하였다.

5.3 초기성장조건에 검토

본 실험에서는 우선 WC/Si 버퍼상에 GaN 성장 가능성을 확인하기 위하여 Fig. 5.1 에서 보인 바와 같이 WC 버퍼 상에 2가지 시료를 성장하여 비교하였다. 이때 결정성장 조건은 사파이어 기판을 사용한 경우에 최적화 되어 있었으며, 그 조건에서 비교를 목적으로 Si 기판 상에 성장한 GaN의 경우에는 Si melt-back 에 의해 박막 및 기판에 심각한 결함이 발생하여 비교할 만한 결과를 얻지 못해 결과에 포함시키지 못했다. 그림 5(a)는 GaN 저온버퍼 (LT-GaN)를 이용하여 성장한 시료 (GaN-A)와 직접 고온 성장한 시료 (GaN-B)의 XRD 결과이다. 성장된 GaN 시료의 XRD 측정 결과, GaN-B 에서는 GaN의 다양한 결정면으로부터 회절피크가 관찰되어 다결정 GaN 가 형성 되었음을 알 수 있지만, GaN-A의 경우에는 (0002)면 회절 피크가 관찰되어 단결정 GaN 가 성장 되었음을 알 수 있다.



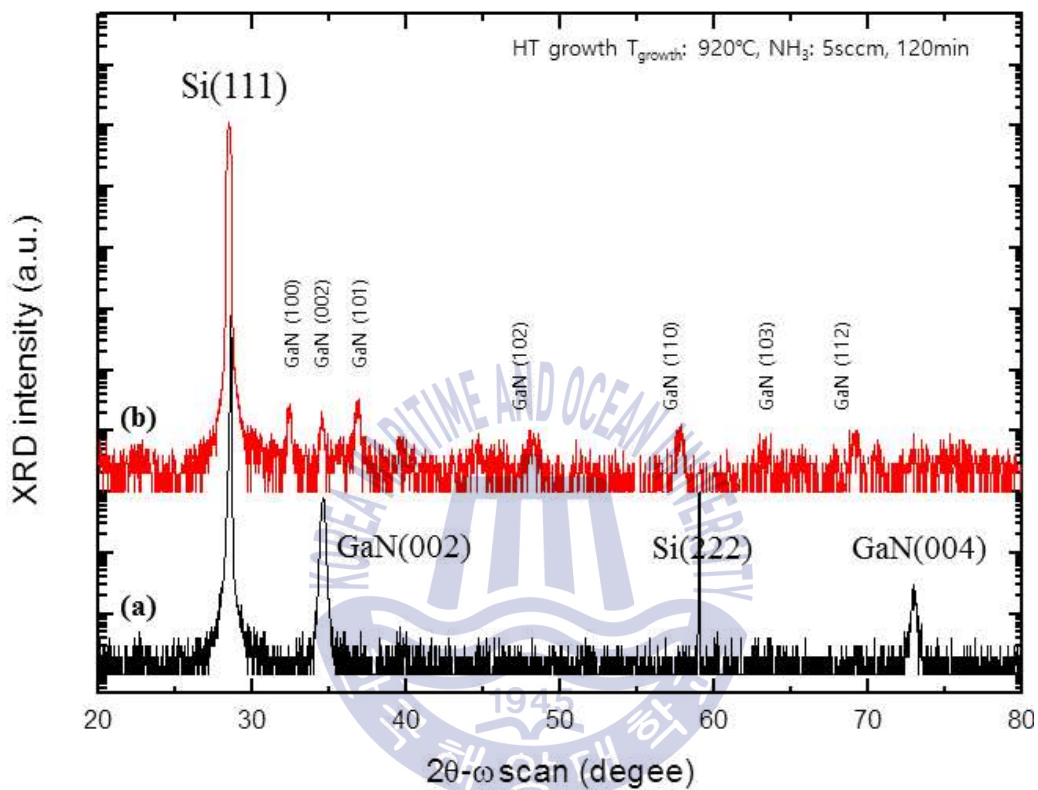


Fig. 5.1. XRD 2theta-omega scan of GaN grown on WC/Si(111)

저온버퍼 상에 성장된 GaN를 라만 측정결과 524 cm^{-1} 에 해당하는 Si 기판에 대한 Raman shift 와 함께 568 cm^{-1} 의 GaN hexagonal $E_2(\text{TO})$ 에 관련된 Raman shift 가 나타난 것을 알 수 있다 [8]. 이러한 관점으로 보아 성장된 GaN 는 Hexagonal 구조로 성장된 것을 확인하였다. 이러한 결과로부터 본 실험에서 WC 상에 저온버퍼와 고온성장을 통해서 Hexagonal 결정구조를 갖는 GaN 의 성장이 가능함을 알 수 있었다.



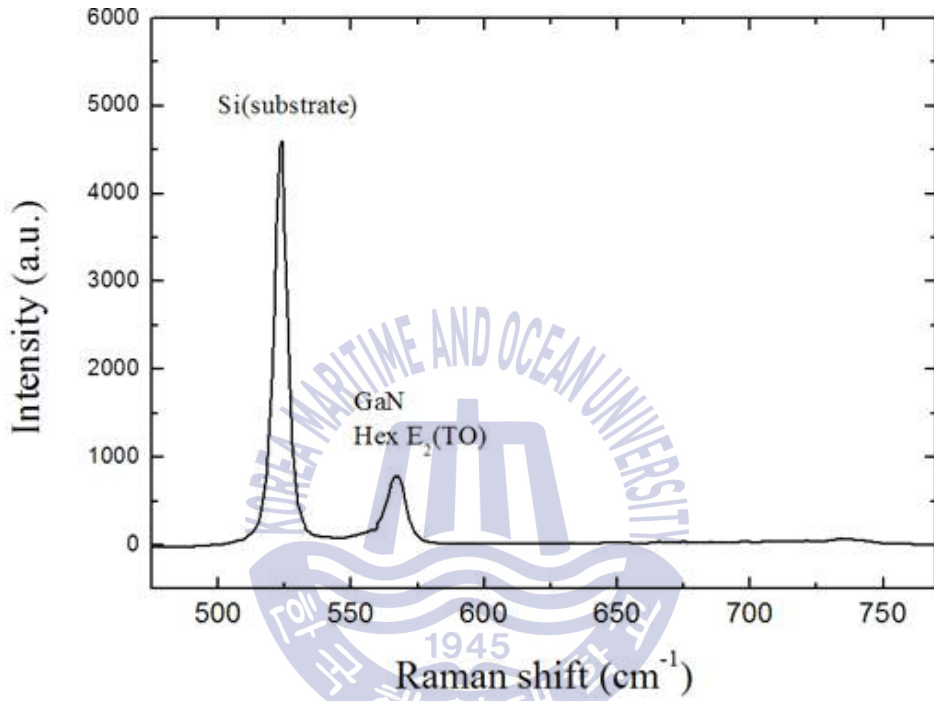


Fig. 5.2 Raman result of GaN grown on WC/Si(111)

또한 Fig. 5.3 (a) 와 (b) 는 각각 GaN-A 와 GaN-B 표면의 SEM 결과이다. GaN-A 는 일반적으로 3차원 성장이 진행된 GaN의 표면 형상으로 판단되는 결과가 관찰되었고, GaN-B는 모자이크화가 심한 결정 표면으로 XRD 결과와 상응하는 결과로 역시 XRD 결과와 상응하는 결과가 확인되었다. 이러한 결과로부터 앞에서 예상한 바와 같이 WC/Si 상에 GaN의 전면성장이 가능함을 알 수 있었다.



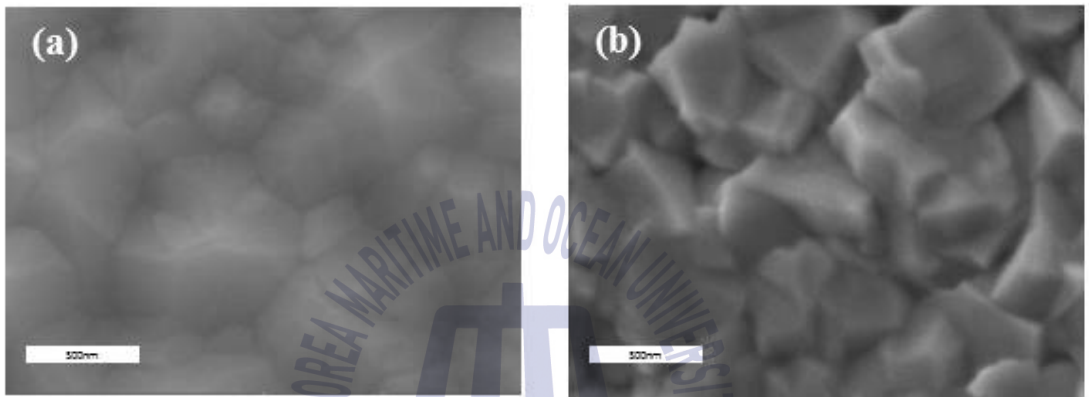


Fig. 5.3 FE-SEM images of GaN grown on WC/Si(111)

5.4 결함 저감기술 적용 결과

현재까지 많은 연구에서 Si 상의 GaN 성장에 관한 접근이 진행되었으나 새로운 버퍼를 사용한 결과에서도 높은 밀도의 결함이 발생하였다 [3,4]. 따라서 여러 연구에서는 결함 저감기술을 사용하여 성장된 GaN 박막의 결정성 향상을 꾀하였다. 본 연구에서도 결함저감 기술을 사용하여 결함이 감소되는지 판단하고 추후 연구를 통한 GaN 결정성 향상 가능성을 확인하였다. 결함 감소기술은 Dislocation network, multi-layer, 열처리 등이 여러 연구에서 진행되어 왔으며 이러한 감소기술은 매우 효과적으로 결함을 감소할 수 있는 것으로 알려져 있다. 본 연구에서는 저온버퍼를 활용한 Dislocation network, AlN 버퍼를 사용한 multi-layer, 고온에서의 열처리 방법을 각각 사용하여 WC 상에 성장된 GaN 의 결함 감소여부를 확인하였다. 각각의 결함 저감기술 사용에 따른 XRD 결과를 Fig. 5.4 에 나타내었다. 결함 감소기술 사용에 따라 XRD 반치폭 이 감소하며, intensity 가 증가하는 것이 관측되며, Fig. 5.6 의 PL 결과에서도 Y-band intensity 가 매우 빠르게 감소한다. 이는 박막의 결함이 결함 저감기술 사용에 따라 감소하는 결과로 최적화 되지 않는 결함 감소기술 사용에도 빠르게 감소하는 바, 최적화된 기술 사용 시 결정성을 더욱 향상 시킬 수 있을 것으로 판단된다.

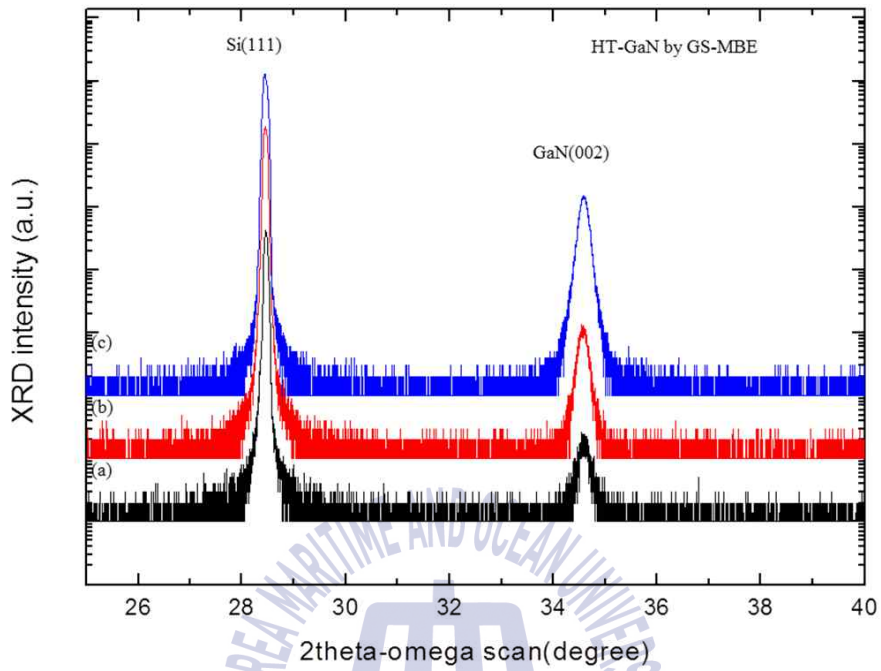


Fig. 5.4 2Theta-omega scan by using defect reduction techniques

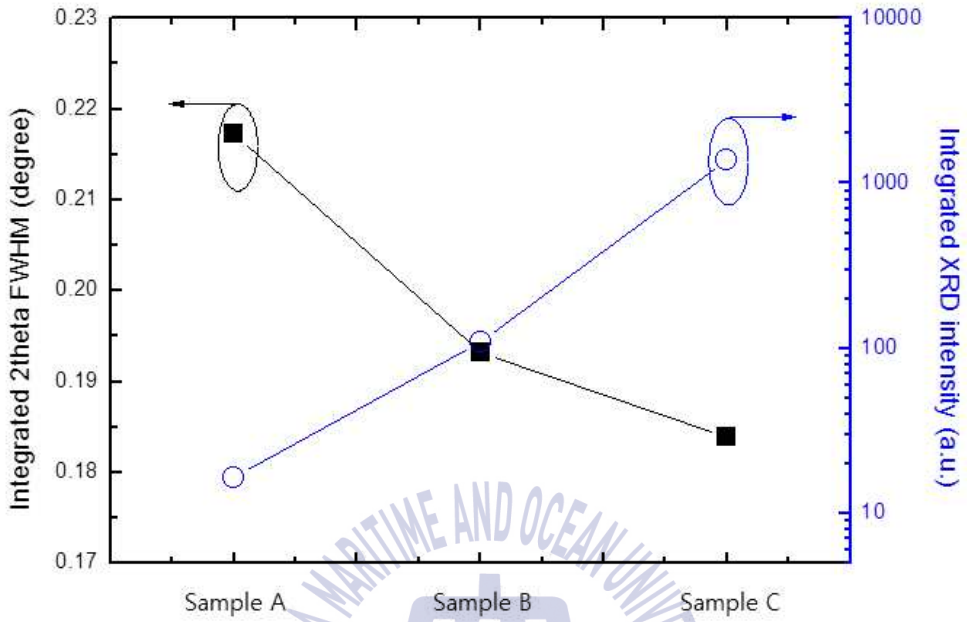
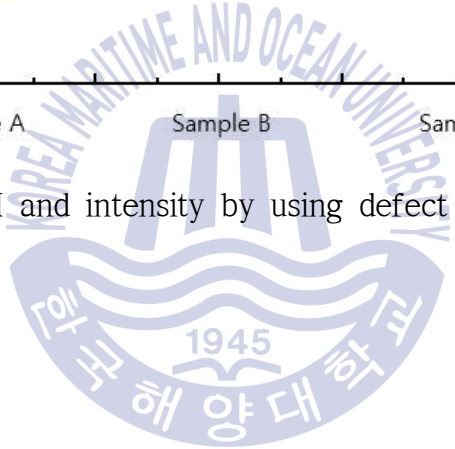


Fig. 5.5 XRD FWHM and intensity by using defect reduction techniques



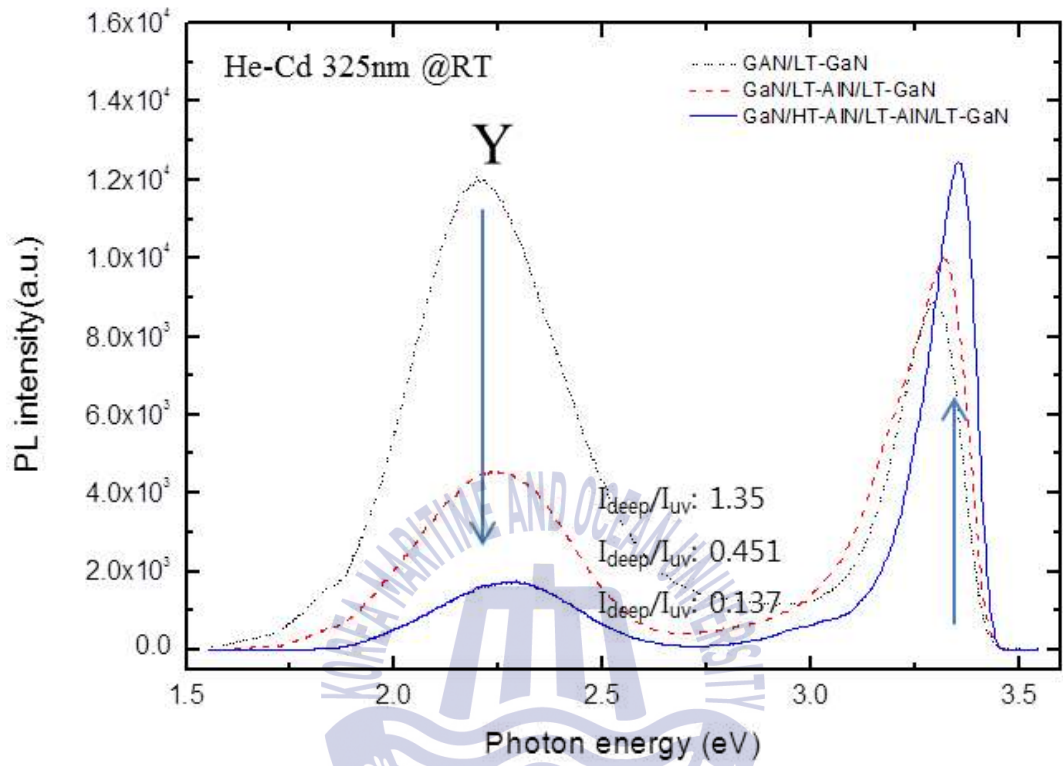


Fig. 5.6 PL results by using defect reduction technique

5.5 WC 상에 성장된 GaN 박막의 물성

본 절에서는 결함 저장기술을 사용한 박막의 광학적 특성 확인과 내부결함을 확인하기 위해 저온 PL을 측정하였다.

Fig. 5.7 과 같이 300 ~ 12 K의 온도로 변화하며 측정하였으며 Fig. 5.6(b) 에 나타낸 바와 같이 3.41 eV : Y2 band, 3.27 eV : DBE, 3.18 eV : DAP, 3.09 eV : DAP-1LO, 3.0 eV : DAP-2LO로 각각 관측되었다. Y-band는 구조적 결함으로 인한 Exciton bound 관측으로 판단되며, DA-pair 는 다음의 식으로 표현 가능하다 [9].

$$E_{DAP} = E_g - E_D - E_A + \varepsilon \quad (5.1)$$

E_g 는 에너지 밴드갭, E_D 는 도너, E_A 는 억셉터, ε 는 쿨롱인력을 나타내며 도너 및 억셉터를 예상할 수 있다. intrinsic GaN 의 도너 준위의 요인으로는 질소공공(N vacancy) 에 의한 발생이 유력하며 acceptor로는 다음과 같이 Mg(250), Zn(340), Cd(550), C(230)로 알려져 있으며, 해당 식에 대입하여 계산하면,

$$E_{DAP} = E_g(3.478 \text{ eV}) - E_D (40 \text{ meV}) - E_A (283) + \varepsilon (25 \text{ meV})$$

카본에 의한 영향보다 성장시 챔버내부에 잔류하고 있던 Mg 에 의한 DA-Pair 발생으로 판단되며 챔버 최적화 진행 시 광학적 결과의 향상이 기대된다.

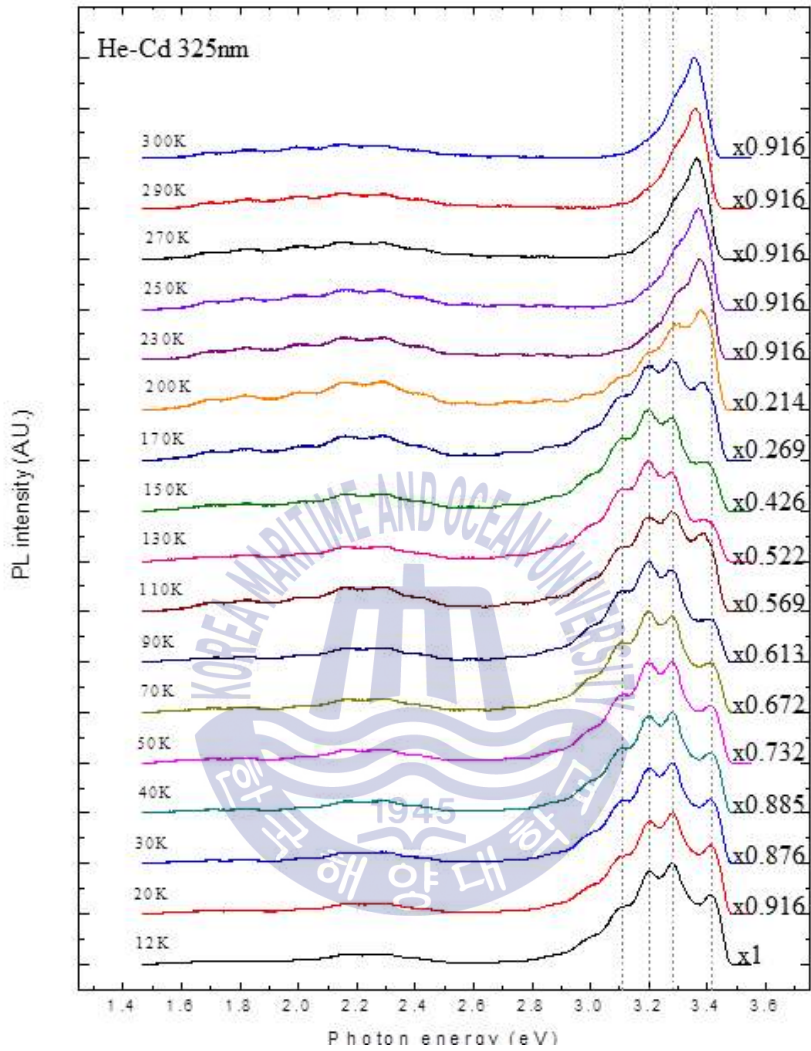


Fig. 5.7 Temperature dependant LT- PL results of GaN on WC/Si

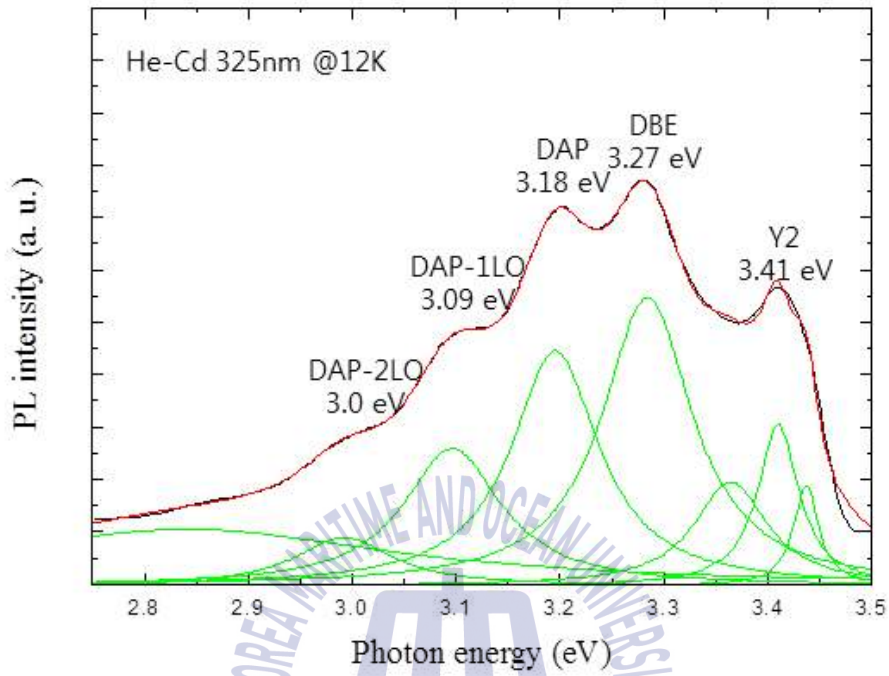


Fig. 5.8 LT- PL results of GaN on WC/Si

본 연구에서 성장된 박막의 두께는 1.2 ~ 1.5 μm 의 두께로 결함밀도 및 전기적 특성을 표 5.1 에 나타내었다

연구의 결과는 사파이어 상의 GaN 초기 성장결과인 Akasaki 그룹의 연구결과 [10] 와 비교가 가능한데, 서로다른 박막의 두께에서 비교가 힘들므로 Crystal size effect 계산을 [11] 통해 본 연구에서 성장된 박막을 비슷한 수준으로 성장하였을 때 결함밀도를 예상해 볼 수 있다.

각각 1.5 와 4 μm 의 두께로 예상해보았을 때 결함밀도의 차이는 약 10배로 예상 가능하므로 본 연구의 결함밀도에 도입하여 생각해보면 Akasaki 그룹의 초기성장결과와 거의 비슷한 결함밀도를 가지고 있는 것을 알 수 있다. 이러한 결과를 통해 본 연구에서 최적화된 결함 저감기술 응용 시 결정성 개선이 가능 할 것으로 판단된다.

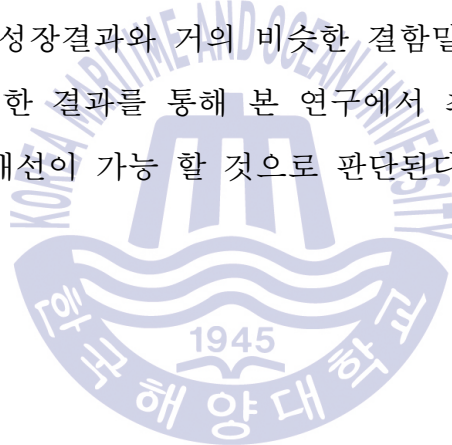
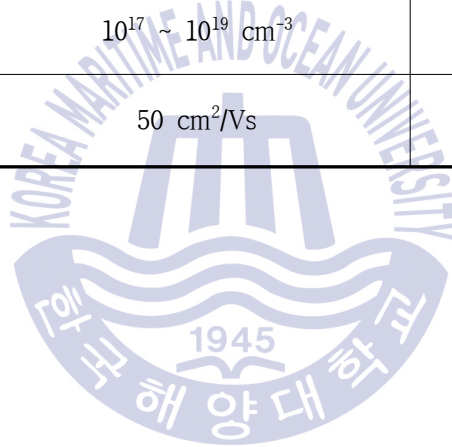


Table 5.1 본 연구 및 초기성장결과에서 성장된 GaN 특성

구분	Akasaki group	본 연구
박막의 두께	3.5 ~ 4.5 μm	1.2 ~ 1.5 μm
Edge dislocation density	$7 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$,	$7 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ (4 μm : $7 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$)
Screw dislocation density	$3 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$	$3 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ (4 μm : $3 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$)
Carrier 밀도	$10^{17} \sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$	$4.39 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$
Mobility	50 cm^2/Vs	19.4 cm^2/Vs



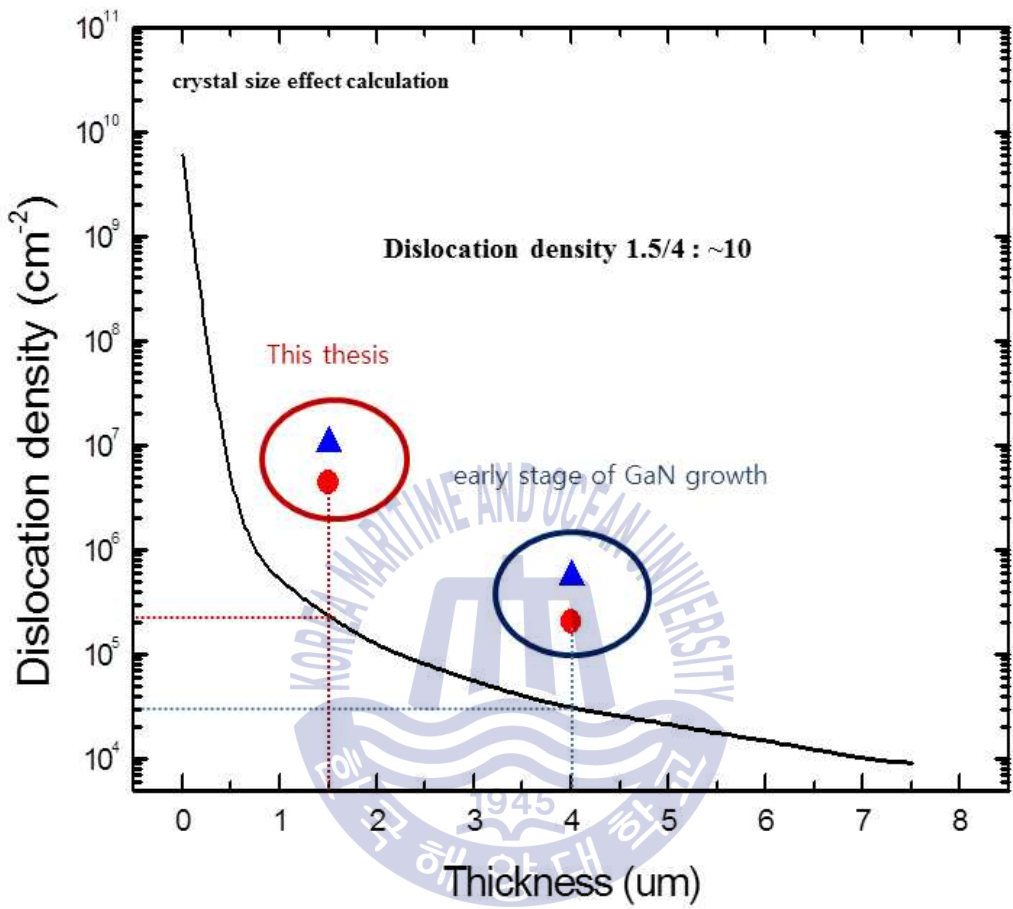


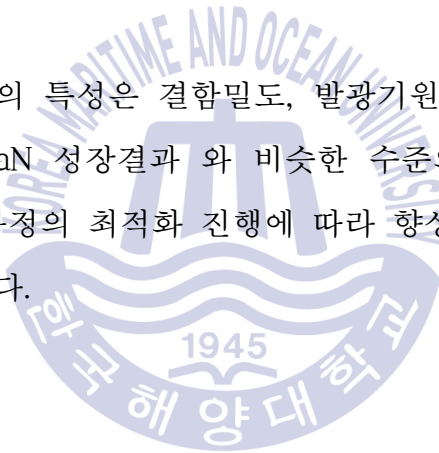
Fig. 5.9 Dislocation density of GaN depend on thickness of film

5.6 결론

5장에서는 GaN on Si 기술 구현하기 위한 WC/Si 상의 GaN 성장기술을 검토하였다.

기존연구에서 저온버퍼는 GaN 성장시 박막의 결정성에 크게 기여하며, WC/Si 상의 GaN 성장 시에도 저온버퍼를 사용하면 단결정 성장이 가능함을 확인하였다. 열처리 등의 결함 저감기술을 사용함에 따라서 박막의 결정성은 빠르게 향상됨으로 최적화 진행 시 크게 향상될 것으로 판단된다.

성장된 GaN 박막의 특성은 결함밀도, 발광기원, 전기적 특성 등으로 관찰한 결과 초기 GaN 성장결과와 비슷한 수준의 결정성이 관찰되며 이러한 결과는 성장과정의 최적화 진행에 따라 향상 가능성이 보이는 결과로 판단할 수가 있다.



참고문헌

- [1] SW Lee, Jun-Seok Ha, Hyun-Jae Lee, Hyo-Jong Lee, H. Goto, T. Hanada, T. Goto, Katsushi Fujii, MW Cho, and T. Yao, Appl. Phys. Lett. 94, 082105 (2009)
- [2] R. Armitage, Q. Yang, H. Feick, J. Gebauer, E.R. Weber, S. Shinkai, and K. Sasaki, Appl. Phys. Lett. Vol 81, No. 8, 1450-1452 (2002)
- [3] R. Beresford, D.C. Paine, and C.L. Briant, J. Cryst. Growth 178, 189 (1997)
- [4] R. Kaplan, S. M. Prokes, S. C. Binari and G. Kelner, Appl. Phys. Lett. 68, 3248 (1996)
- [5] S. Gradečak, P. Stadelmann, V. Wagner, and M. Ilegems., Appl. Phys. Lett. 85, 4648-4650 (2004)
- [6] M. W. Cole. F. Ren, and S. J. Pearton, Appl. Phys. Lett. 71, 3004 (1997)
- [7] SS. A. Nikishin, N. N. Faleev, V. G. Antipov, S. Francoeur, L. Grave de Peralta, G. A. Seryogin, H. Temkin, T.I. Prokofyeva, M. Holtz, and S. N. G. Chu, Appl. Phys. Lett. 75, 2073 (1999)
- [8] H.F. Liu, H. Chen, Z.Q. Li, L. Wan, Q. Huang, J.M. Zhou, N. Yang, K. Tao, Y.J. Han, Y. Luo, Journal of Crystal Growth 218, 191-196 (2000)

- [10] Hiroyasu Ishikawa, Kensaku Yamamoto, Takashi Egawa, Tetsuo Soga, Takashi Jimbo, Masayoshi Umeno, Journal of Crystal Growth 189/190, 178~182 (1998)
- [11] Isamu Akasaki, Hiroshi Amano, Yasuo Koide, Kazumasa Hiramatsu, and Nobuhiko Sawaki, Journal of Crystal Growth 98, 209-219 (1989)
- [12] Youngji Cho, Jiho Chang, Joonseok Ha, Hyun-jae Lee, Katsushi Fujii, Takafumi Yao, Woong Lee, Takashi Sekiguchi, Jun-Mo Yang and Jungho Yoo, Journal of the Korean Physical Society, Vol. 66, No. 2, (2015)



제6장 본 연구의 결론

본 연구에서는 새로운 GaN on Si 기술 구현을 위해 Tungsten carbide 버퍼를 제안하고 GaN 성장 가능성을 연구하였다.

WC 성장을 위하여 스퍼터 방법을 이용하였으며 Si 기판상에 WC 성장 조건을 확인하였다. GaN on Si 기술 구현의 문제점인 Ga 과 Si 반응에 의한 melt-back 현상을 억제하는 것으로 판단되며 버퍼로써 GaN 성장에 사용 가능함을 확인하였다.

GS-MBE에서 성장조건 정밀조사를 통해 GaN 성장조건을 확인하였다. 저온, 고온성장 시 성장온도 및 원료주입조건에 따른 성장결과와 결정성 변화를 관찰하였으며, 성장역학 고찰에 의해 성장표면에서의 성장에 관여하는 유효원료량이 변화하므로 GaN 원료 주입량 제어가 중요함을 확인 하였다.

WC 상의 GaN 성장 가능성을 확인하기 위하여 GS-MBE를 통해 WC/Si 상에 GaN를 성장하였다. 저온버퍼 사용시 단결정 GaN 가 성장되며 결합 저감기술 사용에 따라 GaN 결정성이 향상되며, 결합 저감기술 최적화 진행시 크게 향상될 것으로 판단된다.

본 연구에서 성장된 GaN 박막은 초기 GaN 성장결과 와 비슷한 수준의 결정성이 관찰되며 이러한 최적화 진행에 따라 향상 될 것으로 판단 된다.