



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년10월02일
(11) 등록번호 10-2712316
(24) 등록일자 2024년09월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 21/02 (2006.01) C23C 16/40 (2006.01)
C23C 16/448 (2006.01) C30B 25/16 (2006.01)
C30B 29/16 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01L 21/0262 (2013.01)
C23C 16/40 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-0075289(분할)
(22) 출원일자 2023년06월13일
심사청구일자 2023년06월13일
(65) 공개번호 10-2023-0095885
(43) 공개일자 2023년06월29일
(62) 원출원 특허 10-2021-0185166
원출원일자 2021년12월22일
심사청구일자 2021년12월22일
(56) 선행기술조사문헌
JP2021033136 A*
KR102012809 B1*
EP02889398 A1*
JP2017109902 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
주식회사루미지엔테크
경기도 광명시 하안로 60, 이동 902호(소하동, 광명테크노파크)
(72) 발명자
이혜용
경기도 광명시 하안로 284, 1205동 902호(하안동, 하안12단지 고층주공아파트)
최영준
서울특별시 서초구 방배로2길 24-6, 12동 806호(방배동, 임광아파트)
오혜곤
경기도 광명시 새터로 44-8, 광명아크포레자이브 1207동 402호
(74) 대리인
강현욱

전체 청구항 수 : 총 4 항

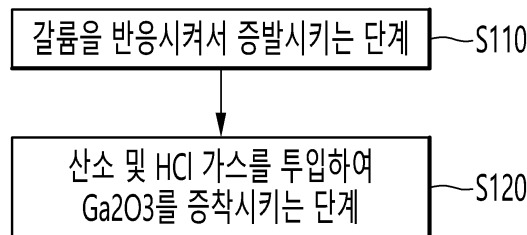
심사관 : 오창석

(54) 발명의 명칭 HVPE법에 따른 Ga2O3 결정막 증착방법, 증착장치 및 이를 사용한 Ga2O3 결정막 증착 기관

(57) 요약

본 발명은 HVPE법에 따른 Ga₂O₃ 결정막 증착방법, 증착장치 및 이를 사용한 Ga₂O₃ 결정막 증착 기관에 관한 것으로, 본 발명의 일 측면에 따르면 반도체 단결정 기관 상에 중앙공급로를 통해 GaCl 가스를 공급하는 제1 단계 및 상기 GaCl 가스가 공급되는 상기 반도체 단결정 기관 상에 산소 및 HCl 가스를 공급하는 제2 단계를 포함하는 Ga₂O₃ 결정막 증착방법을 제공한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C23C 16/4488 (2013.01)

C30B 25/165 (2020.05)

C30B 29/16 (2013.01)

H01L 21/02414 (2013.01)

H01L 21/02565 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711137486
과제번호	2021M3H4A3A01063070
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	함께달리기
연구과제명	산화갈륨 단결정 기관 품질평가 및 에피웨이퍼 성장 기술 개발
기여율	1/1
과제수행기관명	주식회사 루미지엔테크
연구기간	2021.04.26 ~ 2025.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

성장된(As grown) 상태에서 기판 표면에 발견되는 결함의 밀도가 $4.57 \times 10^4 / \text{cm}^2$ 이하이고,

상기 기판 표면은, (002) 및 (-402) 면의 FWHM(Full width at half maximum)의 값이 100arcsec이하이고, 표면 거칠기 Ra가 254.9nm이하, Rt가 2312nm이하인 것을 특징으로 하는 Ga₂O₃ 결정막 증착 기판.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 기판 표면은, 100g/cm²의 압력으로 180분이하의 시간동안 표면을 CMP했을 때, 기판 표면의 결함이 모두 연마되는 것을 특징으로 하는 Ga₂O₃ 결정막 증착 기판.

청구항 3

삭제

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 기판 표면은, 결함의 밀도가 $2.29 \times 10^4 / \text{cm}^2$ 이하이고, (002) 및 (-402)면의 반치전폭의 값이 90arcsec 이하이고 Ra가 71.5nm이하이고, Rt가 1150nm이하인 것을 특징으로 하는 Ga₂O₃ 결정막 증착 기판.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 기판 표면은, 결함의 밀도가 $1.14 \times 10^4 / \text{cm}^2$ 이하이고, (002) 및 (-402)면의 반치전폭의 값이 30arcsec이하이고 표면 거칠기 Ra는 11.42nm, Rt가 203.20nm이하인 것을 특징으로 하는 Ga₂O₃ 결정막 증착 기판.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 HVPE법에 따른 Ga₂O₃ 결정막 증착방법, 증착장치 및 이를 사용한 Ga₂O₃ 결정막 증착 기판에 대한 것으로, 보다 상세하게는, 표면결함을 최소화한 Ga₂O₃ 결정막 증착방법, 증착장치 및 이를 이용한 결정막 증착 기판에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 종래의 Si 기반 전력 반도체 소자는 본질적인 물성한계로 인하여 기술발전 대비 성능개선의 한계에 도달하여 WBG(Wide bandgap)와 UWB(Ultra-wide bandgap) 특성을 갖는 전력반도체 소재의 산업적 필요성이 점점 확대되고 있다.

[0003] UWB Ga₂O₃ 소재는 GaN 또는 SiC 대비 제조비용이 대략 1/3~1/5 수준으로 저렴하여 가격 경쟁력을 갖춘 차세대 전력반도체용 웨이퍼이다.

[0004] 특히, UWB Ga₂O₃ 소재는 밴드갭(Bandgap)에 의한 내 항복전압 특성에 의해 같은 항복전압을 가지기 위해서 박막의 두께를 대략 1/3 정도로 얇게 성장할 수 있을 뿐만 아니라, 고온 성장이 아니므로 이에 따른 비용이 절감될

수 있다.

- [0005] Ga₂O₃ 에피 기술은 β-Ga₂O₃ 기판 위에 동종의 β-Ga₂O₃ 단결정층을 성장하거나, 사파이어 등 이종기판 위에 α-Ga₂O₃ 단결정층을 성장하는 기술로, 고품위의 단결정층을 얻기 위한 기술과 n 타입(n-type) 특성을 얻기 위한 도핑 기술을 포함한다.
- [0006] Ga₂O₃ 물질은 가장 안정한 형태인 β-Ga₂O₃를 기본으로 하고, 그 외에 4 종류(α, β, δ, ε)의 상으로 존재한다.
- [0007] β-Ga₂O₃는 고온에서 가장 안정한 구조로 잉곳 성장이 용이하고, α-Ga₂O₃상은 500℃이하의 저온 영역에서 상대적으로 안정한 구조이며, 나머지 상은 모두 준안정(Meta-stable) 구조로 불안정한 상태로 존재한다.
- [0008] β-Ga₂O₃ 물질은 대략 4.8~4.9eV의 밴드갭을 가지고 있으며, 단사정계 구조로서, 증착시 표면결함이 크고, 벽개 특성을 가지고 있어서 표면 가공에 어려움이 있다. 이에, 성장된 에피 층의 표면결함을 감소시키는 Ga₂O₃ 에피 기술 개발이 진행되고 있다.
- [0009] 최근, 일본등록공고6744523호(2020.08.04. 공고)에는 HVPE(Hydride Vapor Phase Epitaxy)법을 이용하여 표면결함이 최소가 되는 성장 방향으로 성장하는 방법에 대한 발명이 제안되었다.
- [0010] 그러나, 이러한 방법은 증착 방향을 특정방향으로 한정하므로 다양한 결정 방향의 증착면을 만들 수 없다는 문제가 있다.
- [0011] 이에, 증착 방향을 다양하게 할 수 있으면서, 표면 결함을 최소화할 수 있는 Ga₂O₃ 에피 기술 개발이 요구된다.
- [0012] 한편, 전술한 배경기술은 반드시 본 발명의 출원 전에 일반 공중에게 공개된 공지기술이라 할 수는 없다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0013] (특허문헌 0001) 일본등록특허 6744523호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0014] 본 발명의 일 실시예는 성장 방향을 다양화할 수 있어 Ga₂O₃ 결정막 성장 자유도가 높으며 결함의 숫자와 깊이를 최소화할 수 있는 HVPE법에 따른 Ga₂O₃ 결정막 증착방법, 증착장치 및 이를 사용한 Ga₂O₃ 결정막 증착 기판을 제공하는 데에 목적이 있다.

과제의 해결 수단

- [0015] 상술한 기술적 과제를 달성하기 위한 기술적 수단으로서, 본 발명의 일 측면에 따르면 HVPE법에 따른 Ga₂O₃ 결정막 증착 기판은 성장된(As grown) 상태에서 기판 표면에 발견되는 결함의 밀도가 4.57X10⁴/cm² 이하일 수 있다.
- [0016] 본 발명의 일 측면에 따르면, 상기 기판 표면은, 100g/cm²의 압력으로 180분이하의 시간동안 표면을 CMP했을 때, 기판 표면의 결함이 모두 연마될 수 있다.
- [0017] 본 발명의 일 측면에 따르면, 상기 기판 표면은, (002) 및 (-402) 면의 FWHM(Full width at half maximum)의 값이 100arcsec이하이고, 표면거칠기 Ra가 254.9nm이하, Rt가 2312nm이하일 수 있다.
- [0018] 본 발명의 일 측면에 따르면, 상기 기판 표면은, 결함의 밀도가 2.29X10⁴/cm² 이하이고, (002) 및 (-402)면의 반치전폭의 값이 90arcsec 이하이고 Ra가 71.5nm이하이고, Rt가 1150nm이하일 수 있다.
- [0019] 본 발명의 일 측면에 따르면, 상기 기판 표면은, 결함의 밀도가 1.14X10⁴/cm² 이하이고, (002) 및 (-402)면의

반치전폭의 값이 30arcsec이하이고 표면 거칠기 Ra는 11.42nm, Rt가 203.20nm이하일 수 있다.

발명의 효과

[0020] 전술한 본 발명의 과제 해결 수단 중 어느 하나에 의하면, 본 발명의 일 실시예는 증착 방향과 상관없이 표면결함이 최소화된 증착표면을 가진 Ga₂O₃ 증착기판을 제공할 수 있다.

[0021] 전술한 본 발명의 과제 해결 수단 중 어느 하나에 의하면, 본 발명의 일 실시예는 제품 증착 후 표면 연마(chemical-mechanical polishing; CMP)에 드는 시간이 최소화되는 기판을 제작할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0022] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 HVPE법에 따른 Ga₂O₃ 증착방법의 순서도이다.
- 도 2는 본 발명의 일 실시예에 HVPE법에 따른 Ga₂O₃ 증착방법을 수행하기 위한 증착장치 및 반응과정을 나타낸 개념도이다.
- 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 도 2의 증착장치의 라인별 기체 투입 유량을 나타낸 그래프이다.
- 도 4는 도 2의 증착장치에 있어서, 블록별 제어 온도를 나타낸 그래프이다.
- 도 5는 본문의 표1과 2의 비교예 및 실시예에 대한 표면에 대한 광학현미경의 50배, 200배, 500배 표면 사진을 나열한 표이다.
- 도 6a는 우회공급로로 공급한 HCl 가스의 유량과 (002) 면과 (-402)면의 반치전폭(FWHM)을 나타낸 그래프이다.
- 도 6b는 우회공급로로 공급한 HCl 가스의 유량과 이에 따른 성장 표면의 거칠기(Ra,Rt)를 나타낸 그래프이다.
- 도 7은 표면 연마 전후에 표면 관찰한 광학현미경 50배 표면 사진이다.
- 도 8는 중앙공급로에 과량의 HCl 가스를 투입할 때 Ga₂O₃ 증착장치의 반응과정을 나타낸 개념도이다.
- 도 9a는 중앙공급로로 투입된 HCl 가스의 양과 Ga₂O₃의 성장 속도를 나타낸 그래프이다.
- 도 9b는 중앙공급로로 공급한 HCl 가스의 유량과 (002) 면과 (-402)면의 반치전폭을 나타낸 그래프이다.
- 도 10a는 X방향과 Y방향을 정의하기 위하여, 증착면에 X와 Y를 표시한 표면 사진이며, 10b는 X방향의 표면의 거칠기 Ra및 Rt를 중앙공급로로 공급된 HCl 가스의 유량과 비교한 그래프이고, 10c는 Y방향의 표면의 거칠기 Ra 및 Rt를 중앙공급로로 공급된 HCl 가스의 유량과 비교한 그래프이다.
- 도 11는 본 발명의 일 실시예에 따른 HVPE법에 따른 Ga₂O₃ 증착방법의 일 예와 비교예를 나타낸 표이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0023] 아래에서는 첨부한 도면을 참조하여 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본 발명의 실시예를 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다. 그리고 도면에서 본 발명을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.

[0024] 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 "연결"되어 있다고 할 때, 이는 "직접적으로 연결"되어 있는 경우뿐 아니라, 그 중간에 다른 소자를 사이에 두고 "간접적으로 연결"되어 있는 경우도 포함한다. 또한 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

[0025] 이하 첨부된 도면을 참고하여 본 발명을 상세히 설명하기로 한다.

[0026] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 HVPE법에 따른 Ga₂O₃ 증착방법의 순서도이고, 도 2는 본 발명의 일 실시예에 HVPE법에 따른 Ga₂O₃ 증착방법을 수행하기 위한 증착장치 및 반응과정을 나타낸 개념도이다. 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 도 2의 증착장치의 라인별 기체 투입 유량을 나타낸 그래프이다. 도 4는 도 2의 증착장치에 있어서, 블록별 제어 온도를 나타낸 그래프이다.

- [0027] 도 1 내지 도 4를 참조하여 본 발명을 설명한다.
- [0028] HVPE법에 따른 Ga₂O₃ 결정막 증착방법은 반도체 단결정 기판 상에 중앙공급로를 통해 GaCl 가스를 공급하는 제1 단계, 및 상기 GaCl 가스가 공급되는 상기 반도체 단결정 기판 상에 산소 및 HCl 가스를 공급하는 제2 단계를 포함한다.
- [0029] 여기서, HCl 가스는 질소와 함께 공급될 수 있다.
- [0030] HCl 가스는 증착이 이루어질 때, 증착 면의 표면에너지가 높은 부분을 식각하는 역할을 할 수 있다. 이 경우 곡률이 큰 부분의 표면에너지가 높으므로 곡률이 높은 부분이 선택적으로 식각된다. 따라서, 증착이 이루어질 때 HCl 가스를 추가함으로써, 곡률이 높은 부분이 최소화되면서 증착면이 형성될 수 있고, 표면 거칠기가 줄어들 수 있다.
- [0031] HVPE법에서 원료인 갈륨을 기화하는 원료는 HCl 가스다. HCl 가스는 산화력있는 물질이므로 증착이 이루어질 때, 동일 물질인 HCl 가스를 추가할 수 있다.
- [0032] GaCl 가스가 산소와 반응할 때, HCl 가스와 반응기체의 비율이 엄격하게 유지되어야 하므로, HCl 가스는 GaCl 가스가 공급되는 중앙공급로와 구분되는 우회공급로로 공급될 수 있다. 구체적으로 HCl 가스는 10sccm 이상의 유량으로 공급될 수 있다.
- [0033] 이때, HCl 가스와 GaCl 가스의 기체분압은 1:5와 같거나 큰 값일 수 있으며, 바람직하게는 2:5와 같거나 이보다 큰 값일 수 있다. 이 값이 효율적인 이유는 도 5 및 [표 1]을 참조하여 후술한다.
- [0034] GaCl 가스와 HCl 가스의 기체분압이 5:4보다 작으면 증착 속도가 지나치게 낮아지므로, 5:4보다 큰 것이 바람직하다.
- [0035] 본 제어방법은 도 2에 도시된 Ga₂O₃ 결정막 증착장치에서 수행될 수 있다.
- [0036] 도 2에 도시된 바와 같이 본 발명에 따른 Ga₂O₃ 결정막 증착장치는 GaCl 가스가 공급되고 반응부와 연결되는 중앙공급로(200), 중앙공급로(200)와 구분되고, 산소 및 HCl 가스가 공급되며, 반응부(220)와 연결되는 우회공급로(210) 및 Ga₂O₃ 기판이 장착되는 반응부(220)를 포함하고, 반응 부위별 온도를 제어하는 가열기(233, 235, 237, 243, 245, 247)를 더 포함한다.
- [0037] 본 발명의 일 실시예에 따른 Ga₂O₃ 결정막 증착장치는 소스와 반응기체를 별도의 공급로로 공급하며, 특히, HCl 가스를 별도의 우회공급로(210)를 통해 추가로 공급하는 특징을 갖는다.
- [0038] 구체적으로 중앙공급로(200)와 우회공급로(210)에 공급되는 가스의 성분별 유량을 나타낸 도 3의 그래프를 참조하여 설명한다.
- [0039] 각 열의 내용을 설명하면, “개별 라인(Line)”은 라인별 공급되는 원료의 종류를 나타낸다. 각 라인별 공급되는 기체 유량의 단위는 sccm(Standard Cubic Centimeter per Minute)이다. “Ratio of Flow(G1)”은 실제 증착 반응이 일어나는 G1단계에서 전체 기체 공급 유량에 대한 분압을 나타낸다.
- [0040] “Total Flow”에는 단계별 총 유량이 기재되어 있으며, HVPE 증착공정에서 일반적으로 수행되는 장착(loading), 유지(holding), 기판 표면 산화(Oxidation), GaCl 가스 준비(Ga-T), 증착(G1), 종료(unloading)의 6단계에 걸친 각 라인의 기체 압력을 나타낸다.
- [0041] 각 라인별 기체 공급 거동을 설명하면 다음과 같다.
- [0042] 배경질소라인(background N2: BG_N2, 301)은 반응 중 일어나는 기체분압의 급변이나 와류의 형성에도 기체가 역류하지 않고, 일정한 비율이 유지되도록 배경질소를 공급한다. 비활성 기체인 질소가 50%이상의 비율로 중앙공급로(200)와 우회공급로(210) 양측 모두에 공급될 수 있다. 배경질소라인(301)은 6단계 동안 일정한 값을 유지할 수 있다.
- [0043] 비활성 기체인 질소는 중앙공급로(200)에 추가로 공급될 수 있다. 균형질소라인(balance N2, 303)은 내압의 미세 조정을 위하여 균형질소를 공급할 수 있다. 균형질소는 증착표면 품질의 미세조정을 위하여 추가로 공급될 수 있다. 균형질소는 6단계 동안 일정한 값을 유지하며, 필요에 따라 조정된 채 증착공정을 수행할 수 있다.
- [0044] 우회공급질소라인(O2_N2, 311)은 우회공급로(210)에 질소를 공급할 수 있다. 우회공급로(210)는 산소가 공급되

기 위한 공급로이나, 산소만 공급될 경우 반응속도를 모든 영역에서 균일하게 유지하기 어려운 문제가 있다. 비활성기체인 질소를 산소와 혼합하여 산소를 희석하여 공급할 수 있다. 우회공급로(210)로 공급되는 질소 역시 6 단계 동안 일정한 값을 유지할 수 있다.

- [0045] 중앙공급질소라인(Ga_HCl_N2, 305)는 중앙공급로(200)에 질소를 공급할 수 있다. 중앙공급로(200)는 HCl 가스가 갈륨과 반응하여 GaCl 가스를 형성하는 반응구간이다. 여기서 반응 속도를 제어하기 위하여 HCl 가스를 희석할 필요가 있는데, 이를 위해 비활성 기체가 추가로 공급된다. 공급되는 질소는 공급되는 HCl 가스의 10배 내외일 수 있다. 중앙공급질소라인(305)은 6단계 동안 질소의 공급 유량을 일정한 값으로 유지할 수 있다.
- [0046] 실제 반응기체는 각 단계별로 다르게 제어된다. 기관을 장착하고 기체 흐름을 유지하는 구간(loading, holding)에는 반응기체인 GaCl 가스 및 산소를 공급하지 않는다. 기관 표면 산화(Oxidation) 단계 동안은 우회공급로(210)로 산소만을 공급한다. GaCl 가스 준비(Ga-T) 단계에는 중앙공급로(200)로 할로겐산인 HCl 가스를 공급하여 GaCl 가스가 균일하게 흐르도록 유지한다. 이후 반응이 일어나는 증착(G1) 단계에 우회공급로(210)로 산소 및 HCl 가스를 공급하고, 중앙공급로(200)로 GaCl 가스를 계속 공급하여 증착을 일으킨다. 이후 종료(unloading) 단계에 반응 가스들 모두의 공급을 중지한다.
- [0047] 이를 각 반응기체들의 공급 라인별로 공정을 확인하면 다음과 같다.
- [0048] 기관의 표면을 산화시키는 산화구간(oxidation)과 반응이 일어나는 증착하는 G1기간에 산소라인(O2, 315)은 산소를 우회공급로(210)로 공급하고 나머지 기간에는 산소의 공급을 중지할 수 있다. 기관의 종류에 따라 다를 수 있으나, 증착 직전에 표면 연마공정을 수행한 경우 표면의 산화막이 제거되어 표면 증착이 어려울 수 있다. G1 기간 이전에 산화구간(oxidation)을 두어 일정시간 산소를 기관 위에 공급한다. 산소가 공급되면, 기관 표면에 산화막이 형성될 수 있다. 이후, 산소의 공급을 중지한다.
- [0049] 기관의 산화가 끝난 후 GaCl 가스 준비단계에 중앙공급염산라인(Ga_HCl, 307)은 중앙공급로(200)로 HCl 가스를 공급할 수 있다. HCl 가스와 갈륨의 초기반응이 일어나는 시간의 불균일을 회피하기 위한 단계이므로 HCl 가스는 증착시 투입되는 GaCl 가스의 양보다 적은 양을 공급하여도 무방하다.
- [0050] 증착단계(G1)에서 중앙공급염산라인(307)은 중앙공급로(200)에 HCl 가스의 공급을 지속하며, 필요에 따라 공급 유량을 증대시킬 수 있다. 또한, 산소공급라인(315)은 산소를 다시 공급한다. 산소의 공급이 부족하면 GaCl 가스가 산소와 충분히 반응하지 못하여 GaCl 가스가 그대로 배기될 수 있다. 갈륨 원료의 낭비를 막기 위하여 산소는 GaCl 가스에 비해 과량으로 공급될 수 있다. 중앙공급염산라인(307)으로 공급되는 HCl 가스는 산소에 비하여 5%내외의 분압으로 공급될 수 있다.
- [0051] 반응이 일어나는 G1기간에 우회공급로(210)로 HCl 가스가 추가로 공급된다. HCl 가스는 갈륨을 할로겐화하는데 쓰이는 원료이기도 하므로, 단일 소스로 활용할 수 있는 장점이 있다. 우회공급염산라인(HCl, 313)은 G1단계에서 공급될 산소와 비교해서 1% 이상의 비율로 HCl 가스를 공급할 수 있으며, 중앙공급염산라인(307)으로 공급되는 HCl 가스의 양에 비하여 20%이상의 비율로 HCl 가스를 공급할 수 있다. 우회공급염산라인(313)은 G1단계에만 공급되고 나머지 기간에는 HCl 가스의 공급을 중지할 수 있다.
- [0052] 이상과 같이 중앙공급로(200)로 공급된 GaCl 가스와 우회공급로(210)를 이용하여 공급된 HCl 가스의 비를 정밀하게 제어하여 표면의 결함이 저감된 결정막 증착 공정을 수행할 수 있다.
- [0053] 도 4는 도 1 내지 도 3의 제조방법에 있어서, 블록별 제어 온도를 나타낸 그래프이다.
- [0054] 도 2에 도시된 바와 같이 중앙공급로(200)와 우회공급로(210)의 후단은 반응부(220)와 연결된다.
- [0055] 중앙공급로(200)에서는 HCl 가스가 갈륨과 반응하여 GaCl 가스를 생성하고, 반응부(220)에서는 GaCl 가스와 산소가 반응한다. 중앙공급로(200)와 우회공급로(210)로 공급된 원료들은 유사한 온도(반응온도)로 반응부(220)로 공급되어야 하므로 함께 가열되는 것이 바람직하다.
- [0056] 중앙공급로(200)와 우회공급로(210)는 HCl 가스와 갈륨의 반응을 위한 적정온도인 450℃ 이상 900℃ 이하로 제어되는 것이 바람직하다. 반응부(220)는 염화갈륨 가스가 산소와 반응하고, 증착시 결함을 최소화하기 위하여 높은 온도로 제어되는 것이 바람직하다. 구체적으로 850℃ 이상 1150℃ 이하로 제어되는 것이 바람직하다. 중앙공급로(200)와 우회공급로(210)의 제어온도보다 반응부(220)의 제어온도가 더 높으므로, 중앙공급로(200) 및 우회공급로(210)와 반응부(220) 사이의 영역에서 순차적으로 온도가 상승하는 것이 바람직하다.
- [0057] 따라서, 중앙공급로(200)와 우회공급로(210)는 입구부터 GaCl 가스가 증발되어 이동하는 구역까지 순차적으로

온도가 높아지도록 제어되는 것이 바람직하다.

- [0058] 구체적으로 중앙공급로(200) 및 우회공급로(210)는 입구부터 GaCl 가스가 증발하여 이동하는 구역까지 주입부(233), 증발부(235), 이송부(237)로 구분되며, 주입부(233)는 450℃ 이상 650℃ 이하로 제어되고 증발부(235)는 550℃ 이상 750℃ 이하로 제어되고, 이송부(237)는 750℃ 이상 900℃ 이하의 온도로 제어될 수 있다.
- [0059] 반응부(220) 역시 중앙공급로(200) 및 우회공급로(210)에 가까운 구역부터 반응기체가 방출되는 구역까지 이입부(243), 증착부(245), 방출부(247)로 구분되며, 이입부(243)는 950℃ 이상 1150℃ 이하로 제어되고, 증착부(245)는 900℃ 이상 1050℃ 이하로 제어되고 방출부(247)는 850℃ 이상 950℃ 이하로 제어될 수 있다.
- [0060] 도 5는 본문의 표1과 2의 비교예 및 실시예에 대한 표면에 대한 광학현미경의 50배, 200배, 500배 표면 사진을 나열한 표이다.
- [0061] No.1 은 우회공급로로 HCl 가스를 추가하지 않은 경우의 기판이고, No.2는 20sccm의 유량으로 HCl 가스를 우회공급로로 공급하며 증착한 기판이고, No.3는 40sccm의 유량으로 HCl 가스를 우회공급로로 공급하며 증착한 기판이고, No.4는 60sccm의 유량으로 HCl 가스가 우회공급로로 공급되며 증착된 기판이다. 본 실험은 도 3 및 4의 제어 그래프에서, 우회공급로로 공급하는 HCl 가스의 유량만을 변인으로 변화시키며 성장시킨 실험 결과이다.
- [0062] 각각의 성장 조건 및 표면 물성 측정 결과는 [표 1]과 같다.

표 1

항목	성장조건(sccm)				표면물성			
	Ga_HCl	Side_HCl	O2	Growth Time(min)	FWHM of RC(002) (arcsec)	FWHM of RC(-402) (arcsec)	Ra(nm)	Rt(nm)
No.1	100	0	2000	6	129	99	1877.00	2263.00
No.2	100	20	2000	90	89	38	254.78	2312.28
No.3	100	40	2000	90	59	89	71.47	1113.05
No.4	100	60	2000	90	19	29	11.42	203.20

- [0064] 여기서 거칠기는 Dektak 150 표면 검사기를 사용하여 측정하였으며, 반치전폭(FWHM)은 Panalytical X'pert Pro MRD를 이용하여 측정하였다.
- [0065] 비교예인 No.1과 실시예인 No.2 내지 No.4를 비교해보면, 첨가되는 HCl 가스의 유량이 늘어날수록 표면 거칠기가 감소하고 반치전폭 역시 감소함을 확인할 수 있다. 따라서, GaCl 가스를 공급하고, 이를 산화하여 증착하는 것보다, 반응성 높은 가스를 추가로 공급하여 산화분위기를 만든 상태에서 GaCl 가스를 산화 및 증착하는 편이 거칠기 저감 및 결정성 향상에 도움이 됨을 알 수 있다.
- [0066] 평균 거칠기의 경우 중앙공급로로 공급되는 HCl 가스의 양과 우회공급로로 공급되는 HCl 가스의 양의 비가 5:1 이 될 때(No. 2)부터 크게 낮아지며, FWHM도 작아져서 결정성이 향상되는 효과가 있음을 알 수 있다. 중앙공급로로 공급되는 HCl 가스의 양과 우회공급로로 공급되는 HCl 가스의 양의 비가 5:2(No. 3)를 넘기는 경우 최대 거칠기(Rt)도 크게 낮아지는 효과가 있다. 또한, 중앙공급로로 공급되는 HCl 가스의 양과 우회공급로로 공급되는 HCl 가스의 양의 비가 5:3(No. 4)를 넘기는 경우 결정성이 향상되고, 최대 거칠기 및 평균 거칠기가 모두 크게 낮아지는 효과가 있다.
- [0067] 도 6a는 우회공급로로 공급한 HCl 가스의 유량과 (002) 면과 (-402)면의 반치전폭(FWHM)을 나타낸 그래프이고, 도 6b는 우회공급로로 공급한 HCl 가스의 유량과 이에 따른 성장 표면의 거칠기(Ra,Rt)를 나타낸 그래프이다.
- [0068] 도 6a 및 도 6b는 상기 [표1]의 기재내용을 나타낸 그래프이다. 상기 [표 1]에서 살펴본 바와 같이 우회공급로로 인가하는 HCl 가스의 유량이 10sccm을 넘어설 경우 결정성이 크게 향상되고 표면 거칠기도 크게 감소함을 확인할 수 있다.
- [0069] 구체적으로 20sccm 이상의 HCl 가스를 우회공급로로 공급하는 경우(즉 우회공급로로 공급하는 HCl 가스와 중앙공급로로 공급하는 HCl 가스의 비가 1:5이상인 경우) Ra의 값은 300nm이하로 제어할 수 있고, FWHM 값은 100arcsec이하로 유지할 수 있음을 알 수 있다.
- [0070] 또한, No.3와 같이 40sccm 이상의 HCl 가스를 우회공급로로 공급하는 경우(즉 우회공급로로 공급하는 HCl 가스와 중앙공급로로 공급하는 HCl 가스의 비가 2:5이상인 경우) Rt의 값은 1150nm이하로 유지할 수 있음을 확인할

수 있다.

- [0071] 또한, No.4와 같이 60sccm 이상의 HCl 가스를 우회공급로로 공급하는 경우 FWHM의 값을 30arcsec이하이고 표면 거칠기 Ra는 11.42nm이하로, Rt는 203.20nm이하로 유지할 수 있다.
- [0072] 상기 [표 1] 및 도 5의 No. 1 내지 No. 4의 사진을 통해 알 수 있는 바와 같이, 우회공급로로 공급되는 HCl 가스의 유량이 늘어날수록 표면 거칠기는 줄어드는 경향을 보이며, 전혀 넣지 않은 경우(도 5의 No. 1)와 비교하여 크게 거칠기가 줄어드는 모습을 확인할 수 있다.
- [0073] 구체적으로 Ga₂O₃를 증착한 경우 성장을 위한 원료 가스가 지나가는 방향으로 굴곡이 생성된다. 이때 표면에 발생하는 선형 패임을 피트라고 한다.
- [0074] 이 피트의 개수를 500배 확대된 광학 사진에서 세는 방식으로도 거칠기를 정의할 수 있다. 구체적으로 241.4μm x 181.1μm를 촬영한 광학사진에서 피트의 개수를 세고 단위면적당 피트의 개수를 나타내면 [표 2]와 같다.

표 2

연번	피트의 개수	중앙공급로:우회공급로 HCl 가스 비	비고
No. 1	2.15x10 ⁵ /cm ²	1:0	비교예
No. 2	4.57x10 ⁴ /cm ²	10:2	실시예
No. 3	2.29x10 ⁴ /cm ²	10:4	실시예
No. 4	1.14x10 ⁴ /cm ²	10:6	실시예

- [0076] 실시예 중 가장 피트가 많이 발생한 No. 2는 비교예인 No. 1에 비하여 피트의 발생 숫자가 20%이하로 적어지며 이로 인하여 손쉽게 연마할 수 있는 효과가 있다. 피트의 밀도가 4.57x10⁴/cm²보다 작을 경우 더 작은 연마로도 표면 결함을 제거할 수 있다.
- [0077] 바람직하게는 중앙공급로와 우회공급로에 공급하는 HCl 가스의 비는 10:4 이하 10:6 이상의 값일 수 있다. 이 경우 도 6에서 살펴본 바와 같이 Rt의 값은 1150nm이하이고 피트의 밀도는 2.29x10⁴/cm²이하로 유지할 수 있다.
- [0078] 또한, 중앙공급로와 우회공급로에 공급하는 HCl 가스의 비가 10:6 이상인 경우 피트의 밀도를 1.14x10⁴/cm²이하의 값으로 유지할 수 있으며, (002) 및 (-402)면의 반치전폭의 값이 30arcsec이하로 유지할 수 있다. 또한, 표면 거칠기 Ra는 11.42nm이하로, Rt는 203.20nm이하로 유지할 수 있다.
- [0079] 도 7은 표면 연마 전후에 표면 관찰한 광학현미경 50배 표면 사진이다.
- [0080] 표면 증착 직후(As grown)의 기판 표면은 거칠기 때문에 표면의 결함이 모두 없어질 때까지 연마하여야 이후의 증착공정을 수행할 수 있다. 이때, 필요한 표면 연마의 정도는 결함의 깊이에 따라 결정된다. 다시 말해서, 표면에 형성된 거친 굴곡은 가장 깊은 굴곡까지 모두 연마되어야 후속 증착 표면으로 사용될 수 있다.
- [0081] 도7에 도시된 기판의 연마는 silica slurry를 연마제로 100g/cm²의 압력으로 균일하게 가압하여 연마했다.
- [0082] No.2는 180분간 연마한 이후에 증착이 가능할 정도로 연마된다.
- [0083] No.3는 120분간 연마한 이후에 증착이 가능할 정도로 연마된다.
- [0084] No.4는 60분간 연마한 이후에 증착이 가능할 정도로 연마된다.
- [0085] 비교예인 No.1의 경우 동일한 조건에서 180분 이상 연마하여도 증착이 가능할 정도(epi-ready)로 연마되지 않는 것에 비하여 실시예는 필요 연마시간을 큰 폭으로 저감하는 효과가 있다.
- [0086] 연마는 굴곡이 모두 사라질 때까지 수행되어야 하므로 Rt(최대 거칠기) 값에 비례한다. 그러나 최대 거칠기가 크다 하여도 거칠기의 양상에 따라 필요 연마 시간이 다를 수 있다. 본 발명에 따른 거칠기 저감의 효과는 피트의 밀도를 저감할 뿐만 아니라, 필요한 연마시간을 저감하는 효과가 있다.
- [0087] 도 8 내지 도 10을 참조하여 중앙공급로(200)로 투입되는 HCl 가스의 양의 최적화 정도를 확인한다.

- [0088] 도 8은 중앙공급로에 과량의 HCl 가스를 투입할 때 Ga₂O₃ 증착장치의 반응과정을 나타낸 개념도이다.
- [0089] 구성과 가열방식은 도 2의 내용과 동일하나, 우회공급로(210)에 공급하는 HCl 가스의 유량이 아닌 중앙공급로(200)로 투입되는 HCl 가스의 양을 변화시키며, 기관의 거칠기를 최소화한다.
- [0090] 도 9a는 중앙공급로로 투입된 HCl 가스의 양과 Ga₂O₃의 성장 속도를 나타낸 그래프이고, 도 9b는 중앙공급로로 공급한 HCl 가스의 유량과 (002)면과 (-402)면의 반치전폭을 나타낸 그래프이다. 반치전폭의 단위는 arcsec이다.
- [0091] 결정막을 성장시킬 때 중앙공급로(200)로 공급하는 HCl 가스의 유량은 50sccm보다 크고 250sccm보다 같거나 작은 것이 바람직하다.
- [0092] 중앙공급로(200)에 공급되는 HCl 가스가 큰 폭으로 증대되면, 대부분의 HCl 가스가 갈륨과 반응하여 GaCl 가스를 생성할 수 있다. 이 GaCl 가스는 과량의 산소와 반응하여 증착된다. 따라서, 도 9a에 도시된 바와 같이 성장속도가 큰 폭으로 증대된다. 특히 중앙공급로(200)로 HCl 가스가 250sccm이상 공급된 경우 산화갈륨의 증착속도가 큰 폭으로 개선된다.
- [0093] 반치전폭이 증대되는 것은 다양한 결정구조가 혼재되어 있다는 것을 의미한다. 도 9B를 참조하면 성장속도가 증대되는 250sccm이상 중앙공급로(200)로 HCl 가스가 공급될 때, 결정 품질이 급격히 떨어지는 것을 확인할 수 있다.
- [0094] 또한, 도 9b를 참조하면, 50sccm의 HCl 가스를 공급하는 것보다 100sccm의 HCl 가스를 공급하는 편이 반치전폭의 값이 더 작은 것을 확인할 수 있다. 따라서, 50sccm보다 100sccm 이상 HCl 가스를 중앙공급로(200)로 공급하는 편이 결정성 향상에 도움이 된다. 따라서, 결정막을 성장시킬 때 중앙공급로(200)로 공급하는 HCl 가스의 유량은 50sccm보다 크고 250sccm보다 같거나 작은 것이 바람직하다.
- [0095] 도 10a는 X방향과 Y방향을 정의하기 위하여, 증착면에 X와 Y를 표시한 표면 사진이며, 10b는 X방향의 표면의 거칠기 Ra 및 Rt를 중앙공급로(200)로 공급된 HCl 가스의 유량과 비교한 그래프이고, 10c는 Y방향의 표면의 거칠기 Ra 및 Rt를 중앙공급로(200)로 공급된 HCl 가스의 유량과 비교한 그래프이다. 각도면에서 가로축은 공급된 HCl 가스의 유량이며, 단위는 sccm이다.
- [0096] 도 10a와 같이 증착 기체의 공급 방향과 같은 방향을 Y로, 증착 기체의 공급 방향과 수직 방향을 X로 정의한다.
- [0097] 결정막을 성장시킬 때, X축 방향으로 거칠기를 최소화할 수 있는 중앙공급로(200)로 공급하는 HCl 가스의 유량은 50sccm보다 크고 250sccm보다 같거나 작은 것이 바람직하다.
- [0098] 도 10b를 참조하면, 중앙공급로(200)로 HCl 가스를 공급한 유량이 250sccm이 되는 점을 기점으로, 이보다 작은 경우 X축방향의 거칠기가 크게 작아지는 것을 확인할 수 있다. 또한, 50sccm보다 큰 경우 거칠기가 일시적으로 저감하는 것도 확인할 수 있다. 따라서, 중앙공급로(200)로 공급하는 HCl 가스의 유량을 50sccm보다 크고 250sccm보다 같거나 작게 유지한다면 X축 방향의 거칠기를 최소화할 수 있다.
- [0099] 또한, 결정막을 성장시킬 때, Y축 방향의 거칠기를 최소화할 수 있는 중앙공급로(200)로 공급하는 HCl 가스의 유량은 250sccm보다 같거나 작은 것이 바람직하다.
- [0100] 도 10c를 참조하면, 중앙공급로(200)로 HCl 가스를 공급하는 유량이 250sccm이 되는 점을 기점으로, 이보다 작은 경우 Y축 방향의 거칠기가 큰 폭으로 작아지는 것을 확인할 수 있다. 따라서, 중앙공급로(200)로 공급하는 HCl 가스의 유량을 250sccm보다 같거나 작게 유지한다면 Y축 방향의 거칠기를 최소화할 수 있다.
- [0101] 도 11는 본 발명의 일 실시예에 따른 HVPE법에 따른 Ga₂O₃ 증착방법의 일 예와 비교예를 나타낸 표이다. 첫열에 나열된 연번은 실험번호이다.
- [0102] 중앙공급로로 공급되는 HCl 가스의 유량은 100보다 같거나 크고 200보다 같거나 작은 것이 바람직하다. 증착에서 결정성과 결함을 결정하는 가장 지배적인 요소는 증착속도로서, 증착속도는 중앙공급로로 공급되는 HCl 가스의 양에 좌우된다. 본 표의 실험번호 2, 4, 6, 9, 11의 실험을 참조하면, 우회공급로로 HCl 가스를 20sccm로 동일하게 투입할 경우 중앙공급로로 공급되는 HCl 가스에 대한 증착면의 결정성 및 거칠기를 비교할 수 있다.
- [0103] 중앙공급로로 공급되는 HCl 가스의 유량이 200sccm보다 같거나 작은 경우 증착 표면의 결정도 및 거칠기의 변화가 거의 없이 유지되다가 300sccm을 넘기는 경우 결정도는 큰 폭으로 감소하고, 거칠기가 크게 증대되는 것을

확인할 수 있다.

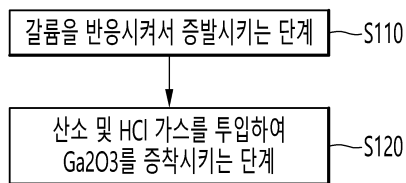
- [0104] 또한, 우회공급로로 HCl 가스를 추가공급해주지 않는 경우 결정도가 낮고, 거칠기가 크게 높다.
- [0105] 따라서, 증착공정에서 중앙공급로로 인가하는 HCl 가스의 유량은 300sccm보다 작은 것이 바람직하고, 우회공급로로 HCl 가스를 추가로 공급해주는 것이 바람직하다.
- [0106] 본 발명에 따르면, 중앙공급로로 GaCl 가스를 인가하고 증착되는 기판 상에 산소와 HCl 가스를 공급함으로써, 증착면의 결정성을 향상하고 결함을 줄일 수 있다.
- [0107] 본 발명에 따르면, GaCl 가스와 HCl 가스의 비를 5:1에서 5:4 사이로 유지함으로써, 증착면의 결함을 극소화하면서 성장속도를 유지할 수 있다.
- [0108] 본 발명에 따르면, GaCl 가스에 HCl 가스를 우회공급로를 통해 공급함으로써, 증착되는 기판상의 GaCl 가스와 HCl 가스의 비를 정밀하게 제어할 수 있다.
- [0109] 본 발명에 따르면, 성장된 (As grown) 상태에서 증착면의 결함밀도를 $4.57 \times 10^4 / \text{cm}^2$ 이하로 형성함으로써, 결함제거를 위한 연마시간을 최소화할 수 있다.
- [0110] 본 발명의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

부호의 설명

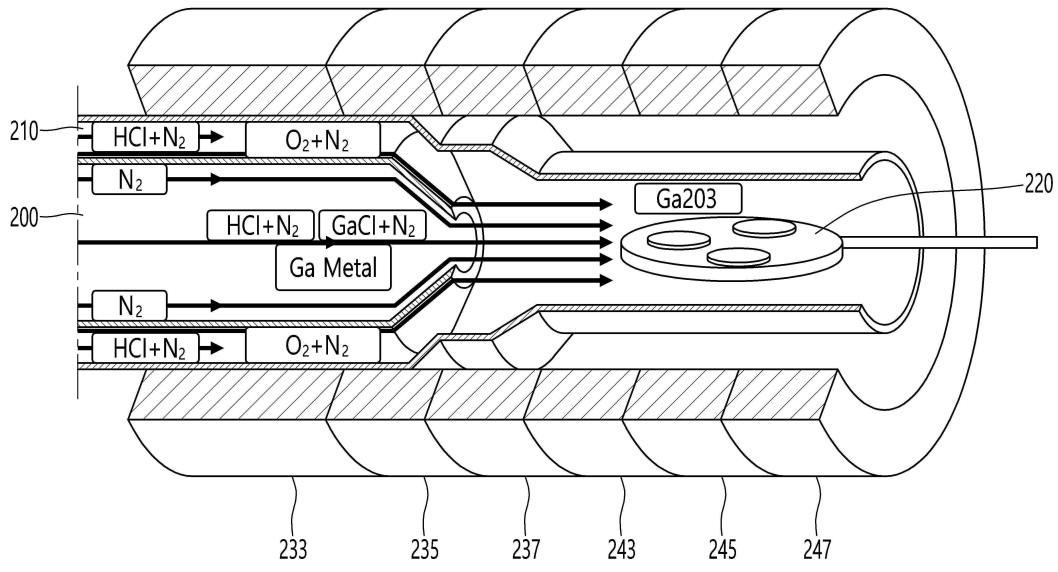
- | | | |
|--------|---------------|---------------|
| [0111] | 200: 중앙공급로 | 210: 우회공급로 |
| | 220: 반응부 | 233: 주입부 |
| | 235: 증발부 | 237: 이송부 |
| | 243: 이입부 | 245: 증착부 |
| | 247: 방출부 | 301: 배경질소라인 |
| | 303: 균형질소라인 | 305: 중앙공급질소라인 |
| | 307: 중앙공급염산라인 | 311: 우회공급질소라인 |
| | 313: 우회공급염산라인 | 315: 산소라인 |

도면

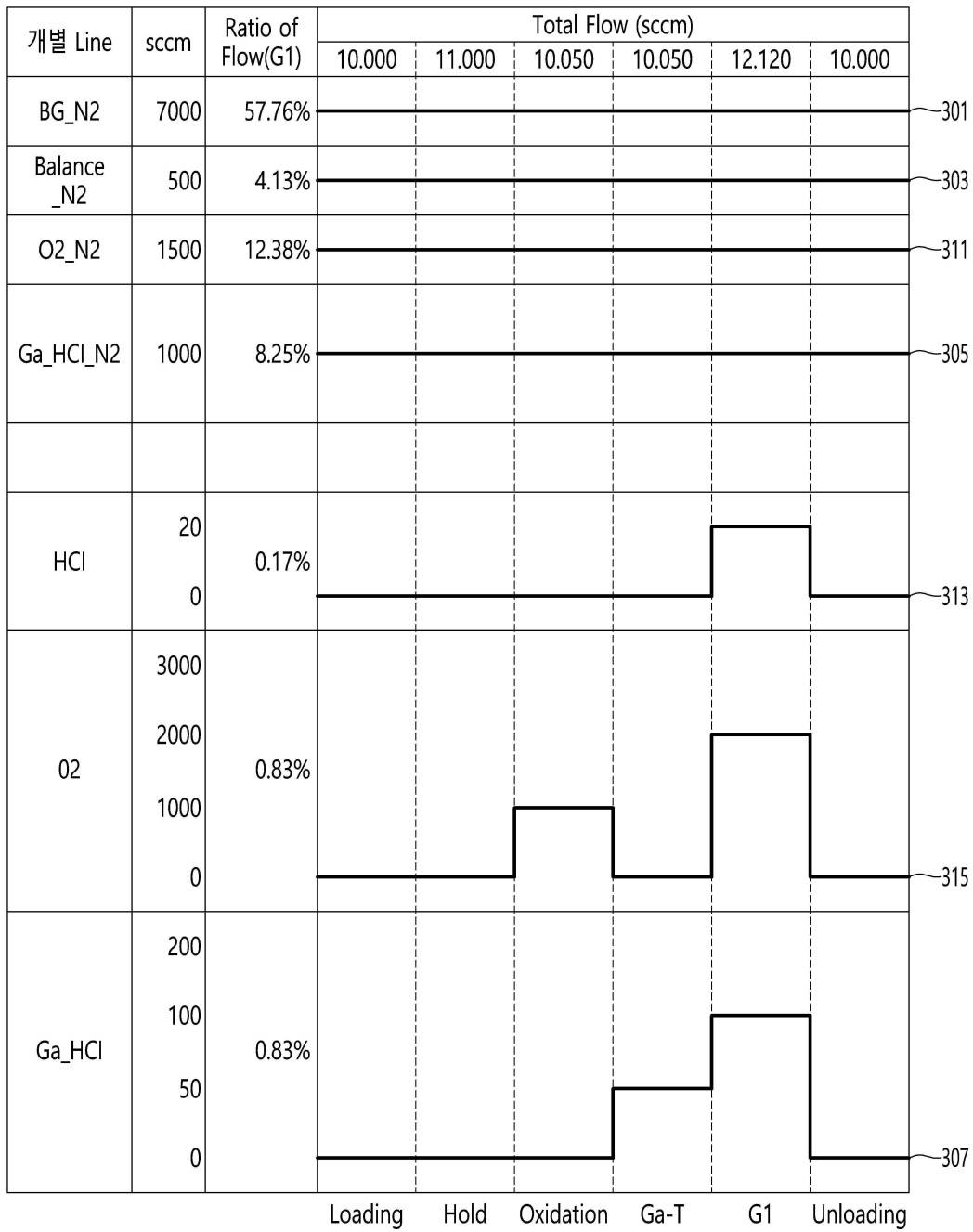
도면1



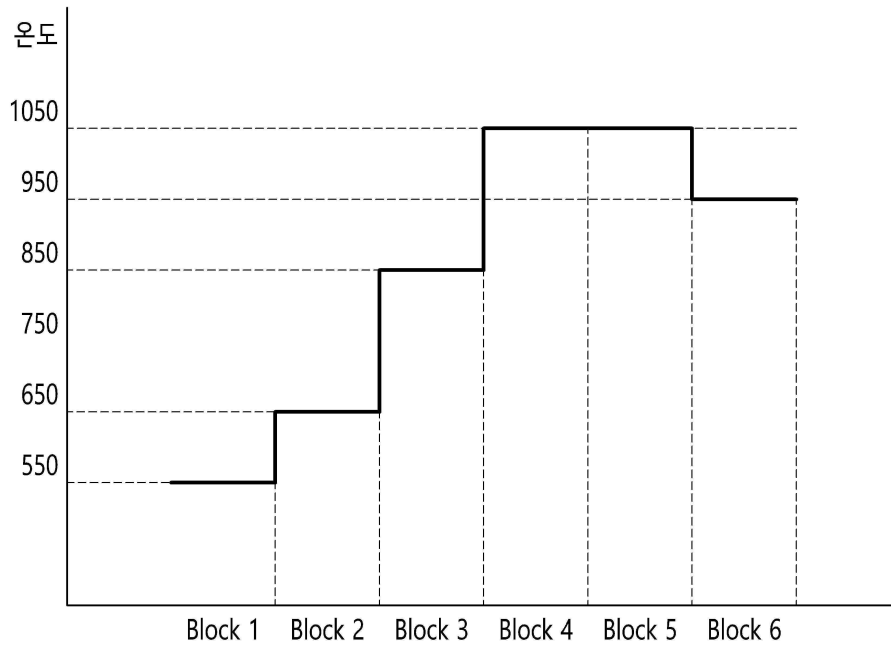
도면2



도면3



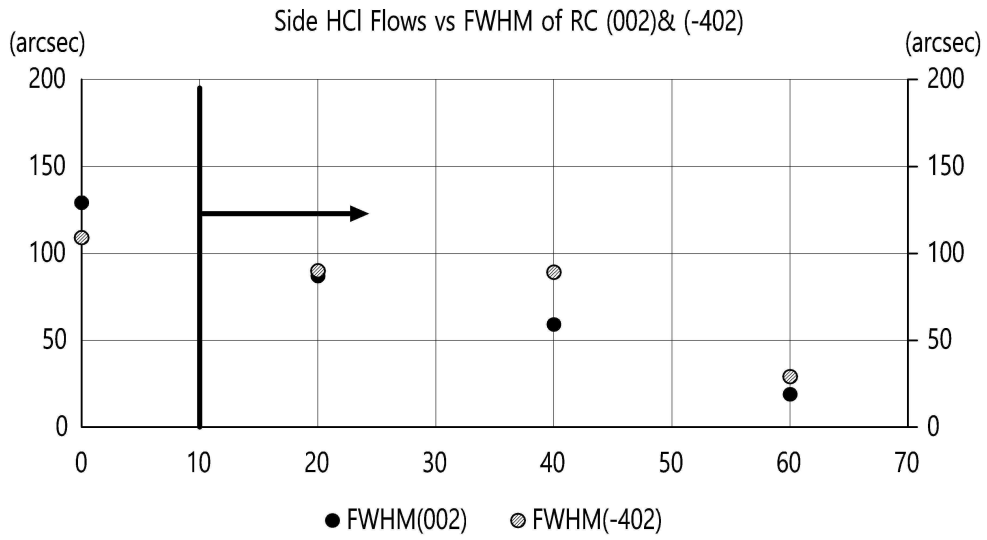
도면4



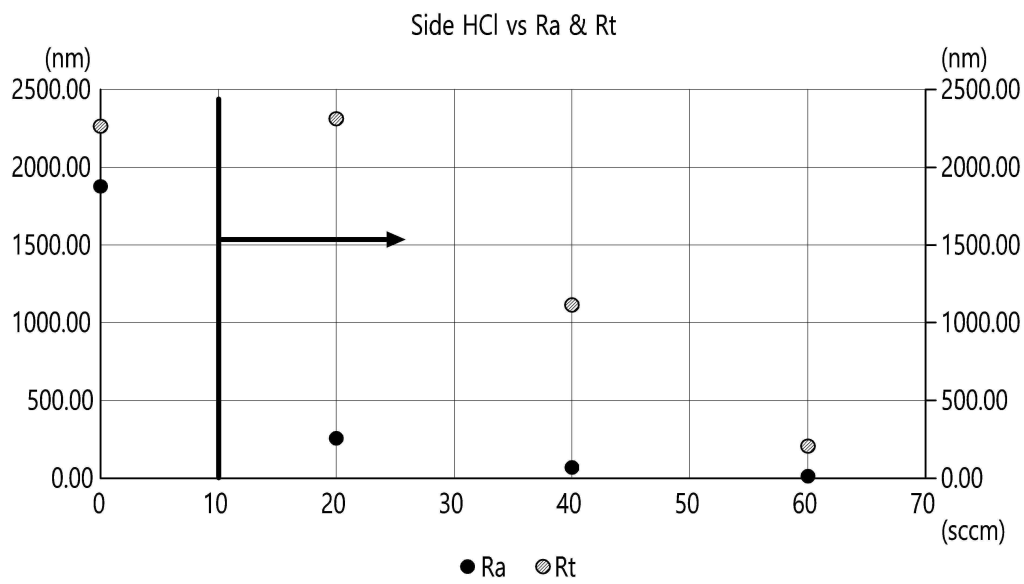
도면5

	50 x	200 x	500 x
No. 1			
No. 2			
No. 3			
No. 4			

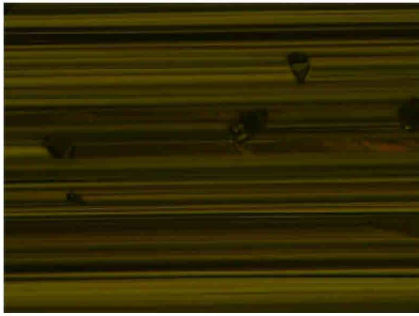
도면6a



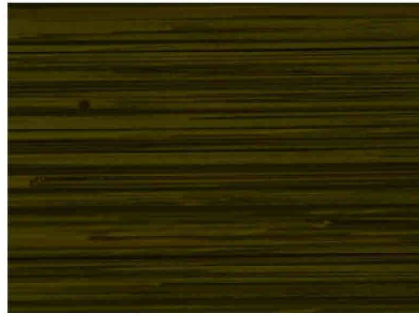
도면6b



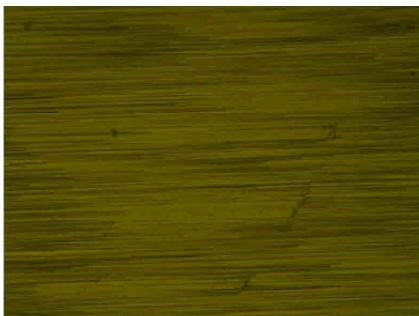
도면7



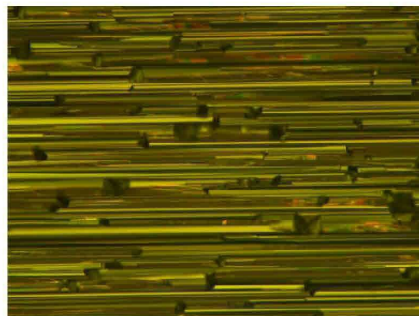
(a)



(b)



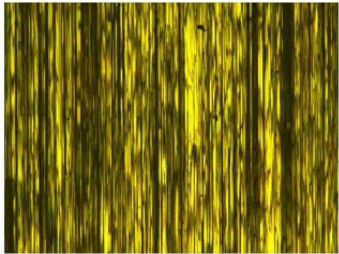
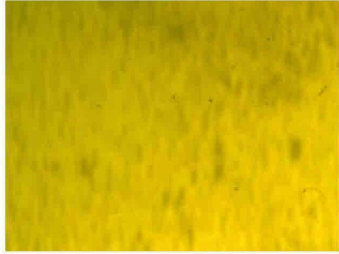

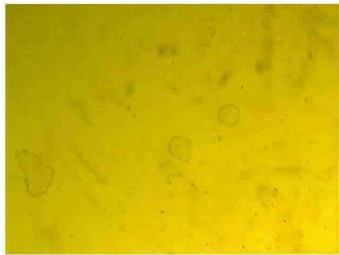


(c)

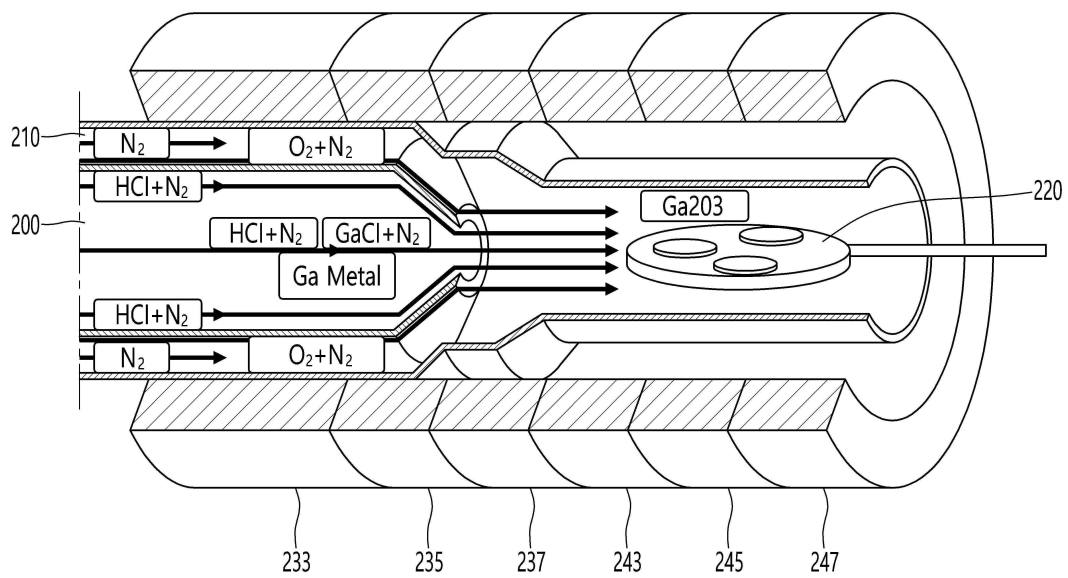


(d)

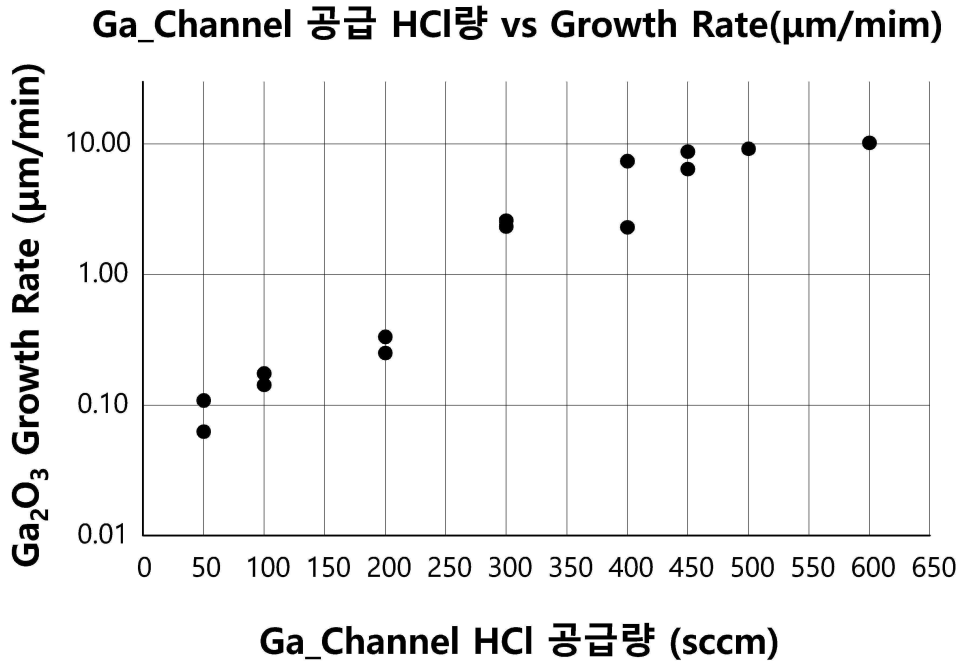
도면8

	As grown	After CMP
No. 2		
No. 3		
No. 4		

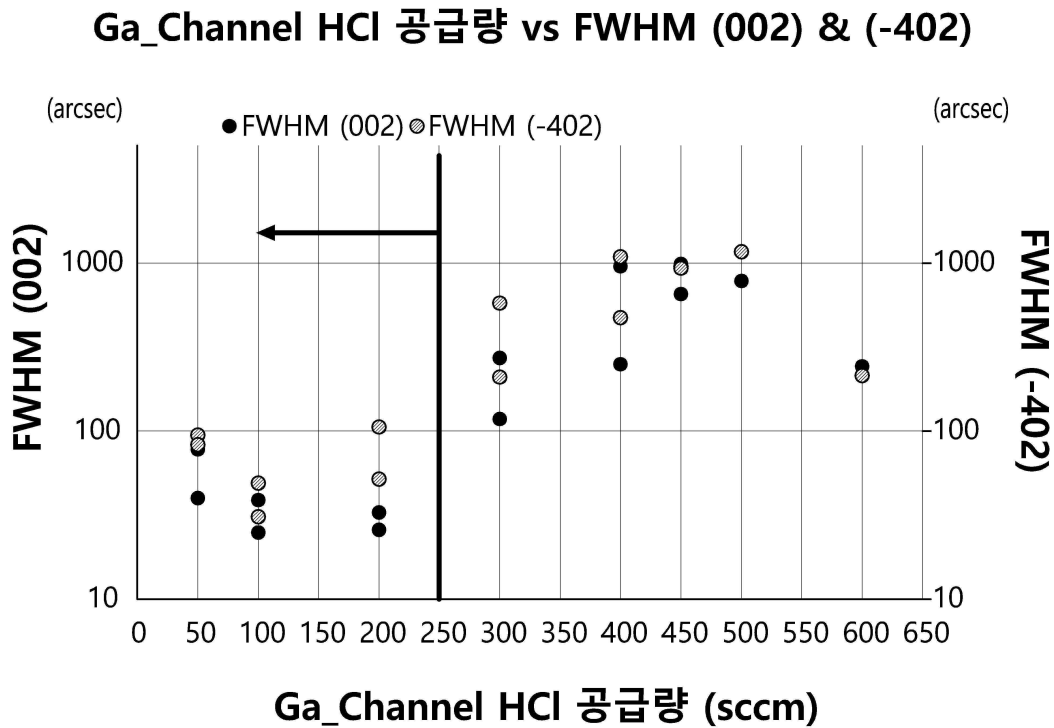
도면9



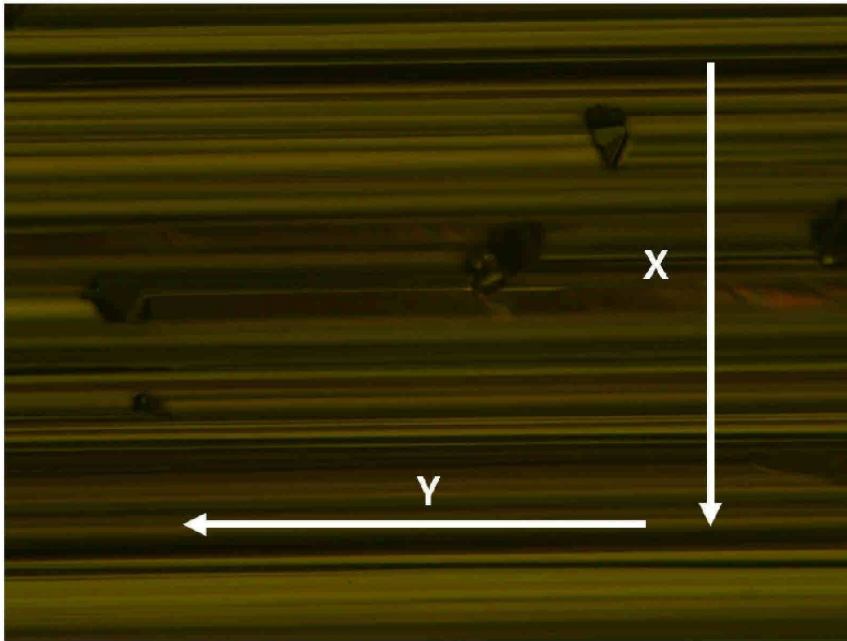
도면10a



도면10b

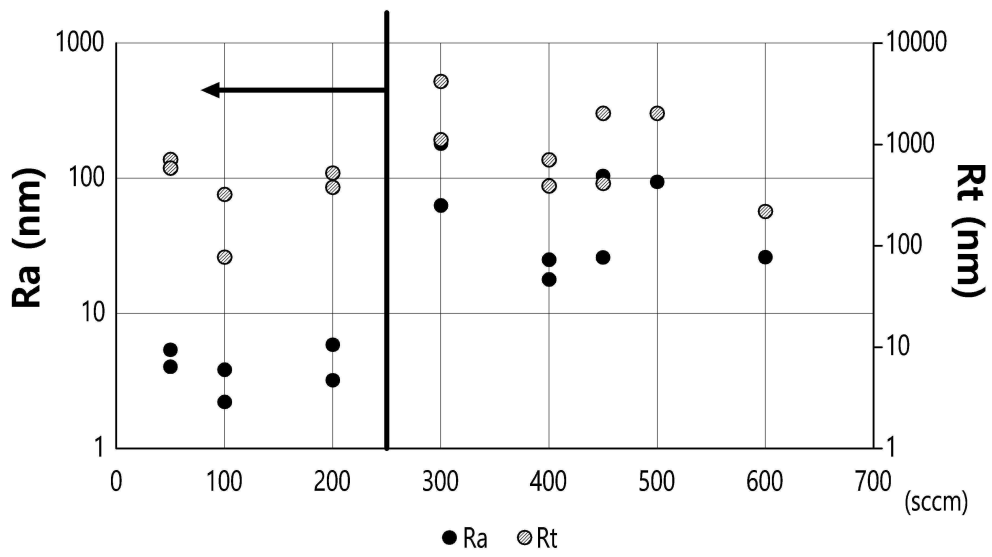


도면11a



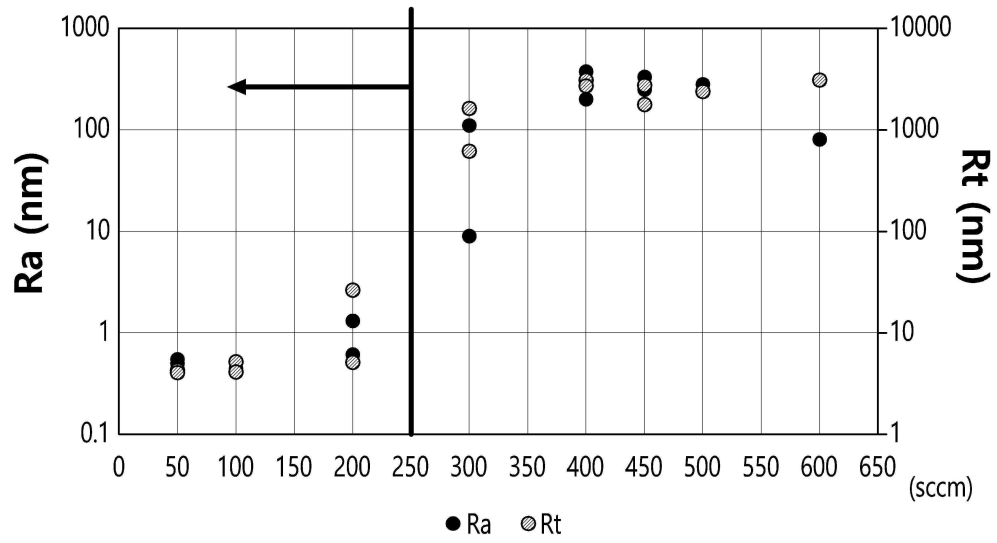
도면11b

Ga_Channel 공급 HCl량 vs Ra & Rt across Axis X



도면11c

Ga_Channel 공급 HCl량 vs Ra & Rt across Axis Y



도면12

#	Ga_HCl	O2	우회 추가공급(HCl)	GT(m)	Δt	Growth Rate (μm/min)	FWHM of RC (002)	FWHM of RC (-402)	Ra-x	Rt-x	Ra-y	Rt-y	비고
1	50	70	10	120	13	0.11	78	83	4.02	582.52	0.5	4.03	비교예
2	50	70	20	120	7.5	0.06	40	95	5.37	708.66	0.55	4.26	비교예
3	100	100	10	120	21	0.18	39	49	2.2	77.26	0.52	5.15	실시예
4	100	100	20	120	17	0.14	25	31	3.84	319.22	0.44	4.08	실시예
5	200	200	10	60	20	0.33	33	106	3.21	377.26	1.31	26.2	실시예
6	200	200	20	60	15	0.25	26	52	5.84	519.22	0.61	5.11	실시예
7	300	800	없음	12	31	2.58	273	578	181	4177	109	1622	비교예
8	300	800	없음	12	28	2.33	118	210	63	1116	9	613	비교예
9	400	1000	20	18	133	7.39	958	1089	18	388	200	2689	비교예
10	400	1000	40	18	41	2.28	249	473	25	703	373	3098	비교예
11	450	1000	20	18	157	8.72	652	935	26	412	247	1779	비교예
12	450	1000	40	18	115	6.39	988	953	104	2034	332	2746	비교예
13	500	1000	20	16	146	9.13	786	1169	94	2019	279	2400	비교예
14	600	1000	20	15	153	10.20	243	214	26	218	80	3097	비교예