



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0092043  
(43) 공개일자 2012년08월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01L 21/205 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2012-0012703

(22) 출원일자 2012년02월08일

심사청구일자 없음

(30) 우선권주장

13/025,046 2011년02월10일 미국(US)

(71) 출원인

인터몰레컬러 인코퍼레이티드

미국, 캘리포니아 95134, 샌 호세, 엔. 제1스트리트 3011

(72) 발명자

크라우스, 필립 에이.

미국, 캘리포니아 95125, 산 호세, 빌라 코토나 웨이 2691

니자완, 샌딕

미국, 캘리포니아 94024, 로스 알토스, 시나 애비뉴 1024

추아, 타이 쉐

미국, 캘리포니아 95014, 쿠퍼티노, 칼레 드 바르 셀로나 19351

(74) 대리인

강명구

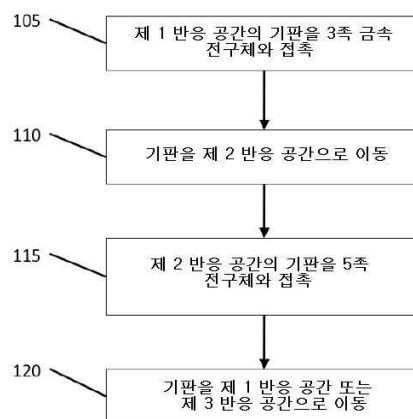
전체 청구항 수 : 총 66 항

(54) 발명의 명칭 박막 형성 방법 및 시스템

(57) 요약

박막 증착을 위한 방법 및 장치가 설명된다. 실시예에서, 이원 화합물 박막을 형성하기 위한 시스템 및 방법을 포함한, 에피택시 박막 형성을 위한 시스템 및 방법이 제공된다. 발명의 실시예의 방법 및 시스템은, 예를 들어, GaN, InN, 및 AlN, 및 이 화합물들의 혼합 합금, 예를 들어, (In, Ga)N, (Al, Ga)N, (In, Ga, Al)N과 같은 직접 밴드갭 반도체 이원 화합물 에피택시 박막을 형성하는데 사용될 수 있다. 방법 및 장치는 박막의 서브-모노층 증착을 신속하게 반복할 수 있는 멀티스테이지 증착 프로세스 및 시스템을 포함한다.

대표도 - 도1



## 특허청구의 범위

### 청구항 1

3-5족 박막의 형성 방법에 있어서,

제 1 반응 공간 내의 기판을 3족 전구체와 접촉시켜서 서브-모노층 커버리지의 3족 금속 박막을 형성하는 단계와,

제 2 반응 공간 내의 상기 기판을 5족 전구체와 접촉시켜서 3-5족 박막을 형성하는 단계를 포함하는 3-5족 박막 형성 방법.

### 청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 제 1 반응 공간은 상기 제 2 반응 공간으로부터 유체적으로 분리되는 3-5족 박막 형성 방법.

### 청구항 3

제 1 항에 있어서, 기판을 3족 전구체와 접촉시킬 때, 3족 금속의 비-자체 제한층(non-self limiting layer)이 기판 위에 형성되는

3-5족 박막 형성 방법.

### 청구항 4

제 1 항에 있어서, 상기 5족 전구체는 질소-함유 화학종을 포함하는

3-5족 박막 형성 방법.

### 청구항 5

제 4 항에 있어서, 상기 질소-함유 화학종은 질소의 활성 중성 화학종을 포함하는

3-5족 박막 형성 방법.

### 청구항 6

제 5 항에 있어서, 상기 질소의 활성 중성 화학종은 최저 여기 상태의 분자 질소( $A^3\Sigma_u^+$ )를 갖는 질소 화학종을 포함하는

3-5족 박막 형성 방법.

### 청구항 7

제 4 항에 있어서, 상기 질소-함유 화학종은  $N_2$  및  $H_2$ 의 혼합물을 포함하는

3-5족 박막 형성 방법.

### 청구항 8

제 4 항에 있어서, 상기 질소-함유 화학종은  $N_2$ ,  $NH_3$ , 및  $N_2H_4$  중에서 선택된 하나 이상의 화학종을 포함하는

3-5족 박막 형성 방법.

### 청구항 9

제 1 항에 있어서, 상기 5족 전구체는 5족 함유 분자의 플라즈마-활성화된 화학종을 포함하는

3-5족 박막 형성 방법.

#### 청구항 10

제 9 항에 있어서, 상기 5족 전구체는 플라즈마-활성화 질소-함유 화학종을 포함하는 3-5족 박막 형성 방법.

#### 청구항 11

제 1 항에 있어서, 제 2 반응 공간의 기판을 5족 전구체와 접촉시키는 단계는, 5족 전구체 및 수소-함유 화학종을 제공하는 단계를 포함하는 3-5족 박막 형성 방법.

#### 청구항 12

제 11 항에 있어서, 상기 5족 전구체는  $N_2$ ,  $NH_3$ , 및  $N_2H_4$  중에서 선택되는 3-5족 박막 형성 방법.

#### 청구항 13

제 1 항에 있어서, 상기 3족 전구체는 갈륨-함유 화학종을 포함하는 3-5족 박막 형성 방법.

#### 청구항 14

제 1 항에 있어서, 상기 3족 전구체는 붕소(B), 알루미늄(Al), 갈륨(Ga), 및 인듐(In) 중에서 선택되는 하나 이상의 화학종을 포함하는 3-5족 박막 형성 방법.

#### 청구항 15

제 1 항에 있어서, 상기 3족 전구체는 금속유기 화학종을 포함하는 3-5족 박막 형성 방법.

#### 청구항 16

제 1 항에 있어서, 제 1 반응 공간 내의 기판을 3족 전구체와 접촉시킬 때, 최대 1 모노층(ML) 두께를 갖는 3족 반도체의 층이 형성되는 3-5족 박막 형성 방법.

#### 청구항 17

제 16 항에 있어서, 제 2 반응 공간 내의 상기 기판을 5족 전구체와 접촉시킬 때, 1ML 미만의 두께를 갖는 3-5족 박막이 형성되는 3-5족 박막 형성 방법.

#### 청구항 18

제 1 항에 있어서, 제 1 반응 공간 내의 기판을 3족 전구체와 접촉시킬 때, 1 모노층(ML) 미만의 두께를 갖는 3족 금속의 층이 형성되는 3-5족 박막 형성 방법.

#### 청구항 19

제 18 항에 있어서, 제 2 반응 공간 내의 상기 기판을 5족 전구체와 접촉시킬 때, 1 모노층(ML) 미만의 두께를 갖는 3-5족 박막이 형성되는

3-5족 박막 형성 방법.

#### 청구항 20

제 1 항에 있어서, 3-5족 박막은 3족 금속 나이트라이드 박막인

3-5족 박막 형성 방법.

#### 청구항 21

제 20 항에 있어서, 상기 3-5족 박막은 갈륨 나이트라이드 박막인

3-5족 박막 형성 방법.

#### 청구항 22

제 1 항에 있어서, 3-5족 박막을 형성하면서 기판을 가열하는 단계를 더 포함하는

3-5족 박막 형성 방법.

#### 청구항 23

제 1 항에 있어서, 제 2 반응 공간 내의 상기 기판을 5족 전구체와 접촉시키기 전에, 3족 금속 박막을 제 3 반응 공간 내에서 수소-함유 화학종과 접촉시키는 단계를 더 포함하는

3-5족 박막 형성 방법.

#### 청구항 24

제 23 항에 있어서, 상기 수소-함유 화학종은 수소( $H_2$ ) 및 수소의 여기된 화학종 중에서 선택되는

3-5족 박막 형성 방법.

#### 청구항 25

제 1 항에 있어서, 3-5족 박막을 제 3 반응 공간 내에서 수소-함유 화학종과 접촉시키는 단계를 더 포함하는

3-5족 박막 형성 방법.

#### 청구항 26

제 25 항에 있어서, 상기 수소-함유 화학종은 수소( $H_2$ ) 및 수소의 여기된 화학종 중에서 선택되는

3-5족 박막 형성 방법.

#### 청구항 27

제 1 항에 있어서, 상기 3-5족 박막은 원자힘 현미경(AFM)에 의해 측정될 때 10 nm 이하의 높이 차이의 RMS(Root Mean Square)를 갖는

3-5족 박막 형성 방법.

#### 청구항 28

제 27 항에 있어서, 높이 차이의 RMS는 5nm 이하인

3-5족 박막 형성 방법.

#### 청구항 29

제 28 항에 있어서, 높이 차이의 RMS는 2nm 이하인

3-5족 박막 형성 방법.

#### 청구항 30

제 1 항에 있어서, 상기 3-5족 박막은 많어도  $10^{10}$  전위/cm<sup>2</sup>의 결함 밀도를 갖는

3-5족 박막 형성 방법.

#### 청구항 31

제 1 항에 있어서, 상기 3-5족 박막은 600 아크초 이하의 (0002) 또는 (1012) X-선 반사의 오메가 스캔의 절반 최대값에서 전체-폭(full-width)을 갖는

3-5족 박막 형성 방법.

#### 청구항 32

제 1 항에 있어서, 상기 3-5족 박막은  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 을 포함하고, x는 0보다 크고 1보다 작은 수인

3-5족 박막 형성 방법.

#### 청구항 33

제 32 항에 있어서, x는 많어도 0.99인

3-5족 박막 형성 방법.

#### 청구항 34

제 1 항의 3-5족 박막 형성 방법에 따라 형성되는

3-5족 박막 소자.

#### 청구항 35

제 1 항의 3-5족 박막 형성 방법에 따라 형성되는 3-5족 박막을 갖는

발광 다이오드(LED).

#### 청구항 36

제1 항의 3-5족 박막 형성 방법에 따라 형성되는 3-5족 박막을 갖는

광기전 태양 전지.

#### 청구항 37

제 1 항의 3-5족 박막 형성 방법에 따라 형성되는 3-5족 박막을 갖는

양자 우물 헤테로구조 소자.

#### 청구항 38

제 1 항의 3-5족 박막 형성 방법에 따라 형성되는 3-5족 박막을 갖는

멀티 양자 우물 헤테로구조 소자.

#### 청구항 39

제 34, 35, 36, 37, 38 항 중 어느 한 항에 있어서, 3-5족 박막은 원자힘 현미경(AFM)에 의해 측정될 때 10nm 이하의 높이 차이의 RMS를 갖는

소자.

#### 청구항 40

제 39 항에 있어서, 높이 차이의 RMS가 5nm 이하인

소자.

#### 청구항 41

제 40 항에 있어서, 높이 차이의 RMS가 2nm 이하인 소자.

#### 청구항 42

제 34, 35, 36, 37, 38 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 3-5족 박막의 결함 밀도가 많아도  $10^{10}$  전위/cm<sup>2</sup> 인 소자.

#### 청구항 43

제 34, 35, 36, 37, 38 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 3-5족 박막은 600 아크초 이하의 (0002) 또는  $\{10\bar{1}2\}$  X-선 반사의 오메가 스캔의 절반 최대값에서 전체-폭(full-width)을 갖는 소자.

#### 청구항 44

기관 상에 3-5족 박막을 형성하는 방법에 있어서,

- (a) 제 1 반응 공간 내에 기관을 배치하는 단계와,
  - (b) 제 1 반응 공간 내에서 상기 기관을 첫번째 3족 전구체 및 첫번째 5족 전구체 중 어느 하나와 접촉시키는 단계와,
  - (c) 제 2 반응 공간 내에 상기 기관을 배치하는 단계와,
  - (d) 제 2 반응 공간 내에서 상기 기관을 첫번째 3족 전구체 및 첫번째 5족 전구체 중 다른 하나와 접촉시키는 단계와,
  - (e) 지정 두개의 3-5족 박막이 형성될 때까지 단계 (a)-(d)를 반복하는 단계
- 를 포함하되, 기관을 첫번째 3족 전구체와 접촉시킬 때, 서브-모노층 커버리지로 3족 금속 박막이 형성되는 3-5족 박막 형성 방법.

#### 청구항 45

제 44 항에 있어서, 상기 5족 전구체는 질소-함유 화학종을 포함하는 3-5족 박막 형성 방법.

#### 청구항 46

제 44 항에 있어서, 상기 하나 이상의 3족 금속은 붕소, 알루미늄, 갈륨, 및 인듐 중에서 선택되는 3-5족 박막 형성 방법.

#### 청구항 47

제 44 항에 있어서, 상기 3-5족 박막은 갈륨 나이트라이드 박막인 3-5족 박막 형성 방법.

#### 청구항 48

제 44 항에 있어서, 상기 3-5족 박막은 인듐 갈륨 나이트라이드 박막인 3-5족 박막 형성 방법.

#### 청구항 49

제 44 항에 있어서, 상기 3-5족 박막은 알루미늄 나이트라이드 박막, 인듐 나이트라이드 박막, 알루미늄 갈륨 나이트라이드 박막, 인듐 갈륨 알루미늄 나이트라이드 박막 중 하나인

3-5족 박막 형성 방법.

#### 청구항 50

제 44 항에 있어서, 3-5족 박막은 갈륨 나이트라이드 및 인듐 갈륨 나이트라이드의 에피택시층을 포함하는

3-5족 박막 형성 방법.

#### 청구항 51

제 44 항에 있어서, 3-5족 박막은 알루미늄 나이트라이드, 알루미늄 갈륨 나이트라이드, 갈륨 나이트라이드, 인듐 갈륨 나이트라이드, 또는 알루미늄 인듐 갈륨 나이트라이드의 에피택시층을 포함하는

3-5족 박막 형성 방법.

#### 청구항 52

제 44 항에 있어서, 상기 기판을 제 3 반응 공간에 배치하여, 상기 기판을 5족 전구체와 접촉시키기 전에 상기 3족 금속 박막을 수소-함유 화학종과 접촉시키는 단계를 더 포함하는

3-5족 박막 형성 방법.

#### 청구항 53

제 52 항에 있어서, 상기 수소-함유 화학종은 수소( $H_2$ ) 및 수소의 여기된 화학종 중에서 선택되는

3-5족 박막 형성 방법.

#### 청구항 54

제 44 항에 있어서, 상기 기판을 제 3 반응 공간에 배치하여 상기 3-5족 박막을 수소-함유 화학종과 접촉시키는 단계를 더 포함하는

3-5족 박막 형성 방법.

#### 청구항 55

제 54 항에 있어서, 상기 수소-함유 화학종은 수소( $H_2$ ) 및 수소의 여기된 화학종 중에서 선택되는

3-5족 박막 형성 방법.

#### 청구항 56

기관 상에 3-5족 박막을 형성하는 방법에 있어서,

기관을 3족 금속 전구체 및 5족 전구체와 교번하여 차례로 접촉시키는 단계를 포함하되,

서로 분리된 반응 공간에서 기관이 3족 금속 전구체 및 5족 전구체와 접촉하고,

기관을 3족 금속 전구체와 접촉시킬 때 서브-모노층 커버리지로 3족 금속 박막이 형성되는

3-5족 박막 형성 방법.

#### 청구항 57

기관 상에 3-5족 박막을 형성하는 방법에 있어서,

프리-웨팅(pre-wetting) 커버리지로 하나 이상의 3족 금속을 갖는 3족 금속층을 기관 상에 제공하는 단계와,

3족 금속층을 5족 전구체와 접촉시키는 단계

를 포함하는 3-5족 박막 형성 방법.

#### 청구항 58

표적 상에 3-5족 박막을 증착하기 위한 장치에 있어서,  
제 1 반응 공간과, 제 1 반응 공간으로부터 유체적으로 분리된 제 2 반응 공간과,  
표적을 제 1 및 제 2 반응 공간 각각과 접촉시키기 위한 서셉터(susceptor)와,  
3족 전구체를 제 1 노출로 제 1 반응 공간 내로, 그리고 5족 전구체를 제 2 노출로 제 2 반응 공간 내로 지향시키기 위한 컨트롤러  
를 포함하되, 상기 제 1 노출은 서브-모노층 커버리지로 3족 금속의 층을 제공하는  
3-5족 박막 증착 장치.

#### 청구항 59

제 58 항에 있어서, 제 2 노출이 서브-모노층 커버리지로 3-5족 박막을 제공하는  
3-5족 박막 증착 장치.

#### 청구항 60

제 58 항에 있어서, 상기 기판을 수소-함유 화학종과 접촉시키기 위해, 제 1 및 제 2 반응 공간으로부터 유체적으로 분리된 제 3 반응 공간을 더 포함하는  
3-5족 박막 증착 장치.

#### 청구항 61

제 60 항에 있어서, 표적 상에 형성되는 3-5족 박막의 하나 이상의 박막 성질을 측정하기 위해, 제 1, 제 2, 제 3 반응 공간으로부터 유체적으로 분리된 제 4 반응 공간을 더 포함하는  
3-5족 박막 증착 장치.

#### 청구항 62

제 58 항에 있어서, 표적 상에 형성되는 3-5족 박막의 하나 이상의 박막 성질을 측정하기 위해, 제 1 및 제 2 반응 공간으로부터 유체적으로 분리된 제 3 반응 공간을 더 포함하는  
3-5족 박막 증착 장치.

#### 청구항 63

제 58 항에 있어서, 상기 서셉터는 상기 서셉터를 지닌 평면에 직교하는 축 주위로 회전가능한  
3-5족 박막 증착 장치.

#### 청구항 64

제 63 항에 있어서, 상기 서셉터는 상기 서셉터를 지닌 평면에 직교하는 축을 따라 상측 위치와 하측 위치 사이에서 이동가능한  
3-5족 박막 증착 장치.

#### 청구항 65

제 58 항에 있어서, 상기 제 1 반응 공간 및 상기 제 2 반응 공간이 구분 벽체(partition walls)에 의해 분리되는  
3-5족 박막 증착 장치.

#### 청구항 66

제 65 항에 있어서, 상기 구분 벽체가 상기 서셉터의 중심축으로부터 반경 방향으로 연장되는



3-5족 박막 증착 장치.

## 명세서

### 기술분야

[0001] 고품질 결정질 반도체 박막의 성장은 상당한 산업적 중요성을 갖는 기술로서, 발광 다이오드 및 레이저를 포함한, 다양한 마이크로전자 및 광전자 응용분야에 활용되고 있다. 갈륨 나이트라이드(GaN), 인듐 나이트라이드(InN), 및 알루미늄 나이트라이드(AlN) 박막, 이들의 합금, 및 이들의 헤테로구조(여기서 "InGaAlN")에 대한 현재의 최신 기술은 금속-유기질 화학적 기상 증착(metal-organic chemical vapor deposition, MOCVD)으로서, 여기서 기판은 고온으로 유지되고 박막을 포함하는 원소들을 함유한 가스가 유동하여 웨이퍼의 표면에서 성장하는 박막 내로 혼입된다. GaN의 경우에, 최신 기술에서는 성장 온도가 대략 1050℃이고, 암모니아(NH<sub>3</sub>) 및 3족 알킬 전구체 가스(가령, 트리메틸갈륨, 트리에틸갈륨)를 동시에 이용한다.

### 배경기술

[0002] InGaAlN 박막을 형성하기 위한 방법이 존재하지만, 현재의 방법과 관련하여 제한사항들이 있다. 먼저, MOCVD와 관련한 높은 처리 온도는 복잡한 반응기 설계를 요구하고, 공정 볼륨 내 프로세스의 고온에서 비활성인 물질들과 내화 물질만을 이용할 것을 요구한다. 두번째로, 관련된 고온은 InGaAlN 성장을 위한 가능한 기판을, 성장 온도 및 화학적 환경에서 화학적 및 기계적으로 안정한 기판(일반적으로 사파이어 및 실리콘 카바이드 기판)으로 제한할 수 있다. 특히, 경제적인 제작을 위해 저렴하면서도 대형 크기로 가용한 실리콘 기판의 호환성이 떨어질 수 있다. 세번째로, 관련 공정 가스의 비용과 그 저조한 소모 비(특히, 암모니아의 경우)는 InGaAlN 기반 소자의 저비용 제작을 위해 경제적으로 선호되지 않을 수 있다. 네번째로, 카본 함유 전구체(가령, 트리메틸갈륨)를 이용함으로써, InGaAlN 필름의 카본 오염이 나타나서, InGaAlN 기반 소자의 전자 및 광전자 성질이 저하될 수 있다. 다섯번째로, MOCVD 반응기는 3족 및 5족 함유 공정 가스들 사이의 상당한 양의 가스 상태 반응을 가질 수 있다. 가스 상태 반응은 반응 볼륨 내의 모든 표면 상에 박막 물질을 바람직하지 않게 증착시키고, 바람직하지 못한 입자를 발생시킨다. 바람직하지 못한 입자의 발생으로 인하여 제작 소자의 수득률이 저하될 수 있다. 박막 물질이 바람직하지 않게 증착되는 경우, 다수의 실질적인 문제점이 발생할 수 있는데, 예를 들어, 반응기 벽체 상에 증착물이 축적됨에 따라 반응기 벽체의 방사율이 변화하게 되어 많은 증착 사이클에 걸쳐 일정한 열 환경을 유지하기가 어렵고, 내부 광학 탐침 및 렌즈 시스템의 코팅으로 인한 성장 박막의 동위치(*in-situ*) 광학적 측정 효율이 저하된다. 이러한 문제점은 원자층 증착(atomic layer deposition, ALD) 또는 원자층 에피택시(atomic layer epitaxy, ALE)라 통상적으로 불리는 프로세스와 플라즈마-강화 MOCVD를 포함한, MOCVD의 모든 변형에 공통적인 것일 수 있다.

[0003] InGaAlN 박막을 형성하기 위한 다른 방법은, 플라즈마-보조 분자 빔 에피택시(PAMBE: Plasma-Assisted Molecular Beam Epitaxy)를 포함하며, 이 경우에, 기화되는 Ga, In, 또는 Al의 플럭스가 질소 플라즈마 소스로부터의 질소 라디칼(활성화된 분자 질소, 원자 질소, 또는 단일하게 이온화된 질소 원자 또는 분자)의 플럭스와 동시에 가열된 기판에 고진공 상태에서 지향된다. 이 방법은 고품질 InGaAlN 박막 및 소자를 제조할 수 있으나, 이 방법은 성장 필름의 표면 상에 나노-마이크로스코픽 Ga 액적과 같은 금속 응집물을 형성하는 경향을 갖는 문제점이 있다. 예를 들어, "Homoepitaxial growth of GaN under Ga-stable and N-stable conditions by plasma-assisted molecular beam epitaxy", E. J. Tarsa et al., J. Appl. Phys 82, 11 (1997)를 참고할 수 있고, 그 내용은 참고문헌으로서 본 발명에 포함된다. 이와 같이, 프로세스는 주의깊게 모니터링될 필요가 있고, 이는 본질적으로 제작되는 소자의 수득률 저하의 원인이 될 수 있다.

[0004] GaN 필름 형성에 사용되는 다른 방법은, 하이브리드 기상 에피택시를 포함하며, 이 경우에, 가열된 갈륨 위로 HCl 가스를 유동시킴으로써, 기판에 갈륨 클로라이드를 공급할 수 있고, 상기 기판에서 암모니아에 대한 동시 노출로 인해 GaN 박막이 성장하게 된다. 이 방법은 고온에서 부식성 화학물을 사용하는 것을 요구할 수 있고, 이는 반응기 설계에 호환가능한 물질을 제한할 수 있다. 추가적으로, 반응의 부산물은 부식성 가스와 고체로서, 이는 저장 및 반응기 유지의 필요성을 증가시킬 수 있다. 이 방법이 성장 속도에서 고품질 GaN 필름을 생성할 수 있지만(시간 당 수십 내지 수백  $\mu\text{m}$ 의 속도로서, MOCVD로 통상적으로 얻는 속도를 뛰어넘음), 반응기 설계 및 부식성 프로세스 입력 및 출력은 결함이 된다.

## 발명의 내용

### 과제의 해결 수단

- [0005] 발명의 일 형태에서, 3-5족 함유 박막을 형성하기 위한 방법이 제공된다. 3-5족 박막을 형성하기 위한 방법은 박막 오염물을, 제거하지는 못하더라도, 최소화시켜서, 고품질 3-5족 박막을 형성할 수 있다.
- [0006] 일 실시예에서, 3-5족 박막을 형성하기 위한 방법은, 제 1 반응 공간 내의 기판을 3족 전구체와 접촉시켜서 서브-모노층 커버리지로 3족 금속 박막을 형성하는 단계와, 제 2 반응 공간 내의 상기 기판을 5족 전구체와 접촉시켜서 3-5족 박막을 형성하는 단계를 포함한다.
- [0007] 다른 실시예에서, 기판 상에 3-5족 박막을 형성하기 위한 방법은, 기판을 3족 금속 전구체 및 5족 전구체와 교번하여 차례로 접촉시키는 단계를 포함하며, 상기 기판은 서로 분리된 반응 공간에서 3족 금속 전구체 및 5족 전구체와 접촉하고, 상기 기판을 3족 금속 전구체와 접촉시킬 때, 서브-모노층 커버리지로 3족 금속 박막이 형성된다.
- [0008] 다른 실시예에서, 기판 상에 3-5족 박막을 형성하기 위한 방법은, 프리-웨팅 커버리지(pre-wetting coverage)로 하나 이상의 3족 금속을 갖는 3족 금속층을 기판 상에 제공하는 단계와, 3족 금속층을 5족 전구체와 접촉시키는 단계를 포함한다.
- [0009] 다른 실시예에서, 기판 상에 3-5족 박막을 형성하기 위한 방법은, (a) 제1 반응 공간 내에 기판을 배치하는 단계와, (b) 제 1 반응 공간 내로 첫번째 3족 전구체 및 첫번째 5족 전구체 중 어느 하나를 유도하는 단계와, (c) 상기 기판을 제 2 반응 공간 내에 배치하는 단계와, (d) 상기 첫번째 3족 전구체 및 상기 첫번째 5족 전구체 중 다른 하나를 제 2 반응 공간 내로 유도하는 단계와, (e) 지정 두께의 3족 금속 나이트라이드 박막이 형성될 때까지 단계 (a)-(d)를 반복하는 단계를 포함하되, 첫번째 3족 전구체를 제 1 반응 공간 또는 제 2 반응 공간 내로 유도하면서 서브-모노층 커버리지로 3족 금속 박막이 형성된다. 일부 실시예에서, 기판을 반응 공간으로 이동시킴으로써(가령, 기판을 구비한 서셉터를 반응 공간으로 회전시킴으로써) 기판이 반응 공간 내에 위치할 수 있다. 다른 실시예에서, 반응 공간을 기판에게로 배치함으로써(가령, 반응 공간을 갖는 반응 챔버를 회전시킴으로써) 반응 공간 내에 기판이 배치될 수 있다.
- [0010] 다른 실시예에서, 기판 상에 3-5족 박막을 형성하기 위한 방법은, (a) 기판을 제 1 반응 공간 내로 이동시키는 단계와, (b) 상기 기판을 제 1 반응 공간 내에서 첫번째 3족 전구체 및 첫번째 5족 전구체 중 어느 하나와 접촉시키는 단계와, (c) 상기 기판을 제 2 반응 공간 내로 이동시키는 단계와, (d) 상기 기판을 제 2 반응 공간 내에서 첫번째 3족 전구체 및 첫번째 5족 전구체 중 다른 하나와 접촉시키는 단계와, (e) 지정 두께의 3-5족 박막이 형성될 때까지 단계 (a)-(d)를 반복하는 단계를 포함하되, 상기 기판을 첫번째 3족 전구체와 접촉시킬 때 서브-모노층 커버리지로 3족 금속 박막이 형성된다.
- [0011] 일 실시예에서, 3-5족 박막은 갈륨 나이트라이드 및/또는 인듐 갈륨 나이트라이드의 에피택시층을 포함할 수 있다. 다른 실시예에서, 3-5족 박막은 알루미늄 나이트라이드, 알루미늄 갈륨 나이트라이드, 갈륨 나이트라이드, 인듐 갈륨 나이트라이드, 또는 알루미늄 인듐 갈륨 나이트라이드의 에피택시층을 포함할 수 있다.
- [0012] 발명의 다른 형태에서, 3-5족 박막을 형성하기 위한 시스템 및 장치가 제공된다. 일 실시예에서, 표적(가령, 기판) 상에 3-5족 박막을 증착하기 위한 장치는, 제 1 반응 공간 및 제 1 반응 공간과 유체적으로 분리된 제 2 반응 공간과, 표적을 제 1 및 제 2 반응 공간 각각과 접촉시키는 서셉터와, 3족 전구체를 제 1 노출로 제 1 반응 공간 내로, 그리고, 5족 전구체를 제 2 노출로 제 2 반응 공간 내로 유도하기 위한 컨트롤러를 포함한다.
- [0013] 발명의 다른 형태에서, 3-5족 박막이 제공된다. 일 실시예에서, 원자힘 현미경(AFM)에 의해 측정될 때 약 10nm 이하의 높이 차이의 RMS(Root Mean Square)를 갖는 3-5족 박막이 제공된다. 일부 실시예에서, 높이 차이의 RMS는 약 5nm 이하, 또는 약 2nm 이하일 수 있다. 3-5족 박막의 결함 밀도는 많아야  $10^{10}$  전위/cm<sup>2</sup>일 수 있다. 3-5족 박막은 600 아크초(arcsecond) 이하의 (0002) 또는  $\{10\bar{1}2\}$  X-선 반사의 오메가 스캔의 절반 최대값에서 전체-폭(full-width)을 가질 수 있다.
- [0014] 실시예에서, 여기서 제공되는 방법은 3-5족 박막을 형성하는데 사용될 수 있다. 일 실시예에서, 3-5족 박막을 갖는 발광 다이오드(LED)가 여기서 제공되는 방법을 이용하여 형성될 수 있다. 다른 실시예에서, 3-5족 박막을 갖는 광기전 태양 전지가 여기서 제공되는 방법을 이용하여 형성될 수 있다. 다른 실시예에서, 3-5족 박막을 갖

는 양자 우물 헤테로구조 소자가 여기서 제공되는 방법을 이용하여 형성될 수 있다. 다른 실시예에서, 3-5족 박막을 갖는 멀티 양자 우물 헤테로구조(multiple quantum well heterosturcutre)가 여기서 제공되는 방법을 이용하여 형성될 수 있다.

[0015] **참고자료의 통합**

[0016] 본 명세서에서 언급되는 모든 특허공보, 특허, 및 특허출원은 각각의 특허공보, 특허, 및 특허출원이 참고자료로 포함된다고 구체적으로 그리고 개별적으로 표시된 것처럼 동일 정도로 참고자료로 본 발명에 포함된다.

**도면의 간단한 설명**

[0017] 본 발명의 신규한 특징들이 첨부된 청구범위에서의 특이성과 함께 설명된다. 본 발명의 특징 및 장점들을 더 쉽게 이해하자면, 본 발명의 원리들이 이용되고 예시적인 실시예들을 설명하는 다음의 상세한 설명을 참조하고, 그리고 다음과 같은 첨부 도면들을 참조할 수 있다.

도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른, 3-5족 박막을 형성하는 방법을 도시한다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른, 분리된 공정 환경을 통해 하나 이상의 기관의 주기적 모션을 위한 회전 시스템의 평면 단면도를 개략적으로 도시한다. 공정 환경 A, B, C, D는 3족 환경, 5족 환경, 측정 환경, 또는 수소-함유 화학종(가령,  $H_2$ , 여기된 수소 화학종) 환경을 다양한 조합으로 포함한, 해당 문맥에서 설명되는 환경 중 임의의 환경일 수 있다. 2개 이상의 위치가 주어진 타입의 환경의 위치일 수 있다. 도 2에 도시된 실시예에서, 환경은 고정적이고, 기관은 본 발명의 일 실시예에 따라 중심축 주위로 회전하는 기관 캐리어 구조물(즉 "서셉터") 상에서 복수의 환경을 통해 회전한다.

도 3A-3E는 본 발명의 다양한 실시예에 따른, 분리된 반응 공간을 통한 하나 이상의 기관의 모션(가령, 주기적 모션)을 위한 회전 시스템의 다양한 구조를 갖는 박막 증착 시스템의 개략적인 평면 단면도다. 본 발명의 일 실시예에 따라, 도 3A는 2개의 반응 공간을 포함하는 시스템을 개략적으로 도시하고, 도 3B는 3개의 반응 공간을 포함하는 시스템을 개략적으로 도시하며, 도 3C는 4개의 반응 공간을 포함하는 시스템을 개략적으로 도시하고, 도 3D는 5개의 반응 공간을 포함하는 시스템을 개략적으로 도시하며, 도 3E는 6개의 반응 공간을 포함하는 시스템을 개략적으로 도시한다.

도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른  $N_2$  가스의 라디오-주파수(radio-frequency) 유도-연결 플라즈마 여기의 광학적 방출 스펙트럼으로서, 광학적 전이가 강하게 나타나는 다수의 부분은 여기된  $N_2$  분자에 대한 최저 에너지 대역(대략 600 내지 800 nm 방출 대역, 제 1 포지티브 시리즈로 불림) 내로 들어간다. 제 2 포지티브 시리즈로 불리는 대략 300 내지 400 nm 범위에서 강한 방출이 없다는 것은 고에너지 여기된  $N_2$  분자가 없다는 것을 표시할 수 있다.

도 5는 본 발명의 일 실시예에 따라 기관 위에 형성되는 3-5족 박막을 갖는 구조물을 도시한다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0018] 본 발명의 다양한 실시예들이 여기서 설명되고 도시되지만, 이러한 실시예는 예시적인 사항으로 제공될 뿐임은 당 업자에게 명백하다. 본 발명으로부터 벗어나지 않으면서 수많은 변형, 변화, 및 치환이 이제 당 업자에게 나타날 것이다. 여기서 설명되는 발명의 실시예들에 대한 다양한 대안들이 발명의 실현시 사용될 수 있다.

[0019] 여기서 제공되는 방법 및 시스템은, 현재의 시스템 및 방법과 관련된 문제점을, 제거하지 못할 경우, 감소시키면서, 3-5족 박막의 형성을 가능하게 한다. 일부 실시예에서, 3-5족 박막의 오염을, 제거하지 못할 경우, 감소시키면서 3-5족 박막을 형성하기 위한 방법이 제공된다. 여기서 제공되는 방법 및 시스템에 따라 형성되는 박막은, 예를 들어, 광기전 태양 전지 및 발광 다이오드(LED) 소자 및 시스템과 같은 다양한 응용분야에 사용될 수 있다.

[0020] 실시예에서, 3-5족 박막을 형성하기 위한 시스템 및 방법이 제공된다. 일부 실시예에서, 시간 및 공간 공-분할(co-divided) 시스템 및 방법이 설명되며, 이 경우에, 제 1 전구체가 제 1 반응 공간에서 기관과 접촉하게 되고 제 2 전구체가 상기 제 1 반응 공간으로부터 분리된 제 2 반응 공간에서 상기 기관과 접촉하게 된다. 일 실시예에서, 제 1 전구체는 3족 금속 전구체이고, 3족 금속 전구체에 대한 기관의 노출은 서브-모노층 커버리지에서 3족 금속 박막을 형성한다. 다른 실시예에서, 기관은 동일 반응 공간 내에서 또는 서로 다른 반응 공간 내에서 하나 이상의 3족 금속 전구체와 접촉하게 되고, 하나 이상의 3족 금속 전구체에 대한 기관의 노출은 5족

전구체, 수소-함유 화학종, 또는, 분광계와 같은 다른 공정에 대한 상기 기관의 노출과 분리되어, 박막 품질 또는 조성을 결정하게 된다.

[0021] 여기서 사용되는 "반응 공간"이라는 용어는 기관 상의 또는 기관 위의 물질 필름 또는 박막의 증착에 적합한 임의의 환경, 또는, 물질 필름 또는 박막의 물리적 특성을 측정하기에 적합한 임의의 환경을 의미한다. 일 실시예에서, 반응 공간은 일 챔버를 포함할 수 있다. 다른 실시예에서, 반응 공간은 복수의 챔버를 갖는 시스템의 일 챔버를 포함할 수 있다. 다른 실시예에서, 반응 공간은 유체적으로 분리된 복수의 챔버를 갖는 시스템 내의 일 챔버를 포함할 수 있다. 다른 실시예에서, 시스템은 복수의 반응 공간을 포함할 수 있고, 각각의 반응 공간은 다른 반응 공간으로부터 유체적으로 분리된다. 다른 실시예에서, 반응 공간은 기관 상에서 측정을 수행하기에 적합할 수 있고, 또는 기관 상에 박막(또는 표적)을 형성하기에 적합할 수 있다.

[0022] "금속 나이트라이드"라는 용어는 하나 이상의 금속 또는 하나 이상의 반도체와, 질소를 포함하는 물질의 의미한다. 소정의 실시예에서, 금속 나이트라이드(가령, 금속 나이트라이드 박막)는 화학식  $M_xN_y$ 를 가질 수 있고, M은 금속 또는 반도체를 표시하고, N은 질소를 표시하며, x 및 y는 0보다 큰 수다. 일부 실시예에서, M은 하나 이상의 금속 및/또는 반도체를 포함할 수 있다. 실시예에서,  $M_xN_y$ 는 3족 금속 나이트라이드(가령, 갈륨 나이트라이드, 인듐 나이트라이드, 알루미늄 갈륨 나이트라이드, 인듐 갈륨 알루미늄 나이트라이드)와 같은 금속 나이트라이드를 의미할 수 있다. 일부 실시예에서, 금속 나이트라이드 필름 또는 박막은 화학적 도펀트와 같은 다른 물질을 포함할 수 있다. 화학적 도펀트는 p-형 도펀트(가령, 마그네슘, 아연) 및 n-형 도펀트(가령, 실리콘, 산소)를 포함할 수 있다.

[0023] "여기된 화학종(excited species)" 및 "활성화된 화학종(activated species)"은 반응 가스나 증기에 에너지의 공급(또는 연결)을 통해 발생하는 라디칼, 이온 및 그외 다른 여기된(또는 활성화된) 화학종을 의미할 수 있다. 일 실시예에서, 에너지는 가령, 자외선 복사, 마이크로파 복사, 유도 연결 및 용량성 연결(가령, 플라즈마 발생기를 이용)과 같은 다양한 방법을 통해 공급될 수 있다. 플라즈마 발생기는 직접 플라즈마 발생기(즉, 직접 플라즈마 발생) 또는 원격 플라즈마 발생기(즉, 원격 플라즈마 발생)일 수 있다. 에너지 연결이 없을 때, 플라즈마 발생은 중단된다. 원격 플라즈마 발생의 경우, 특정 기상 화학 물질의 플라즈마-여기된 화학종이, 처리될 기관을 갖는 반응 공간과 유체 연통되는 플라즈마 발생기에서 형성될 수 있다. 다른 실시예에서, 에너지는 고온(또는 가열된) 표면 또는 와이어에 대한 가스 화학종의 노출에 의해 공급될 수 있고, 이 경우에, 가열된 기관 또는 와이어와 가스의 상호작용은 가스의 여기된(또는 활성화된) 화학종을 발생시킨다.

[0024] 여기서 사용된 "질소-함유 화학종"이라는 용어는 질소 라디칼, 질소 이온, 및 질소의 여기된(또는 활성화) 중성 화학종을 포함하지만, 이에 제한되지 않는다. 일 실시예에서, 질소-함유 화학종의 가스성 소스는  $N_2$ ,  $NH_3$ , 및/또는 하이드라진(hydrazine)을 포함하지만 이에 제한되지 않는다. 다른 실시예에서, 질소-함유 화학종의 가스성 소스는  $N_2$  와  $H_2$  가스의 혼합물을 포함할 수 있다. 다른 실시예에서, 여기된 질소-함유 화학종은 원격 플라즈마 발생 또는 직접 플라즈마 발생을 통하여 제공될 수 있다. 다른 실시예에서, 여기된 질소-함유 화학종은 고온 표면 또는 와이어에 대한 노출에 의해 질소-함유 화학종의 열 해리에 의해 제공될 수 있다.  $N_2$  와  $H_2$  가스의 혼합물에 대하여 에너지를 연결시킴으로써 여기된 분자  $NH_x$ 를 발생시킬 수 있으며, 여기서 'x'는 1 이상의 수이다.

[0025] 여기서 사용된 "수소-함유 화학종"이라는 용어는 수소 라디칼, 수소 이온, 및 수소( $H_2$ )의 여기된(또는 활성화) 중성 화학종을 포함할 수 있으나, 여기에 제한되지 않는다. 일 실시예에서, 수소-함유 화학종은  $H_2$ 를 포함한다. 다른 실시예에서, 수소-함유 화학종의 가스성 소스는  $H_2$ ,  $NH_3$ , 및 또는 하이드라진(hydrazine)을 포함하지만 이에 제한되지 않는다. 다른 실시예에서, 여기된 수소-함유 화학종은 원격 플라즈마 발생 또는 직접 플라즈마 발생을 통해 제공될 수 있다. 다른 실시예에서, 여기된 수소-함유 화학종은 고온 표면 또는 와이어에 대한 노출에 의해 수소-함유 화학종의 열 해리에 의해 제공될 수 있다. 여기된 수소-함유 화학종은  $H_2$ 와 같은 중성 수소-함유 화학종을 포함할 수 있다고 이해될 것이다.

[0026] "흡착"은, 기관 표면이나, 기관 상의 또는 기관 위의 필름이나 박막의 표면과 같은 표면 상에서 원자 또는 분자의 화학적 또는 물리적 부착을 의미할 수 있다.

[0027] "기관"이라는 용어는 필름 또는 박막 형성이 요망되는 임의의 워크피스를 의미할 수 있다. 기관은 실리콘, 실리콘 카바이드, 질화 탄소, 질화 알루미늄, SiC, AlN, GaN, 스피넬, 코팅된 실리콘, 실리콘 온 옥사이드, 실리콘 카바이드 온 옥사이드, 글래스, 갈륨 나이트라이드, 인듐 나이트라이드, 및 알루미늄 나이트라이드 및 이들의 조합(또는



합금)을 포함하지만, 이에 제한되지 않는다.

[0028] "표면"이란 용어는 기관의 특정부와 반응 공간(또는 환경) 사이의 경계를 의미할 수 있다.

[0029] "모노층"이라는 용어는 원자나 분자의 단일층을 의미할 수 있다. 일 실시예에서, 모노층은 하나의 원자층의 두께를 갖는 단원자 모노층(ML)을 포함한다. 다른 실시예에서, 모노층은 표면 상에 특정 화학종들의 최대 커버리지를 포함한다. 이러한 경우에, 표면 흡착된 화학종들의 모든 개별 요소들은 하부 기관, 박막 또는 필름의 표면과 직접 물리적으로 접촉할 수 있다. "서브-모노층 커버리지"는, 단원자 모노층보다 작은 커버리지에서의 특정 화학종들의 층을 의미할 수 있다. 일 실시예에서, 서브-모노층 커버리지에서의 특정 화학종들의 층은 이러한 화학종, 또는 다른 화학종들의 추가적인 흡착을 허용할 수 있다. 다른 실시예에서, 서브-모노층 커버리지는 "프리-웨팅" 커버리지(pre-wetting coverage)라 불릴 수 있다. 예를 들어, 갈륨(Ga), 인듐(In), 또는 알루미늄(Al)과 같은 3족 금속의 층은, 표면 상에 집합적으로 약 0.5 ML의 커버리지를 갖는 Ga, In, 또는 Al 원자를 포함할 수 있고, 이는 표면 상에 Ga, In, 또는 Al 원자의 최대 집합적 커버리지에 대해 제공될 수 있다. 일 실시예에서, 표면 상의 화학종의 최대 커버리지는 표면 상에 흡착되는 화학종들 사이의 인력 및 척력 상호작용에 의해 결정된다. 다른 실시예에서, 모노층의 커버리지에서 화학종들의 층은 이 층 내 화학종들의 추가적인 흡착을 허용할 수 없다. 다른 실시예에서, 모노층 커버리지에서 특정 화학종들의 층은 이 층 내 다른 화학종들의 흡착을 허용할 수 있다.

[0030] "노출"이라는 용어는 압력(P)과 시간(t)의 곱, 즉,  $P \times t$ 를 의미할 수 있고, P와 t는 각각 토르 및 초 단위로 제공된다. 예를 들어, 60초의 주기 동안  $1 \times 10^{-6}$  토르의 압력에서 3족 금속 전구체에 노출되는 기관은  $1 \times 10^{-6}$  토르 x 60초, 즉,  $60 \times 10^{-6}$  토르\*s, 즉 60 랭뮤어(L)의 노출(또는 도시지)로 3족 금속 전구체와 접촉한다.

[0031] "전구체"(precursor)라는 용어는 기관 표면 상에 증착을 위한 관심 화학종들을 갖는 액체 또는 기상 화학 물질을 의미할 수 있다. 3족 금속 전구체는 Ga, In, 및 Al 중 하나 이상과 같이, 하나 이상의 3족 금속 원자를 포함하는 화학적 화합물을 포함할 수 있다. 5족 전구체는 질소, 비소, 및 인 중 하나 이상과 같이, 하나 이상의 5족 원자를 포함하는 화학 물질을 포함할 수 있다. 기관 표면과 3족 전구체 또는 5족 전구체 사이의 상호작용 후, 3족 전구체 또는 5족 전구체는 해리되어 기관 표면 상에 3족 화학 물질(또는 3족 원자의 흡착 원자) 또는 5족 화학 물질(또는 5족 원자의 흡착 원자)을 도출한다.

### [0032] 3-5족 박막 형성 방법

[0033] 발명의 일 형태에서, 3-5족 박막 형성 방법은, 제 1 반응 공간 내에 기관을 제공하는 단계와, 제 1 반응 공간 내의 기관을 3족 금속 전구체(여기서 "3족 전구체"라고도 함)와 접촉시켜서 3족 금속 박막을 형성하는 단계와, 상기 기관을 제 2 반응 공간으로 이동시키는 단계와, 제 2 반응 공간 내의 기관을 5족 전구체와 접촉시켜서 3-5족 박막을 형성하는 단계를 포함한다. 일 실시예에서, 제 1 반응 공간 내의 기관을 3족 전구체와 접촉시키는 단계는 서브-모노층 커버리지에서 3족 금속 박막을 형성한다.

[0034] 일부 실시예에서, 기관을 5족 전구체와 접촉시키기 전에, 기관은, 기관 상의 3족 금속 박막을 포함하여, 수소-함유 화학종과 접촉한다. 일 실시예에서, 수소-함유 화학종은  $H_2$ 를 포함한다. 다른 실시예에서, 수소-함유 화학종은 수소 양이온, 수소 음이온, 및 수소 라디칼 중 하나 이상을 포함한, 수소의 여기된 화학종을 포함한다. 일 실시예에서, 수소의 여기된 화학종은 원격 플라즈마 발생 또는 직접 플라즈마 발생을 통해 제공될 수 있다. 다른 실시예에서, 수소 여기된 화학종은 고온 표면 또는 와이어에  $H_2$ 를 노출시킴으로써 분자 수소의 열 해리에 의해 제공될 수 있다.

[0035] 일 실시예에서, 기관은 제 1 반응 공간에서 수소-함유 화학종과 접촉할 수 있다. 이러한 경우에, 제 1 반응 공간은 수소-함유 화학종과 기관을 접촉시키기 전에, 퍼징 및/또는 펌핑의 도움으로 비워질 수 있다.

[0036] 일 실시예에서, 제 2 반응 공간의 기관을 5족 전구체와 접촉시키기 전에, 기관은 제 3 반응 공간으로 이동하여 제 3 반응 공간 내에서 수소-함유 화학종과 접촉한다. 제 3 반응 공간은 제 1 반응 공간과 제 2 반응 공간 사이에 배치될 수 있다. 다른 실시예에서, 3족 금속 박막을 수소의 여기된 화학종과 접촉시키는 것은, 다층 3족 아일랜드(islands)를 단원자 높이(또는 두께)의 아일랜드로 감소시킬 수 있다.

[0037] 실시예에서, 제 2 반응 공간에 이어, 기관이 제 1 반응 공간으로 이동한다. 다른 실시예에서, 제 2 반응 공간에 이어, 기관이 제 3 반응 공간으로 이동한다. 일 실시예에서, 제 3 반응 공간에서 기관이 3족 금속 전구체와 접촉한다. 다른 실시예에서, 제 3 반응 공간에서 기관은 제 1 반응 공간 내에서 기관에 노출된 3족 금속 전구체와

는 다른 3족 금속 전구체와 접촉한다. 다른 실시예에서, 제 3 반응 공간에 이어, 기판은 3족 금속 전구체 및 5족 전구체에 개별적 노출을 위해 하나 이상의 추가적인 반응 공간으로 이동한다. 다른 실시예에서, 3족 또는 5족 전구체에 대한 노출 사이에서, 기판은, 박막 화학 조성을 유지하고 박막 오염물을 감소시키는 것을 도울 수 있는, 수소-함유 화학종과 같은 다른 화학종에 노출될 수 있다.

[0038] 일부 실시예에서, 기판 상에 3-5족 박막을 형성한 후, 기판은, 기판 상의 3-5족 박막을 포함하여, 수소-함유 화학종과 접촉한다. 다른 실시예에서, 기판은 제 2 반응 공간 내에서 수소-함유 화학종과 접촉한다. 이러한 경우에, 제 2 반응 공간은 수소-함유 화학종과 기판이 접촉하기 전에, 퍼징 및/또는 펌핑의 도움으로 진공화될 수 있다. 다른 실시예에서, 기판은 제 3 반응 공간으로 이동하여 제 3 반응 공간 내의 수소-함유 화학종과 접촉한다. 제 3 반응 공간은 제 1 및 제 2 반응 공간 사이에 배치될 수 있다. 일 실시예에서, 제 3 반응 공간은 제 1 및 제 2 반응 공간과 다르다.

[0039] 발명의 실시예의 방법들은 알루미늄(Al), 갈륨(Ga), 인듐(In) 중 하나 이상과 질소를 포함하는 박막과 같은 3-5족 박막을 형성하는데 사용될 수 있다. 일 실시예에서, GaN 박막을 형성하기 위한 방법이 제공된다. 다른 실시예에서, AlN 박막을 형성하기 위한 방법이 제공된다. 다른 실시예에서, InN 박막을 형성하기 위한 방법이 제공된다. 다른 실시예에서, AlGaIn 박막을 형성하기 위한 방법이 제공된다. 다른 실시예에서, AlInN 박막을 형성하기 위한 방법이 제공된다. 다른 실시예에서, InGaAlN 박막을 형성하기 위한 방법이 제공된다.

[0040] 일 실시예에서, 제 1 반응 공간 내에서 기판이 단일한 3족 금속 전구체와 접촉한다. 다른 실시예에서, 제 1 반응 공간 내에서 기판이 Al, Ga, In-함유 전구체 중 하나 이상과 같은, 복수의 3족 단일 전구체와 접촉한다. 다른 실시예에서, 기판은 별도의 반응 공간 내의 다른 3족 금속 전구체와 접촉한다. 일 실시예에서, 기판은 3족 금속 전구체에 대한 노출 사이에서 5족 전구체와 접촉한다.

[0041] 일 실시예에서, 제 1 반응 공간은 제 2 반응 공간과 다르다. 다른 실시예에서, 제 1 반응 공간은 제 2 반응 공간과 유체적으로 분리된다. 다른 실시예에서, 제 1 반응 공간 및 제 2 반응 공간은 분리된 압력-조절 환경이다. 다른 실시예에서, 제 1 반응 공간으로부터의 가스는 제 2 반응 공간에 유입되지 못하게 되고, 제 2 반응 공간으로부터의 가스는 제 1 반응 공간 유입이 저지된다.

[0042] 일 실시예에서, 3-5족 박막은 약 1nm 내지 100  $\mu\text{m}$ , 또는 1nm 내지 10  $\mu\text{m}$ , 또는 10nm 내지 1000nm, 또는 20nm 내지 500nm 범위의 두께를 가질 수 있다. 다른 실시예에서, 3-5족 박막은 약 100  $\mu\text{m}$  미만, 또는 약 10  $\mu\text{m}$  미만, 또는 약 1000nm 미만, 또는, 약 500nm 미만, 또는 약 100nm 미만의 두께를 가질 수 있다. 다른 실시예에서, 3-5족 박막은 적어도 약 10nm/hr, 또는 적어도 약 100nm/hr, 또는 적어도 약 1000nm/hr, 또는 적어도 약 5000nm/hr의 성장 속도로 형성될 수 있다. 다른 실시예에서, 3-5족 박막은 약 5000nm/hr 미만, 또는 약 1000nm/hr 미만, 또는 약 500nm/hr 미만, 또는 약 400nm/hr 미만, 또는 약 300nm/hr 미만, 또는 약 200nm/hr 미만, 또는 약 100nm/hr 미만의 성장 속도로 형성될 수 있다.

[0043] 도 1을 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 3-5족 박막 형성 방법이 도시된다. 첫 번째 단계(105)에서, 기판이 제 1 반응 공간 내에 배치된 상태에서, 기판이 3족 금속 전구체(가령, 트리메틸갈륨)와 접촉하여 3족 금속 박막을 기판 상에 형성한다. 기판은 기판을 제 1 반응 공간으로 이동시킴으로써(가령, 기판을 갖는 서셉터를 이동시키거나 회전시킴으로써), 또는 제 1 반응 공간을 기판으로 이동시킴으로써(가령, 제 1 반응 공간을 회전시킴으로써) 제 1 반응 공간에 배치될 수 있다. 일 실시예에서, 기판은 서브-모노층 커버리지로 3족 금속 박막을 형성하는데 걸리는 시간보다 적은 시간 주기 동안 접촉한다. 다른 실시예에서, 제 1 반응 공간 내의 기판을 3족 금속 전구체와 접촉시키는 것은, 약 1 모노층(ML) 미만, 또는 0.95ML 미만, 또는 0.9ML 미만, 또는 0.85ML 미만, 또는 0.8ML 미만, 또는 0.75ML 미만, 또는 0.7ML 미만, 또는 0.65ML 미만, 또는 0.6ML 미만, 또는 0.55ML 미만, 또는 0.5ML 미만, 또는 0.45ML 미만, 또는 0.40 ML 미만, 또는 0.35ML 미만, 또는 0.30 ML 미만, 또는 0.25ML 미만, 또는 0.20 ML 미만, 또는 0.15ML 미만, 또는 0.10ML 미만, 또는 0.05 ML 미만의 두께를 갖는 3족 금속층을 형성한다. 다른 실시예에서, 제 1 반응 공간 내의 기판을 3족 금속 전구체와 접촉시키는 것은, 최대 약 0.05ML, 또는 최대 약 0.1ML, 또는 최대 약 0.15ML, 또는 최대 약 0.2ML, 또는 최대 약 0.25ML, 또는 최대 약 0.3ML, 또는 최대 약 0.35ML, 또는 최대 약 0.4ML, 또는 최대 약 0.45ML, 또는 최대 약 0.5ML, 또는 최대 약 0.55ML, 또는 최대 약 0.6ML, 또는 최대 약 0.65ML, 또는 최대 약 0.7ML, 또는 최대 약 0.75ML, 또는 최대 약 0.8ML, 또는 최대 약 0.85ML, 또는 최대 약 0.9ML, 또는 최대 약 0.95ML, 또는 최대 약 1ML의 두께를 갖는 3족 금속층을 형성한다. 다른 실시예에서, 제 1 반응 공간 내의 기판을 3족 금속 전구체와 접촉시키는 것은, 서브-모노층 커버리지로 3족 금속층을 형성한다.

[0044] 일 실시예에서, 3족 금속 전구체의 노출은 지정 커버리지로 3족 금속 박막을 제공하기 위해 선택될 수 있다. 커

버리지는 X-선 광전자 분광법(XPS)과 같은 다양한 분광 기법(아래 참조)에 의해 취급될 수 있다. 3족 금속 박막의 지정 커버리지를 달성함에 있어, 지정 커버리지에 대응하는 3족 금속 전구체의 노출을 찾아내기 위해 시행착오(trial-and-error) 방식이 사용될 수 있다. 예를 들어, 일 시스템에서, 0.3ML 커버리지의 3족 금속 박막 커버리지를 달성하려면, 약 1L의 23족 금속 전구체에 대한 기관(여기서 "표적"이기도 함)의 노출이 요구된다고 결정될 수 있다.

[0045] 다음으로, 단계(110)에서, 기관이 제 2 반응 공간 내에 배치된다. 일부 실시예에서, 기관은 제 2 반응 공간으로 이동할 수 있다. 다른 실시예에서, 제 2 반응 공간이 기관으로 이동(가령, 회전)할 수 있다. 일 실시예에서, 제 2 반응 공간으로 기관의 이동은 제 1 반응 공간으로부터 제 2 반응 공간으로 서셉터를 회전시키는 단계를 포함한다.

[0046] 그 후, 단계(115)에서, 기관이 제 2 반응 공간 내에 있을 때, 기관은, 기관 상의 3족 금속 박막을 포함하여, 5족 전구체와 접촉하여 3-5족 함유 박막을 형성한다. 일 실시예에서, 3-5족 함유 박막은 3-5족 화학종을 포함한다. 다른 실시예에서, 기관이 5족 전구체와 접촉하기 전에, 기관은 수소-함유 화학종(가령,  $H_2$ , 수소의 여기된 화학종)과 접촉할 수 있다. 기관은 제 1 반응 공간, 제 2 반응 공간, 또는 제 3 반응 공간 내에서 수소-함유 화학종과 접촉할 수 있다. 일 실시예에서, 기관을 수소-함유 화학종과 접촉시키기 전에, 기관을 갖는 반응 공간이 펌핑 및/또는 펌핑의 도움으로 진공화될 수 있다.

[0047] 일 실시예에서, 5족 전구체는 질소-함유 화학종을 포함한다. 다른 실시예에서, 5족 전구체는 질소의 플라즈마-여기된 화학종들을 포함한다. 다른 실시예에서, 5족 전구체는 질소의 활성 중성 화학종을 포함한다. 다른 실시예에서, 질소의 활성 중성 화학종을 포함하는 5족 전구체는 최저 여기 상태의 분자 질소( $A^3\Sigma_u^+$ )를 갖는 질소 화학종을 포함한다. 일 실시예에서, 기관은 서브-모노층 커버리지로 3-5족 박막을 형성하는데 요구되는 것보다 짧은 시간 주기 동안 접촉한다. 다른 실시예에서, 제 2 반응 공간 내의 기관을 5족 전구체와 접촉시키는 것은, 약 1ML 미만, 또는 0.95ML 미만, 또는 0.9ML 미만, 또는 0.85ML 미만, 또는 0.8ML 미만, 또는 0.75ML 미만, 또는 0.7ML 미만, 또는 0.65ML 미만, 또는 0.6ML 미만, 또는 0.55ML 미만, 또는 0.5ML 미만, 또는 0.45ML 미만, 또는 0.40 ML 미만, 또는 0.35ML 미만, 또는 0.30 ML 미만, 또는 0.25ML 미만, 또는 0.20 ML 미만, 또는 0.15ML 미만, 또는 0.10ML 미만, 또는 0.05 ML 미만의 두께를 갖는 3-5족 박막을 형성한다. 다른 실시예에서, 제 2 반응 공간 내의 기관을 5족 전구체와 접촉시키는 것은, 최대 약 0.05ML, 또는 최대 약 0.1ML, 또는 최대 약 0.15ML, 또는 최대 약 0.2ML, 또는 최대 약 0.25ML, 또는 최대 약 0.3ML, 또는 최대 약 0.35ML, 또는 최대 약 0.4ML, 또는 최대 약 0.45ML, 또는 최대 약 0.5ML, 또는 최대 약 0.55ML, 또는 최대 약 0.6ML, 또는 최대 약 0.65ML, 또는 최대 약 0.7ML, 또는 최대 약 0.75ML, 또는 최대 약 0.8ML, 또는 최대 약 0.85ML, 또는 최대 약 0.9ML, 또는 최대 약 0.95ML, 또는 최대 약 1ML의 두께를 갖는 3-5족 박막을 형성한다. 다른 실시예에서, 제 2 반응 공간 내의 기관을 5족 전구체와 접촉시키는 것은, 서브-모노층 커버리지로 3-5족 박막을 형성한다.

[0048] 일부 실시예에서, 질소의 플라즈마-여기된 화학종은  $N_2$  및  $H_2$  가스의 혼합물,  $NH_3$ ,  $N_2$  및  $NH_3$ 의 혼합물, 하이드라진( $N_2H_4$ ) 및/또는  $N_2$  및  $N_2H_4$ 의 혼합물에 에너지를 제공함으로써 형성되는 질소 및 수소-함유 화학종을 포함할 수 있다. 일 실시예에서, 질소의 플라즈마-여기된 화학종은  $NH_x$ 를 포함하고, x는 1보다 크거나 같은 수치다. 예를 들어, 질소의 플라즈마-여기된 화학종은  $NH$ ,  $NH_2$ , 및  $NH_3$ , 및 이러한 화학종들의 이온 및 라디칼(가령,  $NH^+$ ,  $NH_2^+$ ,  $NH_3^+$ ) 중 하나 이상을 포함할 수 있다. 다른 실시예에서, 질소의 플라즈마-여기된 화학종은 약 0.5:1, 또는 1:1, 또는 2:1, 또는 3:1, 또는 4:1, 또는 5:1의  $N_2$  및  $H_2$  유량의 비를 갖는  $N_2$  및  $H_2$  가스의 혼합물에 에너지를 유도 연결함으로써 형성된다. 다른 실시예에서, 질소의 플라즈마-여기된 화학종은 총  $N_2$  및  $H_2$  유량의 약 1/3(또는 0.333)인  $H_2$  유량을 갖는  $N_2$  및  $H_2$  가스의 혼합물에 에너지를 유도 연결함으로써 형성된다.

[0049] 실시예에서, 기관은 지정 두께의 3-5족 함유 박막이 기관 상에 형성될 때까지 3족 및 5족 전구체와 접촉할 수 있다.

[0050] 도 1을 계속 참조하면, 단계(120)에서, 기관이 제 1 반응 공간 또는 제 3 반응 공간으로 이동한다. 일 실시예에서, 기관은 제 1 반응 공간으로 이동하여 3족 금속 전구체와 접촉한다. 다른 실시예에서, 기관은 제 1 반응 공간 및 제 2 반응 공간과는 다른 제 3 반응 공간으로 이동한다. 제 3 반응 공간에서, 기관은 3족 금속 전구체, 5족 전구체, 또는 다른 화학종과 접촉할 수 있다. 예를 들어, 기관은 기관 상에 형성되는 3-5족 박막으로부터 오

염물(가령, 카본)을 제거하는 것을 돕기 위해 증기 상태 화학 물질과 접촉할 수 있다.

[0051] 일 실시예에서, 기판은 지정 두께 및 조성의 박막이 형성될 때까지 일련의 반응 공간(아래 참조)으로 이동한다.

[0052] 일 실시예에서, 기판은 상술한 바와 같이, 단계(105) 내지 단계(120)를 반복하도록 제 1 반응 공간 내로 이동할 수 있다.

[0053] 일 실시예에서, 제 2 반응 공간 이후, 기판은 하나 이상의 박막 분광 기법과 같은 하나 이상의 박막 진단 기법을 포함하는 하나 이상의 환경으로 이동하여, 기판 상에 형성되는 박막의 물리적 특성(가령, 전도도, 두께, 장-범위 주기성, 조성) 및/또는 품질을 평가하는 것을 도울 수 있다. 분광 기법은 반사-흡수 적외선 분광법(RAIRS), 저에너지 전자 회절(LEED) 분광법, X-선 광전자 분광법(XPS), 오제 전자 분광법(AES), 주사 탐침 현미경(STM, AFM), NEXAFS(Near Edge X-ray Absorption Fine Structure), 점반사 및 투과, 단파장 반사 및 투과, 광학 파이로미터(단파장, 이중 파장, 또는 스펙트럼 복사도 이용), 방출계(emmisometry), 타원 편광 반사법(ellipsometry), 표면광 산란, 및 광학 편광 측정을 포함할 수 있다.

### [0054] 3-5족 박막 형성 시스템

[0055] 본 발명의 다른 형태에서, 표적 상에 3-5족 박막을 증착하기 위한 장치가 제공된다. 장치는 제 1 반응 공간 및 제 2 반응 공간을 포함하고, 상기 제 1 반응 공간은 상기 제 2 반응 공간으로부터 유체적으로 분리되어 있다. 장치는 표적(또는 기판)을 제 1 반응 공간 및 제 2 반응 공간 각각과 접촉하게 배치하기 위한 서셉터 또는 기판 홀더를 더 포함한다. 일 실시예에서, 장치는 제 1 노출로 제 1 반응 공간 내로 3족 전구체를, 그리고 제 2 노출로 제 2 반응 공간 내로 5족 전구체를 지향시키기 위한 컨트롤러(가령, 도 2 참조)를 포함한다. 다른 실시예에서, 제 1 노출은 서브-모노층(또는 프리-웨팅) 커버리지로 3족 금속의 층을 제공하기 위한 것이다.

[0056] 실시예에서, 이원 반도체 박막의 증착을 위한 최신 기술에서의 다수의 실제적 문제점들은, 3족 금속 원자가 기판에 증착되는 환경(또는 반응 공간)을, 3-5족 박막 또는 화합물을 형성하기 위해 흡착된 금속 원자가 5족-함유 전구체 가스에 노출되는 환경으로부터 분리시킴으로써 완화될 수 있다. 일 실시예에서, 기판은 지정 두께의 필름을 증착하기 위해 주기적으로 증착 반응 공간(또는 환경) 사이에서 이동한다. 도 2는 이러한 용도로 구성될 수 있는 순차적으로 연결된 공정 환경의 시스템의 일례다.

[0057] 일 실시예에서, 이러한 기술은 3족 및 5족 함유 전구체 가스들 사이의 가스 상태 반응을 완화시킬 수 있는데, 이는 3족 및 5족 전구체 가스가 개별 반응 공간의 유동 및 압력 제어로 인해 동일 반응 볼륨 내에서 상당량으로 존재하지 않기 때문이다. 분리된 환경을 유지함으로써, 표면에 대한 3족 흡착 원자의 이동을 위한 환경이 최적화되고, 요망하는 3-5족 화합물을 형성하기 위한 표면 반응을 위해 5족 전구체의 운반이 최적화되는 별도의 환경(또는 반응 공간)이 가능해진다. InGaAlN 박막의 경우에, 3족 금속 운반은 트리메틸갈륨, 트리에틸갈륨, 디에틸갈륨 클로라이드, 및 배위된(coordinated) 갈륨 하이드라이드 화합물(가령, 디메틸갈륨 하이드라이드, 등)과 같은 금속 유기 전구체의 이용; 3족 물질의 열 기화; 또는, 가스성 3족 클로라이드 또는 3족 할라이드(halide)를 위해 최적화될 수 있다. 일 실시예에서, InGaAlN 박막의 경우에, 질화 환경은 웨이퍼 표면에 활성 질소를 운반하기 위해 다양한 방법(가령, 질소-함유 화학종의 열 해리 또는 플라즈마 여기)에 대해 최적화될 수 있다.

[0058] 3족 및 5족 원소에 대한 분리된 증착 환경은 독립적인 환경 각각에서 호환불가능한 프로세스를 가능하게 할 수 있다. 예를 들어, 3족 및 5족 환경에서 서로 다른 가스 유동 및 펌핑 속도가 사용될 수 있다. 추가적으로, 반응성 5족 화학종의 생성에 유용한, 그러나, 3족 전구체의 공급에 해로운(가령, 플라즈마 여기를 통한 이온화 및 해리) 메커니즘이 5족 반응 환경에서 3족 전구체 결여로 인해 제약없이 사용될 수 있다.

[0059] N<sub>2</sub> 가스의 다양한 분자 여기 상태는 광학적 방출 분광법을 이용함으로써 특성화될 수 있다. 예를 들어, *The Identification of Molecular Spectra*, R. W. B. Pearse and A. G. Gaydon, Chapman and Hall, 1976을 참조할 수 있고, 그 내용은 본 발명에 포함된다. 광학적 방출은 고에너지 여기 상태에서부터 저에너지 상태로 전이의 결과다. N<sub>2</sub> 분자의 경우, 대략 600nm 내지 800nm 영역(N<sub>2</sub> 방출 라인의 '제 1 포지티브 시리즈'라 불림)의 전이 그룹이 대략 6 일렉트론볼트(eV)의 최소 여기 에너지를 갖는 상태들의 대역에서 화학종료되는 전이로부터 나타난다. 이는 중성 N<sub>2</sub> 분자의 여기 상태의 최저 내부 에너지다. N<sub>2</sub> 가스의 유도-연결 플라즈마 여기로부터의 광학적 방출 스펙트럼이 도 4에 도시된다. 이러한 방출 특성은 이러한 분포에서 여기 N<sub>2</sub> 분자의 강한 다수가 대략 6eV의 내부 에너지를 가짐을 표시한다. 일 실시예에서, N<sub>2</sub> 가스의 여기는 InGaAlN 박막 증착에 사용될 수 있다.

[0060] 분리된 3족 및 5족 증착 환경 때문에, 3족 금속 흡착 원자는 5족 원자와 순간적으로 반응하지 않는다. 이 기술



은 흡착되는 금속 원자의 표면 이동성을 증가시키고, 이는 성장 표면에 대한 첨가를 고도로 조정된 저에너지 사이트에서 이루어지도록 함으로써 결정질 품질 개선을 촉진시킨다. 일반적으로 이 기술은 원자 스텝 에지에서 성장이 이루어지는 2차원 성장을 증진시킨다. 예를 들어, "2.6 $\mu$ m/hr High-Speed Growth of GaN by RF-Molecular Beam Epitaxy and Improvement of Crystal Quality by Migration Enhanced Epitaxy," D. Sugihara et al., Phys. Stat. Sol. (a) 176, 323 (1999)를 참조할 수 있고, 그 내용은 본 발명에 포함된다. 일 실시예에서, 이 기술은 2차원 아일랜드(즉, 1 원자층 두께를 갖는 아일랜드)의 성장을 촉진시킬 수 있다. 다른 실시예에서, 이 기술은 3차원 아일랜드(즉, 복수의 원자층 두께를 갖는 아일랜드)의 성장을 촉진시킬 수 있다.

[0061] 본 발명의 실시예의 방법들은 금속 흡착 원자의 표면 이동 증가로부터 나타나는 결정질 품질 개선으로 인해 최신 MOCVD에서 일반적인 온도보다 낮은 기판 온도를 이용할 수 있게 된다. 예를 들어, Sugihara 외는 전형적인 MOCVD의 경우의 대략 1050 $^{\circ}$ C에 비해 GaN 성장을 위해 750 $^{\circ}$ C를 보고한다. 당해 기술에 비해 공정 온도가 낮아짐에 따라, 저렴한 기판 및 단순화된 반응기 설계를 이용할 수 있게 된다.

[0062] 3족 및 5족 증착 환경을 분리함으로써, 기판 표면이 증착 사이클의 일부분에 대해 과량의 3족 원자를 가지는 상황이 생길 것이다. 3족 원자, 특히 Ga와 In은, 요망하는 3-5족 화합물을 형성하는데 필요한 5족 원소의 화학양론적 양보다 3족 원소가 많을 때 기판 표면 상에 액적을 형성할 수 있다. 예를 들어, D. Sugihara et al., "Epitaxial Growth of GaN on Sapphire (0001) Substrate by Electron Cyclotron Resonance Molecular Beam Epitaxy," S. H. Cho et al., Jpn. J. Appl. Phys. 34, L236 (1995)를 참조할 수 있고, 그 내용은 본 발명에 포함된다. 공정 중 용해되지 않고 박막 내에 남아 있는 3족 금속 액적은 광전자 재료 성질을 손상시킬 수 있고, 소자 제작에 적합하지 않다.

[0063] 발명의 실시예들의 방법은 각각의 사이클 중 서브-모노층 커버리지의 3족 금속을 증착함으로써, 3족 금속 액적 형성을 완화시키거나 제거할 수 있다. 이러한 커버리지에서, 3족 금속 두께가 웨팅 층 두께보다 작을 수 있고, 금속 액적 형성이 억제될 수 있다. 추가적으로, 서브-모노층 커버리지의 금속 흡착 원자는 흡착 원자들 사이의 상호작용의 수를 감소시켜서, 자체 산란을 감소시키고 흡착 원자 표면 이동성을 증가시킨다.

[0064] 실시예에서, 수소-함유 화학종들이 기판 상의 3-5족 박막 형성 중 사용될 수 있다. 수소-함유 화학종들은 3족 및 5족 반응 환경으로부터 분리된 환경에서 유지될 수 있고, 3족 환경 이후, 5족 환경 이후, 또는 둘 모두 이후에 이용될 수 있다. 일 실시예에서, 수소-함유 화학종은 3족 또는 5족 전구체를 갖는 반응 공간으로부터 분리된 반응 공간에서 기판, 또는, 기판 상의 3족 금속 박막 또는 3-5족 박막과 접촉하게 될 수 있다. 일 실시예에서, 수소-함유 화학종들을 포함하는 환경이 5족 반응 공간 이후에 순차적으로 이용될 수 있고, 과량의 3족 원자 또는 액적이 3족 헬라이드(가령, GaH<sub>3</sub>)로 전환될 것이다. 3족 헬라이드가 휘발성일 수 있고, 액적은 각각의 사이클 중 표면으로부터 제거될 것이다. 이에 따라 성장 표면이 각각의 증착 사이클의 시점에서 화학양론적일 수 있다. 다른 실시예에서, 수소-함유 화학종들을 포함하는 환경이, 3족 반응 공간 다음에 순차적으로 이용될 수 있고, 수소의 여기된 화학종들이 다층 3족 아일랜드를 단일자 높이(또는 두께)의 아일랜드로 감소시킬 수 있다.

[0065] 일 실시예에서, 박막을 수소-함유 화학종에 노출시킬 때의 추가적인 이점은, 금속 유기 전구체에 존재하는 알킬기로부터 잔류 오염물로 인한 카본 원자 및/또는 하이드로카본기를 수소의 활성화된 화학종이 제거할 수 있다는 점이다. 예를 들어, Bornscheuer et al., "Production of Atomic Hydrogen and its Use for the Growth of GaN with Low Carbon Level," Phys. Stat. Sol. (a) 159, 133 (1997)과, Kim et al., "Effect of Hydrogen on GaN Growth by Remote Plasma-Enhanced Metal-Organic Chemical Vapor Deposition," Phys. Stat. Sol.(1) 176, 337 (1999)를 참조할 수 있고, 그 내용은 본 발명에 포함된다. 다른 실시예에서, 카본, 황, 및 산소로부터 선택된 하나 이상의 불순물 화학종들을 제거하는데 플라즈마-여기 수소-함유 화학종들이 사용될 수 있다. 이는 기판 또는 기판 위의 박막의 오염물을 제거하거나 최소화시킬 수 있다.

[0066] 실시예에서, 박막 성질이 동 위치에서 측정될 수 있는 추가적인 환경이 유지될 수 있다. 이러한 환경에서는 어떠한 증착도 발생하지 않고, 정확하고 안정된 측정을 행하는데 필요한 광학적 뷰포트, 렌즈 시스템, 분광기, 및 그의 다른 포트들이 유지될 수 있다. 이러한 환경에서 수행될 수 있는 측정은, RAIRS(Reflection-Absorption Infrared Spectroscopy), LEED(Low-Energy Electron Diffraction) 분광법, XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy), AES(Auger Electron Spectroscopy), STM, AFM(Scanning Probe Microscopy), NEXAFS(Near Edge X-ray Absorption Fine Structure), 점반사 및 투과, 단파장 반사 및 투과, 광학 파이로미터(단파장, 이중 파장, 또는 스펙트럼 복사도 이용), 방출계(emmisometry), 타원 편광 반사법(ellipsometry), 표면광 산란, 및 광학 편광 측정을 포함할 수 있다. 여기서 제공되는 튜(가령, 스펙트로미터)의 도움으로 얻는 값과 같은 이러한 측정으로부터 수집한 박막 데이터는 두께, 유전 상수, 전도도(또는 저항), 광학적 감쇠 상수, 온도, 및 방사도

(emissivity)를 포함할 수 있다. 이러한 데이터는 실시간 페-루프 제어 시스템에서 사용될 수 있고, 증착 환경의 형태들이 지정 허용 오차 내에서 측정된 파라미터들을 유지하도록 작동할 수 있다. 이러한 배열은 박막 성질 최적화, 소자 성능 최적화, 박막 증착 파라미터 최적화(가령, 반응 공간 압력, 증착 온도, 유량의 최적화), 작동간 반복성, 시스템간 반복성 및 일치도, 및 제작 상품의 우수한 양품률을 제공할 수 있다.

[0067] 도 3은 분리된 공정 환경을 통해 하나 이상의 기관의 주기적 모션을 위한 회전 시스템의 가능한 다양한 구조의 단순화된 표현에 대한 여러 예를 도시하며, 이러한 공정 환경은 설명되는 환경들 중 임의의 환경이다.

[0068] 요약하자면, 3족 및 5족 증착 환경을 분리하여 3-5족 화합물을 형성하고 이러한 분리된 환경을 통해 기관의 주기적 모션이 이루어져서, 금속 액적의 형성이 사이클 당 금속 흡착 원자의 서브-모노층 커버리지를 이용함으로써 억제되는 경우에, 3족과 5족 전구체 사이의 해로운 가스 상태 반응없이 비교적 저온 프로세스를 통해 고품질 결정질 3-5족 화합물을 형성할 수 있다. 선택적인 사항으로서, 여기 수소-함유 화학종에 대한 노출이 분리 환경에서 이루어져서, 금속 액적 형성 관리를 돕고 카본 오염물을 감소시킬 수 있다. 선택적인 사항으로서, 최적의 측정 안정성 및 반복성을 위해 유지되는 분리된 환경에서 동위치 박막 측정이 수행될 수 있고, 이러한 측정으로부터의 데이터가 수소 환경 및 증착의 실시간 페-루프 제어에 사용될 수 있다.

[0069] 발명의 실시예에서, 3-5족 박막 형성을 제어하고 조절하기 위한 컨트롤러 및 시스템이 제공된다. 일 실시예에서, 예를 들어, 기관 및/또는 기관 홀더(또는 서셉터) 온도, 반응기 압력, 반응 공간 압력, 반응 챔버 압력, 플라즈마 반응기 압력, 플라즈마 발생기 내로의 가스(가령,  $N_2$ )의 유량, 반응 공간 내로의 가스(가령, 금속 유기 화학종)의 유량, 기관이 일 반응 공간으로부터 다른 일 반응 공간으로 이동하는 속도, 기관이 박막 형성 중 회전하는 속도, 플라즈마 발생기로 공급되는 전력(가령, 직류 전류 또는 RF 전력), 그리고, 반응 챔버와 유체 연통되는 진공 시스템과 같은 다양한 프로세스 파라미터들을 제어하기 위한 제어 시스템이 제공된다. 진공 시스템은 반응 챔버에 진공을 제공하도록 구성되는 다양한 펌프, 예를 들어, 기계적 펌프와 같은 배킹 펌프(backing pump)에 추가하여, 터보몰레큘러("터보") 펌프, 크리오펌프, 이온 펌프 및 확산 펌프 중 하나 이상을 포함할 수 있다.

### [0070] 3-5족 박막

[0071] 발명의 다른 형태에서, 3-5족 박막이 제공된다. 3-5족 박막은 여기서 제공되는 방법에 따라 형성될 수 있다. 3-5족 박막은 갈륨 나이트라이드, 인듐 갈륨 나이트라이드, 알루미늄 나이트라이드, 인듐 나이트라이드, 알루미늄 갈륨 나이트라이드, 인듐 갈륨 알루미늄 나이트라이드, 또는 이들의 조합으로부터 선택되는 하나 이상의 물질을 포함할 수 있다.

[0072] 도 5를 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따라, 기관(510) 상에 형성되는 3-5족 박막(505)을 갖는 구조물(또는 소자)가 도시된다. 박막(505)은 도 1의 범주에서 논의된 방법과 같은, 여기서 제공되는 임의의 방법에 따라 형성될 수 있다. 추가적으로, 박막(505)은 도 2의 장치 또는 도 3의 시스템과 같이, 여기서 제공되는 임의의 소자, 장치, 또는 시스템을 이용하여 형성될 수 있다. 기관(510)은 실리콘, 실리카, 사파이어, 징크 옥사이드, SiC, AlN, GaN, 스피넬, 코팅된 실리콘, 실리콘 온 옥사이드, 실리콘 카바이드 온 옥사이드, 글래스, 갈륨 나이트라이드, 인듐 나이트라이드, 및 알루미늄 나이트라이드 및 이들의 조합(또는 합금) 중에서 선택될 수 있다. 기관(510)은 화학적으로 도핑된 기관(가령, 도핑된 n-형 또는 p-형)이거나 진성 기관일 수 있다.

[0073] 도 5의 소자는 다양한 응용분야에 적합할 수 있다. 예를 들어, 도 5의 박막(505)은 광기전 태양 전지와 같은 전자 소자에 이용될 수 있다. 3-5족 박막(505)은 발광 다이오드(LED)(가령, GaN 기반 바이올렛 레이저 다이오드)를 포함한, 광전자 응용분야, 금속-산화물 반도체 FET(MOSFET) 및 금속 반도체 FET(MESFET) 소자를 포함한, 전계 효과 트랜지스터(FET), 그리고, 고-전자 이동도 트랜지스터(HEMT)를 포함한, 트랜지스터와 같이, 다양한 반도체 응용분야 또는 소자에 사용될 수 있다. 3-5족 박막(505)과 기관(510)의 조성 및 두께는 소자 응용분야에 따라 선택될 수 있다.

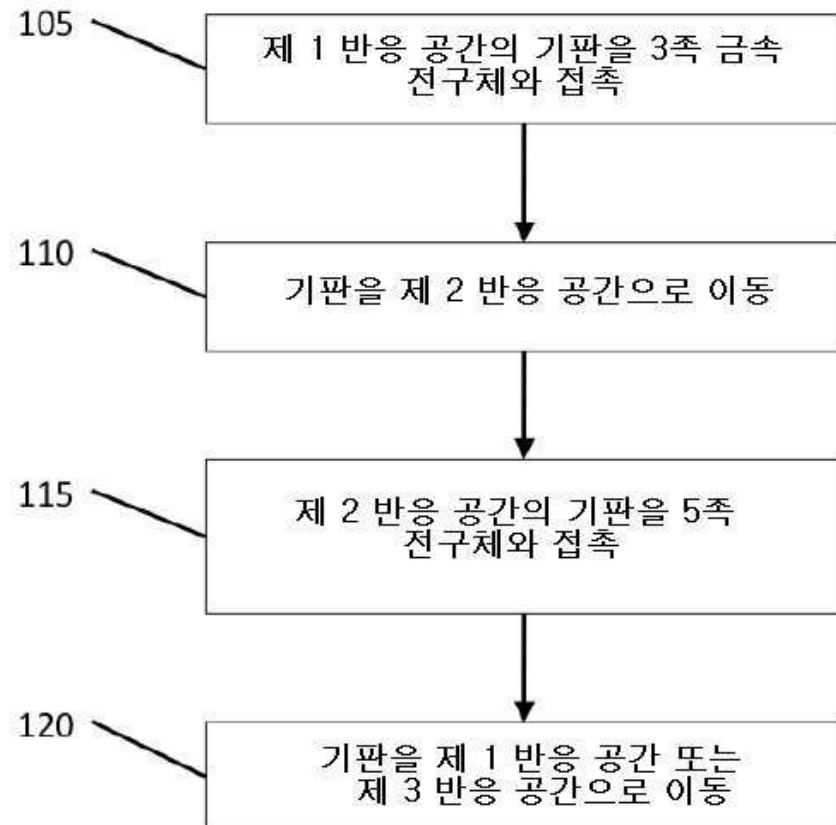
[0074] 일부 실시예에서, 여기서 제공되는 방법에 따라 형성되는 3-5족 박막들은 많아도 약  $10^6$  전위/cm<sup>2</sup>, 또는 많아도 약  $10^7$  전위/cm<sup>2</sup>, 또는 많아도 약  $10^8$  전위/cm<sup>2</sup>, 또는 많아도 약  $10^9$  전위/cm<sup>2</sup>, 또는 많아도 약  $10^{10}$  전위/cm<sup>2</sup>,의 결함(가령, 스레딩(threading), 및/또는 칼날 전위(edge dislocation)와 같은 불합치 전위(misfit dislocation)) 밀도를 가질 수 있다. 일부 실시예에서, 3-5족 박막의 결함 밀도는 약  $10^6$  전위/cm<sup>2</sup> 내지 약  $10^{10}$  전위/cm<sup>2</sup> 사이일 수 있다.

- [0075] 일부 실시예에서, 여기서 제공되는 방법에 따라 형성되는 3-5족 박막(가령, GaN 박막)은 약 0.5nm 이하, 또는, 약 1nm 이하, 또는, 약 1.5nm 이하, 또는, 약 2nm 이하, 또는, 약 2.5nm 이하, 또는, 약 3nm 이하, 또는, 약 3.5 nm 이하, 또는, 약 4nm 이하, 또는, 약 4.5nm 이하, 또는, 약 5nm 이하, 또는, 약 6nm 이하, 또는, 약 7nm 이하, 또는, 약 8nm 이하, 또는, 약 9nm 이하, 또는, 약 10nm 이하의, 원자힘 현미경(AFM)에 의해 측정되는 높이 차이의 RMS(Root-Mean-Square)를 가질 수 있다.
- [0076] 여기서 제공되는 방법에 따라 형성되는 3-5족 박막의 결정질 품질은 (0002) 또는 (1012) X-선 반사의 오메가 스캔의 절반 최대값에서 전체-폭(full-width)과 같이 X-선 회절 측정에 의해 탐침될 수 있다. 일부 실시예에서, 여기서 제공되는 방법에 따라 형성되는 3-5족 박막의 (0002) 또는 (1012) 결정학적 반사의 절반 최대값에서의 전체-폭은 약 100 아크초 미만, 또는 약 200 아크초 미만, 또는 약 300 아크초 미만, 또는 약 400 아크초 미만, 또는 약 500 아크초 미만, 또는 약 600 아크초 미만일 수 있다.
- [0077] 일부 실시예에서, 인듐-함유 3-5족 박막은 소정 농도 분율의 인듐,  $\text{In}_x\text{Z}_{1-x}\text{N}$  ("InZN")을 가질 수 있고, x는 0보다 크고 1보다 작은 수치이고, N은 질소, Z는 3족 화학종이다. 일부 실시예에서, 'x'는 많아도 약 0.99, 또는, 많아도 약 0.9, 또는, 많아도 약 0.8, 또는, 많아도 약 0.7, 또는, 많아도 약 0.6, 또는, 많아도 약 0.5, 또는, 많아도 약 0.4, 또는, 많아도 약 0.3, 또는, 많아도 약 0.2, 또는, 많아도 약 0.1일 수 있다. 일부 실시예에서, InZN 박막은 발광 다이오드(LED) 헤테로구조 소자의 하나 이상의 층을 포함할 수 있다. 일부 실시예에서, InZN 박막은 양자 우물 헤테로구조 소자의 하나 이상의 층을 포함할 수 있다. 일부 실시예에서, InZN 박막은 멀티 양자 우물 헤테로구조 소자의 하나 이상의 층을 포함할 수 있다.
- [0078] 일부 실시예에서, 여기서 제공되는 방법에 따라 형성되는 InGaN 박막은 소정 농도 분율의 인듐,  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 을 가질 수 있고, x는 0보다 크고 1보다 작은 수치다. 일부 실시예에서, 'x'는 많아도 약 0.99, 또는, 많아도 약 0.9, 또는, 많아도 약 0.8, 또는, 많아도 약 0.7, 또는, 많아도 약 0.6, 또는, 많아도 약 0.5, 또는, 많아도 약 0.4, 또는, 많아도 약 0.3, 또는, 많아도 약 0.2, 또는, 많아도 약 0.1일 수 있다. 일부 실시예에서, InGaN 박막은 발광 다이오드(LED) 헤테로구조 소자의 하나 이상의 층을 포함할 수 있다. 일부 실시예에서, InGaN 박막은 양자 우물 헤테로구조 소자의 하나 이상의 층을 포함할 수 있다. 일부 실시예에서, InGaN 박막은 멀티 양자 우물 헤테로구조 소자의 하나 이상의 층을 포함할 수 있다.
- [0079] 예
- [0080] 도 2의 시스템과 같은 시스템은 원주를 따라 인접하게 서로에 대해 배치되는 4개의 반응 공간을 포함한다. 약 700℃의 온도로 가열된 기판이 제 1 반응 공간에 제공되고, 약 0.5 토르의 압력에서 트리메틸갈륨과 접촉한다. 트리메틸갈륨의 제 1 노출은 약 0.5ML의 커버리지로 갈륨 박막을 형성하기에 충분하다. 그 후, 약 700℃의 온도로 가열된 기판이 회전하여 제 2 반응 공간에 이르러 약 0.5 토르의 압력에서 수소 라디칼 및 이온을 포함한 여기 수소-함유 화학종과 접촉한다. 여기 수소-함유 화학종은 약 500 와트의 플라즈마 전력을  $\text{H}_2$ 에 제공함으로써 형성된다. 그 후, 약 700℃의 온도로 가열된 기판이 회전하여 제 3 반응 공간에 이르러 약 0.5 토르의 압력에서  $\text{N}_2$  및  $\text{H}_2$ 의 혼합물과 접촉한다. 플라즈마 전력은 최저 여기 상태의 분자 질소( $\text{A}^3\Sigma_u^+$ )를 갖는 질소의 활성 중성 화학종을 발생시키기에 충분하다. 그 후, 약 700℃의 온도로 가열된 기판이 회전하여 제 4 반응 공간에 이르러 약 0.5 토르의 압력에서 수소 라디칼 및 이온을 포함하는 여기 수소-함유 화학종과 접촉한다. 그 후, 기판이 제 1 반응 공간에 이르도록 회전하고, 위 단계들이 반복되어 총 약 4000nm 두께를 갖는 3-5족 박막을 제공하게 된다.
- [0081] 발명의 실시예들의 방법 및 시스템은 다른 시스템 및 방법과 조합되거나 다른 시스템 및 방법에 의해 수정될 수 있다. 예를 들어, 발명의 실시예의 방법 및 시스템은 미국특허 제6,305,314호, 제6,451,695호, 제6,015,590호, 제5,366,555호, 제5,916,365호, 제6,342,277호, 제6,197,683호, 제7,192,849호, 제7,537,950호, 제7,326,963호, 제7,491,626호, 제6,756,318호, 제6,001,173호, 제6,856,005호, 제6,869,641호, 제7,348,606호, 제6,878,593호, 제6,764,888호, 제6,690,042호, 제4,616,248호, 제4,614,961호, 미국특허출원 공보 제2006/0021574호, 제2007/0141258호, 제2007/0186853호, 제2007/0215036호, 제2007/0218701호, 제2008/0173735호, 제2009/0090984호, 제2010/0210067호, 국제특허공보 WO/2003/041141호, WO/2006/034540호, WO/2010/091470호, 및 WO/2010/092482호에 설명된 방법 및 시스템과 조합되거나 이에 의해 수정될 수 있으며, 그 내용들은 본 발명에 포함된다.
- [0082] 특정 구현예들이 설명 및 도시되었으나, 다양한 변형이 이루어질 수 있고 여기서 고려된다. 본 발명을 명세서

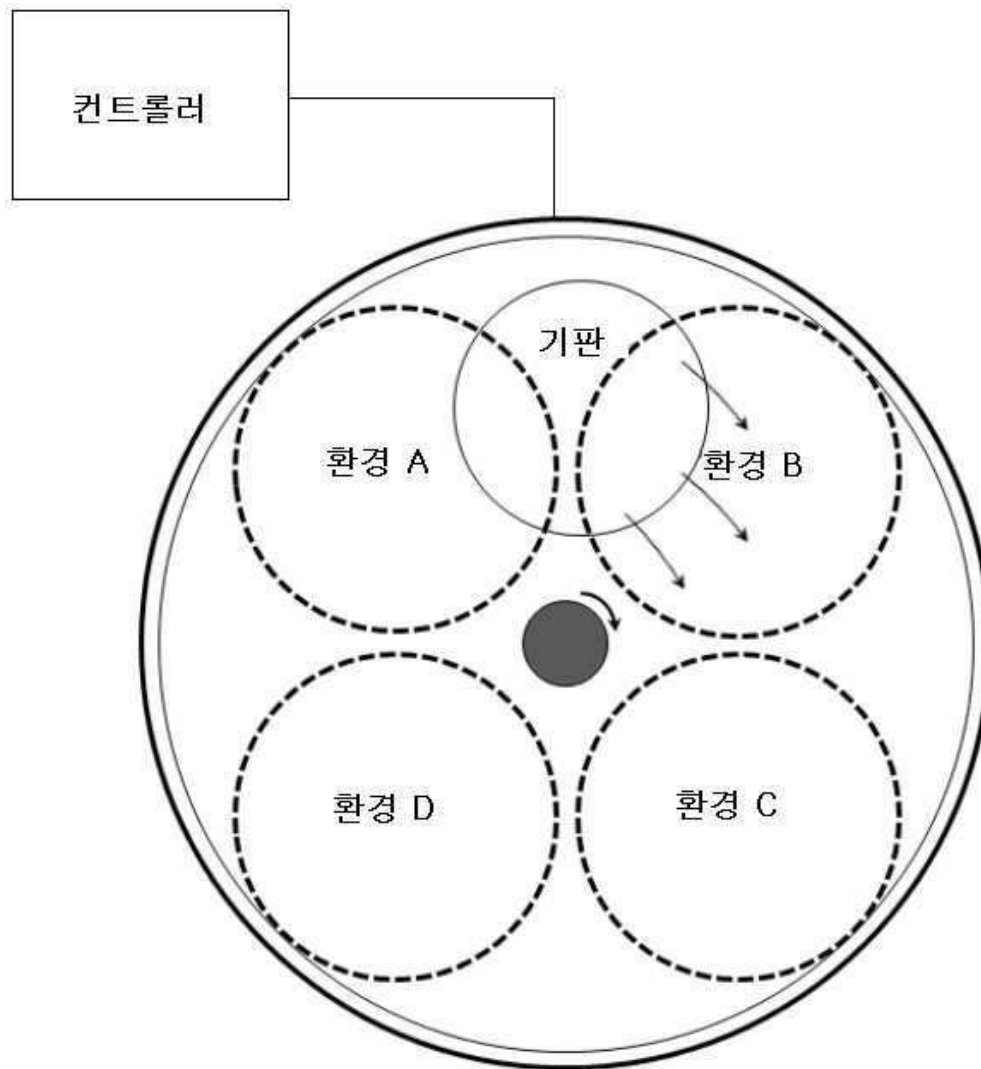
내에서 제공되는 구체적 예만으로 제한하고자 하는 것이 아니다. 본 발명이 상술한 명세서를 참조하여 설명되었으나, 본 발명의 실시예의 설명 및 도해는 제한적인 측면에서 간주되어서는 안된다. 더욱이, 본 발명의 모든 형태는 다양한 조건 및 변수에 따라 좌우되는, 여기서 제시되는 구체적인 묘사, 구조, 또는 상대적 비율만으로 제한되지 않는다. 발명의 실시예의 형태 및 세부사항에 대한 다양한 변형이 당 업자에게 명백할 것이다. 따라서, 본 발명은 이러한 변형, 수정, 및 동등사항을 또한 포괄한다고 간주된다.

## 도면

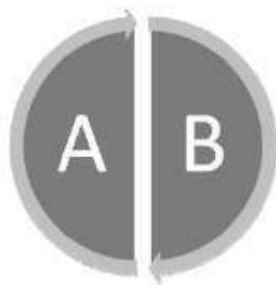
### 도면1



도면2



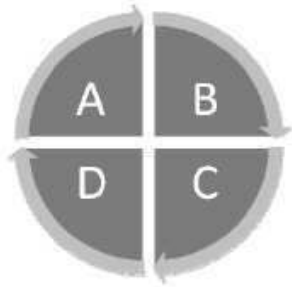
도면3a



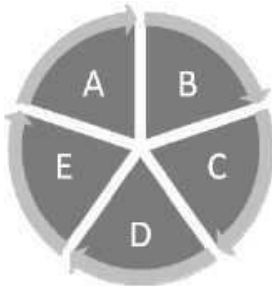
도면3b



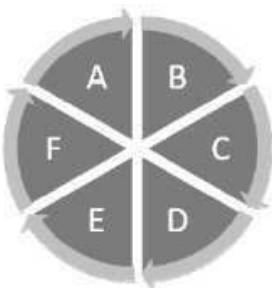
도면3c



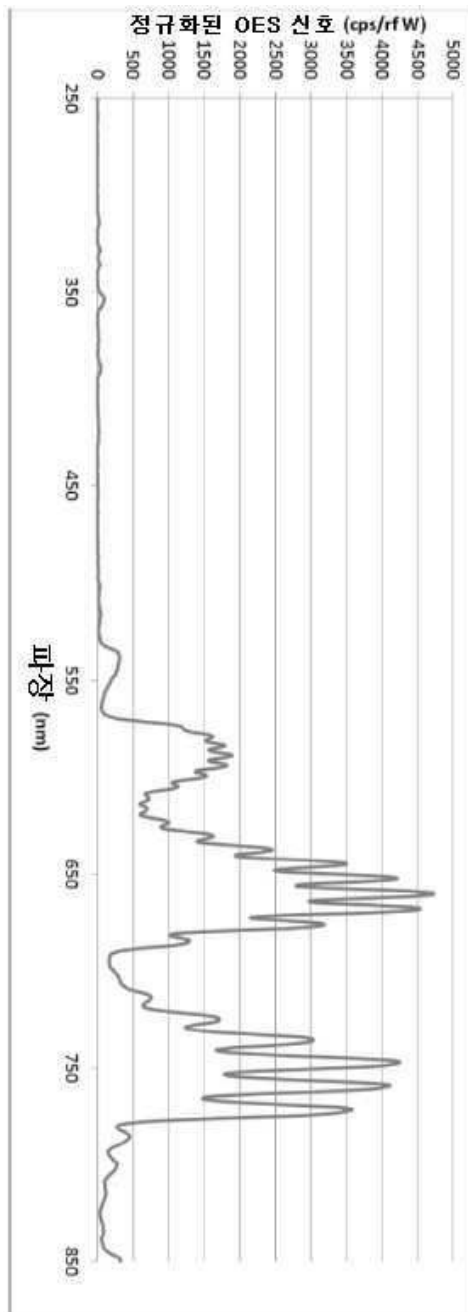
도면3d



도면3e



도면4



도면5

