



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년09월12일
(11) 등록번호 10-1897494
(24) 등록일자 2018년09월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 21/02 (2006.01) H01L 21/324 (2017.01)
(52) CPC특허분류
H01L 21/02249 (2013.01)
H01L 21/02269 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-0081111
(22) 출원일자 2017년06월27일
심사청구일자 2017년06월27일
(56) 선행기술조사문헌
T. NGO et. al., Journal of Electronic
Materials. Vol. 46, No.6, 18 January 2017,
pp. 3499-3506
KR1020070096401 A
US20010032997 A1

(73) 특허권자
충남대학교산학협력단
대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)
(72) 발명자
홍순구
대전광역시 유성구 상대로 16, 513동 1603호(상대
동, 도안신도시5블록트리폴시티아파트)
고시참
대전광역시 유성구 대학로 99 충남대학교 공과대
학 1호관 302-2호(궁동)
(74) 대리인
김원준

전체 청구항 수 : 총 7 항

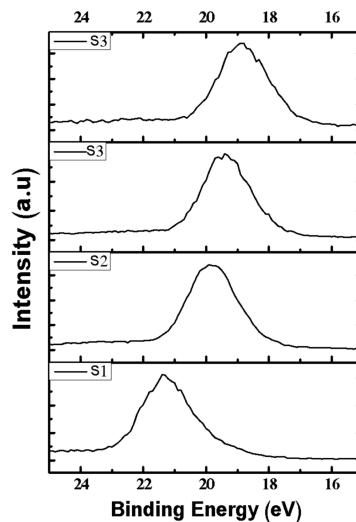
심사관 : 양진석

(54) 발명의 명칭 산화질화갈륨 박막의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 산화갈륨과 동일한 결정구조를 가지며 산화갈륨의 넓은 밴드갭을 유지하면서도 산화갈륨에 비해 표면 거칠기를 저감시키고, 밴드갭을 미세하게 조절할 수 있는 산화질화갈륨 박막의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 갈륨과 함께 산소와 질소의 혼합 플라즈마 가스를 공급하여 분자선 에피택시(MBE, Molecular Beam Epitaxy) 방법에 의해 기판 상에 박막을 성장시키는 것을 특징으로 하는 산화질화갈륨 단결정 박막의 제조방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01L 21/02274 (2013.01)

H01L 21/02598 (2013.01)

H01L 21/324 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

갈륨과 함께 산소와 질소의 혼합 플라즈마 가스를 공급하여 분자선 에피택시(MBE, Molecular Beam Epitaxy) 방법에 의해 기판 상에 박막을 성장시키는 것을 특징으로 하는 산화질화갈륨 단결정 박막의 제조방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 산화질화갈륨의 결정구조는 단사정(monoclinic) 구조인 것을 특징으로 하는 산화질화갈륨 단결정 박막의 제조방법.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 기판은 사파이어 기판 또는 단결정 산화갈륨 기판 또는 단결정 질화갈륨 기판 또는 탄화규소 기판인 것을 특징으로 하는 산화질화갈륨 단결정 박막의 제조방법.

청구항 4

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

박막의 성장 전에 상기 기판은 산소 플라즈마 분위기에서 열처리하는 것을 특징으로 하는 산화질화갈륨 단결정 박막의 제조방법.

청구항 5

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 산소와 질소의 혼합비는 20:1~10:5의 범위인 것을 특징으로 하는 산화질화갈륨 단결정 박막의 제조방법.

청구항 6

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 산화질화갈륨 박막의 밴드갭 에너지는 4.5~4.9 eV로, 상기 산소와 질소의 혼합비에 의해 조절되는 것을 특징으로 하는 산화질화갈륨 단결정 박막의 제조방법.

청구항 7

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 산화질화갈륨 박막의 제곱근 표면거칠기는 3nm 이하인 것을 특징으로 하는 산화질화갈륨 단결정 박막의 제조방법.

청구항 8

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 산화갈륨과 동일한 결정구조를 가지며 산화갈륨의 넓은 밴드갭을 유지하면서도 산화갈륨에 비해 표면 거칠기를 저감시키고, 밴드갭을 미세하게 조절할 수 있는 산화질화갈륨 박막의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 전력 반도체는 전기 에너지의 활용을 위하여 직류·교류 변환, 전압, 주파수 변화 등의 제어 처리를 수행하는 반도체로, 전기로 작동하는 제품의 작동여부와 성능을 결정짓는 핵심 부품이다. 전력 반도체는 청소기, 세탁기와 같은 가정용 전자제품에서 엘리베이터, 지하철, 산업용 기계까지 광범위하게 사용되며, 스마트 그리드, 전기자동차, 사물인터넷과 같은 신산업의 성장과 맞물려 신규 수요가 급성장하고 있다.

[0003] 전력 반도체는 크게 디스크리트(Discretes)와 파워 모듈(Power Modules)로 나눌 수 있다. 디스크리트는 전원관리 제품으로 다이오드, 트랜지스터, 정류기, 사이리스터로 구성된다. 트랜지스터는 가장 크게 성장하고 있는 분야로 양극성 트랜지스터와 MOSFET, IGBT를 포함한다. 파워 모듈은 하나의 패키지 안에 두 개 이상의 디스크리트 제품과 집적회로(IC)를 통합한 것을 말한다.

[0004] 초기 전력 반도체 소자는 실리콘(Si)을 기반으로 하였으나, 물성의 본질적인 한계로 인하여 기술발전 대비 성능 개선의 한계에 도달하였다. 이에 넓은 밴드갭(WB, wide bandgap)을 갖는 질화갈륨(GaN, 3.4 eV)과 탄화규소(SiC)가 대안으로 제시되었다. 특히 질화갈륨은 높은 임계전압, 높은 전자이동도, 높은 전자포화속도 등 다른 반도체 물질에 비해 우수한 물질적 특성을 가지고 있어 고주파, 고전력 및 고온의 반도체 소자로 널리 이용되고 있다.

[0005] 최근에는 질화갈륨과 탄화규소와 비교하여 파워 퍼포먼스 측면에서 더욱 우수한 효율을 갖는 산화갈륨(갈륨옥사이드, Ga_2O_3)이 차세대 전력 반도체 소자의 소재로 주목받고 있다. 산화갈륨은 질화갈륨보다 더 넓은 UWB(ultra-wide bandgap, 4.9~5 eV) 특성을 나타내어, 박막의 두께를 질화갈륨이나 탄화규소의 1/3 수준으로 얇게 성장시켜도 질화갈륨이나 탄화규소 수준의 항복전압 특성을 나타낼 수 있다. 또한, 용융성장(melt growth) 및 실온에서의 도핑이 가능하여 이에 따른 비용이 절감될 수 있으므로 질화갈륨이나 탄화규소 대비 제조비용이 1/3~1/5 수준으로 경제적이며, 대면적 기판의 제작이 가능하여 전력 반도체를 위한 이상적인 소재로 주목받고 있다. 특히 항복전압이 2 kV 이상인 100 kW 급의 고전력이 필요한 분야에 대한 활용성이 매우 높을 것으로 기대된다.

[0006] 산화갈륨은 용융액을 사용하여 단결정 기판을 제작하는 것이 알려져 있으나, 용융액 성분의 증발이나 불안정 상장으로 인해 결정 상장을 제어하는 것이 어렵기 때문에 대면적의 기판을 우수한 품질로 제조하는 데에는 적용하기 곤란하였다. PLD(Pulsed Laser Deposition)에 의한 박막 성장은 타겟으로부터 산화갈륨이 클러스터의 형태로 유리되어 기판에 퇴적되는 현상이 발생하여 제조된 박막의 표면평탄성이 낮은 문제가 있었다. 산화갈륨 박막을 전력 반도체에 효율적으로 적용하기 위해서는 우수한 계면특성을 나타내도록 표면거칠기 값이 낮은 우수한 품질의 단결정성 박막을 제조하여야 한다. 이에 한국 등록특허 제10-0787272호는 β -Ga₂O₃계 단결정 기판 상에 PLD에 의해 산화갈륨 박막을 성장시키는 것에 의해 표면거칠기를 향상시킬 수 있음을 보고하였다. 한국 등록특허 제10-0774359호는 갈륨나이트라이드 박막 상에 분자선 에피택시(MBE, molecular beam epitaxy)에 의해 산화갈륨 박막을 성장시키고, 이를 이용하여 발광소자와 투명 전계효과 트랜지스터를 제조하였다. 산화갈륨 박막의 에피성장은 β -Ga₂O₃ 기판 위에 동종의 β -Ga₂O₃ 단결정층을 성장하거나, 사파이어 등 이종기판 위에 α -Ga₂O₃ 단결정층을 성장하는 기술이다. 분자선 에피택시법은 불순물 혼입 등이 적은 장점이 있으나, 성장온도가 낮기 때문에 표면에 흡착된 갈륨 원자의 이동거리가 짧아 기동 형태의 에피택시가 형성되거나, 성장 조건에 따라 성장 표면에 클러스터나 수 마이크로 크기의 공극이 형성되기도 한다. 등록특허 제10-0774359호에서 제조된 산화갈륨 박막은 역시 산소의 공급량이 0에서 15 sccm으로 증가함에 따라 유전특성은 향상되었으나, 박막의 표면거칠기는 0.738 nm에서 5.432 nm로 증가하여 표면평탄성이 낮은 문제가 있었다. 이에 전력반도체 소재로서 산화갈

를의 특성을 향상시키기 위해서는 결정구조에 영향을 미치지 않아 UWB 특성을 유지하면서도, 표면평탄성이 우수한 박막 제조방법의 개발이 요구된다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0007] (특허문헌 0001) 한국 등록특허 제10-0787272호
(특허문헌 0002) 한국 등록특허 제10-0774359호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0008] 본 발명은 산화갈륨 수준의 넓은 밴드갭을 유지하면서도 표면평탄도가 높아 반도체 소자에 적용 시 계면특성이 우수한 박막의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [0009] 또한 본 발명은 밴드갭 에너지의 조절이 가능한 산화갈륨 기반의 박막의 제조방법을 제공하는 것을 다른 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0010] 진술한 목적을 달성하기 위한 본 발명은 갈륨과 함께 산소와 질소의 혼합 플라즈마 가스를 공급하여 분자선 에피택시(MBE, Molecular Beam Epitaxy) 방법에 의해 기판 상에 박막을 성장시키는 것을 특징으로 하는 산화질화갈륨 단결정 박막의 제조방법에 관한 것이다.
- [0011] 분자선 에피택시 방법은 진공상태의 기판에 분자선을 충돌시켜 단결정 박막을 성장시키는 것으로, 본 발명은 분자선 에피택시에 의한 산화갈륨 박막의 제조방법에서 산소 플라즈마가 아닌 산소와 질소의 혼합 플라즈마 가스를 공급하여 산화질화갈륨 단결정 박막을 제조하는 것이다.
- [0012] 본 발명의 방법에 의해 성장된 산화질화갈륨 단결정 박막은 분자선 에피택시 방법에 의해 생성된 산화갈륨의 결정형인 단사정(monoclinic) 구조와 동일한 단사정 결정구조를 갖는다.
- [0013] 분자선 에피택시 방법에서는 기판의 결정격자를 따라 에피성장이 일어나기 때문에, 성장되는 산화질화갈륨 단결정 박막과의 격자 부정합 차이가 적은 기판을 사용하는 것이 바람직하다. 격자 부정합이 큰 경우에는 부정합전위, 전파(threading) 전위, 적층결합 및 반전 도메인 경계(IDB, inversion domain boundary) 등의 결함이 발생할 수 있으며, 이러한 결함은 소자의 수명을 단축시키고 성능을 저하시킨다. 산화질화박막의 성장에 사용될 수 있는 기판으로는 사파이어 기판, 단결정 산화갈륨 기판, 단결정 질화갈륨 기판 또는 탄화규소 기판을 예시할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니며 산화질화박막과 격자 부정합 차가 적다면 사용이 가능할 것이다.
- [0014] 산화질화갈륨 박막의 성장 시 성장되는 막의 결정성 및 결정질 향상을 위하여 기판은 세정과정을 거치는 것이 바람직하다. 세정은 단순히 세척액을 사용한 세정 뿐 아니라, 화학용액을 사용하는 화학적인 세정을 포함하는 것이 좋다. 특히, 박막의 성장 직전에 산소 플라즈마 분위기에서 열처리하는 공정을 거치는 것이 더욱 바람직하다. 상기 열처리는 600~1200℃의 분위기에서 이루어지는 것이 바람직한데, 이와 같은 기판의 전처리 공정에서 기판에 존재할 수 있는 이물질이나 오염의 제거, 기판에 존재하는 스크래치와 같은 공정결함을 감소시킬 수 있을 뿐 아니라 기판 평탄성의 향상, step과 terrace의 형성과 같이 박막 성장을 위한 기판품질의 향상이 가능하다.
- [0015] 박막의 성장을 위한 상기 산소와 질소의 플라즈마의 생성을 통한 산소와 질소라디칼의 공급을 위하여 산소와 질소가스의 공급이 필요하며, 이때 산소와 질소의 혼합비는 20:1~10:5의 부피비인 것이 바람직하다. 질소의 부피비가 너무 크면 밴드갭 에너지가 너무 작아지거나 Wurtzite 구조를 가지는 산화질화갈륨이 생기는 문제가 있으며, 질소의 부피비가 너무 큰 경우에는 표면평탄성이 열화되었다.
- [0016] 본 발명에 의해 제조되는 산화질화갈륨 박막의 밴드갭 에너지는 산화갈륨 박막의 밴드갭 에너지와 마찬가지로 UWB(ultra-wide bandgap) 특성을 나타내었으며, 산소와 질소의 혼합비에서 질소의 비율이 증가하는 것에 의해 점차 감소하여 산소와 질소의 혼합비에 의해 밴드갭 에너지를 4.5~4.9 eV의 범위에서 조절하는 것이

가능하였다. 제조되는 박막의 특성은 증착온도나 작업압력, 가스 유량 등의 증착 조건을 추가적으로 변경하는 것에 의해 최적화가 가능할 것이다. 상기 산화질화갈륨 박막의 제곱근 표면 거칠기는 3 nm이하로 동일 증착조건에서 질소의 비율이 증가함에 따라 그 값이 감소하였다. 특히 산소와 질소의 혼합비가 10:3 보다 질소의 비율이 큰 경우에는 표면 거칠기가 0.4 nm보다 작아 표면 평탄성이 매우 우수하였다.

[0017] 본 발명은 또한 상기 방법에 의해 제조된 산화질화갈륨 단결정 박막을 포함하는 전력 반도체 소자에 관한 것이다. 본 발명의 소자는 박막 제조 시 질소의 비율을 조절하는 것에 의해 밴드갭 에너지를 필요에 적합하게 조절할 수 있으며, 박막의 표면평탄성이 우수하여 성능이 더욱 우수한 전력 반도체 소자를 제공할 수 있다.

발명의 효과

[0018] 이상과 같이 본 발명의 방법에 의해 제조된 산화질화갈륨 박막은 산화갈륨과 동일한 결정구조를 가지며 산화갈륨 수준의 넓은 밴드갭을 유지하면서도, 산화갈륨에 비해 표면평탄도가 매우 우수하여 전력 반도체 소자에 유용하게 사용될 수 있다.

[0019] 또한 본 발명의 산화질화갈륨 박막은 질소의 혼입 농도에 의해 밴드갭을 미세하게 제어할 수 있으므로 전력 반도체 또는 넓은 밴드갭을 필요로 하는 초자외선 발광 광소자에 적용 시 요구되는 특성에 따라 박막의 성장을 효율적으로 조절할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0020] 도 1은 비교예의 산화갈륨 및 제조예의 산화질화갈륨 박막의 XPS 스펙트럼.

도 2는 도 1의 XPS 스펙트럼의 분해도.

도 3은 비교예의 산화갈륨 및 제조예의 산화질화갈륨 박막의 RHEED 패턴을 보여주는 이미지.

도 4는 비교예의 산화갈륨 및 제조예의 산화질화갈륨 박막의 XRD 스펙트럼.

도 5는 비교예의 산화갈륨 및 제조예의 산화질화갈륨 박막의 자외-가시광 흡수 스펙트럼과 이로부터 계산된 밴드갭 에너지를 보여주는 스펙트럼.

도 6은 비교예의 산화갈륨 및 제조예의 산화질화갈륨 박막의 AFM 이미지.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0021] 이하 첨부된 실시예를 들어 본 발명을 보다 상세히 설명한다. 그러나 이러한 실시예는 본 발명의 기술적 사상의 내용과 범위를 쉽게 설명하기 위한 예시일 뿐, 이에 의해 본 발명의 기술적 범위가 한정되거나 변경되는 것은 아니다. 이러한 예시에 기초하여 본 발명의 기술적 사상의 범위 안에서 다양한 변형과 변경이 가능함은 당업자에게는 당연할 것이다.

[0022] [실시예]

[0023] 제조예 : 산화질화갈륨 박막의 제조

[0024] 상용 C면(001) 사파이어 기판을 아세트, 메탄올 및 탈이온수(DI water)를 사용하여 순차적으로 10분씩 초음파 교반하여 세정하였다. 세정된 기판을 160℃에서 15분 동안 황산과 인산의 부피비 3:1 혼합물로 화학적으로 세정한 후, 탈이온수로 추가 세정하고 질소 가스를 사용하여 건조시켰다. 건조된 기판을 플라즈마 보조 분자선 에피택시(Plasma Assisted Molecular Beam Epitaxy) 성장 챔버에 도입하고, 300W의 RF 전력 및 2sccm의 산소 가스 유량을 사용하여 여기된 플라즈마로 생성된 산소 라디칼을 사용하여 850℃에서 30분 동안 열적 세정하여 기판을 준비하였다.

[0025] 기판이 장착된 플라즈마 보조 분자선 에피택시 성장 챔버 내에 미국 Veeco 사의 Sumo 분출셀(Effusion cell)을 통하여 7N 순도의 원소 갈륨(Ga)을 공급하였으며, 미국 SVAT 사의 플라즈마 셀에 산소와 질소를 동시에 흘려 플라즈마에 의해 산소와 질소 라디칼을 생성시켜 공급하여 플라즈마 보조 분자선 에피택시 방법에 의해 산화질화갈륨 박막을 성장시켰다. 박막성장 조건은 다음과 같다; 기판 온도 850℃, 산소 가스 유량 0.2~2sccm, 질소 가스 유량 0~0.3sccm, Ga flux 0.1Å/s, 박막 성장 시간 180분, 가스 도입 전 성장 챔버 압력 약 2×10^{-9} Torr, 성장 시 압력 2×10^{-5} Torr ~ 4×10^{-5} Torr.

[0026] **비교예 : 산화갈륨 박막의 제조**

[0027] 플라즈마 셀에 산소와 질소를 동시에 흘리는 대신, 산소만을 흘려주는 것을 제외하고는 제조예와 동일한 방법에 의해 산화갈륨 박막을 제조하였다.

[0028] **실시예 : 박막의 특성 평가**

[0029] **1) X선 광전자 분광(XPS, X-ray Photoelectron Spectroscopy) 분석**

[0030] 박막 내 Ga-O, Ga-N 결합의 생성을 확인하기 위하여 X-선 광전자 분광 (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) 측정을 실시하였다; Al K α 의 X-선 소스, Spot 크기 500 μ m, 스캔 step 0.02, MonoXPS의 렌즈모드, 1eV의 에너지 step 크기, 15kV-150W의 전자총, 예칭시간 30초.

[0031] 도 1은 Ga3d 전자의 결합에너지를 보여주는 XPS 스펙트럼으로, 이후 도면에서 S1은 비교예, S2~S4는 제조예의 박막을 나타내며 S1~S4 제조 시의 질소가스와 산소가스 유량은 표 1과 같다.

표 1

	질소가스 유량(sccm)	산소가스 유량(sccm)
S1	1	2
S2	0.1	1
S3	0.2	1
S4	0.3	1

[0032]

[0033] Ga3d 전자의 결합 유형에 따른 결합 에너지는 다음과 같다; Ga-Ga 18.4 eV, Ga-N 19.7 eV, Ga-O 20.8 eV. 도 1은 질소의 유량(산소에 대한 질소의 비율)이 증가함에 따라 Ga3d 전자의 결합에너지가 점차 감소하는 것을 보여주며, 이는 제조예에서 생성된 박막 내에 Ga-N 결합이 존재함을 의미한다. 이에 제조예와 비교예의 박막에 대한 XPS 스펙트럼을 각 결합으로 분해하고 이를 도 2에 도시하였다.

[0034] **2) XRD 및 RHEED 분석을 통한 결정구조 분석**

[0035] 제조예와 비교예에 의해 성장된 박막의 결정구조를 반사고에너지전자회절(RHEED, Reflection High Energy Electron Diffraction) 및 X-선 회절분석(XRD, X-ray Diffraction)으로 분석하였다.

[0036] RHEED는 전자에너지 전압 18V, 빔전류 39 μ A의 조건에서 분석하였으며, XRD는 독일 Bruker AXS사 D8 Discover model을 사용하여 $\lambda=1.5406$ nm인 Cu의 K α X-ray, 전압 40kV, 전류 40mA, 스캔 step 0.02, Step 시간 0.5s의 조건에서 분석하였다. 도 3은 RHEED 이미지이며, 도 4는 XRD 스펙트럼을 나타낸다.

[0037] 도 3과 도 4에서 비교예에 의해 성장된 박막은 산화갈륨(Ga₂O₃)이 단사정(Monoclinic) 결정구조를 갖는 것을 보여준다. 제조예에 의해 성장된 박막 역시 비교예의 RHEED 패턴과 XRD 패턴이 동일하여, 산화질화갈륨이 산화갈륨과 동일한 단사정 결정구조를 갖는 것을 확인할 수 있다.

[0038] **3) 밴드갭 에너지 측정**

[0039] 자외-가시광 분광기(Scinco사, S-3100 model)를 이용하여 제조예 및 비교예에 의해 제조된 박막의 흡수 스펙트럼을 측정하고, 이로부터 광학적 밴드갭을 계산하여 도 5에 도시하였다.

[0040] 비교예의 시료에 대해 측정된 밴드갭 에너지는 4.9 eV로 종래 알려진 산화갈륨의 밴드갭 에너지와 일치하였다. 제조예의 산화질화갈륨의 밴드갭 에너지는 4.6 eV로 질화갈륨의 밴드갭 에너지인 3.4 eV보다 매우 큰 산화갈륨의 UWB 특성을 유지하였다. 또한 산소에 대한 질소의 상대적인 유량에 의해 밴드갭을 조절할 수 있다.

[0041] **4) 박막의 표면거칠기 측정**

[0042] 박막의 표면거칠기는 계면특성에 의해 소자의 성능에 영향을 미치며, 박막의 두께가 얇아질수록 표면거칠기가 소자의 성능에 미치는 영향이 증가한다. 이에 원자력현미경(AFM, Atomic Force Microscope, Asylum Research사 MFD-3D model)을 사용하여 스캔면적 2 μ m $\times$ 2 μ m, 스캔속도 1Hz, 구동주파수 70kHz의 조건에서 제공근평균 거칠

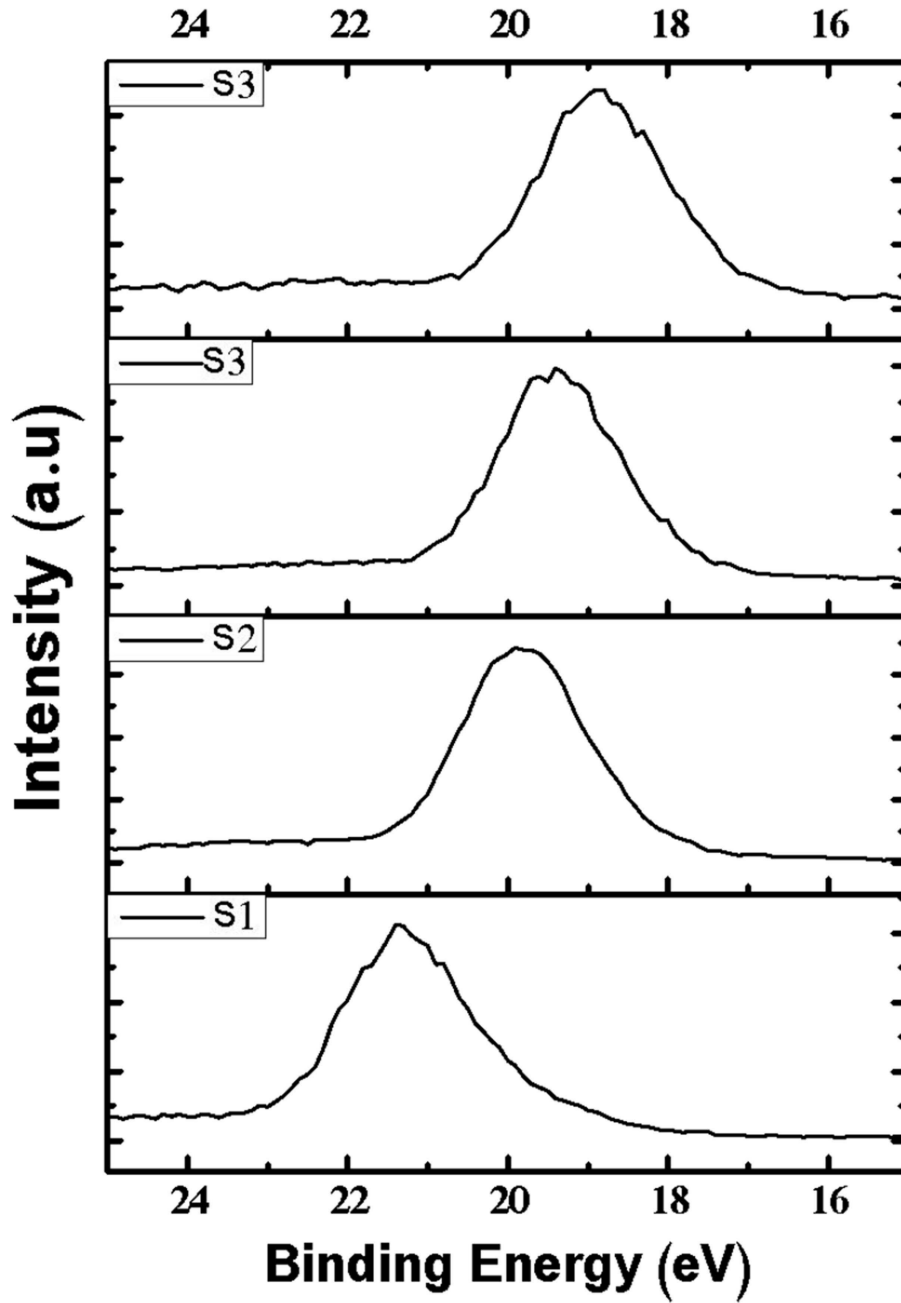
기 값으로 표면거칠기를 측정하였다.

[0043]

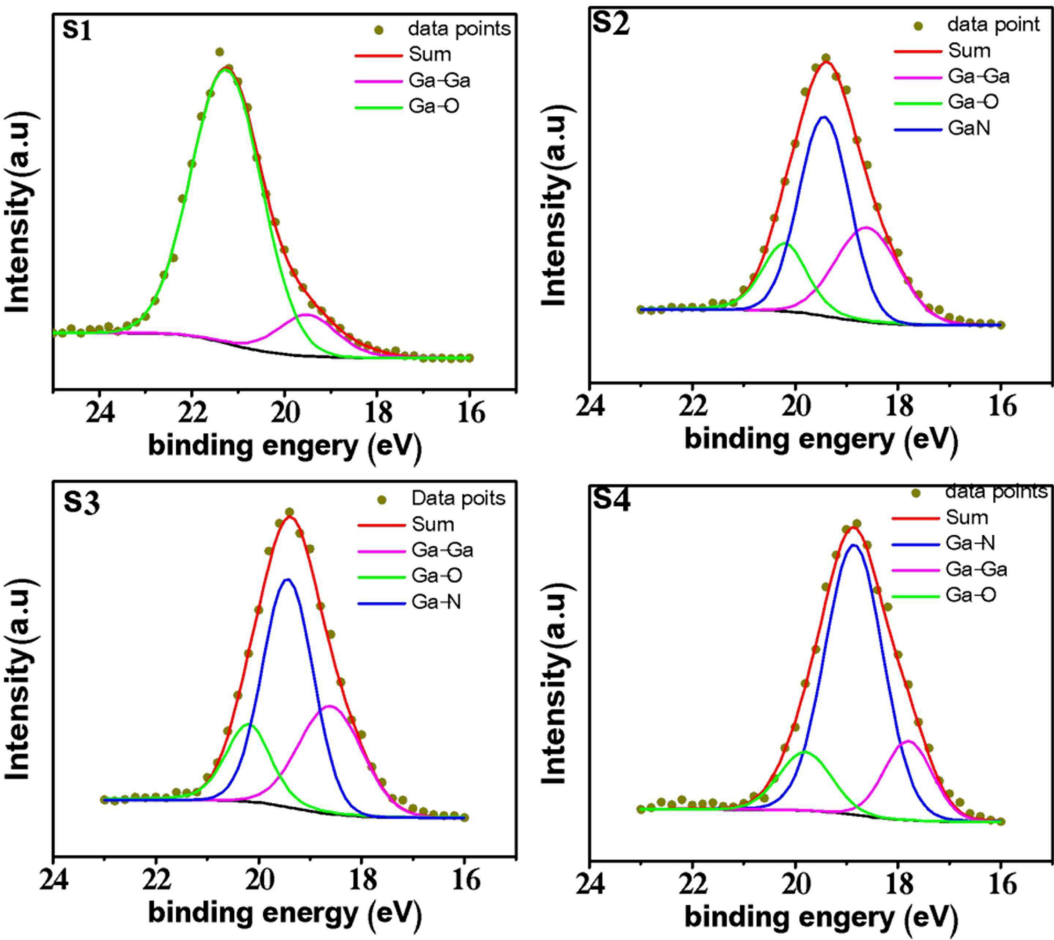
질소량이 증가함에 따라 성장된 박막은 표면거칠기가 감소하였으며, S4의 시료에서는 비교예인 S1 시료에 비해 표면 거칠기가 28% 수준으로 감소한 것을 확인할 수 있었다.

도면

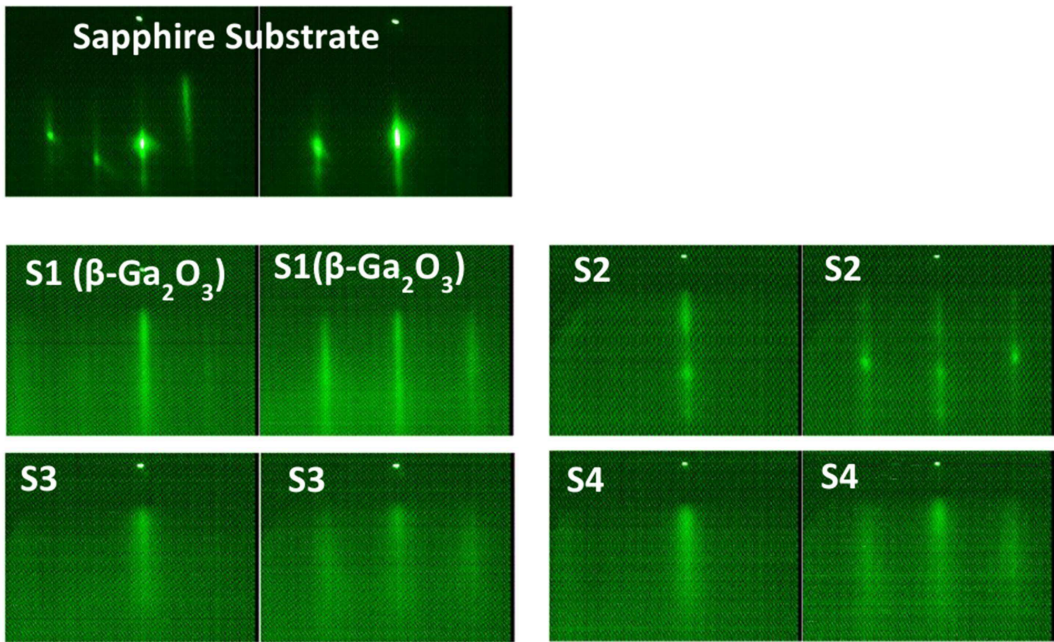
도면1



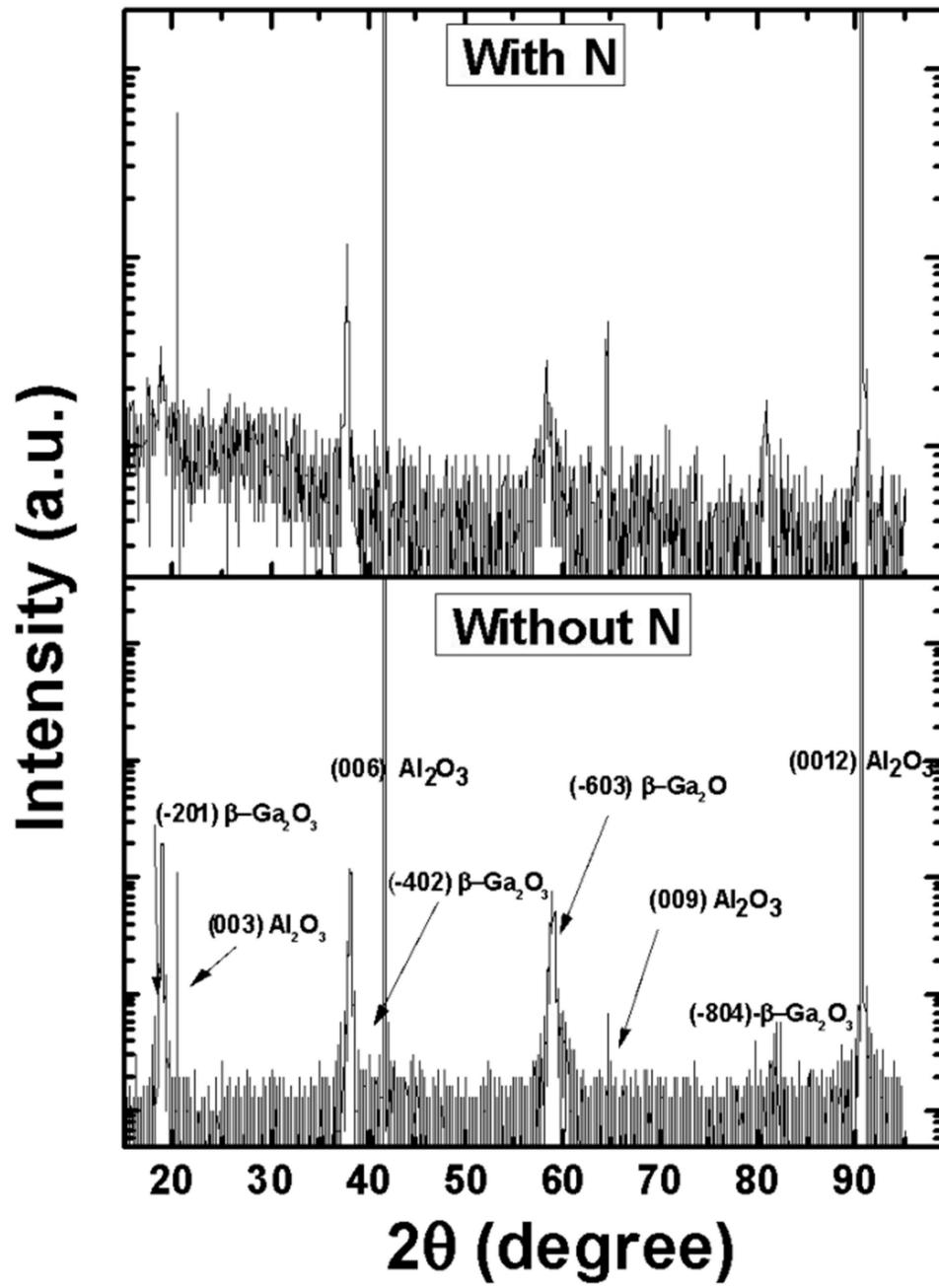
도면2



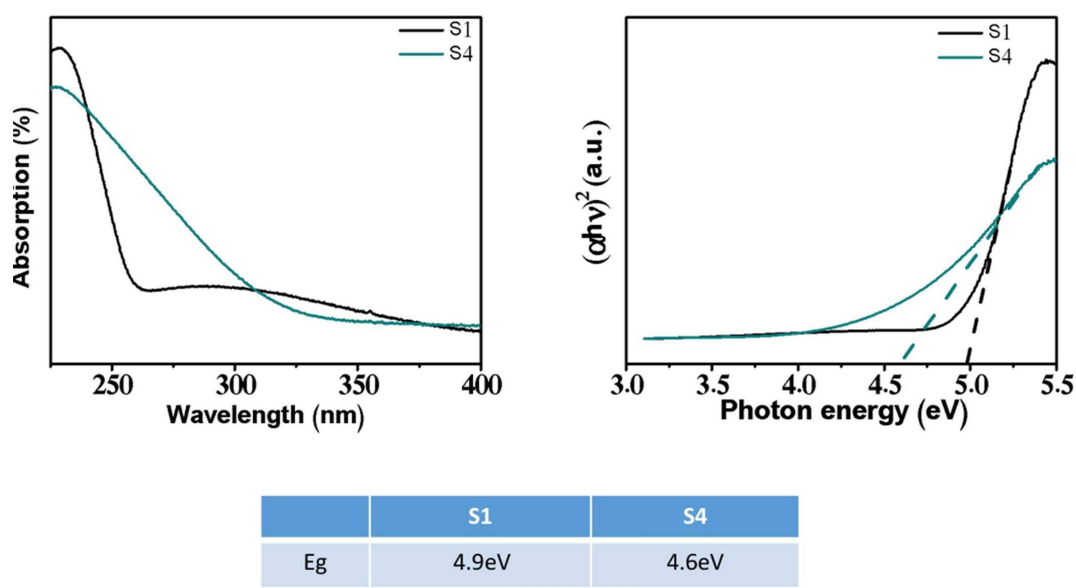
도면3



도면4



도면5



도면6

