(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0017771
(43) 공개일자 2022년02월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C30B 33/00 (2006.01) *C04B 33/10* (2006.01)
C30B 29/16 (2006.01) *C30B 33/04* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C30B 33/00 (2022.01)
C04B 33/10 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-0098184
(22) 출원일자 2020년08월05일
심사청구일자 2020년08월05일

(71) 출원인
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)
(72) 발명자
김지현
서울특별시 강남구 도곡로93길 12, 205동 302호
최용하
경기도 안양시 동안구 관악대로 488, 1207호
(74) 대리인
정은열, 김태훈

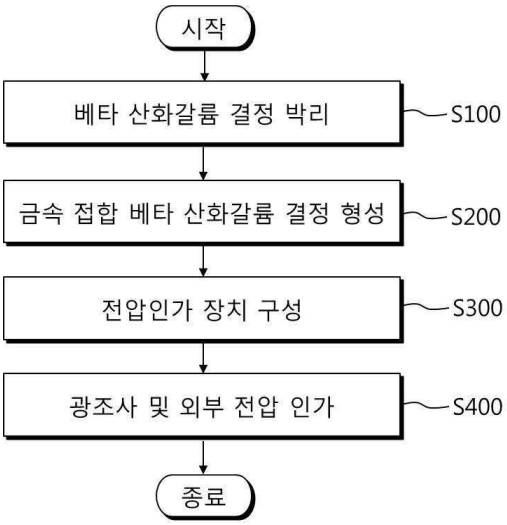
전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 **베타 산화갈륨의 결함 제거방법**

(57) 요 약

본 발명은 베타 산화갈륨의 결함 제거방법에 관한 것으로, 본 발명의 실시예에 따른 베타 산화갈륨의 결함 제거 방법은 (a) 단결정 벌크 베타 산화갈륨 기판(bulk β-Ga_2O_3 substrate)으로부터 베타 산화갈륨 결정을 기계적으로 박리하는 단계(S100), (b) 박리된 베타 산화갈륨 결정의 일면에 금속층을 접합하는 단계(S200), (c) 금속판을 캐소드(cathode)로 하고, 금속층이 접합된 베타 산화갈륨 결정을 애노드(anode)로 하여, 캐소드와 애노드를 전원에 연결하는 단계(S300), 및 (d) 캐소드와 애노드를 전해질 용액 내에 침지시키고, 베타 산화갈륨 결정에 자외선(UV)를 조사하면서, 전압을 인가하는 단계(S400)를 포함한다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C30B 29/16 (2013.01)
C30B 33/04 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1415165898
과제번호	19-CM-BR-03-MKE
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	국방과학연구소
연구사업명	민군기술협력사업
연구과제명	220mW급 UV-LED 및 화학/생물 작용제 제독/살균기 개발
기 여 율	1/1
과제수행기관명	세미콘라이트
연구기간	2020.01.01 ~ 2020.12.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

(a) 단결정 벌크 베타 산화갈륨 기판(bulk β-Ga_2O_3 substrate}으로부터 베타 산화갈륨 결정을 기계적으로 박리하는 단계;

(b) 박리된 상기 베타 산화갈륨 결정의 일면에 금속층을 접합하는 단계;

(c) 금속판을 캐소드(cathode)로 하고, 상기 금속층이 접합된 상기 베타 산화갈륨 결정을 애노드(anode)로 하여, 상기 캐소드와 상기 애노드를 전원에 연결하는 단계; 및

(d) 상기 캐소드와 상기 애노드를 전해질 용액 내에 침지시키고, 상기 베타 산화갈륨 결정에 자외선(UV)를 조사하면서 전압을 인가하는 단계;를 포함하는 베타 산화갈륨의 결함 제거방법.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 (b) 단계는,

상기 베타 산화갈륨 결정의 일면에 Ti 및 Au를 순차적으로 증착하여 Ti/Au 층을 형성하는 단계; 및

상기 Ti/Au 층과 상기 베타 산화갈륨 결정 사이에 오믹 접합(Ohmic contact)이 형성되도록 어닐링(annealing)하는 단계;를 포함하는 베타 산화갈륨의 결함 제거방법.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 금속판은, 메쉬 구조(mesh-structure)의 백금판(Pt plate)인 베타 산화갈륨의 결함 제거방법.

청구항 4

청구항 1에 있어서,

상기 (d) 단계에서, 인가되는 상기 전압은 15 ~ 30 V인 베타 산화갈륨의 결함 제거방법.

청구항 5

청구항 1에 있어서,

상기 (d) 단계에서, 상기 전해질 용액은, 물(H_2O)을 용매로, HF, NaOH, HNO_3, H_3PO_4, 및 H_2SO_4 로 구성된 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나 이상의 전해질이 용해된 베타 산화갈륨의 결함 제거방법.

청구항 6

청구항 5에 있어서,

상기 전해질 용액은, 상기 H_3PO_4가 80 ~ 90 wt%로 용해된 베타 산화갈륨의 결함 제거방법.

청구항 7

청구항 1에 있어서,

상기 (d) 단계에서, 상기 전해질 용액은, 120 ~ 160 ℃의 온도로 유지되는 베타 산화갈륨의 결함 제거방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 베타 산화갈륨의 결함 제거방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 베타 산화갈륨 기반 소자의 성능 향상을 위해 베타 산화갈륨 결정 내의 결함을 효과적으로 제거하기 위한 기술에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 산화갈륨(Ga_2O_3)은 높은 항복 전압과 Baliga's figure of merit 등 우수한 전기적 특성을 갖는 반도체 물질로, 종래 전력 반도체 물질인 탄화규소, 질화갈륨(GaN)을 대체할 수 있는 소재로 주목받고 있다. 또한, 4.9 eV의 넓은 밴드갭(bandgap)과 열적, 화학적 안정성을 가지므로, 솔라 블라인드 광검출기(solar-blind photodetector) 등과 같은 UV 광전소자에의 응용이 기대되고 있다. 이러한 산화갈륨은 α, β, δ, ε, γ의 다섯 종류의 상(phase)으로 존재하는데, 그 중 단사정계 베타 산화갈륨(monoclinic β-Ga_2O_3)이 물리적, 화학적, 열적으로 가장 안정하기 때문에 실제 소자 제작에 활용될 수 있다.

[0004] 이러한 베타 산화갈륨의 우수한 특성에도 불구하고 소자의 제작 공정에서 개선이 필요하다. 소자 제작을 위해서는 성장, 패터닝, 식각 등 다양한 공정들이 요구되는데, 베타 산화갈륨의 우수한 화학적 안정성 때문에 반응이 잘 일어나지 않아, 식각이 어렵다. 하기 선행기술문헌의 특허문헌에 개시된 건식 식각은 반응성 기체와 산소, 황 또는 셀레늄 기체를 반응기에 유입시키고 이들의 플라즈마를 이용해 식각하는데, 이때 높은 에너지를 갖는 플라즈마가 베타 산화갈륨 표면을 손상시킬 수 있다. 이러한 플라즈마에 의한 손상뿐만 아니라, 성장 공정 중에 베타 산화갈륨 결정 내에 발생하는 결함은 결국 소자의 성능을 저해하게 된다.

[0005] 이에 베타 산화갈륨의 결함을 제거하기 위한 방안이 절실히 요구되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) KR 2000-0067108 A

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명은 상술한 종래기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로, 본 발명의 일 측면은 벌크 베타 산화갈륨 기판으로부터 베타 산화갈륨 결정을 박리한 후에, 박리된 베타 산화갈륨 결정에 금속 접합을 형성하고, 전해질 용액 내에서 외부 전압을 인가하면서 광조사하는 베타 산화갈륨의 결함 제거방법을 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명의 실시예에 따른 베타 산화갈륨의 결함 제거방법은 (a) 단결정 벌크 베타 산화갈륨 기판(bulk β-Ga_2O_3 substrate}으로부터 베타 산화갈륨 결정을 기계적으로 박리하는 단계; (b) 박리된 상기 베타 산화갈륨 결정의 일면에 금속층을 접합하는 단계; (c) 금속판을 캐소드(cathode)로 하고, 상기 금속층이 접합된 상기 베타 산화갈륨 결정을 애노드(anode)로 하여, 상기 캐소드와 상기 애노드를 전원에 연결하는 단계; 및 (d) 상기 캐소드와 상기 애노드를 전해질 용액 내에 침지시키고, 상기 베타 산화갈륨 결정에 자외선(UV)를 조사하면서 전압을 인가하는 단계;를 포함한다.

[0011] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 베타 산화갈륨의 결함 제거방법에 있어서, 상기 (b) 단계는, 상기 베타 산화갈륨 결정의 일면에 Ti 및 Au를 순차적으로 증착하여 Ti/Au 층을 형성하는 단계; 및 상기 Ti/Au 층과 상기 베타 산화갈륨 결정 사이에 오믹 접합(Ohmic contact)이 형성되도록 어닐링(annealing)하는 단계;를 포함할 수 있다.

[0012] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 베타 산화갈륨의 결함 제거방법에 있어서, 상기 금속판은, 메쉬 구조(mesh-structure)의 백금판(Pt plate)일 수 있다.

[0013] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 베타 산화갈륨의 결함 제거방법에 있어서, 상기 (d) 단계에서, 인가되는 상기 전압은 15 ~ 30 V일 수 있다.

[0014] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 베타 산화갈륨의 결함 제거방법에 있어서, 상기 (d) 단계에서, 상기 전해질 용액은, 물(H_2O)을 용매로, HF, NaOH, HNO_3, H_3PO_4, 및 H_2SO_4 로 구성된 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나 이상의 전해질이 용해될 수 있다.

[0015] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 베타 산화갈륨의 결함 제거방법에 있어서, 상기 전해질 용액은, 상기 H_3PO_4가 80 ~ 90 wt%로 용해될 수 있다.

[0016] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 베타 산화갈륨의 결함 제거방법에 있어서, 상기 (d) 단계에서, 상기 전해질 용액은, 120 ~ 160 ℃의 온도로 유지될 수 있다.

[0018] 본 발명의 특징 및 이점들은 첨부도면에 의거한 다음의 상세한 설명으로 더욱 명백해질 것이다.

[0019] 이에 앞서 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이고 사전적인 의미로 해석되어서는 아니되며, 발명자가 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.

발명의 효과

[0021] 본 발명에 따르면, 전해질 용액 내에서 금속 접합 베타 산화갈륨 결정에 외부 전압을 인가하고, 광을 조사함으로써, 베타 산화갈륨 결정에 대한 식각 반응을 촉진하고, 나아가 베타 산화갈륨 결정 내의 결함을 효과적으로 제거할 수 있다.

[0022] 이렇게 결함이 제거된 베타 산화갈륨을 그 기반 소자에 적용하는 경우 소자의 성능향상에 기여할 수 있고, 나아가 빠른 속도로 베타 산화갈륨을 식각할 수 있을 뿐만 아니라, 전해질 용액의 종류, 농도, 온도, 및 외부 전압 조절을 통해 미세하게 식각 속도를 제어할 수 있으므로 정밀한 소자 제조 공정에 적용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0024] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 베타 산화갈륨의 결함 제거방법을 나타내는 순서도이다.

도 2는 본 발명의 실시예에 따른 베타 산화갈륨의 결합 제거방법의 광조사 및 외부 전압 인가 공정을 도시하는 도면이다.

도 3의 (a)는 실험예 1에 따른 베타 산화갈륨 결정의 박리 공정을 도시하고, 도 3의 (b)는 금속 접합 베타 산화갈륨 결정의 제조 공정을 도시하며, 도 3의 (c)는 식각 및 결함 제거 공정을 도시하는 도면이다.

도 4의 (a)는 실험예 1에 따른 H_3PO_4 전해질 용액에 침지된 상태에서 UV-C 광에 노출되는 동안 평형 상태

(equilibrium)에 이른 베타 산화갈륨의 밴드 다이어그램(band diagram)이고, 도 4의 (b)는 전압이 추가적으로 인가된 상태에서의 베타 산화갈륨의 밴드 다이어그램(band diagram)이다.

도 5의 (a) 내지 (d)는 실험예 1에 따른 10, 15, 20, 30 V의 전압이 각각 인가되어 식각 및 결함 제거가 진행된 베타 산화갈륨 표면의 광학 현미경 이미지이고, 도 5의 (e)는 전압에 따른 식각 속도 그래프이다.

도 6의 (a)는 실험예 1에 따른 전해질 용액 온도에 따른 식각 속도 그래프이고, 도 6의 (b)는 활성화 에너지 값을 산출하는 그래프이다.

도 7의 (a) 내지 (c)는 실험예 1에 따라 결함이 제거된 베타 산화갈륨 결정의 주사전자현미경(SEM) 이미지이고, 도 7의 (d) 내지 (e)는 베타 산화갈륨 결정의 모델을 도시한 도면이다.

도 8의 (a)는 실험예 2에 따라 제조된 솔라 블라인드 UV 광검출기(photoconductive-type β-Ga_2O_3 solar-blind UV photodetector)의 개략적인 단면도이고, 도 8의 (b)는 반복적으로 광원을 턴 온 및 턴 오프할 때 상기 UV 광검출기의 정규화된 출력전류(normalized current) 그래프이며, 도 8의 (c)는 식각 전 상기 UV 광검출기의 정규화된 출력전류(normalized current) 그래프이고, 도 8의 (d)는 식각 후 상기 UV 광검출기의 정규화된 출력전류(normalized current) 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0025] 본 발명의 목적, 특정한 장점들 및 신규한 특징들은 첨부된 도면들과 연관되어지는 이하의 상세한 설명과 바람직한 실시예들로부터 더욱 명백해질 것이다. 본 명세서에서 각 도면의 구성요소들에 참조번호를 부가함에 있어서, 동일한 구성 요소들에 한해서는 비록 다른 도면상에 표시되더라도 가능한 한 동일한 번호를 가지도록 하고 있음에 유의하여야 한다. 또한, "제1", "제2" 등의 용어는 하나의 구성요소를 다른 구성요소로부터 구별하기 위해 사용되는 것으로, 구성요소가 상기 용어들에 의해 제한되는 것은 아니다. 이하, 본 발명을 설명함에 있어서, 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있는 관련된 공지 기술에 대한 상세한 설명은 생략한다.

[0026] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시형태를 상세히 설명하기로 한다.

[0028] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 베타 산화갈륨의 결함 제거방법을 나타내는 순서도이고, 도 2는 본 발명의 실시예에 따른 베타 산화갈륨의 결합 제거방법의 광조사 및 외부 전압 인가 공정을 도시하는 도면이다.

[0029] 도 1 내지 도 2에 도시된 바와 같이, 본 발명의 실시예에 따른 베타 산화갈륨의 결함 제거방법은 (a) 단결정 벌크 베타 산화갈륨 기판(bulk β-Ga_2O_3 substrate}으로부터 베타 산화갈륨 결정을 기계적으로 박리하는 단계(S100), (b) 박리된 베타 산화갈륨 결정의 일면에 금속층을 접합하는 단계(S200), (c) 금속판을 캐소드(cathode)로 하고, 금속층이 접합된 베타 산화갈륨 결정을 애노드(anode)로 하여, 캐소드와 애노드를 전원에 연결하는 단계(S300), 및 (d) 캐소드와 애노드를 전해질 용액 내에 침지시키고, 베타 산화갈륨 결정에 자외선(UV)를 조사하면서, 전압을 인가하는 단계(S400)를 포함한다.

[0031] 본 발명은 베타 산화갈륨(β-Ga_2O_3) 기반 소자의 성능 향상을 위해 베타 산화갈륨 결정 내의 결함을 효과적으로 제거하기 위한 기술에 관한 것이다. 탄화규소, 질화갈륨(GaN) 반도체의 대체 소재로 주목받고 있는 베타 산화갈륨은 우수한 화학적 안정성으로 인해 화학적 식각이 어렵고, 건식 식각을 실행하더라도 고에너지의 플라즈마에 의해 표면이 손상될 수 있으며, 성장 중에 발생하는 결정 내부의 결함으로 인해 소자의 성능을 저해하게 되는 문제가 있는바, 이에 대한 해결방안으로서 본 발명이 안출되었다. 즉, 본 발명에 따르면, 베타 산화갈륨 결정을 효과적이고 빠르게 식각할 수 있고, 특히 결정 내부의 결함을 효과적으로 제거할 수 있다.

[0032] 구체적으로, 본 발명에 따른 베타 산화갈륨의 결함 제거방법은, 베타 산화 갈륨 결정 박리 단계(S100), 금속 접합 베타 산화갈륨 결정 형성 단계(S200), 전압인가 장치 구성 단계(S300), 및 광조사 및 외부 전압 인가 단계(S400)를 포함한다.

[0034] 여기서, 베타 산화갈륨 결정 박리 단계(S100)는 단결정 벌크 베타 산화갈륨 기판(bulk β-Ga_2O_3 substrate}으로부터 베타 산화갈륨 결정을 박리하는 공정이다. 베타 산화가륨은 단사정계 결정 구조(monoclinic crystal

structure)를 가지고, 격자상수(lattice constant)는 결정방향에 따라 크게 다르다. (-201) 방향으로 성장된 벌크 산화갈륨 기판의 경우에 (100) 면(plane)을 따라서는 절단이 용이하므로, 기계적 힘을 가하여 이로부터 베타 산화갈륨 결정을 박리할 수 있다. 박리된 베타 산화갈륨은 30 ~ 50 ㎛의 두께로 형성될 수 있다.

[0036] 금속 접합 베타 산화갈륨 결정 형성 단계(S200)는 박리된 베타 산화갈륨 결정의 일면에 금속층을 접합하는 공정이다. 베타 산화갈륨 결정에 외부 전압을 인가하기 위해서, 애노드(anode) 전극을 형성하는 것이다. 일례로, 박리된 베타 산화갈륨의 일면에 Ti를 증착하여 Ti 층을 형성하고, 그 위에 Au를 증착하여, Ti 및 Au가 순차적으로 증착된 Ti/Au 층을 형성한 다음에, 어닐링(annealing) 처리를 실행할 수 있다. 여기서, 어닐링을 통해, Ti/Au 층과 베타 산화갈륨 결정 사이에 오믹 접합(Ohmic contact)이 형성된다. 이때, Ti 층은 45 ~ 55 ㎚ 두께로, Au 층은 95 ~ 105 ㎚ 두께로 형성될 수 있다. 다만, 금속층이 반드시 상기 두께의 Ti/Au 층으로 형성되어야 하는 것은 아니고, 금속 접합 베타 산화갈륨이 애노드로 작동할 수 있기만 하면 금속층의 종류 및 두께가 제한될 필요는 없다.

[0038] 전압인가 장치 구성 단계(S300)는 금속 접합 베타 산화갈륨 결정을 애노드로 하고, 금속판을 캐소드(cathode)로 하여, 그 애노드와 캐소드를 전원에 전기적으로 연결하는 공정이다. 이때, 금속 접합 베타 산화갈륨 결정의 금속층을 전원과 연결한다. 캐소드로 사용되는 금속판은 전극 소재이기만 하면 특별한 제한이 없지만, 일례로 메쉬 구조(mesh-structure)의 백금판(Pt plate)을 사용할 수 있다. 백금은 반응성이 낮고 전기전도가 우수한 금속이고, 메쉬 구조는 전해질 용액에 침지될 때에 전해질 용액과 닿는 표면적이 넓어서 베타 산화갈륨 결정에 대한 식각 및 결함 제거 반응을 촉진할 수 있다.

[0040] 광조사 및 외부 전압 인가 단계(S400)는 베타 산화갈륨 결정에 대한 식각 및 결함 제거반응을 실질적으로 수행하는 공정이다. 여기서, 반응기에 준비된 전해질 용액 내에 상기 캐소드와 애노드를 침지시킨다. 전해질 용액은 용매 내에 전해질이 용해된 것으로서, 식각 성질이 있는 산이나 염기성 용액을 사용할 수 있다. 일례로 물(H_2O)을 용매로, HF, NaOH, HNO_3, H_3PO_4, 및 H_2SO_4 로 구성된 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나 이상의 전해질이 용해된 전해질 용액을 사용할 수 있다. 구체적인 실시예로서, 물에 80 ~ 90 wt%의 H_3PO_4가 용해된 전해질 용액을 사용할 수 있다. 본 발명에 있어서, 전해질 용액의 온도는 베타 산화갈륨 결정의 식각 속도에 영향을 미치는 중요한 요소이다. 이에 식각 속도의 향상을 위해서, 전해질 용액의 온도는 120 ~ 160 ℃로 유지되는 것이 바람직하다.

[0041] 캐소드와 베타 산화갈륨 결정(애노드)가 전해질 용액 내에 침지된 상태에서, 베타 산화갈륨 결정에, 베타 산화갈륨의 밴드갭(4.6 ~ 4.9 eV)보다 높은 에너지를 가지는 광(light)인 자외선(UV)를 조사할 수 있다. 일례로, 254 ㎚ 파장의 수은 UV 램프를 사용해 자외선을 조사할 수 있다. 이러한 자외선이 베타 산화갈륨 결정에 조사되면, 광전류가 발생하여 베타 산화갈륨 결정의 표면에 전자-정공 쌍이 생성된다.

[0042] 여기서, 외부 전원을 작동시켜, 애노드, 즉 베타 산화갈륨 결정에 전압을 인가하게 되면, 더 많은 정공이 발생되게 되고, 베타 산화갈륨 결정의 표면에 축적된 전공의 반응으로 인해, 베타 산화갈륨 결정이 빠르게 식각됨과 동시에, 결정 내의 결함이 제거된다. 이때, 인가되는 전압은 식각 속도에 영향에 미치는 바, 그 전압은 15 ~ 30 V로 조정되는 것이 바람직하다.

[0044] 종합적으로, 본 발명에 따르면, 전해질 용액 내에서 금속 접합 베타 산화갈륨 결정에 외부 전압을 인가하고, 광을 조사함으로써, 베타 산화갈륨 결정에 대한 식각 반응을 촉진하고, 나아가 베타 산화갈륨 결정 내의 결함을 효과적으로 제거할 수 있다.

[0045] 이렇게 결함이 제거된 베타 산화갈륨을 그 기반 소자에 적용하는 경우 소자의 성능향상에 기여할 수 있고, 나아가 빠른 속도로 베타 산화갈륨을 식각할 수 있을 뿐만 아니라, 전해질 용액의 종류, 농도, 온도, 및 외부 전압 조절을 통해 미세하게 식각 속도를 제어할 수 있으므로 정밀한 소자 제조 공정에 적용될 수 있다.

[0047] 이하에서는 실험예를 통해 본 발명을 보다 상세하게 설명한다.

[0049] 실험예 1: 광조사 및 외부 전압 인가를 이용한 베타 산화갈륨의 식각 및 결함 제거

[0050] 도 3의 (a)는 실험예 1에 따른 베타 산화갈륨 결정의 박리 공정을 도시하고, 도 3의 (b)는 금속 접합 베타 산화갈륨 결정의 제조 공정을 도시하며, 도 3의 (c)는 식각 및 결함 제거 공정을 도시하는 도면이다.

[0051] 도 3의 (a)와 같이, EFG 법으로 성장된 n 도핑 단결정 베타 산화갈륨 기판으로부터 베타 산화갈륨 결정을 기계적으로 박리하여 분리하였다. 베타 산화갈륨은 단사정계 결정 구조(monoclinic crystal structure)를 가지고, 격자상수(lattice constant)는 결정방향에 따라 크게 다르며, (100) 면(plane)을 따라 손쉽게 절단이 가능하다. 이에, (-201) 방향으로 성장된 벌크 베타 산화갈륨 기판으로부터 베타 산화갈륨 결정을 기계적인 힘으로 분리했고, 베타 산화갈륨 결정은 벌크 기판의 측면으로부터 비스듬한 각도로 박리되었다. 박리된 베타 산화갈륨 결정의 크기는 대부분 1.5 × 0.1 ㎠ (길이 × 너비)정도로, 평탄하고, 그 표면에서 균열은 관찰되지 않았으며, 두께는 30 ~ 50 ㎛로 측정되었다.

[0052] 도 3의 (b)를 참고로, 박리된 베타 산화갈륨 결정의 말단에 Ti/Au를 50/100 nm 두께로 증착하였고, Ar 분위기에서 500℃ 로 60초 동안 급속 열 어닐링 처리를 하여 상기 금속 증착물에 대해 오믹 접합을 형성하였다.

[0053] 다음, 도 3의 (c)에 도시된 바와 같이, 금속 접합 베타 산화갈륨 결정을 양극으로, 백금 플레이트를 음극으로 하여 DC 전원에 연결하고, H_3PO_4 전해질 용액(85 wt% in H_2O)에서 254 nm 파장의 수은 UV 램프를 이용해 UV-C 광을 조사한 후에, 추가적으로 베타 산화갈륨 결정에 외부 전압을 인가함으로써, 베타 산화갈륨 결정에 대한 식각 및 결함 제거를 실행하였다. 여기서, 140℃ 전해질 용액에서 외부 전압을 5 ~ 30 V로 변경하고, 전해질 용액의 온도를 100 ~ 160℃로 조절하면서, 본 발명에 의한 식각의 외부 전압 및 전해질 온도에 대한 의존성을 조사하였다.

[0055] 평가 1: 광조사 및 외부 전압 인가를 통한 베타 산화갈륨 식각 여부 및 속도 평가

[0056] 상기 실험예 1에서 베타 산화갈륨의 밴드갭(4.6 ~ 4.9 eV)보다 높은 에너지의 UV-C 광을 조사하였을 때에, 전자-정공 쌍이 생성된다. 여기서, 외부 전압을 인가함에 따라 H_3PO_4 전해질 용액이 분해되고, 양쪽 전극에서 기포가 발생하였다.

[0057] 반도체의 밴드갭보다 큰 에너지의 광을 조사하고, 외부에서 전압을 인가하는 경우에, 화학반응을 촉진되어, 베타 산화갈륨 결정에 전자-전공 쌍이 생성된다.

[0058] 도 4의 (a)는 실험예 1에 따른 H_3PO_4 전해질 용액에 침지된 상태에서 UV-C 광에 노출되는 동안 평형 상태(equilibrium)에 이른 베타 산화갈륨의 밴드 다이어그램(band diagram)이고, 도 4의 (b)는 전압이 추가적으로 인가된 상태에서의 베타 산화갈륨의 밴드 다이어그램(band diagram)이다.

[0059] 광조사 및 외부 전압 인가에 의한 식각은 아래의 반응식에 의해 진행된다.

$$Ga_2O_3 + 2H_3PO_4 \rightarrow 2GaPO_4 + 3H_2O \quad (1)$$

[0060] $$GaPO_4 \rightarrow Ga^{3+}(aq) + PO_4^{3-}(aq) \text{ in acid solution} \quad (2)$$

[0062] 종래 화학적 식각은 베타 산화갈륨의 매우 우수한 화학적 안정성으로 인해 식각 속도가 느린 반면, 광조사 및 외부 전압 인가를 이용한 에칭은 매우 빠른 반응 속도로 진행된다. 도 4의 (b)를 참고로, 베타 산화갈륨의 밴드갭보다 높은 에너지의 광이 조사될 때에, 전자-전공 쌍이 생성되고, 생성된 정공이 계면에서 상향으로 밴드 밴딩(band-bending)되어 표면으로 이동하게 된다. 여기서, 외부 전압이 인가되면, 상향 밴드 밴딩이 가파르게 되어 베타 산화갈륨과 전해질 계면에서 더 많은 정공을 발생시킨다. 이러한 정공의 축적은 아래 반응에 나타난 바와 같이 베타 산화갈륨의 정공 보조 산화(hole-assisted oxidation)를 촉진시킬 수 있다.

[0063] $$2Ga_2O_3 + 12h^+ \rightarrow 4Ga^{3+}(aq) + 3O_2 \quad (3)$$

[0065] 광조사 및 외부 전압 인가에 따른 식각 경향을 비교하기 위해서, 광조사 및 전압 인가가 없는 습식 식각, 광조사만 사용하는 PAC 식각, 전압만 인가하는 전기화학(EC) 식각과 비교하여 식각 속도를 측정하였다. 그 결과, 140 ℃의 H_3PO_4 전해질 용액에서 광조사 및 외부 전압 인가를 이용한 실시예 1에 의한 식각이 가장 빠른 속도로 이루어졌다(식각 속도: 습식 식각 < PAC 식각 < EC 식각 < 실험예 1의 식각). 이러한 결과는 밴드 밴딩에 의한 정공 축적이 식각 속도를 효과적으로 증가시킨다는 것을 나타낸다.

[0067] 외부 전압이 식각 속도에 미치는 영향을 분석하기 위해서, 5 ~ 30 V 범위에서 외부 전압을 인가하였다. 전압이 5 V일 때에, 베타 산화갈륨이 표면에 특별한 변화가 관찰되지 않아, 식각이 진행되지 않은 것으로 분석된다.

[0068] 도 5의 (a) 내지 (d)는 실험예 1에 따른 10, 15, 20, 30 V의 전압이 각각 인가되어 식각 및 결함 제거가 진행된 베타 산화갈륨 표면의 광학 현미경 이미지이고, 도 5의 (e)는 전압에 따른 식각 속도 그래프이다.

[0069] 여기서, 식각은 140 ℃, H_3PO_4 전해질 용액에서 진행되었고, 관찰된 식각 표면은 (100) 방향의 베타 산화갈륨 표면이다. 도 5의 (a)를 참고로, [010] 방향을 따라 라인 형태의 에치핏(etch pit)이 형성되었는데, 에치핏은 결함 부위에서 형성되기 시작하여 무작위로 위치했다. 도 5의 (b) 내지 (d)를 참고로, 전압이 15, 20, 30 V로 증가함에 따라, 에치핏의 크기가 [001] 방향으로 길어지는 형태로 나타났다. 이와 대조적으로, [010] 방향을 따라서는 에치핏이 성장하지 않았다. 도 5의 (e)와 같이 [001] 방향을 따른 식각 속도는 외부 전압의 크기에 비례했고, 30 V에서 0.65 μm/min 정도에 이르렀다. 이러한 결과는 160 ℃에서 인산으로 진행된 습식 식각 속도(~66.7 nm/min)에 비해 약 10배 정도 빠른 결과이다. 외부 전압이 커질수록 증가하는 식각 속도는 베타 산화갈륨과 전해질 사이의 계면에서 가파른 밴드 벤딩에 기인하는 것으로 분석된다(도 4의 (b) 참조).

[0071] 전해질 온도와 식각 속도의 관계를 분석하기 위해서, 전해질 용액의 온도를 조절하면서 식각 속도를 측정하과, 그 결과를 도 6에 도시하였다. 도 6의 (a)는 실험예 1에 따른 전해질 용액 온도에 따른 식각 속도 그래프이고, 도 6의 (b)는 활성화 에너지 값을 산출하는 그래프이다.

[0072] 도 6의 (a)를 참고로, 20 V의 전압에서 식각 속도가, 100℃(0.1 ㎛/min)에 비해 160℃(0.73 ㎛/min)에서 더 빠른 것으로 나타난 바, 전해질 용액의 온도가 증가함에 따라 식각 속도가 증가하는 것을 알 수 있다. 광조사 및 외부 전압 인가에 의한 식각의 활성화 에너지는 아래 Arrhenius equation을 사용할 때에 46.3 kJ/mol로 계산된다(도 6의 (b) 참고).

[0073] $$k = Ae^{-E_A/k_BT}, \quad (4)$$

[0075] 여기서, k는 절대온도 T에서의 식각 속도 상수, A는 pre-exponential factor, E_A는 활성화 에너지, k_B는 볼츠만 상수(Boltzmann's constant)이다. 광조사 및 외부 전압 인가에 의한 식각의 활성화 에너지는 H_3PO_4 및 H_2SO_4를 사용한 습식 식각에 의한 경우(84.5 및 110 kJ/mol)보다 매우 낮다. 광조사 및 외부 전압의 시너지 효과로 인해, 실험예 1의 식각은 반응 제한 프로세스(reaction-limited process)로 간주될 수 있다. 교반(agitation)에 의해 크게 영향을 받는 확산 제한 식각(diffusion-limited etching)과 비교할 때에, 반응 제한 반응은 식각 속도의 제어가 간단하고 재현성이 우수하다.

[0077] 도 7의 (a) 내지 (c)는 실험예 1에 따라 결함이 제거된 베타 산화갈륨 결정의 주사전자현미경(SEM) 이미지이고, 도 7의 (d) 내지 (e)는 베타 산화갈륨 결정의 모델을 도시한 도면이다.

[0078] 단사정계 베타 산화갈륨의 비대칭 결정구조로 인해, 표면에서의 원자 배열은 결정면(crystal plane)에 따라 달라지고, 이는 반응 특성에 영향을 미친다. 도 7의 (a)에 도시된 바와 같이, 베타 산화갈륨에 대한 실험예 1의 식각은 결정면에 의해 크게 영향을 받은 이방성 식각 거동(anisotropic etching behavior)이 나타났다. 화학적

으로 안정한 (100) 면은 결함 부위에서 시작된 에치핏과 함께 매끄로운 형태를 갖는다. 여기서, 에치핏은 비스듬한 평형 사변형의 형상으로 형성되었다. 도 7의 (b)를 참고하면, 인접한 2개의 에치핏에서 인접 식각 패싯(etched facets) 사이의 각도가 동일하고, 각각의 표면은 명확한 면을 가진다. 이는 산화갈륨에 대한 실험예 1의 식각이 강한 이방성 특성을 가지는 것을 나타낸다. 여기서, (100) 면과 에치핏의 패싯(facet) 사이의 각도는 53° 였다(도 7의 (c) 참조). 각 결정면을 구성하는 원자의 종류 또는 수에 의존한다. 도 7의 (d)를 참고로, 베타 산화갈륨의 단위 셀은 볼(ball)과 스틱(stick) 모델로 표현될 수 있는데, 베타 산화갈륨의 단위 셀은 a = 1.223 nm, b = 0.304 nm, c = 0.580 nm, 및 α = γ = 90° , β = 103.7° 의 단사정계 구조(C2/m)로 표현된다. 이는 면들 사이의 격자 파라미터를 사용하여 계산되었고, (100) 면과 (-201) 면 사이의 각도는 53° 를 이룬다. 따라서, 도 7의 (a) 내지 (c)에 도시된 에치핏의 측면은 (-201) 면에 해당하고, 도 7의 (e)를 참고로 이는 (-201) 면이 다른 면보다 안정하다는 것을 의미한다. 상기 단위 셀 구조는 (100), (010) 및 (-201) 면의 원자 구성을 결정하기 위해 사용된 것으로, 그 (100) 면은 산소 원자로만 구성되고, (010) 면은 산소 및 갈륨 원자로 구성되며, (-201) 면은 갈륨 원자로만 구성된다(gallium terminated). 여기서, (-201) 면이 식각되고, 그 다음에 산소 원자로만 구성된 결정면(oxygen terminated)이 노출된다. 이러한 식각은 산소 종단면(oxygen terminated plane)과 인산 PO_4^{3-} 이온 사이의 반발에 의해 종료된다. 동일한 이유로, (100) 면은 산소 종단면이기 때문에, H_3PO_4 용액 내에서 (100) 면은 화학적으로 안정하다.

[0080] 실험예 2: 광검출기의 제조

[0081] 전술한 실험예 1에 따라 결함이 제거된 베타 산화갈륨 결정을 광전도형 베타 산화갈륨 솔라 블라인드 UV 광검출기(photoconductive-type β-Ga_2O_3 solar-blind UV photodetector)를 제조하였다(도 8의 (a) 참조). 또한, 성능 비교를 위해서, 실험예 1에서 광조사 및 외부 전압 인가 전, 즉 결함이 제거되지 않은 베타 산화갈륨 결정을 이용해 동일한 UV 광검출기도 동일하게 제조하였다.

[0083] 평가 2: 광조사 및 외부 전압 인가를 통한 베타 산화갈륨의 결함 제거 평가

[0084] 실험예 1에 따른 광조사 및 외분 전압 인가를 통해 베타 산화갈륨의 결함 제거가 가능한지를 평가하기 위해서, 실험예 2에 따라 제조된 광검출기의 광반응 성능을 분석하였다.

[0085] 도 8의 (a)는 실험예 2에 따라 제조된 솔라 블라인드 UV 광검출기(photoconductive-type β-Ga_2O_3 solar-blind UV photodetector)의 개략적인 단면도이고, 도 8의 (b)는 반복적으로 광원을 턴 온 및 턴 오프할 때 상기 UV 광검출기의 정규화된 출력전류(normalized current) 그래프이며, 도 8의 (c)는 식각 전 상기 UV 광검출기의 정규화된 출력전류(normalized current) 그래프이고, 도 8의 (d)는 식각 후 상기 UV 광검출기의 정규화된 출력전류(normalized current) 그래프이다.

[0086] 실험예 1에 따라 결함이 제거된 베타 산화갈륨과, 결함이 제거되지 않은 베타 산화갈륨을 각각 이용하여 UV 광검출기를 제조하고, 이에 대한 광반응 특성을 분석하였다. 도 8의 (a) 내지 (b)를 참고로, 결함이 제거된 베타 산화갈륨을 적용한 광검출기는 UV-C 광(254 nm)이 15초 및 45초 동안 반복적으로 턴 온(turn on) 및 턴 오프(turn off)될 때에 명확한 반응을 나타냈다. 반응도 R(responsivity)은 아래 식으로 계산되었다.

[0087] $$R = \frac{I_{photo}}{AP_{inc}}$$

[0089] 여기서, I_{photo}는 광전류(=I_{illum} - I_{dark}), A는 광검출기 채널의 유효면적(effective area of the photodetector channel), P_{inc}는 전력밀도(power density)이다. 실험예 2에 따른 광검출기의 반응도를 살펴보면, 광조사 및 외부 전압 인가가 이루어지지 않은(실험예 1에 의한 식각 전) 베타 산화갈륨을 사용한 경우에는 1.86 A/W이었으나, 광조사 및 외부 전압 인가가 이루어진(실험예 1에 의한 식각 후) 베타 산화갈륨을 사용한 경우에는 2.32 A/W로 25% 정도로 그 광반응 성능이 개선되었다. 소재 고유의 결함, 불순물 및 전위(dislocation) 등과 같은 결함들이 디바이스의 성능 저하를 야기하므로, 반응도의 향상을 통해, 광조사 및 외부 전압 인가를 통해 그러한 결함들이 제거되었음을 알 수 있다. 또한, 광-암 전류 비율(photo-to-dark current ratio)도 0.54%에서

1.62%로 증가하였다. 반응 시간(response time)은 도 8의 (c) 내지 (d)에 도시된 과도 광응답 곡선(transient photoresponse curve)으로부터 추출되었고, 상승에지(rise edge)는 아래의 이중 지수 성장 함수(bi-exponential growth function)에 따른다.

[0090] $$I(t) = I_0 + A_1\left(1 - e^{-t/\tau_{r1}}\right) + A_2\left(1 - e^{-t/\tau_{r2}}\right)$$

[0092] 여기서, I_0는 암전류(dark current), A_1 및 A_2는 양의 상수(positive constant), τ_{r1} 및 τ_{r2}는 상승 시간 상수(rise time constant)이다. 상기 광검출기의 상승 시간 상수 τ_{r1} 및 τ_{r2}는 베타 산화갈륨에 대한 광조사 및 외부 전압 인가공정을 수행하지 않은 경우(실험예 1의 식각 전) 2.15 및 7.67 s에서, 베타 산화갈륨에 대한 광조사 및 외부 전압 인가 공정이 수행된 경우(실험예 1의 식각 후) 0.80 및 13.15 s로 변경되었다. 이러한 감쇠 거동(decay behavior)은 아래의 이중 지수 완화 함수(bi-exponential relaxation function)에 따른다.

[0093] $$I(t) = I_0 + A_3 e^{-t/\tau_{d1}} + A_4 e^{-t/\tau_{d2}}$$

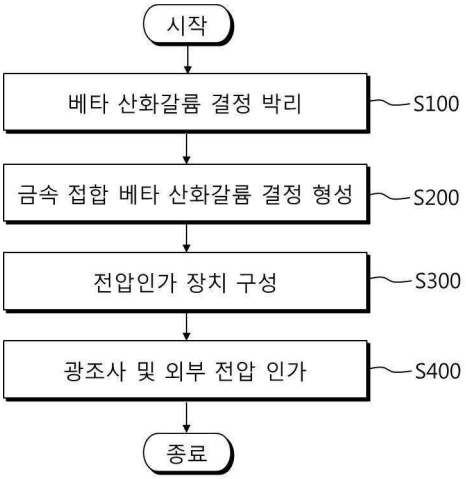
[0095] 여기서, A_3 및 A_4는 양의 상수(positive constant), τ_{d1} 및 τ_{d2}는 감쇠 시간 상수(decay time constant)이다. 상기 광검출기에 있어 시간 상수 τ_{d1} 및 τ_{d2}는 식각 공정 수행 전에는 0.89 및 13.92 s로, 식각 공정 수행 후에는 0.43 및 12.83 s로 각각 계산된다. 광응답의 상승에지 및 감쇠에지(decay edge) 모두에서 최초 시간 상수는 실험예 1에 따른 식각 후에 명백히 감소하였다. 이러한 시간 상수는 채널(channel)을 통해 접점(contact)으로 드리프팅(drifting)되는 광생성 캐리어(photo-generated carrier)와 관련이 있는데, 캐리어의 접점 도달을 방해하는 표면 결함이 실험예 1의 식각에 의해 제거됨으로써 빠른 응답이 구현되는 것이다. 이러한 결과를 통해 본 발명에 따른 광조사 및 외부 전압 인가 공정이 베타 산화감륨의 표면 특성을 개선하여, 베타 산화갈륨 기반 광전자 디바이스의 성능 향상에 기여할 수 있음을 알 수 있다.

[0097] 이상 본 발명을 구체적인 실시예를 통하여 상세히 설명하였으나, 이는 본 발명을 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명은 이에 한정되지 않으며, 본 발명의 기술적 사상 내에서 당 분야의 통상의 지식을 가진 자에 의해 그 변형이나 개량이 가능함이 명백하다.

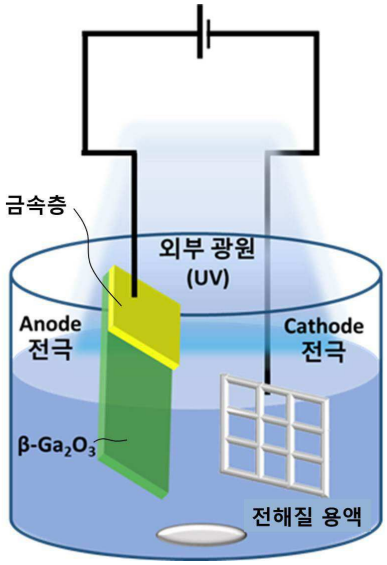
[0098] 본 발명의 단순한 변형 내지 변경은 모두 본 발명의 영역에 속한 것으로 본 발명의 구체적인 보호 범위는 첨부된 특허청구범위에 의하여 명확해질 것이다.

도면

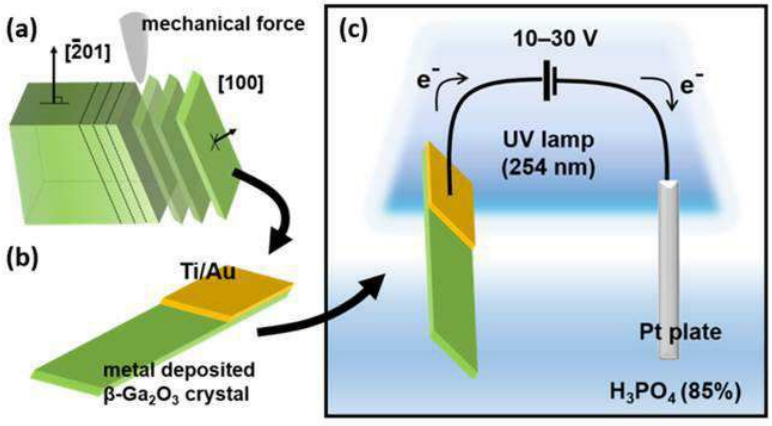
도면1



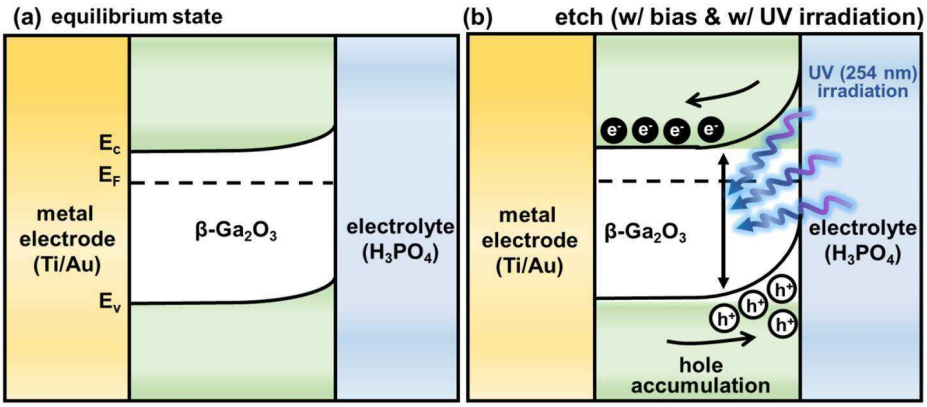
도면2



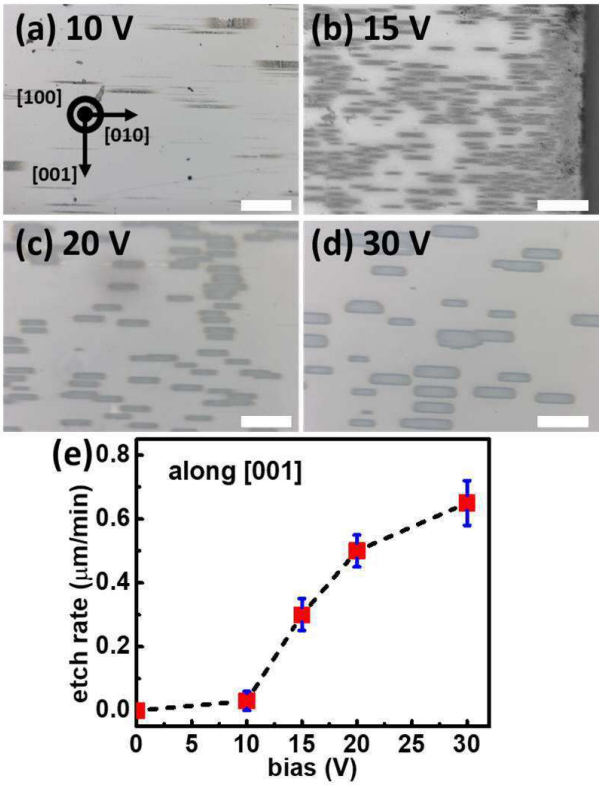
도면3



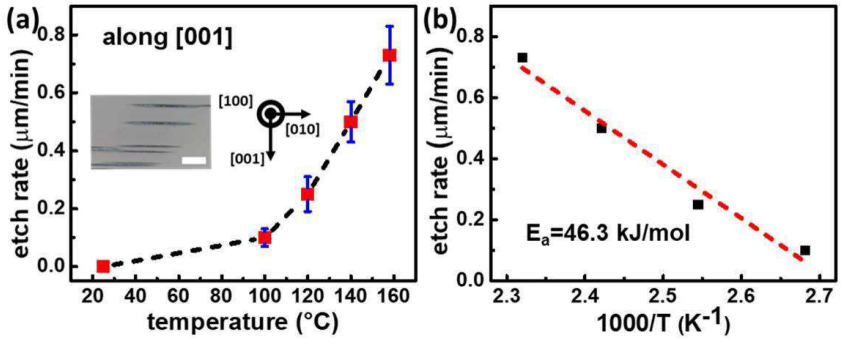
도면4


(a) equilibrium state
(b) etch (w/ bias & w/ UV irradiation)
E_c
E_F
E_v
metal electrode (Ti/Au)
β-Ga_2O_3
electrolyte (H_3PO_4)
UV (254 nm) irradiation
e^-
h^+
hole accumulation

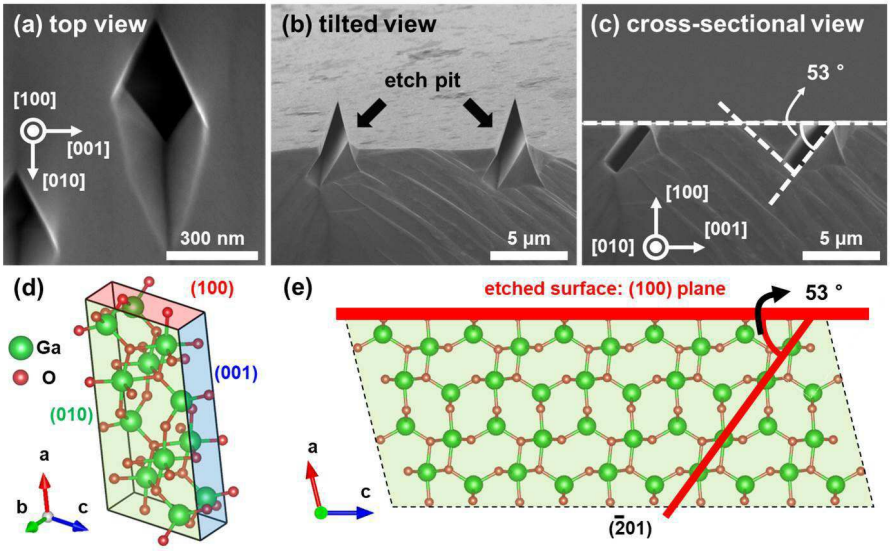
도면5


(a) 10 V
(b) 15 V
(c) 20 V
(d) 30 V
[100]
[010]
[001]
(e)
along [001]
etch rate (μm/min)
bias (V)

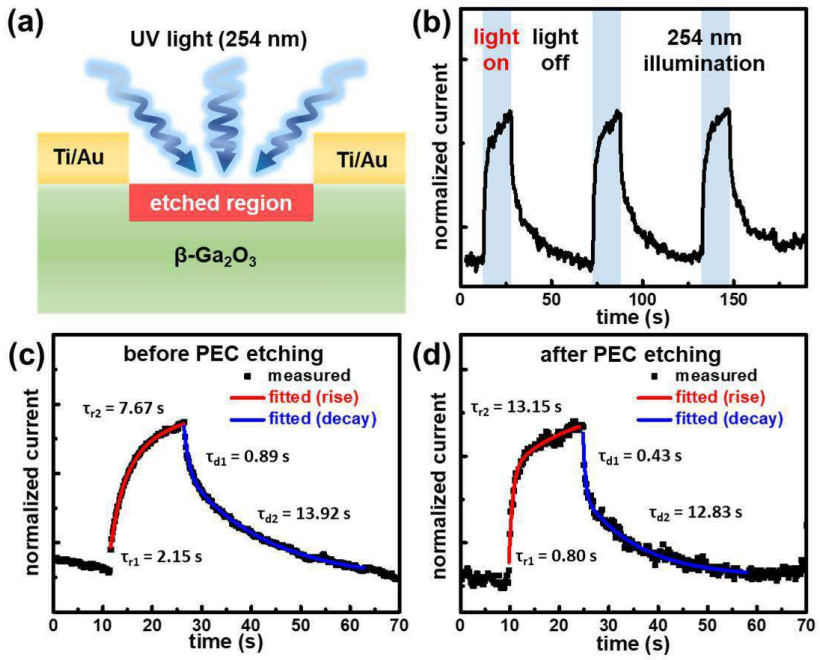
도면6


(a)
along [001]
[100]
[010]
[001]
etch rate (μm/min)
temperature (°C)
(b)
E_a=46.3 kJ/mol
1000/T (K^{-1})

도면7


(a) top view
[100]
[001]
[010]
300 nm
(b) tilted view
etch pit
5 μm
(c) cross-sectional view
53 °
[100]
[001]
[010]
5 μm
(d)
(100)
Ga
O
(001)
(010)
a
b
c
(e)
etched surface: (100) plane
53 °
a
c
(201)

도면8


(a)
UV light (254 nm)
Ti/Au
Ti/Au
etched region
β-Ga2O3
(b)
light on
light off
254 nm illumination
normalized current
time (s)
(c)
before PEC etching
measured
fitted (rise)
fitted (decay)
τr2 = 7.67 s
τd1 = 0.89 s
τd2 = 13.92 s
τr1 = 2.15 s
normalized current
time (s)
(d)
after PEC etching
measured
fitted (rise)
fitted (decay)
τr2 = 13.15 s
τd1 = 0.43 s
τd2 = 12.83 s
τr1 = 0.80 s
normalized current
time (s)