



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

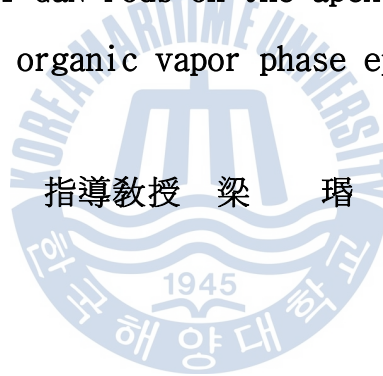
이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

理學碩士 學位論文

MOVPE에 의한 GaN 피라미드 구조 위
GaN rod의 선택적 결정성장에 관한 연구

Selective growth of GaN rods on the apex of GaN pyramids by
metal organic vapor phase epitaxy



指導教授 梁 璿

2013年 2月

韓國海洋大學校 大學院

應用科學科 半導體物理專攻

尹 煒 鎰

本 論文을 尹煒鎰의 理學碩士 學位論文으로 認准함

委員長 安亨洙 (印)

委員 李三寧 (印)

委員 梁 璿 (印)



2013 年 2 月

韓國海洋大學校 大學院

목 차

Abstract

1. 서 론	1
2. 이 론	
2.1 GaN의 물성	
2.1.1 구조적/물리적 특성	4
2.1.2 화학적 특성	5
2.1.3 전기적 특성	6
2.1.4 광학적 특성	7
2.2 GaN의 극성	
2.2.1 극성면(Polar Plane)의 정의	10
2.2.2 Non-polar GaN	12
2.3 MOVPE 원리	14
3. 실험 방법	19
3.1 GaN pyramid의 선택성장	19
3.2 GaN pyramid 꼭지점 부분에 GaN rod 선택성장	21
4. 분석 및 고찰	22
4.1 SEM 측정 결과	22
4.2 EDS 측정 결과	27
4.3 XRD 측정 결과	29
4.4 TEM 측정 결과	31
4.5 CL 측정 결과	36
5. 결 론	38
참고문헌	39

Selective growth of GaN rods on the apex of GaN pyramids by metal organic vapor phase epitaxy

Wy Il Yun

major in Semiconductor Physics

Graduate School, Korea Maritime University

Supervised by Professor Min Yang

Abstract

One dimensional GaN nanostructures have recently attracted much attention because of their potential applications optoelectronic devices in the nanoscale. GaN nanowires have been synthesized by many kinds of synthetic methods. However, most of the nanostructures tend to be randomly distributed and the density of nanostructures was not easy to control in those fabrication methods. It is very important to control the position and the density of nanostructures. In our newly developed method, the GaN rods could be grown only on apex of GaN pyramids by using of metal catalysts. The hexagonal GaN pyramids were selectively grown on a GaN template with SiO₂ dot patterns (diameter: 3micrometer) by metal organic vapor phase epitaxy(MOVPE). After the formation of GaN pyramids, SiO₂ film was deposited on the GaN pyramids and followed by photo-resist (PR) coating. PR could be partially removed only on the top area without using of any mask. Au was evaporated after removing the SiO₂ on the apex of the GaN pyramids. After the conventional lift-off process, GaN rods were grown by using of metal catalyst remained only on the apex of the GaN pyramids. The growth temperature was 800 °C. For the growth of GaN rods trimethylgallium (TMGa) and ammonia (NH₃) were used as precursors and nitrogen was used as a carrier gas. It was observed that there were preferred GaN rods orientations toward $\langle 1-100 \rangle$ directions. The GaN rods had triangular cross section enclosed with (11-22), (-1-122) and (0001) side

facets. A particular feature was that each rod has sharp edge at its very end. We found that the GaN rods could be formed not by vapor-liquid-solid (VLS) process but Ga-Au intermediate state. This work opens up new growth methods for position and density controlled III-nitride nano- and micro-structures which have potential use in high functional devices, such as field emitters and gas sensors.

KEY WORDS: MOVPE, GaN rods, GaN pyramids, VLS.



제 1 장 서 론

Wurtzite 구조의 GaN는 녹는점이 2500°C 정도라서 매우 높은 온도에서도 잘 견디며 carrier mobility가 높고 electrical breakdown field가 크다는 장점이 있다. 3.4 eV의 넓은 밴드갭과 직접천이형 밴드갭인 wurtzite GaN는 Al과 In을 혼합하여 blue light-emitting-diode(LED)를 만드는데 유용한 물질이다. 또한 미래의 고성능 소자 그리고 고전압에서 작동하는 광전자 소자의 응용에 유망한 물질이다. 하지만 GaN를 성장할 때 기판과의 격자상수 차이와 열팽창 계수의 차이로 전위와 같은 결함이 생기기 때문에 변형이 생기고 그 이유로 소자의 효율이 떨어지는 단점이 있다. 그렇기 때문에 단결정 1차원 나노 구조는 미래의 나노 기술에 큰 이점이 있다[1,2]. 단결정 nanowires(NWs)는 blue LED, LD 같은 UV영역의 짧은 파장의 광학적 나노 소자를 만들 때 유용하다. nanowires(NWs)는 nanorods, nanotubes같은 1차원 구조의 물질이다. 이는 물질의 전기적, 광학적 특성에 대하여 기초적인 개념을 좀 더 깊이 있게 이해하는데 도움을 준다. 최근 반도체의 크기가 점차적으로 작아짐에 따라 그에 대응하기 위하여 나노 크기의 반도체 소자가 필요하다. 나노 크기의 반도체는 변형이 거의 없는 좋은 품질의 결정성으로 성장한다고 보고되었다[3,4]. NWs는 두 가지 측면에서 많은 관심을 끌게 된다. 첫째로 전위와 변형 같은 결함에 대한 문제점을 해결 할 수 있다. 둘째로 고성능 소자의 크기를 더욱 작게 만들 수 있다는 점이다. 최근 격자 상수가 큰 사파이어 기판에서 NWs는 좋은 품질의 결정성을 가지고 있다는 보고가 있다[5-8]. 그리고 전위와 변형 같은 결함이 없는 GaN NWs를 성장하기 위하여 여러 가지 방법을 시도하였다. 그 방법들은 laser-assisted catalytic growth[9], patterning technique, vapor liquid solid(VLS) mechanism[10-13]을 기본으로 하여 catalytic reaction[14], sublimation method[15], NH₃와 금속 Ga의 direct reaction method[16]가 있다. NWs를 성장할 때 측면에서의 자유 표면은 변형이 완료되도록 하기 때문에 NWs의 형태는 초기 전위의 확대하지 못하게 하는 역할은 한다[17]. 따라서 전위는 기판과 NWs의 경

계면에서 한정되거나 측면에 의하여 제한된다[5]. GaN 결정 구조는 hexagonal-GaN으로 표현되는 wurtzite 구조 혹은 cubic-GaN으로 표현되는 zinc-blende 구조로 알려져 있다. Wurtzite 구조는 [0001] Ga 극과 [000-1] N 극으로 구별된다. 일반적으로 GaN 계열의 반도체 에피층은 h-GaN 으로 표현하는 wurtzite 구조의 특성을 갖는 basal plane 즉, c-plane 사파이어 기판을 이용하여 성장하고 있다. III-IV 족 wurtzite 화합물 반도체에 있어서 polarization은 광소자 및 전자소자에 많이 사용되는 hetero 구조에 매우 큰 영향을 미친다[18,19]. 즉, 양자우물 구조의 LED 에 있어서는 quantum well 의 전자와 정공이 분리되는 원인이 된다 [20]. 따라서 이러한 문제를 해결하고자 sapphire에 다른 결정면들을 이용하여 극성이 없는 다른 결정면 GaN 성장에 대한 방법을 연구하게 되었다. Non-polar, a-, m-plane 또는 semi-polar로 polar 특성을 없애거나 축소할 수 있으며 이들 면상에서의 GaN 성장으로 고효율 소자 개발에 대한 연구가 전 세계적으로 활발히 진행 중이다. 본 연구에서는 원하는 위치에 GaN rod를 성장할 수 있는 방법을 새롭게 고안하였다. Metal organic vapor phase epitaxy (MOVPE) 장치를 사용하여 GaN epilayer/sapphire(0001)기판위에 3 μm 의 패턴을 형성하고 그 위에 GaN pyramid를 성장하고, 성장된 GaN pyramid 꼭지점 부분에만 금속촉매 Au를 50 \AA 증착하고 MOVPE장치를 이용하여 [1-100]방향의 GaN rod를 성장하였다. 시료는 TMG의 양을 변화시켜가며 제작 하였으며, 제작한 후에 형태를 확인하기 위하여 Field emission scanning electron microscope(FE-SEM)로 확인하였고, 성분 및 구조적인 특성을 살펴보기 위하여 energy dispersive spectroscopy(EDS), X-ray diffraction(XRD)을 측정하였다. 또한 결정 성장이 결정 결함에 영향을 미치는지 확인하기 위하여 transmission electron microscope(TEM), cathodoluminescence (CL) 으로 분석을 실시하였다.

II. 이론

2.1 GaN 의 물성

2.1.1 구조적/물리적 특성

GaN는 일반적으로 단위세포(unit cell)당 두 개의 단위 구조(formula units)를 가진 육방형(hexagonal) wurtzite 구조를 가지며, 분자량은 83.728 g/mol 이다. Space group symmetry 는 $C_{6v}^4(P6_3mc)$ 이고 point group symmetry 는 $C_{6v}(6mm)$ 이다 GaN 의 결정구조에 대해 Juza 등이 최초로 wurtzite 구조라는 것을 보고한 이후 많은 연구자들이 GaN 의 격자상수 등을 측정하였으며[21-23], 현재는 Maruska[23]등이 보고한 값인 상온에서 $a=3.189\text{\AA}$, $c=5.185\text{\AA}$ 로 알려져있다. 또 한 고압에서는 암염 (rocksalt) 구조를 가지기도 한다. 격자상수는 성장조건 불순물의 농도등에 따라 달라지며 성장속도가 빠르면 침입형 결함이 증가하여 격자상수가 증가한다는 보고도 있다. 그림 2.1은 GaN의 각 구조를 나타낸 것이다. Wurtzite 구조는 육방형 단위세포를 가지며 단위세포 내에는 Ga, N 원자가 각각 2개씩 있다. 이 구조는 두 개의 육방형 closed-packed sublattice들이 서로 교차하는 구조이며 sublattice 들은 서로 c축으로 단위세포의 3/8 정도 이동(shift) 되어있다. 국부적으로 개개의 원자주위 에는 서로 다른 4개 의 원자가 배위하여 사면체 구조를 가진다. Wurtzite 구조의 공간군은 $P6_3me(C_{6v}^4)$ 이며 각 원자의 위치는 $(1/3, 2/3, 0)$ 와 $(1/3, 2/3, u)$ 이다. 결합은 대부분 공유결합성이고 약간의 이온결합성을 띤다. Zinc blende구조의 공간군은 $F\bar{4}3m$ 이고 서로 교차하는 두 개의 fcc 격자들로 이루어져 있다. 각각의 격자는 단위세포의 body diagonal의 1/4 만큼 이동되어 있다. 하나의 단위세포에는 원자가 4개씩 있고 한 원자는 $(0, 0, 0)$, $(0, 1/2, 1/2)$, $(1/2, 0, 1/2)$, $(1/2, 1/2, 0)$ 에 위치하고 다른 원자는 $(1/4, 1/4, 1/4)$, $(3/4, 3/4, 1/4)$, $(3/4, 1/4, 3/4)$, $(1/4, 3/4, 3/4)$ 에 위치하고 있다. 하나

의 원자는 역시 서로 다른 4개의 원자에 의해 둘러쌓여 사면체구조를 이루고 있다. Zinc blende 구조는 주로 Si(001), GaAs(001)의 기판을 사용했을 때 얻어지며 wurtzite 구조와 (0001)방향을 따른 적층 순서만 다르고 그 구조가 비슷하여 물리적 특성은 서로 비슷하다.

Zinc blende구조: $\cdots \text{GaANAGaBNBGaCNCGaANAGaBNBGaCNC}$
 \cdots

Wurtzite 구조: $\cdots \text{GaANAGaBNBGaANAGaBNBGaANAGaBNB}$ \cdots

Wurtzite 구조 GaN의 물리적 특성을 표2-1에 정리하였다.

2.1.2 화학적 특성

GaN는 고온에서도 화학적으로 매우 안정하여 고온 및 부식성 환경에서 작동되는 소자의 재료로 응용될 수 있고 경도가 매우 커서 보호 코팅 재료로서도 이용 가능하다. 그러나 이러한 GaN의 화학적 안정성은 습식 에칭이 어려워 소자를 제작할 때 공정을 어렵게 하는 단점이 되기도 한다. GaN는 상온의 산에서는 잘 녹지 않지만 뜨거운 알칼리 용액에서는 느린 속도로 녹는다. 결정의 질이 나쁜 경우 NaOH, H₂SO₄, H₃PO₄에 빠른 속도로 녹는다. 따라서 이러한 용액에 에칭하는 방법으로 박막의 결함 밀도를 정성적으로 결정할 수가 있다. 여러 보고에 의하면 GaN는 놓여진 환경에 따라 고온 안정성이 다르게 나타나며 HCl 이나 H₂ 분위기보다는 N₂ 분위기에서 더 안정하다고 알려져 있다.

2.1.3 전기적 특성

GaN의 전기적 특성을 제어하는 것은 소자 개발에 있어서 가장난점이 되고 있다. 도핑되지 않은 GaN의 경우 질소의 공공(nitrogen vacancy)으로 인해 대부분 n-type으로 존재한다. 따라서 p-type 박막을 얻기 위해 많은 양의 도펀트(dopant)를 도핑하게되는데 너무많은 양을 도핑하면 절연 박막이 되기 쉬우므로 전자농도가 낮은 GaN 박막성장이 필요하다. 따라서 고농도 및 양질의 p-type 박막을 얻는다는 상당한 어려움이 있으며 소자제작을 위해 많은 연구개발이 있어야 할 분야이다. 현재까지는 주로 n-type 도펀트로 실리콘(Si)을 p-type dopant로 마그네슘(Mg)을 사용하고 있다.

2.1.4 광학적 특성

GaN는 청색 발광소자로서의 가능성 때문에 광학적 특성에 관한 연구가 많이 이루어졌다. Maruska와 Tietjen[23]은 처음으로 GaN의 직접 천이되는 밴드갭 에너지가 상온에서 3.39 eV임을 측정하였으며 Pankove[24] 등은 1.6K의 저온PL 스펙트럼을 보고하였다. GaN가 II-VI 족 화합물 반도체에 비해 고휘도의 발광소자가 되는 이유는 직접 천이형 밴드갭을 가지기 때문이며 II-VI 족 화합물 반도체의 경우 박막 내에 존재하는 결함밀도에 의해 불균일한 변형(strain)을 유발하게 되며 따라서 이것이 광특성에 큰 영향을 미치는 것으로 알려져 있다. 그러나 GaN의 경우 고밀도의 결정 결함 $10^{10}/\text{cm}^2$ 이 박막 내에 존재함에도 불구하고 광학적 특성에 크게 영향을 주지 않는 것으로 알려져 있다.

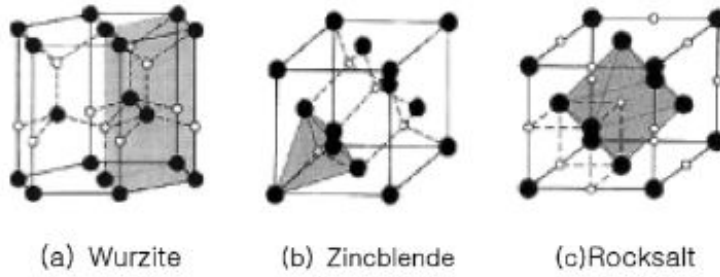


그림 2.1 GaN의 결합구조



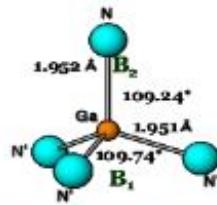
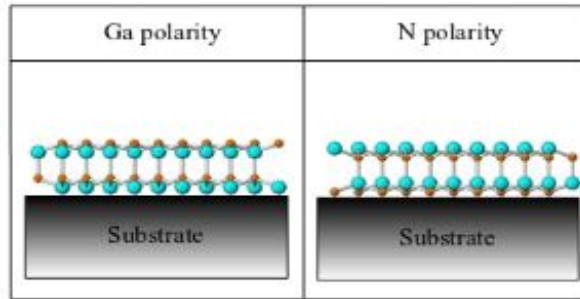
표 1. wurtzite GaN의 물리적 특성

Bandgap Energy	Bandgap@300K = 3.39eV Bandgap@1.6K = 3.50eV
Bandgap temperature Coefficient(T=180K)	$DEg/(dT) = -6.0 \times 10^{-4} \text{eV/K}$
Bandgap pressure Coefficient(T=300K)	$DEg/(dP) = -6.0 \times 10^{-4} \text{eV/Kbar}$
Lattice constant (T=300K)	a = 3.189 Å c = 5.185 Å
Coefficient of thermal Expansion(T=300K)	$\Delta a/a = 5.59 \times 10^{-6}/\text{K}$ $\Delta c/c = 3.17 \times 10^{-6}/\text{K}$
Thermal conductivity	$k = 1.3 \text{ W/cmK}$
Index of refraction	n(1eV) = 2.33 n(3.38eV) = 2.67
Effective mass of electron	$m_{e^*} = 0.20 \pm 0.02 m_0$
Phonon modes (T=300K)	$A_1(\text{TO}) = 532 \text{ cm}^{-1}$ $E_1(\text{TO}) = 560 \text{ cm}^{-1}$ $E_2 = 144.569 \text{ cm}^{-1}$ $A_1(\text{LO}) = 710 \text{ cm}^{-1}$ $E_1(\text{LO}) = 741 \text{ cm}^{-1}$

2.2 GaN의 극성

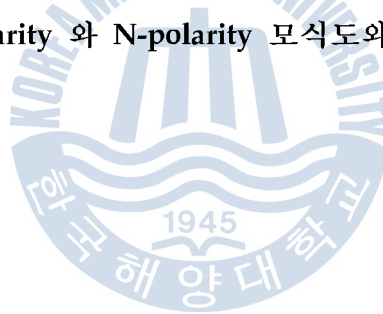
2.2.1 극성면(Polar Plane)의 정의

GaN은 반전중심을 가지지 않는 극족 원소에 속하기 때문에 한축(c축)에 대해 극축을 가지게 된다. 그러므로 성장 시 GaN는 성장된 막에 대해 수직인 [0001] 또는 [000-1]방향으로 성장을 하게 된다. 이와 같은 방향성은 거의 대부분의 기판에서 발생하며 심지어는 기판이 비정질일 경우에도 발생하게 된다. 그림 2.2와 같이 극축방향으로 성장된 GaN의 원자 배열을 나타낸 것이다. [0001] 방향으로 성장된 면은 Ga면 또는 Ga-polarity라고 하고 [000-1]방향으로 성장된 면을 N면 또는 N-polarity라고 한다. 여기서 주의해야 할 점은 극성은 거시 특성이지만 표면 특성이 아니라는 점이다. 우리는 다음과 같은 상황을 생각해 볼 수 있는데 Ga면을 가지는 GaN막 위에 한 층의 N원소가 결합되어 있다면 이것은 극성의 변화가 발생한 것이 아니고 단지 표면에 N원소가 결합된 Ga 극성을 가지는 막인 것이다. 이와 같이 어떤 원소를 가지는 면이 발달하느냐에 따라 극성을 논하게 되고 그에 따라 앞에서 언급했듯이 물리 화학적인 특성을 달리하게 되는 것이다. 이와 같이 극성면에 의해 나타나는 특성이 다르기 때문에 GaN막을 성장시킬시 다양한 제어를 통해 원하는 특성을 가지는 막을 성장 시킬 수 있다.



N : filled sp^3 orbital
 Ga : empty sp^3 orbital

그림 2.2 Ga-polarity 와 N-polarity 모식도와 GaN의 결합 구조



2.2.2 non-polar GaN

일반적으로 GaN를 기반으로 하는 소자의 제작은 주로 h-GaN으로 표현하는 섬유아연석 구조의 특성을 갖는 기저면 즉, c-plane (0001) sapphire 기판을 이용하고 있다. 하지만 wurtzite 구조는 [0001] Ga 극과 [000-1] N 극으로 구별된다. 이러한 분극은 III-V족 화합물 반도체를 사용한 광소자 및 전자소자에 매우 큰 영향을 미친다. 분극은 인접 층 사이의 접촉면에서 불연속적으로 존재한다. 이러한 분극 변화는 고정전하와 결합하여 내부의 전기장을 증가 시킨다. 즉, c-축은 자발분극(spontaneous polarization)과 변형을 수반한 압전분극(piezo electric)의 영향으로 이중계면에서 강력한 전기장을 발생시킨다. 비록 외부의 도핑이 없는 전계효과 트랜지스터의 2차원적인 전자군집 (electron gas) 형성에 있어서는 전기장이 이로울지는 모르지만 양자우물 구조의 발광 다이오드에 있어서는 그림 2.3 에서와 같이 양자우물에서 전자와 정공이 분리되는 원인이 된다. 이러한 분리는 발광 효율을 저감시킴으로써 내부 양자효율이 낮아지며 발광 스펙트럼에 있어 적색편이의 원인이 된다[25-27]. 따라서 이러한 문제점을 극복하기 위한 방법 중의 하나로 극성이 없는 즉, 무극성 GaN의 성장이 요구되고 있다. 최근 이러한 연구는 MBE, MOCVD 그리고 HVPE 등을 통해 연구가 진행되고 있다. 최근 촉매를 사용하지 않거나 사용한 3족 질화물 나노구조가 많이 보고되고 있지만 크기, 모양, 밀도의 조절이 용이하지 못하다. 따라서 나노구조의 위치와 밀도를 조절하는 것이 필수적으로 요구 된다.

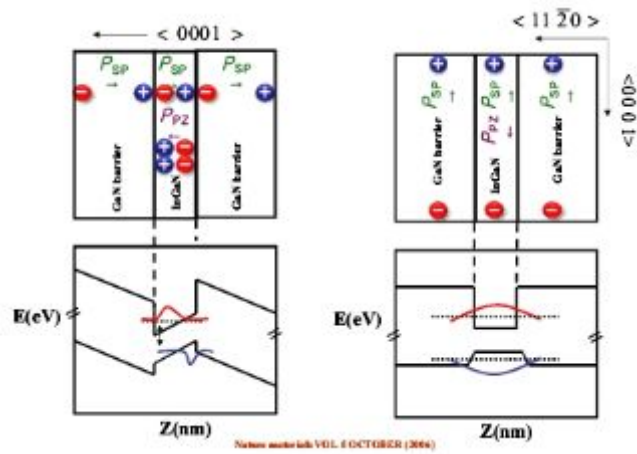
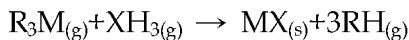


그림 2.3 InGaN/GaN 양자우물 구조에서의 spontaneous 와 piezoelectric의 분극

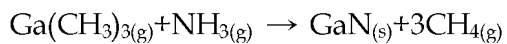


2.3 MOVPE 원리

GaN를 성장하기 위한 MOVPE는 비평형 열역학적 (nonequilibrium thermo-dynamics) 상태에서 성장하는 방법으로 반응체(precursor)들의 증기수송과 더불어 III족과 결합된 유기금속화합물과 V족과 결합된 수소화합물들이 가열된 반응관내에서 서로 연속적인 반응을 통하여 성장된다. 따라서 그림 2.4에서 보는 것처럼 MOCVD의 성장 원리는 먼저 A를 통하여 반응관 안으로 반응 gas가 유입되고 B과정은 벌크 gas층에서 기판 표면으로의 반응물질이 운송되어 C과정에서 반응 gas가 기판 표면에 도달하게 되고 D과정은 기판에 흡착되는 과정으로 기판 표면에 화학반응이 일어나 화학반응 후 생성물이 표면 위를 확산 이동하는 과정으로 박막 성장의 핵(nucleation)이 형성된다. 이런 과정이 끝나면 E에서 기판 표면으로부터 벌크 gas층으로 확산 과정을 거쳐 G과정에서 반응관 밖으로 생성물들이 빠져나가는 경로를 거치며 성장하는 과정을 되풀이한다. 이때 벌크 gas의 운송은 캐리어 gas로 강제로 이루어지며 H를 이용한다. 그러므로 박막 성장속도는 gas의 농도 및 유량의 증가에 따라 의존되며 통상적으로 그림 3의 점선으로 표시된 gas의 반응이 일어나는 경계 영역 내의 반응에 의해 성장속도가 조정되어 박막 두께가 결정된다. 또한 MOCVD는 기상수송과 III족 유기금속원의 열분해, V족의 수소화물 성분 등의 비평형성장 방법으로 간단한 화학적인 반응은



과 같이 표시된다. 여기에서 R은 유기물(CH₃ 혹은 C₂H₅)이며 M은 III족 금속으로써 Ga과 Al, In 등이며 X는 V족의 N을 의미한다. 그리고 g와 s는 각각 고체와 기체를 나타낸다. 아울러 기본적인 GaN 성장은 다음과 같은 식으로 나타낼 수 있다.



V족 수소화물 성분은 GaN 표면이나 반응관 벽으로 혼성으로 분해되어서 고온에서 원자 질소가 되거나 라디칼 (radical)을 포함한 질소가 되는 것으로 여겨지고 있다.

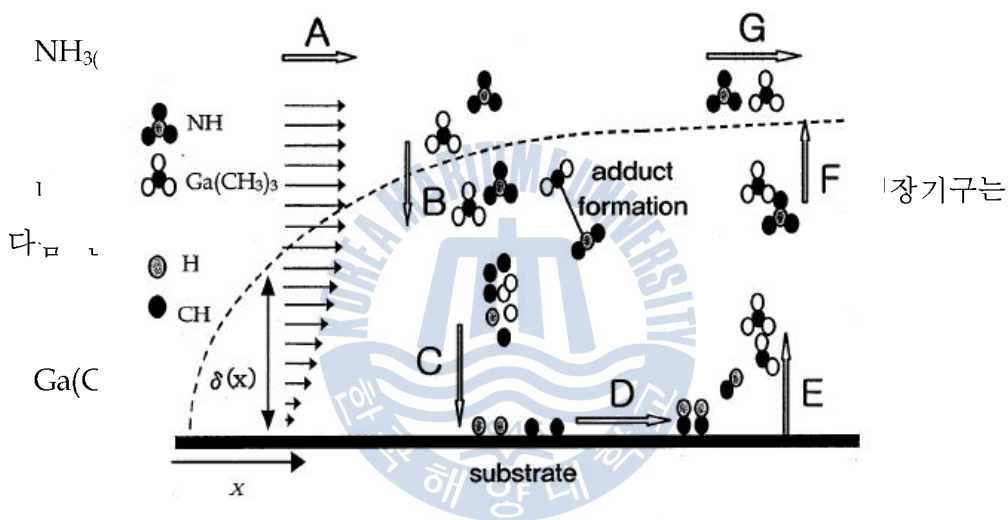


그림 2.4 MOVPE 성장 mechanism

그림 2.5는 GaN를 성장하는데 사용된 수평형 반응관을 가진 MOCVD의 개략도를 보인 것이다. 반응관의 온도는 고주파로를 이용하여 가열하였으며 유기금속을 버블러(bubbler)에서 공급되는 소스의 양은 각각의 공급라인에 부착된 MFC(mass flow controller)를 이용하여 극미량의 소스를 제어하였다. 이때 버블러는 소스 물질의 증기압을 정확하게 유지시키기 위해 일정한 온도로 유지하였다. 유기금속의 소스는 수소나 질소를 운반체로 사용하여 이동시키는데 질소를 사용하였다. 기판은 서셉터(susceptor) 위에 놓이고 탄소 재질의 서셉터는 SiC 박막으로 코팅되었다. 반응관의 안과 밖에서 불필요한 반응을 없애기 위해 반응관과 고주파로 사이를 이중 석영관으로 하였다.



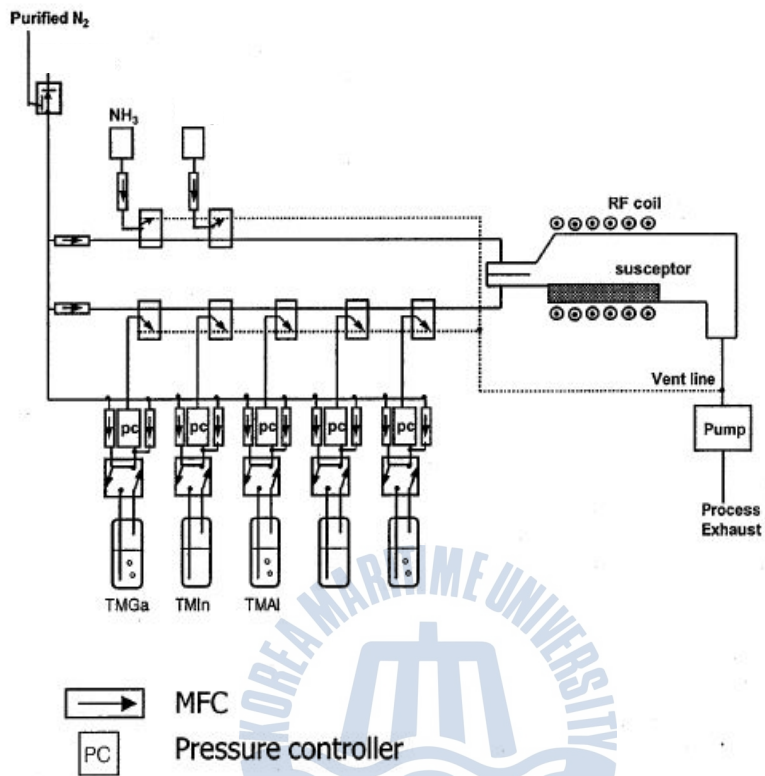


그림 2.5 수평형 MOCVD의 개략도

제 3 장 실험방법

3.1 GaN pyramid의 선택성장

MOVPE에 의해 성장된 undoped GaN/c-plane sapphire (0001) 기판 위에 RF 스퍼터를 이용하여 SiO₂ 막을 1000 Å 정도 증착하고, 포토리소그래피 방법을 이용하여 패턴을 형성하였다. 이때 감광액 (photoresist : AZ5214)을 3000rpm 으로 시료전면에 도포하고 90°C에서 10분간 hot plate 위에서 baking 하였다. 그 후 직경 3 um의 원형 패턴을 이용하여 노광을 실시하고 현상액(MIF 500)에서 60초 동안 반응시킨 후에, 120°C에서 다시 hot plate 위에서 baking 하였다. 그리고 buffered oxide etchant(BOE)를 이용하여 SiO₂ 막을 제거하였다. 포토공정이 끝난 시료를 성장온도 1050°C에서 30분 동안 성장하여 hexagonal GaN pyramid를 형성하였다. 이 때 TMG와 암모니아의 유량은 각각 20 그리고 3000 sccm 으로 각각 흘려주었고, TMG와 NH₃를 Ga 과 N의 원료로 사용하였고, 질소를 분위기 및 수송 가스로 사용하였다. MOVPE를 이용하여 성장한 1차 GaN pyramid를 그림3.1에 나타내었다.

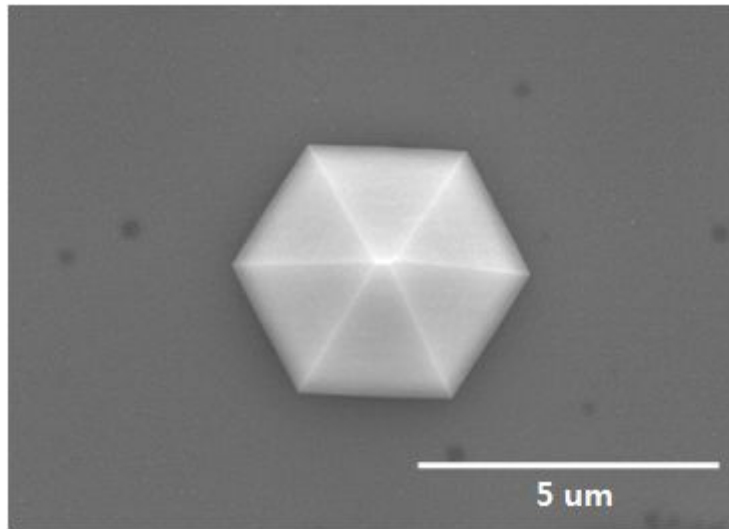


그림 3.1 3um 패턴에 성장된 1차 GaN pyramid



3.2 GaN pyramid 꼭지점 부분에 GaN rod 선택성장

성장된 GaN pyramid에 SiO₂ 막을 다시 1000Å 정도 증착하고, GaN pyramid 꼭지점 부분의 SiO₂를 제거하기 위해 시료 전면에 PR을 도포하고 5분간 soft baking을 실시하였다. 그 후, 마스크가 없는 상태에서 노광을 실시하고 현상액 속에서 5초 동안 반응시켜 GaN pyramid 꼭지점 부분만 감광 물질을 제거하였다. 피라미드 꼭지점 부분에 노출된 SiO₂ 막을 buffered oxide etchant (BOE)를 이용하여 10초 동안 제거 한 후에, E-beam evaporation을 이용하여 촉매제인 Au를 50Å 증착하였다. 이후 GaN pyramid에 남아있는 PR을 제거하고 꼭지점 부분에만 Au를 남기기 위하여 lift-off 과정을 통해 나머지 부분의 PR을 제거하였다. 포토 공정이 완료된 시료를 다시 MOVPE 반응관에 장착하여 GaN pyramid의 꼭지점 부분에 촉매제인 Au를 이용하여 GaN rod를 재성장 하였다. 이 때 TMG의 양에 따른 변화를 알아보기 위해 각각 7, 10, 20sccm 으로 흘려주었으며, NH₃의 유량은 3000 sccm 으로 고정하였다. 성장온도는 800°C로 유지하였고 시간은 20분으로 고정하였다. 성장된 GaN rod는 [1-100]의 방향으로 길이 4.4um 폭 0.38um 임을 확인 할 수 있었다. 그리고 stripe GaN의 꼭지점에서도 앞의 실험결과처럼 금속촉매 Au가 GaN rod를 성장하는데 촉매제로서의 역할을 하는지 확인하기 위하여 stripe GaN 위에 SiO₂를 증착하고 포토리소그래피 공정을 거쳐 금속촉매 Au 50Å을 증착하여 같은 실험조건인 800°C에서 20분 동안 GaN를 재성장 하였다. 성장된 시료는 SEM(scanning electron microscope), EDS(energy dispersive x-ray spectroscopy), XRD(X-ray diffraction), TEM(transmission electron microscope), SAED(Selected area electron diffraction), CL(cathodoluminescence)을 통해 특성을 분석하였다.

IV. 분석 및 고찰

4.1 SEM 측정 결과

그림 4.1에는 GaN pyramid 위에 금속촉매 Au를 사용하지 않고 재성장한 것과 Au를 사용하여 GaN를 성장한 SEM 측정 결과를 나타냈다. Au를 사용하지 않은 경우 하부에 있는 1차 성장된 pyramid와 같은 형태의 {1-101}면으로 둘러싸인 pyramid가 꼭지점 부근에만 선택적으로 잘 성장되었음을 확인할 수 있으며, 2차 포토공정 또한 성공적으로 진행되었음을 확인 하였다. 또한 금속촉매 Au를 사용하지 않은 경우와는 달리, 금속촉매 Au를 사용하여 재성장한 경우의 GaN rod는 무극성을 갖는 <1-100> 방향으로 성장되었으며, 끝이 뾰족해지는 형태로 성장이 이루어짐을 보이고 있다. TMG 양에 따른 GaN rod형상의 변화를 그림 4.2에 나타내었다. TMG의 양이 7cc인 경우 폭 100nm 길이 1.5um, 10cc의 경우 폭 380nm 길이 3.4um, 20cc의 경우 폭 630nm 길이 4.4um 로 성장 되었으며, TMG 양이 작을 때는 GaN rod의 성장방향이 [1-100] 방향으로 일정하게 성장되는 반면 TMG 양이 증가할수록 [1-100]의 방향만이 아닌 [1-101] 또는 다른 방향으로 성장되는 GaN rod를 발견할 수 있었다. TMG의 양에 비례하여 GaN rod의 폭과 길이가 증가하는 것을 확인 하였는데 원인은 7cc의 경우 Au 원자와 반응할 수 있는 TMG양이 10cc, 20cc 보다 작기 때문이며 이는 diffusion 계수가 틀리기 때문이라고 추측한다. 본 논문에는 나타내지 않았지만 금속촉매 Au의 양이 증가 할수록 성장되는 GaN rod의 수가 많아 졌음을 확인할 수 있었다. 따라서 GaN rod를 성장함에 있어 금속촉매 Au가 중요한 역할을 한다는 것을 확인 하였다. 그리고 stripe GaN의 꼭지점에서조차 금속촉매에 의해 GaN rod가 (1-100) 방향으로 성장되는지 확인하기 위해 800℃에서 20분간 동일한 조건에서 성장을 진행하면서 TMG의 양만 7cc, 10cc, 20cc로 변경하여 실험한 결과를 그림 4.3에 나타내었다. 실험 결과 stripe GaN 에서도 pyramid GaN와 마찬가지로 끝으로 갈수록 뾰족해지는 [1-100]의 GaN rod를 확인 할 수

있었으며 또한 TMG의 양이 증가함에 따라 7cc의 경우 매우 가늘고 대부분의 GaN rod가 [1-100]의 방향을 가지고 있었다. 반면 TMG의 양이 10cc 와 20cc 의 경우 폭과 직경이 커지는 것을 확인하였으며, 성장방향 또한 [1-100]으로 성장되던 GaN rod들이 TMG가 증가하면서 [1-100] 방향만이 아닌 다른 방향으로도 성장되는 것을 확인하였다. 이에 대한 원인은 촉매에 의한 결정 핵 site로부터 안정적으로 성장되던 GaN rod들이 TMG의 공급이 많아지면서 불안정한 site에서도 성장이 되기 시작하는 것으로 보인다. 따라서 [1-100] 방향으로 성장되는 GaN rod들이 가장 안정적으로 성장 되는 것으로 추측된다. 한편, 기존의 VLS 방법은 금속촉매 Au가 고온에서 droplet으로 형성되고 이것이 nanowire의 촉매 역할을 하게 되는데 이때 TMG 소스와 NH₃ 가스가 결합되어 GaN nanowire가 만들어지는 방식이다. 하지만 성장된 GaN rod의 끝 부분에는 (112), (-1-12), (001) 결정면으로 둘러 싸여 있는 삼각형 형태의 단면을 가지고 있으며, GaN rod의 끝 부분은 기존의 VLS 방법에서 보이던 금속 droplet을 확인할 수 없었다. 이에 대한 자세한 내용은 EDS 및 XRD 측정 결과에서 더 논의하도록 하겠다. 주목할 점은 pyramid GaN 위에 부분적으로 선택성장된 GaN rod는 pyramid GaN의 경사면인 {1-101}면에서 시작 되었는데 성장방향은 {1-101}면에 수직이 아닌 <1-100> 으로 성장되었다는 점이다. (1-100)면에는 동일한 수의 three-fold-coordinated의 Ga 과 N 원자가 표면에 배열 되어있다. 따라서 화학적 또는 구조적 재배열 없이 중성전하를 얻을 수 있는 반면 (1-101) 표면에는 두 개의 다른 Ga (N) 원자가 있는데 하나는 아래 원자층의 두 개의 N (Ga) 원자와 결합되어지며 또 다른 하나는 동일한 층의 하나의 N (Ga) 원자와 결합되어진다. 따라서 (1-100)면과 (1-101)면은 표면에서 포텐셜 에너지의 차이를 가지게 되는데, 본 성장 조건에서는 (1-101)면 보다 (1-100)면의 표면에너지가 낮기 때문에 GaN rod의 성장이 <1-100> 방향으로 결정 성장이 진행되었다고 추측한다.

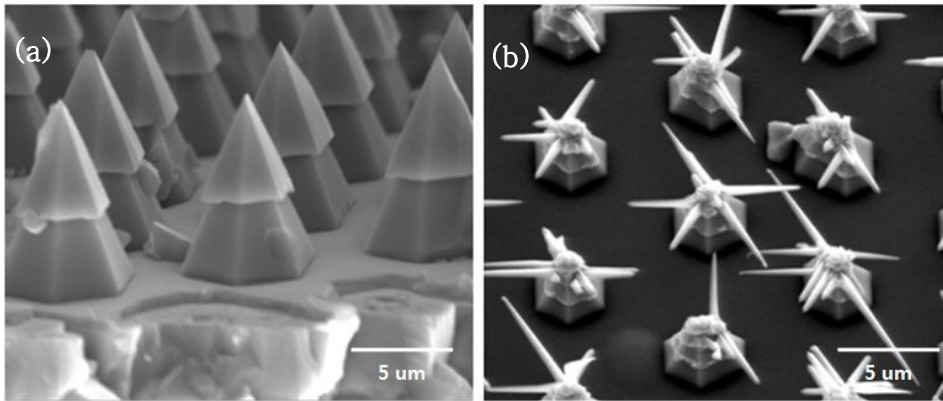


그림 4.1 GaN pyramid 위에 GaN 재성장한 시료

(a) 금속촉매 Au 사용하지 않음 (b) 금속촉매 Au 사용



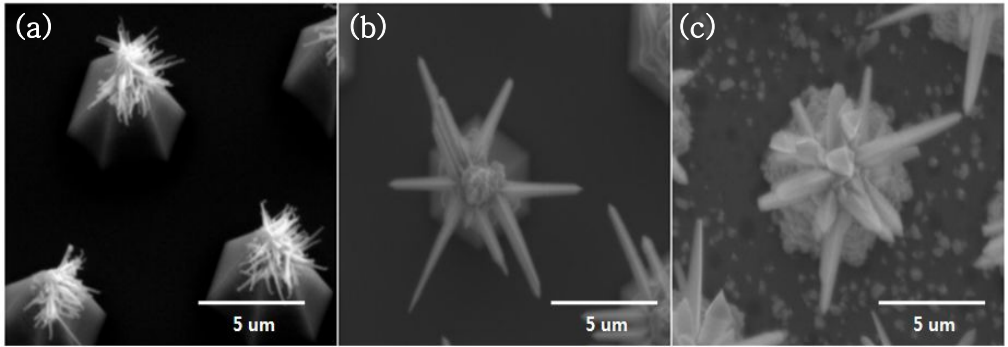


그림 4.2 TMG 양에 따른 GaN rod의 변화(pyramid)

(a) 7cc, (b) 10cc, (c) 20cc

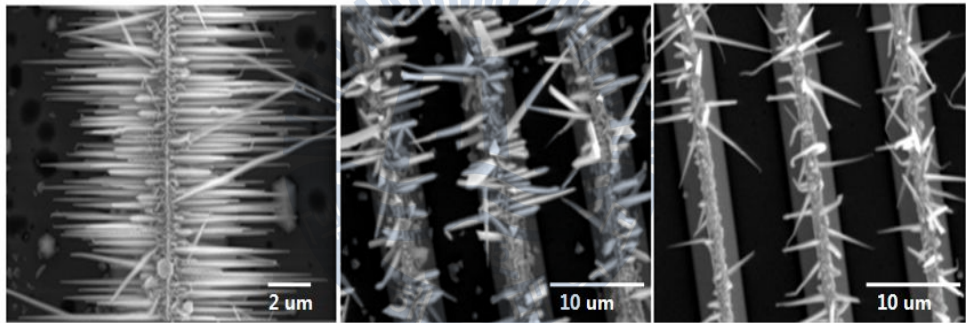


그림 4.3 TMG 양에 따른 GaN rod의 변화(stripe)

(a) 7cc, (b) 10cc, (c) 20cc

4.2 EDS 측정 결과

금속촉매 Au를 사용하여 성장한 GaN rod를 측정한 EDS 결과를 그림 4.4에 나타내었다. GaN rod 의 첫 부분부터 끝 부분까지 측정한 결과 N의 weight 값이 11.53%, atomic 값이 26.91%, Ga의 weight 값이 65.43%, atomic 값이 30.20% 이었으며 나머지 Si, O, C는 SiO₂, MO source, susceptor에 의한 것이라 추측된다. 본 논문에는 나타내지 않았지만, GaN rod의 끝 부분에 대하여 point scan 한 결과 또한 Au가 검출되지 않았다. EDS 결과로부터 주목할 점은 GaN rod의 끝부분에서 Au가 검출되지 않았는데, 이는 금속촉매인 Au가 기존의 VLS 방법에서 성장되는 GaN와는 다른 성장 메커니즘에 의해서 GaN rod 성장에 영향을 주는 것으로 추측된다. 자세한 내용은 XRD 결과에 기술하겠다.



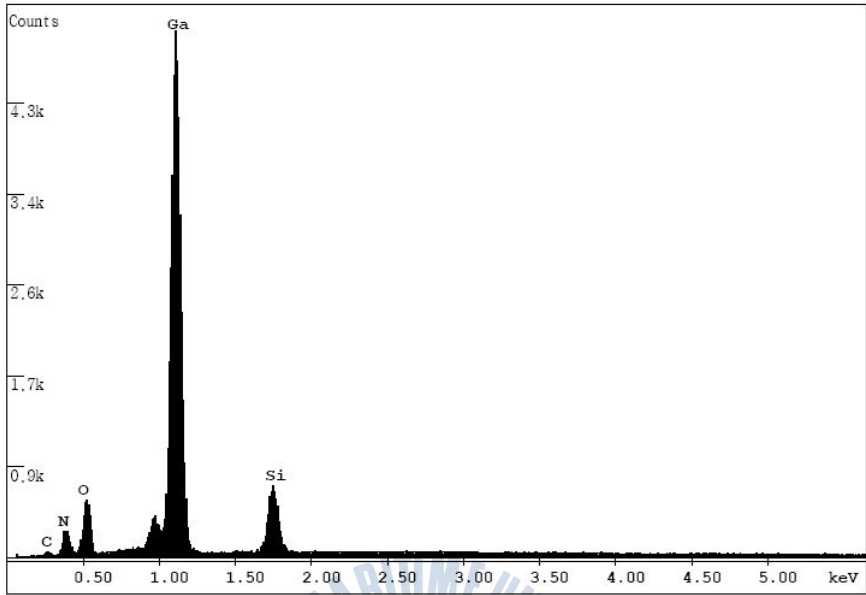
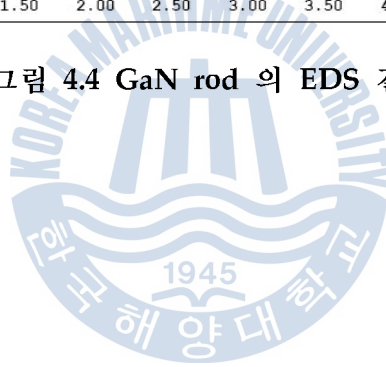


그림 4.4 GaN rod 의 EDS 결과



4.3 XRD 측정 결과

금속촉매 Au를 사용하여 성장한 GaN rod의 구조적 특성을 확인하기 위해 XRD를 측정 하였다. pyramid GaN 꼭지점 부분에만 Au 50Å이 증착된 시료를 800°C에서 20분동안 TMG 10cc 로 성장한 GaN rod를 theta-two theta scan으로 측정한 결과를 그림 4.5에 나타내었다. 스캔 범위는 20°에서 140°로 측정 하였으며 측정 결과 34.4°, 72.6°, 90.68°, 125.7°에서 (0002), (0004), (20-23), (0006)의 hexagonal wurtzite 구조의 GaN의 peak 임을 확인 하였다. 또한 20.1°, 41.2°, 51.5 °에서 peak가 검출되었는데 GaN의 peak가 아닌 Ga₂Au₇(0002), Ga₂Au₇(21-32), Ga₂Au₇(30-33)의 Au와 Ga의 화합물에 대한 peak라는 것을 JCPDS card로 확인하였다. Ga₂Au₇ 화합물은 GaN의 pyramid type의 성장이 아닌 rod type의 성장을 하는데 있어서 결정적인 역할을 하는 것을 확인 하였다. VLS 방법의 경우 금속촉매에 의해 GaN rod 끝 부분에 droplet이 생성되는데, 성장된 GaN rod의 끝부분에서는 droplet을 관찰 할 수 없었다. 또한 금속촉매의 두께 그리고 온도에 따라서 GaN rod의 길이, 밀도, 폭이 변하는데 본 실험에서는 금속촉매의 두께와 온도는 일정하게 유지하였고 TMG의 양만 변화를 주었음에도 GaN rod의 길이와 밀도의 차이가 있는 것을 확인하였다. 따라서 성장된 GaN rod는 VLS 성장법을 따르기 보다는 VS 성장법을 따르는 것으로 추측된다. 이에 대한 간단한 mechanism을 그림 4.6에 나타내었다.

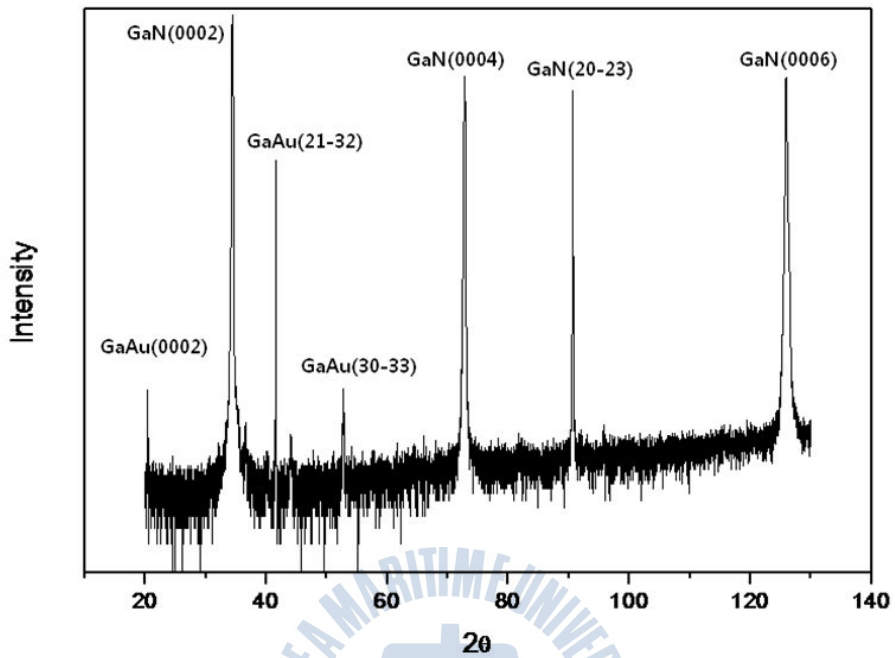


그림 4.5 GaN pyramid 위에 선택적으로 성장된 GaN rod의 XRD
결과

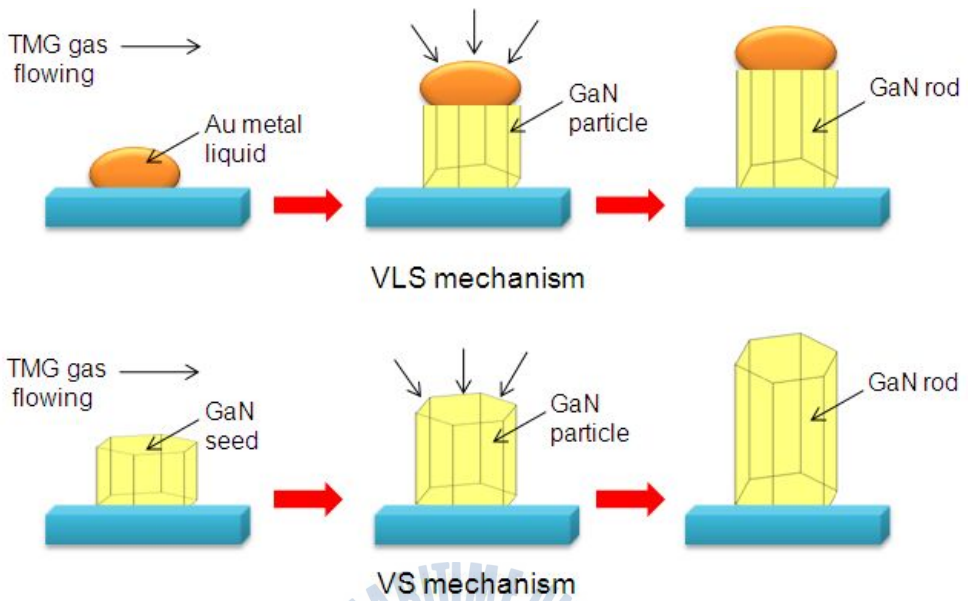
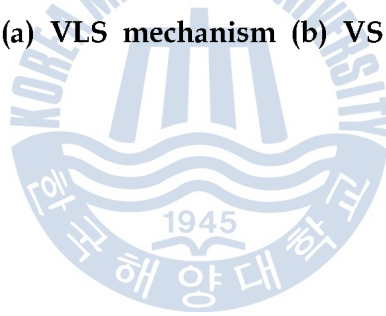
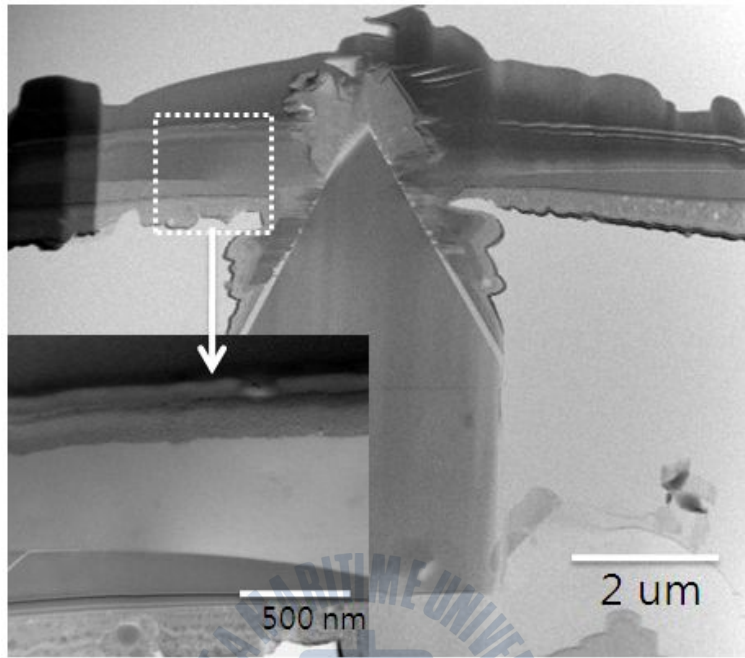


그림 4.6 (a) VLS mechanism (b) VS mechanism



4.4 TEM 측정 결과

그림 4.7 에는 성장된 GaN rod의 단면 TEM 사진을 보였다. GaN rod를 확대해서 본 결과 $\langle 1-100 \rangle$ 의 성장방향을 따라 좋은 결정질을 가지고 있음을 확인 할 수 있으나 GaN rod의 하단부분에서는 stacking fault가 발견되었다. Stacking faults의 발생과 rod 내부에 분포하는 strain에 대한 원인으로서는 $\{1-101\}$ 면으로부터 성장된 GaN rod가 경사면에 수직한 $\langle 1-101 \rangle$ 방향으로 성장하는 대신 $\langle 1-100 \rangle$ 으로 성장되었다는 점을 생각할 수 있다. 우선, stacking fault의 발생은 경사면에서 $\langle 1-100 \rangle$ 방향으로 결정 성장이 이루어지기 위해서 rod의 하부면에서 step growth 가 발생하기 때문이며, 이를 그림 4.8(a)에 나타내었다. 또 다른 원인으로서는 SiO₂ 에칭면이 매끄럽지 못하기 때문에 원인으로 작용했을 가능성이 있다. selected area electron diffraction pattern (SAED)를 이용하여 GaN rod를 $[11-20]$ 방향에서 관찰한 결과를 그림 4.9에 나타내었다. (a)에는 $[11-20]$ 에서 관찰한 GaN의 direct space이며 (b)는 $[11-20]$ 방향에서 관찰한 GaN rod의 reciprocal space이다. GaN rod는 $[1-100]$ 방향으로 성장되어진 단결정의 hexagonal wurtzite 구조임을 확인 할 수 있었다. 이론상의 GaN의 격자간 거리는 $|g_1|=(0.2739\text{nm})/|g_2|=(0.518\text{nm})$ 로써 이에 대한 비율은 0.4999의 값을 얻을 수 있다. 하지만 그림 4.9(b)에서 얻은 GaN rod의 reciprocal space에서는 $|g_1|/|g_2|$ 에 대한 비율은 0.514의 값으로 GaN의 이론값인 0.499보다 큰 값을 얻었다. 즉 GaN rod가 tensile stress를 받으면서 성장되었다는 것을 확인 할 수 있다. tensile stress에 대한 원인은 rod 내부의 strain이 그림 4.8 (b)와 같이 성장이 완료된 rod의 윗부분과 아랫부분의 길이 L 과 L' 의 차이를 가지게 되는데 위와 아래쪽에 길이 차이에 의한 strain의 축적된 정도가 달라서 rod 내부에 strain이 존재하게 되는 것으로 판단할 수 있다.



4.7 성장된 GaN rod의 단면 TEM 사진

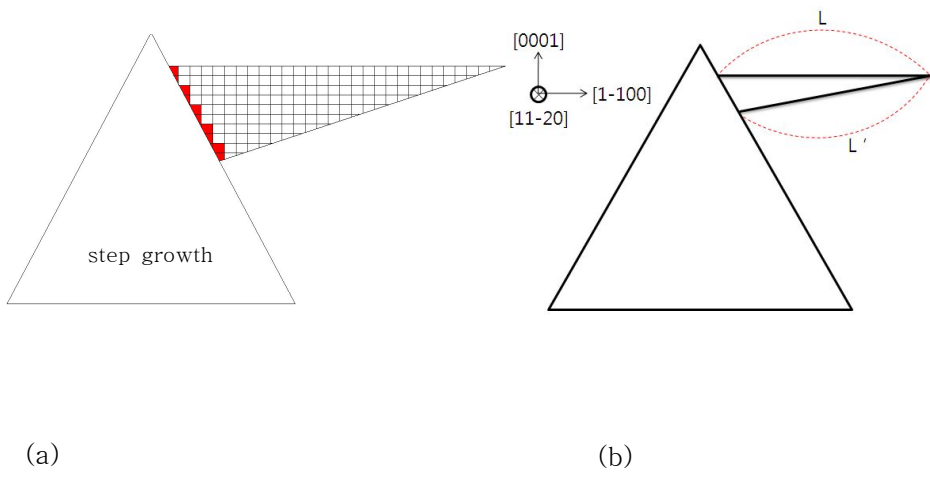


그림 4.8 (a) step growth 모식도 (b) GaN rod의 성장방향에 따른 길이의 변화



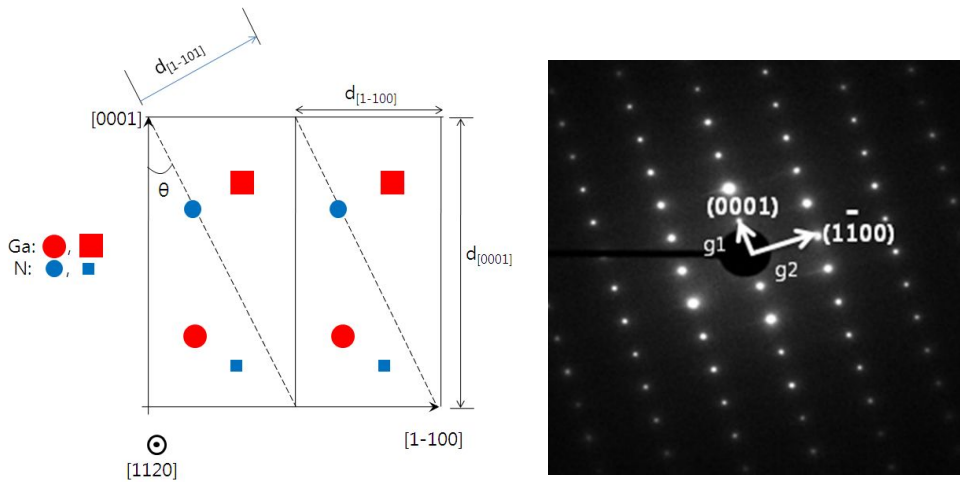
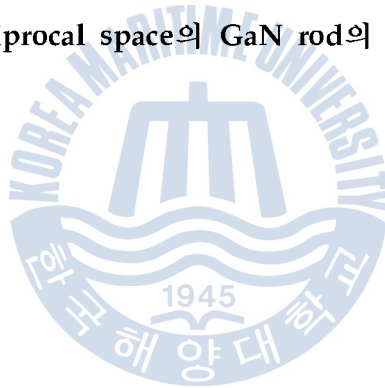


그림 4.9 (a) $[11-20]$ 방향에서 본 Direct space (b) $[11-20]$ 방향에서 관찰한 reciprocal space의 GaN rod의 SAED 패턴



4.5 CL 측정 결과

상온에서 측정된 band edge emission (366nm)의 monochromatic CL 이미지와 스펙트럼을 그림 4.9 에 나타내었다. 그림 4.9 (a)의 CL 이미지에서 볼 수 있듯이 대부분의 GaN rod들은 일정한 발광강도의 band edge emission을 나타내고 있음을 확인하였다. 그림 4.9 (b)의 스펙트럼에서는 GaN rod의 한 부분을 point scan mode로 하여 전자빔을 GaN rod의 끝 부분과 중간 부분에 위치 시켰으며 (그림 4.9 (a)의 1, 2) 광학적인 특성에 대한 결과를 CL 스펙트럼으로 나타내었다. 끝 부분에서의 band edge emission 은 368 nm 인 반면에, 중간 부분에서는 366 nm 임을 확인하였다. 끝 부분에서의 band edge emission 의 red shift 원인은 GaN rod의 두께가 점점 가늘어 지면서 strain relaxation에 의한 것으로 판단된다.



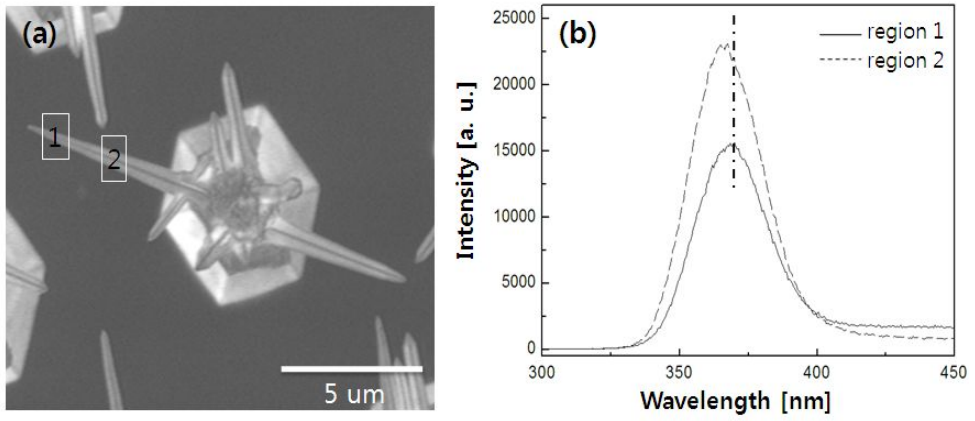


그림 4.9 GaN pyramid 위에 성장된 GaN rod CL (a) image, (b) 스펙트럼



V. 결 론

본 연구에서는 u-GaN template 위에 3 μ m의 원형 패턴과 스트라이프 패턴을 형성한 뒤 MOVPE 결정 성장 방법을 통하여 hexagonal pyramid GaN 와 stripe GaN {1-101} 면에 나노 및 마이크로 크기의 GaN rod를 금속촉매 Au를 사용하여 성장하였다. GaN 피라미드 꼭지점 위에 재성장된 GaN rod는 무극성을 가지는 <1-100> 방향으로 끝 부분이 점점 뽀족해지는 single crystal로 잘 성장되었음을 확인하였다. 또한 포토공정을 통해 피라미드 꼭지점 부분에만 금속촉매 Au를 이용하여 원하는 위치에 GaN rod를 성장시키기에 따라 GaN rod의 위치 제어 및 밀도의 제어가 가능함을 확인 하였다. 즉, TMG 양을 7cc, 10cc, 20cc로 조절함에 따라 나노미터 크기부터 마이크로미터 크기까지 조절할 수 있었다. 또한 GaN rod의 끝 부분은 삼각형 형태로 기존의 VLS 성장법에서 보던 droplet을 확인 할 수 없음을 SEM을 통해 확인하였다. 따라서 금속촉매 Au가 GaN rod의 성장에 있어 어떠한 역할을 하는지 EDS와 XRD를 이용하여 결과를 분석하였다. 우선 EDS에서는 Au가 검출되지 않았으나, XRD에서는 Ga₂Au₇가 Ga와 Au의 화합물임을 JCPDS card로 확인하였다. 따라서 금속촉매 Au는 VLS 성장법처럼 금속 droplet을 형성하지 않고 GaN rod를 성장함에 있어 VS 성장법을 따르는 것으로 확인 되는데 금속촉매 Au가 pyramid GaN가 아닌 GaN rod를 성장하는데 중요한 역할을 하는 것은 틀림없다. 또한 XRD 데이터에 의해 성장된 GaN rod는 wurtzite hexagonal 구조임을 확인하였다. 성장된 GaN rod를 TEM으로 관찰한 결과 GaN rod 하부에 stacking fault를 확인하였다. 원인은 (1-101) 면에서 (1-100) 방향으로 성장되는 GaN의 원자배열의 차이에 의해 step growth가 발생한 것이라 추측하며, SiO₂의 에칭면이 매끄럽지 못한 부분도 stacking fault에 영향을 미쳤을 것이라 생각한다. 그리고 GaN rod를 SAED pattern 분석을 통해 성장방향이 [1-100]임을 확인하였다. 그리고 GaN rod의 $|g_1|/|g_2|$ 의 비에 의해 tensile stress를 받고 있음을 관찰하였는데 GaN rod의 윗부분과 아랫부분의 길이의 차이에 의해서 발생했을

것이라 추측한다. 마지막으로 CL 결과에서는 대부분의 GaN rod들은 일정한 발광강도의 band edge emission을 나타내고 있음을 확인 하였으며, 끝 부분에서의 band edge emission 의 red shift의 원인은 GaN rod의 두께가 점점 가늘어 지면서 strain relaxation에 의한 것으로 판단된다. 따라서 MOVPE로 성장한 GaN rod는 고효율의 발광소자, field emitter, gas sensor, 나노구조 LED, 나노광공진기, SED (surface-conduction electron-emitter display) 와 같은 분야에 활용될 수 있을 것으로 판단된다.



참고문헌

- [1] Tevye Kuykendall, Peter Pauzauskie, Sangkwon Lee, Yanfeng Zhang, Joshua Goldberger., Nano Lett. 3 (2003) 1063-1066.
- [2] Xia Y, Yang P, Sun Y, Wu Y, Mayers B, Gates B, Yin Y, Kim F, Yan H., Adv. Mater. 15 (2003) 353.
- [3] Johnson J, C Choi H, Knutsen K, P Schaller R, D Yang P, Saykally R., J Nature Mater. 1 (2002) 106.
- [4] Young S park, T C Lee, T W Kang., J. Kor. Phys. Soc. 49 (2006) 2010-2014.
- [5] M Tchernycheva, C Sartel, G Cirlin, L Travers, G Patriarche, J-C Harmand, Le Si Dang, J Renard, B Gayral, L Nevou, F Julien., Nanotechnology. 18 (2007) 385306.
- [6] E. Calleja, M. A. Sanchez-Garcia, F. J. Sanchez, F. Calle, F. B. Naranjo, E. Munz., Phys. Rev. B 62 (2000) 16826.
- [7] Duan X, Lieber C M J. Am. Chem. Soc. 122 (2000) 188.
- [8] Yoshizawa M, Kikuchi A, Mori M, Fujita N, Kishino K., Jap. J. Appl. Phys. 36 (1997) L459.
- [9] Li Y J, Qiao Z Y, Chen L X,, Appl. Phys. A. 71 (2000) 587.
- [10] W. Han, S. Fan, Q. Li, and Y. Hu: Science 277 (1997) 1287.
- [11] Z. Zhong, F. Qian, D. Wang, and C. M. Lieber: Nano Lett. 3 (2003) 343.
- [12] T. Y. Kim, S. H. Lee, Y. H. Mo, H. W. Shim, K. S. Nahm, E. K. Suh, J. W. Yang, K. Y. Lim, and G. S. Park: J. Cryst. Growth 257 (2003) 97.

- [13] H. Y. Chen, H. W. Lin, C. H. Shen, and S. Gwo: Appl. Phys. Lett. 89(2006)243105.
- [14] Jagannathan H, Nishi Y, Reuter M, Copel M, Tutuc E, Guha S., Appl. Phys. Lett. 88 (2006) 103113.
- [15] Goldberger J, He R, Zhang Y., Nature. 422 (2003) 599.
- [16] He M, Minus I, Zhou P Z., Appl. Phys. Lett. 77 (2000) 3731.
- [17] Glas F., Phys. Rev. B. 74 (2006) 121302(R).
- [18] J. S. Im, H. Kollmer, J. Off, A. Sohmer, F. Scholz, and A. Hangleiter: Phys. Rev. B 57(1998)R9435.
- [19] M. D. Craven, P. Waltereit, J. S. Speck, and S. P. DenBaars: Appl. Phys. Lett. 84(2004)496.
- [20] T. Kuykendall, P. J. Pauzauskie, Y. Zhang, J. Goldberger, D. Sirbulys, J. Denlinger, and P. Yang: Nat. Mater. 3(2004)524.
- [21] K. Kubota, Y. Kobayashi and K. Fujimoto, J. Appl. Phys. 66, 2984 (1989)
- [22] I. F. Chetverikova, M. V. Chukichev and L. N. Rastorguev, Inorg. Mater., 22, 53 (1986).
- [23] H. P. Maruska and J. J. Tietjen, Appl. Phys. Lett. 15, 327 (1969).
- [24] J. I. Pankove, J. E. Berkeyheiser, H. P. Maruska and J. Wittke, Solid State Commun. 8, 1051 (1988).
- [25] R. Langer, J. Simon, V. Ortiz, N. T. Pelekanos, A. Barski, R. Andre and M. Godlewski, Appl. Phys. Lett. 74, 3827. (1999).
- [26] M.D. Craven, P. Waltereit, J. S. Speck and S. P. Denbaars, Appl.

Phys. Lett. 84. 496 (2004).

[27] T. Deguchi, K. Sekiguchi, A. Nakamura, T. Sota, T. Matsuo, S. Chichibu, and S. Nakamura, Jpn. J. Appl. Phys. Part 2-Lett. 38(8B), L914. (1999).

