

工學碩士 學位論文

**MOCVD 법에 의한 GaN stripe 위의 GaN  
나노로드의 선택적 성장에 관한 연구**

**Selective growth of GaN nanorods on the top of  
GaN stripes by metal organic chemical vapor  
deposition**

指導教授 梁 璿

2015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

李 俊 衡

MOCVD법에 의한 GaN strip 위의 GaN 나노로드의 선택적 성장에 관한 연구

2015年

2月

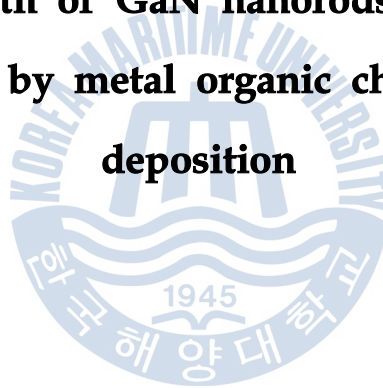
李俊衡



理學碩士 學位論文

**MOCVD 법에 의한 GaN stripe 위의 GaN  
나노로드의 선택적 성장에 관한 연구**

**Selective growth of GaN nanorods on the top of  
GaN stripes by metal organic chemical vapor  
deposition**



指導教授 梁 璿

2015年 2月

韓國海洋大學校 大學院

應用科學科

李 俊 衡

본 논문을 이준형의 이학석사 학위논문으로 인준함.

위원장            안 형 수            (인)

위 원            양 민            (인)

위 원            김 홍 승            (인)



2015년 2월

한국해양대학교 대학원

# 목 차

## Abstract

1. 서론 .....	1
2. 이론 .....	3
2.1 질화물 반도체의 특성 .....	3
2.2 GaN 단결정 성장 방법 .....	8
2.1.1 HVPE(hydride vapor phase epitaxy)법 .....	10
2.1.2 MOCVD(metal organic chemical vapor deposition)법 .....	11
2.2.3 MBE(molecular beam epitaxy)법 .....	12
3. 실험장치 및 성장방법 .....	15
3.1 단결정 성장 .....	15
3.1.1 MOCVD 성장장치 .....	15
3.2 GaN stripe의 선택성장 .....	20
3.3 GaN stripe 꼭지점에 GaN 나노로드의 선택성장 .....	22
4. 분석 및 고찰 .....	23

4.1 SEM 측정결과 .....	23
4.2 XRD 측정결과 .....	26
4.3 TEM 측정결과 .....	28
4.4 IFFT 측정결과 .....	31
5. 결론 .....	33
참 고 문 헌 .....	36



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

**Jun Hyeong Lee**

Major in Semiconductor Physics

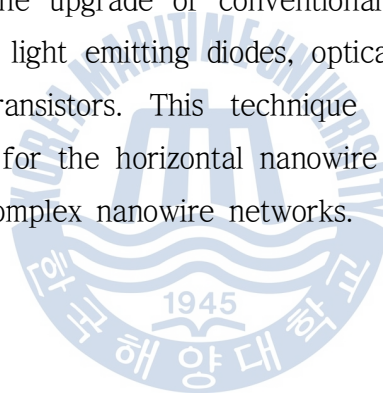
*Graduate School, Korea Maritime and Ocean University*

**Supervised by Professor Min Yang**



Selective area growth of GaN nanostructures by metal organic vapor phase epitaxy(MOVPE) has attracted great interest due to its novel applications in optoelectronic and photonics. GaN nanorods were grown on the apex of GaN stripes by three dimensional selective growth method. SiO<sub>2</sub> mask was partially removed only on the apex area of the GaN stripes by an optimized photolithography for the selective growth. Metallic Au was deposited only on the apex of the GaN stripes and a selective growth of GaN nanorods was followed by a metal organic vapor phase epitaxy (MOVPE). We confirmed that the shape and size of

the GaN nanorods depend on growth temperature and flow rates of group III precursor. GaN nanorods were grown having a taper shape which have sharp tip and triangle-shaped cross section. From the TEM result, we confirmed that threading dislocations were rarely observed in GaN nanorods because of the very small contact area for the selective growth. Stacking faults which might be originated from a difference of the crystal facet directions between the GaN stripe and the GaN nanorods were observed in the center area of the GaN nanorods. In this work, we introduce a new growth technology of nanorods which can be grown on specific three dimensional positions. This growth technique has great potentials for the upgrade of conventional devices such as field emitters, gas sensors, light emitting diodes, optical resonators and three dimensional power transistors. This technique also may propose an opening of new area for the horizontal nanowire devices interconnected between mesas and complex nanowire networks.





## I. 서론

화합물 반도체는 뛰어난 특성을 가지고 있으며 여러 가지 분야에 응용이 가능하기 때문에 최근 많은 주목을 받고 있다. 특히 III-V족 질화물 반도체는 III-V족 질화물 반도체의 특성상 결정결함들이 존재함에도 불구하고 단결정 성장이 가능하고 발광 효율이 뛰어난 특성 때문에 많은 연구가 진행되고 있다[1-4].

대표적인 III-V족 질화물 반도체로는 AlN, InN, GaN 등이 있으며 이러한 질화물 반도체의 결정구조는 zincblende, wurtzite 구조, rocksalt 구조 등을 가지게 되고 일반적으로 안정한 상태의 wurtzite 구조가 보편적으로 연구되고 있다. 질화물 반도체의 에너지 밴드갭은 간격이 0.7 eV(InN) ~ 6.2 eV(AlN)로 넓은 에너지 밴드갭을 가지고 있기 때문에 기존의 화합물 반도체로는 구현할 수 없었던 자외선영역에서 가시광 영역까지 동작 가능한 광전 소자의 응용 가능성이 매우 크다. 뿐만 아니라 기존의 화합물 반도체에 비해 결합에너지가 크며, 열전도 역시 크고 용점도 높아 고온에서 사용하는 광전자 소자에 응용가능성이 큰 물질이다. 특히 대표적인 III-V족 질화물 반도체 중 하나인 GaN는 wurtzite 구조의 직접 천이형 질화물 반도체로 실온에서 3.4 eV의 밴드갭을 가지며 In또는 Al과 같은 V족 원소와의 alloy를 통해 밴드갭 조절이 가능하고 가시광 영역뿐만 아니라 자외선 영역까지 넓은 파장대역뿐만 아니라 광소자로서 응용 가능성이 매우 큰 물질이다. 그러나 GaN는 격자상수가 일치하는 적당한 기판이 존재하지 않기 때문에 주로 이종 적층법(hetero epitaxy)을 이용해 성장하게 되는데 이로 인해 기판과의 격자상수 차이와 열팽창계수 차이가 발생하고 불합치 전위(dislocation)와 같은 적층 결함이 생성되어 광전자 소자의 효율이 떨어지는 단점이 있다. 이러한 문제점들을 해결하기 위하여 최근에는 나노크기의 GaN 피라미드구조물(pyramidal hillocks)이나 주상구조물(columnar structure)을 이용하여 불합치 전위(dislocation)와 변형(strain)이 없는 나노크기의 GaN 구조물을 성장한다고 발표 되고 있다[5-6].

나노로드를 성장할 때 대부분 chemical vapor transport(CVT), hydride vapor phase epitaxy(HVPE), molecular beam epitaxy(MBE) 그리고 metal organic vapor phase epitaxy(MOVPE) 결정 성장방법을 이용하여 GaN 기반의 나노구조를 형성 하고 있다. 일반적으로 나노로드의 기술은 2차원 성장을 기반으로 촉매를 이용한 무작위 성장 이거나[7] 혹은 복잡한 건식 식각 공정을 통한 위치 제어를 해야 했다. 자발적으로 형성되는 나노구조 들은 밀도나 위치를 제어하는 것이 용이하지 않고, 나노로드의 끝 부분에 촉매로써 작용된 금속이 남기 때문에 후속 공정을 위해서는 이 금속을 제거해야만 하는 공정이 다시 필요하다는 문제가 있다. 건식 식각 공정을 이용하여 나노구조를 형성하는 경우, 나노크기의 마스크패턴 제작 및 건식 식각 공정의 미세 제어 등을 포함하는 복잡한 공정과정이 필요하다는 문제점들이 있다. 따라서 비교적 간단한 공정을 이용하는 한편, 나노구조의 위치 제어를 효율적으로 할 수 있는 결정 성장 기술의 개발이 필요할 것으로 생각한다. 한편, GaN 나노구조를 초소형 광 공진기나 그 밖의 광 소자 그리고 집적형 네트워크 시스템 등에 이용하기 위해서는 평면에서의 위치뿐만 아니라 높이까지도 제어가 가능하며 GaN 나노로드의 성장 방향의 제어가 가능한 3차원적인 성장 기반의 GaN 나노로드 구조의 성장이 매우 중요하다.

본 연구에서는 삼각형 단면을 가지는 GaN stripe 구조의 꼭지점 영역을 이용하여 성장온도 및 원료공급 비율 등의 결정 성장 조건들의 변화가 GaN 나노로드의 형상에 어떠한 영향을 미치는 가에 대해서 확인하고, 선택적 결정 성장이 이루어지는 경계 영역에서의 결정 결함 분포에 대해서 알아보았다. 3차원적으로 위치 제어가 가능한 선택적 결정 성장을 위하여 GaN stripe 구조를 우선 형성하고, 그 위에 선택적 성장을 위한 SiO<sub>2</sub> 마스크를 증착하였다. 최적화된 포토리소그래피 공정을 통해 GaN stripe 구조의 꼭지점 부분만 SiO<sub>2</sub>막을 제거한 후, Au를 증착하여 이 영역에서만 GaN 나노로드 결정구조들이 선택적으로 성장될 수 있도록 하였다. 결정 성장은 metal organic vapor phase epitaxy(MOVPE) 결정 성장방법을 이용

하여 상압에서 실시하였으며, TMG (trimethylgallium)와 암모니아를 III족 원료와 V족 원료로서 각각 이용하였다. 결정 성장 조건에 따른 GaN 나노로드의 미세구조들의 형상 변화는 field emission scanning electron microscope(FE-SEM)을 이용해 관찰하였다. GaN 나노로드들이 형성되기 시작하는 영역의 구조적 특성과 결정 결함들을 확인하기 위하여 XRD(X-ray diffraction), transmission electron microscope(TEM) 분석 및 inverse fast Fourier transform(IFFT) 분석을 실시하였다.



## 2. 이론

### 2.1 질화물 반도체의 특성

일반적으로 AlN, InN, GaN는 III-족 질화물 반도체를 대표하는 물질로서 zincblende, rocksalt, wurtzite 구조 등 세가지 형태의 구조를 가지며 자외선에서 적외선까지 넓은 파장범위와 직접 천이형 밴드갭을 가지고 있기 때문에 광전소자의 제작에 많이 이용된다. 그림 2.1.1은 GaN의 각 구조를 나타낸 것이다. GaN를 이종접합(hetero epitaxy)을 통해 성장 할 경우에는 wurtzite 구조가 안정하지만 성장 조건에 따라 zincblende 구조가 나타나기도 하며, 고압에서는 rocksalt 구조도 갖는 것으로 보고되고 있다[8]. zincblende 구조는 4개의 III족 원소와 4개의 질소 원자를 포함한 cubic unit을 가지고 있으며, zincblende 구조의 단위세포가 포함하는 원자의 위치는 본질적으로 다이아몬드 결정구조와 동일하다.  $F43m(Td^2)$ 의 공간군을 가지며, 각각의 구조는 면심입방(Face Centered Cubic : FCC)격자가 서로 관통하여 구성되어 있으며, 각각의 원자는 체대각선(body diagonal)을 따라  $1/4$ 의 위치에 놓여있다. 또한 이 구조에서 각각의 원자는 정사면체(tetrahedron)의 네 모서리에 있는 4개의 최인접원자에 둘러싸여 정사면체의 중심에 위치하고 있다. rocksalt 구조는 cubic unit을 가지고, 각 원자는 6개의 nearest neighbor를 가지는 구조이다. rocksalt 구조의 공간군은  $Fm3M(oh^5)$ 이다. wurtzite 구조의 공간군 대칭은  $C_{6v}^4$ 이고 점군 대칭성은  $C_{6v}$  이다[9-10]. wurtzite 구조는 hexagonal unit를 가지므로 2개의 격자상수  $a$ 와  $c$ 를 가지며, 두 개의 육방밀집구조(Hexagonal Close Packed : HCP) 격자가 서로 관통을 해서 구성된다. 각각의 한 원자는  $c$ 축을 따라  $c$ 축의  $5/8$ 의 높이 ( $5c/8$ )에 위치하고 있다. GaN의 분자량은  $83.728 \text{ g/mol}$ 이며, 단위세포(unit cell)에는 Ga원자와 N원자가 각각 2개씩 공간에 위치

하고 있으며 상온에서 GaN의 격자상수는  $a=3.189 \text{ \AA}$ ,  $c=5.185 \text{ \AA}$  이다. 이런 구조를 가지는 GaN의 결정구조를 그림 2.2.2 에 나타내었다. 일반적으로 cubic(zincblende)과 hexagonal(wurtzite) 구조를 이루는 GaN, AlN, InN의 poly type은 tetrahedral 결합 구조를 이루고 결합 길이도 비슷하지만, III족과 V족 원소 층이 쌓이는 순서가 달라서 구별이 된다. wurtzite 구조와 zincblende 구조는 (0001)방향에 따른 적층 순서만 다르고 그 구조가 비슷하여 물리적 특성이 서로 비슷하다.

Zincblende 구조 :  $Ga_A N_A Ga_B N_B Ga_C N_C Ga_A N_A Ga_B N_B Ga_C N_C \dots$ .

Wurtzite 구조 :  $Ga_A N_A Ga_B N_B Ga_A N_A Ga_B N_B Ga_A N_A Ga_B N_B \dots$ .

Wurtzite 구조를 가지는 III-V 족 질화물계 반도체는 0.7 eV(InN) ~ 6.2 eV(AlN) 이르는 직접천이형 금지대폭을 가지고 있어 광전 소자의 응용 가능성이 매우 크다. 금지대 폭이 넓으므로 방사광에 대한 내성이 강하며 열적, 화학적, 기계적 내성이 매우 우수하다. III-V 족 질화물계 반도체의 열전도도는 AlN가 320, GaN가 130, InN가 80W/mK 정도로 Si기판의 150W/mK과 유사한 비교적 큰 열전도도를 가지고 있어 소자 작동 시에 생성열의 해소를 원활하게 할 수 있으므로 고온에서 동작되는 소자나 고출력 소자로의 활용가능성도 매우 크다. 전기전도도는 상온에서 InN, GaN, AlN이 각각 3200, 440, 300  $cm^2/V \cdot s$  이고 녹는점은 각각 1100, 2500, 2200  $^{\circ}C$  이다. 다른 반도체에 비해 열전도 및 전기전도의 특성이 우수한 편이며 이러한 장점은 고온 및 고출력 소자의 적용에 매우 적합하다. 위와 같은 III-V 반도체 물질의 여러 가지 특성을 표 2.1.1 에 나타내었다. 이러한 III-V 족 질화물 반도체의 큰 밴드갭으로 인한 높은 항복전합을 가지고 있어 고출력 소자의 제조에 용이하며 SiC 계 반도체와 비교하여 큰 장점이라고 하기는 힘들지만 III-V 족 질화물계 반도체는 In, Ga, Al 의 조성의 변화를 통하여 서로 다른 밴드갭을 가지는 박막을 적층하여 이중구조,

양자우물구조의 성장도 가능하다[11].



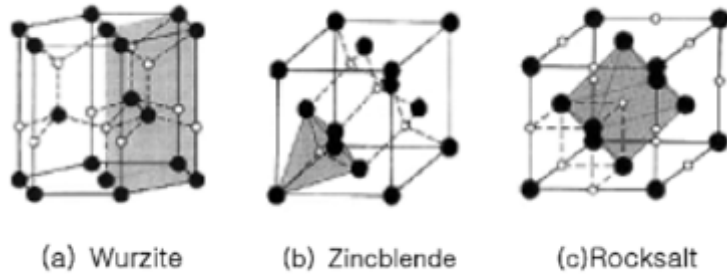
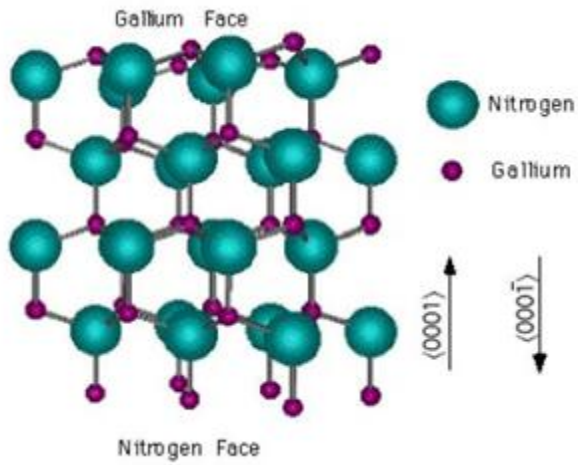
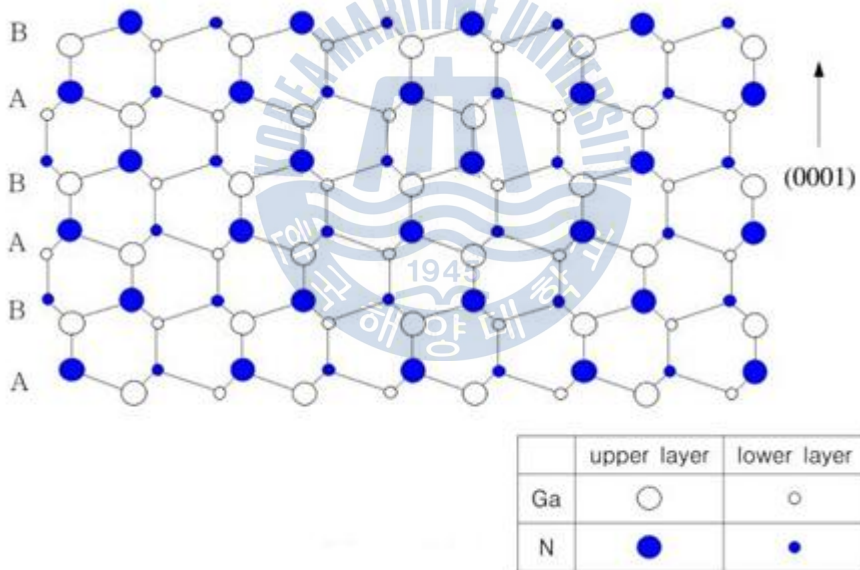


그림 2.1.1 GaN 결합구조





(a) 단위 세포



(b) 격자구조

그림 2.1.2 GaN 결정 구조



Properties	AlN	GaN	InN
Crystal structure	Wurtzite	Wurtzite	Wurtzite
Space group	P6 <sub>3</sub> mc	P6 <sub>3</sub> mc	P6 <sub>3</sub> mc
Bandgap, RT (eV)	6.2	3.39	1.89
Temperature coefficient, dE <sub>g</sub> /dT (eV/K)	-	-6.0 × 10 <sup>-4</sup>	-1.8 × 10 <sup>-4</sup>
Bandedge transition type	Direct	Direct	Direct
Lattice parameter (Å)	a=3.11 c=4.98	a=3.160 ~ 3.190 c=5.125 ~ 5.190	a=3.5446 c=5.7034
Thermal Expansion Coefficient (10 <sup>-6</sup> /K)	Δ a/a=4.15 Δ c/c=5.27	Δ a/a=5.59 Δ c/c=3.17	Δ a/a ~ 4 Δ c/c ~ 3
Density (g/cm <sup>3</sup> )	3.225	6.10	6.81
Melting point (K)	3273	2791 (Calc.)	1373
Thermal conductivity, RT (W/cmK)	2	1.3	0.8 ± 0.2 <sup>el</sup>
Conductivity (I/Ω cm)	10 <sup>-13</sup> ~ 10 <sup>-10</sup>	6 ~ 12	200 ~ 300
Mobility, RT (cm <sup>2</sup> /Vs)	μ <sub>r</sub> =14 (doped p-type)	μ <sub>n</sub> ≤ 440 μ <sub>r</sub> ~ 20	μ <sub>n</sub> ~ 3000
Refraction index	2.15 ± 0.05 at 413nm	2.40 at 590nm 2.67 at 367nm	2.56 at 1/μm 3.12 at 660nm
Dielectric constant	ε (0)=9.14 ε (∞)=4.84	ε (0)=10.4, E ∥ c ε (0)=9.5, E ⊥ c ε (∞)=5.8, E ∥ c ε (∞)=5.35, E ⊥ c	ε (∞)=9.3

표 2.1.1 III-V 반도체 물질의 여러 가지 특성

## 2.2 GaN 단결정 성장 방법

우수한 광학적 특성을 가지고 있는 물질임에도 불구하고 GaN의 연구가 활발히 진행되지 않은 대표적인 이유는 양질의 적층 박막을 형성하는 것이 어렵기 때문이다. 그 이유는 GaN와 격자가 일치하는 적절한 기판이 없기 때문에 이종 적층(hetero epitaxy)을 이용해 성장하게 되는데 이로 인해 기판과 GaN간의 격자상수 차이와 열팽창계수 차이가 발생하고 불합치 전위(dislocation)와 같은 적층 결함이 생성되어 광전자 소자의 효율이 떨어지기 때문이다. 또한 GaN는 높은 온도, 저압으로 갈수록 열역학적으로 불안정해야 분해가 일어난다. Ga보다 N이 먼저 탈착 되 분해가 일어난 후 결정 표면에는 Ga dot들이 잔류하는 현상이 나타나기도 한다[12-13]. 그러나 이러한 분해 반응은 그 진행 속도가 매우 느리고, Ga과 N사이의 강한 결합이 높은 kinetic barrier energy에 의해 서서히 진행된다. 이를 위해 GaN를 성장할 때 1:1의 화학양론적인 조성비가 이루어 지도록 충분한 양의 N 공급이 이루어 져야 한다. GaN는 열적으로 매우 안정한 물질이지만 650 °C 이상의 온도에서부터 분해되는 성질 때문에 높은 용점과 질소의 높은 열팽형 압력 등의 이유로 일반적인 결정 성장 방법으로는 단결정을 성장하기 매우 힘들다[14]. GaN 단결정을 성장하기 위해서 고온, 고압에서 액체 상태의 GaN를 재결정화 시키거나 1000~1150 °C 의 온도에서 액체 Ga와 NH<sub>3</sub>가스의 반응을 사용해서 GaN 단결정을 성장시켰다 [15-19]. 그러나 이러한 방법으로 성장된 GaN 단결정은 대면적화가 힘들어 크기가 1 cm<sup>2</sup>이하이기 때문에 소자 제작에 사용하기에는 부적합 했다. 그래서 기존의 bulk 형태의 단결정 성장이 아닌 적층 성장법 (epitaxial growth)을 사용해 GaN thick film을 성장시키는 연구가 이루어 졌다. GaN 단결정을 합성하기 위해 기상 이동 방식(vapor transportation)을 이용한 화학반응(chemical reaction) 방법이 사용되었다. Maruska 등은[20] Ga 유기금속과 HCl을 반응하여 GaCl을 만들고 이 가스와 NH<sub>3</sub>가스를 반응시켜 수소화합물 기상 증착(hydride vapor phase epitaxy: HVPE)법으로 사파이

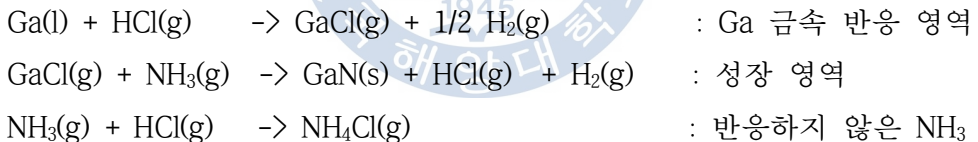
어 기관에 GaN 단결정 성장을 처음으로 보고 하였다. 이러한 이중 적층 성장(hetero-epitaxy growth) 기술은 성장속도는 빠르지만 불합치 전위와 적층결함(stacking faults) 등이 발생 하였다. 한편 유기금속 기상 성장(metal organic chemical vapor deposition : MOCVD)법은 소자 제작에서 중요한 문제인 박막 두께의 정확한 조절과 합금 형성이 용이하여 현재 주된 기술이 되어 왔다. Manasevit 등은[21] 1971년 상압에서 trimethyl gallium과  $NH_3$ 를 사용해 유기금속 화학 증착법으로 사파이어 기관 위에 처음으로 GaN 박막을 증착 시키는데 성공하였다. 격자 상수와 열팽창 계수의 차이에 의한 전위밀도(dislocation)와 열적응력(thermal stress)는 피할 수 없었지만 고품질의 GaN 박막을 얻을 수 있었다. 이 후 여러 실험을 통해 GaN 박막의 품질을 향상시키기 위한 연구가 활발히 이루어 졌으며 1983년 분자선 적층(molecular beam epitaxy : MBE)법을 사용하여 Yoshida 등에[22-23] 의해 AlN 완충층(buffer layer)을 이용한 연구가 처음 시도되었다. 이러한 완충층을 연구하여 고품질의 GaN 박막을 얻었지만 GaN와 사파이어 기관 사이의 16 %의 격자 상수 차이(mismatch)와 35%의 열팽창 계수의 차이는 여전히 존재했다.

GaN 성장을 위해 사용되던 기관들과 GaN의 물리적 특성을 표 2.2.1에 정리하였다. 대부분의 물질이 사파이어 보다 격자 부정합이 작지만 좋은 특성을 갖는 GaN 박막은 SiC와 사파이어 이외의 다른 기관에서는 얻지 못하였다. SiC의 경우 성장된 GaN 박막의 품질은 만족할만하나 가격이 사파이어에 비해 너무 비싸서 현재는 SiC 보다는 사파이어를 이용한 GaN 박막 성장의 연구가 진행 중 이다. 사파이어 기관에 GaN 박막을 성장하면 기관과 GaN간의 격자상수 차이와 열팽창계수 차이가 발생하고 불합치 전위(dislocation)와 같은 적층 결함이 생성되어 광전자 소자의 효율이 떨어지기 때문에 사파이어 기관과 GaN 박막 사이에 완충층(buffer layer)을 삽입하거나  $SiO_2$  maskpattern을 이용한 epitaxial lateral overgrowth(ELOG)법 등을 사용해 불합치 전위(dislocation)과 적층결함(stacking faults)을 줄이는 방법이 연구되고 있다[24-26].

## 2.2.1 HVPE(hydride vapor phase epitaxy)법

고품질 GaN 단결정을 제조하기 위한 연구는 활발히 진행되어 왔다. 유기금속 기상 성장(metal organic chemical vapor deposition : MOCVD)법에 의해 사파이어 기판 위에 AlN이나 저온 성장 GaN 완충층을 사용하여 GaN 박막의 품질에 많은 향상을 이루었다. 유기금속 기상 성장법은 성장속도가 수  $\mu\text{m/h}$  정도로 느리고 사용되는 trimethyl gallium(TMG) 또한 원료 값이 비싸다는 단점이 있다. 반면에 HVPE법은 성장속도가 30~80  $\mu\text{m/h}$ 로 빠르고 사용되는 원료가 TMG에 비해 가격이 낮다는 장점이 있다.

HVPE법에 의한 GaN 결정의 성장은 Ga와 N의 precursor들의 기상이동(vapor transport)과 반응에 의한 비평형(Non equilibrium) 성장 방법으로 Ga금속에 HCl 기체를 반응시켜 GaCl 기체를 만들고 이를 성장 영역으로 이동시킨 후  $\text{NH}_3$ 가스와 반응시킨다. 이와 같은 성장 과정에서 HCl, GaCl,  $\text{NH}_3$ 을 이동시키기 위한 운반기체(carrier gas)로  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$ , He 등이 사용된다. 이런 기본적인 HVPE 반응들은 다음과 같이 이루어진다[27].



이 반응에서 GaN,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , HCl,  $\text{H}_2$ 가 얻어지고 GaN만 성장온도에서 기판 위에 물리적으로 부착된다. 그러나 아직 상세한 중간 반응 등은 잘 알려져 있지 않았으며 중요한 것은 HVPE법에 의한 성장 과정 중 고체와 기체의 경계에서 일어날 수 있는 성장 메커니즘이다. 그림 2.2.1은 HVPE의 반응기에서 일어날 수 있는 여러 가지 가능한 반응을 설명 하였다[28].

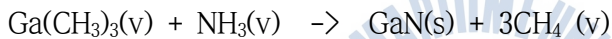
경계층(boundary layer)을 통한 GaCl의 열분해(pyrolysis)와 확산(diffusion)은 성장 속도를 조절하는 주된 반응이다. 따라서 HVPE법으로 성장된 GaN 결정은 600 ~ 1100  $^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 질량 수송(mass transport)

에 큰 영향을 받아 Ga과 N의 공급량은 GaN 성장에 있어 중요한 영향을 미친다.



## 2.2.2 MOCVD(metal organic chemical vapor deposition)법

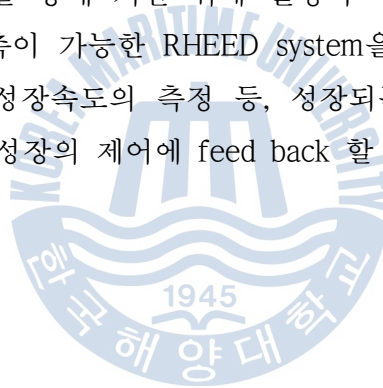
MOCVD법은 현재 가장 많이 사용되는 박막 증착법 중 하나로 GaN 박막 두께를 정확히 조절할 수 있고 합금 형성이 용이하다. 최초로 상압에서 NH<sub>3</sub>와 trimethyl gallium(TM<sub>3</sub>G)을 사용하여 MOCVD법으로 사파이어 기판 위에 GaN 박막을 증착 시켰다. GaN 박막 성장을 위해 1000 °C 이상의 고온에서 성장을 하기 때문에 사파이어 기판과의 열팽창 계수차이에 의한 열적 응력(thermal stress)은 발생 하였지만 고품질의 GaN 박막을 얻을 수 있다. MOCVD에서의 반응을 다음과 같은 간단한 반응식으로 나타내었다.



MOCVD 반응관의 종류는 수평형, 수직형이 있으며, 일반적으로 수평형은 기판을 수직으로 배치하여 높은 양산성을 가지고 대량생산이 가능하지만 원료가스의 흐름방향에 따라 막 균일성 및 조성 균일성이 문제가 될 수 있다. 또한 가스의 도입 방법이 까다로우며 양호한 증착의 범위가 좁아지기도 한다. 수직형은 기판을 자전 및 공전시키는 것이 비교적 용이하여 넓은 조건하에서 박막의 균일성을 높게 확보하는 것이 가능하지만 대량생산에는 한계가 있다.

### 2.2.3 MBE(molecular beam epitaxy)법

MBE법은 III족 소스로 고순도의 고체 원료를 가열함으로 탄소가 함유되지 않은 고품질의 박막을 성장 할 수 있다. MBE는 HVPE, MOCVD와는 다르게 분자선에 의해 원료가 공급되기 때문에 평균 1 정도로 성장 속도는 느리지만 monolayer단위로 성장 제어가 가능하다. 1 monolayer 단위의 박막층 제어가 가능하므로 이상적인 step junction을 제작할 수 있으며 우수한 계면 특성을 얻을 수 있다. 또한 초고진공 상태에서 성장이 이루어지기 때문에 III족 소스의 평균 자유행로(mean free path)가 길고 가열되고 승화된 원료는 분자선으로 기판표면에 공급된다. 표면에서 분자의 해리와 흡착 등의 반응을 통해 기판 위에 결정이 성장 된다. MBE의 가장 큰 특징은 in-situ 관측이 가능한 RHEED system을 통해 기판의 청결 상태, morphology분석, 성장속도의 측정 등, 성장되는 박막에 관한 정보를 자세히 확인하고 결정성장의 제어에 feed back 할 수 있다. [29]



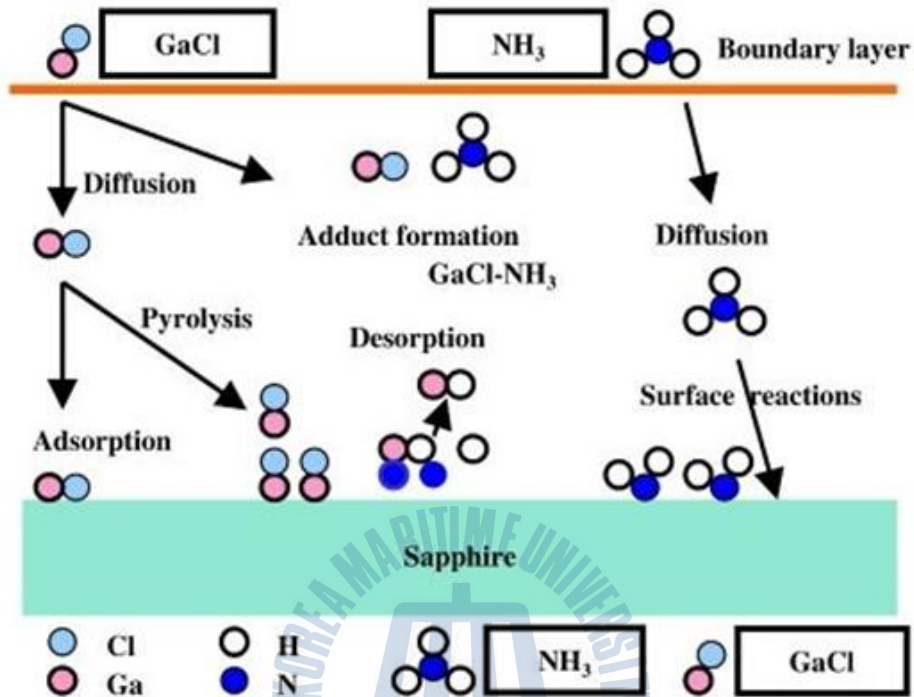


그림.2.2.1 HVPE 성장 장치에서 GaCl과 NH<sub>3</sub>를 사용한 GaN의 가능한 화학반응



Materials	Lattice Parameters (Å)	Lattice Mismatch (%)	Thermal Expansion Coefficient ( $10^{-6}/K$ )	Thermal Expansion Coefficient Differences (%)	Thermal Conductivity (W/cmK)
h-GaN	a=3.189 c=5.185	-	$\Delta a/a=5.59$ $\Delta c/c=3.17$	-	1.3
AlN	a=3.111 c=4.980	+2.50	$\Delta a/a=4.15$ $\Delta c/c=5.27$	34.6 for $\Delta a/a$	2
(0001)Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	a=4.758 c=12.99	+16.1 (+13.2 for AlN)	$\Delta a/a=7.5$ $\Delta c/c=8.5$	-25.5 for $\Delta a/a$	0.5
Si	a=5.4310 (3.840* for (111))	-17.0	$\Delta a/a=3.59$	+55.7	1.5
GaAs	a=5.6533 (3.997* for (111))	-20.2	$\Delta a/a=6$	-6.83	0.5
GaP	a=5.4055 (3.822* for (111))	-16.6	$\Delta a/a=4.65$	+20.2	0.8
3C-SiC	a=4.3596 (3.082* for (111))	+3.47	$\Delta a/a=2.77$	+102	4.9
6H-SiC	a=3.08 c=15.12	+3.54	$\Delta a/a=4.2$ $\Delta c/c=4.68$	+33.1 for $\Delta a/a$	4.9
ZnO	a=3.252 c=5.213	-1.9	$\Delta a/a=2.9$ $\Delta c/c=4.75$	+92.8	-

Note : \* indicates atomic space in the specified plane

표 2.2.1 GaN 박막 성장에서 기관과 완충층으로 사용될 수 있는 물질의 물리적 특성

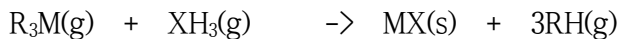
### Ⅲ. 실험방법

#### 3.1 GaN 단결정 성장

##### 3.1.1 MOCVD 성장장치

CVD는 활성화에너지를 이용하여 가스를 분해하여 고체상태의 안정한 박막을 기판 위에 형성하는 것을 말한다. MOCVD를 이용한 III족 질화물 반도체를 제작하기 위해 III족 원료로는 유기금속을 사용하고 V족 원료로는 수소화물을 사용하는 것이 일반적이다. III족 원소의 유기 금속 화합물은 자연 발화성이 있으므로 보통 버블러에 충전된 상태로 공급하며 항온조에 담겨 원료의 증기압을 제어하여 사용하게 된다. 원료 물질들은 III-V족 화합물 반도체의 성장온도에서 열적으로 분해 되어야 하며 높은 증기압을 가져야 한다. III-V족 화합물 반도체를 만들기 위해 MOCVD에 사용되는 주된 원료를 표 3.1.1에 나타내었다. 원료물질은 질량 유량 제어기(mass flow controller : MFC)로 제어된 가스를 버블러 안에 주입시키고 기화된 원료를 배관을 통해 반응관으로 주입하게 된다. 반응관은 보통 quartz로 제작하며 와류가 생기지 않고 laminar flow가 가능하도록 설계 되어야 한다.

MOCVD는 기상수송과 III족 유기금속원의 열분해, V족의 수소화물 성분 등의 비평형성장 방법으로 간단한 화학적인 반응은



과 같이 나타난다. 여기서 R은 유기물(CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)이고 M은 III족 금속으로 Ga, Al 그리고 In 등이 있으며 X는 V족의 N를 의미한다. 본 연구에서 사용하는 GaN의 성장은 다음과 같은 식으로 나타난다.



그림 3.1.1 는 MOCVD의 성장 메커니즘을 간략한 모식도로 나타낸 것이

다. GaN의 성장은 유기금속 및 수소화물이 반응관 내로 주입이 되면 원료가 반응관 내에서 혼합되고 증착 영역으로 이동한다. 증착 영역에서의 높은 온도로 인하여 원료물질의 열분해가 일어나고 기상반응에 의해 막 전구체(film precursor)가 형성된다. 형성된 막 전구체가 성장 표면으로 이동해 흡착된 후 성장지점으로 확산된다. 그 표면에서 박막원자는 표면반응을 통해 성장중인 막과 혼합되고 표면반응의 부산물(by-product)은 표면 밖으로 탈착 되면서 성장이 이루어 진다. 그림 3.1.2 는 GaN를 성장하는데 사용하는 수평형 반응관을 가진 MOCVD의 개략도이다.

일반적으로 gas나 박막의 성분을 구성하기 위한 source들, 가스나 source의 공급 분배 및 혼합장치, 반응관, 기판의 가열장치, 반응압력과 반응이 끝난 가스 및 반응이 끝나지 않은 source들의 배기 장치로 구성된다. MOCVD법은 반응압력조절, 화합물반도체의 혼합률 조절 등이 가능하다는 장점이 있다.



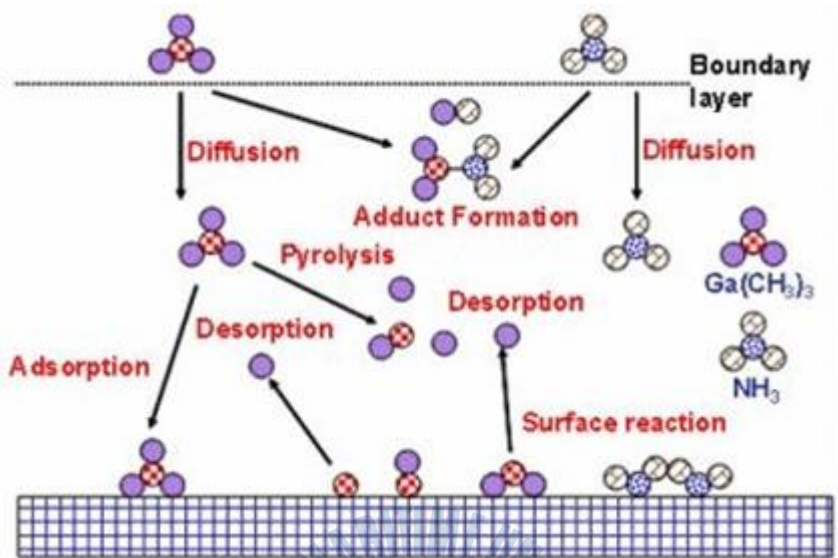
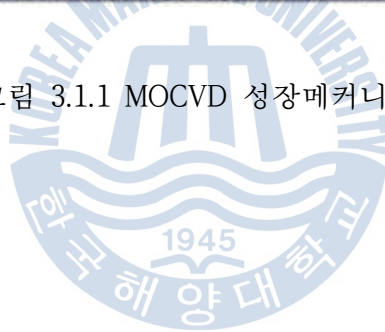


그림 3.1.1 MOCVD 성장메커니즘



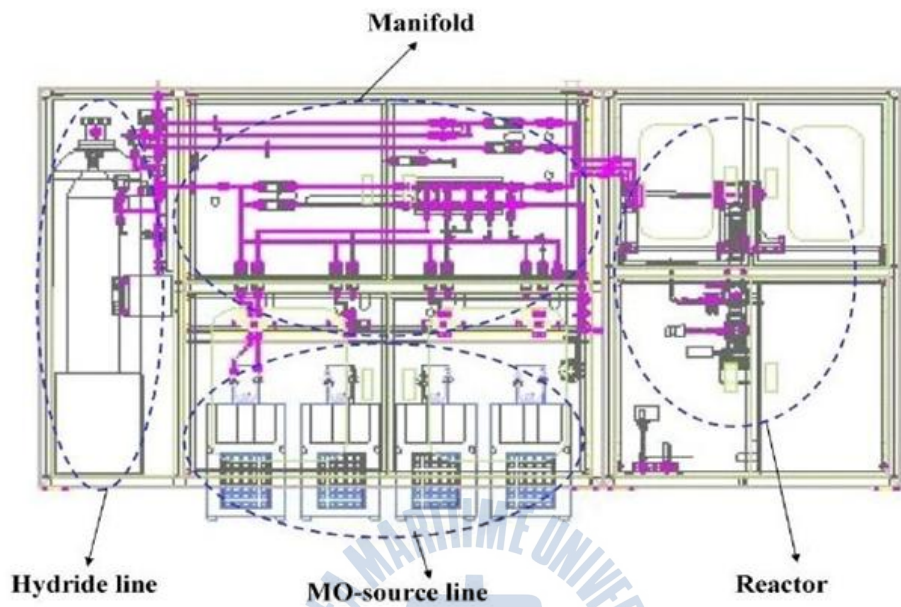


그림 3.1.2 수평형 반응관 MOCVD의 개략도

III	Al	(CH <sub>3</sub> )Al, (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> Al, (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> AlH, (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> )Al
	Ga	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Ga, (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> Ga
	In	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> In, (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> In, (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )In
V	P	PH <sub>3</sub> , (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> P, (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> P
	As	AsH <sub>3</sub> , (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> As, (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> As, (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> AsH
	Sb	SbH <sub>3</sub> , (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Sb, (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> Sb

표 3.1.1 화합물 반도체를 만들기 위해 MOCVD에 사용되는 주원료



### 3.2 GaN stripe 선택성장

MOCVD를 이용해 성장된 undoped GaN/ c-plane sapphire (0001)기판위에 RF sputter를 이용하여 SiO<sub>2</sub> 막을 약 1000 Å 증착한 후에 포토리소그라피 공정을 통하여 stripe 패턴을 <1-100> 방향에 평행하도록 형성하였다. 이때 감광액(photoresist : AZ 5214)을 3000 rpm 으로 시료전면에 도포한 뒤 90 °C에서 10분간 hot plate를 이용해 baking 하였다. 그 후 폭 3 μm, 주기 10 μm 의 stripe 패턴을 이용하여 노광을 실시하고 현상액(MIF 500)에서 60초 동안 반응시킨 후 120 °C 에서 hot plate를 이용해 baking 하였다. 그리고 SiO<sub>2</sub> 막을 buffered oxide etchant (BOE)를 이용하여 제거하였다. 포토리소그라피 공정이 끝난 시료를 MOCVD를 이용해 GaN stripe를 성장 하였다. 암모니아의 유량과 성장 시간은  $6.70 \times 10^{-2}$  mol/min과 60분으로 각각 일정하게 유지하면서 TMG의 양은 22.92 ~ 65.50 μmol/min, 성장 온도는 1150 °C에서 GaN stripe를 성장하였다. TMG와 암모니아를 Ga와 N의 원료로 사용하였고 질소를 수송가스로 사용하였다. MOCVD를 이용해 성장한 1차 GaN stripe를 그림 3.2.1에 나타내었다.

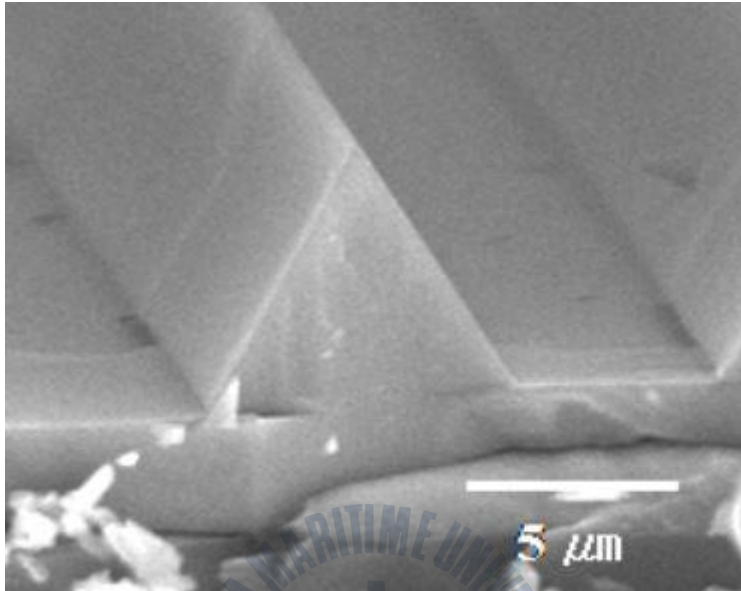


그림 3.2.1 1차 GaN stripe SEM 이미지





### 3.3 GaN stripe 꼭지점에 GaN 나노로드의 선택성장

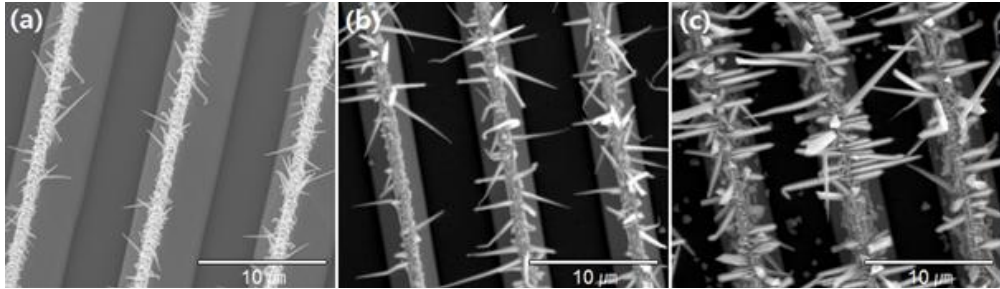
성장된 GaN stripe에 SiO<sub>2</sub>막을 약 1000 Å 증착한 후 GaN stripe 꼭지점 부분의 SiO<sub>2</sub>를 제거하기 위해 시료 전면에 PR을 도포하고 5분간 soft baking을 실시하였다. 그 후, 마스크가 없는 상태에서 노광을 실시하고 현상액 속에서 3초 동안 반응시켜 GaN stripe 꼭지점 부분만 감광 물질을 제거하였다. Stripe 꼭지점 부분에 노출된 SiO<sub>2</sub> BOE를 이용해 50초 동안 제거 한 후 E-beam evaporation을 이용해 촉매인 Au를 50 Å 증착 하였다. lift-off 과정을 통해 GaN stripe에 남아있는 PR을 모두 제거하였다. 포토 공정이 완료된 시료를 다시 MOVPE 반응관에 장착하여 GaN stripe의 꼭지점 부분에 촉매인 Au를 이용하여 GaN 나노로드를 재성장 하였다. 분위기 가스로는 N<sub>2</sub>를 사용하였으며, 암모니아의 유량과 성장 시간은  $6.70 \times 10^{-2}$  mol/min과 20분으로 각각 일정하게 유지하면서 TMG의 양은 22.92 ~ 65.50 μmol/min, 성장 온도는 820 ~ 880 °C의 범위에서 변화를 주며 GaN 나노로드구조를 성장하였다. 성장된 GaN 나노로드는 [10-10] 및 [01-10] 방향으로 길이는 1 ~ 2.5 μm 폭은 100 nm 임을 확인 할 수 있었다. 성장된 시료는 SEM(scanning electron microscope), XRD(X-ray diffraction), TEM(transmission electron microscope), inverse fast Fourier transform(IFFT) 통해 분석을 실시하였다.

## IV. 분석 및 고찰

### 4.1 SEM 측정 결과

TMG 공급량의 변화에 대한 GaN 나노로드구조들의 모습을 그림 4.1.1에 나타내었다. 성장 온도는 820 °C, 성장 시간은 모두 20분으로 일정하게 하였다. TMG 공급량은 각각 22.92, 32.75 그리고 65.50  $\mu\text{mol}/\text{min}$ 으로 변화를 주면서 GaN 나노로드를 형성하였다. 세 가지 경우의 공통적인 특징을 살펴보면, 우선적으로 GaN stripe의 꼭대기 영역을 따라서 1차원적으로 불규칙한 선형결정이 형성되면서 동시에 특정 방향으로 삼각형 형태의 단면을 가지는 GaN 나노로드들이 형성되고 있으며, GaN 나노로드길이 방향의 끝부분으로 갈수록 굵기가 가늘어지는 경향을 보이고 있다. TMGa의 공급량이 22.92  $\mu\text{mol}/\text{min}$ 인 경우 그림 4.1.1(a) 길이 1~2.5  $\mu\text{m}$ , 굵기 100 nm 이하의 GaN 나노로드들이 주로 [10-10] 및 [01-10] 방향으로 성장되는 것을 확인할 수 있었다. TMGa 공급량이 32.75  $\mu\text{mol}/\text{min}$ 로 증가한 경우 GaN 나노로드의 길이와 굵기는 각각 4 ~ 5  $\mu\text{m}$ , 250 nm로 증가하였다. 그리고 65.50  $\mu\text{mol}/\text{min}$  그림 4.1.1 (c)의 경우에는 길이와 굵기가 각각 5 ~ 8  $\mu\text{m}$ , 300 nm로 증가하였으며, [10-10] 및 [01-10] 방향에 비해서 [11-20] 방향으로 성장되는 GaN 나노로드의 수가 상대적으로 증가하는 경향을 보이고 있다. TMG 양을 22.92  $\mu\text{mol}/\text{min}$ 로 고정시키고 성장 온도를 850 °C와 880 °C까지 높인 경우의 결과를 그림 4.1.2에 나타내었다. 850 °C 에서 성장한 GaN 나노로드들 (그림 4.1.2(a))은 평균 길이와 굵기가 각각 2 ~ 3  $\mu\text{m}$ , 150 nm로서 820 °C에서 성장한 경우(그림 4.1.1(a))에 비하여 GaN 나노로드의 길이와 굵기가 약간 증가하는 것을 확인할 수 있었으며, GaN 나노로드의 방향도 거의 대부분 [11-20] 방향으로 형성되고 있음을 알 수 있었다. GaN 결정 성장의 경우, 성장 온도에 따라서 결정면 방향들의 표면에너지 차이에 의해서 각 결정면 들의 성장 속도에 차

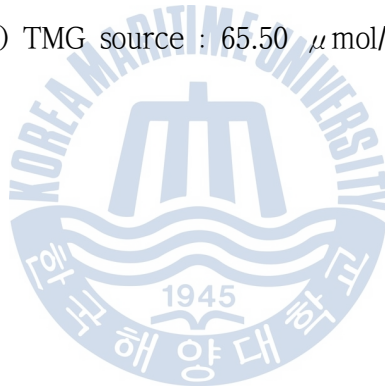
이가 생기고 이에 따라서 성장된 GaN 결정 구조들의 형상에 변화가 생기는 것이 일반적이다. 성장온도를 820 °C 에서 850 °C 로 증가한 경우, (10-10) 및 (01-10) 결정면 보다는 (11-20) 결정면 방향이 표면에너지가 낮아져서 [11-20] 방향으로의 GaN 나노로드성장이 우세해지는 것으로 판단된다. 한편, 880 °C 까지 성장 온도를 높인 경우 (그림4.1.2(b))에는 나노로드의 형상은 보이지 않고, 육각 판상 형태를 포함하는 불규칙한 GaN 입자들만 형성되는 것을 확인할 수 있었다. 일반적으로, Au와 같은 금속 촉매를 사용하여 저온 및 2차원적 평면 성장을 실시하는 경우 vapor-liquid-solid (VLS) 성장 기구에 의해 GaN 나노로드는 불규칙한 방향성, 일정한 굵기 그리고 끝 부분의 금속 뭉침 현상들을 보여주는 것으로 알려져 있다[30-32]. 본 실험에서는 금속 촉매로서 Au를 사용하였지만 GaN 나노로드의 방향성을 제어하기 위한 목적으로 820 °C 이상으로 성장 온도를 높이고, 또한 매우 좁은 영역에서의 선택적 결정 성장을 실시하였기 때문에 VLS 성장 기구가 아닌 다른 성장 기구에 의해서 방향성이 뛰어나고 끝이 뾰족한 GaN 나노로드들이 형성된 것으로 판단한다.

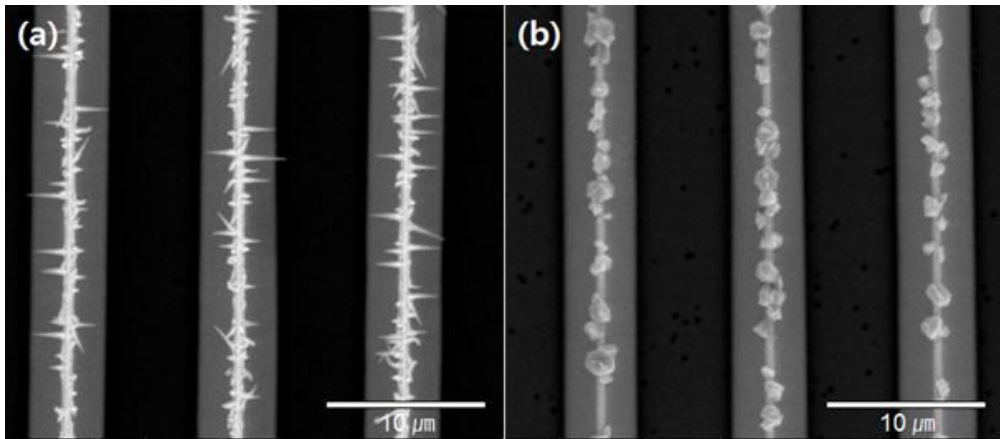


#### 4.1.1 TMG 양에 따른 GaN 나노로드 SEM 이미지

(a) TMG source :  $22.92 \mu\text{mol}/\text{min}$  (b) TMG source :  $32.75 \mu\text{mol}/\text{min}$

(c) TMG source :  $65.50 \mu\text{mol}/\text{min}$





4.1.2 성장 온도에 따른 GaN 나노로드 SEM 이미지

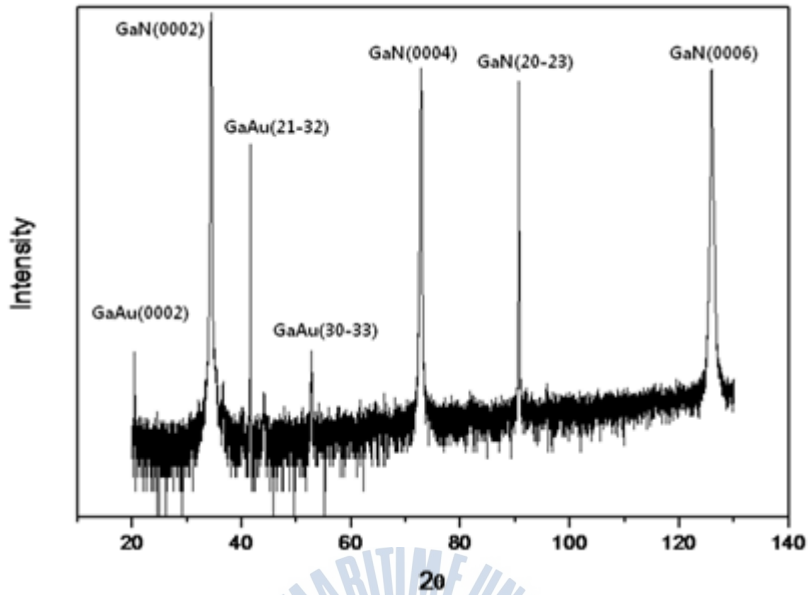
(a) 850 °C, (b) 880 °C



## 4.2 XRD 측정결과

(0002)와 (20-23) GaN 결정면들에 의한 피크와 함께 Ga과 Au의 화합물 형태인  $Ga_2Au_7$  (0002),  $Ga_2Au_7$  (21-32) 그리고  $Ga_2Au_7$  (30-33)면에서의 피크들이 관찰 되었다. 어떤 성장 기구에 의해서 이들 GaAu 화합물이 GaN 나노로드의 형성에 영향을 주는 가에 대해서는 향후 더욱 다양하고 정밀한 분석을 실시할 예정이지만, 현재로서는 이들 GaAu 화합물이 VLS와는 다른 메커니즘을 통해 GaN 나노로드가 형성될 수 있도록 결정 성장 초기의 핵생성 단계에 영향을 주었을 것으로 추측된다.





4.2.1 GaN stripe위에 선택적으로 성장된 GaN 나노로드의 XRD 결과



### 4.3 TEM 측정결과

그림 4.3.1에는 GaN stripe 구조 꼭지점 위의 GaN 나노로드의 TEM 이미지와 나노로드의 영역별 SADP(selected area diffraction patterns) 결과를 나타내었다. SADP에 의해 관찰된 GaN 나노로드는 단결정으로 잘 성장되었으며, (11-20) 방향으로 조밀육방구조(HCP)를 가지고 성장됨을 확인할 수 있었다. GaN 나노로드의 중심 영역 근방 (그림 4.3.1(a)의 1, 2 영역)에서는 c축 방향으로의 압축 변형(compressive strain)이 발생함을 확인하였다. 이러한 변형 (strain)의 원인으로서는 선택적 결정 성장이 시작되는 결정면은 GaN stripe의 (11-22) 결정면인 반면에 나노로드의 성장은 (0002) 결정면과 (11-20) 결정면을 포함하는 구조로 형성되고 있기 때문에 이들 각 결정면들의 원자 배열의 차이에 의해서 발생하는 것으로 판단한다. 한편, 선택적 결정성장을 위한 GaN stripe과 GaN 나노로드의 경계 지점으로부터 멀어질수록 GaN 나노로드의 변형(strain)은 점차적으로 완화되며 GaN 나노로드 중심에서 약 1500 nm 떨어진 영역 ((그림4.3.1(a)의 4 영역)에서는 완전히 완화되는 경향을 보이고 있다. 그림 4.3.2에는 GaN stripe의 꼭지점 위에 성장시킨 GaN 나노로드의 단면 TEM 사진을 보였다. 그림 4.3.2의 A 영역은 undoped GaN 기판과 GaN stripe이 성장된 계면부분이다. GaN stripe 영역에 기판으로부터 전이된 관통전위(threading dislocation) 이외에도 stacking faults(SF)들이 많이 발생하였음을 알 수 있는데, 이는 GaN stripe의 성장을 위한 MOVPE 성장 조건들이 최적화 되지 않았기 때문인 것으로 추측된다. 한편, GaN stripe 꼭지점에 선택적 결정 성장에 의해 형성된 GaN 나노로드 영역에는 관통전위(threading dislocation)들을 관찰할 수 없었는데, 이는 매우 좁은 GaN stripe의 꼭지점 영역에서만 선택적 결정 성장이 가능하도록 SiO<sub>2</sub> 마스크를 제작하여 관통전위가 GaN 나노로드까지 진행되는 것을 효과적으로 막을 수 있었기 때문인 것으로 판단한다. 한편, 관통전위(threading dislocations)는 관찰되지 않았지만 뒤에서 설명하게 되는 바와 같이, GaN 나노로드 중심 영역에



많은 적층 결함(stacking fault)들이 발생하는 것을 관찰 할 수 있었다.



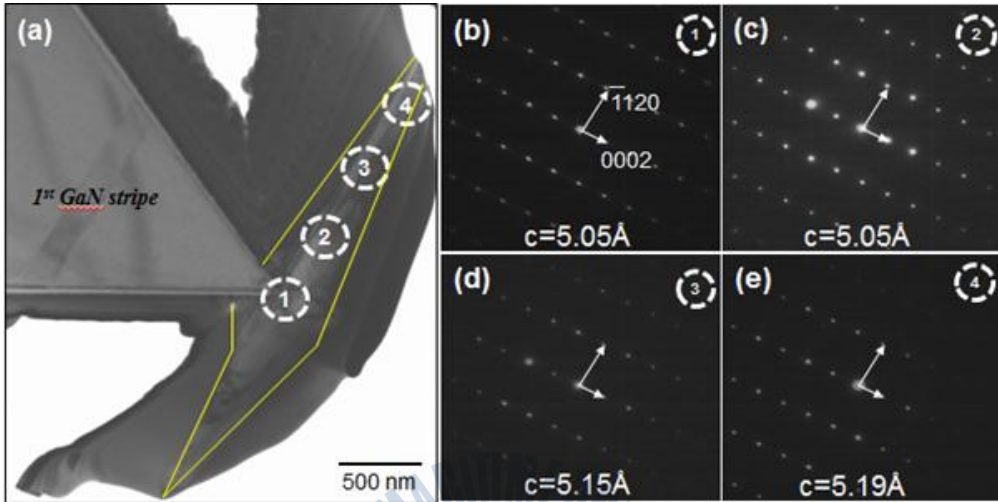


그림 4.3.1 GaN stripe 구조 꼭지점 위의 GaN 나노로드의

- (a) TEM 이미지,
- (b) 나노로드의 영역별 SADP(selected area diffraction patterns) 결과

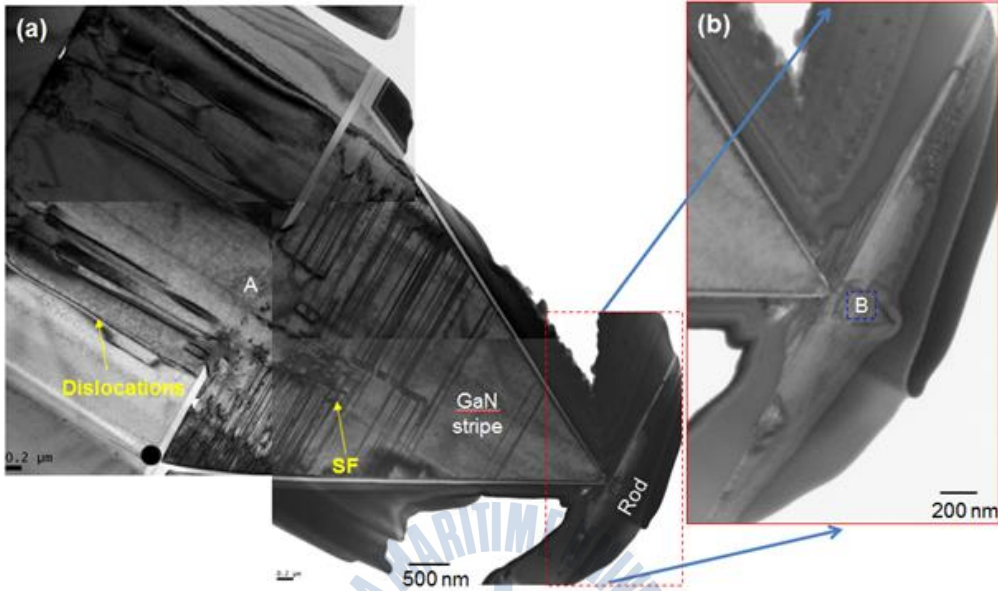


그림 4.3.2 GaN stripe의 꼭지점 위에 성장시킨 GaN 나노로드의 단면 TEM 이미지

## 4.4 IFFT 측정 결과

그림 4.4.1의 (a)와 (b)는 각각 (0002) 면과 (11-20) 면에 대한 역푸리에 변환 결과이다. GaN 나노로드의 중심영역은 GaN stripe 구조로부터 직접적인 영향을 받으며, 선택적 결정 성장이 시작되는 영역 부근이기 때문에 비교적 높은 밀도의 적층결함을 보이고 있다. 그림에 적층결함 부분들은 “T” 모양으로 표시를 하였는데, GaN stripe으로부터 직접적인 영향을 받는 c 축 성장 면인 (0002) 면에 비해서 측면 성장이 이루어지는 (11-20) 면의 적층결함(SF) 밀도가 비교적 낮음을 확인할 수 있었다. 적층결함(SF) 발생 원인은 여러 가지가 있을 수 있으나, 본 연구에서 제안한 방법에 의하면 앞에서도 언급한 바와 같이, 선택적 결정 성장이 시작되는 결정면 방향과 GaN 나노로드가 성장되는 결정 방향에 차이가 있는데 이러한 점도 적층결함의 발생에 중요한 원인이 될 수 있을 것으로 판단한다. GaN 나노로드는 GaN stripe의 {11-22} 면에서 초기 성장이 이루어졌음에도 불구하고, GaN 나노로드는 <11-22>방향이 아닌 <11-20> 방향으로 성장되었다. (11-22) 면에는 Ga과 N의 두 원자가 동시에 결정단면을 구성하며 반극성 면을 가지는 반면에, (11-20) 면은 무극성 면으로 Ga과 N의 표면 원자들이 지그재그로 형태로 배열 되어있다. 따라서 두 결정면 들의 원자배열 및 결정면 표면의 퍼텐셜 에너지 장벽의 차이 등에 의해 적층 결함 (stacking fault)들이 발생될 수 있을 것으로 판단된다.

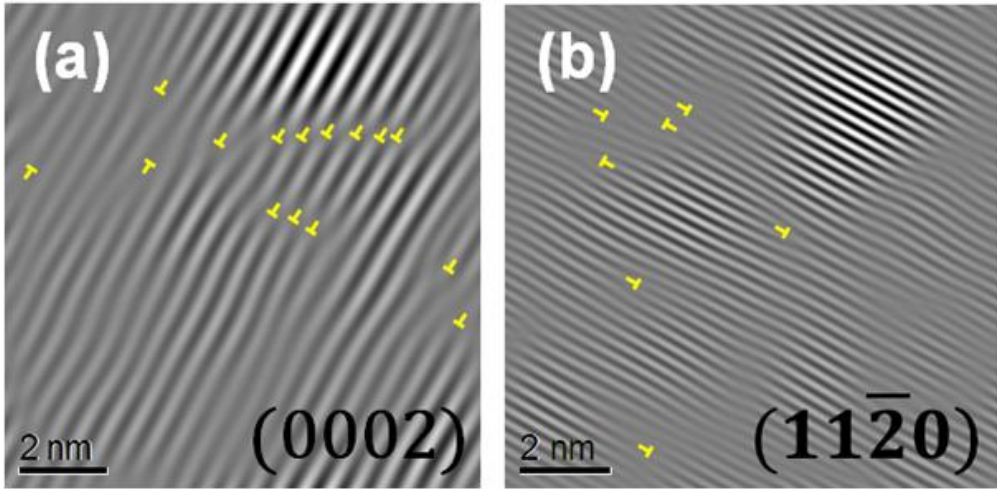
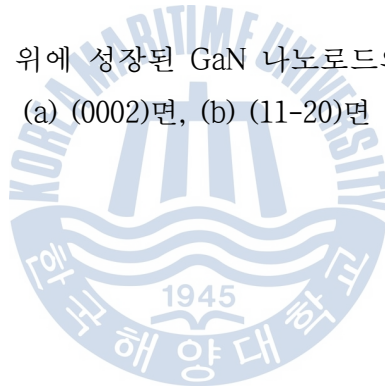


그림 4.4.1 GaN stripe 위에 성장된 GaN 나노로드의 역푸리에 변환 결과  
 (a) (0002)면, (b) (11-20)면



## V. 결 론

본 연구는 undoped GaN 기판에 stripe pattern을 형성한뒤 MOCVD 결정 성장 방법을 통해 stripe GaN {1-101} 면에 나노 및 마이크로 크기의 GaN 나노로드를 금속촉매 Au를 사용하여 성장하였다. Stripe GaN의 꼭지점에서 재성장 된 GaN 나노로드는 <1-100> 방향으로 끝 부분이 점점 뾰족해지는 모양으로 단결정 성장이 되었다. SEM측정 결과를 통하여 GaN stripe의 꼭지점 영역이라는 특정 위치에 GaN 나노로드 구조를 형성할 수 있음을 확인하였으며, 방향과 크기의 제어는 III족 원료의 공급량과 성장 온도의 조절에 의해서 가능함을 확인하였다. III족 원료의 공급량에 비례하여 GaN 나노로드의 크기가 커지는 경향을 보이며, 성장온도가 820 °C에서 850 °C로 증가한 경우, [11-20] 방향으로의 GaN 나노로드 성장이 우세해지는 결과를 보였다. 끝이 뾰족하고 방향성이 우수한 GaN 나노로드들의 형성의 가능한 성장 기구에 대해 알아보기 위하여 820 °C에서 성장된 GaN 나노로드 (TMGa : 22.92  $\mu$ mol/min)에 대하여 X-ray 회절 분석을 실시하였으며, 그 결과 Ga<sub>2</sub>Au<sub>7</sub> (0002), Ga<sub>2</sub>Au<sub>7</sub> (21-32) 그리고 Ga<sub>2</sub>Au<sub>7</sub> (30-33) 면에서 피크들이 관찰 되었으며, 이는 Au를 촉매로 사용하였으나 결정 성장 온도 및 선택적 성장 영역의 극히 좁은 면적 등을 포함하는 특정 성장 조건에서는 VLS 성장기구가 아닌 새로운 성장기구에 의해 GaN 나노로드의 형성이 가능함을 확인하였다. TME을 이용해 GaN stripe와 GaN stripe 꼭지점에 위치한 GaN 나노로드를 특정한 결과, GaN 나노로드 중심영역에서는, 선택적 성장이 시작되는 GaN stripe 경사면의 결정면과 GaN 나노로드의 성장방향의 차이로 인한 변형(strain)이 존재하지만 GaN 나노로드의 성장이 <11-20> 방향으로 진행함에 따라서 변형(strain)은 점차 완화되며, 중심에서 약 1500nm 거리에서 완전히 제거됨을 확인하였다. 또한, GaN stripe의 경사면의 결정면 방향과 GaN 나노로드의 성장방향의 차이가 GaN 나노로드 중심 영역의 적층결함들의 발생원인이 될 수 있음을 제시하였다. GaN 나노로드 전체 영역에 대한 결정 결함 분포와 발생

원인 그리고 Au가 GaN 나노로드 형성 기구에 미치는 영향에 대해서는 보다 세밀한 분석을 진행중이며 추후 그 결과들에 대해 발표할 예정이다. 최적화된 결정 성장을 통하여 결함밀도를 대폭 감소할 수 있도록 결정 성장 기술을 보다 최적화 한다면, 본 연구에서 제안하는 3차원 위치제어가 가능한 GaN 나노로드 성장 방법은 나노광공진기, 나노구조를 가진 LED, 고효율의 광전소자 등과 같은 분야에 적용되어 그 응용분야가 상당히 넓을 것으로 기대한다.



## 참고문헌

- [1] K.P. O' Donnell, R.W. Martin and P.G. Middleton, "Origin of luminescence from InGaN diodes" , Phys. Rev. Lett. 82 (1999) 237.
- [2] J.I. Pankove and T.D. Moustakes, "Gallium Nitride II: Semiconductor and semimetals" , Academic Press, New York (1999) 57.
- [3] Y. Xia, P. Yang, Y. Sun, Y. Wu, B. Mayers, B. Gates, Y. Yin, F. Kim and H. Yan, "One-dimensional nanostructures: Synthesis, characterization, and applications" , Adv. Mater. 15 (2003) 353.
- [4] S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, T. Matsushita, T. Mukai, "Blue Laser and Light Emitting Diodes" , Proc. 2nd Int. Symp.,371(1998).
- [5] M. Yoshizawa, A. Kikuchi, N. Fujita, K. Kushi, H. Sasamoto, and K. Kishino, "Self-organization of GaN/Al<sub>0.18</sub>Ga<sub>0.82</sub>N multi-layer nano-columns on (0001) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by RF molecular beam epitaxy for fabricating GaN quantum disks" , J. Cryst. Growth 189/190, 138 (1998).
- [6] I. M. Tiginyanu, V. V. Ursaki, V. V. Zalamai, S. Langa, S. Hubbard, D. Pavlidis, and H. Foll, "Luminescence of GaN nanocolumns obtained by photon-assisted anodic etching", Appl. Phys. Lett. 83, 1551 (2003).
- [7] Peidong Yang, Charles M. Lieber, "Nanorod-Superconductor Composites: A Pathway to Materials with High Critical Current Densities" , Science, 273, 1836, (1996).
- [8] T. Lei, M. Franciulli, R. J. Molnar, T. D. Moustakas, R. J. Graham and J. Scanlon, "Epotaxial growth of zinc blende and wurtzitic gallium, nitride thin films on (001) silicon" , Appl. Phys. Lett. 59, 944 (1991).
- [9] J. H. Edga , "Properties of Group III Nitrides" , INSPEC, London. (1994).
- [10] G. Burns, Solid State Physics (Academic Press, New York), chap. 3.



(1985).

[11] Hadis Morkoc, Handbook of nitride semiconductor and devices, WILEY, Vol. 1 (2008).

[12] M. E. Lin, B. N. Sverdlov, and H. Morkoc, "Growth and characterization of GaN on c-plane(0001) sapphire substrates by plasma enhanced molecular beam epitaxy" , J. Apply. Phys. 74, 5038 (1993).

[13] R. J. Molnar and T. D. Moustakas, "Growth of gallium nitride by electron-cyclotron resonance plasma-assisted molecular-beam epitaxy: The role of charged species" , J. Appl. Phys. 76, 4587 (1994).

[14] I. Grzegory, J. Jun, M. Bockowski, S. Krukowski, M. Wroblewski, B. Lucznik, and S. Porowski, "III-V Nitrides-Thermodynamics and Crystal Growth at High N<sub>2</sub> Pressure" , J. Phys. Chem. Solids 56, 639 (1995).

[15] I. Grzegory and S. Krukowski, "Synthesis and Crystal Growth of AllIBV Semiconducting Compounds Under High Pressure of Nitrogen" , Physica Scripta T39, 242 (1991).

[16] S. Porowski, "Near Defect free GaN Substrates" , Mater. Sci. Eng. B44, 407 (1997).

[17] I. Grzegory, J. Jun, S. Krukowski, M. Bockowski, and S. Porowski, "Crystal growth of III-N compounds Under high nitrogen pressure" , Physica B 185, 99 (1993).

[18] K. Gillessen, K. H. Schuller, and B. Struck, "High Pressure Vapor Phase Epitaxy of GaN" , Mat. Res. Bull. 12, 955 (1997).

[19] I. Grzegory, M. Bockowski, B. Lucznik, S. Krukowski, M/ Wroblewski and S. Porowski, "Recent Results in the Crystal Growth of GaN at High N<sub>2</sub> Pressure" . MRS Internet J. Semicond. Res. 1, 20 (1996).

[20] H. P. Maruska and J. J. Tietjen, "The Preparation and Properties of Vapor-Deposited Single Crystalline GaN" , Appl. Phys. Lett. 15, 327 (1974).

- [21] H. M. Manasevit, F. M. Erdmann, and W. I. Simpson, "The use of Metal organics in the Preparation of Semiconductor Materials", *J. Electrochem. Soc.* 118, 1864 (1971).
- [22] S. Yoshida, S. Miwasa, and A. Itoh, "Epitaxial growth of aluminum nitride film in sapphire by reactive evaporation", *Appl. Phys. Lett.* 26, 461 (1975).
- [23] S. Yoshida, S. Miwasa, and S. Gonda, "Improvements on the electrical and luminescent properties of reactive molecular beam epitaxially grown GaN films by using AlN-coated sapphire substrates", *Appl. Phys. Lett.* 42, 427 (1983).
- [24] M. Iwaya, T. Takeuchi, S. Yamaguchi, C. Wetzel, H. Amano and I. Akasaki, "Reduction of etch Pit Density in Organometallic Vapor Phase Epitaxy-Grown GaN on Sapphire by Insertion of a Low-Temperature-Deposited Buffer Layer between High-Temperatuer Grown GaN", *Jpn. J. Appl. Phys.* 37, L316 (1998).
- [25] S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita, H. Kiyaku, Y. Sugimito, T. Kozaki, H. Umemoto, M. Sano and K. Chocho, "InGaN/GaN/AlGaIn-based laser diodes with modulation-deped strained-layer superlattices grown on an epitaxially laterally overgrown GaN substrate", *Appl. Phys. Lett.* 72, 211 (1998).
- [26] S. Nagahama, N. Iwasa, M. Senoh, T. Matsushita, Y sugimoto, H. Kiyoku, T. Kozaki, M. Sano, H. Matsumura, H. Umemoto, K. Chocho and T. Mukai, "High-Power and Long-Lifetime InGaIn Muti-Quantum-Well Laser Diodes Grown on Low-Dislocation-Density GaN Substrates", *Jpn. J. Appl. Phys.* 39, L647 (2000).
- [27] M. Sano and M. Aoki, "Epitaxial growth of undoped and Mg-doped GaN", *Jpn. J. Appl. Phys.* 15, 1943 (1976).
- [28] J. I. Pankove and T. D. Moustakas, "Gallium nitride (GaN) I", 50,

p15, (1998) Academic press.

[29] E. Martinet, F. Reinhardt, A. Gustafsson, G. Biasiol, and E. Kapon, Appl. Phys. Lett. 72, 701(1998).

[30] W.C.Ellis, R. S. W. a, “Vapor-liquid-solid mechanism of single crystal growth” , Applied Physics Lett 1964, 4, (5), 89–90.

[31] Wu, Y. Cui, Y. Huynh, L. Barrelet, C. J. Bell, D. C. Lieber, C. M. , “Controlled Growth and Structures of Molecular-Scale Silicon Nanowires” , Nano Lett. 2004, 4, (3), 433–436.

[32] Kodambaka, S. Tersoff, J. Reuter, M. C. Ross, F. M., “Diameter-Independent Kinetics in the Vapor-Liquid-Solid Growth of Si Nanowires” , Physical Review Lett 2006, 96, (9), 4.

