

# 기판 주변 반응 기체와 기판 사이의 온도 차이에 따른 r-면 사파이어 기판에 성장된 질화갈륨 나노 막대의 특성 변화 연구

신보아 · 김진교\*

경희대학교 물리학과 및 기초과학연구소, 서울 130-701

(2008년 11월 15일 받음, 2009년 1월 13일 수정, 2009년 1월 13일 확정)

전기로에서 공급하는 열을 통해 주변 반응 기체와 기판이 열적 평형 상태를 이루고 있는 기존의 박막 성장 방식과 달리, 외부에서 주입시킨 공기를 이용하여 기판 홀더를 냉각시켜 기판과 기판 주변 반응 기체 사이에 온도 차이(temperature gradient)를 발생시키고, 그 온도 차이가 변함에 따라 사파이어 r-면 기판 위에 성장된 질화갈륨 나노 구조체의 구조적 특성이 어떻게 바뀌는지에 대한 연구를 수행하였다. 온도 차이의 크기에 따라 다족(multipod) 형태로 자란 나노 막대의 직경과 밀도, 그리고 길이가 변화함을 확인하였다. 또한, 동일한 온도 차이(temperature gradient)가 있더라도 기판 자체의 온도에 따라 나노막대 끝 단면의 모양이 변화됨을 발견하였다.

**주제어** : 질화갈륨, 나노 막대, Hydride vapor phase epitaxy, 비극성, r-면 사파이어

## I. 서 론

III-족 질화물 반도체는 발광 소자나 바이오센서 등의 넓은 분야에 응용될 수 있어서 그 동안 많은 연구자에 의해 폭 넓게 연구되어 왔다. 현재 대부분의 질화물 발광 소자는 c-면(0001)의 사파이어 기판 위에 성장된 것으로서, 이러한 극성 구조에서는 자발적 극성 전기장과 압전 전기장(Piezoelectric field)에 의해 야기되는 quantum-confined Stark effect의 영향을 받기 때문에 [1], 발광 소자의 내부 양자 효율이 떨어지는 문제점이 발생한다. 이러한 문제를 해결하기 위해 비극성 방향으로의 질화물 박막 성장에 관한 연구가 진행되고 있으며 이를 통해 quantum-confined Stark effect 효과를 줄일 수 있다는 것이 알려져 있다 [2].

한편, 질화갈륨과 사파이어 기판간의 큰 격자 상수 차이로 인하여, 비극성 질화물 박막은 높은 적층 결함 및 어긋나기 밀도를 가진다 [2-4]. 반면, 평면형 박막과 달리 질화갈륨 나노 구조체는 뛰어난 광학적 성질을 가지고 있기 때문에 차세대 나노 광소자의 응용 물질로서 크게 각광 받고

있는데 [5], 그 이유는 격자 및 열팽창 계수 부정합의 영향을 덜 받으며, 결정성 결함이 거의 생성되지 않기 때문인 것으로 알려져 있다 [6]. 또한, 나노 구조체의 형상, 길이 및 밀도에 따라서 발현되는 광 특성이 민감하게 변화하므로, 나노 구조체를 이용한 광소자 구현에 있어서 나노 구조의 밀도 및 직경 등의 조절은 매우 중요한 의미를 갖는다. 특히, 다족나노막대(multipod)의 경우 단일 나노 막대에 비해 photovoltaic 소자 등에서 높은 전자 추출 특성을 나타낸다는 것이 알려지면서 많은 관심을 끌고 있다. 본 연구진은 기존의 박막 성장 방식과는 달리 기판 주변 기체와 기판 사이에 온도 차이를 유발시킬 경우 c-면 사파이어 기판 위에 질화 갈륨 나노 막대가 안정적으로 성장될 수 있음을 이미 보고하였으며 [7], 본 연구에서는 수소화물 기상 증착법 (Hydride Vapor Phase Epitaxy)을 이용하여 r-면 (1-120)의 사파이어 기판 위에 비극성 질화갈륨 나노 막대를 성장시킬 때, 기판과 주변 기체 사이의 온도 차이 정도가 나노 막대의 직경과 길이에 어떤 영향을 주는지에 관한 연구를 수행하였다.

\* [전자우편] ckim@khu.ac.kr

## II. 실험 및 분석

질화갈륨 나노막대를 성장시키는데 사용된 수평형 수소 화물 기상 증착 장비는 다섯 구역의 온도를 독립적으로 조절할 수 있는 5-영역 전기로를 사용하였다. 석영 용기 내의 갈륨은 850℃의 온도 영역에 놓였고, 40 sccm의 HCl과 반응하여 GaCl를 생성하였다. 2 slm의 NH<sub>3</sub>와 생성된 GaCl가 20분 동안 반응하여 r-면(10-12)의 사파이어 위에서 질화갈륨 나노 막대가 성장되었다. 운반 기체로는 N<sub>2</sub>를 사용하였다.

기판을 둘러싼 반응 가스의 온도는 803℃부터 855℃까지 변화시켰지만, 외부에서 주입시키는 공기를 통해 기판을 냉각시킴으로서 실제 기판에서 느껴지는 온도는 일정하도록 유지하였다. 냉각 공기는 기판을 놓는 홀더에 연결된 석영관을 통해 기판 뒷면으로 유입, 순환되어 나오는 형태로 반응 가스의 흐름에는 전혀 영향을 미치지 않도록 설계되어 있다. 이렇게 기판 뒤로 주입되는 냉각 공기의 유량을 증가시킴으로써 주변 온도가 상승해도 기판의 온도는 748℃로 정도로 일정하게 유지시킬 수 있었다. 기판과의 온도 차이는 55℃에서 107℃까지 증가시켰으며 10℃씩 차이가 나는 6개의 시료를 통하여 질화갈륨 나노 막대의 구조 특성을 연구하였다.

## III. 결과 및 고찰

Fig. 1에서 보는 것과 같이 기판 뒷면으로 유입되는 냉각 공기(cooling air)로 인해 기판과 기판 주변 반응 기체의 온도 차이 정도(temperature gradient)를 변화시키며 성장시킨 질화갈륨 나노막대는 몇 개의 막대가 한 곳으로 모여 자란 다족(multipods) 형태를 가지고 있다.

온도 차이가 87℃ 이상일 때는 온도 차이 정도가 증가할수록 나노 막대의 직경, 길이 그리고 밀도가 모두 감소하는 경향을 가지고 있다. 반면에 온도 차이 정도가 74℃ 이하에서는 질화갈륨 나노 막대의 직경과 길이, 밀도 사이의 뚜렷한 상관관계가 관찰 되지 않았다 (Fig. 2 참조). 한편, 온도 차이가 74℃ 근처에서는 기판의 표면에 접촉하면서 수평으로 자란 나노 막대의 수가 20 (개/ $\mu\text{m}^2$ ) 정도로 증가하였으며 그 방향 또한 일정한 경향을 가지고 있다. 이 온도에서는 나노 막대의 우선 성장 방향이 기판의 표면 결정 방

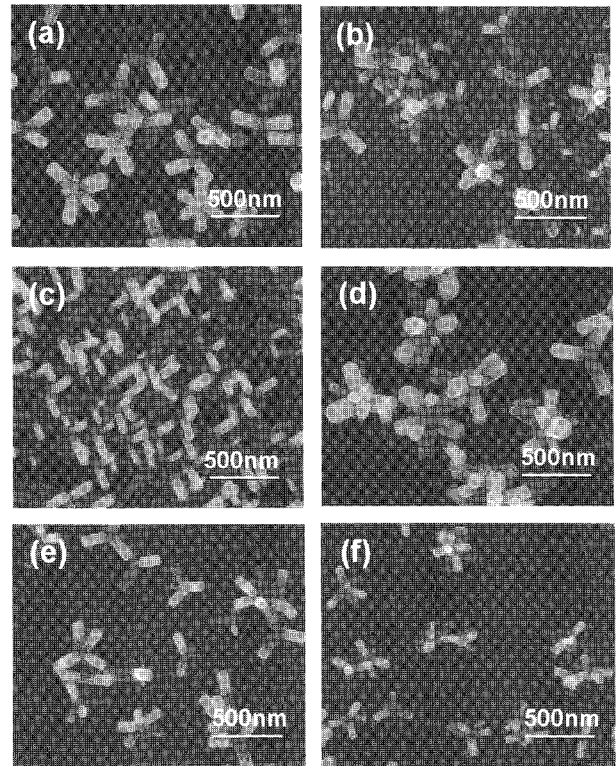


Figure 1. SEM images of GaN multipods grown with increasing temperature gradient. The ambient temperature was increased by 10℃ from (a) 803℃ to (f) 855℃ with the substrate temperature set to 748℃. The temperature gradient was (a) 55℃, (b) 63℃, (c) 74℃, (d) 87℃, (e) 94℃, and (f) 107℃, respectively.

향과 평행하게 자라는 경향성이 강함을 알 수 있다. r-면의 사파이어 기판 위에서 자란 a-면의 질화갈륨 박막 성장에서 기판과 평행하게 (0001) 방향이 우세한 성장을 한다는 사실로 미루어 보았을 때 질화갈륨나노 막대 또한 (0001) 방향으로 성장되었을 것을 추측해 볼 수 있다 [8]. Fig. 3의 시료 온도는 756℃로, 앞서 Fig. 1의 시료와는 다른 온도에서 주변 반응 기체와(a) 87℃, (b)57℃의 온도 차이 정도를 두어 실험한 결과이다. 위와 같은 온도에서는 온도 차이 정도가 상대적으로 클 때 GaN 나노 막대의 끝 부분 단면이 육각형 단면이 아닌 뾰족한 모양을 가짐을 보였다. Fig. 1에서 보여진 6개의 시료에서는 온도 차이 정도를 변화시켜도 나노 막대 끝부분의 모양이 바뀌지 않았는데 Fig. 3에서 발견되는 이러한 현상은, 나노 막대의 끝 모양이 기판과 기판 주변 기체의 온도차이보다 기판 자체의 온도에 더 민감하게 영향을 받는다는 것을 알 수 있다. 한편, Fig. 3의 (a)에서는 Fig. 1의 (c)와 같이 질화갈륨 나노 막

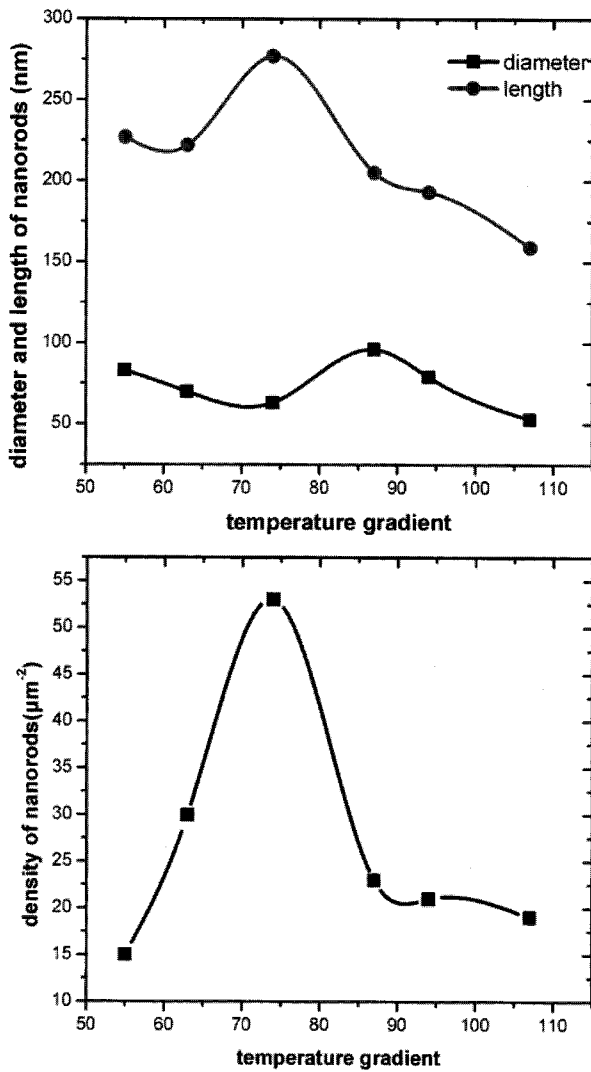


Figure 2. Dependence of diameter, length, and density of GaN nanorods on the temperature gradient.

대가 기판에 붙어 수평으로 자라면서 일정 방향을 향해 있다. 이를 통해 질화갈륨 나노막대 초기 성장 단계에서 성장

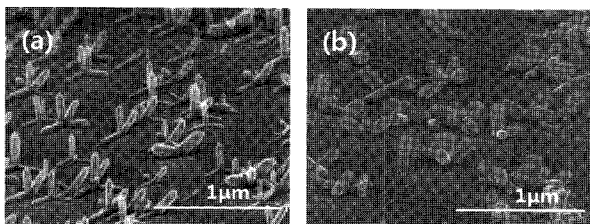


Figure 3. SEM images of GaN multipods grown at the substrate temperature of 756°C with two different temperature gradients of (a) 87°C and (b) 57°C.

조건을 조절함에 따라 다족(multipod)의 형태와 방향을 조절할 수 있을 것으로 예측할 수 있다. 질화갈륨 나노 막대를 성장시킬 때 기판과 기판과 주변 반응 기체와의 온도 차이 정도가 나노 막대의 길이와 직경, 밀도에 직접적인 영향을 주며, 또한 기판 자체의 온도가 다족(multipods) 형태와 그것의 방향성, 그리고 막대 끝의 단면의 모양을 좌우하는 중요한 변수 중의 하나임을 확인할 수 있었다.

#### IV. 결 론

수소화물 기상 증착법을 통하여 r-면의 사파이어 기판 위에 성장된 질화갈륨 나노막대의 구조특성을 연구하였다. 기판 뒷면으로 주입되는 냉각 공기(cooling air)의 유량을 조절함으로써 기판과 기판 주변 기체의 온도를 변화시키면서 다족(multipods) 형태로 성장한 질화갈륨 나노막대의 길이와 직경, 그리고 밀도의 변화를 확인하였다. 기판 온도 748°C, 반응 기체와의 온도 차이 정도가 74°C일 때 질화갈륨 나노막대는 상대적으로 일정한 길이와 직경을 가지며 또한 같은 방향으로 성장하려는 경향을 보였다. 한편, 질화갈륨 나노 막대 끝 부분이 육각형의 단면에서 뾰족한 형태로 바뀌는 현상은 기판과 기판 주변 반응 가스와의 온도차이 보다 기판 자체의 온도 변화에 더 민감하게 영향을 받는다는 것을 확인하였다. 이러한 결과를 통하여 기판 자체의 온도 뿐 아니라, 기판과 주변 반응 기체와의 온도 차이를 조절하는 것이 질화갈륨 나노 막대의 구조적 특성을 조절할 수 있는 방법 중의 하나임을 발견하였다.

#### 감사의 글

본 연구는 서울시 산학연 협력사업의 지원으로 수행되었습니다. (과제번호 10583)

#### 참고문헌

- [1] P. Ruterana, M. Albrecht, J. Neugebauer, Nitride Semiconductors, Handbook on Materials, and Devices, Wiley-Vch Verlag GmbH & Co. KGaA,

- Weinheim (2003).
- [2] P. Waltereit, O. Brandt, A. Trampert, H. T. Grahn, J. Menniger, M. Ramsteiner, M. Reiche, and K. H. Ploog, *Nature* **406**, 865 (2000).
- [3] T. J. Baker, B. A. Haskell, F. Wu, J. S. Speck, S. Nakamura, and *Jpn. J. Appl. Phys.* **45**, L154 (2006).
- [4] B. A. Haskell, F. Wu, M. D. Craven, S. Matsuda, P. T. Fini, T. Fuji, K. Fujito, S. P. Denbaars, J. S. Speck, and S. Nakamura, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 644 (2003).
- [5] N. Thillosen, K. Sebald, H. Hardtdegen, R. Meijers, R. Calarco, S. Montanari, N. Kaluza, J. Gutowski, and H. Luth, *Nano Lett.* **6**, 704 (2006).
- [6] H. M. Kim, T. W. Kang, and K. S. Chung, *Adv. Mater.* **15**, 567 (2003).
- [7] Y. Sohn, S. Lee, H. Choe, and C. Kim, *J. Kor. Phys. Soc.* **53**, 908 (2008).
- [8] Z. H. Wu, A. M. Fischer, F. A. Ponce, T. Yokogawa, S. Yoshida, and R. Kato, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 011901 (2008).

## **Effect of Temperature Gradient on the Characteristics of GaN Nanorods Grown on R-plane Sapphire Substrates**

Boa Shin and Chinkyoo Kim\*

*Department of Physics and Research Institute of Basic Sciences, Kyunghee University, Seoul 130-701 .*

(Received November 15, 2008, Revised January 13, 2008, Accepted January 13, 2009)

The effect of temperature gradient between the substrate and ambient gas on the structural characteristics of GaN nanorods grown on r-plane sapphire substrates by hydride vapor phase epitaxy was investigated. The density, diameter, and length strongly depended on the temperature gradient. In addition, the cross-sectional shape of the nanorods at the end of growth was found to be more dependent on the temperature of a substrate itself than the temperature gradient.

Keywords : GaN, Nanorods, Hydride vapor phase epitaxy, Nonpolar, R-plane sapphire

\* [E-mail] [ckim@khu.ac.kr](mailto:ckim@khu.ac.kr)