

질화갈륨 나노 막대 형성을 위한 핵화층의 성장 온도에 따른 물성 연구

이상화 · 최혁민 · 김진교*

경희대학교 물리학과 및 기초과학연구소, 서울 130-701

(2006년 2월 20일 받음)

수소화물기상증착법을 이용하여 질화갈륨 핵화층을 성장시켰고, 성장 온도에 따라 상이한 구조적 특성을 갖는 핵화층이 질화갈륨 나노막대의 형성에 어떤 영향을 주는지 방사광 x-선 산란과 원자힘 현미경을 이용하여 연구하였다. 서로 다른 온도에서 성장시킨 질화갈륨 핵화층들의 (002) 브래그 봉우리에 대한 록킹 곡선(rocking curve)을 측정한 결과, 반폭치가 작은 주 봉우리와 반폭치가 넓은 작은 봉우리의 합으로 표현됨을 관측하였다. 이러한 현상은 핵화층의 표면 형상과 연관되어져서 설명될 수 있음을 정성적으로 보였고, AFM 결과와 비교해 볼 때 안정적인 나노막대 성장을 위해서는 핵화층이 저온에서 성장되어야 함을 확인하였다.

주제어 : 질화갈륨 나노 막대, Hydride Vapor Phase Epitaxy, 방사광 x-선 산란, 핵화층

I. 서 론

단파장 광전 소자의 산업적 수요가 늘어나면서 질화물 반도체에 대한 관심도 점점 커지고 있다.[1] 하지만, 격자 정합인 기판이 존재하지 않기 때문에 질화갈륨 박막 성장을 위해 사파이어 기판을 사용하고 있으며, 격자 및 열팽창 계수의 부정합에 기인한 다량의 결정성 결함이 발생하는 문제점이 보고되었다.[2] 따라서, 이러한 문제점을 해결하고 고품질의 질화갈륨 박막을 성장시키기 위해 다양한 시도가 이루어 졌으며, 그 중에서 질화갈륨 후막을 성장 시킨 뒤, 이 후막을 사파이어 기판에서 떼어내어 사파이어 기판의 대용으로 사용하는 것이 현실적으로 가장 유망한 방법으로 여겨지고 있다.[3]

하지만, 질화갈륨 후막을 성장 시키는 것도 사파이어 기판 위에서 이루어 져야 하기 때문에, 다른 이종박막 성장에서와 마찬가지로 초기 핵화층 및 완충층의 역할이 매우 중요하며, 초기 핵화층의 구조적 특성이 그 위에 성장되는 질화갈륨 층의 물성에 미치는 영향에 대해 많은 연구가 이루어져 왔다. 특별히, 수소화물기상증착법에 의해 저온에서 성장된 나노광소자의 제작이 보고된 이후,[4] 성장 조건이 초기 핵화층에 미치는 영향과 이러한 질화갈륨 핵화층이 나노 막대로 자라나가는 성장 기작을 이해하기 위한 노력이 요구되어지고 있다.

본 논문에서는 수소화물기상증착법을 이용하여 질화갈륨의 성장 온도에 따른 초기 핵화층의 표면 형상 변화 및 구조적 물성을 분석하였고, 질화갈륨 나노막대 성장과의 상관 관계를 보고하려 한다.

II. 실험 및 분석

질화갈륨 핵화층은 수평형 수소화물기상증착 장비에서 성장되었다. 반응로 안의 압력은 100 Torr로 유지되었고, 질화갈륨 핵화층은 30분 동안 사파이어 기판을 질화처리 하면서 갈륨을 공급하여 각각 600, 890, 980°C에서 성장시켰다. 수소화물기상증착법은 반응 속도가 매우 빨라서 매우 얇은 핵화층 만을 형성 시키기 어렵기 때문에, 본 연구에서는 갈륨을 공급하기 위해 수소화물기상증착법에서 보통 사용하는 염화수소 가스를 이용하지 않고, 질소 가스만을 사용하여서 갈륨을 사파이어 기판에 공급하였다.[5] 반응로 안에 놓여진 갈륨 용기의 온도는 860°C였고, 암모니아 가스와 갈륨을 운반하는 질소 가스는 각각 900과 1000 sccm의 유량을 공급하였다. x-선 산란 실험은 포항 방사광 가속기 연구소의 x-선 빔라인(3C2)을 사용하였고, Si(111) 분광계를 통해 0.1542 nm를 갖는 x-선을 선택하여 실험을 수행하였다. 본 x-선 산란 실험의 분해능은 검출기 앞에 놓여진 2.0 x 0.3 mm 크기의 슬릿에 의해 결정되었다.

* [전자우편] ckim@khu.ac.kr

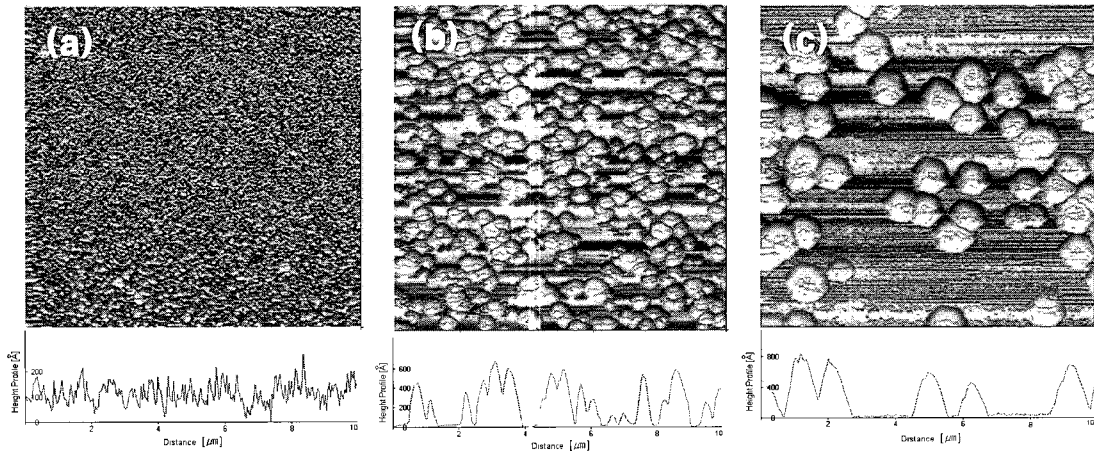


그림 1. 서로 다른 온도에서 성장된 질화갈륨 핵화층의 AFM 사진. AFM 사진은 10 x 10 μm 영역을 측정된 결과이고, (a)~(c)는 각각 600, 890, 980°C에서 30분 동안 성장된 질화갈륨 핵화층의 표면을 나타내고 있다. 각 사진 밑의 그래프는 각 시료의 가로 방향으로 측정된 표면 높낮이를 나타낸다.

III. 결과 및 고찰

그림 1은 600, 890, 980°C 온도에서 30 분간 성장된 초기 핵화층의 AFM 사진이다. 각 사진의 하단에 나와 있는 그래프는 라인 스캔을 했을 때 나타나는 표면의 표고를 보여주고 있다. 각각의 사진으로부터 사파이어 기판 위에 형성되는 핵화층 개별 알갱이의 폭과 높이가 성장 온도에 따라 계속적으로 증가하는 것을 관찰할 수 있다. 이러한 현상은 사파이어 기판 위에서 움직이는 갈륨과 질소 원자들의 확산거리가 성장 온도가 높아짐에 따라 점점 커지게 되고, 안정한 상태를 이루는 크기의 질화갈륨 낱알 들이 더 많은 질소와 갈륨 원자들을 흡착하면서 크기가 점점 커짐을 생각하면 쉽게 이해될 수 있다. 하지만, 단순히 질화갈륨 낱알의 크기만을 비교하는 것이 아니라 종횡비를 비교해 보면, 980°C 근처에서 횡방향 성장이 가장 활발하고, 이보다 낮은 성장 온도에서는 상대적으로 종방향의 성장 속도가 빠름을 확인할 수 있었다. 따라서, 나노 미터 크기의 폭을 유지하면서 종횡비가 큰 나노 막대를 성장시키기 위해서는 성장 온도가 매우 낮아야 함을 알 수 있다. 이러한 결과는 기존의 질화갈륨 박막이 고온에서 성장되고 질화갈륨 나노막대는 500~600°C에서 성장된다는 사실과 잘 일치하는 결과이다.

그림 2는 각 시료의 (002) 브래그 봉우리의 x-선 rocking curve를 보여주고 있는데, 각 작은 매우 넓은 모양의 봉우리와 좁은 모양의 봉우리가 겹쳐서 나타나 있다. 이렇게 두개의 봉우리가 겹쳐진 형태

의 곡선은 금속유기화학기상성장방법으로 만들어진 질화갈륨 핵화층에서 관찰되어 발표되어진바 있고, [6] 이러한 현상은 기판 위에 형성된 두가지 종류

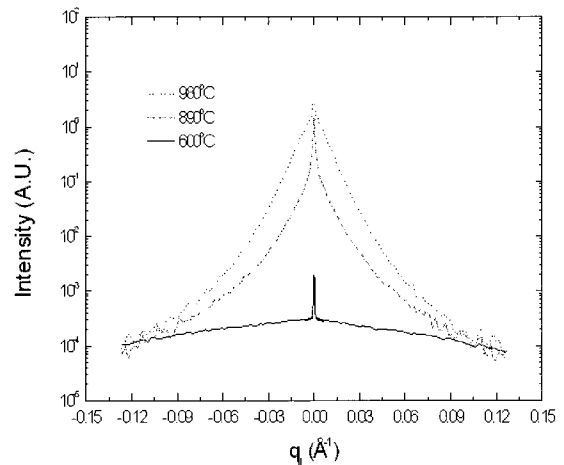


그림 2. 질화갈륨 핵화층의 (002) 브래그 봉우리. 성장 온도가 높아질수록 넓은 반폭치의 봉우리가 상대적으로 강해짐을 알 수 있다.

의 낱알들 (즉, 기판 수직 방향과 동일한 결정축을 갖는 낱알들과 기판의 수직 방향에서 약간 틀어진 결정축을 지닌 또 다른 종류의 낱알들) 때문인 것으로 이해 되었다. 이때, 기판 수직 방향과 일치하는 결정축을 갖는 낱알들은 잘 정렬된 상태의 고품질 결정성을 유지하게 된다. 하지만, 두개 봉우리의 합으로 이루어진 브래그 봉우리가 관측되는 현상이 반드시 이러한 경우에만 발생하는 것은 아니다. 기판 위에 기판의 수직 방향과 잘 정렬된 결정축을 갖는 낱알들

이 존재할 경우, 이러한 낱알들로부터 산란된 x-선이 서로 간섭하여 브래그 봉우리의 양쪽에 작은 봉우리를 만들 수 있고, 이러한 낱알들의 간격이 좁아질수록 두개의 작은 봉우리가 브래그 봉우리에 접근하면서 중앙의 좁은 반폭치를 갖는 봉우리에 넓은 반폭치를 갖는 봉우리가 겹쳐진 것과 같은 형상이 되어서, 두 개의 반폭치를 갖는 rocking curve와 같은 형상을 이루게 됨이 알려져 있다. [7,8] 즉, 그림 2에서 넓은 반폭치를 갖는 봉우리의 x-선 산란 세기가 성장 온도가 커질수록 증가한다는 것은 질화갈륨 낱알의 크기가 커지고 있음을 의미하며, 온도에 따른 좁은 반폭치를 갖는 봉우리의 반폭치 크기가 점점 증가하고 있는 것은 낮은 온도에서 성장된 핵화층의 경우 개별 낱알들의 결정성이 고온에서 성장된 경우보다 우수함을 나타낸다.

수소화기상증착법으로 성장시킨 질화갈륨 핵화층의 온도에 따른 물성변화는 단순히 개별 낱알의 크기와 종횡비에만 국한되지 않았다. 금속유기화학기상증착법으로 성장된 질화갈륨의 경우에는 상압, 저온에서 성장될 경우 입방 결정 구조를 갖는 질화갈륨이 주로 나타난다는 것이 보고된 바 있으며, 상대적으로 높은 압력에서 성장되었기 때문에 입방 구조의 질화갈륨이 나타난 것이 아닌가 하는 추론이 제기되었다. [9] 또한, 질화갈륨의 결정 구조가 Ga/N의 상대적 비율 및 성장 온도에 민감하며, 높은 온도와 질소가 상대적으로 높은 농도로 제공될 때 우르짜이트 결정 구조가 선호됨이 보고된 바 있다. [10~12] 본 연구에서 수소화기상증착법에 의해 서로 다른 성장 온도에서 만들어진 핵화층들은, 금속유기화학기상증착법에 의해 형성된 질화갈륨 핵화층의 결정성과 유사한 특성을 보였다. [10L] 방향을 따라 x-선 산란 세기를 측정하면 질화갈륨 낱알들이 우르짜이트 구조 혹은 입방 구조를 갖는지 여부를 쉽게 구별할 수 있다는 사실로부터, 다른 온도에서 성장된 질화갈륨 핵화층의 결정 구조를 확인하기 위해 [10L] 방향의 x-선 산란 세기를 측정하였다. 그림 3은 각각 600, 890, 980 °C에서 성장된 질화갈륨 핵화층의 [10L] 방향 x-선 산란 세기를 나타내 주는 그래프인데, 890, 980°C에서 성장된 핵화층에서는 입방 결정 구조가 거의 나타나지 않았고, 600°C에서 성장된 경우는 입방 결정 구조와 우르짜이트 결정 구조를 갖는 질화갈륨 낱알들이 동시에 관찰되었다. 따라서, 나노막대가 형성되기에 적합한 500~600 °C의 저온에서는 입방 구조를 갖는 질화갈륨 낱알들이 우세하게 존재

하므로 입방 구조 결정 낱알들이 나노 막대 형성에 미치는 영향에 대한 추가적인 연구가 필요하다고 여겨진다.

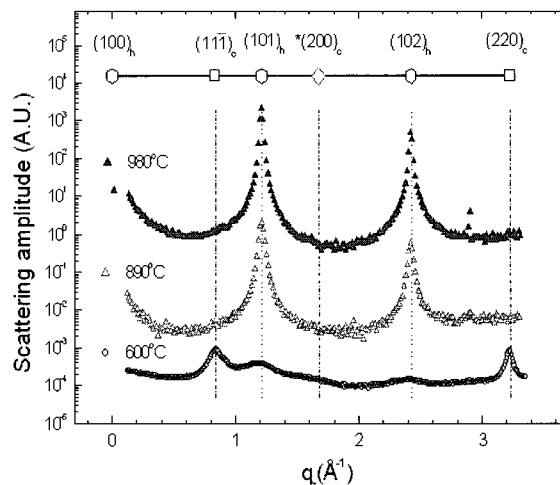


그림 3. 질화갈륨 핵화층의 [10L] x-선 산란 세기를 나타내는 그래프. 상단의 밀러 지표에서 "h"로 표시된 것은 우르짜이트 결정 구조를 나타내고, "c"로 표시된 것은 입방 결정 구조의 지표를 나타낸다. (200)c의 경우는 반전 구역 혹은 쌍둥이 구역에 의한 브래그 봉우리를 의미한다.

IV. 결 론

수소화물기상증착법을 이용하여 서로 다른 온도에서 사파이어 기판 위에 질화갈륨 핵화층을 형성하였고, 방사광 x-선 산란 및 원자힘 현미경을 이용하여 질화갈륨 핵화층의 구조 물성을 연구하였다. 질화갈륨 낱알의 폭과 높이는 온도에 따라 점차 증가하는 경향을 보였고, 600°C에서 형성된 핵화층만이 나노미터 정도의 폭을 유지하였으며, 결정성도 가장 우수하였음을 발견하였다. 이러한 결과는 기존의 질화갈륨 박막이 고온에서 성장되고, 나노막대는 저온에서만 성장된다는 사실과 잘 일치하는 결과이다. 한편, 질화갈륨 핵화층은 표면 형상 뿐 아니라 결정구조 측면에서도 온도 의존성을 보였는데, 600°C에서 형성된 핵화층은 대부분 입방 구조를 띠고 있었으며, 높은 온도에서 형성된 핵화층은 대부분 우르짜이트 구조를 갖고 있음을 발견하였고, 낱알의 상대적 크기 뿐 아니라 핵화층을 이루는 질화갈륨의 결정구조도 나노막대의 형성에 영향을 준다는 것을 알 수 있다.

감사의 글

이 논문은 2005년 정부(교육인적자원부)의 재원으로 한국학술진흥재단의 지원을 받아 수행된 연구임(KRF-2005-003-C00059).

참고문헌

- [1] S. Nakamura, T. Mukai, and M. Senoh, *Appl. Phys. Lett.* **64**, 1687 (1994).
- [2] S. Strite and H. Morkoc, *J. Vac. Sci. Technol. B* **10**, 1237 (1992).
- [3] M. K. Kelly, R. P. Vaudo, V. M. Phanse, L. Gorgens, O. Ambacher, and M. Stutzmann, *Jpn. J. Appl. Phys.* **38**, L217 (1999).
- [4] H. Kim, Y.-H. Cho, H. Lee, S. I. Kim, S. R. Ryu, D. Y. Kim, T. W. Kang, and K. S. Chung, *Nano Lett.* **4**, 1059 (2004).
- [5] 본 실험에서는 수소화물기상증착법에서 사용되는 염화수소를 사용하지 않았기 때문에 엄밀한 의미에서는 수소화물기상증착법이 아닌, 단순한 기상증착법이라고 하여야 하지만 장비

적인 측면에서 보편적 의미의 수소화물기상증착법과 큰 차이가 없기에 편의상 수소화물기상증착법이라고 표기하였음.

- [6] M. S. Yi, H. H. Lee, D. J. Kim, S. J. Park, D. Y. Noh, C. C. Kim, and J. H. Je, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 2187 (1999).
- [7] P. O. Hahn, J. Clabes, and M. Henzler, *J. Appl. Phys.* **514**, 2079 (1980).
- [8] R. Feng, E. H. Conrad, M. C. Tringides, C. Kim, and P. F. Miceil, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 3866 (2004).
- [9] X. H. Wu, D. Kapolnek, E. J. Tarsa, B. Heying, S. Keller, B. P. Keller, U. K. Mishra, S. P. Denbaars, and J. S. Speck, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 1371 (1996).
- [10] L. Cheng, K. Zhou, Z. Zhang, G. Zhang, Z. Yang, and Y. Tong, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 661 (1999).
- [11] A. Kikuchi, H. Hoshi, and K. Kishino, *J. Cryst. Growth* **150**, 897 (1995).
- [12] J. W. Yang, J. N. Kuznia, Q. C. Chen, M. A. Khan, T. George, M. DeGraef, and S. Mahajan, *Appl. Phys. Lett.* **67**, 3759 (1995).

Temperature-dependent Characteristics of Nucleation Layers for GaN Nanorods

Sang-Hwa Lee, Hyeokmin Choe, and Chinkyoo Kim*

Department of Physics and Research Institute of Basic Sciences, Kyung Hee University, Seoul 130-701

(Received February 20, 2006)

GaN nucleation layers were grown by hydride vapor phase epitaxy (HVPE) and the effect of growth temperature on the structural properties of GaN nucleation layers for nanorods was investigated by synchrotron x-ray scattering and Atomic Force Microscopy (AFM). For the samples grown at different temperatures, two-component rocking profiles of (002) GaN Bragg peaks for the GaN nucleation layers were observed with one very sharp and the other broad. It was shown that the two-component rocking profile could be qualitatively explained by surface morphology, which was in good agreement with AFM result, from which we could conclude that relatively low temperature is favorable for GaN nanorods formation.

Keywords : GaN nanorods, Hydride vapor phase epitaxy, Synchrotron x-ray scattering, Nucleation layers, AFM

* [E-mail] ckim@khu.ac.kr