

Formation of GaN microstructures using metal catalysts on the vertex of GaN pyramids

W.I. Yun, D.W. Jo, J.E. Ok, H.S. Jeon, G.S. Lee, S.K. Jung, S.M. Bae, H.S. Ahn and M. Yang[†]

Department of Applied Science, Korea Maritime University, Busan 606-791, Korea

(Received April 14, 2011)

(Revised May 11, 2011)

(Accepted May 27, 2011)

Abstract In this paper, we propose a new method for the fabrication of GaN microstructures formed only on the vertex of GaN pyramid by using of metal catalysts. GaN pyramidal structures were selectively grown on $3\ \mu\text{m}$ SiO_2 dot patterns followed by thin film deposition of Au and Cr only on the vertex area of the GaN pyramids with precisely controlled photolithography. After the metal deposition, the samples were loaded in the MOVPE reactor for the growth of GaN microstructures for 10 minutes. Temperature for the growth of the GaN microstructures was changed from 650°C to 750°C . Rod type GaN microstructures were grown in the direction of vertical to the six $\{1-101\}$ facets and the shape of the GaN microstructures was changed depend on the type of metal.

Key words GaN, MOCVD, Micro structure, Metal catalyst

금속촉매를 이용한 GaN 피라미드 꼭지점 위의 마이크로 GaN 구조 형성

윤위일, 조동완, 옥진은, 전현수, 이강석, 정세교, 배선민, 안형수, 양민[†]

한국해양대학교 응용과학과, 부산, 606-791

(2011년 4월 14일 접수)

(2011년 5월 11일 심사완료)

(2011년 5월 27일 게재확정)

요약 본 논문에서는 금속촉매를 이용하여 육각형 GaN 피라미드의 꼭지점 부분에만 마이크로 크기의 GaN 구조를 선택적으로 성장시킬 수 있는 결정 성장 방법에 대하여 연구하였다. GaN Template 위에 SiO_2 막을 증착하고 $3\ \mu\text{m}$ 의 원형 패턴을 형성하여 metal organic vapor phase epitaxy (MOVPE) 방법으로 선택적 결정 성장에 의해 GaN 피라미드를 성장한 후, photolithography 공정을 이용하여 피라미드 꼭지점 부분에만 Au와 Cr을 각각 증착하였다. GaN 피라미드 구조의 꼭지점 부분에만 금속이 증착된 시료를 MOVPE 반응관에 장착하고 10분 동안 GaN 마이크로 구조를 성장하였다. 성장 온도는 650 , 700 , 750°C 로 변화를 주어 특성 변화를 알아보았다. 막대 형상의 마이크로 GaN 구조들은 $\{1-101\}$ 결정면들을 구성하는 6개의 결정면에 대해 각각 수직인 방향으로 성장되었으며 이들 구조들의 형성조건과 모양은 성장온도와 금속의 종류에 의해 영향을 받는 것을 확인할 수 있었다.

1. 서론

GaN는 뛰어난 발광 특성과 더불어 우수한 열 전도도, 화학반응과 방사선 노출에 대한 견고성을 갖고 있기 때문에 광소자로서 뿐만 아니라, 고속, 고온 및 고출력을 필요로 하는 전자소자에 이르기까지 다양하게 응용 할 수 있는 가능성을 갖고 있어서 GaN를 기반으로 하는

3-5족 질화물 반도체에 관한 연구가 계속 진행되어 오고 있다[1-3]. 특히, 나노 및 마이크로 크기의 미세구조는 질화물 반도체를 기반으로 하는 여러 가지 소자로의 응용성이 높아서 많은 연구 결과들이 발표되고 있다[4, 5]. 그러나 자발적으로 형성되는 나노구조들은 밀도나 위치를 제어하는 것이 용이하지 않고, 건식 식각 장치 등을 이용하여 나노구조들을 형성하는 경우에는 나노크기의 마스크패턴을 제작하거나 건식 식각 공정을 실시하는 조건을 매우 정밀하게 제어하여야 한다는 문제점들이 있다. 본 연구에서는 금속촉매를 이용하여 원하는 위치에 마이크로 크기의 GaN 결정구조를 선택적으로 결정 성장할

[†]Corresponding author

Tel: +82-51-410-4782

Fax: +82-51-404-3986

E-mail: myang@hhu.ac.kr

수 있는 공정방법을 새롭게 고안하였다. 본 연구에서는 GaN 육각피라미드 구조를 형성하고 그 위에 선택적 결정 성장을 위한 SiO₂ 마스크를 증착 하였으며 최적화된 photolithography 공정을 이용하여 GaN 육각피라미드의 꼭지점 부분만 SiO₂ 막을 제거하고, 이 부분에만 GaN 미세구조를 선택적으로 성장하였다. 결정 성장은 metal organic vapor phase epitaxy(MOVPE) 결정 성장방법을 이용하였으며 결정 성장 조건에 따른 GaN 미세구조의 형상 변화는 scanning electron microscope(SEM)으로 확인하였다. 금속촉매로는 Au와 Cr을 사용하였으며, 성장 온도는 650, 700, 750°C로 변화를 주었다.

2. 실험방법

본 연구에서는 undoped GaN 기판 위에 sputter를 이용하여 SiO₂ 막을 증착한 후에 3 μm의 원형 패턴을 형성한 뒤 MOVPE 결정 성장 방법을 이용하여 GaN 피라미드 구조를 성장하였다. 육각뿔 형태의 GaN 피라미드 형성 후 MOVPE 반응관에서 시료를 꺼낸 후, 그 위에 다시 SiO₂ 막을 3000 Å 증착하였다. GaN 육각피라미드 꼭지점 부분의 SiO₂를 제거하기 위하여 포토리소 그라피 공정을 다음과 같이 실시하였다. 우선, 감광액(photoresist: AZ5214)을 3000 rpm으로 시료전면에 도포하고 90°C에서 10분간 hot plate 위에서 baking 하였다. 그 후, 마스크가 없는 상태에서 노광을 실시(235 watt, 2초)한 뒤, 현상액(MIF 500) 속에서 3초 동안 반응시켜

GaN 피라미드 꼭지점 부분만 감광 물질을 제거하였다. 마지막으로 피라미드 꼭지점 부분에 노출된 SiO₂ 막을 buffered oxide etchant(BOE)를 이용하여 제거하였다. 위의 공정이 모두 완료된 후 시료 위에 E-beam evaporator를 이용하여 Au 및 Cr을 각각 10 nm 증착하였다. GaN 피라미드 구조의 꼭지점 부근에만 금속 증착이 완료된 시료를 다시 MOVPE 반응관에 장착하여 GaN 피라미드의 꼭지점 부분에 GaN 마이크로 구조를 재성장 하였다. 분위기 가스로는 N₂를 사용하였으며 TMG와 암모니아의 유량은 각각 82 μmol/min과 3 slm로 일정하게 흘러 주었다. 성장 온도는 650, 700, 750°C로 변화를 주었으며 성장 시간은 모두 10분으로 일정하게 하였다. 성장된 시료들은 FE-SEM(field emission scanning electron microscope), EDS(energy dispersive spectroscopy) 그리고 PL(photoluminescence)를 통해 특성을 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1에 Au를 촉매로 사용한 경우의 성장온도의 변화에 대한 GaN 마이크로 구조들의 형성결과를 나타내었다. 성장온도가 650°C(Fig. 1(a))와 700°C(Fig. 1(b))인 경우에는 막대형상을 가진 GaN 구조들이 {1-101} 결정 면들에 수직한 6개 방향으로 특정한 방향성을 가지고 각각 성장되는 모습을 보여주고 있다. 650°C의 경우는 GaN 마이크로 구조의 중간 영역의 폭이 1.1 μm, 길이는 4.3 μm 정도로 나타나고 있는데 길이방향으로의 평균성

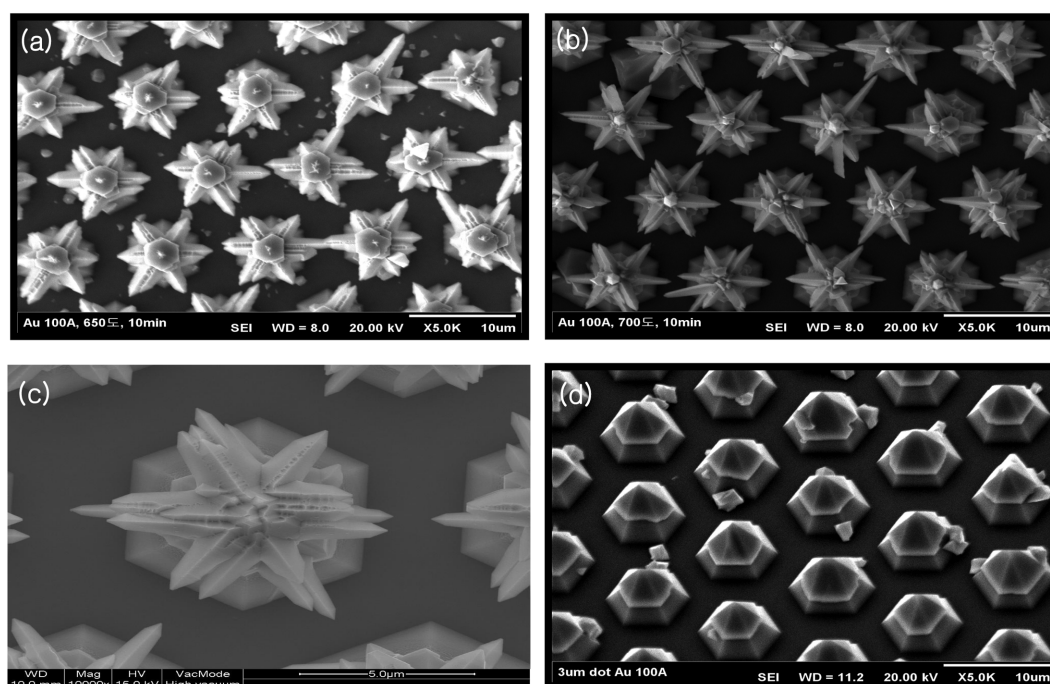


Fig. 1. SEM images of the GaN microstructures depending on growth temperature (a) 650°C (b) and (c) 700°C, and (d) 750°C.

장률은 $0.43 \mu\text{m}/\text{min}$ 이다. 한편, 700°C 의 경우는 650°C 의 경우보다 GaN 마이크로 구조들의 폭이 가늘고 길이는 더 길어지는 경향을 보이고 있다. 700°C 의 경우 GaN 마이크로 구조의 중간 영역의 폭이 $0.8 \mu\text{m}$, 길이는 $5.4 \mu\text{m}$, 길이방향으로의 평균성장률은 $0.54 \mu\text{m}/\text{min}$ 이다. 700°C 에서 성장한 시료의 평균적인 폭이 650°C 에서 성장한 시료의 폭보다 가늘게 된 것은 원료가스들의 확산속도가 700°C 인 경우가 650°C 인 경우보다 더 컸기 때문이라고 생각된다. Fig. 1의 (c)에는 700°C 에서 성장한 시료의 구조를 자세히 알아보기 위해서 배율을 더 크게 한 FE-SEM 모습을 보였다. GaN 마이크로 구조들이 $\{1-101\}$ 결정면들의 6개의 각 면에서 2~3개 정도의 마이크로 구조들이 뭉쳐서 형성되는 모습을 보이고 있다. 이에 대한 원인은 하부의 GaN 피라미드의 꼭지점 부분의 금속이 증착된 면적이 상대적으로 넓기 때문인 것으로 판단되며 공정 조건을 좀 더 개선하여 금속이 증착되는 면적을 최소화 한다면 $\{1-101\}$ 결정면들의 6개의 각 면에서 1개의 마이크로 구조가 형성이 될 수 있을 것으로 기대한다. 한편, 성장온도가 750°C (Fig. 1(d))의 경우에는 650°C 와 700°C 의 경우와는 다르게 막대형상의 GaN 구조가 성장되지 않고 하부에 존재하는 GaN 피라미드 결정면 위에 박막형태로 성장되는 경향을 보이고 있다. 일반적으로 금속축매는 원료물질과 공융(eutectic) 상태에서 축매작용을 하기 때문에 상대적으로 낮은 온도에서 나노구조를 형성한다고 알려져 있다[6]. 본 실험 결과에 의하면 결정성장 온도 750°C 는 Au 금속이 축매로서 작용하기에는 다소 높은 온도이기 때문에 이러한 결과를 보인 것으로 판단된다.

Fig. 2에는 700°C 에서 성장된 GaN 마이크로 구조의 끝 부분 근처의 EDS에 의한 성분분석 결과를 보였다. 주된 결정 성분은 GaN임을 알 수 있으나 축매로 사용한 Au가 함께 검출되고 있다. 일반적으로 vapor-liquid-solid(VLS) 과정[7]에 의하면 금속축매에 의한 나노구조

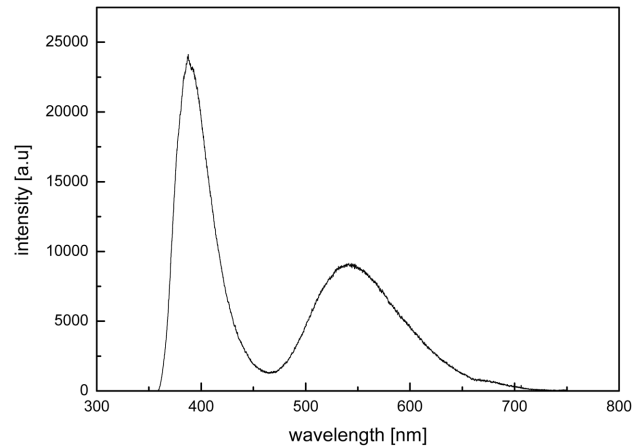


Fig. 3. PL spectra (15 K) of the GaN microstructures grown at 700°C .

형성시 나노 구조의 끝부분에 금속이 남아있는 형태를 보이게 되는데, 본 실험에 의한 구조에서는 남아있는 GaN 마이크로 구조 끝 부분에서 Au 금속을 확인할 수 없었고 GaN 마이크로 구조의 끝 부분이 뾰족한 형태를 보이는 것으로 보아서 Au 금속이 결정성장과정에서 GaN 마이크로 구조의 내부에 함께 혼입이 된 것으로 생각된다. 이 현상에 대한 정확한 원인규명은 추후에 계속 실험을 진행할 예정이다. Fig. 3에는 700°C 에서 성장된 GaN 마이크로 구조의 PL 측정(15 K) 결과를 보였다. 도너-억셉터 쌍에 의한 발광천이(379 nm) 이외에 543 nm 근처에서 불순물에 의한 발광 현상을 보이는데 축매로 사용한 Au에 의해 깊은 준위가 형성이 되었을 가능성이 큰 것으로 판단된다. 한편, 본 연구에서는 금속축매로서 Au 이외에도 Cr을 축매로 하여 동일한 성장 조건에서 GaN 마이크로 구조를 형성하였는데 650°C 에서 10분 동안 성장한 시료의 모습을 Fig. 4에 보였다. GaN 마이크로 구조의 밀도가 Au의 경우에 비해 높아졌으며 평균적인 길이와 폭은 각각 $8.1 \mu\text{m}$, $0.37 \mu\text{m}$ 이다. 전체적으로

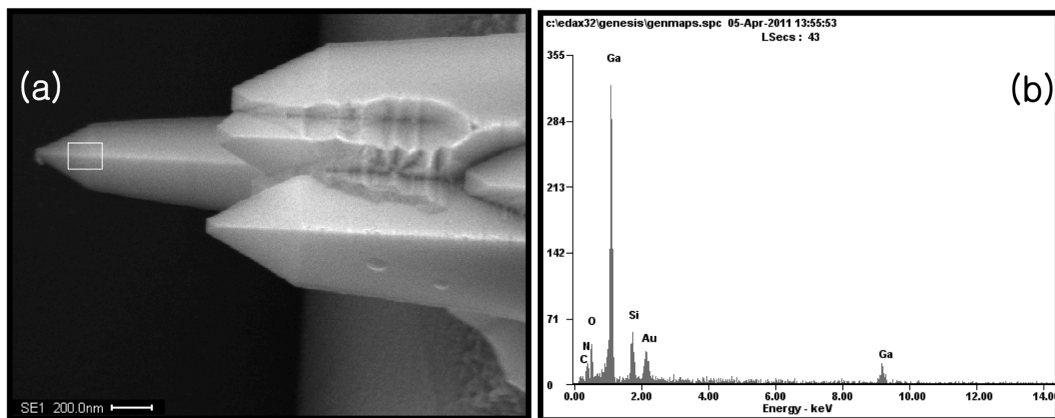


Fig. 2. (a) SEM image of the GaN microstructure grown at 700°C showing its sharp edge, and (b) EDS spectra for the scanning area square-marked with white line.

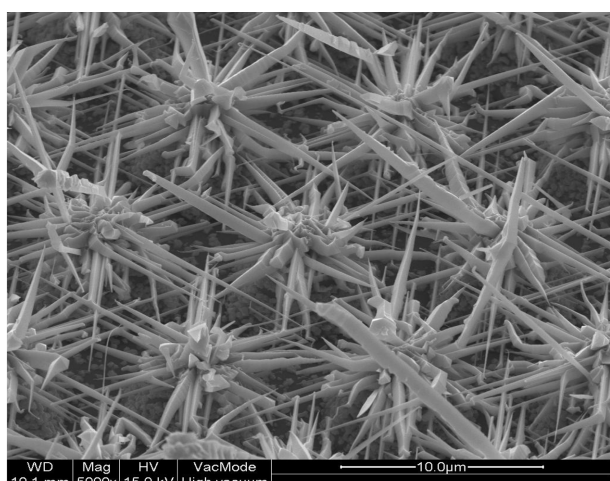


Fig. 4. SEM image of the GaN microstructures grown at 650°C by using Cr catalyst.

는 $\{1-101\}$ 6개 결정면에 수직인 방향성을 가지는 경향을 보이고 있다. 다른 모든 조건들을 Au 경우와 동일하게 하였음을 고려하면 GaN 나노구조들의 모습은 촉매로 사용하는 금속의 종류에 매우 큰 영향을 받을 수 있는데 이는 반도체 결정 표면에서의 원자들의 포텐셜 에너지가 금속의 종류에 따라서 차이를 보이고 이에 의해 원자들의 특정 결정면에 대한 확산 계수가 달라지기 때문인 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 최초로 GaN 피라미드 구조의 꼭지점 부근에서만 GaN 미세구조를 제작할 수 있는 공정방법을 개발하였다. Au와 Cr을 금속 촉매로 사용하여 특정 위치에 GaN 마이크로 구조를 형성할 수 있음을 확인하였다. Au의 경우, 650°C와 700°C에서 GaN 마이크로 구조를 형성할 수 있음을 확인하였다. GaN 마이크로 구조의 성분 분석결과 Au가 함유되어 있음이 확인되었으며 마이크로 구조의 끝 부분에서 Au가 발견되지 않은 결과로부터 일반적인 vapor-liquid-solid(VLS) 기구와는 다른 과정에 의해 마이크로 구조가 형성되는 것으로 판단된다. PL 측정결과 깊은 준위의 불순물에 의한 발광 현상이 확인되었는데 보다 양질의 마이크로 결정을 성장하기 위해서는 GaN 피라미드 꼭지점 부근의 노출 면적, 금속의 막 두께 등에 대한 최적 조건에 대한 실험들이 추가적으로 필요할 것으로 판단한다. Cr을 촉매로 사용

한 경우는 Au의 경우와 달리 마이크로 구조의 밀도가 높고 굵기는 더 얇은 결과를 보이고 있는데 이로부터 촉매로 사용되는 금속의 종류에 따라서 결정 성장에 기여하는 원자들의 특정 결정 면에 대한 확산 계수가 큰 차이를 보임을 알 수 있었다. 이상의 결과로부터 Au를 사용하는 경우보다는 Cr을 사용하는 경우에 GaN 나노구조를 형성할 수 있는 가능성이 높은 것으로 판단되며 이를 위해 금속 두께 및 온도 변화 등 다양한 실험이 추가적으로 필요할 것으로 판단된다. 본 연구에서 제안하는 방법은 질화물 반도체의 마이크로 구조 혹은 나노구조를 형성함에 있어서 위치와 밀도를 임의대로 조절할 필요가 있는 소자에 다양하게 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

감사의 글

이 논문은 2009년 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(2009-0088416).

참 고 문 헌

- [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. Kobayashi, S. Nonomura, T. Ohmori, K. Abe, S. Hirata, T. Uno, T. Gotoh and S. Nitta, "Optical and electrical properties of amorphous and microcrystalline GaN films and their application to transparent TFT", *Appl. Surf. Sci.* 113/114 (1997) 480.
- [5] O. Ambacher, J. Smart, J.R. Shealy, N.G. Weimann, K. Chu, M. Murphy, et al., "Two-dimensional electron gases induced by spontaneous and piezoelectric polarization charges in N- and Ga-face AlGaIn/GaN heterostructures", *J. Appl. Phys.* 85 (1999) 3222.
- [6] M.K. Sunkara, S. Sharma, R. Miranda, G. Lian and E.C. Dickey, "Bulk synthesis of silicon nanowires using a low-temperature vapor-liquid-solid method", *Appl. Phys. Lett.* 79 (2001) 1546.
- [7] R.S. Wagner and W.C. Ellis, "Vapor-liquid-solid mechanism of single crystal growth", *Appl. Phys. Lett.* 4 (1964) 89.