

## Fabrication of semi-polar nano- and micro-scale GaN structures on the vertex of hexagonal GaN pyramids by MOVPE

Dong Wan Jo, Jin Eun Ok, Wy il Yun, Hun Soo Jeon, Gang Suok Lee, Se Gyo Jung, Seon Min Bae, Hyung Soo Ahn, Min Yang<sup>†</sup> and Young Cheol Lee\*

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

*\*Korea Institute of Industrial Technology Dongnam Technology Application Division Convergence Component Material Center, Busan 618-230, Korea*

(Received May 20, 2011)

(Revised June 1, 2011)

(Accepted June 3, 2011)

**Abstract** We report on the growth and characterization of nano and micro scale GaN structures selectively grown on the vertex of hexagonal GaN pyramids. SiO<sub>2</sub> near the vertex of hexagonal GaN pyramids was removed by optimized photolithography process and followed by a selective growth of nano and micro scale GaN structures by metal organic vapor phase epitaxy (MOVPE). The pyramidal GaN nano and micro structures which have crystal facets of semi-polar {1-101} facets were formed only on the vertex of GaN pyramids and the size of the selectively grown nano and micro GaN structures was easily controlled by growth time. As a result of TEM measurement, Reduction of threading dislocation density was conformed by transmission electron microscopy (TEM) in the selectively grown nano and micro GaN structures. However, stacking faults were newly developed near the edge of SiO<sub>2</sub> film because of the roughness and nonuniformity in thickness of the SiO<sub>2</sub> film.

**Key words** GaN, Nano/micro-structure, Selective area growth, Semi-polar

## MOVPE에 의한 GaN 피라미드 꼭지점 위의 반극성 나노/마이크로 크기의 GaN 성장

조동완, 옥진은, 윤위일, 전현수, 이강석, 정세교, 배선민, 안형수, 양민<sup>†</sup>, 이영철\*

한국해양대학교 응용과학과, 부산, 606-791

\*한국생산기술연구원 동남권지역본부 융합부품소재센터, 부산, 618-230

(2011년 5월 20일 접수)

(2011년 6월 1일 심사완료)

(2011년 6월 3일 게재확정)

**요약** 본 논문에서는 육각형 GaN 피라미드의 꼭지점 부분에만 나노 혹은 마이크로 크기의 GaN 구조를 선택적으로 성장시킬 수 있는 결정 성장 방법에 대하여 연구하였다. 최적화된 포토리소그래피 공정을 이용하여 육각형 GaN 피라미드 구조의 꼭지점 부분의 SiO<sub>2</sub> 마스크 영역만을 제거할 수 있었으며, 이렇게 하여 노출된 육각형 GaN 피라미드의 꼭지점 부분에만 metal organic vapor phase epitaxy(MOVPE) 결정 성장방법을 사용하여 나노 및 마이크로 크기의 GaN 구조를 선택적으로 성장하였다. GaN 피라미드 꼭지점 부근에 형성된 나노 및 마이크로 GaN 구조는 semi-polar {1-101} 결정면으로 둘러싸인 육각 피라미드 형상을 하고 있으며, 그들의 크기는 성장 시간에 의해 쉽게 조절할 수 있음을 확인하였다. TEM 관측 결과, 측면 방향으로 진행되는 관통전위들이 SiO<sub>2</sub> 마스크에 의해 효율적으로 차단되어 나노 및 마이크로 GaN 구조에서는 전위 밀도가 감소하는 것을 확인할 수 있었으나, SiO<sub>2</sub> 마스크의 끝부분의 매끄럽지 못한 부분에 의해 적층 결함이 발생함을 확인하였다.

<sup>†</sup>Corresponding author

Tel: +82-51-410-4782

Fax: +82-51-404-3986

E-mail: myang@hhu.ac.kr

## 1. 서 론

일반적으로 LED에 사용되는 III-V 족 질화물 반도체인 GaN는 극성을 띠는 (0001) 방향으로 성장되고 있다. 그 결과 다중양자우물(multi quantum well)구조 내의 압전 분극(piezoelectric polarization)과 자발분극(spontaneous polarization)에 의한 소자의 효율이 감소하는 문제점이 제기 되었다[1, 2]. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 최근에는 극성방향이 아닌 무극성이나 반극성 방향으로의 반도체 결정 박막 성장에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다. 무극성 혹은 반극성면을 소자에 응용하는 경우, 전위장벽에 의한 quantum confined Stark effect(QCSE)를 억제할 수 있고, 다중양자우물 내에서 밴드 변형의 감소 및 고효율의 전자-전공 재결합 특성을 갖고 있어 높은 밀도의 전류주입 하에서 파장변화가 발생하지 않는 등 여러 가지 우수한 특성들이 보고되고 있다[3-5]. 또한, 나노 및 마이크로 크기의 미세구조 또한 질화물 반도체를 기반으로 하는 여러 가지 소자로의 응용성이 높아서 많은 연구 결과들이 발표되고 있다. 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 원하는 위치에 나노 및 마이크로 크기의 GaN 결정구조를 선택적으로 결정 성장할 수 있는 공정방법을 새롭게 고안하였다. GaN 육각피라미드 구조를 형성하고 그 위에 선택적 결정 성장을 위한 SiO<sub>2</sub> 마스크를 증착하였으며 최적화된 포토리소그래피 공정을 이용하여 GaN 육각피라미드의 꼭지점 부분만 SiO<sub>2</sub> 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. 또한 본 연구에서는 Si를 기반으로 하는 광-전 집적소자 등으로의 응용 가능성을 고려하여 질화물 반도체 성장온도로서는 비교적 낮은 온도 영역(770°C)에서 결정 성장을 실시하였다. 광-전 집적소자에 결정 재성장 방법을 이용하는 경우 이미 제작된 반도체 박막들간의 상호 확산 등을 방지하기 위해서는 비교적 낮은 온도 영역에서 선택적 결정 성장 조건을 확보하는 것이 매우 중요하다. 그러나 질화물 반도체의 통상적인 성장 온도보다 낮은 경우, 결정 결함들이 문제가 될 수 있는데 본 연구에서는 저온에서의 선택적 결정 성장이 결정 결함에 미치는 영향을 확인하기 위하여 transmission electron microscope(TEM)을 분석을 실시하였다.

## 2. 실험방법

MOVPE에 의해 성장된 undoped GaN (0001) 기판 위에 RF 스퍼터를 이용하여 SiO<sub>2</sub> 막을 3000 Å 증착하고, 포토리소그래피 방법을 이용하여 3 μm의 원형 패턴을 형성하였다. SiO<sub>2</sub> 원형 패턴을 형성한 후 MOVPE를 이용하여 GaN 피라미드를 성장하였다. 이 때 TMG와 암모니아를 Ga와 N의 원료로 사용하였고, 질소를 분위기 및 수송 가스로 사용하였다. TMG와 암모니아의 유량은 각각 82 μmol/min와 3 slm으로 흘려주었고 770°C의 온도에서 70분 동안 성장하였다. 육각뿔 형태의 GaN 피라미드 형성이 완료되면 MOVPE 반응관에서 시료를 꺼낸 후, 그 위에 다시 SiO<sub>2</sub> 막을 3000 Å 증착하였다. GaN 육각피라미드 꼭지점 부분의 SiO<sub>2</sub>를 제거하기 위하여 포토리소그래피 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 실시하고(235 watt, 2초) 현상액(MIF 500) 속에서 3초 동안 반응시켜 GaN 피라미드 꼭지점 부분만 감광 물질을 제거하였다. 마지막으로 피라미드 꼭지점 부분에 노출된 SiO<sub>2</sub> 막을 buffered oxide etchant(BOE)를 이용하여 제거하였다. 위의 공정이 모두 완료된 후 시료를 다시 MOVPE 반응관에 장착하여 GaN 피라미드의 꼭지점 부분에 GaN 미세구조를 재성장 하였다. 이 때 TMG와 암모니아의 유량은 각각 82 μmol/min와 3 slm 그리고 성장온도는 770°C로 유지하였으며, 성장시간에 따른 GaN 미세구조의 형상 변화를 알아보기 위하여 다른 성장 조건들은 동일하게 유지하면서 성장 시간을 30초, 10분 그리고 60분으로 변화를 주었다.

## 3. 결 과

Fig. 1에는 GaN 피라미드 위에 도포된 감광액의 형상을 보였다. GaN 피라미드는 측면이 경사져 있고 꼭지점 부분의 면적이 좁기 때문에 유동성을 가진 감광액을 도포하게 되면 꼭지점 부분이 다른 부분보다 감광액의 두께가 얇게 된다. 이렇게 준비된 시료의 표면을 자외선에 비교적 짧은 시간 동안 노출시키면 감광제의 두께가 얇은 꼭지점 부분은 감광제의 두께가 두꺼운 다른 부분에 비해서 비교적 쉽게 현상액에 반응하게 되어서 GaN 피라미드 꼭지점 부분만의 감광액을 다른 부분보다 용이하게 제거할 수 있다. 이와 같은 공정이 완료된 후에, GaN 피라미드 꼭지점 부분에 노출된 SiO<sub>2</sub> 막을 buffered oxide etchant(BOE)를 이용하여 제거하게 되면 GaN 피라미드 꼭지점 부근에만 선택적으로 결정 재성장을 실시

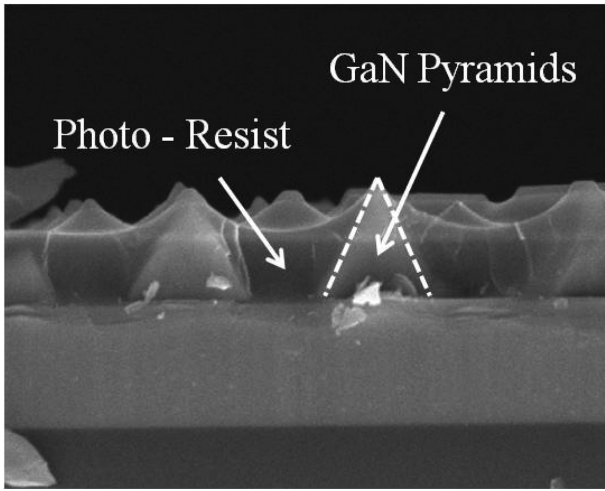


Fig. 1. Cross-sectional SEM image of photo-resist coated on GaN pyramids.

할 수 있게 된다.

Fig. 2에는 성장 시간에 따른 GaN 피라미드 꼭지점에 재성장된 GaN 미세구조를 보였다. 재성장된 GaN

미세구조는 하부에 있는 피라미드의 꼭지점 부근에만 선택적으로 잘 성장되었음을 확인할 수 있으며, {1-101}면으로 둘러싸인 육각 피라미드 형상을 가짐을 알 수 있었다. GaN 피라미드 꼭지점 위에 선택적으로 재성장된 GaN 미세구조의 크기는 성장시간의 의해서 쉽게 조절할 수 있다. 특히, 성장 시간 30초의 경우는 GaN 미세구조의 아래쪽 폭과 높이가 각각 650 nm, 655 nm로서 성장 시간을 잘 조절하면 나노구조의 형성도 가능함을 확인할 수 있었다. 한편, 성장시간이 증가함에 따라 성장되는 결정면의 표면적이 증가하기 때문에 GaN 미세구조의 성장률은 조금씩 감소하는 경향을 보이지만 <1-101> 방향과 <0001> 방향의 성장률은 거의 비슷한 경향을 보이고 있음을 확인할 수 있었다. 일반적으로 GaN의 성장률은 성장온도와 반응관의 압력에 따라서 결정 방향마다 성장률이 다르다고 알려져 있다[6]. 본 연구에서는 서론에서도 언급하였듯이 일반적인 질화물 반도체의 결정 성장 온도보다 비교적 낮은 770°C 온도와 반응관의 압력을 1기압인 조건에서 결정성장을 하였기 때문에 재성장된 GaN 미세구조는 모두 육각 피라미드 형상을 가지는

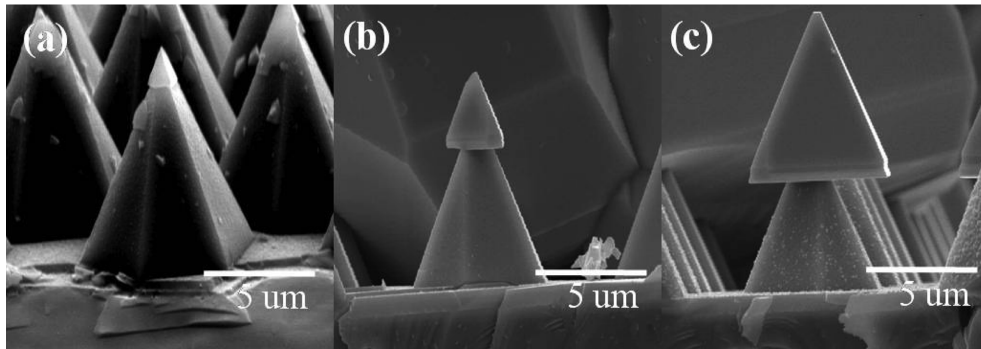


Fig. 2. SEM images of the selectively re-grown GaN nano- and micro-structures on vertex of GaN pyramid depend on growth time: (a) 30 sec (b) 10 min and (c) 60 min.

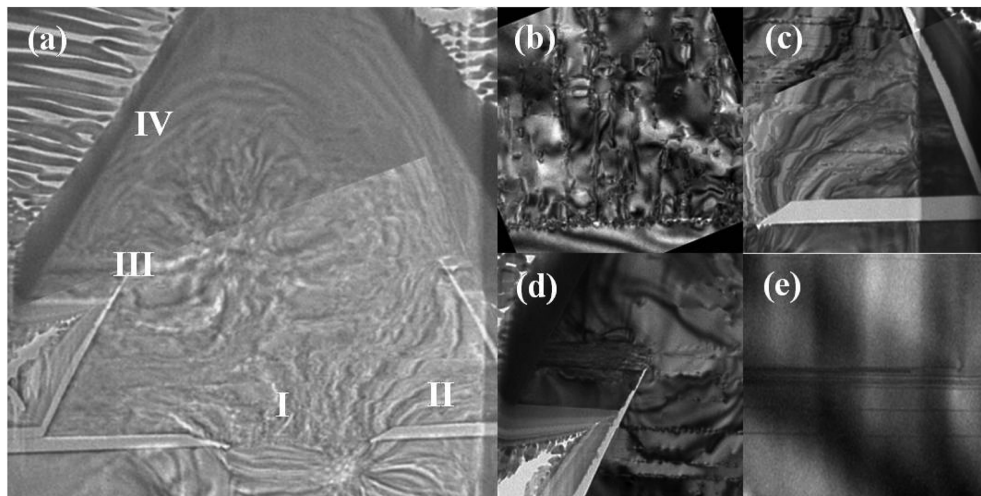


Fig. 3. Cross-sectional TEM image of the selectively re-grown GaN structure on vertex of GaN pyramid: (a) STEM image, (b)-(e) TEM images correspond to the area I, II, III and IV, respectively.

Fig. 3에는 육각 피라미드(이하, 1차 GaN 피라미드) 꼭지점 위에 재성장 시킨 GaN 미세구조의 단면 transmission electron microscopy(TEM) 사진을 보였다. 그림의 A 영역은 undoped GaN 기판과 1차 GaN 피라미드가 성장된 계면부분으로서 계면에서 상당히 많은 전위가 발생되고 있음을 알 수 있다. 기판으로 사용한 undoped GaN 영역에 비해 1차 GaN 피라미드 부분부터 많은 전위가 발생한 것으로 보아서 기판으로부터 전이된 관통전위가 아니라 1차 GaN 피라미드 선택성장 시 새롭게 생성된 전위인 것을 알 수 있다. 이는 본 연구에서의 성장 온도가 일반적으로 MOVPE 방법에 의해 성장되는 GaN 성장온도보다 낮고 그에 따른 다른 성장 조건들(V/III, 압력, 유량 등)이 최적화 되지 않았기 때문인 것으로 판단된다. B 영역은 1차 GaN 피라미드가 SiO<sub>2</sub> 마스크 바로 윗부분으로 측면 성장된 부분을 나타낸다. A 영역에서 발생한 threading dislocation이 측면 방향으로 bending 되어 전파되어 온 것을 확인할 수 있다. 전위가 bending 되면 박막 내에 또 다른 형태의 적층결함(stacking faults)와 같은 구조적 결함이 발생하는데[7-9] 이러한 전위의 bending 현상은 박막과 기판 사이의 계면 특히 in-plane에 크게 작용하는 압축 응력에 기인한 것으로 추측된다. C 영역은 1차 GaN 피라미드에 형성된 SiO<sub>2</sub> 마스크 부근에서 GaN 미세구조가 재성장되는 부분으로서 1차 GaN 피라미드의 경사면에 형성된 SiO<sub>2</sub> 막의 끝부분 근처에서 새롭게 적층 결함들이 형성됨을 보여주고 있다. SiO<sub>2</sub> 막의 끝부분의 두께가 균일하지 않고 거친 형상을 가지는 것이 원료 가스들의 확산에 불규칙한 영향을 주게 되고 성장되는 박막에 미치는 스트레인 이 공간적으로 불균일하기 때문에 이러한 결과가 생긴 것으로 판단된다. 따라서 본 연구에서 제안하는 방법을 보다 안정적으로 이용하기 위해서는 보다 최적화된 포토 리소그래피 공정조건을 확립하여 1차 GaN 피라미드의 측면에 형성되는 SiO<sub>2</sub> 막을 균일하게 할 필요가 있을 것으로 생각한다. D 영역은 1차 GaN 피라미드의 측면 부분에서 재성장된 GaN 미세구조부분으로서 1차 GaN 피라미드 영역에 비하여 관통전위 밀도가 현저하게 줄어들고 있음을 알 수 있다. 이 영역은 1차 GaN 피라미드의 SiO<sub>2</sub>가 완전하게 제거된 후에 재성장된 부분으로서 일반적으로 재성장 계면에서 관통전위가 연속성을 가진다는 결과와는 다른 결과를 보이고 있다. 이에 대한 원인은 우선 본 연구에서 실시한 성장온도가 비교적 낮은 온도라는 점과 재성장이 이루어지는 결정면이 (1-101) 면이라는 점을 생각할 수 있으며, 이러한 조건에서는 원료들로부터 해리된 원자들에 미치는 관통전위 근처에서의 표면 에너지가 (0001)면 결정 성장의 경우와는 다르게 작용하고 있음을 추측할 수 있다. Fig. 4에는 Fig. 3의 D 영역을 <0002> 회절빔을 사용하여 관찰한 결과를

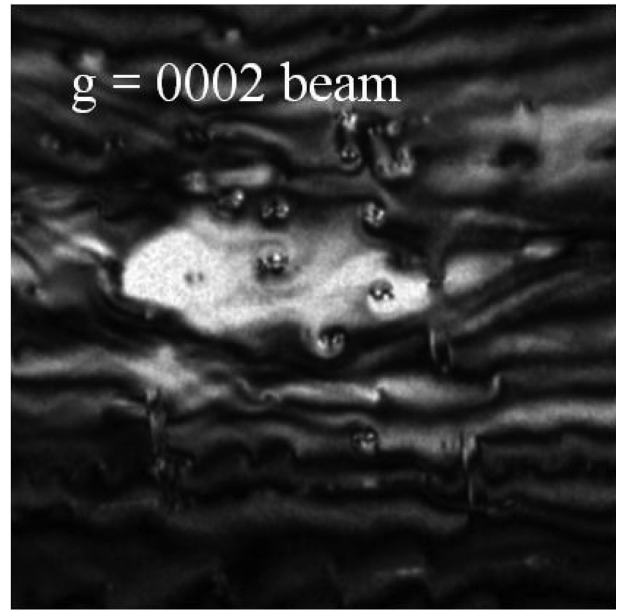


Fig. 4. Cross-sectional TEM image of the area (D) in Fig. 3 with  $g = [0002]$ .

나타내었다. 일반적으로 <0002> 회절빔의 경우에는 나선전위(screw dislocation)와 혼합전위(mixed dislocation)를 관찰할 수 있는데 그림에서 알 수 있듯이 상당히 높은 밀도( $8.9 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ )의 나선전위(screw dislocation)와 혼합전위들이 발견됨을 알 수 있었다. 이들 전위들의 주된 발생 원인으로는 본 연구에서 실시한 낮은 성장온도와 1차 GaN 피라미드의 표면 상태 등의 불완전성을 들 수 있지만 보다 정확한 원인을 규명하기 위해서는 다양한 실험과 연구가 더 진행되어야 할 것으로 판단된다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 최초로 MOVPE 결정 성장 방법을 통하여 나노 및 마이크로 크기의 GaN 미세구조를 GaN 피라미드 꼭지점 위에만 선택적으로 재 성장하는 공정과 결정 성장 방법을 제시하였다. SEM 결과로부터 재 성장된 GaN 미세구조는 성장 온도와 압력(770°C, 1 atm)의 영향에 의해 피라미드 형상을 하는 것을 확인하였으며, 미세구조의 크기는 성장 시간의 조절에 의해 나노미터 크기부터 마이크로미터 크기까지 임의대로 조절할 수 있음을 확인하였다. 그러나 TEM 관측 결과, GaN template 위에 선택적으로 성장시킨 1차 GaN 피라미드 내부에 상당히 많은 전위가 관측이 되었다. 또한 재 성장된 GaN 피라미드 미세구조에서도 비록 1차 GaN 피라미드에 비해서는 관통전위가 상당히 줄어들었지만, 나선전위 등 새로운 전위들이 발견되었다. 이러한 현상은 본 연구에서 실시한 결정 성장의 온도가 낮고 이에 수반되는 다

른 성장조건들이 최적화 되지 않았기 때문이라고 판단된다. 비록 본 연구에서의 GaN 나노 및 마이크로 구조의 결정 결함이 많은 수준이기는 하지만 성장 조건 및 공정 조건을 최적화하여 결정질을 보다 향상시킬 수 있다면 본 연구에서 제안하는 방법은 반극성 결정면을 가지는 나노 및 마이크로 구조의 위치와 밀도 제어에 있어서 크게 활용될 수 있을 것으로 판단한다.

## 감사의 글

본 논문은 2010~2011년도 지식경제부 지역산업기술개발사업의 일환으로 수행중인 “선박용 차세대 고효율 LED 조명등 개발” 사업으로 수행된 연구입니다.

## 참 고 문 헌

- [ 1 ] J.S. Im, H. Kollmer, J. Off, A. Sohmer, F. Scholz and A. Hangleiter, “Reduction of oscillator strength due to piezoelectric fields in GaN/Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N quantum wells”, Phys. Rev. B 57 (1998) R9435.
- [ 2 ] M.D. Craven, P. Waltereit, J.S. Speck and S.P. DenBaars, “Well-width dependence of photoluminescence emission from a-plane GaN<sub>0.99</sub>AlGa<sub>0.01</sub>N multiple quantum wells”, Appl. Phys. Lett. 84 (2004) 496.
- [ 3 ] F. Bernardini, V. Fiorentini and D. Vanderbilt, “Spontaneous polarization and piezoelectric constants of III-V nitrides”, Phys. Rev. B 56 (1997) R10024.
- [ 4 ] C. Chen, V. Adivararahan, J. Yang, M. Shatalov, E. Kuokstis and M. Asif Khan, “Ultraviolet light emitting diodes using non-polar a-plane GaN-AlGa<sub>0.1</sub>N multiple quantum wells”, Jpn. J. Appl. Phys. 42 (2003) L1039.
- [ 5 ] K. Tachibana, T. Someya, S. Ishida and Y. Arakawa, “Fabrication of GaN quantum dots by metalorganic chemical vapor selective deposition”, J. Cryst. Growth. 237 (2002) 1312.
- [ 6 ] K. Hiramatsu, K. Nishiyama, M. Onishi, H. Mizutani, M. Narukawa, A. Motogaito, H. Miyake, Y. Iyechika and T. Maeda, “Fabrication and characterization of low defect density GaN using facet-controlled epitaxial lateral overgrowth (FACELO)”, J. Cryst. Growth. 221 (2000) 316.
- [ 7 ] A.F. Wright, “Elastic properties of zinc-blende and wurtzite AlN, GaN, and InN”, J. Appl. Phys. 82 (1997) 2833.
- [ 8 ] J.E. Northrup, J. Neugebauer and L.T. Romano, “Inversion domain and stacking mismatch boundaries in GaN”, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 103.
- [ 9 ] H. Miyake, A. Motogaito and K. Hiramatsu, “Effects of reactor pressure on epitaxial lateral overgrowth of GaN via low-pressure metalorganic vapor phase epitaxy”, Jpn. J. Appl. Phys. 38 (1999) L1000.