

MOCVD 방법에 의한 Si 기판위 GaN 나노선의 성장

우시관¹, 신대근¹, 오병성^{1,a}, 이형규²

¹ 충남대학교 물리학과

² 충북대학교 전자공학부

GaN Nanowire Growth on Si Substrate by Utilizing MOCVD Methods

Shigwan Woo¹, Dae-Keun Shin¹, Byungsung O¹, and Hyung Gyoo Lee²

¹ Department of Physics, Chungnam National University, Taejon 305-764, Korea

² School of Electronics Engineering, Chungbuk National University, Cheongju 361-763, Korea

(Received July 14, 2010; Revised October 18, 2010; Accepted October 24, 2010)

Abstract: We have grown GaN nanowires by the low pressure MOCVD method on Ni deposited oxidized Si surface and have established optimum conditions by observing surface microstructure and its photoluminescence. Optimum growth temperature of 880°C, growth time of 30 min, TMG source flow rate of 10 sccm have resulted in dense nanowires on the surface, however further increase of growth time or TMG flow rate has not increased the length of nanowire but has formed nanocrystals. On the contrary, the increase of ammonia flow has increased the length of nanowires and the coverage of nanowire over the surface. The shape of nanowire is needle-like with a Ni droplet at its tip; the length is tens of micron with more than 40 nm in diameter. Low temperature photoluminescence obtained from the sample at optimum growth condition has revealed several peaks related to exciton decay near band-edge, but does not show any characteristic originated from one dimensional quantum confinement. Strong and broad luminescence at 2.2 eV is observed from dense nanowire samples and this suggests that the broad band is related to e-h recombination at the surface state in a nanowire. The current result is implemented to the nanowire device fabrication by nanowire bridging between micro-patterned neighboring Ni catalysis islands.

Keywords: GaN, Nanowire, Ni catalysis, MOCVD, Photoluminescence

1. 서 론

반도체 트랜지스터의 선폭이 수십 나노미터 크기로 극 미세화하면서 기존의 CMOS 공정이 더 이상 트랜지스터의 선폭을 줄일 수 없는 한계에 도달한 것으로 예측되고 있다. 이를 극복하기 위해 bottom-up 방식이 제안되었고 이후 활발한 연구가 이루어지고 있다 [1]. 초기 나노선에 관한 연구는 반도체물질의 타겟을 기화시켜 이로부터 발생된 농축 가스가 촉매에 과포

화되면서 촉매로부터 석출되는 과정에 의해 수-수십 나노미터의 크기를 가진 나노선을 제작하고 이를 소자에 활용하면 시작되었다 [2,3]. 점차 반도체의 박막 증착 공정인 증기증착법 (CVD) 방법을 통해서도 나노선을 성장시킬 수 있어 다양한 화합물들이 나노선으로 성장되었다. 그 중 대표적인 물질들은 GaN, ZnO, Si 등으로써 광전자소자, 전자소자들에 활용되었음이 보고되고 있다 [4,5]. GaN, ZnO는 더욱 활발히 연구된 나노선을 구성하는 물질로써 빛을 발생하는 이점과 기판에 수직으로 성장되는 이점으로 인해 더욱 많은 연구가 이루어졌다 [6,7]. 수직으로 성장된 나노

a. Corresponding author; byung@cnu.ac.kr

선은 채널, 게이트 산화막, 게이트가 트랜지스터의 미래 구조인 원통형태를 갖게 되는 장점이 있다 [8].

GaN, ZnO의 나노선 성장은 기존의 화합물 반도체 박막을 에피성장에 사용하였던 장비들을 사용하여 성장하고 있으며 특히 기관의 격자상수가 나노선의 그것과 유사할 때 나노선이 기관으로부터 수직으로 성장되는 것이 관측되기도 한다 [6-11]. 이들 나노선을 소자화하기 위한 최대 길림돌은 원하는 위치에 나노선을 제어하는 기술이다. 보통의 방법은 먼저 나노선을 기관에 성장한 후 전자빔 미세묘화 공정에 의해 전극을 형성하는 기법을 사용한다 [12]. 만약, 나노선이 성장할 수 있도록 촉매를 원하는 위치에 미리 형성하고 이후 나노선을 성장하면 촉매사이를 나노선이 연결하여 소자 제작을 용이하게 할 수 있다.

본 연구에서는 GaN 나노선 트랜지스터 제작을 위한 기초연구로서 트랜지스터의 게이트 산화막으로 사용할 산화막이 형성된 Si 기관에 촉매를 증착하고 이후 MOCVD 방법에 의해 나노선을 성장하는 연구 결과를 보고한다. 사용된 기관은 향후 수 μm 간격의 미세패턴의 촉매 금속에서 나노선이 성장하면서 두 개의 미세패턴 사이를 연결해 주면 하부 게이트로 동작하는 나노선 전계 트랜지스터를 목표로 한 것이다. 나노선이 성장될 촉매 금속으로는 Ni을 전자빔 증발장치에 의해 3 nm 두께로 (100) Si 기관에 열산화막 위에 증착되었다. MOCVD 성장 조건을 온도, 시간, 그리고 Ga과 암모니아 가스의 유량 등을 변화시켜 나노선의 형태를 전자현미경으로 관측하고 나노선의 특성을 XRD, 저온에서 형광 측정을 통해 분석하였다.

2. 실험 방법

(100) 방향의 Si 기관에 산화막을 300 nm 두께로 열산화막을 성장하고 그 위에 Ni 을 전자빔 증발장치에 의해 3 nm 두께로 증착하였다. MOCVD 장치는 100 Torr의 저압에서 고속회전하는 반응기를 가지고 있으며 trimethylgallium (TMG)과 암모니아 가스를 소오스로 사용하였다. 나노선의 성장조건에 따른 변화를 관찰하기 위해 기준 시료를 TMG 10 sccm 암모니아 1 slpm의 유량과 성장온도를 880°C에서 제작하였고 성장온도를 880-900°C에서 변화시키거나 TMG의 양을 5-40 sccm, 암모니아 가스를 2-5 slpm으로 변화시키고 성장조건에 따른 시료 표면과 나노선의 주사전자현미경 (SEM)을 사용한 관찰을 통해

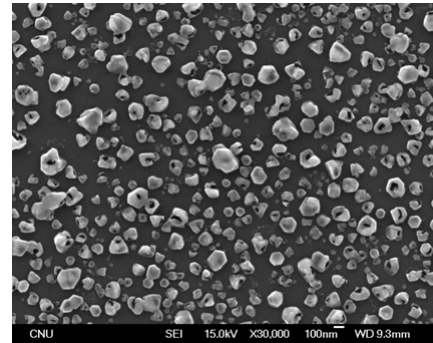


Fig. 1. SEM image of Ni deposited surface after heating at 1000°C for 5 min.

나노선의 모양, 길이들을 관찰하였다. 또한 성장된 시료에 HeCd 레이저를 조사하며 표면으로부터 발생하는 형광을 10 K의 저온에서 관측하여 나노선의 특성을 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

수소 분위기 하에서 1000°C의 온도로 5분간 가열하면 증착된 Ni 박막은 실온에서는 그 표면이 매우 평탄하였으나 가열 후 SiO₂ 표면위에서 서로 응집되면서 미세한 다면체 방울 (droplet)을 형성하였다. 그림 1은 가열 후 표면을 관찰한 SEM 사진이다. 다면체 방울은 30 nm 미만의 크기가 25% 정도이며 평균치 약 80 nm를 가지고 있으며 그 밀도는 약 $6 \times 10^9/\text{cm}^2$ 이었다. 방울의 크기는 나노선의 직경을 결정하는 중요한 요소가 된다고 알려져 있으며 본 연구에서는 작은 방울은 나노선을 형성하며 큰 방울은 미세 결정을 형성하는 것으로 생각된다.

Ni 방울이 형성된 후 소오스 가스의 유량 TMG 10 sccm 또한 암모니아 1 slpm, 성장온도를 880-900°C의 범위에서 30분간 성장하여 성장온도의 변화에 따라 나노선의 조직은 어떤 변화를 가져오는지 알아 보았다. 그림 2는 표면을 관찰 한 결과로써, 온도가 높아질수록 나노선은 도리어 잘 성장되지 않고 조각 형태의 나노 결정이 형성되며 880°C온도에서는 수 내지 수십 μm 길이의 나노선과 나노 결정이 동시에 성장됨을 알 수 있었다.

형성된 나노선을 확대 관찰해 보면 그림 3의 화살표로 지적하는 바와 같이 Ni 촉매 방울은 나노선이 성장하면서 그 끝단에 위치하고 있음을 알 수 있다.

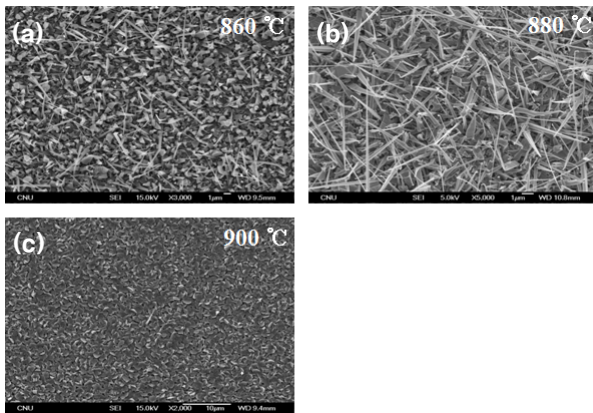


Fig. 2. Surface morphology at various growth temperatures (Flow rate: TMG = 10 sccm, ammonia = 1 slpm).

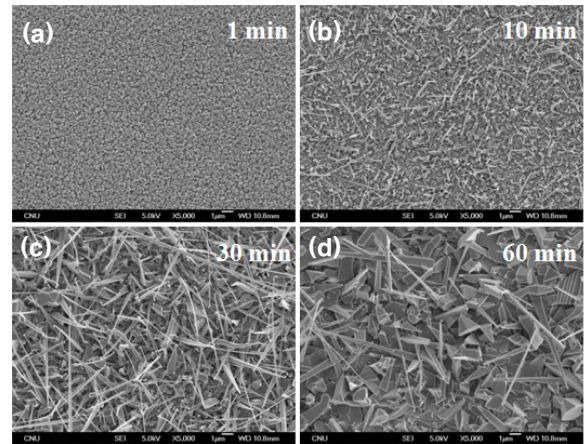


Fig. 4. Surface morphology as a function of growth time (Flow rate: TMG = 10 sccm, ammonia = 1 slpm).

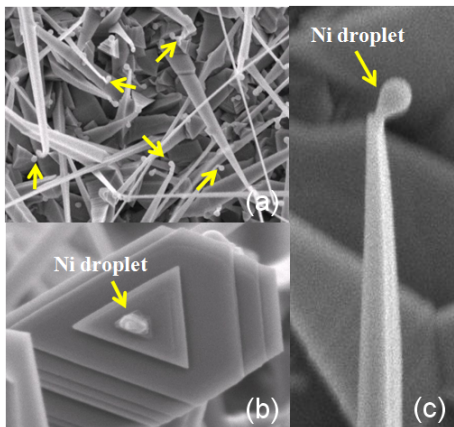


Fig. 3. Observation of Ni droplet at the tip of a nanowire or on a crystal plane.

바늘 모양의 나노선은 유입된 Ga, 암모니아가 고농도로 함유된 Ni 방울로부터 GaN가 석출되면서 수직방향과 직경방향으로 커지기 때문이라는 VLS 성장기구와 동일하다 [7]. 나노선은 동일한 직경을 가지지 않고 바늘모양처럼 기관부근에서는 그 직경이 크지만 그 길이가 길어질수록 직경은 작아지고 정육면체 모양보다는 삼각형 모양 또한 다각형 모양을 하는 것으로 관측되었으며, 그 직경은 최소 40 nm 인 것으로 보인다.

880°C의 온도에서 성장시간을 변화시키면 나노선의 길이가 더 길어지는지를 확인해 보았다. 그림 4에서 관찰하는 바와 같이, 30분미만의 성장시간에서는 나노선의 밀도도 적고 또한 그 길이 역시 30분 성장한

것에 비하여 짧으며, 성장시간이 길어져 60분이 되면 나노선의 길이가 길어지는 것이 아니라 도리어 나노리본 또는 나노 결정의 밀도가 나노선에 비해 더 높아 표면을 점유하고 있음을 알 수 있다. 따라서, 성장시간이 30분이 가장 나노선의 밀도가 높음을 적절함을 알 수 있었다.

880°C의 온도와 암모니아 3 slpm의 유량에서 TMG의 유량을 변화시키면 나노선의 변화는 어떤지 관측하였다. III-V족 화합물 반도체의 에피성장의 경우 III족 원소인 Ga의 양이 에피층의 성장속도를 결정한다고 알려져 있어 나노선의 경우에도 동일한 반응속도론이 적용된다면 나노선의 길이는 더 빨리 자랄 것으로 기대되었다. 하지만 그 결과 그림 5에서 나타낸 것과 같이 유량이 커지면 나노선의 직경은 커지지만 반면 그 밀도는 도리어 감소함을 알 수 있다. 이는 나노선의 성장 시 수직방향과 수평방향으로의 성장이 동시에 진행되는데 Ga의 양이 많아지면 나노선에 흡착된 Ga이 그 끝단에 있는 Ni로 표면을 통해 확산해서 Ni에 함유되어 나노선을 수직방향으로 성장시키는 것보다 표면 확산하다가 기체 상태에서부터 전달되는 Ga이 결합되어 끝단의 Ni까지 도달하지 못하고 수평방향으로 GaN로 성장되기 때문인 것으로 설명할 수 있다 [7].

이와 같은 현상은 암모니아 가스의 유량을 변화시키면 나노선의 길이가 차이가 나는 것을 관찰함으로써 더 확실해진다. 암모니아 유량을 기준 시료에 비해 적게 흘린 2 slpm의 경우 나노선의 평균 길이는 짧아지고 반면 유량이 5 slpm으로 증가시키면 나노선

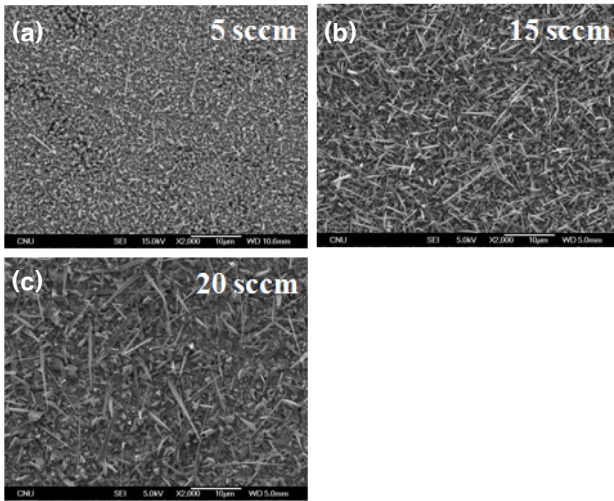


Fig. 5. Surface morphology at various TMG flow rates (growth temperature of 880°C and ammonia flow rate of 3 slpm).

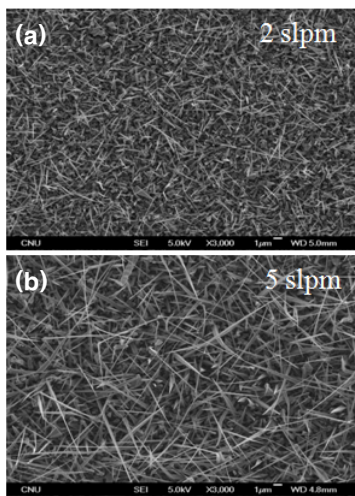


Fig. 6. Comparison of nanowire length at different ammonia flow rate (growth temperature of 880°C and TMG flow rate of 10 sccm).

의 길이는 2-3배 이상 길어짐을 확인할 수 있고 나노선의 밀도 역시 증가함을 그림 6에서 관찰 할 수 있다. 이는 암모니아는 Ga의 나노선의 표면을 따라 끝단의 Ni 촉매까지 확산되는 것을 증진시켜 과포화된 Ni로부터 GaN가 석출되면서 나노선이 길이방향으로 성장하는 것이 더 우세하게 만들기 때문이다.

성장된 나노선의 표면을 XRD로 측정하면 나노선을 성장하기 시작하면서 hexagonal 구조를 나타내는

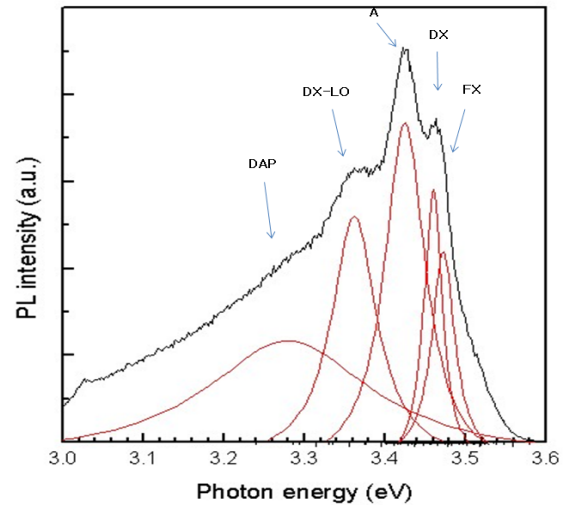


Fig. 7. Band-edge photoluminescence measured at low temperature. Measured data are curve fitted to identify its origin.

(002) 피크가 관측되고 점차 나노선과 마이크로 결정이 커짐에 따라 (100), (101), (102) 피크들이 나타났으며 TMG 또는 암모니아 양을 변화시켜도 피크의 크기는 그다지 변화하지 않음을 관측하였다.

시료들의 표면으로부터 10 K의 저온에서 측정된 형광은 그림 7에서 보듯이 3.4 eV의 밴드갭 부근에서는 자유엑시톤 (FX), 도너에 구속된 엑시톤 (DX), 기 관계면의 결합에 의한 (A), 그리고 도너-억셉터 쌍 (DAP)에 해당하는 피크들이 관측되었다. 하지만 밴드 갭보다 더 큰 에너지에서 관측되리라 예측된 일차원 양자구속에 의해 발생하는 형광은 관찰되지 않았다. 그 이유는 GaN의 엑시톤 결합에너지는 실험적으로 28 meV이므로 결합에너지 E_B 로부터 엑시톤의 보어반경 a_B 을 둘 사이의 관계식 $E_B = \hbar^2 / 2m_r a_B^2$ (여기서 m_r 은 전자-양공 쌍의 환산 질량)을 사용하여 계산해보면 $a_B = 3$ nm를 얻게 되는데 이는 본 연구에서 성장된 GaN 나노선의 최소 직경이 끝부분에서 관찰할 때 약 40 nm로써 엑시톤의 보어 반경보다 커서 일차원 양자구속이 일어나지 않기 때문이다 [13]. GaN 나노선으로부터 일차원 양자구속에 의한 형광특성을 관찰했다는 연구보고는 아직 없다.

나노선의 광학특성에서 특이한 것은 암모니아 양을 변화시켰을 때 나타난다. 그림 8에서 정리한 바와 같이 암모니아의 유량이 커짐에 따라 밴드갭 부근의 피크의 적분 세기는 22.2 eV 부근의 넓은 황색 밴드의

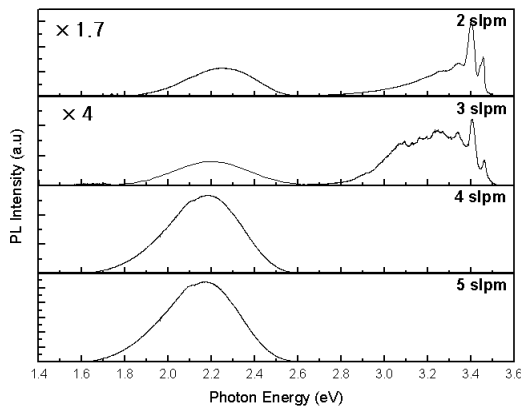


Fig. 8. Change of photoluminescence intensity at various ammonia flow rate.

적분세기에 비해 1/25로 현저히 감소하고 있음을 알 수 있다. 비록 황색밴드의 세기는 커졌지만 밴드갭 부근의 엑시톤 피크들은 여전히 유지되고 있었다. 이 결과는 GaN 나노선에 관한 기존의 연구에서 주장하는 나노선이 고품질일 때 밴드갭 부근의 피크세기가 증가한다는 결과와 상이하다 [10,11]. 이 세기의 비를 암모니아의 양으로 다시 정리하면 그림 9와 같다. 암모니아의 양의 증가는 그림 7에서 본 바와 같이 나노선의 밀도가 나노 결정보다 현저히 증가하게 만든다는 것을 고려하면, 황색 밴드 형광은 나노선과 관련이 있음을 알 수 있다. GaN와 밴드갭과 엑시톤 결합 에너지가 유사한 ZnO의 경우, 나노선의 직경이 작아지면서 ZnO 나노선에서도 밴드갭 부근의 피크의 크기는 줄어들고 반면 황색밴드의 세기가 더 크게 나타나는 것이 관측되었다 [14]. 이 현상은 나노선의 크기가 축소될 때 표면에서의 레이저 빛에 의해 여기된 전자-양공이 나노선의 표면에서 재결합이 우세해져 밴드갭 부근에서 발생되어야 할 형광이 격감(quenching)되기 때문으로 설명한다. ZnO 나노선의 경우 표면 재결합이 발생하는 거리는 표면으로부터 30 nm 깊이에서 일어난다고 주장된다.

GaN에서 황색밴드는 에피층의 품질이 저하될 때 발생하는 것으로 간주되어 왔지만 표면 준위 (surface state)가 그 원인이라는 주장도 있다 [15]. 나노선의 표면으로부터 일정 거리에 있는 전자-양공은 표면으로 확산되어 표면 준위를 통해 재결합이 일어나 황색 형광이 발생된다. 나노선의 밀도가 높으면 이런 현상이 두드러지게 되어 황색 형광이 크게 발생할 것이다. 본 연구에서는 나노선의 직경에 따라 이 황색 형광의

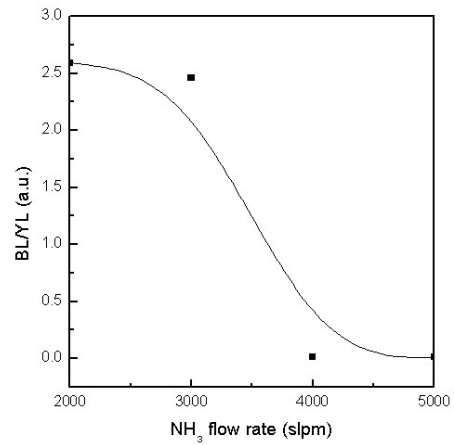


Fig. 9. Ratio of blue to yellow integrated luminescence intensity by changing ammonia flow rate.

세기 변화를 관찰하지는 못하였으나 향후 나노선의 크기에 따라 황색 형광의 크기를 관련시키려 한다.

4. 결론

에피층 성장 장치인 MOCVD를 사용하여 Ni 금속을 촉매로 사용하여 SiO₂ 기판위에 GaN 나노선을 성장하였다. 사용된 조건하에서 성장온도 880°C, TMG의 양이 10 sccm과 암모니아 가스의 양이 4-5 slpm, 성장시간이 30 분일 때 나노선의 표면 밀도가 가장 높았음을 주사전자현미경 관찰을 통해 확인하였다. 나노선의 모양은 그 단면이 원통형이 아니라 삼각형 또는 다면체 형태로써 밑 부분의 직경이 크며 길이방향으로 그 반경은 줄어드는 바늘형태로써 그 길이는 수십 μm , 직경이 40 nm 이상이었고 나노선 끝 부근은 Ni 물방울 형태가 관찰되어 나노선의 성장 기구가 촉매를 통한 성장임을 알 수 있었다. 나노선의 표면 밀도가 높은 시료들로부터 저온에서 측정된 형광은 2.2 eV 부근의 황색 밴드가 밴드갭 부근의 엑시톤에 의한 피크들 보다 강하게 나타나서 이들 황색 밴드의 형광이 나노선에 의해 발생됨을 알 수 있었다. 이와같은 촉매를 통한 이루어지는 나노선의 성장은 기판이 나노선과 결정의 구조나 격자상수와 상관없이 성장이 가능하여 향후 촉매금속의 간격이 수 μm 일 때 그 사이에 나노선을 성장시켜 두 금속을 연결하여 top-down 방식을 나노선 성장에 활용할 수 있어 나노선 전자소자의 제작에 활용할 수 있을 것이다.

REFERENCES

- [1] W. Lu and C.M. Lieber, *NAT MATER.* **6**, 841 (2007).
- [2] A. M. Morales and C. M. Lieber, *Science* **279**, 208 (1998).
- [3] X. Duan and C. M. Lieber, *Adv. Mater.* **12**, 298 (2000).
- [4] Z. Zhong, F. Qian, D. Wang, and C. M. Lieber, *Nano Letters* **3**, 343 (2003).
- [5] D. J. Sirbuly et al., *PNAS*, **102**, 7800 (2005).
- [6] W. I. Park, D. H. Kim, S.-W. Jung, and Gyu-Chul Yi, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 4232 (2002).
- [7] Y. Inoue, A. Tajima, A. Ishida, and H. Mimur, *Phys. Stat. Sol. (c)* **5**, 3001 (2006).
- [8] T. Bryllert et al., *IEEE Elec. Dev. Lett.* **27**, 323 (2006).
- [9] W. I. Park et al., *Adv. Mater.* **14**, 1841 (2002).
- [10] G. T. Wang et al., *Nanotechnology* **17**, 5773 (2006).
- [11] J. Yoo et al., *Appl. Phys. Lett.* **89**, 043124 (2006).
- [12] A. Motayed et al., *Appl. Phys. Lett.* **90**, 043104 (2007).
- [13] N. Peyghambarian, S. W. Koch, and A. Mysyrowicz, "Introduction to Semiconductor Optics," (Prentice-Hall, New York, 1993) p. 141
- [14] I. Shalish, H. Temkin, and V. Narayanamurti, *Phys. Rev. B* **69**, 245401 (2004).
- [15] I. Shalish, et al., *Phys. Rev. B* **59**, 9748 (1999).