

理學碩士 學位論文

혼합소스 HVPE 법에 의한  
InGaN 나노구조 성장에 관한 연구

Growth of InGaN nanostructures  
by mixed-source hydride vapor phase epitaxy



2012年 2月

韓國海洋大學校 大學院

應用科學科 半導體物理專攻

玉 眞 恩

本 論 文 을 玉 眞 恩 의  
理 學 碩 士 學 位 論 文 으 로 認 准 함 .

委 員 長 安 亨 洙 印

委 員 梁 璿 印

委 員 金 泓 承 印

2012年 2月

韓 國 海 洋 大 學 校 大 學 院  
應 用 科 學 科 半 導 體 物 理 專 攻

# 목 차

Figure list

## Abstract

1. 서론	1
2. 이론	4
2.11 HVPE의 열역학적 분석	4
2.2 계면활성제	10
3. 실험 방법	12
3.1 혼합소스 HVPE	12
3.2 InGaN 성장	16
3.3 계면활성제 Sb를 첨가한 InGaN 나노구조 성장	18
4. 결과 및 고찰	20
4.1 InGaN 성장	20
4.1.1 SEM	20
4.1.2 XPS	25
4.1.3 PL	27
4.2 계면활성제 Sb를 첨가한 InGaN 나노구조 성장	30
4.2.1 SEM	30

4.2.2 PL.....	35
5. 결 론.....	38
참고문헌.....	40



## Figure list

그림 2.1.1 원료 영역 온도에 따른 금속 염화물 형성에 따른 Gibbs free energy

그림 2.1.2 GaN, AlN, InN 박막 성장시 성장 온도에 따른 Gibbs free energy

그림 3.1.1 Hydride Vapor Phase Epitaxy (HVPE) 장비와 모식도

그림 3.1.2 HVPE 장비의 가스 배관도 및 반응관의 개략도

그림 3.2.1 혼합소스 HVPE를 사용한 Ga과 In의 혼합소스 제작 모식도

그림 3.3.1 700 °C에서 1 시간 baking 통해 용융시킨 Ga 1 g, In 10 g, Sb 1 g의 혼합소스 상태

그림 4.1.1.1 c-plane 사파이어, r-plane 사파이어, undoped GaN template 기판에서 성장 온도의 변화에 따른 InGaN 나노구조의 표면 SEM 사진

그림 4.1.1.2 c-plane 사파이어, r-plane 사파이어, undoped GaN template 기판에서 성장 온도와 InGaN 나노구조의 평균 밀도와의 관계

그림 4.1.1.3 550 °C에서 20 분간 성장된 InGaN 나노구조의 단면 사진

그림 4.1.2.1 InGaN 나노구조의 XPS 결과

그림 4.1.3.1 각각의 기판에서 성장 온도의 변화에 따른 상온 PL 스펙트럼 (a: c-plane 사파이어, b: r-plane 사파이어, c: undoped GaN template)

그림 4.2.1.1 계면활성제 Sb의 첨가량에 따른 InGaN 나노구조 SEM 사진; (a)InGaN (b)InGaN:Sb(1 g) (c)InGaN:Sb(0.6 g)

그림 4.2.1.2 계면활성제 Sb의 첨가량에 따른 InGaN 나노구조의 평균 밀도와 평균 길이; (A) InGaN, (B) InGaN:Sb(1 g), (C) InGaN:Sb(0.6 g)

그림 4.2.2.1 Sb 첨가량에 따른 InGaN 나노구조의 상온 PL 스펙트럼



# **Growth of InGaN nanostructures by mixed-source hydride vapor phase epitaxy**

**Jin Eun Ok**

Major in Semiconductor Physics

*Graduate School, Korea Maritime University*

**Supervised by Professor Min Yang**



**Abstract**

InGaN alloys are important for the development of optical devices because the band-gap energy of wurzite GaN and InN are 3.4 eV and 0.7 eV, respectively. However, as a result of thermodynamic limit and high InN vapor pressure, it is difficult to grow high quality  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  with high indium composition. Especially, InGaN structure which is in nano or micro size is expected to show great deal of application use because of its decrease in density of states, dislocation density and relaxation of strain as well as increase of carrier confinement.

We studied the effect of the type of substrate on the growth of InGaN nanostructures by mixed-source hydride vapor phase epitaxy (HVPE). InGaN

nanostructures were formed on c-plane, r-plane sapphire, and undoped GaN substrates at various growth temperatures. Also, we looked into the changes in the structural and optical characteristics of InGaN nanostructures when antimony (Sb) is used as a surfactant during the growth of InGaN nanostructures. The samples were characterized by scanning electron microscopy (SEM) and photoluminescence (PL) measurement. The density of the nanostructures and the indium composition of the InGaN layer varied depending on the growth temperature. InGaN nanostructures grown without Sb were preferentially oriented in the c-axis direction with columnar structure while the InGaN nanostructures grown with Sb had random distribution of hexagonal nanostructure on the surface region. From the results of InGaN nanostructures formed with the addition of Sb, we can expect the performance of optical devices would be more improved by reduced piezoelectric field if we use the InGaN nanostructures of which c-axes are aligned parallel to the substrates as an active layer.



# 1. 서 론

화합물 반도체는 실용적인 넓은 응용 분야 때문에 많은 주목을 받고 있으며, 넓은 밴드갭 에너지를 가지는 III-V 족 반도체 물질의 특성에 대해서 최근 많은 연구들이 진행되어 왔다 [1-6]. 그 중 질화물 반도체는 질소를 포함하는 직접 천이형 화합물 반도체로서 에너지 간격이 0.7 eV (InN)에서 6.2 eV (AlN)까지 광범위하게 조절할 수 있는 넓은 밴드갭 반도체이기 때문에 GaAs, InP 등의 기존 화합물 반도체로는 불가능했던 자외선 영역, 가시광 영역에서 동작하는 광소자에 응용이 가능한 물질이다. 또한, 질화물 반도체는 기존의 화합물 반도체에 비해 높은 열전도도, 높은 파괴전압, 큰 포화 전자속도를 갖고 고온에서 구조적 안정성이 매우 우수한 장점을 가지고 있어 광소자 뿐만 아니라 내환경 고온, 고출력 전자소자 제조용 소재로도 주목을 받고 있다.

대표적인 III-족 질화물 반도체의 하나인 GaN는 상온에서 3.39 eV의 직접천이형 밴드갭을 갖는 화합물 반도체로서 광전소자 및 고온 전자소자에서의 응용이 가능한 물질이다. 특히, In 혹은 Al과의 alloy를 이용한 밴드갭의 조절을 통해 가시광선 전 영역의 파장대역뿐만이 아니라 자외선 파장을 갖는 밴드 천이형 빛을 생성하는데 적합하다. 그러므로 GaN와  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 는 자외선 영역, 가시광 영역 그리고 적외선 영역의

매우 넓은 파장영역에서 이용할 수 있는 특징이 있어서 다양한 종류의 발광소자 제작에 이용되고 있다.

특히, 나노 크기의 InGaN 구조는 bulk에 비해 나노 차원의 물질은 큰 표면적-부피 비율과 quantum confinement 효과를 갖게 되어, 독특한 전기적, 광학적, 열적 특성을 나타낸다. 또한 상태 밀도의 감소, 전위 밀도와 응력의 완화, 캐리어 가둠 효과의 증가로 기존의 2차원 박막구조에서는 기대할 수 없는 장점들을 가지고 있기 때문에 우수한 특성을 가지는 활성층으로의 응용을 목적으로 이에 대한 활발한 연구가 진행되고 있다[7,8].

그러나 아직까지도 GaN 계를 기반으로 한 LED, LD가 널리 실용화되기에는 몇 가지 해결해야 하는 문제점이 남아 있다. 활성층으로 성장되는 InGaN 에서는 InN가 낮은 열 안정성을 갖고 있기 때문에 성장 표면에서 쉽게 탈착되어 성장 온도를 GaN 성장 온도 보다 약 400°C 가량 낮추어서 성장하게 된다. 성장 온도가 낮은 관계로 낮은 In의 표면이동도 (low surface mobility)로 인해 성장표면에서 In 조성이 비균등하게 성장이 이루어지게 된다[9]. 또한 In이 ionic 반경이 크므로 GaN 층으로 InN가 혼합되기가 어려우며, GaN와 InGaN의 격자상수가 약 10 %정도 차이가 있어 압전 분극이 존재하게 되며, In의 집단과 면 분리로부터 야기된 In-rich carrier trapping center는 InGaN 양자다중우물 (multi quantum well) 주변에서 island 구조를 형성하고,

In-rich cluster는 양자점 (quantum dot)처럼 활동한다. 이것은 활성층의 구조적, 광학적 특성에 영향을 준다[10,11]. 최근 이러한 문제들을 줄이기 위해 보고된 연구 논문에는 양질의 InGaN 박막을 얻기 위하여 GaN와 InGaN 사이에 buffer layer를 성장하거나[12] 사파이어 기판 위에 GaN 에피층 없이 InGaN 박막을 성장하는[13] 등 다양한 시도들이 보고되고 있다. InN와 GaN 사이에 존재하는 miscibility 갭을 고려하여 성장 조건이 최적화하는 연구가 계속 진행 중이다.

본 논문에서는 기존의 수소 기상 증착법 (HVPE : hydrid vapor phase epitaxy)이 아닌 혼합소스 수소 기상 증착법으로 InGaN 나노구조 성장에 최적화된 조건을 제안하기 위해 다양한 성장 온도와 기판을 사용하여 InGaN 나노구조를 성장하였고, 새로운 성장 방법을 사용하여 흥미로운 현상에 도움이 되는 구조적 변화를 알아보기 위해 InGaN 혼합 금속에 계면활성제 Sb을 첨가하여 수행하였다.

혼합 소스 HVPE 방법은 InGaN 성장뿐만 아니라 Ga 금속에 용해도를 가지는 대부분의 금속 원료를 녹여서 사용할 수 있으므로 간단한 방법에 의해 새로운 물질의 합성과 성장기구 및 특성을 이해하는 데에 크게 활용될 수 있을 것으로 기대가 된다.

## 2. 이 론

### 2.1 HVPE 성장의 열역학적 분석

HVPE 방법을 이용한 III-족 질화물 성장에서는 주로 금속을 원료로 사용해 왔으며[14-16], 기본적으로 사용되는 금속원료는 액체 상태이다. 이러한 액체상태의 금속원료와 HCl 가스가 반응하여 분자 형태의 금속 염화물을 형성하게 되는데, GaN 성장의 경우를 예로 들면, 액체 상태의 금속 Ga 위로 HCl 가스가 흐를 때, GaCl, GaCl<sub>2</sub>, GaCl<sub>3</sub>의 3가지 형태의 Ga 염화물dI 주로 생성된다. Ga 염화물을 열역학적으로 분석한 결과, 800~1000 °C의 온도 범위에서 GaCl의 분압은 각 GaCl<sub>2</sub>, GaCl<sub>3</sub>의 분압보다 더 큰 값을 가지기 때문에 GaN 결정 성장에 있어서 GaCl이 주된 Ga 염화물 소스 원료로서 활용될 수 있음이 확인되었다[17]. AlN 계열의 결정 성장에는 액체 Al 금속과 HCl이 반응하여 Al 염화물을 생성하는데, 이 때 AlCl, AlCl<sub>2</sub>, AlCl<sub>3</sub>의 3가지 형태로 존재한다. HVPE 방법을 이용한 성장에서 사용된 온도 범위에서 AlCl<sub>3</sub>의 평형 분압은 AlCl, AlCl<sub>2</sub>의 각 분압보다 더 큰 값을 가지며, AlN 성장 실험에서 AlCl<sub>3</sub>이 우세하게 존재하는 것을 관찰할 수 있었다. 또한, In 염화물의 경우에도 InCl, InCl<sub>2</sub>, InCl<sub>3</sub>로 존재하며, In 금속와 HCl이 반응 후 HVPE 성장에서 사용된 온도 범위에서 InCl의 분압은 각 InCl<sub>2</sub>와 InCl<sub>3</sub>의

분압보다 더 큰 값을 가진다. 이와 같이 HVPE에 의해서 질화물 반도체를 성장하는 경우, Ga, Al 그리고 In 각각의 액체 금속 위로 HCl이 흐를 때 생성되는 금속 염화물들 중에서 GaCl, AlCl<sub>3</sub> 그리고 InCl이 주된 금속 원료로 결정 성장에 기여함을 알 수 있으며, 금속과 HCl 가스가 반응하여 생성되는 금속 염화물들의 가스 반응식은 다음과 같다.

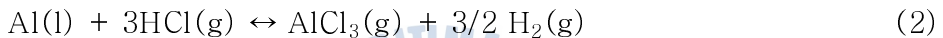
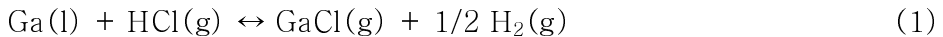


그림 2.1.1는 원료 영역 온도에 따른 금속 염화물 형성에 따른 Gibbs free 에너지를 나타낸다. 이 그래프에서 금속 염화물의 형성은 온도가 증가할수록 열역학적으로 자발적 반응이 더 잘 일어나는 것을 보여준다. GaCl의 형성 효율은 Ga 금속 표면, 금속 보트의 모형, 금속 표면의 온도, 가스 유속, 수송 가스 (carrier gas)에 의해 결정되며, 70-86 % [17], 50-70 % [18], 97-99 % [19], 94-96 % [20] 사이의 효율을 나타낸다고 보고되었다.

형성된 금속 염화물은 N 원료와 반응하여 기판에 성장되는데 주로 N 원료로는 NH<sub>3</sub>를 사용한다. HVPE 방법으로 고온 성장시 NH<sub>3</sub>는 N<sub>2</sub>와 H<sub>2</sub> 분자로 분해되는데 이는 열역학적으로 매우 불안정하다. NH<sub>3</sub> 분해반응은

N-H 결합을 끊기 위한 높은 운동 장벽 (kinetic barrier) 때문에 매우 느리며, 이는 질화물 박막 성장에 유리한 작용을 한다. 그러므로 화학량론적인 성장은 넓은 지역의 동일한 질화물 박막에 유효하게 작용되며, 성장 표면에서 NH<sub>3</sub>의 이동은 균일하게 된다. 또한, 질량 분광학 연구에서는 성장 표면에서의 NH<sub>3</sub>가 950 °C에서 4초 머무는 동안 분해된 양은 약 4 % 밖에 측정되지 않았다. 그러므로 질화물 성장시 V/III ratio를 크게 해주는 것이 중요하다.

원료 영역으로부터 성장 영역으로 공급된 금속 염화물은 아래의 식과 같이 NH<sub>3</sub>와 반응하여 GaN, AlN, InN 을 성장하게 된다.



그림 2.1.2는 GaN, AlN, InN 박막 성장시 성장 온도에 따른 Gibbs free 에너지를 나타낸다. 이 그래프에서 InN 박막의 형성은 열역학적으로 고온에서 선호되나, InN 박막의 해리는 500 °C 이하의 온도에서 일어난다고 보고되었다[21]. InGaN 성장에서 성장 온도가 증가함에 따라 에피텍셀 층은 GaN-rich로 변하며, 실제 InN mole fraction은 높은 온도에서 성장된 막에서 매우 낮다는 것이 실험적으로

관찰되었다. 그림 2.1.2을 통해 볼 수 있듯이 성장 온도의 변화에 따라 AlN와 GaN은 반대 되는 성향을 보여주고 있다. GaN 형성은 발열 반응이고 온도 감소로서 더 선호되는 반면, AlN 형성은 흡열 반응이고 온도 증가로 더 선호되는 반응이다. 즉, GaN, AlN와 InN의 Gibbs free energy를 차이로 인해 GaN와 AlN는 자발적 반응이 일어나는 반면 InN는 자발적 반응이 일어나지 않는다.



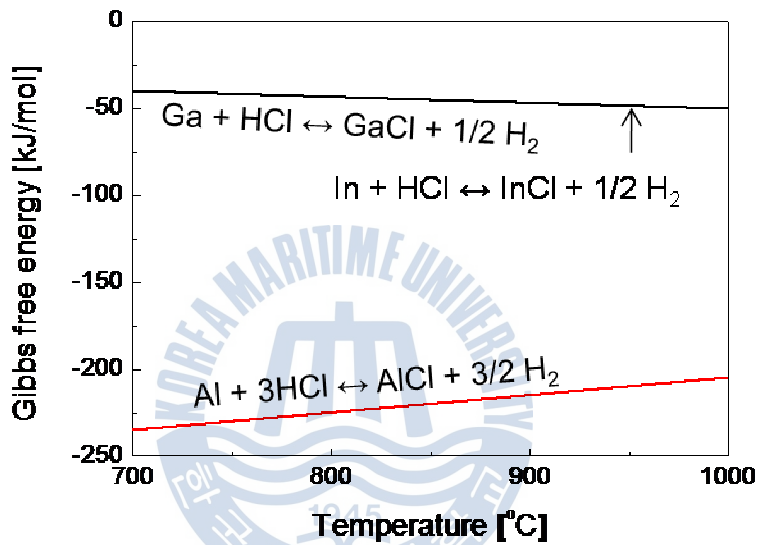


그림 2.1.1 원료 영역 온도에 따른 금속 염화물 형성에 따른

Gibbs free energy



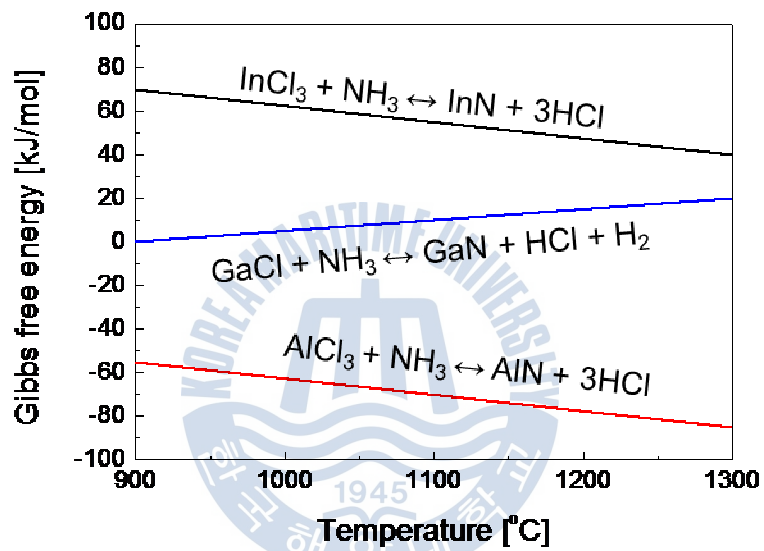


그림 2.1.2 GaN, AlN, InN 박막 성장시 성장 온도에 따른

Gibbs free energy

## 2.2 계면활성제 (surfactant)

기존의 화합물 반도체 물질의 성장은 GaN와 사파이어 기판과의 큰 격자부정합과 열팽창 계수 차이로 인해 높은 결함 밀도가 존재 한다. 이를 극복하기 위해서 질화처리, AlN 버퍼층 사용, ELOG (epitaxial lateral overgrowth), pendeo-epitaxy, SAG (selective area growth) 등의 방법을 사용하여 결정 결함을 완화 시키기 위한 연구가 많이 진행되어 왔다. 결정 결함을 개선하기 위한 또 다른 기술로 계면활성제를 들 수 있다. 질화물 반도체 성장에 있어 계면활성제는 2000년 초부터 사용되어 왔으며 다양한 계면활성제 물질을 사용해 결정 결함을 감소 시킬 수 있었다. 또한, 결정 성장을 실시하는 동안 촉매역할을 하는 원료를 첨가함으로써 결정성장 방향을 조절할 수 있다. 유기 금속 기상 성장법 (MOVPE : metal organic vapor phase epitaxy)과 분자선 에피택시 (MBE : molecular beam epitaxy) 결정성장 방법에서 GaN 결정을 성장하는 동안 Sb를 첨가함으로써 성장 모드의 변화와 결정 결함의 감소 등 다양한 특성의 변화들이 있음을 보고한 사례들이 있다 [22,23]. MOVPE와 MBE등을 통한 SiGe, GaN, GaAs, GaInP등의 성장을 위해 계면활성제 As, Bi, Sb를 사용해 왔으며 이러한 계면활성제의 적절한 제어를 통해 다양한 layer by layer, 3D-island등의 성장 모드를 제어할 하고 흡착, 탈착, 핵생성, 표면 확산

에너지 변화 등을 통해 표면 및 결정질을 상당히 감소 시킨 것이 보고되었다[24-30]. 하지만 이러한 계면활성제의 사용은 MOVPE, MBE로 국한되어 있다. 최근 HVPE 방법을 이용한 GaN 후막 성장 등에 질화물 성장에 대해 많이 연구되고 있으며, HVPE 방법에서도 결정 결함 등을 개선 시킬 수 있는 계면활성제의 연구가 필요하다.

본 연구에서는 계면활성제 Sb 를 사용하여 혼합소스 HVPE 방법에서 InGaN 나노구조 성장시 표면 구조 변화에 대해 연구하였다.



### 3. 실험방법

#### 3.1. 혼합소스 HVPE 방법

기존의 수평형 HVPE 방법은 처음으로 Marukas 등에 의해 처음 연구되었으며, HVPE 방법은 시간당 수 nm 이하의 성장률을 갖는 MBE 방법과는 달리 시간당 10 ~100  $\mu\text{m}$  정도의 빠른 성장률을 가지고 있어 후막의 성장층을 얻기 쉽다. 그러나 삼원계 화합물을 성장시키기 위해서는 기존의 HVPE 방법에서는 두 개의 원료 영역이 필요하다. 이러한 복잡한 구조의 단점을 보완하기 위해 혼합소스 HVPE 방법을 제안한다.

그림 3.1.1 는 본 연구에서 사용된 수평형 HVPE 구조이다. 그림에서 볼 수 있듯이 온도 영역은 모두 여섯 영역으로 나뉘어져 있고, 앞의 세 영역은 원료 영역, 뒤의 세 영역은 성장 영역이다. 여섯 영역으로 온도 영역이 구분되어 있기 때문에 온도 조절에 용이하다. 성장을 위한 원료로는 고순도의 HCl 가스,  $\text{NH}_3$  가스와 금속을 사용하고 수송가스로는  $\text{N}_2$ 를 사용하였다.

기존의 HVPE 방법과 혼합소스 HVPE 방법은 HVPE 개략도에서 볼 수 있듯이 반응관 부분에서 큰 차이를 보인다. 기존의 HVPE 방법에서는 InGaN 결정성장을 위해서 III 족 원료 (Ga, In)을 각각 공급하는 구조로

되어 있어서 반응관 부분의 설계가 쉽지 않고 가스 유속 제어 장치가 많이 필요하다는 단점을 가지고 있다. 즉, 기존의 HVPE 방법에서 InGaN 성장하기 위해서는 In 금속과 Ga 금속을 따로 장착하여야 하며, In 금속에 HCl 가스를 흘려 반응한 InCl을 Ga 금속에 HCl 가스를 흘려 반응한 GaCl 및 NH<sub>3</sub> 가스와 반응시켜 결정을 성장하게 된다. 따라서 두 개의 원료 영역을 필요하며 추가되는 원료 영역이 따로 더 필요하기 때문에 장치가 매우 복잡해진다. 반면에 혼합소스 HVPE 방법에서는 Ga 금속에 특정 비율의 In 금속을 직접 녹여서 사용하기 때문에 비교적 장치가 간단하다는 특징을 가지고 있다. 따라서 본 연구에서는 일반적으로 사용되고 있는 금속 원료를 III 족 원료로 이용하고자 하였으며 Ga 금속에 직접 In 금속을 넣어 일정한 온도에서 포화 상태를 만들고 이를 chloride화 시켜 III 족 원료로 이용하여 InGaN 결정을 성장하는 혼합소스 HVPE 방법을 이용하였다.

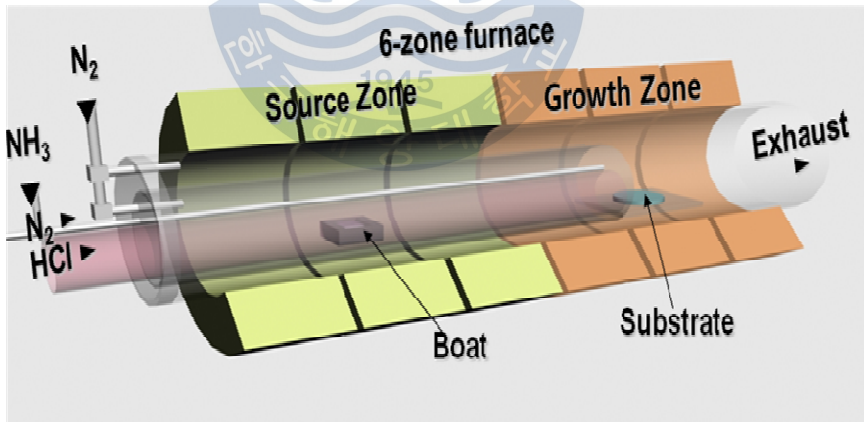
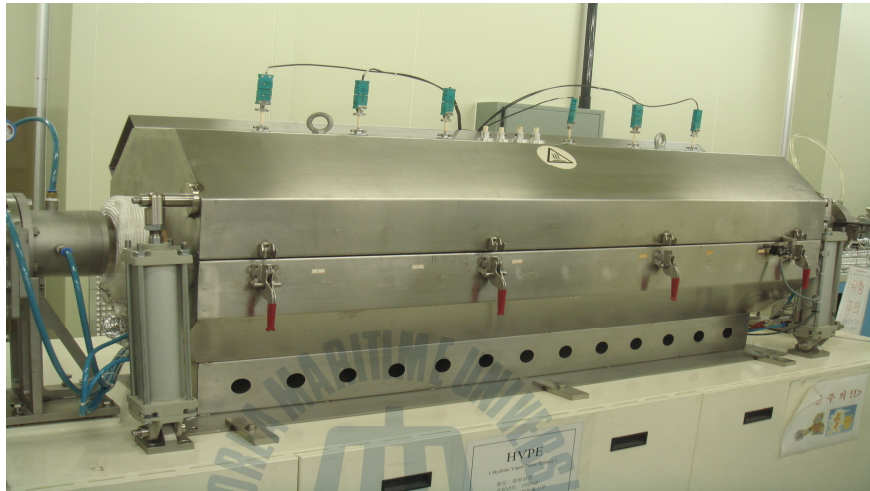


그림 3.1.1 Hydride Vapor Phase Epitaxy (HVPE) 장비와 모식도

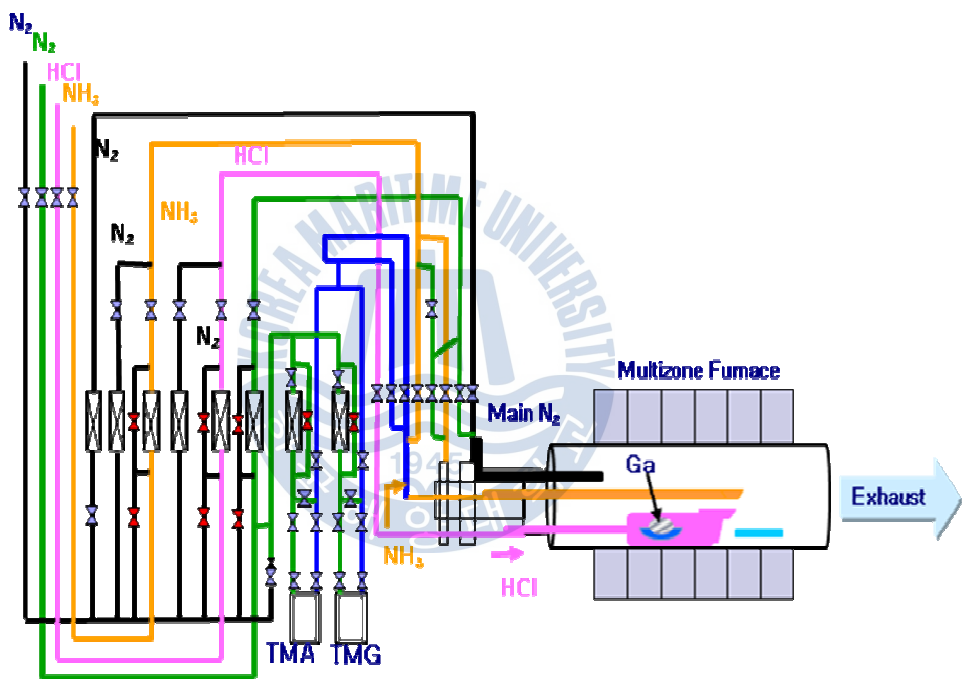


그림 3.1.2 HVPE 장비의 가스 배관도 및 반응관의 개략도

### 3.2 InGaN 나노구조 성장

본 연구에서는 먼저 기판에 따른 성장 양상을 알아보기 위해 c-plane 사파이어 기판, r-plane 사파이어 기판, undoped GaN template 기판에 성장 온도의 변화를 주며 성장하였다. 각 기판은 B.O.E 용액 ( $\text{NH}_4\text{F}:\text{HF}=6:1$ )에 2분 동안 에칭하여 표면의 자연 산화막을 제거하였다. HVPE는 상압 분위기에서 성장을 실시하였고, InGaN 나노구조를 성장하기 위해 III 족 원료로는 금속 Ga과 In을, V 족 원료로는 암모니아 가스를 사용하였다. HVPE의 원료 영역의 보트에는 그림 3.2.1과 같이 금속 원료 Ga 1 g, In 10 g을 함께 용융 시켜 사용하였으며, 원료 영역의 온도는 700 °C로 고정시켰다. 혼합 원료의 표면 위로 HCl 가스를 흘려주어 In 및 Ga의 염화물을 형성하여 성장영역에서 암모니아 가스와의 화학적 반응을 하도록 하여 InGaN 나노구조를 형성하였다. 수송 가스로는  $\text{N}_2$ 를 사용하였으며, HCl과  $\text{NH}_3$ 의 가스유량은 각각 20 sccm, 500 sccm로 흘려주었다. InGaN 나노구조를 형성하기 위해 성장 온도는 500 °C에서 600 °C까지 50 °C씩 변화시켜가면서 20 분 동안 성장하였다.

이러한 방법으로 성장된 InGaN 나노구조 시료는 SEM (scanning electron microscopy), PL (photoluminescence), XPS (x-ray photoelectron spectroscopy) 를 통해 특성을 분석하였다.





그림 3.2.1 혼합소스 HVPE를 사용한 Ga과 In의 혼합소스 제작 모식도

### 3.3 계면활성제 Sb을 첨가한 InGaN 나노구조 성장

혼합소스 HVPE 방법을 이용하여 c-plane 사파이어 기판 위에 InGaN 나노구조 형성시 Sb의 첨가가 결정성장의 형태에 어떠한 영향을 미치는지를 확인하였다. Sb의 함량에 따라 두 가지 조건으로 실험하였으며, 각 기판은 B.O.E 용액 ( $\text{NH}_4\text{F}:\text{HF}=6:1$ )에 2 분 동안 에칭하여 표면의 잔류할 수 있는 산화물을 제거하였다. 이전의 실험을 통해 나노구조 성장의 최적의 조건으로  $550\text{ }^\circ\text{C}$ 의 성장온도에서 수행하였다.

첫 번째 조건은 HVPE의 원료 영역의 보트에는 Ga 1 g, In 10 g, Sb 1 g을 함께 용융 시켜 사용하였으며 그림 3.3.1에는  $700\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 1 시간 동안 baking 통해 용융시킨 Ga 1 g, In 10 g, Sb 1 g의 혼합소스 결과를 나타낸다. 원료 영역의 온도는  $700\text{ }^\circ\text{C}$ 로 고정시켰고, 이 때, HCl과  $\text{NH}_3$ 의 가스유량은 각각 20 sccm, 500 sccm로 흘려주었다. InGaN 나노구조를 형성하기 위해 20분간 성장하였다.

두번째 조건으로는 원료는 Ga 1 g, In 10 g, Sb 0.6 g의 양으로 혼합하여 사용하였고, 다른 성장 조건은 위에 언급된 성장 조건과 동일시하여 실험하였다.

Sb 함량 차이로 인해 InGaN 나노구조에서의 변화를 SEM과 PL를 통해 살펴 보고자 한다.



그림 3.3.1 700 °C에서 1 시간 baking 통해 용융시킨 Ga 1 g, In 10 g,  
Sb 1 g의 혼합소스 상태

## 4. 결과 및 고찰

### 4.1 InGaN의 성장

#### 4.1.1 SEM

그림 4.1.1.1은 각각 500, 550, 600 °C에서 20분간 다양한 기판 위에 성장한 InGaN 나노구조의 SEM 사진을 보여준다. 그림 상단에는 c-plane 사파이어 기판, r-plane 사파이어 기판, undoped GaN 기판을 나타내고 있다. 기판의 종류와 무관하게 550 °C에서 성장하였을 때, 나노구조의 밀도가 가장 높은 것으로 관찰되었다. 반면에 500 °C에서 성장된 표면은 상대적으로 나노구조의 크기가 크고, 듬성듬성하게 섬들의 형태를 관찰할 수 있었다. 성장 온도를 600 °C로 증가하였을 때는 InGaN 나노구조의 밀도와 평균적인 지름이 조금 감소하였다. 성장 온도에 따라 다양한 기판에 성장한 InGaN 나노구조의 평균적인 밀도는 그림 4.1.1.2에 그래프로 나타내었다. c-plane 사파이어 기판, r-plane 사파이어 기판, undoped GaN 기판 위에 550 °C에서 성장한 나노구조의 밀도는 각각  $7.0 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$ ,  $10.3 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$ ,  $11.1 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$  이고, 600 °C에 성장한 나노구조의 밀도는 각각  $1.3 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$ ,  $3.6 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$ ,  $0.8 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$ 로 약간 감소하였다.

그림 4.1.1.3는 c-plane 사파이어 기판 위에 성장된 InGaN 나노구조의 단면 SEM 사진을 보여준다. InGaN 나노구조의 성장 모드는 layer-by-layer (2D) 성장에서 3D islands 성장하는 전형적인 Stranski-Krastanov 성장모드를 보이고 있는데 본 성장 조건에서는 약 160 nm의 두께를 경계로 하여 2차원 성장에서 3차원 성장으로 변화되는 결과를 보이고 있다.

InGaN 나노구조의 밀도는 550 °C에서 가장 높았으며, 반면에 500 °C에서는 큰 크기의 섬들만 존재하였다. 500 °C에서는 InGaN 막의 결정화를 하기에는 부족한 열에너지로 인해 InGaN 성장시 기판과 성장된 박막 사이의 격자 상수 차이 때문에 strain이 발생한 것으로 추측된다. 또한, 성장 온도가 600 °C로 증가되면서 InGaN 나노구조의 밀도는 감소되었고, 열 에너지의 증가로 인해 표면에서의 adoptive source atoms의 migration length가 증가하였기 때문이라고 판단된다.

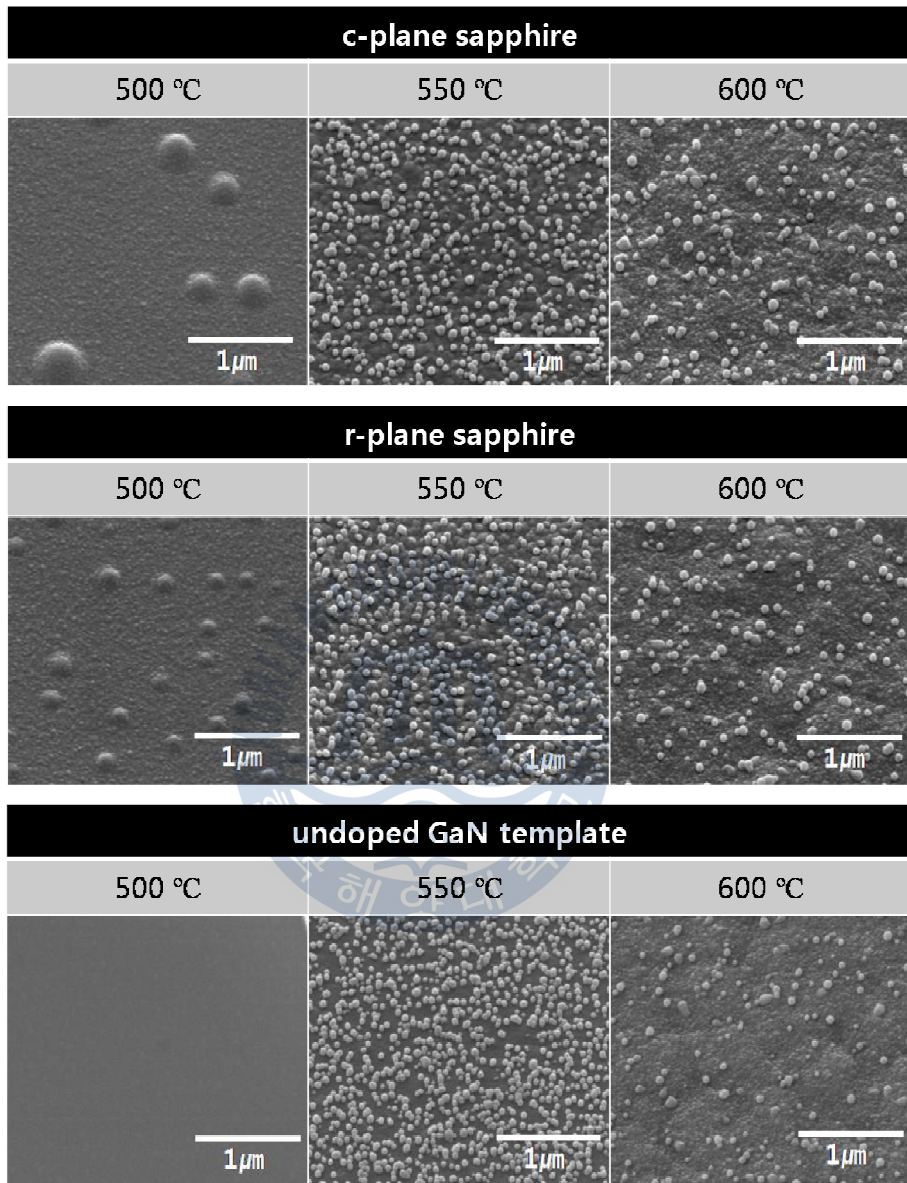


그림 4.1.1.1 c-plane 사파이어, r-plane 사파이어, undoped GaN template 기판에서 성장 온도의 변화에 따른 InGaN 나노구조의 표면 SEM 사진

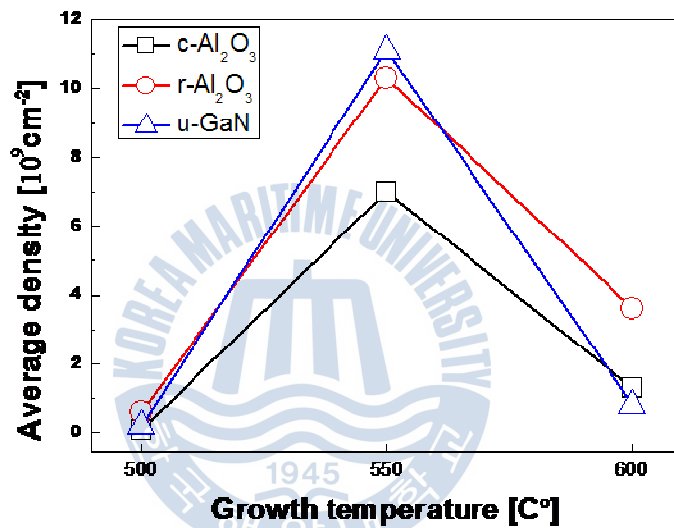


그림 4.1.1.2 c-plane 사파이어, r-plane 사파이어, undoped GaN template 기판에서 성장 온도와 InGaN 나노구조의 평균 밀도와의 관계

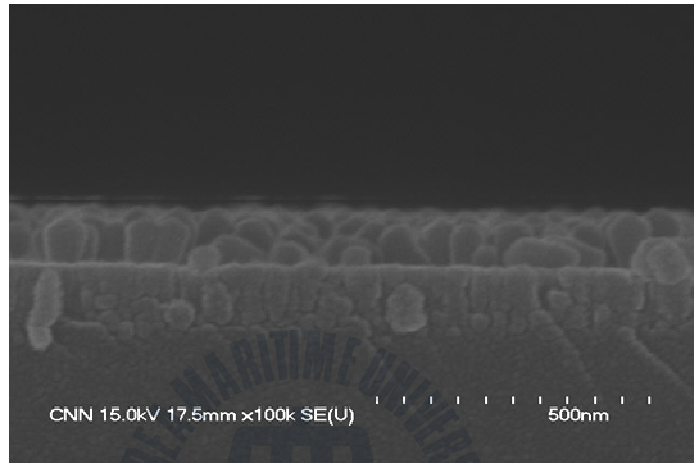


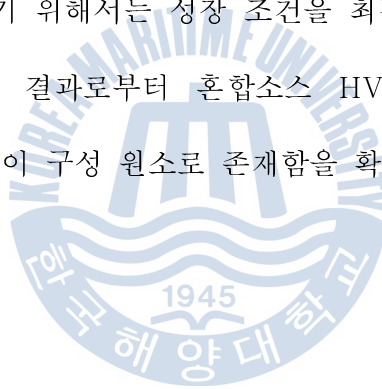
그림 4.1.1.3 550 °C에서 20 분간 성장된 InGaN 나노구조의

단면 사진



#### 4.1.2 XPS

그림 4.1.2.1은 혼합소스 HVPE 방법으로 성장된 InGaN 나노구조에 대한 wide-scan XPS 측정 결과를 보여준다. Binding energy가 442 eV 인 In3d 피크, 395 eV인 N1s 피크, 1116 eV의 Ga2p3피크를 확인할 수 있었으며, 530 eV의 강한 피크는 산화물에 의한 것으로 판단된다. 이는 혼합소스 HVPE 방법에서 성장시 금속 원료, 가스 혹은 반응관 내부에서 기인하는 산소나 수증기 등의 불순물에 의한 것으로 판단되며, 결정막질을 개선하기 위해서는 성장 조건을 최적화하는 것이 필요하다고 할 수 있다. XPS 결과로부터 혼합소스 HVPE 방법에 의해 성장된 InGaN 결정에서 In이 구성 원소로 존재함을 확인할 수 있었다.



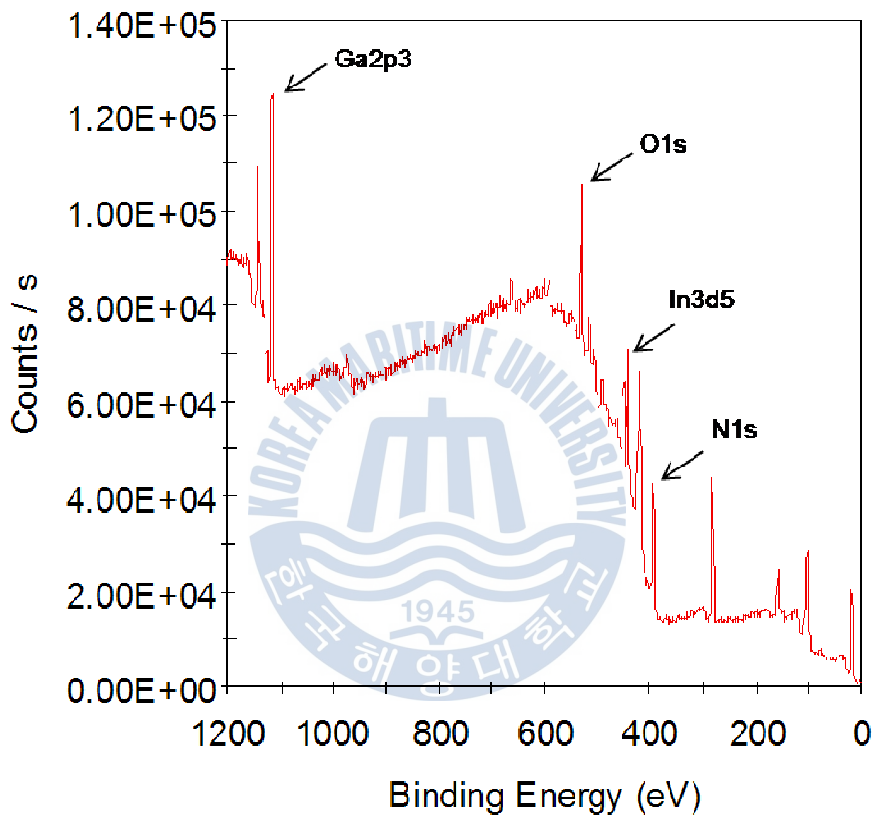


그림 4.1.2.1 InGaN nano구조의 XPS 결과

#### 4.1.3. PL

그림은 다른 기판 위에 성장한 InGaN 나노구조의 성장온도에 따른 결과이며, 상온에서 He-Cd 레이저를 사용해 측정한 PL 스펙트럼이다. 500 °C와 600 °C에 성장한 시료로부터 발광 피크의 파장들은 표면의 나노구조의 밀도의 큰 차이에도 불구하고 성장온도에 거의 의존하지 않는다. 이것은 전반적으로 PL 특성이 표면 지역의 나노구조가 아니라 기판에서부터 성장된 박막에서의 2차원 성장이라고 생각한다. 이것은 confining layer 없이는 InGaN 내부의 표면 재결합 때문에 나노구조의 광학적 특징이라고 확신하는 것은 쉽지 않다.

600 °C에서 성장한 시료의 피크 성장 표면에서 원자들의 diffusion length가 더 길어짐으로써 결정질이 향상되기 때문에 In 함량이 증가하면서 약간 더 긴 파장으로 변하는 것을 알 수 있었다. 이러한 결과로 undoped GaN template 기판 위에 성장된 층의 PL 스펙트럼은 다음의 결과와 일치한다.

그림 4.1.3.1에서 관찰할 수 있듯이 c-plane, r-plane 사파이어 기판들보다 undoped GaN template 기판이 파장이 길어진 것을 확인 할 수 있다. PL 데이터 결과로부터 In 조성비를 계산해 본 결과, undoped GaN template 기판은 약 31 %이며, 사파이어 기판의 경우 약 7.3 %임을 분석할 수 있었다. 이것은 undoped GaN template 기판이

사파이어 기관들의 경우와 비교했을 때 응력을 덜 받고, 동종의 결정 구조 때문에 성장 동안 In 함량이 증가했다고 판단된다.



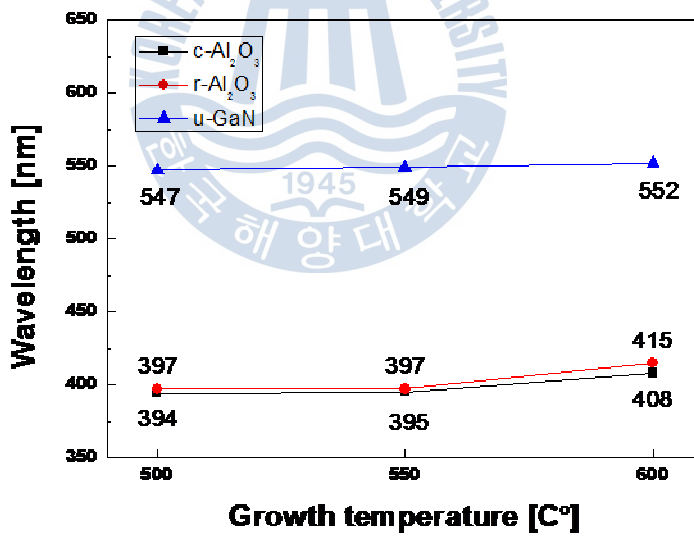
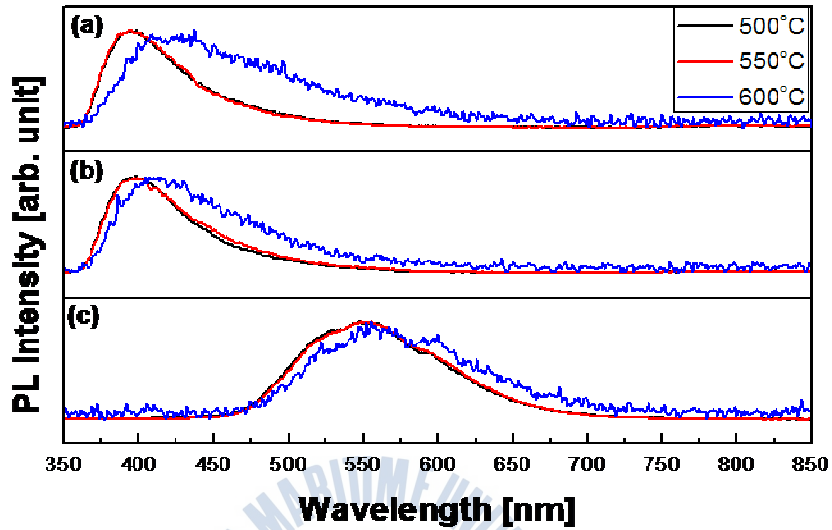


그림 4.1.3.1 각각의 기판에서 성장 온도의 변화에 따른 상온 PL 스펙트럼 (a: c-plane 사파이어, b: r-plane 사파이어, c: undoped GaN template)

## 4.2 계면활성제 Sb을 첨가한 InGaN 나노구조 성장

### 4.2.1 구조적 분석

기존의 InGaN 나노구조에 계면활성제 Sb을 첨가하였을 때 구조적인 변화를 확인하기 위해 동일한 성장 조건에서 계면활성제 Sb를 첨가하여 추가 실험하였다.

그림 4.2.1.1은 Sb 함량에 따른 c-plane 사파이어 기판 위에 성장된 InGaN 나노구조의 표면 SEM 측정 결과이다. Sb 함량에 따른 비교를 위해 원료는 In과 Ga은 각 10 g, 1 g으로 동일하게 혼합시킨 후 Sb를 첨가하지 않은 시료를 A, Sb를 첨가한 시료는 B, C로 표기하였는데 Sb를 1 g 첨가한 시료는 B, 0.6 g 첨가한 시료는 C로 표기하였다.

시료 A (그림 1(a))의 표면 사진에서는 나노구조가 c-축 방향으로 정렬되는 경향을 보이지만 시료 B (그림 1(b))의 경우는 c-축 방향이 기판에 평행한 형태로 나노구조가 형성되고 있는 것으로 관찰되었다. Sb 첨가 여부에 따라서 InGaN 나노구조의 결정성장 방향이 큰 차이를 보이는 것은 결정 방향에 따른 표면 포텐셜 에너지가 Sb의 촉매 작용에 의해 변하기 때문인 것으로 추측된다[28].

시료 C (그림 1(c))의 경우는 금속 원료의 사용 시간이 길어짐에 따라 혼합 원료내의 각 금속 성분들의 비율이 시료 B의 경우에 비해 차이가

있기 때문에 성장 영역에서 Sb의 촉매 역할에 변화가 생겨서 수직으로 정렬된 나노구조와 약 45도 각도로 경사진 나노구조들이 동시에 존재하는 형태를 보이고 있다. Amit 등은 GaN 표면에서 Sb와 N의 상호작용으로 SbN 계면을 형성하게 되고, 이것은 GaN 표면에서 원자 N의 이동성과 비교해 볼 때 Sb를 첨가하였을 때 표면에서 N의 이동성이 향상되었다는 것을 발견하였다[31]. 즉, N의 확산의 증가는 N의 diffusion length가 증가하게 되고, 표면 거칠기는 상당히 감소된다. 또한, (0002) 방향과 (11-20)에서 성장과 관련된 공정의 열역학과 에너지 barrier는 차이가 생기기 때문에 Sb를 첨가하였을 때, (0002) 방향보다 Sb이 측면 방향 ( $\{10-10\}$  또는  $\{11-20\}$ )의 표면에너지를 더 감소시키는 역할을 하는 것으로 판단된다. 따라서 Sb은 InGaN 나노구조에 있어서 단지 결정 성장 방향의 변화에만 영향을 주는 촉매 역할을 하는 것으로 추측된다.

그림 4.2.1.2에는 Sb 첨가에 따라 InGaN 나노구조의 평균적인 밀도와 길이의 결과를 보였다. 시료 A의 나노구조의 밀도는 평균적으로  $7.6 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$  이며 시료 B와 C의 경우는 각각  $1.8 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$ ,  $2.7 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$  임을 확인할 수 있었다. 또한 평균 길이는 시료 A의 경우는 약 82 nm이며 시료 B와 C의 경우는 각각 153 nm, 165 nm로 확인되었다. 따라서 Sb의 첨가에 의해 밀도는 감소하고 나노구조의 길이는 길어지는

경향을 보이는 것을 알 수 있는데 이것은 Sb를 첨가함으로써 기관에서 원자의 평균 확산거리가 길어지기 때문이라고 판단된다.





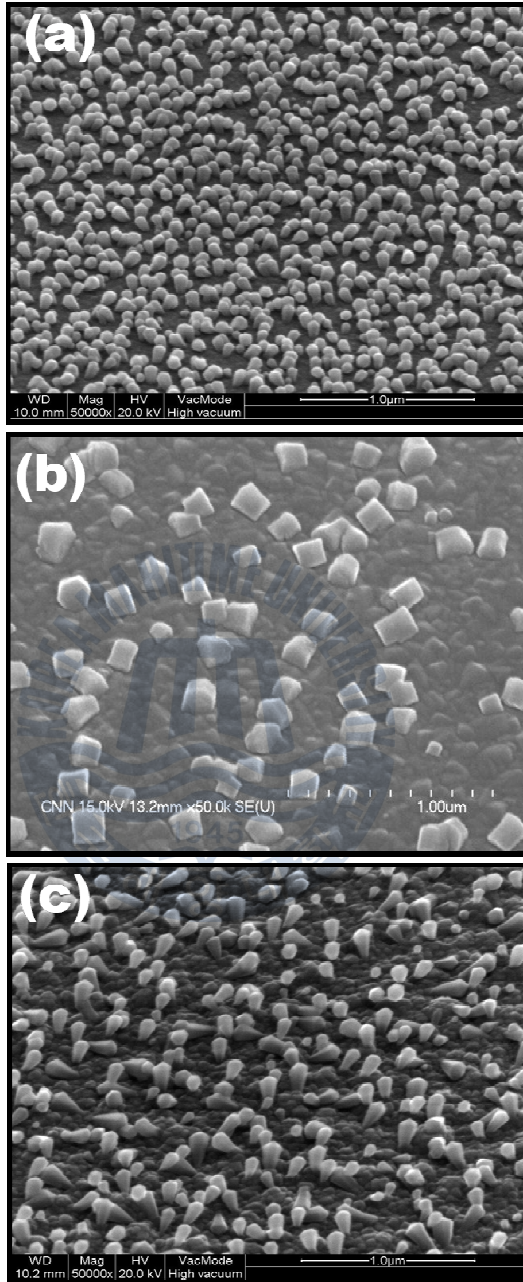


그림 4.2.1.1 계면활성제 Sb의 첨가량에 따른 InGaN 나노구조 SEM 사진; (a) InGaN (b) InGaN:Sb(1 g) (c) InGaN:Sb(0.6 g)

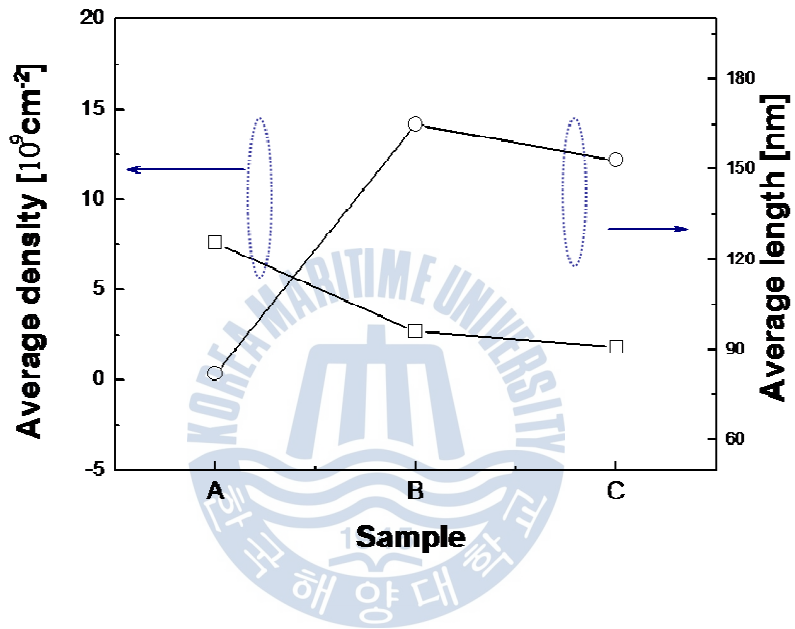


그림 4.2.1.2 계면활성제 Sb의 첨가 함량에 따른 InGaN 나노구조의 평균 밀도와 평균 길이; (A) InGaN, (B) InGaN:Sb(1 g), (C) InGaN:Sb(0.6g)

#### 4.2.2. 광학적 분석

c-plane 사파이어 기판 위에 Sb를 첨가하지 않고 성장한 시료와 Sb를 첨가한 InGaN 나노구조의 상온 PL 스펙트럼은 그림 4.2.2.1에 보여준다. Sb를 첨가하지 않고 성장한 InGaN 나노구조에는 400 nm에서 피크가 관찰되며, 550 nm에서 약한 발광 현상을 보인다. 반면 계면활성제 Sb의 사용은 기존의 400 nm의 강도가 감소하며 675 nm에서 긴 파장을 얻을 수 있었다. InGaN 나노구조에서 발광된 피크로 In의 조성비는 계산할 수 있는데 400 nm 위치를 밴드단 천이로 가정하여 약 7%로 계산되었는데 이때 bowing parameter는  $b=1.4$  eV를 사용하였다[32]. 한편, 550 nm에서 보이는 약한 발광 현상은 산소나 기타 다른 불순물에 의한 것으로 생각된다. Sb를 첨가하여 성장한 InGaN 나노구조는 발광 피크 파장은 675nm에서 긴 파장을 얻을 수 있었다. 앞 절에서의 실험 결과로는 Sb이 촉매 역할을 해서 InGaN 나노구조의 결정 방향이 변한 것으로 추측하였으나 PL 결과와 비교해 보았을 때 혼합소스 HVPE 방법에서는 Sb는 발광에 기여하는 불순물로도 작용할 가능성이 있는 것으로 보여진다. 이러한 결과들로부터 계면활성제 Sb가 InGaN 나노구조에 첨가되면서 iso-electronic dopant로 작용을 하여 장파장 범위에서 천이를 일으켰을 가능성과 단지 장파장 범위에서 천이를 일으키는 불순물의 종류로 작용할 가능성에 대해 초점을 맞추어 추가

실험을 통해 분석이 더 요구되는 부분이다.



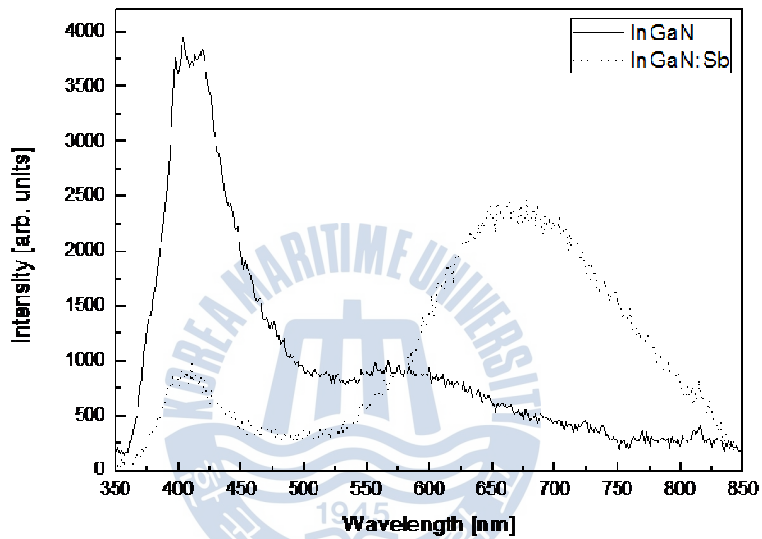


그림 4.2.2.1 Sb 첨가량에 따른 InGaN 나노구조의 상온 PL 스펙트럼

## 5. 결 론

본 실험은 혼합소스 HVPE 방법으로써 InGaN 나노 구조를 성장하였다. InGaN 나노구조의 밀도는 성장 온도에 의존하며 변화하였고, 550 °C에서 가장 높은 밀도를 얻을 수 있었다. InGaN 나노 구조의 성장은 성장 온도 550 °C에서 가장 최적화됨을 알 수 있었고, 사파이어 기판 위에 InGaN 나노구조를 성장하는 것보다 undoped GaN template 기판 위에 성장시 표면의 In의 조성이 증가 하였다. 표면 형상의 변화를 확인하기 위한 SEM 관찰 결과, Sb를 첨가함으로써 InGaN 나노구조의 결정방향이 변하는 것을 알 수 있었다. 이것은 Sb를 첨가하였을 때, (0002) 방향보다 Sb이 측면 방향 ( $\{10-10\}$  또는  $\{11-20\}$ )의 표면 포텐셜 에너지를 더 감소시키는 역할을 하기 때문인 것으로 판단된다. 혼합소스 HVPE 방법에서 계면활성제 Sb로 이용하여 나노구조의 결정방향을 적절히 조절한다면 압전 분극 현상을 완화시킨 양자점 구조의 활성층을 가지는 광소자를 비롯하여 그 밖에 새로운 기능 또는 향상된 기능의 광소자 또는 전자소자 등에 응용될 수 있을 것으로 기대된다.

한편, PL 측정 결과 Sb을 첨가하여 성장한 InGaN 나노구조는 발광 피크 파장은 675nm에서 긴 파장을 얻을 수 있었다. 혼합소스 HVPE를 통한 질화물 성장방법에서 계면활성제 Sb의 촉매 역할 이외의 반응

메커니즘에 대해서는 추가적인 실험 및 다양한 분석을 통해 확인해야 할 것으로 판단된다.



## 참 고 문 헌

1. S. Nakamura and G. Fasol, "The blue laser diode: GaN based light emitters and lasers", Springer, ISBN 3-540-61590-3, (1997).
2. I. Akasaki and H. Amano, Jpn. J. Appl. Phys. 36, 5393 (1997)
3. S. Nakamura, S. Pearton and G. Fasol, "The Blue Laser Diode: the Complete Story" (Springer, Berlin, 2000) 237.
4. K.P. O'Donnell, R.W. Martin and P.G. Middleton, Phys. Rev. Lett. 82, 237 (1999).
5. B. Goldenberg, J. D. Zook and R. J. Ulmer, Appl. Phys. Lett. 62, 381 (1993).
6. Y. Xia, P. Yang, Y. Sun, Y.Wu, B. Mayers, B. Gates, Y. Yin, F. Kim and H. Yan, Adv. Mater. 15, 353 (2003).
7. K. Kornitzer, T. Ebner, K. Thonke, R. Sauer, C. Kirchner, V. Schwegler, M. Kamp, M. Leszczynski, I. Grzegory and S. Porowski, Phys. Rev. B 60, 1471 (1999).
8. W. W. Chow and H. C. Schneider, Appl. Phys. Lett. 81, 2566 (2002).
9. A. Dussaigne, B. Damiliano, N. Grandjean and J. Massies, J. Cryst. Growth, 251, 471 (2003).
10. J. S. Im, H. Kollmer, J. Off, A. Sohmer, F. Scholz and A. Hangleiter, Phys. Rev. B 57, R9435 (1998).
11. J. Bai, T. Wang and S. Sakai, J. Appl. Phys. 90, 1746 (2001).
12. N. Nanhui, W. Hauibing, L. Jianping, L. Naixin, X. Yanhui, H. Jun, D. Jun and S. Guangdi, J. Cryst. Growth, 220, 197 (2000).
13. L.Gorgens, O. Ambacher, M. Stutamann, C. Miskys and F. Scholz,



- Appl. Phys. Lett. 76, 577 (2000).
14. I. N. Przhevalskii, S. Y. Karpov and Y. N. Makarov, MRS Internet J. Nitride Semicond. 3, 30 (1998).
  15. T. Ito, Phys. Status Solidi B 217, R7 (2000).
  16. E. Aujol, J. Napierala, A. Trassoudaine, E. Gil-Lafon and R. Cadoret, J. Crystal Growth 222, 538 (2001).
  17. V.S. Ban, J. Electrochem. Soc. 119, 761 (1972)
  18. N.R. Perkins, M.N. Horton and T.F. Kuech, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 395, 243 (1996).
  19. S.S. Liu and D.A. Stevenson, J. Electrochem. Soc. 125, 1161 (1978)
  20. W. Seifert, G. Fitzl and E. Butter, J. Cryst. Growth 52, 257 (1981)
  21. J.W. Trainor and K. Rose, J. Electron. Mater. 3, 821 (1974).
  22. L. Zhang, H.F. Tang, J. Schieke, M. Mavrikakis and T.F Kuech, J. Appl. Phys. 92, 2304 (2002)
  23. C.W. pei, B. Turk, J.B. Heroux and W.I. Wang, J. Vac. Sci. Technol. B 19, 1426 (2001)
  24. R. Held, D.E. Crawford, A.M. Johnston, A.M. Dabrian and P.I. Cohen, Surf. Rev. Lett. 5, 913 (1998)
  25. K.H. Ploog, O. Brandt, H. Yang, B. Yang, A. Trampert, J. Vac. Sci. Technol. B 16, 2229 (1998)
  26. L. Zhang, H. F. Tang and T. J. Kuech, Appl. Phys. Lett. 79, 3059 (2001).
  27. D. Kandel and E. Kaxiras, Phys. Rev. Lett. 75, 2742 (1995).
  28. E. Kaxiras, Mater. Sci. Eng. B B30, 175 (1995)

29. M. Copel, M. C. Reuter, M. Horn von Hoegen, and R. M. Tromp, Phys. Rev. B 42, 11 682 (1990).
30. R. R. Wixom, G.B. Stringfellow, N.A. Modine, Phys. Rev. B 6420 (2001)
31. A. A. Gokhale, T. F. Kuech and M. Mavrikakis, J. Cryst. Growth 285, 146 (2005)
32. W. Walukiewicz, S.X. Li, J. Wu, K.M. Yu, J.W. Ager III, E.E. Haller, Hai Lu and William J. Schaff, J. Cryst. Growth 269, 119 (2004).

