



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2009-0083603
(43) 공개일자 2009년08월04일

(51) Int. Cl.

B82B 3/00 (2006.01) C01B 21/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2008-0009503

(22) 출원일자 2008년01월30일

심사청구일자 2008년01월30일

(71) 출원인

경희대학교 산학협력단

경기도 용인시 기흥구 서천동 1 경희대학교 국제 캠퍼스내

(72) 발명자

김진교

서울 중구 신당6동 푸르지오아파트 104동 804호

손유리

서울 중랑구 면목4동 393-126

(74) 대리인

오세중

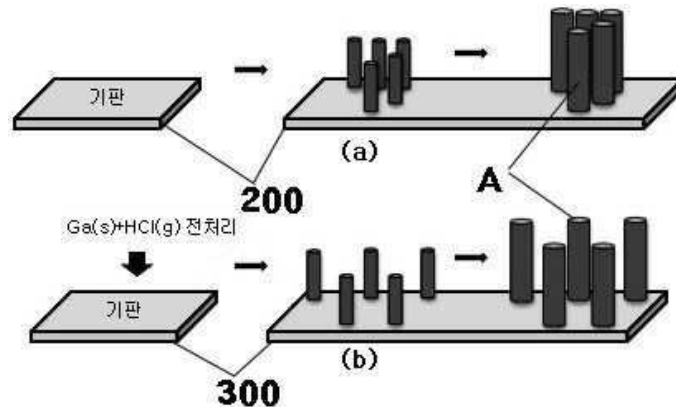
전체 청구항 수 : 총 4 항

(54) 기관 전처리를 이용한 질화갈륨 나노 구조체의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 질화갈륨 나노 구조체 제조장치를 이용하여 기관 상부에 질화갈륨 나노 구조체를 형성하는 과정에서 기관 상부에 형성되는 나노 구조체의 밀도를 조절하는 방법에 관한 것으로, 특히 질화갈륨 나노 구조체 제조장치 내부에 장착되는 기관 상면을 나노 구조체를 형성하기 전에 마스크 증착이나 식각 공정 없이 간단히 Ga 원소에 HCl 가스를 공급하여 Ga 전처리를 실시함으로써 기관 상면에 형성되는 질화갈륨 나노 구조체의 밀도를 조절할 수 있는 기관의 전처리를 이용한 질화갈륨 나노 구조체의 제조방법에 관한 것이다.

대표도 - 도2



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 10583

부처명 서울특별시

연구사업명 서울시 산학연 협력사업(기술기반구축사업)

연구과제명 나노공정 기술 및 장비 개발 산학연 혁신 클러스터

주관기관 국민대학교 산학협력단

연구기간 2005년 12월 1일 ~ 2010년 11월 30일

특허청구의 범위

청구항 1

질화갈륨 나노 구조체 제조장치를 이용하여 기판 상부에 질화갈륨 나노 구조체를 제조하는 방법에 있어서,

III-족 원소 용기에 갈륨을 담고, HCl 가스만을 공급하여 상기 기판 상부에 질화갈륨의 핵화 과정이 일어나도록 기판을 전처리하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 기판 전처리를 이용한 질화갈륨 나노 구조체의 제조방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 기판을 전처리하는 시간은 3 내지 10분인 것을 특징을 하는 기판 전처리를 이용한 질화갈륨 나노 구조체의 제조방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 질화갈륨 나노 구조체는 나노 막대 또는 나노 와이어인 것을 특징으로 하는 기판 전처리를 이용한 질화갈륨 나노 구조체의 제조방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 기판은 사파이어, SiC, Si, GaAs 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 기판 전처리를 이용한 질화갈륨 나노 구조체의 제조방법.

명 세 서

발명의 상세한 설명

기술 분야

- <1> 본 발명은 질화갈륨 나노 구조체 제조장치를 이용하여 기판 상부에 질화갈륨 나노 구조체를 형성하는 과정에서 기판 상부에 형성되는 나노 구조체의 밀도를 조절하는 방법에 관한 것으로, 특히 질화갈륨 나노 구조체 제조장치 내부에 장착되는 기판 상면을 나노 구조체를 형성하기 전에 마스크 증착이나 식각 공정 없이 간단히 Ga 원소에 HCl 가스를 공급하여 Ga 전처리를 실시함으로써 기판 상면에 형성되는 질화갈륨 나노 구조체의 밀도를 조절할 수 있는 기판의 전처리를 이용한 질화갈륨 나노 구조체의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

- <2> 갈륨(Ga)을 포함하는 III-족 원소를 기반으로 하는 질화물 반도체 재료는 매우 큰 직접 천이형 에너지띠 간격을 가지고 있어 UV에서부터 청색에 이르는 영역까지 빛을 낼 수 있는 광소자재료로 큰 관심을 모으고 있으며, 에피택시(epitaxy) 형태로 성장시켜 사용하고 있다.
- <3> 상기와 같이 반도체 재료를 에피택시 형태로 성장시키는 대표적인 방법으로는 금속 유기화학 증착법(Metal-Organic Chemical Vapor Deposition; MOCVD), 분자 빔 켄썬기(Molecular Beam Epitaxy; MBE)법 및 하이드라이드 베이퍼 페이즈 에피택시(Hydride Vapor Phase Epitaxy; HVPE)법 등이 사용되고 있다.
- <4> 상기 MOCVD 또는 MBE법은 고품질의 반도체 에피택시를 성장시키는데 매우 유리한 장점을 가지고 있으나 반도체 재료를 제조하기 위한 비용이 많이 들뿐만 아니라 반도체 재료의 성장속도가 느리다는 단점이 있다.
- <5> 또한, HVPE법은 상대적으로 켄썬기 성장 필름(epitaxy grown film)의 특성이 떨어지지만 저렴한 가격으로 반도체 재료를 제조할 수 있고, 반도체 재료의 성장속도가 빠를 뿐 아니라, 질화갈륨(GaN) 나노 구조체와 같은 III-족 원소로 구성된 나노 구조체의 제조에도 매우 유리하다.

- <6> 또한, 상기 나노 구조체를 형성하는 질화갈륨은 단결정을 성장시키기 어렵기 때문에 웨이퍼 형태의 동종 기판을 사용하는 것이 쉽지 않고, 실리콘이나 사파이어 등의 이종기판을 이용하여 박막이나 후막을 성장시켰다.
- <7> 그러나, 상기 질화갈륨 박막이나 후막은 이종기판에서 성장하는 이종 성장이므로 고밀도의 결성 결함이 생성되는 것을 피하기 어렵다. 따라서 결함밀도가 매우 낮은 나노 막대, 나노 와이어, 나노 리본 등과 같은 1차원 나노 구조체들을 나노 스케일의 광전소자나 전자소자의 재료로 사용하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다.
- <8> 도1은 질화갈륨 나노 구조체를 제조하는 장치의 구성을 나타낸 것으로, 가스를 주입해서 반응시키는 반응관(100)의 일측에 HCl 가스가 주입되는 제1가스 주입관(110)과, NH₃ 등의 V-족 원소를 포함하는 기체가 주입되는 제2가스 주입관(120)이 설치되며, 상기 제1가스 주입관(110) 중간에는 III-족 원소인 Ga를 담기 위한 III-족 원소 용기(130)가 설치되어 있다. 또한, 상기 반응관(100) 내부에는 탄화규소 또는 사파이어 등의 기판(200)을 고정시켜 그 위치를 조절할 수 있는 로딩암(140)이 설치되어 있으며, 타측에는 반응가스들을 배기시키기 위한 배기구(150)가 형성되어 있다. 또한, 상기 반응관(100) 외벽에는 전기로(160)가 설치되어 반응관(100)과 모기관의 온도를 조절할 수 있도록 구성되어 있다.
- <9> 상기 질화갈륨 나노 구조체 제조장치를 이용하여 나노 구조체를 제조하는 방법은, 상기 III-족 원소 용기(130)에 III족 원소인 Ga를 담아두고, 모기관을 설치한 후, 반응관(100)에 가스를 흘리면서 전기로(160)에 전원을 공급하여 반응관(100)을 가열한다. 상기와 같이 반응관(100)이 가열되어 소정의 온도에 도달하게 되면, 제2가스 주입관(120)을 통해 V-족 원소를 포함하는 기체로 NH₃를 주입하고, 나노 막대의 성장온도에 도달하면 HCl을 제1가스 주입관(110)을 통해 주입시킨다. 상기와 같이 제1가스 주입관을 통과하는 HCl 가스는 갈륨(Ga)이 담겨있는 용기(130)를 통과하면서 반응하여 GaCl을 생성하게 된다. 상기 생성된 GaCl은 모기관(200)의 상부에서 NH₃와 반응하여 질화갈륨(GaN)을 생성하게 되고, 그 생성된 질화갈륨은 모기관(200) 상부에 부착되어 소정의 직경과 두께를 갖는 질화갈륨 나노 막대와 같은 나노 구조체를 성장시키게 된다. 이때 상기 동일 조건으로 일정시간 동안 지속적으로 가스를 공급하면 일정한 길이를 갖는 나노 막대가 생성되게 된다.
- <10> 그러나, 상기와 같이 이종 기관 상부에 형성되는 나노 구조체는 성장위치와 나노 구조체의 밀도를 조절할 수 없어 생성되는 나노 구조체가 서로 합쳐지거나 직경이나 폭이 균일한 나노 구조체를 형성하기 어렵다는 문제점이 있었다.
- <11> 이를 해결하기 위하여 기관 상부에 형성되는 나노 구조체의 밀도와 성장위치를 조절하기 위하여 질화갈륨을 생성하기 위한 위치에 일정한 패턴을 형성하고, 그 패턴에 촉매물질을 위치시키는 방법, 또는 마스크를 식각하여 나노 구조체가 성장할 수 있는 위치의 기관만을 노출시키는 방법 등을 이용하여 기관을 전처리함으로써 원하는 위치에 질화갈륨 나노 구조체가 형성되도록 하였다.
- <12> 그러나, 상기와 같이 종래의 기관 전처리 공정은 기관을 상기 질화갈륨 나노 구조체 제조장치에 장착하기 전에 별도로 촉매위치를 패턴화하는 공정이나, 기관에 마스크를 도포한 후 나노 구조체가 성장할 위치만을 식각하는 공정을 실시하여야 하기 때문에 질화갈륨 나노 구조체를 제조하기 위한 공정이 복잡하고 비용이 많이 소요된다는 문제점이 있었다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

- <13> 상기 문제점을 해결하기 위하여 본 발명은 질화갈륨 나노 구조체를 성장시키기 위한 기관을 마스크 패턴 등의 전처리 공정없이 질화갈륨 나노 구조체 제조장치에 장착하고, 갈륨 원소에 HCl 가스만을 공급하여 전처리함으로써 기관의 특정한 위치에서만 질화갈륨의 핵화 과정이 일어나도록 하여서 구조체의 성장 밀도를 조절하는 것을 목적으로 한다.
- <14> 또한, 상기 갈륨 원소에 공급되는 HCl 가스의 양과 공급 시간을 조절함으로써 갈륨의 전처리 정도에 따라 질화갈륨 나노 구조체의 성장 밀도를 조절하는 것을 또 다른 목적으로 한다.
- <15> 또한, 상기와 같이 기관의 질화갈륨 나노 구조체에 장착한 상태에서 전처리를 실시한 후 나노 구조체를 성장시킴으로써 원하는 두께와 길이의 질화갈륨 나노 구조체를 제조할 수 있도록 하는 것을 또 다른 목적으로 한다.

과제 해결수단

<16> 상기 목적을 달성하기 위하여 본 발명은 질화갈륨 나노 구조체 제조장치를 이용하여 기판 상부에 질화갈륨 나노 구조체를 제조하는 방법에 있어서, 갈륨 원소에 HCl 가스만을 공급하여 상기 기판 상부의 특정한 위치에서만 질화갈륨의 핵화 과정이 일어나도록 기판을 전처리하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 기판 전처리를 이용한 질화갈륨 나노 구조체의 제조방법을 제공한다.

효 과

<17> 본 발명은 질화갈륨 나노 구조체 제조장치에 마스크 패턴 등의 전처리 공정 없이 기판을 장착하고, 갈륨 원소에 HCl 가스만을 공급하여 전처리함으로써 특정한 위치에서만 질화갈륨의 핵화 과정이 일어나도록 하여서 질화갈륨 나노 구조체의 성장 위치와 밀도를 조절할 수 있다.

<18> 또한, 상기 갈륨 원소에 공급되는 HCl 가스의 양과 공급 시간을 조절함으로써 갈륨의 전처리 정도에 따라 질화갈륨 나노 구조체의 성장 밀도를 조절할 수 있다.

<19> 또한, 상기와 같이 기판의 질화갈륨 나노 구조체에 장착한 상태에서 전처리를 실시한 후 나노 구조체를 성장시킴으로써 원하는 두께와 길이의 질화갈륨 나노 구조체를 제조할 수 있도록 한다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

<20> 본 발명은 질화갈륨 나노 구조체 제조장치를 사용하여 질화갈륨 생성 전에 기판을 장착한 상태로 갈륨(Ga)과 HCl 가스만으로 전처리를 실시하여 나노 구조체의 생성 성장위치와 밀도를 조절하여 원하는 두께와 크기를 갖는 질화갈륨 나노 구조체를 제조하는 방법에 관한 것으로, 도1의 HVPE법을 이용한 질화갈륨 나노 구조체 제조장치를 이용하여 저온에서 질화갈륨 나노 구조체를 제조하는 방법을 실시예를 들어 설명하기로 한다.

<21> 먼저, 상기 질화갈륨 나노 구조체 제조장치의 로딩암에 기판(200)을 장착하고, III-족 원소 용기(130)에 III-족 원소인 갈륨(Ga) 담는다. 이때, 상기 기판(200)으로는 사파이어, SiC, Si 또는 GaAs 기판을 사용한다.

<22> 다음에, 상기 질화갈륨 나노 구조체 제조장치의 제1가스 주입관(110)으로 HCl 가스를 공급하여 기판에 Ga 전처리를 한다. 이때, 상기 공급되는 HCl 가스의 양과 공급 시간을 조절함으로써 기판에 전처리 되는 정도를 조절한다.

<23> 상기와 같이 나노 구조체 제조장치에 갈륨과 HCl 가스만을 주입하게 되면, Ga와 HCl 가스가 기판에 닿게 될 때 갈륨(Ga) 원자가 기판에 흡착(adsorption)되어 차후 공정에서 생성되는 질화갈륨의 핵 기지(nucleation site) 역할을 하게 된다. 이때 3 내지 10분의 시간이 주어지면 갈륨(Ga) 원자가 적당히 거리를 가지고 흡착되게 되고, 그 흡착된 갈륨에 질화갈륨이 핵화(nucleation)하여 섬(island)을 형성하면 전처리를 하지 않은 경우에 비해 감소된 밀도의 질화갈륨 나노막대를 얻게 된다.

<24> 상기와 같이 기판의 전처리가 완료되면, 상기 제2가스 주입관(120)을 통해 V-족 원소를 포함하는 가스인 NH_3 를 주입한다.

<25> 다음에, 상기 기판의 온도가 질화갈륨 나노 구조체의 성장온도에 도달하면, 상기 제1가스 주입관(110)을 통해 HCl 가스를 주입한다.

<26> 상기와 같이 주입되는 HCl 가스는 III-족 원소 용기(130)에 담긴 갈륨(Ga)과 반응하여 염화갈륨($GaCl$)을 생성하고, 상기 생성된 염화갈륨($GaCl$)은 상기 기판(200) 상부에서 제2가스 주입관으로 주입된 NH_3 과 반응하여 질화갈륨(GaN)을 지속적으로 생성하고, 상기 생성된 질화갈륨은 상기 Ga 전처리 된 기판에 증착된 갈륨을 핵으로 하여 그 부분들에서만 질화갈륨 나노 구조체로 성장시키며, 성장 조건에 따라 나노 와이어 또는 나노 막대로 성장하게 된다.

<27> 도2는 전처리되지 않은 기판(200)과 Ga 전처리된 기판(300)에 성장한 나노 구조체를 나타낸 것으로, Ga 전처리되지 않은 일반 기판(200) 상부에서는 (a)에 도시된 바와 같이 나노 구조체 중 하나인 나노 와이어(A)가 무작위하게 성장하므로 반응 가스들의 지속적인 공급이 이루어질 경우 근접한 나노 와이어들의 측면 성장에 따라 서로 겹쳐지게 되어 원하는 나노 와이어를 제조할 수 없었다.

<28> 그러나, 본 발명에 따라 기판을 Ga으로 전처리한 후 반응 가스들을 주입하여 나노 와이어를 성장시킬 경우에는 (b)에 도시된 바와 같이 전처리된 기판(300) 상부에 나노 와이어(A)들의 성장 밀도가 낮아져 원하는 길이로 나노 와이어를 성장시키더라도 서로 겹쳐지거나 붙지 않게 되어 원하는 크기의 나노 와이어를 제조할 수 있게 된

다.

- <29> 상기와 같이 나노 구조체들의 성장 밀도는 전처리 시간과 전처리과정의 HCl 유량에 따라 조절할 수 있으며, 전처리 시간이 길어지면 흡착된 Ga 원자들이 클러스터(cluster)를 형성하여 핵화 기지(nucleation site)로의 역할을 제대로 하지 못하고, 오히려 질화갈륨의 핵화(nucleation)를 감소시켜 나노막대가 매우 드물게 형성되므로 성장밀도가 낮아지고, 전처리가 적게 될 경우 성장밀도가 증가한다.
- <30> 상기와 같은 방법으로 전처리한 기판에 성장하는 나노 막대는 종래의 전처리하지 않은 기판에 성장한 나노 막대의 성장 밀도(도3)와 비교 할 때, 도4와 같이 5분간 전처리한 기판에 성장한 나노 막대는 종래의 전처리하지 않은 기판(도3)보다는 밀도가 낮아진 나노 막대의 성장 형태를 나타내며, 도5와 같이 10분간 전처리한 기판에 성장한 나노 막대는 종래의 전처리하지 않은 기판에 비해 현저히 낮은 성장 밀도를 나타낸다.
- <31> 이상과 같이 본 발명을 도면에 도시한 실시예를 참고하여 설명하였으나, 이는 발명을 설명하기 위한 것일 뿐이며, 본 발명이 속하는 기술 분야의 통상의 지식을 가진 자라면 고안의 상세한 설명으로부터 다양한 변형 또는 균등한 실시예가 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 따라서 본 발명의 진정한 권리범위는 특허청구범위의 기술적 사상에 의해 결정되어야 한다.

도면의 간단한 설명

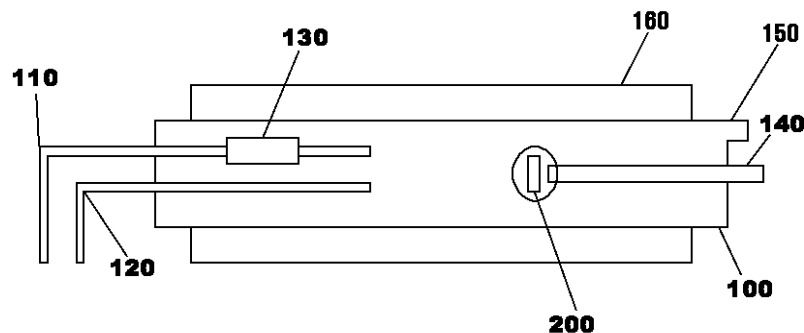
- <32> 도1은 HVPE법을 이용한 질화갈륨 나노 구조체 제조장치의 한 실시예를 나타낸 도면.
- <33> 도2는 전처리 하지 않은 기판 상부에 성장하는 나노 와이어의 한 실시예(a) 및 Ga 전처리를 실시한 기판 상부에 성장하는 나노 와이어의 한 실시예(b)를 나타낸 모식도.
- <34> 도3은 종래의 전처리 하지 않은 기판 상부에 성장한 나노 막대들의 밀도를 나타낸 전자 현미경 사진.
- <35> 도4는 본 발명에 따라 5분간 전처리한 기판 상부에 성장한 나노 막대들의 밀도를 나타낸 전자 현미경 사진.
- <36> 도5는 본 발명에 따라 10분간 전처리한 기판 상부에 성장한 나노 막대들의 밀도를 나타낸 전자 현미경 사진.

<도면의 주요부분에 대한 부호의 설명>

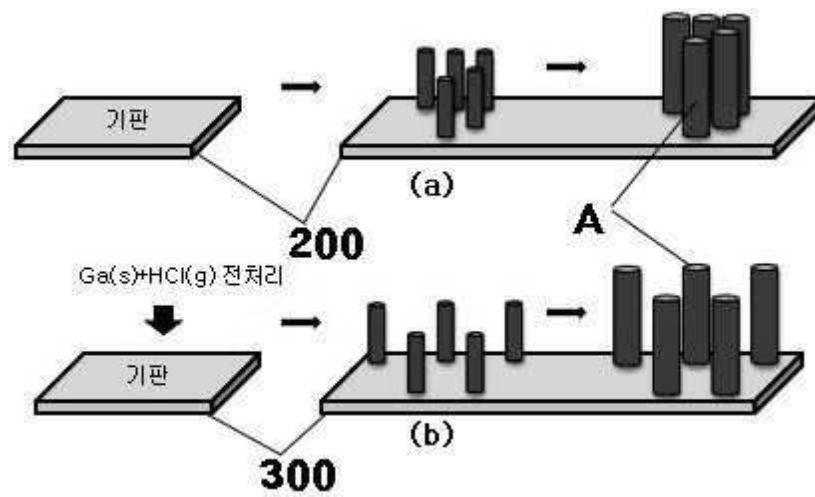
- | | | |
|------|----------------|----------------|
| <38> | 100 : 반응로 | 110 : 제1가스 주입관 |
| <39> | 120 : 제2가스 주입관 | 130 : 용기 |
| <40> | 140 : 로딩암 | 150 : 배기구 |
| <41> | 160 : 전기로 | 200 : 기판 |
| <42> | 300 : 전처리된 기판 | A : 나노 막대 |

도면

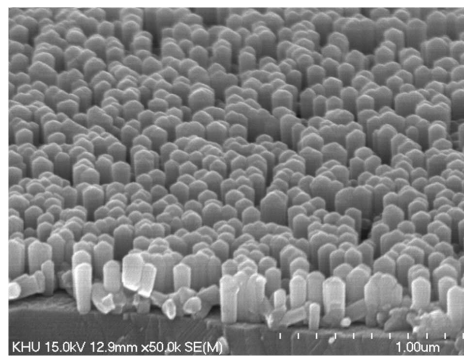
도면1



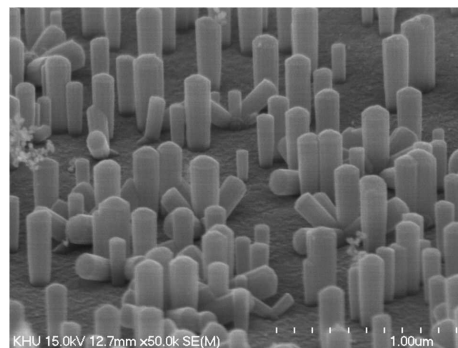
도면2



도면3



도면4



도면5

