

수직관형반응기를 이용한 GaN 나노와이어의 촉매성장 및 특성연구

김태윤, 이상현, 모영환, 남기석
전북대학교 공과대학 화학공학과

Catalytic Growth and Characterization of GaN Nanowires in Vertical Chemical Vapor Deposition Reactor

Tae Yun Kim, Sang Hyun Lee, Young Hwan Mo, Kee Suk Nahm
School of Chemical Engineering & Technology, Chonbuk National University, Chonju
561-756, Republic of Korea

서론

다량이면서 고순도의 질화갈륨 나노와이어가 수직반응기를 이용 금속 갈륨과 암모니아 가스의 반응에 의해 니켈 촉매 위에서 합성하였다. 그 결과 니켈 촉매와 갈륨의 거리가 약 2 cm 떨어져 위치하고 있을 때 다량의 질화 갈륨 나노와이어가 성장됨을 알 수 있었다. 한편 액상촉매를 지지하기 위하여 Si(100) 기판을 사용하였고, 이 Si 기판은 60 분 동안 24 % 불소용액 속에서 양극처리를 하였다. 그리고 나서 다공성의 규소막을 제거하였다.

이 결과 합성된 나노와이어는 단결정이면서 육방정 구조를 가지고 있었다. 또한 나노와이어의 직경은 약 25 nm 이었다. 게다가 우리는 질화갈륨 나노와이어의 합성이 기-액-고체 메커니즘을 잘 따르고 있음을 알 수 있었다.

이론

최근에 1차원적인 나노구조를 갖는 물질들이 그들의 전기적이나 물리적인 우수한 특성으로 인해 많은 주목을 받고 있다 [1]. 특히 나노 디바이스를 제조하기 위한 끊임없는 노력으로 인해 나노구조의 물질들이 이상적인 물질들로 각광받고 있다 [2]. 이러한 나노구조의 물질들 중 질화갈륨은 넓은 금지대폭을 가지고 있으며 이로 인해 청색 및 자외선 영역의 발광소자를 개발할 수 있는 장점이 있고 또한 고온에서의 화학안정성과 고전력 물질로도 잘 알려지고 있다 [3]. 게다가 나노와이어나 나노로드와 같은 질화갈륨 나노물질들은 우수한 광특성으로 인하여 전계방출 디스플레이와 같은 전계 방출소자로서 많은 이점을 가지고 있다 [4]. 따라서 나노와이어와 같은 구조를 갖는 나노물질들은 탄소나노튜브에 의한 질화갈륨 나노로드의 성장 [5], 금속 갈륨과 암모니아 기체와의 직접 반응에 의한 다량의 질화갈륨 나노와이어 성장 [6], 촉매를 이용하여 고순도 및 다량의 질화갈륨 나노와이어의 성장 [1]과 같은 여러 가지 방법에 의해 성장되고 있다. 특히 다량의 질화갈륨 나노와이어는 기상-액상-고상(VLS) 메커니즘을 근간으로 하는 촉매성장법에 의해 합성되고 있다 [1].

이번 논문에서는 수직 관형 반응기를 이용하였고 Si 기판에 코팅된 촉매에 금속 갈륨과 암모니아의 증착 반응에 의한 질화갈륨 나노와이어를 성장하였다. 또한 이렇게 성장된 질화갈륨 나노와이어에 대한 메커니즘을 더 자세하게 보기로 하였다.

실험

양극 처리된 Si(100) 기판에서 다량이면서 고순도의 질화갈륨 나노와이어를 성장시키기 위해서 두단계의 실험을 실시하였다. 먼저 2×2 cm 크기의 Si 기판을 양극처리하여 액상 촉매를 담지시킨 후 질화갈륨 나노와이어를 수직 관형 반응기에서 성장하였다.

액상 촉매를 지지하기 위하여 기판으로 사용된 Si(100)은 24 mA에서 60 분 동안 양극화되었다. 먼저 아세톤으로 Si 웨이퍼를 세척한 후 24 % 불소용액이 들어있는 수직 테프론에서 양극처리를 하였다. 이때 형성된 다공성의 규소막을 NaOH 용액으로 초음파 세척 및 제거를 하였다.

한편 질화갈륨 나노와이어는 그림 1에 나타난 것처럼 수직 관형 화학 기상 증착 반응기에서 성장하였다. 반응기는 크게 외부 반응기와 내부 반응기로 나누어 질 수 있는데 외부 반응기에서는 진공을 유지하면서 기체들이 주입될 수 있는 부분이고 내부에서는 금속 갈륨과 촉매의 합성으로 인해 질화갈륨 나노와이어가 성장되는 부분이다. 또한 내부 반응기에는 1 g의 금속갈륨과 0.3 g 질화갈륨 분말 및 촉매가 코팅된 Si 기판이 놓이게 된다. 촉매로는 니켈이 반응에 참여하였고 앞서 실험한 Si 기판에 0.5 M 니켈 용액을 코팅시킨 후 약 24 시간 동안 오븐에서 건조시켰다. 반응 초기에 20 sccm의 질소기체가 전달관을 통해 반응기 안으로 유입되고 온도를 서서히 올려주면서 25 sccm의 수소기체가 700 °C가 될 때까지 유입된다. 그 후 질화갈륨 나노와이어를 성장하기 위해 910 °C에서 5 시간 동안 15 sccm의 암모니아 기체가 유입된다. 이 때 반응기의 압력은 약 40 torr이고 반응이 끝나고 반응기의 온도가 서서히 냉각되면서 질소기체가 유입된다. 반응이 끝나고 난 질화갈륨 나노와이어는 결정성과 성장방향 등을 관찰하기 위하여 X선 회절분석기, 전계 방출 주사전자 현미경, 고분해능 투과전자 현미경을 이용하였으며 광학 특성을 알아보기 위하여 325 nm의 파장을 갖는 He-Cd 레이저를 이용한 광전자 발광 루미네센스를 이용하여 관찰하였다.

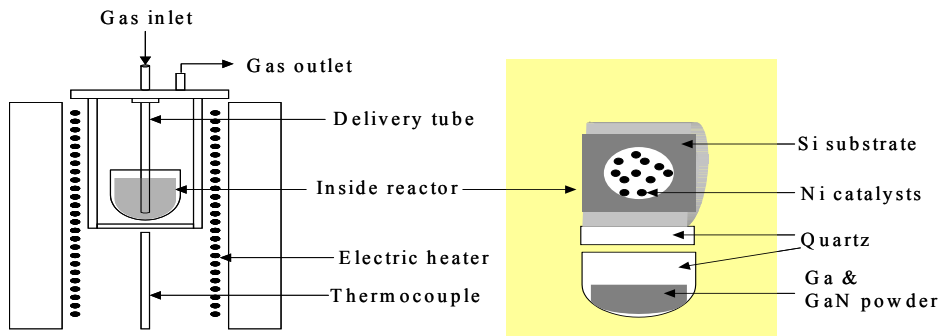


Fig. 1. Vertical CVD Reactor diagram

결과 및 토론

그림 2에서 보여지듯이 양극 처리된 Si 기판 표면에는 십자 모양의 구멍이 형성되어 있음을 잘 알 수 있다. 포어의 형성이 균일하지 않은 이유는 온도차이에 의한 것이라 생각되어 진다.



Fig. 2. FE-SEM image of anodizing the Si wafer

그림 3은 고 분해능 주사전자현미경에 의해 관찰된 질화갈륨 나노와이어의 표면 이미지이다. 양극 처리된 Si 기판에서 성장된 질화갈륨 나노와이어가 그렇지 않은 Si 기판에

서 성장시킨(a)것과는 달리 다량이며서 매끄러운 표면을 가진 나노와이어임을 잘 보여주고 있다. 질화갈륨 나노와이어는 균일한 직경을 가지고 있었으며 길이 또한 수십 마이크로미터에 달하고 있었다.

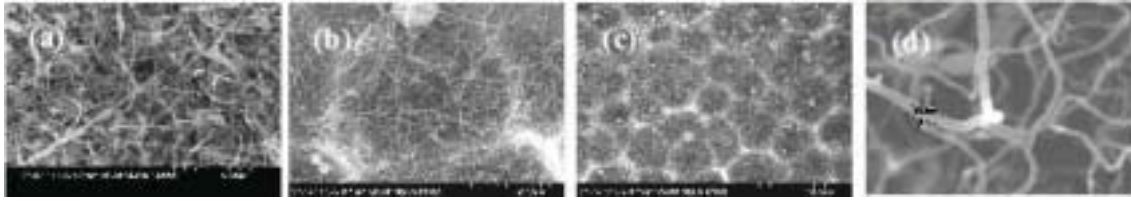


Fig. 3. FESEM image of GaN nanowires

그림 4는 X선 회절 분석에서 보여지듯이 다양한 피크들의 위치로 인해 성장된 질화갈륨 나노와이어가 전형적인 육방정 구조를 갖고 있음을 잘 보여주고 있고 기존의 여러 가지 논문들과 잘 일치하고 있다.

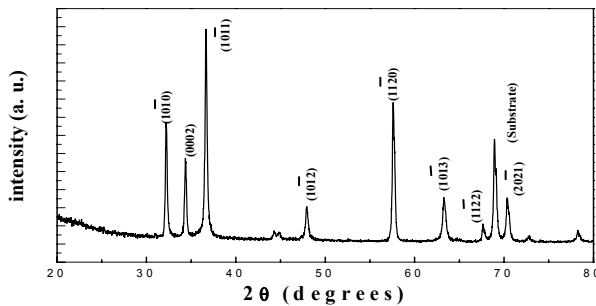


Fig. 4. XRD pattern of GaN nanowires

그림 5는 26 nm의 직경을 가지는 질화갈륨 나노와이어에 대한 HRTEM 이미지를 보여주고 있다. SAED 패턴에 의해 성장된 나노와이어가 육방정 구조를 가지고 있으며 이는 XRD 패턴에서의 peak 위치와 잘 일치하고 있다. 또한 격자면 그림에서 질화갈륨 나노와이어가 단결정 구조를 가지고 있다고 보여주고 있다.

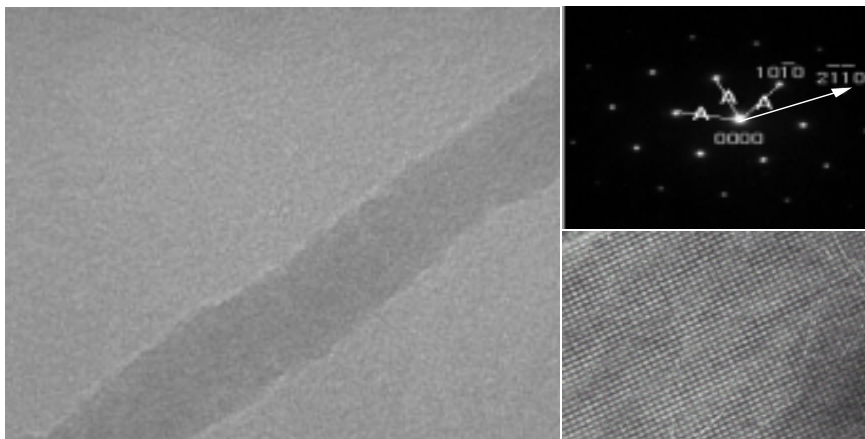


Fig. 5. HRTEM image of the GaN nanowire

그림 6은 질화갈륨 나노와이어의 광 특성을 잘 보여주고 있다. 2.0-2.6 eV 범위에서의 yellow band 없이 청색 영역대의 3.39 eV에서의 강한 발광 피크는 성장된 질화갈륨 나노

와이어가 좋은 특성을 가지고 있음을 나타내고 있으며 PL 스펙트럼으로 인해 질화갈륨 나노와이어는 옥외 전광관 등에서 사용하는 우수한 발광소자로서의 응용 가능성을 제시하고 있다

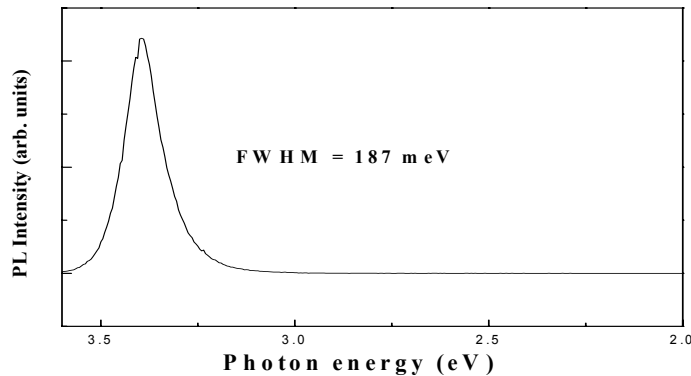


Fig. 6. PL spectrum of GaN nanowires

그러면 Si 기판으로부터 질화갈륨 나노와이어가 어떻게 성장되었는지에 대해서 생각해 보면 우선 낮은 반응 온도에서 기화된 금속 갈륨이 Si 기판에 코팅된 니켈 촉매로 이동하게 된다. 점차 반응 온도가 올라가면서 암모니아 기체에서 분해된 N 원자와 갈륨 그리고 니켈 촉매들이 액적 상태로 변하게 된다. 이 액적상태의 농도가 포화상태에 이르게 되면 융합지역을 만들어 주게 되고 여기에서 일정한 방향으로 질화갈륨 나노와이어가 성장하게 된다. 이는 Chen. et al.에 의해 설명되고 있는 기상-액상-고상(VLS) 메카니즘 [1]과 일치하고 있으며 더 자세한 설명은 그림 3-d에서 보여지는 것처럼 나노와이어의 끝 부분에 의해 부연설명 되어 질 수 있다. 질화갈륨 나노와이어가 성장되어 갈수록 촉매로서 작용하고 있는 니켈 원자들이 여기상태로서 존재하게 되고 Ni-N의 결합을 형성하게 된다. 이 결합은 다시 한번 N 원자를 공급하게 된다.

참고문헌

1. Chia-Chun Chen, Chun-Chia Yeh, Chun-Ho Chen, Min-Yuan Yu, Hsiang-Lin Liu, Jih-Jen Wu, Kuei-Hsein Chen, Li-Chyong Chen, Jin-Yuan Peng, and Yang-Fang Chen : J. Am. Chem. Soc., 123, 2791 (2001).
2. Shi W. S., Zheng Y. F., Wang N., Lee C. S. and Lee S. T. : Chem. Phys. Lett., 345, 377 (2001).
3. Chen Chia-Chun and Yeh Chun-Chia : Adv. Mater., 10, 738 (2000).
4. Xiaolong Chen, Jianye Li, Yongge Cao, Yucheng Lan, Hui Li, Meng He, Chaoying Wang, Ze Zhang, and Zhiyu Qiao : Adv. Mater., 12, 1432 (2000).
5. W. Han, S. Fan, Q. Li, and Y. Hu : Science, 277, 1287 (1997).
6. Maoqi He, Piezhen Zhou, S. Noor Mohammed, Gary L. Harris, Joshua B. Halpern, Randy Jacobs, Wendy L. Sarney, Lourdes Salamanca-Riba : J. Crystal Growth, 231, 357 (2001).