(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0010419
(43) 공개일자 2016년01월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 21/306 (2006.01) *C30B 29/40* (2006.01)
C30B 33/10 (2006.01) *H01L 21/02* (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01L 21/30617 (2013.01)
C30B 29/406 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-7029152
(22) 출원일자(국제) 2013년03월14일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2015년10월13일
(86) 국제출원번호 PCT/US2013/031441
(87) 국제공개번호 WO 2014/142892
국제공개일자 2014년09월18일

(71) 출원인
킹 압둘라 유니버시티 오브 사이언스 앤드 테크놀로지
사우디아라비아, 투왈 23955-6900, 킹 압둘라 유니버시티 오브 사이언스 앤드 테크놀로지 4700
(72) 발명자
우이, 분, 에스.
캠스, 빌딩 3, 룸 3218, 4700 킹 압둘라 유니벌시티 오브 사이언스 앤드, 테크놀러지, 투왈, 23955-6900(에스에이)
엘 아판디, 라미, 타렉
캠스, 빌딩3, 포토닉스 랩, 4700 킹 압둘라 유니벌시티 오브 사이언스 앤드, 테크놀러지, 투왈, 23955-6900(에스에이).
(74) 대리인
박상훈

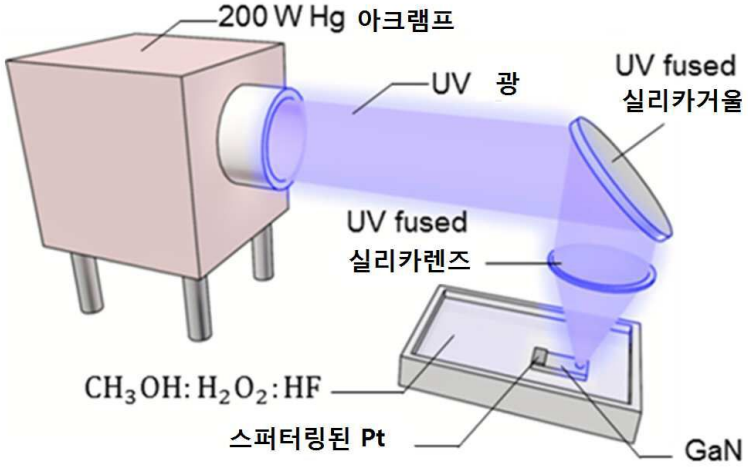
전체 청구항 수 : 총 30 항

(54) 발명의 명칭 **무결점 단결정 박막 층**

(57) 요 약

갈륨 나이트라이드 필름이 무전위 단결정일 수 있으며, 이것은 기판의 표면을 조사하고, 그리고 선택적으로 전위들에서 에칭할 수 있는 에칭 용액과 표면을 접촉하는 것에 의해서 제조될 수 있다.

대 표 도 - 도2



(52) CPC특허분류
C30B 33/10 (2013.01)
H01L 21/02002 (2013.01)
H01L 21/0237 (2013.01)
H01L 21/0254 (2013.01)
H01L 21/02664 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

III-V 반도체를 포함하는 기판의 표면을 조사하는 것, 및

조사하는 동안 기판에 필름을 형성하기 위하여 기판의 표면을 에칭 용액을 함유하는 용액과 접촉시키는 것

을 포함하는 III-V 반도체 필름을 제조하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, III-V 반도체는 인듐 아세나이드, 인듐 포스파이드, 갈륨 아세나이드, 갈륨 포스파이드, 알루미늄 나이트라이드, 갈륨 안티모나이드, 인듐 안티모나이드, 알루미늄 아세나이드, 알루미늄 포스파이드, 알루미늄 안티모나이드, 인듐 갈륨 아세나이드, 갈륨 아세나이드 포스파이드, 인듐 갈륨 아세나이드 포스파이드, 인듐 알루미늄 갈륨 아세나이드, 인듐 아세나이드 포스파이드, 인듐 갈륨 나이트라이드, 및 알루미늄 갈륨 나이트라이드로 이루어진 그룹에서 선택되는 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, III-V 반도체는 갈륨 나이트라이드인 방법.

청구항 4

제3항에 있어서, 기판은 사파이어상의 실리콘 도핑, n-도핑, 비도핑, 또는 p-도핑 갈륨 나이트라이드인 방법.

청구항 5

제3항에 있어서, 기판은 벌크 갈륨나이트라이드를 포함하는 방법.

청구항 6

제3항에 있어서, 기판은 실리콘 카바이드 위의 갈륨 나이트라이드를 포함하는 방법.

청구항 7

제3항에 있어서, 기판은 실리콘 위의 갈륨 나이트라이드를 포함하는 방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 에칭 용액은 하이드로젠 플로라이드 및 하이드로젠 퍼옥사이드를 포함하는 방법.

청구항 9

제1항에 있어서, 에칭 용액은 포타슘 하이드록사이드를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 10

제1항에 있어서, 기판의 표면은 복수의 전위들을 포함하는 방법.

청구항 11

제1항에 있어서, 에칭 용액은 전위들에서 선택적으로 에칭하는 방법.

청구항 12

제1항에 있어서, 기판의 표면은 조사원에 의해서 조사되고, 여기서 조사원은 Ⅲ-V 반도체의 밴드갭보다 더 큰 에너지를 가지는 방법.

청구항 13

제1항에 있어서, 기판의 표면은 자외선 광원에 의해서 조사되며, 여기서 자외선 광원의 에너지는 Ⅲ-V 반도체의 밴드갭보다 더 큰 방법.

청구항 14

제1항에 있어서, 기판의 표면이 X-레이로 조사되는 방법.

청구항 15

제1항에 있어서, 기판의 표면이 감마레이로 조사되는 방법

청구항 16

제12항에 있어서, 조사 강도를 조절하는 것을 더 포함하는 방법.

청구항 17

제1항에 있어서, 기판 표면의 일부가 전극으로 코팅된 방법.

청구항 18

제17항에 있어서, 전극 물질은 티타늄, 플레티늄, 은, 및 금으로부터 선택되는 방법.

청구항 19

제1항에 있어서, 기판의 표면에 전기장이 인가되는 것을 더 포함하는 방법.

청구항 20

제1항에 있어서, 기판을 건조하는 것을 더 포함하는 방법.

청구항 21

제1항에 있어서, III-V 반도체 필름의 두께가 10 나노미터에서 1 마이크론 사이인 방법

청구항 22

제1항에 있어서, III-V 반도체 필름을 제2기판으로 이송하는 것을 더 포함하는 방법.

청구항 23

무전위 단결정 III-V 반도체가 10나노미터에서 1마이크론 나노미터 사이의 두께를 가지는 무전위 단결정 III-V 반도체를 포함하는 필름.

청구항 24

제23항에 있어서, 필름은 복수의 포어를 포함하는 필름.

청구항 25

제23항에 있어서, III-V 반도체가 갈륨 나이트라이드인 필름.

청구항 26

제25항에 있어서, 복수의 갈륨 나이트라이드 와이어들이 무전위 단결정 갈륨 나이트라이드를 침습하는 필름

청구항 27

제25항에 있어서, 필름이 무전위 단결정 갈륨 나이트라이드의 아래에 다공성 갈륨 나이트라이드층을 더 포함하는 필름.

청구항 28

기판은 폴리머 기판, 구리 기판, 실리콘 기판, 유리 기판, 실리콘 카바이드 기판, 사파이어 기판, 석영 기판, 고령토 기판, 인듐 포스파이드 기판, 갈륨 나이트라이드 기판, 갈륨 아세나이드 기판, 베릴륨 옥사이드 기판, 알루미늄 나이트라이드 기판, 알루미나 기판, 플라스틱 기판, 또는 세라믹 기판에서 선택되는 기판이며, 기판상에 무전위 단결정 III-V 반도체를 포함하는 구조.

청구항 29

필름을 포함하는 III-V 반도체를 성장시키는 장치에 있어서, 필름은 무전위 단결정 III-V 반도체를 포함하고, 그리고 필름은 10 나노미터에서 1마이크론의 두께를 가지는 장치.

청구항 30

제29항에 있어서, III-V 반도체는 갈륨 나이트라이드인 장치.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 단결정 박막 및 제조 방법을 특징으로 한다.

배 경 기 술

[0002] 갈륨 나이트라이드는 우르자이트(Wurtzite) 결정 구조 및 3.4 eV의 넓은 밴드 갭을 갖는 화합물이다. 그것은 광전자 공학(optoelectronics), 고출력 고주파 전자 장치들, 고체상 장치들, 초 고효율 광전 소자들(photovoltaic devices) 등등과 같은 많은 분야에서 중요한 응용을 가진다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0003] 프리스탠딩(free-standing) 시딩(seeding) /기판 갈륨 나이트라이드 층의 부재는 갈륨나이트라이드 기술분야에서 의미있는 도전을 나타낸다.

과제의 해결 수단

[0004] 일반적으로, III-V 반도체 필름, 일 예로 갈륨 나이트라이드 필름은 무전위(dislocation free)단결정일 수 있다. III-V 반도체 필름, 일 예로 갈륨 나이트라이드 필름은 10 나노미터에서 1 마이크론, 예를 들어, 10 나노미터에서 200 나노미터 사이 또는 20 에서 50나노미터사이의 두께를 가질 수 있으며, 그리고 표면 조사 및 화학에칭의 조합함으로써 제조 될 수 있다.

[0005] 일 양태에서, III-V 반도체 필름을 제조하는 방법은 III-V 반도체를 포함하는 기판의 표면을 조사하는 것과, 조사하는 동안 기판에 필름을 형성하기 위하여 기판의 표면을 에칭 용액을 함유하는 용액과 접촉시키는 것을 포함할 수 있다.

[0006] 일부 실시예에 있어서, III-V 반도체는 인듐 아세나이드, 인듐 포스파이드, 갈륨 아세나이드, 갈륨 포스파이드, 갈륨 안티모나이드, 알루미늄 나이트라이드, 인듐 안티모나이드, 알루미늄 아세나이드, 알루미늄 포스파이드, 알루미늄 안티모나이드, 인듐 갈륨 아세나이드, 갈륨 아세나이드 포스파이드, 인듐 아세나이드 포스파이드, 인듐 갈륨 아세나이드 포스파이드, 인듐 알루미늄 갈륨 아세나이드, 인듐 갈륨 나이트라이드, 및 알루미늄 갈륨 나이트라이드에서 선택될 수 있다. 일부 실시예에 있어서, III-V 반도체는 갈륨 나이트라이드일 수 있다.

[0007] 일부 실시예에 있어서, 기판은 사파이어 위에 실리콘 도핑, n-도핑, 비도핑 (또는 의도적으로 비도핑), 또는 p-도핑 갈륨 나이트라이드를 포함할 수 있다. 일부 실시예에 있어서, 기판은 벌크 갈륨 나이트라이드를 포함할 수 있다. 일부 실시예에 있어서, 기판은 실리콘 카바이드 위에 갈륨 나이트라이드를 포함할 수 있다. 일부 실시예

에 있어서, 기판은 실리콘 위에 갈륨 나이트라이드를 포함할 수 있다. 갈륨 나이트라이드를 포함하는 다른 종류의 기판이 사용될 수 있다.

[0008] 일부 실시예에 있어서, 에칭 용액은 하이드로젠 플로라이드와 하이드로젠 퍼옥사이드를 포함할 수 있다. 일부 실시예에 있어서, 에칭 용액은 포타슘 하이드록사이드를 포함할 수 있다. 일부 실시예에 있어서, 기판의 표면은 복수의 전위를 포함할 수 있다. 일부 실시예에 있어서, 에칭 용액은 전위에서 선택적으로 에칭할 수 있다.

[0009] 일부 실시예에 있어서, 기판의 표면은 조사원에 의해서 조사될 수 있으며, 여기서 조사원은 III-V 반도체의 밴드갭보다 큰 에너지를 가지거나, 반도체 물질들의 밴드갭 미만의 파장을 가질 수 있다.

[0010] 일부 실시예에 있어서, 기판의 표면은 자외선 광원에 의해서 조사될 수 있으며, 여기서 자외선 광원의 에너지는 III-V 반도체의 밴드갭보다 클 수 있다. 일부 실시예에 있어서, 기판의 표면은 X-ray에 의해서 조사될 수 있다. 일부 실시예에 있어서, 기판의 표면은 감마선에 의해서 조사될 수 있다

[0011] 기판의 표면에 대한 조사의 길이와 조사원의 밀도는 둘 다 에칭 공정에 영향을 미친다. 일부 실시예에 있어서, 방법은 조사원의 강도를 제어하는 것을 포함할 수 있다. 일부 실시예에 있어서, 기판의 표면의 일부가 전극에 의해서 코팅될 수 있다. 일부 실시예에 있어서, 전극 물질은 티타늄, 백금, 은, 및 금에서 선택될 수 있다. 일부 실시예에 있어서, 방법은 기판의 표면에서 전기장을 인가하는 것을 포함할 수 있다. 일부 실시예에 있어서, 방법은 기판의 건조를 포함할 수 있다.

[0012] 일부 실시예에 있어서, III-V 반도체 필름의 두께는 10 나노미터에서 1 마이크론일 수 있으며, 예를 들어, 10 나노미터에서 200 나노미터 사이 또는 20에서 50 나노미터 사이일 수 있다.

[0013] 일부 실시예에 있어서, 방법은 III-V 반도체 필름을 제2 기판에 이송하는 것을 포함할 수 있다.

[0014] 다른 일 측면에서, 필름은 디스로케이션 프리 단결정 III-V 반도체를 포함할 수 있으며, 여기서, 디스로케이션 프리 단결정 III-V 반도체는 10 나노미터에서 1 마이크로의 사이, 예를 들어, 10 나노미터에서 200 나노미터의 사이 또는 20 에서 50 나노미터 사이일 수 있다.

[0015] 일부 실시예에 있어서, 필름은 복수의 기공을 가질 수 있다. 일부 실시예에 있어서, III-V 반도체는 갈륨 나이트라이드일 수 있다. 일부 실시예에 있어서, 복수의 갈륨 나이트라이드 와이어들이 무전위 단결정 갈륨 나이트라이드를 통해서 돌출될 수 있다. 일부 실시예에 있어서, 필름은 무전위 단결정 갈륨 나이트라이드 아래에 다공성 갈륨 나이트라이드 층을 포함할 수 있다 .

[0016] 다른 일 측면에서, 구조는 기판 상에 무전위 단결정 III-V 반도체를 포함할 수 있으며, 여기서, 기판은 폴리머 기판, 구리 기판, 실리콘 기판, 유리 기판, 실리콘 카바이드 기판, 사파이어 기판, 석영 기판, 고령토(porcelain) 기판, 인듐 포스파이드 기판, 갈륨 나이트라이드 기판, 갈륨 아세나이드 기판, 베릴륨 옥사이드 기판, 알루미늄 나이트라이드 기판, 알루미나 기판, 플라스틱 기판, 또는 세라믹 기판일 수 있다

[0017] 다른 일 측면에서, III-V 반도체의 성장을 위한 장치는 필름을 포함할 수 있으며, 여기서 상기 필름은 무전위 단결정 III-V 반도체를 포함할 수 있으며, 그리고 여기서, 상기 필름은 10 나노미터에서 1 마이크론, 예를 들어, 10 나노미터에서 200 나노미터사이 또는 20 에서 50 나노미터사이의 두께를 가질 수 있다. 필름을 이송한 후, 갈륨 나이트라이드, 인듐 갈륨 나이트라이드, 알루미늄 나이트라이드, 징크 옥사이드, 인듐 틴 옥사이드, 또는 다른 물질들이 필름위에서 성장될 수 있으며, 그것을 통해 트랜지스터, 모듈레이터, 발광 다이오드, 레이저 다이오드가 만들어 질 수 있다.

[0018] 일부 실시예에 있어서, III-V 반도체는 갈륨 나이트라이드일 수 있다.

발명의 효과

[0019] 다른 측면들, 실시예들, 및 특징들은 하기 실시예, 도면, 및 청구항을 통해서 명백해질 것이다.

도면의 간단한 설명

[0020] 도 1은 벌크 갈륨 나이트라이드 기판 위의 무전위 갈륨 나이트라이드의 형성을 보여주는 개략도이다.

도 2는 갈륨 나이트라이드 필름의 제작을 위한 예시적인 UV-보조 무전극 에칭 셋업을 보여준다.

도 3a는 평면 주사 전자 현미경(SEM) 사진으로, 표면에 형성된 헥사고날 에치 피트를 보여주며, 도 3b는 초기의 포어 도메인의 단면 SEM사진이며, 나노 와이어가 포어 도메인의 중앙에 관측되고, 도메인의 경계가 블랙으로

마크된다; 도 3c는 1차 및 2차 포어로 구성된 다공성 갈륨나이트라이드를 둘러싸는 상대적으로 오래된 포어 도메인을 보여주는 이미지이며, 수직 및 수평 화살표는 각각 빠른 이방성 및 느린 등방성 에칭 프로세스를 나타낸다; 도 3d는 도메인이 붕괴된 후 몇 개의 컬럼에 의해서 지지되는 나노층을 보여주는 이미지이다; 도 3e는 벌크 갈륨 나이트라이드 상부의 다공성 갈륨 나이트라이드 층에 누워있는 나노층을 보여주는 이미지이다; 그리고 도 3f는 갈륨 나이트라이드 나노 층의 기계적 제거 후 포어 도메인이 노출된 이미지이며, 여기서, 도메인의 중심은 검은 점에 의해서 표시되고, 한 도메인의 경계는 커브로 표시된다.

도 4는 다공성 갈륨 나이트라이드 위에 누워있는 갈륨 나이트라이드 나노층의 일련의 단면 이미지들이다.

도 5는 다공성 갈륨 나이트라이드 (하부 우측)상의 나노층(상부 좌측)의 평면도를 보여준다. .

도 6a는 표면 에치 피트 아래 NW들의 팁을 보여주는 SEM 이미지이다; 도 6b는 헥사고날 에치 피트의 바로 아래에 누워 있는 TD로부터 형성된 나노와이어(NW)와 함께 다공성 갈륨 나이트라이드의 상부의 갈륨나이트라이드 나노층을 보여주는 개략적인 도면이다; 도 6c는 단면 이미지이다; 그리고 도 6d는 갈륨 나이트라이드 층에서 에치 피트를 통해서 돌출된 나노와이어의 평면 SEM이미지이다.

도 7a는 t 분 동안의 UV 보조 무전극 에칭 후 AR+이온으로 충격된 샘플의 단면 SEM이미지이며, 여기서 점선은 초기 수직으로 다음 방사로 전파되는 에칭 전면을 보여준다; 그리고 도 7b는 다공성 에칭 도메인에서 엠베드된 NW들을 보여준다.

도 8a은 카본 코팅된 구리 투과전자현미경(TEM) 그리드로 이송 후 갈륨 나이트라이드 층의 투과 주사 현미경(TEM)이미지이다; 도 8b는 [0001] 영역 축들을 따라 그려진 갈륨 나이트라이드 층의 고해상도 투과 전자현미경(HRTEM)이며, 이것은 나노층의 완벽한 헥사고날 결정 구조를 보여준다. 도 9b의 내삽도는 표시된 ($10\bar{1}0$), ($0\bar{1}10$) 및 ($\bar{1}100$)회절 스팟들을 가지는 [0001]영역 축들을 따라서 기록된 전자 회전(ED)패턴이다; 도 8c는 갈륨 나이트라이드 나노층의 측정된 EDS 스펙트럼이다.

도 9a 는 나노와이어 팁과 직접 접하는 표면 에치 피트의 SEM 이미지이다; 도 9b는 나노 층에 존재하는 표면 에치 피트의 TEM이미지이다: 그리고 도 9c 는 완벽한 단결정 구조를 보여주는 피트의 중심을 보여주는 HRTEM 이미지이다.

도 10은 3.4 eV에서 강한 피크를 보여주는 갈륨 나이트라이드 나노층으로부터 측정된 마이크로-광조도(μPL) 방사 신호이다; 내삽도(a)는 광학 현미경을 통해서 관측된 대로 사파이어 기판으로 옮겨진 갈륨 나이트라이드층을 보여준다.; 그리고 내삽도 (b)는 대물렌즈에 의해서 집중된 UV 레이저에 의해서 증명된, 사파이어상의 갈륨나이트라이드 나노층의 개략도를 보여준다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0021] 10 나노미터에서 1 마이크론, 예를 들어, 10 나노미터에서 200 나노미터 사이 또는 20에서 50 나노미터 사이의 두께를 가지는 무전위 단결정 III-V 반도체, 일 예로, 갈륨 나이트라이드, 층(또는 나노층, 또는 필름, 또는 나노 막)이 조사, 일 예로 자외선 (UV), 보조된 무전극 화학 에칭, 비용 절감적이며, 에너지 효율적인 방법에 의해서 제조될 수 있다. 무전위 단결정 III-V 반도체, 일 예로 갈륨 나이트라이드, 층은 예를 들어, 모든 쓰레딩 디스로케이션(TDs)들이 선택적으로 에칭된 후, $10^{8}\ cm^{-2}$ (쓰레딩 디스로케이션 밀도) TDD를 가지는 오리지널 결정으로부터 박리하는 것에 의해서 형성될 수 있다. III-V 반도체, 일 예로 갈륨 나이트라이드 박막은 실질적으로 이어지는 고품질의 갈륨 나이트라이드와 그에 관련된 물질들의 에피텍셜 성장을 위해서 외부 기판으로 이송될 수 있다. 도 1은 벌크 갈륨 나이트라이드 기판 위에 무전위 갈륨 나이트라이드층의 형성을 보여주는 개략도이다; 층은 표면을 통해서 돌출된 일부를 가지는 복수의 갈륨 나이트라이드 나노와이어들에 의해서 지지될 수 있다.

[0022] 주사 및 투과 전자 현미경 (SEM 및 TEM) 관측은 갈륨 나이트라이드 나노 층의 형성 후 물리적 공정들을 설명하는 것을 도울 수 있다. 추가로, 전자 현미경과 광학 현미경 기술은 갈륨 나이트라이드 나노 층의 단결정 특성을 보여 준다. 무전위 갈륨 나이트라이드 나노층은 복수의 강성 또는 유연성 기판으로 이송되고, 이어지는 무전위 고품질 갈륨 나이트라이드의 에피텍셜 과-성장을 위한 시드 층으로 기능할 수 있다. 기판은 고분자 기판, 구리 기판, 실리콘 기판, 유리 기판, 실리콘 카바이드 기판, 사파이어 기판, 석영 기판, 고령토 기판, 인듐 포스파이드 기판, 갈륨 나이트라이드 기판, 갈륨 아세나이드 기판, 베릴륨옥사이드 기판, 알루미늄 나이트라이드 기판,

알루미나기판, 플라스틱 기판, 또는 세라믹기판일 수 있다.

[0023] 막은 이미 개발된 프린팅/스탬핑 이송 기법을 이용해서 이송될 수 있다. Yuan, H. C., et al. *Appl. Phys. Lett.* **2009**, 94, 013102; Sun, L., et al. *Small* **2010**, 6, 2553-2557, 이들 각각은 전체로 참고문헌으로 도입되었다. 막은 쉽게 실리콘 전극으로 이송될 수 있으며, 그리고 그래서 실리콘과 고품질 갈륨 나이트라이드(또는 유사 물질)사이의 빠른 통합을 가능하게 한다.

[0024] 이 기법은 고효율 저가 광전자 및 고출력 전자 장비 응용으로 가는 길을 포장할 수 있으며, 고품질의 갈륨 나이트라이드와 실리콘 또는 플라스틱과 같은 다른 물질 시스템 사이의 빠른 통합을 가능하게 한다.

[0025] 무전위 단결정 III-V 반도체 층 (또는 나노-층, 또는 필름)은 10 나노미터에서 1 마이크론의 두께, 예를 들어, 10 나노미터에서 200 나노미터 사이 또는 20 에서 50 나노미터사이의 두께를 가질 수 있다. 그 층은 조사 보조 무전극 화학 에칭에 의해서 생산될 수 있다. III-V 반도체는 인듐 아세나이드, 인듐 포스파이드, 갈륨 아세나이드, 갈륨 포스파이드, 갈륨 안티모나이드, 인듐 안티모나이드, 알루미늄 아세나이드, 알루미늄 포스파이드, 알루미늄 안티모나이드, 인듐 갈륨 아세나이드, 갈륨 아세나이드 포스파이드, 인듐 아세나이드 포스파이드, 인듐 갈륨 나이트라이드, 알루미늄 갈륨 나이트라이드, 또는 갈륨 나이트라이드를 포함할 수 있다.

[0026] 갈륨 나이트라이드 III-V 반도체의 실시예이다. 화합물은 Wurtzite 결정 구조를 가지며, 3.4 eV의 넓은 밴드 갭을 가진다. 이것은 많은 분야에서 중요한 응용을 가지며, 일예로 광전기학, 고출력 및 고주파 전자 장치, 고체상 장치-, 초고효율 광전 장치 등등이다.

[0027] 갈륨 나이트라이드계 발광 다이오드 (LEDs) 및 레이져 다이오드 (LDs)는 고체상 발광, 고밀도 광 데이터 저장, 고출력 전자학 및 레이져 베이스 프로젝션 또는 텔리베젼을 포함하는 몇몇 비틀거리는 기술들에 대한 길을 안내해 왔다. 여기서 전체로 참고문헌으로 통합된 Ponce, F., et al., *Nature* **1997**, 386, 351-359를 참조하라. 추가적인 과학적 진보와 기술적 돌파구들이, 그러나, 현존하는 상대적으로 저렴한 가격의 이종 기판들에 의존함으로서 방해된다. 큰 열 및 격자 부조화를 가지기 때문에, 상업적인 갈륨 나이트라이드 템플레이트 기판들(갈륨 나이트라이드-온- 사파이어 또는 갈륨나이트라이드-온-SiC)에서 결과적인 이종-에티테틱은 10^{7} ~ 10^{10} cm^{-2}의 높은(TDD)를 가지며(Lester et al. *Applied Physics Letters* **1995**, 66, 1249를 참조), 광자 효율의 감소와 장치 수명의 단축을 야기한다. Kim, H.-M., et al., *Nano letters* **2004**, 4, 1059-1062; Schubert, M. F., et al., *Applied Physics Letters* **2007**, 91, 231114; Lester, S. D., et al., *Applied Physics Letters* **1995**, 66, 1249, 을 참조하라. 여기서 각각 전체로 참고문헌으로 통합되었다.

[0028] 연구자들은 ~10^{6} cm^{-2} 유사- 갈륨 나이트라이드 단일 결정 기판을 성취하기 위하여 필수적으로, 기판에피텍셜 전달 및/또는 금속-유기 화학 증기 침적(MOCVD)를 이용한 후막(30~ 300 ㎛) 재성장, 또는 하이드라이드 증기상 에피텍시(HVPE)을 후회없이 연구하고 있다. Paskova, T., et al., *Selected Topics in Quantum Electronics, IEEE Journal* of **2009**, 15, 1041-1052; Paskova, T., et al., *Proceedings of the IEEE* **2010**, 98, 1324-1338, 을 참조하라. 이들 각각은 여기서 참고문헌으로 통합되었다. 몇몇 기술들은 에피텍셜 레터럴 과성장(ELOG), 디스로케이션 필터링, 알루미늄 나이트라이드 (AlN)의 성장 또는 갈륨 나이트라이드 저온 버퍼층, 또는 다공성 또는 갈륨 나이트라이드 나노 컬럼에서 과성장을 포함하는 물질에서 TDD의 감소를 위해서 도입되었다. Nam, O. H., et al., *Applied physics letters* **1997**, 71, 2638-2640; Colby, R., et al., *Nano letters* **2010**, 10, 1568-1573; Yoshida, S., et al., *Applied Physics Letters* **1983**, 42, 427-429; Bai, J., et al., *Journal of Applied Physics* **2006**, 99, 023513; Kang, J. H., et al., *Journal of Crystal Growth* **2012**; Tang, T. Y., et al., *Journal of Applied Physics* **2009**, 105, 023501-023501-8 등을 예를 들어 참조하라. 각각은 전체로 참고문헌으로 여기서 통합되었다. ELOG에 대해서 TDD 가 $10^{5}cm^{-3}$ 로 감소하더라도, 프리스탠딩 시딩/기판층의 부재는 갈륨나이트라이드 광학 기술에서 가장 의미있는 도전을 나타낸다. 예를 들어, Marchand, H., et al., *Applied Physics Letters* **1998**, 73, 747-749를 참조하라. 여기서 전체로 참고문헌으로 통합되었다. 아모노서멀 성장이 10^{4} cm^{-2} 만큼 적은 TDD를 가지는 갈륨 나이트라이드를 성장시킬 수 있는 반면, 공정은 상대적으로 비싸고, 에너지 소모적이며, 매우 느린 성장은 상업화에 대한 중대한 도전이다. 예를 들어, Hashimoto, T., et al., *Japanese Journal of Applied Physics* **2005**, 44, L797-L799; Dwilinski, R., et al., *Journal of Crystal Growth* **2008**, 310, 3911-3916 를 참조하라. 각각은 여기서 전체로 참고문헌으로 통합되었다.

[0029] 다른 방법들은 갈륨 나이트라이드 나노와이어 또는 나노-피라미드를 상이한 기판들에 성장시키는 것을 포함하는데, 이들 나노 구조들이 낮은 스래딩 디스로케이(threading dislocations (TDs))을 포함하기 때문이다.

Schuster, F., et al., *Nano Letters* **2012**, 12, 2199-2204; Guo, W., et al., *Nano letters* **2010**, 10, 3355-3359; Choi, J. H., et al., *Nature Photonics* **2011**, 5, 763-769, 을 참조하라. 이들 각각은 여기서 참고문헌으로 통합되었다. 그러나. 낮은 TDD를 가지는 갈륨 나이트라이드의 에피텍셜 필름이 상이한 격자 상수와 열계수의 다른 기판들에서 큰 처리량, 가격 효율 및 에너지 효율적인 방식으로 성장될 수 있는지에서 기술적 갭이 존재한다.

[0030] 추가로, 이어지는 에티텍셜 과성장에 효과적인 갈륨 나이트라이드 씨드층을 위해서, 씨드층은 단결정 구조를 가지는 것이 바람직하다. 그렇지 않으면, 구조적 디스로케이션이 불완전 결정 주변에 핵화되어 결함있는 갈륨 나이트라이드의 과성장을 유발한다.

[0031]

[0032] **갈륨 나이트라이드의 에칭**

[0033] n-갈륨 나이트라이드의 화학 에칭은 전해질의 전기화학 포텐셜과 갈륨 나이트라이드 표면 페르미-레벨 평형에 기인하여 발생하는 칼륨 나이트라이드/ 전해질 계면에서 표면 하전 영역(SCR)의 존재에 의존할 수 있다. 예를 들어, Rajeshwar, K., *Encyclopedia of Electrochemistry* **2007** 를 참조하라. 여기서 전체로 참고 문헌으로 통합되었다. 이 SCR은 전도 및 밸런스 밴드에서 상향 벤딩을 야기하는 표면 전기장의 존재에 의해서 특징된다. n-갈륨나이트라이드의 광-보조된 화학 에칭은 갈륨 나이트라이드 밴드갭보다 큰 에너지를 가지는 입사 포톤들이 전자-전공쌍(e^- ,h^+)을 흥분시킬 때 발생한다. 만일 쌍들이 SCR로부터 여기되어 나가면, 이들은 단순히 재결합하여 그들을 표면 반응에 필요 없게 된다. 그러나, 만일 그들이 SCR로부터 정공 확산 길이에 동일한 길이에서 대부분 생성된다면, 정공들은 필드의 영향하에서 그들이 계면을 향해서 떠내려갈 SCR로 확산될 수 있다. 전공들은 단순히 깨진 결합이므로, 일단 광-생성된 전공들이 갈륨 나이트라이드/전해질 계면에 도달하면, 이들은 하기 산화 반응에 따라서 갈륨 나이트라이드 표면이 갈륨 옥사이드(Ga203)로의 산화를 야기하는 표면 원자 에너지를 증가시킨다.

[0034]

[0035] $$2GaN(s) + 6h^+ + 3H_2O(l) \rightarrow Ga_2O_3(s) + 6H^+(aq) + N_2(g)$$

[0036] 예를 들어, 각각 여기서 참고문헌으로 통합된, Minsky, M., et al., *Applied Physics Letters* **1996**, 68, 1531-1533; Youtsey, C., et al., *Journal of Electronic Materials* **1998**, 27, 282-287; Vajpeyi, A., et al., *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures* **2005**, 28, 141-149를 참조하라.

[0037] 산화 후, Ga_2O_3는 HF에 의해서 에칭될 수 있다. 메탄올이, 생성된 N_2가스가 갈륨 나이트라이드 표면에 접착하지 않도록 하여, 추가적인 에칭이 진행되는 것을 방해하지 않도록 하면서, 용액 표면 장력을 감소시키기 위해서 사용될 수 있다.

[0038] 광 생성된 전자들에 관해서, 이들은 전극에 의해서 모집될 수 있으며(예를 들어 백금 전극), 그들은 백금/전해질 계면에서 존재하는 하이드로젠 퍼옥사이드의 환원에 기여한다. 예를 들어, 여기서, 참고문헌으로 전체로 통합된 Vajpeyi, A., et al., *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures* **2005**, 28, 141-149를 보라.

[0039] $$3H_2O_2 + 6e^- + 6H^+ \rightarrow 6H_2O$$

[0040] **갈륨 나이트라이드 기판의 전위에서 선택적인 에칭.**

[0041] 갈륨 나이트라이드 기판의 표면이 다수의 전위를 포함할 때, 에칭 용액은 전위에서 선택적으로 에칭할 수 있다. 구부러진 반도체/전해질 계면에 대한 표면 내부-전기장 강도는 계산될 수 있다. 예를 들어, 여기서 전체로 참고문헌으로 통합된 hang, X., *Journal of the Electrochemical Society* **1991**, 138, 3750-3756 를 참조하라. 표면 피트의 존재하에서, 반구체 팁과 함께, 표면-필드는 팁에서 매우 향상될 수 있으며, 그래서 일단 광-생성된 전공들이 공핍 영역에 도달하면, 이들은 팁에서 더 빠른 에칭을 야기하는 피트의 팁을 향해서 더 빠르게 드리프트한다. 전에 공개된 연구들은 원자힘 현미경(AFM) 및 TEM 측정을 통해서, 갈륨 나이트라이드 표면에서 종결된 TD들이 표면 디프레션을 야기함을 보여준다. 예를 들어 여기서 참고문헌으로 각각 전체로 통합된, Youtsey, C., et al., *Applied Physics Letters* **1999**, 74, 3537-3539; Visconti, P., et al., *Applied Physics Letters* **2000**, 77, 3532-3534; Sasaki, H., et al., *Japanese Journal of Applied Physics* **2006**, 45, 2531를

참조하라. 이들 표면 디프레션은 향상된 로컬 전기장과 함께 더 높은 밀도의 광-생성된 전공들을 가져야 하며, 그래서 헥사고날 표면 팁들이 이들 디프레션에서 시작될 것이 기대된다. 이것은 벌크에 처음부터 존재할지라도, TD들이 유도된 표면 디프레션 때문에 표면층에서 에칭될 수 있음을 제안한다.

[0042] 갈륨 나이트라이드 나노층 형성에 대한 책임있는 공정들을 해명하기 위해서, 표면 헥사고날 에치 피트의 핵화 너머의 이유들이 분석될 수 있다. 피트 형성을 통한 표면 에칭은 에칭에 유용한 갈륨 나이트라이드 표면에서 미세한 사이트들 중에서 비균일적인 용해 속도를 가리킨다. 그러한 비균일성은 다음을 포함하는 몇몇 가능한 제한 인자 중의 하나로부터 야기된다: 전공 광-생성, 계면으로의 전공 이송, 및 반응물 및 생성물의 계면으로의 각각 내부 및 외부로의 플러스. 일부 실시예에 있어서, 화학적 플럭스의 향상을 위한 마그네틱 교반기의 사용은 관측을 변화시키지 않으며, 이는 비균일성이 반응물 또는 생성물의 동일하지 않은 표면 농도로부터 야기된다는 가능성을 배제한다. 미세 스케일에서, 갈륨 나이트라이드 표면에 대해서 UV 강도가 균일하고, 미세 스케일에서 균일한 전공 생성 속도에 이르게 된다고 가정될 수 있다.

[0043] 이것은 계면으로의 전공 이송을 가장 정당한 속도-제한 인자로 남겨둔다. 더구나, 갈륨 나이트라이드는 낮은 전공 이동도로 특징되고, 그래서 공핍 영역에서 표면 전기장의 영향하에서, 계면으로의 광-생성된 전공의 드리프트는 에칭에 결정적인 인자라고 가정될 수 있다. 예를 들어, 여기서 참고문헌으로 전체로 통합된, Mnatsakanov, T. T., et al., *Solid-State Electronics* **2003**, 47, 111-115를 참조하라.

[0044] **낮은 방사 강도를 가지는 갈륨 나이트라이드 필름**

[0045] $CH_3OH:H_2O_2:HF$ 에서 n-형 갈륨 나이트라이드 UV-보조 에칭이 보고된 반면, 박막 단결정 갈륨 나이트라이드 층의 형성에 대한 보고는 없다. 예를 들어, 전체로 참고문헌으로 통합된 Williamson, T. L., et al., *Journal of Applied Physics* **2003**, 94, 7526-7534; Li, X., et al., *Applied Physics Letters* **2002**, 80, 980-982; Chuah, L., et al., *Materials Science-Poland* **2008**, 26, (3)를 참조하라.

[0046] 단결정 갈륨 나이트라이드 층을 형성하기 위해서, 광학 파워 밀도와 이로 인한 시료 표면에 걸쳐서 대전된 캐리어 농도 구배를 만들기 위해서 집광 렌즈가 사용될 수 있다. 시료 표면은 에칭 용액에 접촉될 수 있다.

[0047] 무전위 단결정 갈륨 나이트라이드 필름은 UV-보조 에칭을 통해서 제조될 수 있다. 갈륨 나이트라이드 필름을 제조하는 방법은 갈륨 나이트라이드 기판의 표면을 방사하는 것과, 기판상에 필름을 형성하도록 방사하는 동안 갈륨 나이트라이드의 표면을 에칭 용액을 함유하는 용액에 접촉시키는 것을 포함할 수 있다. 방사는 다양한 소스로부터 올 수 있으며, 일 예로 UV 광이다. 갈륨 나이트라이드 기판은 갈륨 나이트라이드 웨이퍼일 수 있다. 에칭 용액은 하이드로플로릭산(Hydrohluoric acid), 하이드로젠 퍼옥사이드, 포타슘 하이드록사이드 또는 메탄올, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.

[0048] 갈륨 나이트라이드 필름은 갈륨 나이트라이드 수직 에칭과 기판의 표면 아래의 측면 에칭의 조합을 통해서 형성될 수 있다. 일부 실시예에 있어서, HF계 에칭 용액은 헥사고날 에치 피트가 형성되도록 갈륨 나이트라이드 기판의 세정된 표면을 먼저 공격할 수 있다. 다음 에칭은 표면의 포어가 더 깊어지는 것을 야기하면서 $[000\bar{1}]$ 결정학적 방향을 따라서 급속히 진행될 수 있다. 그러나 표면으로부터 소정의 깊이에서, 급속한 수직 결정학적 에칭 메카니즘과 함께, 2차로 더 느린 이방성 측방 에칭 메카니즘이 나타날 수 있다. 표면으로부터의 깊이는 10 나노미터부터 1 마이크론, 예를 들어, 10 나노미터와 200 나노미터 사이 또는 20 과 50 나노미터 사이일 수 있다. 2차 에칭 메카니즘은 포어들이 넓어지는 것을 야기할 수 있지만, 그러나 그들의 수직 전파에 비해서 훨씬 더 느린 속도이다.

[0049] 이들 두 에칭 메카니즘의 존재는 건축물과 같이 표면 아래 캐비티의 형성을 야기할 수 있다. 갈륨 나이트라이드의 표면 아래는 에칭되고, 다공성 갈륨 나이트라이드 층의 상부에서 떠도는 박막이 형성될 수 있다. 박막은 10 나노미터에서 1 마이크론, 예를 들어, 10 나노미터와 200 나노미터 사이 또는 20 과 50 나노미터사이의 두께를 가질 수 있다.

[0050] 기판의 표면에서 방사 강도는 낮은 것이 바람직하다. 높은 방사 강도는 무전위 단결정 갈륨 나이트라이드 필름을 에칭할 수 있다. 기판의 표면에서 방사의 길이 및 방사 소스의 강도는 에칭 공정에 영향을 미친다. 방사 소스는 제조될 반도체 필름의 밴드갭 보다 큰 에너지를 가지는 어떤 소스나 또는 반도체 물질의 밴드갭보다 적은 파장을 가지는 어떤 소스일 수 있다. 방사 소스의 예는 UV광, X-레이, 및 감마 레이를 포함한다. 만일 어떤 에너지 밀도가 바이어스 인가 없어 막의 형성을 야기한다면, 바이어스가 적용된다면 더 높은 강도가 여전히 사용

될 수 있다. 그래서 최대 강도는 인가된 바이어스의 함수일 수 있다. 그리고, 기판의 표면에서 방사 소스의 에너지 밀도(또는 에너지 강도)는 에칭 결과를 최적화하기 위해서 조정되거나 조절될 수 있다.

[0051] 일부 실시예에 있어서, 광은 갈륨 나이트라이드 기판의 표면의 어떤 부분에 집중될 수 있다. 방사하에서 표면의 일부가 에칭될 수 있는 반면, 직접적 방사하에 있지 않은 갈륨 나이트라이드 기판의 부분들은 무전위 단결정 갈륨 나이트라이드 층을 생산할 수 있다. 갈륨 나이트라이드 기판의 표면에 대한 방사 강도는 필터들, 광학적 감쇠기, 광학적 디퓨져, 빔 확대기, 또는 편광기, 이들의 조합과 같은 광하기기를 이용하여 변화되거나 제어될 수 있다. 디스로케이션 프리 단결정 갈륨 나이트라이드 나노 층의 스레딩(threading)은 단순하고, 싸며, 그리고 에너지 효율적인 UV-보조 무전극 에칭 기법을 이용해서 제조될 수 있다. 주사전자 현미경이 갈륨 나이트라이드 나노층의 상세한 형성 과정을 연구하기 위해서 사용 될 수 있다. TEM, EDS 및 μPL 측정이 갈륨 나이트라이드 나노층의 단결정성을 확인한다. 이 방법을 통해서, 디스로케이션 프리 단결정 갈륨 나이트라이드 나노 층이 모든 TDs들이 선택적으로 에칭된 후, $10^{8}cm^{-2}$ 과 같은 높은 TDD를 가지는 원결정으로부터 박리될 수 있다. 이 층은 다른 단단하거나 유연한 기판들에 전송될 수 있으며, 이어지는 고품질의 무전위 에피텍셜 성장을 위한 시드 층으로서 작용할 수 있다. 예를 들어, 여기서 전체가 참고문헌으로 통합된 Rogers, J., et al., *Nature* **2011**, 477, 45-53를 참조하라. 이 기법은 가격 효율적이며, 고품질의 광전기적, 및 전자 장치의 생산을 가능하게 하면서, 고품질의 갈륨 나이트라이드와 다른 물질계, 예를 들어 실리콘 또는 플라스틱 사이의 빠른 통합을 유용하게 할 것이다.

[0052] 갈륨 나이트라이드 박막은 사파이어 상에 실리콘 도핑된 c-면 배향된 갈륨 나이트라이드를 포함하는 기판으로부터 제조될 수 있으며, n-도핑, 비도핑, 또는 p-도핑된 갈륨 나이트라이드가 또한 사용될 수 있다. 갈륨 나이트라이드 박막은 벌크 갈륨 나이트라이드를 포함하는 기판으로부터 제조될 수 있다; 갈륨 나이트라이드 박막은 갈륨 나이트라이드를 포함하는 실리콘 카바이드 기판으로부터 제조될 수 있다; 갈륨 나이트라이드는 갈륨 나이트라이드를 포함하는 실리콘 기판으로부터 제조될 수 있다; 그리고 갈륨 나이트라이드는 갈륨 나이트라이드를 포함하는 다른 기판들로부터 제조될 수 있다.

[0053] EXAMPLES

[0054] **갈륨 나이트라이드 필름의 형성과 특징**

[0055] 이 연구에서 사용된 갈륨 나이트라이드 웨이퍼는 사파이어 기판에서 금속-유기화학 증기 증착(MOCVD) 기법으로 성장된 30 μm 의 실리콘 도핑된 ($\sim 10^{18}\ cm^{-3}$) c-평면 오리엔트된 갈륨 나이트라이드로 구성된다. 이 웨이퍼는 초기 TDD가 $10^{8}cm^{-2}$ 이다.

[0056] 갈륨 나이트라이드 웨이퍼는 7x7 ㎟ 조각들로 쪼개지고, 추후 아세톤과 이소프로판올 알코올(IPA)로 각각 5분간 탈지되고, 최종적으로 표면 산화물 제거를 위해서 뜨거운 HNO_3(65℃) 에서 15분 동안 세척되었다. 몇몇 다른 시료들은 완전한 표면 산화물 제거를 위해서 10분간 HCL 또는 2시간동안 HF로 더 세척되었다. 예를 들어, Ohira, S., et al., *Physica Status Solidi (c)* **2008**, 5, 3116-3118를 참조하라. 여기서 전체로 참고문헌으로 통합되었다. 최종 결과에서 상이한 세척 절차의 효과는 관측되지 않았다. 플레티늄 금속의 박막(150 nm)이 각 시료의 측면에 스퍼터링되었으며, 이들은 나중에 1:2:2 $CH_3OH:H_2O_2:HF$ 로 구성된 전해질에, 용액과 접촉하는 c-면과 함께 침지된다. 백금 이외에도, 타이타늄, 금, 또는 은이 전극으로 사용될 수 있다. 일부 실시예에 있어서, 전기장이 에칭동안 기판의 표면에 인가될 수 있다. 전극은 다른 구성을 가질 수 있으며, 일예로 표준 전극 구성이다. 용융(fused) 실리카 렌즈가 200W 수은(Hg) 아크 램프로부터 방사되는 자외선(UV)를 시료에 집광시키기 위해서 사용될 수 있다.(도 2) 일단 소정의 에칭 기간에 도달하면, 시료는 IPA에 침지 및 린스에 의해서 세정되며, 다음 임계점 건조기(CPD)를 이용해서 건조된다.

[0057] 도 3은 층 형성을 따라서 상이한 단계들을 보여주는 일련의 주사전자 현미경 SEM 사진이다. HF계 전해질 용액은 먼저 헥사고날 에치 피트의 형성을 야기하면서 갈륨 나이트라이드의 세정된 표면을 공격한다(도 3a). 이들 표면 기공들이 TDS의 말단에서 핵화된다. 일단 기공들이 핵화되면 에칭은 표면 기공들이 더 깊어지도록 하면서 $[000\bar{1}]$ 결정방향(도 3b에서 아래쪽을 가리키는 화살표로 표현됨)을 따라서 빠르게 진행한다. 그러나, 표면으로부터 소정의 깊이에서, 급속한 수직 결정 에칭 메카니즘과 함께, 2차적인 더 느린 이방성 수평 에칭 메카니즘이 나타난다. 표면으로부터 깊이는 10 나노미터에서 1 마이크론, 예를 들어, 10 나노미터와 200 나노미터사이 또는 20 과 50 나노미터 사이이다. 이 2차 에칭 메카니즘은 기공이 넓어지는 것을 야기하지만, 그러나, 그들의

수직 전개보다 훨씬 더 느리다. 여기서, 참고문헌으로 통합된 Feenstra, R. M., et al., *Porous silicon Carbide and gallum nitrice : Epitaxy, Catalysis, and Biotechnology Applications*. Wiley: 2008, 를 참조하라.

[0058] 이방성 에칭이 수평(도 3c에서 왼쪽과 오른쪽을 가르키는 화살표에 의해서 표현됨)으로 진행됨에 따라, 2차 수직 기공이 핵화되고 그리고 $[000\bar{1}]$ 방향을 따라서 결정학적으로 전파된다. 이들 두 에칭 메카니즘의 존재는 표면 아래 공극과 같은 구조체나 포어 도메인들의 형성을 야기하며, 이들은 상부에서 작은 개구를 가지는 공간적으로 제한된 수직 기공의 그룹을 에워싸게 된다(도 3c). 여기서 참고문헌으로 통합된, Erne, B., et al., *Journal of the Electrochemical Society* 1996, 143, 305-314; O'Dwyer, C., et al., *Journal of The Electrochemical Society* 2007, 154, H78-H85를 보라. 이 단계에서, 반응물과 생성물은 작은 표면 개구로부터 진행될 에칭을 위해서 안밖으로 각각 확산될 필요가 있다. 포어 도메인들이 표면으로부터 단지 10 나노미터에서 1 마이크론 깊이, 예를 들어, 10 나노미터와 200 나노미터 사이 또는 20 및 50 나노미터 사이에서 엠베드되므로, 상당량의 UV 양자들이 여전히 갈륨 나이트라이드의 UV보조된 에칭의 진행을 야기하면서 도메인 벽에서 e-h쌍을 생성하면서 그들에 이를 수 있다.

[0059] 표면 아래 갈륨 나이트라이드가 에칭됨에 따라, 포어 도메인들은 그들이 붕괴되어 더 큰 것을 형성할 때까지 넓어진다. 나중에, 표면층은, 다공성 갈륨 나이트라이드 층의 상부에서, 10 나노미터에서 1 마이크론, 예를 들어, 10 나노미터와 200 나노미터사이 또는 20 과 50 나노미터사이의 사이의 유동적인 박막을 형성하면서 마침내 에칭되는 단지 몇 개의 컬럼에 의해서 지지된다(도 3d, 도 3e). 기공 도메인들이, 포어 도메인들의 중심부들이 검은색 점으로 표현되고, 한 포어 도메인의 경계가 붉은 커브로 마크되는 박막 표면층의 기계적 제거 후, 도 3f에서 이미지화된다. 시료가 건조됨에 따라, 물의 표면 장력 때문에, 박막은 아래로 붕괴하고, 다공성 갈륨 나이트라이드에 부착된다. 이러한 부착은 이어지는 기계적 박리를 불가능하게 하기 때문에, 이를 극복하기 위해서, 갈륨 나이트라이드 샘들들은 액체 이산화 탄소 CPD를 이용하여 건조될 수 있다. 일부 시료들은 그들이 세정된 후, UV 나 H_2O_2의 존재가 없이 2시간동안 HF(50%)에 침지되며, 이것은 잔존한 형성된 어떤 산화물들을 용해시키기에 충분해야 한다. 여기서, 전체로 참고문헌으로 통합된, Ohira, S., et al., *Physica Status Solidi (c)* 2008, 5, 3116-3118를 참조하라. 도 4는 다공성 갈륨 나이트라이드 상에 놓여있는 갈륨 나이트라이드 나노층의 단면 이미지를 보여준다. 도 5는 다공성 갈륨 나이트라이드(하부 우측) 상의 나노층(상부 왼쪽)의 평면도를 보여준다.

[0060] 이전 산화 반응에 따라서, 여섯개의 홀들이 두 Ga 원자를 산화시키기 위해서 요구되며, 그래서, 홀 농도가 문턱($h_{th}^{+} = 3\,h^{+}/\mathrm{Ga\ atom}$) 보다 적은 표면에서, 에칭은 진행하지 않을 것이다. 여기서, 참고문헌으로 전부 통합된 Weyher, J., et al., *The European Physical Journal Applied Physics* 2004, 27, 37-41를 참조하라. 갈륨 나이트라이드의 UV-보조된 무전극 에칭 동안에, 나노와이어 또는 위스커의 형성은 e-h 쌍들에 대한 빠른 재결합 경로를 제공하는 TDS의 존재에 기인되며, 그리고 그래서 주변 부피의 에칭을 방지하는 h_{th}^{+} 아래의 주변 홀 농도를 감소시킨다. 여기서 각각 참고문헌으로 전부 통합된 Youtsey, C., et al., *Applied Physics Letters* 1998, 73, 797-799; Weyher, J., et al., *Journal of Applied Physics* 2001, 90, 6105-6109를 참조하라. SEM이미지는 표면 에치 피트 바로 아래(도 6a) NW들의 팁들을 보여주며, 그리고 각 표면 아래 공극들이 중심에 한 갈륨 나이트라이드 NW가 놓여있음을 보여준다(도 3b를 보라). 이것은 TD 프리 갈륨 나이트라이드나노층의 형성을 야기하는 TD들의 표면 종결에서 표면 에칭 피트가 핵화됨을 의미한다. 물 표면 장력의 영양하에서 층이 아래로 붕괴할 때, NW들은 그들의 바로 상부에 존재하는 홀을 뚫고 돌출된다(도 6c 및 도 6d).

[0061] 박리된 나노층은 TD프리라는 개념을 더 증명하기 위해서, 표면 결점은 유도 커플된 플라즈마를 이용하는 아르곤 이온(Ar^{+}) 충격을 통해서 형성되었으며, UV 조명하에서 HF 용액 내 시료를 에칭하였다. 도 7a는 1 분의 에칭 후 표면 결점의 SEM 이미지를 보여준다. 에칭이 결함 사이트에서 시작되고 후에 아래로 전파되는 것이 보여질 수 있다. 일단 에칭 전단이 벌크 갈륨 나이트라이드에 도달하면, 갈륨 나이트라이드 나노층의 형성을 야기하면서 방사가 된다. 그러나, 도 7b에서 도시된 바와 같이, 도메인들은 NW들 주위, TD들로부터 형성되지 않으며, 오히려 표면 유도된 결함 주변에서 형성된다. 이것은 그 층에서 재성장에 사용된다면 디스로케이션 핵화 사이트로 작용할 모든 TD들이 여전히 존재한다는 것을 가르킨다. 그러나, 도메인들은 표면 나노층 내 TD들이 박리 공정 중에 에칭되는 것을 가르키면서 NW들 주변에 형성된다.

[0062] **무결점 단결정 갈륨 나이트라이드 필름의 예시**

[0063] 어떤 남아 있는 결정 전위들은 과성장 동안 전위 핵화 사이트처럼 행동하므로, 전위된 결정은 박리 중 완전히 에칭될 수 있다.

[0064] 나노층의 TEM 사진을 얻기 위해서, 박막의 조각이 탄소 코팅된 구리 그리도로 이송되었다(도 8a). c-면에 정렬된 층의 고해상도 TEM(HRTEM)은, 관련된 전자 회전(ED) 패턴을 보여주는 내삽과 함께 도 8b에 나타나 있다. 고도의 결정성의 헥사고날 격자가 관측된다. ($10\bar{1}0$), ($0\bar{1}10$) 및 ($\bar{1}100$) 로부터 면간 거리를 측정하여, 회절 스팟은 비오염된 갈륨 나이트라이에 대한 테이블화된 데이타와 같은 2.738 Å의 값을 나타내었다. 이 결과들은 박리된 층이 단일 결정 갈륨 나이트라이드 박막 나노층임을 가르킨다. 비침습적(non-intrusive) 방법을 이용한 무전위 갈륨 나이트라이드 박막의 박리는 보고되지 않았다. 그러한 나노층, 여기서 TDs는 에칭되었으며, 이어지는 성장에 사용된다면 어떤 전위 핵화 사이트들을 포함하지 않는다. 도 8c에서 갈륨 나이트라이드 층으로부터 모집된 에너지 분산형 X-선 분광법(EDS) 스펙트럼은 N, 플로린(F), 및 갈륨과 관련된 것을 제외하고는 어떤 피크도 보여주지 않는다. F 피크는 나이트라이드들이 HF에 노출된 후 일반적인 경우인 표면에서 Ga이 달린 결합에 결합된 잔류 F 할로겐으로부터 유래된 것으로 믿어진다. 예를 들어, 여기서, 전체로 참고문헌으로 통합된 King, S., et al., *Journal of Applied Physics* **1998**, 84, 5248-5260를 참조하라.

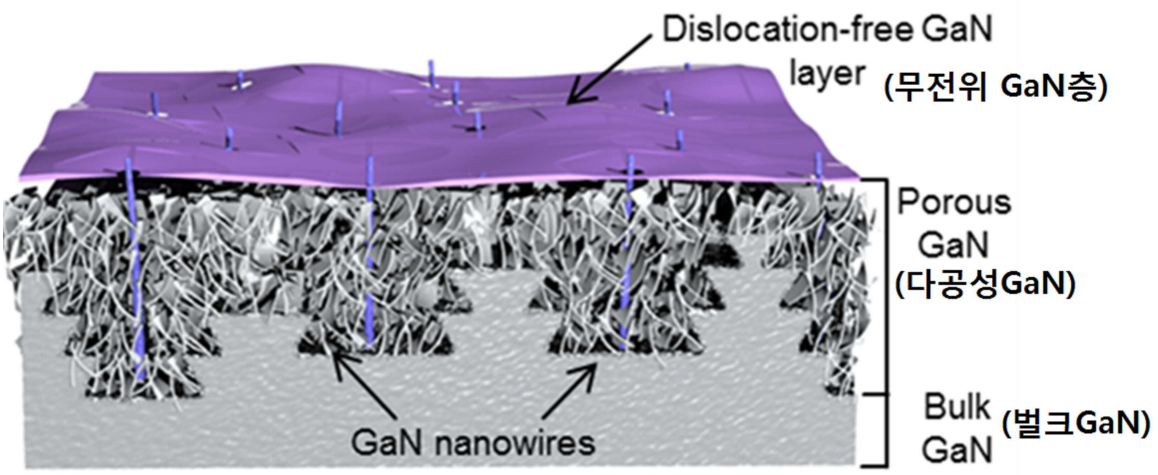
[0065] 도 9a에서 SEM 이미지는 갈륨 나이트라이드 NW의 팁들이 나노층에 존재하는 에치 피트와 직접 접촉되어 있음을 보여준다. NW들이 에치 잔존 TD들로부터 형성되기 때문에, 박리 후, 나노층에 잔존 TD들이 없다는 것은 중요하다. 도 9b는 도 9a에서 사각 점선으로 확대된 부분인 나노층에 존재하는 에치 피트의 TEM를 보여준다. 전형적인 에치 피트의 상부가 헥사고날(도 3a)인데 반해, 하부는 가정적으로 형성된 헥사곤 피트(도 9b에서 점선)가 TD가 그 주변의 어떤 에칭도 허용하지 않았다는 사실에 의해서 왜곡되는 심장 형태처럼 보인다. 헥사곤의 중심부의 HRTEM 이미지(도 9b에서 실선)가 도 9c에서 보여지며, 여기서 새로운 NW 팁이 나노층의 결정과 직접 접촉되었다. 이것은 전체 전위된 결정이 완전히 에칭된 것을 가르키는 단결정이다.

[0066] TEM 측정은 박리된 나노층이 단결정이며, 연구중 모든 시료들에서 어떤 TD도 관측되지 않았음을 보여준다. 나노층의 광학특성은 마이크로-광발광(μPL)을 이요하여 더 특정되었다. 하부 다공성 및 벌크 갈륨 나이트라이드의 더 강한 μPL 신호로부터 간섭을 제거하기 위해서, 나노층은 사파이어 기판($E_g = 9.9\ eV$)으로 이송될 수 있다(도 10의 내삽도에서 도시). 325 nm 레이저($E_{exc} = 3.8\ eV$)가 28 μm^2 의 스팟에 집광되고(도 10의 삽도 b를 보라), 그리고 기록된 μPL 데이터가 도 10에 보여진다. 갈륨 나이트라이드 나노층은 갈륨 나이트라이드에서 밴드 전이에 특징적인 밴드인 3.4 eV에서μPL를 보여준다. 2.15eV(노란광)에서와 2.43eV(녹색광)에서의 방사 강도는, 이들은 갈륨 나이트라이드에서 상이한 형태의 구조적 결함에 기인하며, 층의 결함 밀도가 상대적으로 낮은 것을 가르키는 3.4eV와 양립될 수 없다. 예를 들어, 여기서 전체로 참고문헌으로 통합된 Reshchikov, M., et al., *Applied Physics Letters* **2001**, 78, 3041-3043를 참조하라. 이것은 SEM 및 TEM 측정에 기반한 관측과 동의된다. 포타슘 하이드록사이드(KOH)에서 아르곤 이온 충격과 이어지는 에칭을 이용한 초박막 갈륨 나이트라이드를 형성하기 위한 이전의 성공적인 노력이 있었다. 예를 들어, 여기서 참고문헌으로 전체적으로 도입된, Tiginyanu, I., et al., *Materials Letters* **2011**, 65, 360-362; Tiginyanu, I., et al., *Physica Status Solidi (RRL)-Rapid Research Letters* **2012** 를 각각 참조하라. 그러나, 이전에 보고된 형성된 막은, 그들이 아르곤 이온 충격에 의해서 생성된 결합있는 갈륨 나이트라이드로부터 주로 형성되었음을 가르키는 2.2 eV에서의 캐소드발광 방출 피크를 보여준다. 이온 충격 후 갈륨 나이트라이드의 에칭은 결함있는 층들을 생산하다. 그러나, 내재적인 결정 스레딩 전위에서 시작되는 에칭은 무전위 갈륨 나이트라이드 필름 또는 층을 생산할 수 있다.

[0067] 다른 실시예들은 다음 청구항의 영역에 있다.

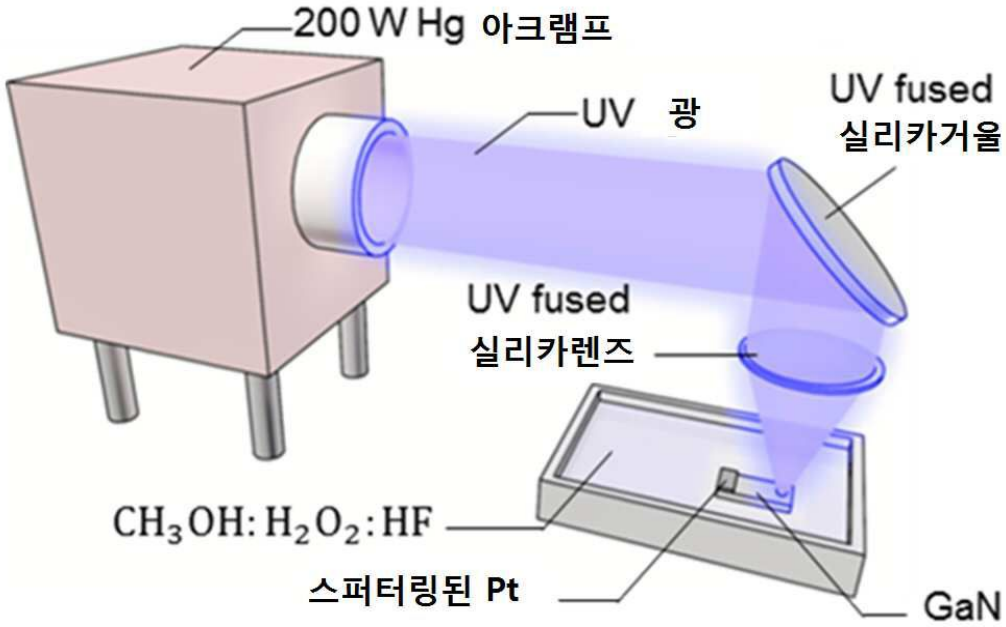
도면

도면1

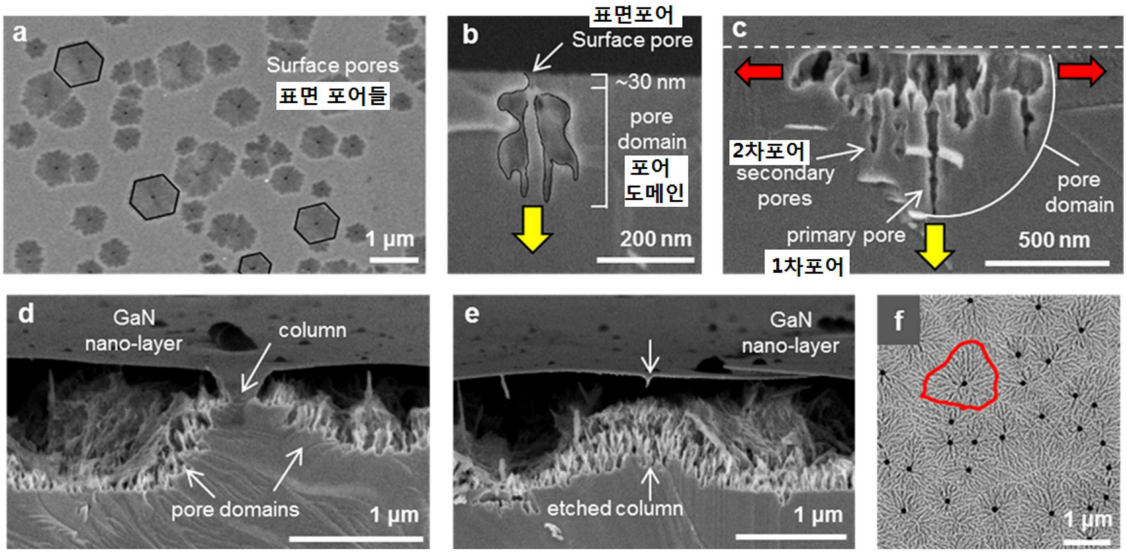


GaN 나노와이어들

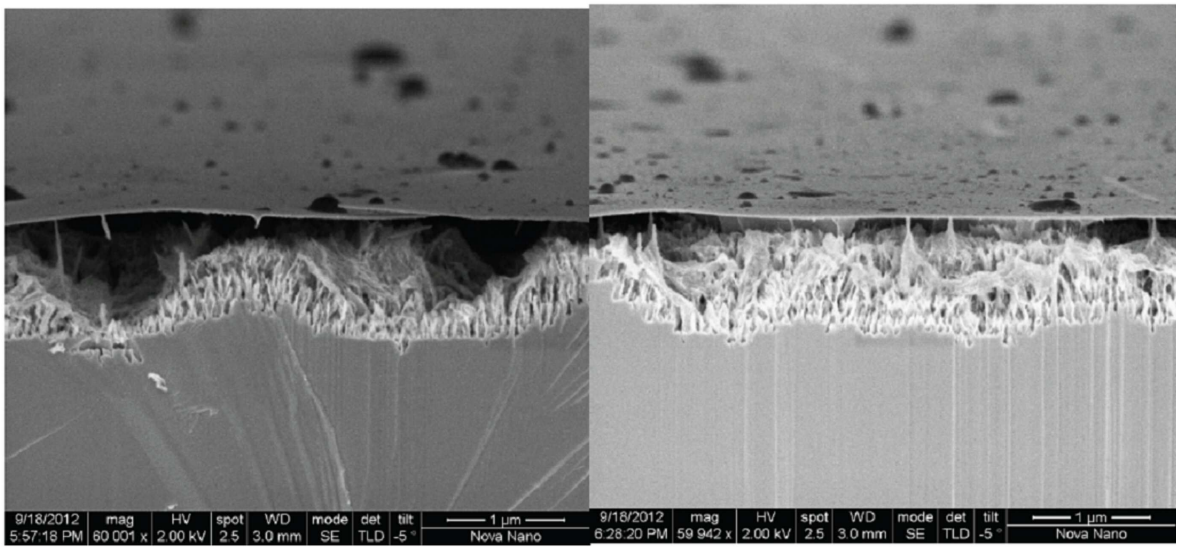
도면2



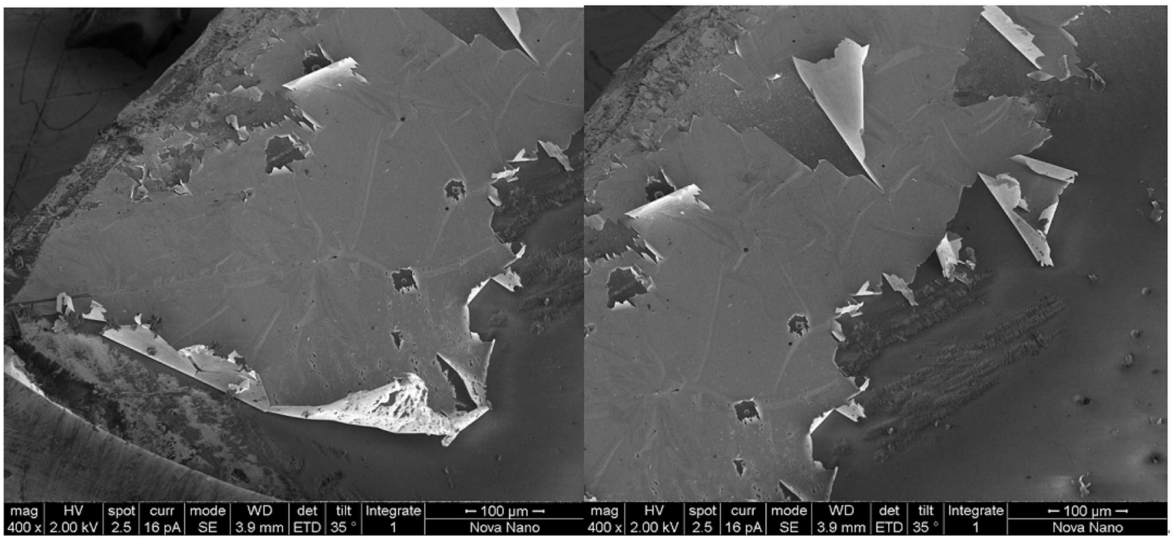
도면3


a
Surface pores
표면 포어들
1 μm
b
표면포어
Surface pore
~30 nm
pore domain
포어 도메인
200 nm
c
2차포어
secondary pores
primary pore
1차포어
pore domain
500 nm
d
GaN nano-layer
column
pore domains
1 μm
e
GaN nano-layer
etched column
1 μm
f
1 μm

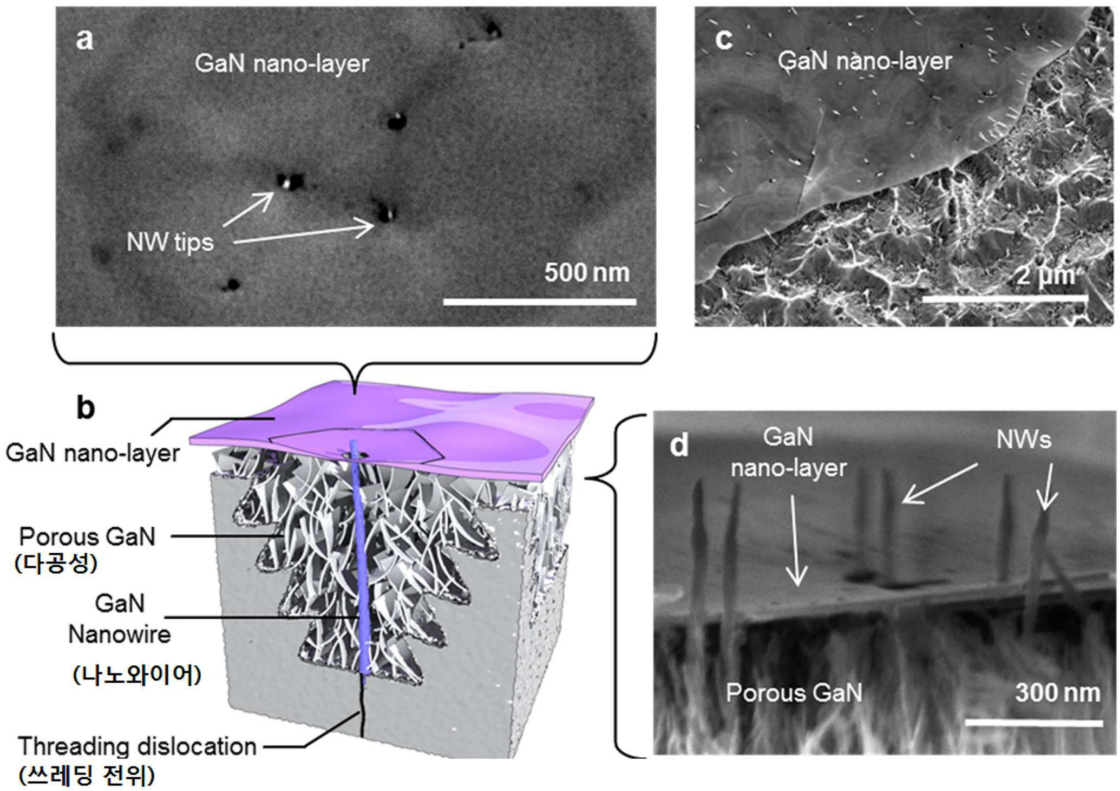
도면4


9/18/2012 5:57:18 PM mag 80 001 x HV 2.00 kV spot 2.5 WD 3.0 mm mode SE det TLD tilt -5 ° 1 μm Nova Nano
9/18/2012 6:28:20 PM mag 59 942 x HV 2.00 kV spot 2.5 WD 3.0 mm mode SE det TLD tilt -5 ° 1 μm Nova Nano

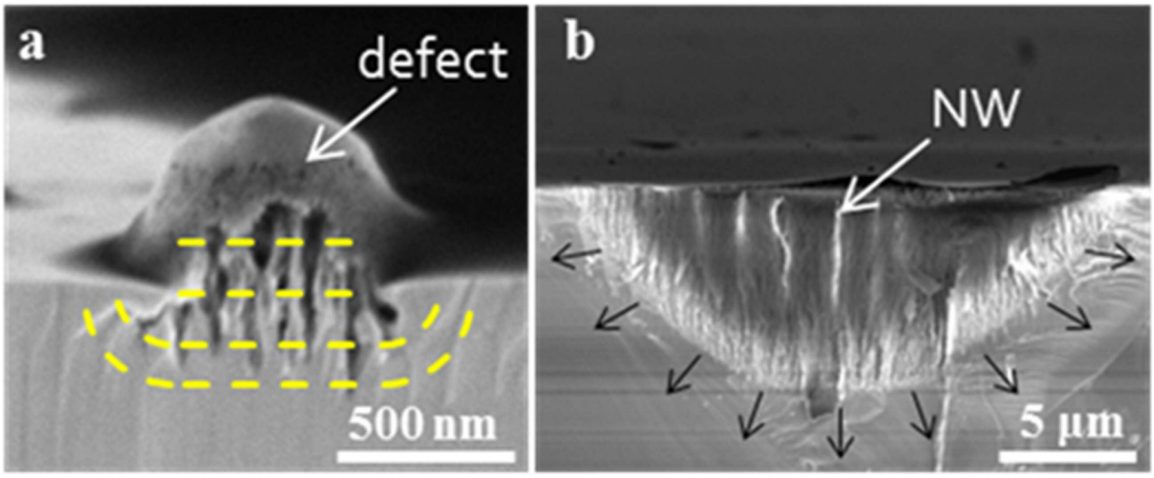
도면5


mag HV spot curr mode WD det tilt Integrate
400 x 2.00 kV 2.5 16 pA SE 3.9 mm ETD 35 ° 1
100 µm
Nova Nano
mag HV spot curr mode WD det tilt Integrate
400 x 2.00 kV 2.5 16 pA SE 3.9 mm ETD 35 ° 1
100 µm
Nova Nano

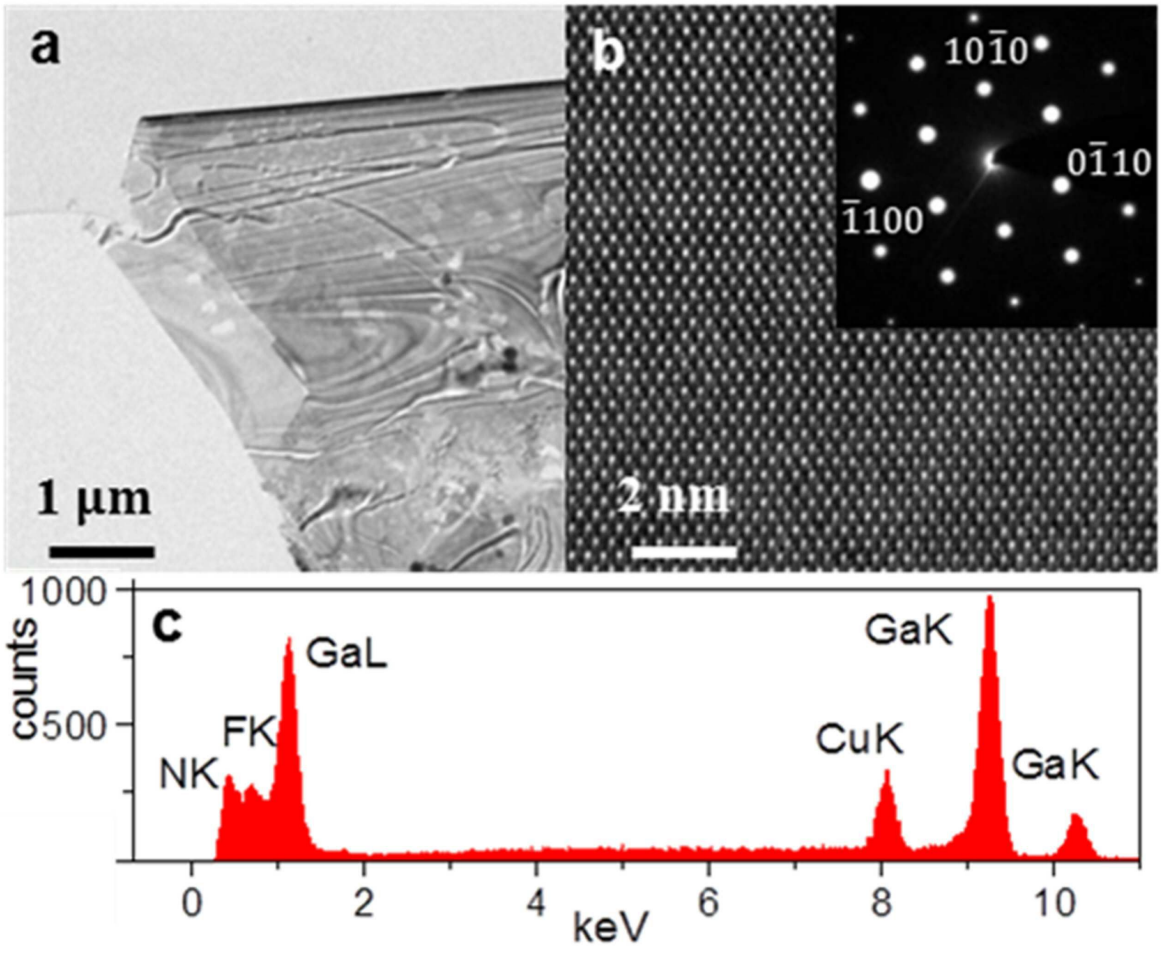
도면6


a
GaN nano-layer
NW tips
500 nm
c
GaN nano-layer
2 µm
b
GaN nano-layer
Porous GaN
(다공성)
GaN
Nanowire
(나노와이어)
Threading dislocation
(쓰레딩 전위)
d
GaN
nano-layer
NWs
Porous GaN
300 nm

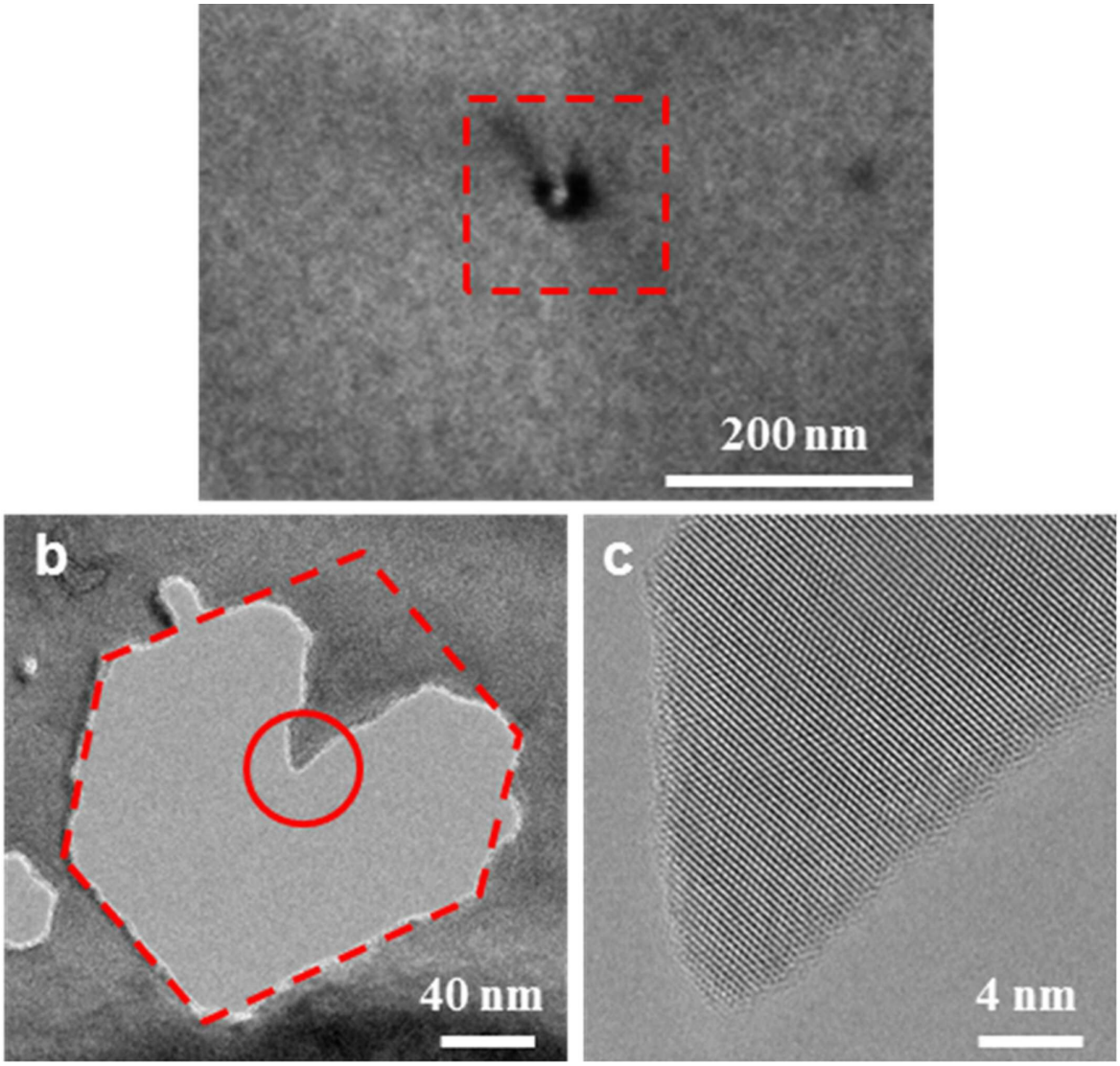
도면7


a
defect
500 nm
b
NW
5 μm

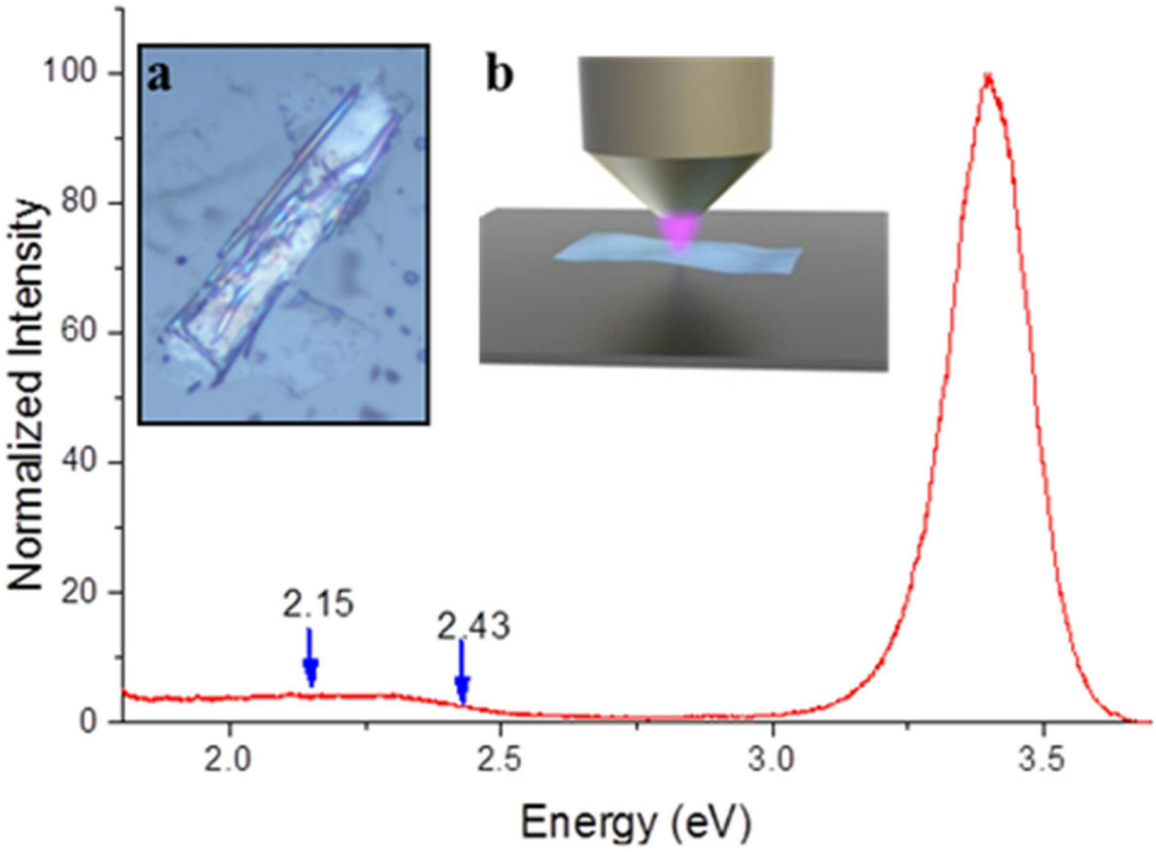
도면8


a
1 μm
b
2 nm
10$\bar{1}$0
0$\bar{1}$10
$\bar{1}$100
c
counts
1000
500
NK
FK
GaL
CuK
GaK
GaK
0
2
4
6
8
10
keV

도면9



도면10


a
b
100
80
60
40
20
0
Normalized Intensity
2.15
2.43
2.0
2.5
3.0
3.5
Energy (eV)