

## Optical emission spectroscopic study of reactive species during remote plasma-enhanced chemical vapor deposition of GaN

손철수, 윤의준

서울대학교 재료공학부 반도체 재료 및 공정 실험실

GaN를 바탕으로 한 III-V nitride 소재는 청색, 자외선 영역의 단파장 빛을 송수신 할 수 있는 물질로서 최근들어 많은 연구가 진행되고 있는 넓은띠 화합물 반도체 재료이다.<sup>1</sup> 기존의 연구 결과에 따르면 Remote Plasma-Enhanced MOCVD (RPE-MOCVD) 방법에 의해 500~800 °C의 저온에서 GaN 단결정 박막을 성장할 수 있었으며, RF 전력, 성장온도, 반응기 압력, 성장속도 등의 변수에 따라 GaN 박막의 물성이 변화됨을 관찰하였다.<sup>2</sup> 그런데 RPE-MOCVD 박막 성장 방법은 MBE 성장방법과 달리 반응기의 압력이 높기 때문에 (mTorr~Torr) 실험 변수에 따라 기상에서의 예비 반응, 기판 표면에서의 탈착 반응, 유기금속원의 기상 분해 반응 등이 매우 복잡하게 진행된다.<sup>2</sup> 그러므로 RPE-MOCVD 성장방법에서 플라즈마의 상태를 파악하는 것은 GaN의 성장 양상 및 특성 변화를 이해하는데 중요하며, 플라즈마의 발광 스펙트럼을 분석하는 Optical Emission Spectroscopy (OES)는 이러한 목적에 부합되는 실험 장치이다. 본 연구에서는 OES 측정방법을 이용하여 GaN 성장시 공정변수 변화에 따른 반응기체들의 변화 양상을 관찰하였다. 그리고 이 결과와 GaN 박막의 성장속도, 불순물 혼입과의 연관성을 살펴봄으로써 GaN 성장에 있어 반응기체들의 역할에 대해 고찰하여 보았다.

GaN 성장시 기판위 3.5 cm에서 측정된 플라즈마의 전형적인 스펙트럼은 Fig. 1과 같다. 발광 스펙트럼에서는 질소 분자 라디칼에 의한 2nd positive series ( $C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$ , 300~460 nm) peak와 1st positive series ( $B^3\Pi_g \rightarrow A^3\Sigma_u^+$ , 530~1,000 nm) peak이 관찰되었다.<sup>3,4</sup> 그리고 플라즈마에 의한 Triethylgallium (TEGa)의 분해 과정에서 생성된 Ga 라디칼 ( $Ga^*$ )에 의한 peak들이 403 (5s→4p), 417 (5s→4<sup>2</sup>p), 575 (2nd harmonic, 4d→4p), 589 (2nd harmonic, 4d→4<sup>2</sup>p) nm 위치에서 관찰되었다.<sup>5</sup> 또한 CN 라디칼 ( $CN^*$ )에 의한 peak가 388 nm ( $B^2\Sigma \rightarrow X^2\Sigma$ )에서 관찰되었다.<sup>3,4</sup>  $CN^*$  peak는 TEGa 분해과정에 형성되는 hydrocarbon 라디칼과 활성질소원간의 반응에 의해 형성되며,<sup>3,4</sup> 이의 존재는 기상에서 반응기체들간의 예비 반응이 일어나고 있음을 확인해주고 있다. TEGa 분해에서 부산물로 생성되는 hydrocarbon 라디칼은 주로 충돌에 의해 발광없이 소멸되므로 hydrocarbon 라디칼에 의한 peak는 OES 측정으로 검출되지 않았다.

RPE-MOCVD 방법에 의해 성장된 GaN 박막에서 공통적으로 관찰되는 높은 carbon의 함량은 전기적 특성 및 광학적 특성을 크게 열화시키는 주된 원인중의 하나로 생각되고 있다.<sup>2</sup> carbon의 주된 유입 경로로는 유기금속원의 분해 과정에서 형성되는 hydrocarbon 라디칼들이 그 원인으로 제안되고 있다.<sup>2</sup> 그런데 본 연구에서는 기상 상태에서 유기금속원과 질소 원자의 반응에 의해 형성되는  $CN^*$  peak를 GaN 성장에서 처음으로 관찰하였다. 이러한  $CN^*$ 은 그 결합 에너지가 7.8 eV로서 매우 높기때문에 분해가 난이하며 기상에서 형성될 경우 박막내에 유입될 가능성이 매우 높다.

성장속도 측면에서는 활성 질소원의 농도가 높을수록 유리하지만, 활성 질소원의 증가는 기상에서  $CN^*$  형성을 촉진시키며 박막내에 불순물들과 particle들의 유입을 증진시키는 작용을 하게 된다. 그러므로 활성 질소원의 농도를 높이면서도 기상 상태에서 반응기체간의 반응을 최대한 억제하여야만 우수한 물성의 GaN 박막을 성장할 수 있다. 이러한  $CN^*$  결합의 기상 형성을

억제하기 위해서는 반응기체의 유량을 증가시키거나 반응기 압력을 줄여 기상에서의 반응시간을 줄이는 방법이 있을 수 있다. 그리고 질소 플라즈마 대신 질소/수소 플라즈마를 사용함으로써 질소 원자들을 수소 원자들과 미리 결합하게 하여  $NH_x$  형태로 반응기 내부로 유입하게 하면 CN 형성 반응은 억제될 수 있다. 또한 수소 원자들은 GaN 표면에 흡착되어 반응기체들의 기판위 체재시간을 증진시킴으로서 GaN의 성장속도가 증가된다는 보고가 있으므로<sup>6</sup> 성장속도 향상의 측면에서도 유리하게 작용할 수 있다.

본 연구에서는 RPE-MOCVD 방법에 의해 GaN 박막을 성장하면서 반응기체들의 변화 과정을 OES를 이용하여 관찰하였다. GaN 성장시 플라즈마에 의해 질소 분자 라디칼이 형성되었으며 TEGa의 분해에 의해 Ga 라디칼이 형성되었다. TEGa는 기상상태에서 부분적으로 분해되어 Ga의 precursor가 되었으며, 활성질소원은 TEGa의 분해에서 형성되는 hydrocarbon과의 반응에 의해 기상에서 CN 결합을 형성시켰다.

### References

- <sup>1</sup>H. Morkoç, S. Strite, G. B. Gao, M. E. Lin, B. Sverdlov, and M. Burns, *J. Appl. Phys.* **76**, 1363 (1994), references therein.
- <sup>2</sup>C. Sone, M. H. Kim, J. H. Yi, S. O. Heur, and E. Yoon, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **449**, 95 (1997), references therein.
- <sup>3</sup>A. N. Wright and C. A. Winkler, *Active Nitrogens* (Academic Press, New York and London, 1968), Chap. 3.
- <sup>4</sup>D. R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 71st ed. (CRC, Boca Raton, Fla., 1990), Sec. 10.
- <sup>5</sup>R. W. B. Pearse and A. G. Gaydon, *The Identification of Molecular Spectra* (Chapman and Hall, London, 1971), p. 103.
- <sup>6</sup>M. Sato, *J. Appl. Phys.* **78**, 2123 (1995).

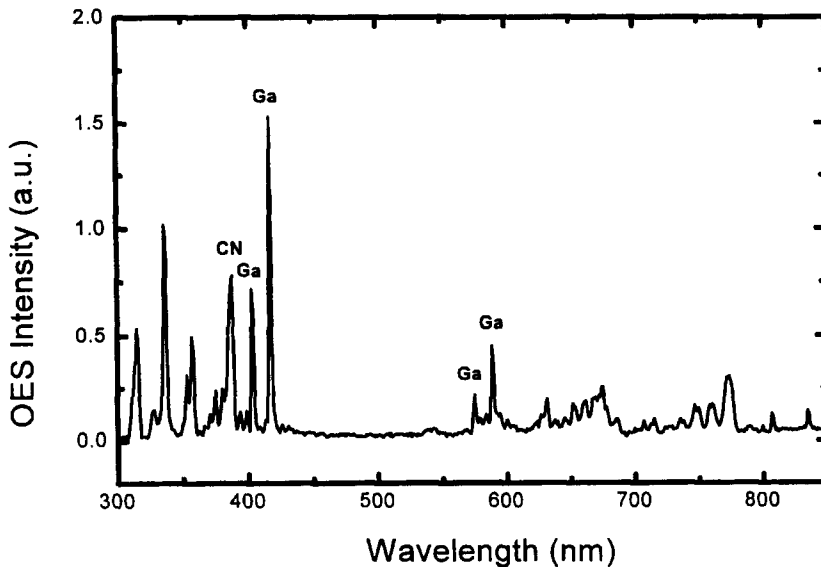


Fig. 1. Typical optical emission spectrum an RF nitrogen plasma taken at 3.5 cm above the sapphire substrate during GaN growth.