

# 분광 반사법을 이용한 GaN 박막의 실시간 관찰

나현석\*

대전대학교 신소재공학과, 포천 487-711

(2011년 7월 18일 받음, 2011년 8월 22일 수정, 2011년 8월 30일 확정)

본 연구에서는 분광 반사 측정용으로 개조된 metalorganic chemical vapor deposition를 이용하여 GaN의 성장을 반응기 내부에서 실시간으로 관찰하였다. 분광 반사법에서는 190~861 nm의 p-편광된 빛을 시편에 75°로 입사시킨 후 뒤 GaN 박막으로부터 반사되어 나오는 빛을 분석한다. 관찰된 반사 스펙트럼은 다중반사로 인하여 간섭현상도 함께 보여주고 있는데, 이때 위아래로 진동하는 폭은 박막의 결정성이 나쁘면 줄어들었고, 이는 박막 내부에 존재하는 많은 결함에 의해 입사된 빛이 산란되거나 흡수되어 전체적으로 반사강도가 크게 감소하였기 때문으로 판단된다. 또한 가장 강한 보강간섭을 나타내는 파장을 선택하여 NH<sub>3</sub>의 공급여부에 따른 강도변화를 실시간을 관찰하였는데, 10초 차단한 경우에는 큰 변화는 없었지만, 30초 이상인 경우에는 뚜렷한 강도 증가가 관찰되었고, 계속 차단하였을 때도 높아진 강도로 계속 유지되었다. 이러한 현상은 NH<sub>3</sub>를 공급했을 때 표면은 N로 덮여 있었지만, NH<sub>3</sub> 공급을 차단하면 GaN의 높은 질소평형증기압으로 인하여 표면의 질소가 탈착되어 표면은 금속성의 Ga으로 덮인 상태로 바뀌었기 때문에 반사강도가 약간 상승한 것으로 보인다.

주제어 : 질화갈륨, 유기금속화학기상증착법, 분광 반사법

## I. 서 론

1950년대부터 많은 연구자들은 발광재료로서 GaAs나 InP와 같은 화합물반도체를 주목하기 시작했고, 많은 연구를 거듭하여 주황색 이상의 고효율 장파장 발광소자를 제작하기에 이르렀다 [1,2]. 하지만 여전히 고효율의 청색과 녹색의 발광소자는 구현되지 못했었는데, 1990년대 초반 일본 Nichia사의 GaN에 대한 공정기술혁신이 보고되면서 총천연색의 발광소자를 제작할 수 있게 되었다 [3,4]. 이때부터 전세계적으로 GaN에 대한 연구가 유기금속화학기상증착법(metalorganic chemical vapor deposition, MOCVD)과 분자선에피탁시법(molecular beam epitaxy, MBE)을 통해 진행되었으며, 지금까지도 고품질의 GaN 단결정박막을 얻기 위해 보다 나은 공정조건을 개발하고 안정적으로 품질을 유지시키기 위하여 다양한 신기술들이 도입되고 있다 [5]. 일반적으로 반도체 공정이 최적화되기 위해서는 많은 시행착오를 거치게 되고 그에 따른 시간과 비용이 들어가게 된다. 그런 의미에서 공정진행상황을 실시간으로 관찰하는 것은 공정의 정밀한 제어와 재현성있는 반도체 박막을 얻기 위해 매우 중요하다 할 수 있다. 특히 정교한 공정조건 조절과 고가의 원료비가 필요한 화합물반도체의 단

결정 박막성장의 경우에는 성장의 시행착오를 줄이기 위해서 실시간 관찰 및 제어가 필수적이다. 박막성장의 실시간 관찰법에는 크게 고에너지전자회절반사법(RHEED)과 같은 전자빔 방법과 적외선 간섭 [6], 반사 [7], 엘립소메트리(ellipsometry) [8,9] 등의 광학적 방법으로 나뉜다. 전자빔 방법은 고에너지의 전자에 의해 매우 정밀한 박막분석이 가능하지만 전자가 산란되지 않도록 높은 진공도를 요구하므로, MBE에서 주로 적용되고 있다 [10,11]. 하지만 화합물반도체의 대량생산에 적합한 MOCVD법은 저진공에서 진행되므로 전자빔 대신 광학적인 방법을 적용해야 한다. 광학적인 방법은 반응기의 진공도와 상관없이 비파괴적으로 공정 진행상황을 실시간으로 관찰할 수 있기 때문에 많이 활용되고 있으며 그 정밀도도 지속적으로 향상되고 있다.

다양한 광학적 관찰법 중에서 단일파장 빛의 반사법은 간단한 방법으로 다양한 표면정보를 주기 때문에 MOCVD에서 실시간 관찰법으로 많이 채택되어 왔으며 [7], GaN의 두께나 표면형상, 조성 등을 측정하는데 매우 유용하게 활용되어 왔다. 그러나 절대적인 두께가 아닌 성장속도를 측정하는 방법으로 일정 수 이상의 데이터로 만들어진 곡선으로부터 계산해 내므로 엄밀한 의미에서의 실시간 관찰은

\* [전자우편] hyunseok@daejin.ac.kr

아니다. 또한 면방향의 분해능이 사용하는 빛의 파장에 의해 제한되며, 단일 파장의 빛을 사용하는 경우라면 표면의 변화를 관찰하지 못하는 경우도 발생할 수 있다. 그런 의미에서 넓은 스펙트럼의 빛을 모두 활용하는 분광 반사법(spectral reflectance, SR)이 이를 충분히 보완할 수 있다고 판단되며, 분석시스템 역시 간단하고 박막의 절대적인 두께도 실시간으로 관찰할 수 있어 매우 유용하다 [12]. 따라서 본 연구에서는 분광 반사법을 활용하여 GaN 박막의 결정성과 표면상태에 따라 스펙트럼이 어떻게 변화하는지를 관찰하여 분광 분석법의 활용범위를 넓히고자 하였다.

## II. 실험방법

본 연구에서는 GaN 박막을 수평형 저압 MOCVD 장비를 통해 성장시켰으며, 분광 반사법을 활용하기 위해 기존의 석영유리 반응기를 개조하여 GaN 표면에 빛이 조사되고 반사된 빛을 측정할 수 있도록 하였다. 개조된 반응기는 이중의 석영유리로 구성되어 있으며 내부 석영유리에는 빛이 통과할 수 있도록 구멍을 만들어 놓았고, 외부 석영유리와 내부 석영유리 사이의 공간에 6 slm의 질소 가스를 추가로 주입시켜 외부 석영유리의 윈도우에 막이 증착되어 빛의 투과를 방해하는 현상을 방지하였다. GaN은 (0001) 사파이어(sapphire) 기판 위에서 76 Torr와 880°C에서 성장되었다. III족원과 V족원은 각각 TMGa (trimethylgallium)와 NH<sub>3</sub> (ammonia)를 사용하였고, TMGa는 질소 이송기체를 통해 0.4 sccm을, NH<sub>3</sub>는 2 slm을 공급하였다. 이때 GaN의 성장속도는 450 nm/h였다. 분광 반사법에서는 텅스텐-할로겐 광원으로부터 나오는 190~861 nm의 빛을 p-편광시킨 후 75°의 각도로 기판에 입사시킨 후 반사된 빛을 윈도우에 설치된 광섬유를 통해 광학 다채널 분석기(optical multi-channel analyzer)로 전달시켜 2,048개의 Si 다이오드 어레이에 의해 수집되어 분석되며, 이 분광기의 파장분해능은 2.08 nm이다.

## III. 실험결과 및 고찰

Fig. 1은 사파이어 기판 위에 820 nm 두께로 성장시킨 두 종류의 GaN에 대한 반사 스펙트럼을 최고 강도에 대한

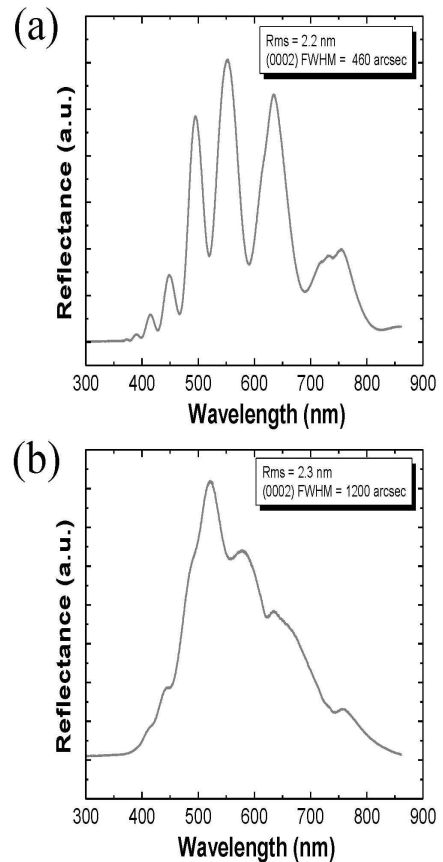


Figure 1. Spectral reflectance spectrum from GaN samples with (a) 460 arcsec and (b) 1,200 arcsec of (0002) FWHM.

상대적인 값으로 보여주고 있는데, 190~861 nm의 분광 영역에서 보여주고 있는 스펙트럼의 전체적인 강도 변화는 텅스텐-할로겐 광원의 발광 스펙트럼으로부터 기인한 것으로 550 nm 부근에서 가장 강한 강도를 가지며 이를 중심으로 장파장과 단파장 쪽으로 가면서 강도가 감소하는 형태를 보여주고 있다. 하지만 부드럽게 변화하는 광원의 스펙트럼과는 다르게 Fig. 1의 (a)와 (b)에서는 다른 진폭으로 강한 강도와 약한 강도로 반사강도가 진동하는 모습을 보여주고 있으며, 그 파형의 주기가 파장이 증가함에 따라 조금씩 늘어나는 모습을 보여주고 있다. 이러한 스펙트럼의 진동현상은 GaN 박막에 입사한 빛이 박막의 위아래의 공기와 사파이어 간의 두 계면으로 인하여 다중반사가 일어나는데 그에 따라 입사 빛의 보강상쇄 현상이 일어났기 때문이다 [12]. 따라서 GaN 두께와 공기, GaN, 사파이어의 세 굴절률 값들을 통해 다중반사에 의한 간섭모사패턴을 도출하면 Fig. 1(a)에 피크의 위치가 정확히 일치하는

모사스펙트럼을 얻을 수 있다. 이러한 모사방법과 사용한 굴절률에 대한 구체적인 정보는 Na 등이 발표한 논문에서 보고하였다 [12]. 반대로 이러한 스펙트럼으로부터 GaN의 두께를 계산할 수 있고, 이를 통해 GaN의 성장속도와 매순간의 두께를 얻을 수 있다. 그런데 위아래의 진폭은 10 nm 이상의 RMS 거칠기를 가지는 표면에 영향을 받았다 [12]. 그런데 Fig. 1(b)의 결과에서 알 수 있듯이 같은 표면 거칠기와 두께를 가진 GaN 박막이더라도 박막의 결정성에 의해서도 큰 영향을 받았다. Fig. 1에서 (a)의 GaN는 (0002) FWHM이 460 arcsec로 양호한 결정성을 가지고 있지만 (b)의 GaN는 1,200 arcsec로 상당히 많은 결함을 가지고 있는데, 그 결과 결정성이 양호한 (a)에 비해서 결정성이 나쁜 (b)에서 진폭이 상당히 작게 나타났다. 실제로 (b)의 스펙트럼 강도가 (a)보다 훨씬 약하게 측정되었는데, 이는 박막 내에 존재하는 많은 결함들에 의해 빛이 산란되거나 흡수되었기 때문에 박막내부로 입사된 빛이 다중반사가 일어나는 과정에서 많은 결함들로 인해 입사된 빛이 올바른 반사경로로 진출하지 못한 것으로 이해될 수 있다. 이처럼 결함이 적은 시편일수록 빛의 손실이 최소화되어 큰 진폭을 보여주는 반사 스펙트럼이 관찰되므로, 분광 반사법을 활용하면 GaN 성장이 진행됨과 동시에 바로 대략의 결정성을 정성적으로 확인할 수 있으므로 조건의 최적화에 소요되는 시간을 대폭 단축시킬 수 있을 것이다.

Fig. 2는 보강간섭이 일어나는 525 nm 파장을 선택하여 NH<sub>3</sub>의 공급여부에 따라 반사강도가 어떻게 변하는지 관찰

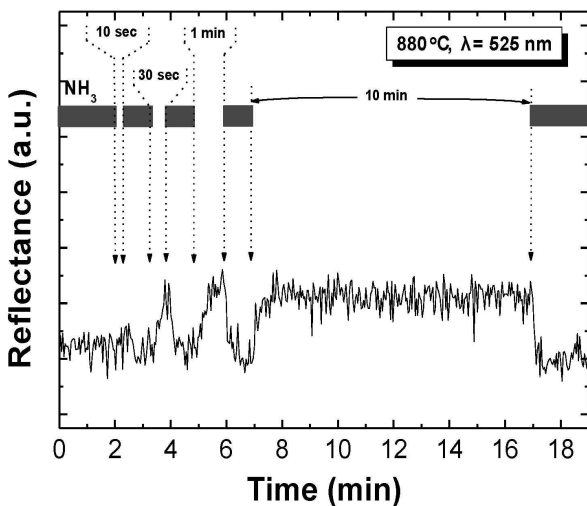


Figure 2. NH<sub>3</sub> cut-off sequence and reflectance signal variation by 525 nm light.

한 것이다. 실험은 880°C로 온도를 유지시키고 NH<sub>3</sub>를 공급해 주고 TMGa는 차단해 놓은 상태, 즉 성장이 진행되고 있지 않은 상태에서 NH<sub>3</sub>의 공급을 10초, 30초, 1분, 10분 동안 차단하였고 이 과정 동안 반사 스펙트럼을 실시간으로 측정하였다. NH<sub>3</sub>의 공급을 차단하는 각 단계 사이에는 항상 똑같은 표면으로 회복시켜주기 위하여 1분 동안 NH<sub>3</sub>를 다시 공급해 주었다. 가장 먼저 NH<sub>3</sub>를 10초 차단했을 때는 강도가 다소 올라가는 듯 보이지만 여전히 큰 변화는 보여주지 않았다. 그러나 차단시간을 30초로 증가시키면 강도가 어느 정도 증가하다가 다시 NH<sub>3</sub>를 공급했을 때 원 상태로 돌아왔고, 1분으로 증가시켰을 때도 마찬가지로 경향을 보였다. 마지막으로 NH<sub>3</sub>를 공급을 10분 동안 차단한 경우에는 약 1분 동안 신호가 증가하다가 나머지 9분 동안 비슷한 강도 수준으로 유지되었다. 이러한 두 가지 상태는 Fig. 3의 전체 반사스펙트럼에서도 잘 보여주고 있는데, 전체적으로 강도가 높은 그래프가 NH<sub>3</sub>를 공급하고 있는 경우이고, 낮은 그래프가 NH<sub>3</sub>를 차단한 경우이다. 두 스펙트럼을 비교하면 보강간섭을 나타내는 피크의 위치는 거의 변하지 않았고 단지 미세한 강도 차이만을 보여주고 있다. 이처럼 NH<sub>3</sub>를 공급했을 때와 차단했을 때의 반사강도가 분명히 서로 다르게 나타나는데, 이 과정에서 GaN가 분해되어 두께가 변했다거나 또는 표면이 거칠어지는 등의 특별한 변화는 나타나지 않았으므로 이러한 현상은 단지 GaN

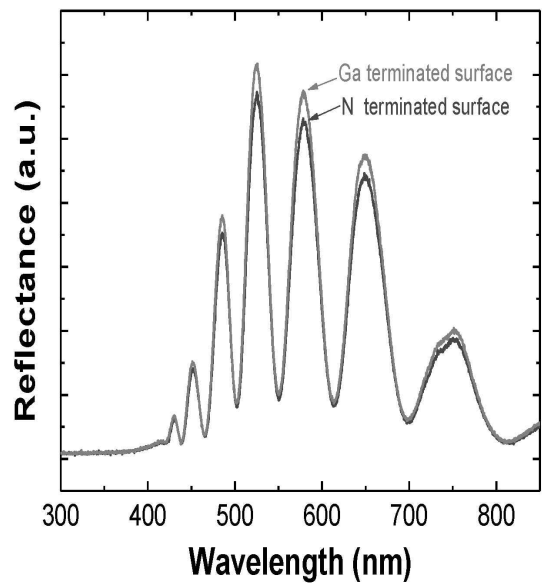


Figure 3. Spectral reflectance spectrums during NH<sub>3</sub> supplying and NH<sub>3</sub> cut-off.

의 표면상태가 일시적으로 변화하고 있기 때문에 유추해 볼 수 있다.

위의 NH<sub>3</sub>의 공급여부에 따라 정해진 두 표면상태로 인하여 반사스펙트럼의 강도가 변하는 현상은 다음과 같이 GaN가 가지고 있는 기본적인 특성을 통해 설명될 수 있다. 일반적으로 GaN는 Ga과 N가 결합된 화합물반도체로서 TMGa로부터 분해되어 나온 금속 Ga이 기판 위에서 기체 NH<sub>3</sub>로부터의 N와 결합하면서 박막이 형성된다. 하지만 GaN는 녹는점이 2,300°C 이상으로 매우 높지만 충분한 압력이 가해지지 않는다면 그 온도에 도달하기 전에 GaN로부터 질소가 분해되어 버린다고 알려져 있다. 이는 GaN의 질소평형증기압이 매우 높기 때문에 높은 온도에서도 GaN가 분해되지 않으려면 충분한 반응질소로 가압되어 있어야 한다. 따라서 GaN 박막을 MOCVD로 성장하는 경우 일반적으로 1,100°C의 높은 온도에서 공정이 진행될 뿐 아니라 NH<sub>3</sub>의 분해효율 역시 매우 낮기 때문에 V/III 비율, 즉 Ga 공급량 대비 N 공급량을 보통 2,000 이상으로 높게 유지시켜야만 정상적으로 GaN 박막성장을 진행할 수 있다. 이처럼 GaN는 높은 질소평형증기압을 가지고 있기 때문에 높은 온도에서는 GaN 표면에 존재하는 N가 매우 쉽게 탈착될 수 있다. 따라서 NH<sub>3</sub>가 공급되고 있는 상황에서

는 반응질소가 충분하므로 표면은 Fig. 4(a)에서와 같이 N로 덮인 표면이 형성될 것으로 보인다. 하지만 NH<sub>3</sub>의 공급이 차단되면 MOCVD 성장장치의 배관구조와 공급원료의 유속, 그리고 기판의 온도에 따른 N의 탈착속도에 따라 다르겠지만, 본 연구에서 사용된 MOCVD 장치의 경우 880°C에서 10초 정도 지나면 GaN의 높은 질소평형증기압으로 인해 표면의 N가 모두 탈착되어 Fig. 4(b)에서와 같이 Ga으로 덮인 표면으로 바뀌게 될 것이다. 이때 원소의 특성상 Ga은 N와는 다르게 금속원소이기 때문에 금속표면에 의해 입사된 빛의 반사도가 미세하게 증가하여 전체적으로 반사강도가 약간 증가했을 것이다. 그리고 이 상태에서 다시 NH<sub>3</sub>를 공급해 주면 표면은 다시 빠르게 Fig. 4(a)처럼 N로 덮이게 되어 반사강도는 다시 원래대로 약해지게 될 것이다. 이처럼 분광 반사 측정법은 표면이 Ga과 N 중 어떤 원소로 덮여 있는지와 같은 미세한 표면변화를 확인할 수 있는 매우 정밀한 측정도 가능하며, 좀 더 반사강도의 차이를 크게 만들 수 있는 방법을 찾아낸다면 NH<sub>3</sub>의 공급량에 따라 N으로 덮여있는 표면의 비율을 알아낼 수 있으므로 최적의 V/III 비율을 적은 시행착오를 통해 빠르게 찾아낼 수 있을 것이다.

#### IV. 결 론

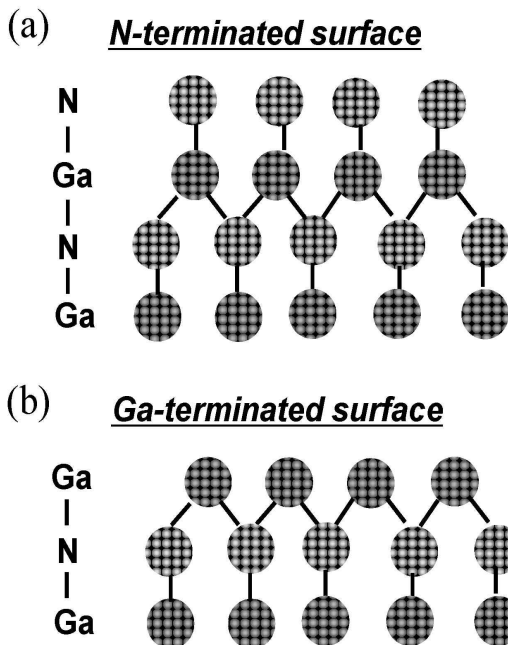


Figure 4. (a) N-terminated surface during NH<sub>3</sub> supplying and (b) Ga-terminated surface during NH<sub>3</sub> cut-off.

본 연구에서는 저압 MOCVD를 이용한 GaN의 성장을 분광 반사법을 이용하여 반응기 내부에서 실시간으로 관찰하였다. 관찰된 반사 스펙트럼에서는 다중반사에 의한 간섭 현상을 보여주었는데, 보강상쇄간섭에 의한 진폭의 크기는 박막의 결정성에도 크게 영향을 받았다. 많은 결함을 내재하고 있는 GaN의 경우에는 전체적으로 반사강도가 크게 감소하였으며 진동폭 역시 매우 작게 나타났는데, 이로써 큰 진동폭의 반사스펙트럼을 얻는다면 표면거칠기가 동일할 때 더 높은 결정성을 보여주고 있는 것으로 이해될 수 있다. 또한 강한 보강간섭을 나타내는 파장을 선택하여 NH<sub>3</sub>의 공급여부에 따른 강도변화를 실시간으로 관찰하였는데, NH<sub>3</sub>의 공급이 차단되면 계속 공급하고 있을 때의 강도에 비해서 약간 강도가 올라가는 현상이 확인되었다. 공급 차단시간이 10초인 경우에는 큰 변화는 없었지만, 30초 이상인 경우에는 뚜렷한 강도 증가가 관찰되었고 NH<sub>3</sub>를 계속 차단했을 때 높아진 강도로 계속 유지되고 있는 것을 관찰

하였다. 이러한 두 상태의 변화는 전체 반사스펙트럼에서도 동일하게 관찰되었는데, NH<sub>3</sub>를 충분히 공급했을 때는 표면이 N로 덮인 상태로 유지되었지만 NH<sub>3</sub>의 공급을 차단하면 GaN의 높은 질소평형증기압으로 인하여 표면의 N가 탈착되어 표면은 금속성의 Ga으로 덮인 상태로 바뀌어 입사된 빛의 반사강도가 약간 상승한 것으로 판단된다.

### 감사의 글

이 논문은 2011학년도 대전대학교 학술연구비 지원에 의한 것임.

### 참고문헌

- [1] K. P. Killeen and W. G. Breiland, *J. Electron. Mater.* **23**, 179 (1994).
- [2] H. Sankur, W. Southwell, and R. Hall, *J. Electron. Mater.* **20**, 1099 (1991).
- [3] S. Nakamura, T. Mukai, and M. Senoh, *Appl. Phys. Lett.* **64**, 1687 (1994).
- [4] S. Nakamura, M. Senoh, N. Iwasa, and S. Nagahama, *Jpn. J. Appl. Phys.* **34**, L797 (1995).
- [5] T. Y. Nam, D. H. Kim, W. H. Lee, S. J. Kim, B. G. Lee, T. G. Kim, Y. C. Jo, and Y. S. Choi, *J. Korean Vacuum Soc.* **19**, 10 (2010).
- [6] L. Condidine, E. J. Thrush, J. A. Crawley, K. Jacobs, W. Van der Stricht, I. Moerman, P. Demeester, G. H. Park, S. J. Hwang, and J. J. Song, *J. Cryst. Growth* **195**, 192 (1998).
- [7] Y. Kobayashi, T. Akasaka, and N. Kobayashi, *J. Cryst. Growth* **195**, 187 (1998).
- [8] Y. Taniyasu, R. Ito, N. Shimoyama, M. Kurihara, A. Jia, Y. Kato, M. Kobayashi, A. Yoshikawa, and K. Takahashi, *J. Cryst. Growth* **189-190**, 305 (1998).
- [9] T. J. Kim, Y. D. Kim, and Y. D. Park, *J. Korean Vac. Sci & Tech.* **5**, 52 (2001).
- [10] Y. Kumagai, A. Tsuyuguchi, H. Naoi, T. Araki, H. Na, and Y. Nanishi, *Phys. Stat. Sol. (b)* **243**, 1468 (2006).
- [11] M. Y. Cho, M. S. Kim, and J. Y. Leem, *J. Korean Vacuum Soc.* **19**, 371 (2010).
- [12] H. Na, H. J. Kim, S. Y. Kwon, and E. Yoon, *J. Korean Phys. Soc.* **37**, 971 (2000).

# In-situ Monitoring of GaN Epilayers by Spectral Reflectance

Hyunseok Na\*

*Department of Advanced Materials Science and Engineering, Daejin University, Pocheon 487-711*

(Received July 18, 2011, Revised August 22, 2011, Accepted August 30, 2011)

An *in-situ*, real-time monitoring of GaN epilayers grown by low pressure metalorganic chemical vapor deposition system modified for spectral reflectance was performed. Reflectance spectrums from 190~861 nm were observed using p-polarized light with incident angle of 75°. All reflectance spectrums showed interference oscillation caused by multiple reflection within GaN epilayers, and the spectrum from GaN with low crystalline quality showed weak reflectance intensity and much low amplitude of the oscillation because many defects in GaN resulted in light scattering and absorption. Signal variation of reflected light which was selected around strong constructive wavelength range was also observed during NH<sub>3</sub> supplying and NH<sub>3</sub> cut-off. There was no significant change in signal intensity when NH<sub>3</sub> cut-off for 10 sec, but it showed higher intensity when NH<sub>3</sub> was cut off for over 30 sec and its intensity kept unchanged. This result indicates that GaN surface was N-terminated during NH<sub>3</sub> supplying but Ga-terminated during NH<sub>3</sub> cut-off because of high nitrogen equilibrium vapor pressure of GaN, and metallic Ga-terminated surface caused slightly higher reflectance intensity.

Keywords : GaN, Metalorganic chemical vapor deposition, Spectral reflectance

\* [E-mail] [hyunseok@daejin.ac.kr](mailto:hyunseok@daejin.ac.kr)