

## Raman 분광법에 의한 질화된 GaAs의 결합 연구

## 고의관

기초과학지원연구소 서울분소 구조물성그룹, 서울 136-701

박용주 · 김은규 · 민석기

한국과학기술연구원 반도체재료연구실, 서울 130-650

## 조성호

고려대학교 물리학과, 서울 136-701

## 초록

Raman 분광학을 이용하여 질화된 GaAs 박막의 특성을 조사하였다. GaAs 질화 과정은 상온에서부터 600°C까지의 여러 가지 온도에서 ECR (electron cyclotron resonance) 질소 플라즈마를 조사함으로써 시료를 준비하였다. Raman 측정의 결과 온도가 증가함에 따라 세로 광학(LO) 포논 및 가로 광학(TO) 포논 모드의 진동수는 낮은 진동수로 이동하였고, 또한 LO-TO 분리 크기 역시 감소하였다. 진동수의 이동의 근원을 격자상수의 변화에 따른 변형(strain) 및 유효전하의 감소 등으로 설명하였다. LO 포논 모드의 밴드 폭의 넓어지기(broadening)는 600°C에서 가장 컸으며, 이는 고온에서 표면의 무질서 구조가 가장 많이 일어났음을 뜻한다. 이와 같은 원인으로 질화된 GaAs 박막의 몇 가지 물리적 변수인 결합의 비율, 변형의 크기 및 상관 길이(correlation length) 등을 계산하였다.

## I. 서론

반도체에 관련된 Raman 연구는 주로 덩치(bulk) 물질 및 에피 층에 관련되어 이루어져 왔다. 또한 이온주입에 의한 표면처리는 그 표면을 크게 손상시켜 비교적 큰 변형 등, 표면의 무질서(disordering)가 많이 발생된다. 반면 질화처리와 같은 표면 기술은 표면의 손상정도가 작아 결합의 생성은 주로 표면으로부터 수십 nm에 불과하여 그에 따라 작은 양의 변형이 산정 된다. 그리고 질화 과정 중에서 발생하는 표면 결합은 에피성장과 소자특성에 악영향을 줄 수 있으며, 이에 대한 영향을 줄이기 위해서 질화된 시료표면에서의 잔여손상에 대한 분석이 매우 중요하다. 본 논문은 III-V족 질화물과 관련된 GaAs 질화막의 결합생성이 Raman 스펙트럼에 어떤 영향을 미치는 가를 연구하여 그 질화막의 특성평가를 행한 것으로, 이는 질화과정을 요구하는 반도체 제조 공정에 유용하게 응용되리라 기대된다.

## II. 실험

질화과정은 UHV(ultra high vacuum) 용기 내에서 GaAs 표면 위에 플라즈마를 2.45 GHz 마이크로파로 여기 시켜 100W 전력으로 조사시켰다[1]. 이때 사용된 시료는  $2 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$  전하밀도를 지닌  $n^+$  GaAs (001) 웨이퍼로 기판온도는 상온에서부터 600°C까지 변화시켜왔다. 그리고 질화된 각 시료에 대해 상온에서 Raman 산란 실험을 행하였다. 사용되었던 광은 514.5 nm Ar 이온 레이저로 전력은 200mW이다. 질화된 표면층만의 정보를 얻기위하여 본 연구에서는 경사진 전방 Raman 산란배치( $\theta \approx 160^\circ$ )를 택하였다.

## III. 결과 및 논의

GaAs는 TO 및 LO 포논 밴드의 두 가지의 일차 Raman 밴드를 지니고 있다. 본 실험에서 사용된 시료의 경우에는 그림 1에서 보여지듯 질화된 시료(Ref)와 질화되지 않은 시료 모두에 두 밴드가 측정되었다. Ref 시료의 측정 결과를 질화시킨 시료와의 비교기준으로 삼아 그림 1의 스펙트럼을 분석하였다.

온도에 따라 진동수의 위치가 낮은 진동수로 이동되어졌고, LO 포논 밴드폭은 점차 커져가고 있음을 알 수 있었다. 이와 같은 결과들을 다음과 같이 해석하였다. 먼저 진동수의 이동은 격자상수의 변화[2,3] 및 유효전하의 감소[4]로 그 원인을 설명하였고 밴드폭의 넓어지기는 주기성의 파괴로 생겨지는  $\vec{q}$ -선택규칙의 완화[5]로서 해석하였다. 이러한 사실에 입각하여 본 연구에서는 다음과 같은 결과를 얻어내었다. 먼저 질화된 GaAs 박막 내에서는 정방(tetragonal) 격자 왜곡에 기인한 장력의 크기는 600°C에서 질화된 시료의 경우  $\sigma \approx 0.15 \text{GPa}$  정도로 산출되었다. 그리고 As 자리를 치환한 질소에 의해서 유효전하 및 질량의 감소가 발생되어 얻어진 비율  $x(\%)$ 는 dsh도에 대해 0.05에서 1.8%의 분포를 보였다. 이에 대한 fitting결과는 질화온도에 대해서 침투된 질소가 선형적으로 증가하였다. 또한 포논의 "공간 상관" 모델로서 계산되었던 각 시료에 대한 상관 길이  $L_{cl}$ 을 구하였다(그림 2). 그리고 결합을 질소 원자들로만 생각하고 직각 cell내에 위에서 얻은 비율  $x(\%)$ 만큼 차지하고 있다고 보고 질소 원자간의 길이  $L_N$ 을 계산하였다.  $L_N$ 은 fitting 결과 질화온도에 대해  $T^{-1/3}$ 에 비례함을 보인다. 따라서 450°C보다 낮은 온도에서 질화된 시료에서의 두 길이는 매우 잘 일치하나 550°C이상의 고온에서는 약간의 차이가 있음을 알 수 있다. 이는 결합을 질소원자로 한정하여 가정한 데서 생긴 결과로 450°C이하에서는 결합이 주로 질소 원자로 이루어졌고 고온에서는  $L_N$ 과 상관 길이  $L_{cl}$ 의 차이정도가 질소가 아닌 다른 결합에 기인한

것임을 의미한다. 질화된 GaAs박막의 DLTS(deep level transient spectroscopy)와 XPS의 분석결과에 따르면,  $V_{As}-As_{Ga}$ 에 관련된 결함인  $V_{As}$  및 낮은 에너지 이온빔으로 유도된 결함에 따른 전자의 깊은 준위 N1 ( $E_c-0.14eV$ )과 N2 ( $E_c-0.58eV$ )가 450°C 이상의 온도에서 질화 처리된 시료에서 발생하였다[1]. 이러한 점결함들이 질소원자와 더불어 Raman 산란 측정시 무질서효과를 초래한 것으로 사려된다.

#### IV. 결론

Raman 산란 실험으로 질화된 GaAs박막의 결함으로 인해 생겨진 특성을 조사하였다. 격자 상수의 변화로 생긴 변형의 크기는 600°C에서 질화된 시료의 경우 0.15GPa 정도였으며 변형의 영향은 LO 및 TO 또는 양쪽에 동등하게 작용하였다. 유효전하의 감소로 LO-TO 분리는 온도에 따라 감소하였으며, 이로부터 As 위치에 대치된 질소 원자의 비율은 0.05에서 1.8%로 증가하였다. 그리고 증가되는 비율은 온도에 따라 선형적으로 증가한다는 것을 피팅에 의해 알 수 있었다. 한편  $L_M$ 은 온도에 대해  $T^{-1/3}$ 에 비례하였다. 상관 길이  $L_{c,l}$ 은 이론치와  $L_M$ 과 비교하였을 때, 450°C 이하의 저온에서는 매우 잘 일치하였으나 550°C 이상의 고온에서는 약간의 불일치를 보였다. 이러한 차이를 해석한 결과 질소원자는 질화온도가 증가함에 따라 선형적인 비례관계로 GaAs박막에 침투하였고  $V_{As}$ 와 같은 점결함들이 550°C 이상의 고온에서 주로 생성되었음을 알 수 있었다.

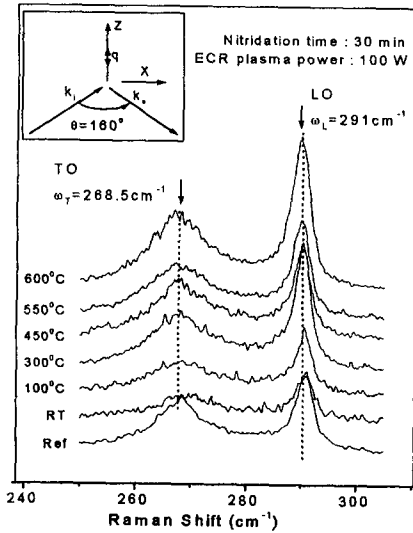


그림 1. 상온에서 측정된 Raman 스펙트럼. 화살표는 각각 LO 포논( $\omega_L=291.0\text{ cm}^{-1}$ )과 TO 포논( $\omega_T=268.5\text{ cm}^{-1}$ ) 진동수를 표시하며, Ref는 질화되지 않은 시료의 Raman 스펙트럼이다. 삽입화는 경사진 전방 산란 배치를 나타낸 것으로, 입사광과 산란광의 파수벡터방향은 각각  $k_i$ 와  $k_s$ 로, 포논의 방향은  $q$ 로 표현하였다.

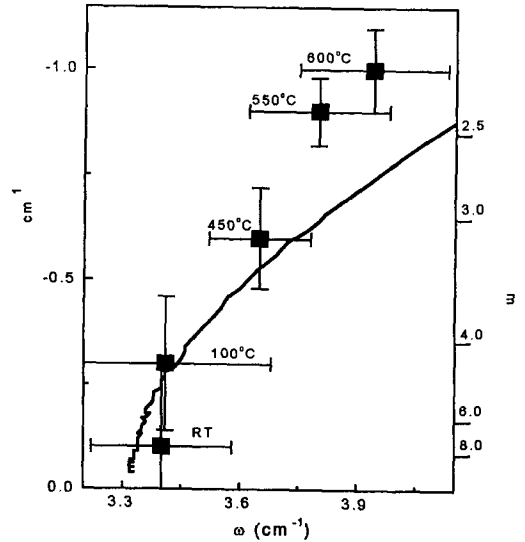


그림 2. 상관 길이  $L_{c,l}$ 의 함수로서 표현된 LO 또는 Raman 이동  $\Delta\omega_{LO}$ 와 넓어지기  $\omega$ 간의 관계.

#### References

- [1] Y. J. Park, E. K. Kim, I. K. Han, S.-K. Min, P. O'Keeffe, H. Mutoh, H. Munekata, H. Kukimoto, Appl. Surf. Sci. 117, 551 (1997)
- [2] P. Wickboldt, A. Anastassakis, R. Sauer, and M. Cardona, Phys. Rev. B 35, 1362 (1987)
- [3] F. Cerderia, C. J. Buchenauer, F. H. Pollak, and M. Cardona, Phys. Rev. B 5, 580 (1972)
- [4] T. A. Gant, H. Shen, J. R. Flemish, L. Fotiadis, and M. Dutta, Appl. Phys. Lett. 60, 1453 (1992)
- [5] P. Paryanthal and F. H. Pollak, Phys. Rev. Lett. 52, 1822 (1984)