

$(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ 용액 처리된 GaAs의 대기중 노출; GaAs 표면산화기구 및 안정성

강민구 · 사승훈 · 박형호 · 서경수* · 오경희** · 이종람***

연세대학교 세라믹공학과

*한국전자통신연구소 반도체연구단

**국립기술품질원

***포항공과대학 재료공학공학과

Air-exposure of GaAs Treated with $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ Solution; the Oxidation Mechanism and the Stability of GaAs surface

Min-Gu Kang, Seung-Hoon Sa, Hyung-Ho Park, Kyung-Soo Suh*, Kyung-Hui Oh** and Jong-Lam Lee***

Dept. of Ceramic Eng., Yonsei University

**Semiconductor Technology Division, ETRI*

***National Institute of Tech & Quality*

****Dept. of Material Sci. and Eng., POSTECH*

초 록 고진공하에서 벽개된 GaAs를 대기중 노출시킨후, 결합상태 및 조성의 변화를 정량적으로 연구하여 Ga의 우선적 산화경향 및 결합의 붕괴에 기인한 원소상태 Ga 및 As의 생성을 관찰하였다. 대기중 노출시, 초기 Ga/As 비(=1.00)는 Ga의 우선적 산화에 의해 증가하였으며 원소상태 As의 증가와 더불어 일정값(=1.25)으로 유지되었다. 습식세정된 GaAs와 유황처리된(S-passivated)GaAs를 각각 대기중에 노출시켜, 각각의 표면상태 변화를 비교, 관찰하였다. 유황처리된 GaAs는 습식세정처리만 한 GaAs에 비해 산화막 성장이 크게 억제되었고, 이는 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ 용액 처리로 형성된 Ga-S 및 As-S 결합의 표면보호 효과에 기인한 것이다. 특히 대기중 노출에 따른 유황처리된 GaAs 표면조성 및 결합상태 변화의 정량적 관찰을 통하여, 유황보호막(S-passivation layer) 및 GaAs 표면과 대기중 산소와의 반응 기구를 규명할 수 있었다. 대기중 노출에 따라, 표면의 Ga-S 및 As-S 결합은 대기중 산소와 반응하여 점차 붕괴, 감소하는 경향을 나타냈으며, 이와 동시에 unpassivated 상태의 GaAs가 산소와 반응하여 Ga-O 결합을 형성함을 관찰할 수 있었다. 본 연구에서는 X-선 광전자 분광기를 사용하여 GaAs 표면 조성 및 결합상태의 변화를 관찰하였다.

Abstract The air-exposure of GaAs showed the preferential oxidation of Ga and the occurrence of elemental Ga and As due to the destruction of Ga-As bond. The preferential formation of Ga-O bond induced the increase of Ga/As ratio from the stoichiometry(1.00) and the ratio kept constant at 1.25 due to the formation of elemental As. The wet-etched and/or S-passivated GaAs were exposed to air in order to investigate the variation of composition, the change of bonding constituents, and the effect of S-passivation. Sulfur-passivated GaAs was revealed to be more effectively protected from the oxidation in air atmosphere due to the existence of Ga-S and As-S bonds than wet-etched GaAs. Especially, the quantitative analysis of S-passivation layer was carried out at each stage of air-exposure to investigate the oxidation of S-passivated GaAs. Through the exposure to air, the Ga-S bonds were revealed to collapse and decrease due to the reaction with oxygen in air. Simultaneously, Ga-O bond was observed to be formed through the reaction between oxygen and unpassivated GaAs. The X-ray photoelectron spectroscopy was employed to investigate the variation of surface composition and bonding species.

1. 서 론

GaAs를 기판으로 한 화합물 반도체에 있어 GaAs는 Si과 달리 이종의 원소로 구성되어 있고 반응성 또한 크기 때문에 표면세정처리와 세정후 대기중 노출에 의해 복잡하고 많은 표면 오염을 유발한다. 이로 인하여 표면 불균일 잔류막(residue layer) 및 자연 산화막(native oxide)이 형성되고 이런 불안정한 표면상태의 GaAs기판으로 제작되는 고속소자(high speed device)는 전기적 성질 및 소자의 신뢰성에 문제점을 가지게 되며, 따라서 이의 생성 및 제어와 관련한 많은 연구가 수행되어져 왔다^{1~6)}. GaAs와 산소의 반응성 및 흡착 기구(adsorption mechanism)는 GaAs를 이용한 화합물 반도체 연구가 시작된 이후 계속 연구되어지고 있다. GaAs(110)벽개면(cleaved surface)을 비롯하여 (100), (111) 청정면(clean surface)과 산소와의 반응에 대해서는 여러 연구자들에 의해 각기 상이한 결과가 보고되어져 왔다^{7~10)}. 이는 각 결정면의 결정구조적 차이와 인위적 청정면 제조방법(i.e., thermal cleaning, ion etching 등)에 의한 것으로 각기 다른 초기 표면상태에 기인한 것이다. 또 GaAs표면의 산소와의 반응연구는 초고진공(ultra high vacuum:UHV)에서 GaAs청정면과 공급되는 산소분압의 조절에 의한 표면반응기구 연구에 의해 주로 수행되어져 왔다. GaAs와 산소와의 반응시, 표면의 Ga과 As은 서로 다른 반응속도로 빠르게 불균일한 산화막을 형성하게 되고 표면은 Ga 산화막, As 산화막, 및 원소 상태(elemental state)등 복잡한 상태로 많은 결함을 형성하게 된다. 산화에 따른 표면의 많은 결함은 전하포획중심(charge trap center), 비방사 재결합 중심(nonradiative recombination center), 전자산란 중심(electron scattering center)으로 작용하여 페르미 준위 고정(Fermi level pinning), 높은 표면상태 밀도(high surface state density), 및 band bending 등의 문제를 일으키게 된다^{11~13)}. 이에 GaAs의 표면상태 개선을 위한 연구가 꾸준히 계속되어지고 있으며, $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$, Na₂S, 및 S₂Cl₂ 등과 같은 화학용액(chemical solution)을 이용하여 GaAs표면에 유황보호막(S-passivation layer)을 형성시킴으로 GaAs소자의 전기

적 특성 및 광특성에의 향상이 보고되어지고 있다^{14~16)}. 그 중 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ 용액을 이용한 유황 보호막 형성으로 가장 우수한 표면성질이 얻어질 수 있음이 보고되어지고 있으며, 따라서 이에 대한 연구가 가장 활발히 수행되어지고 있다^{19~20)} 하지만 소자 특성 향상의 결과를 설명해 줄 수 있는 유황처리된 GaAs표면의 화학적 결합상태에 대하여는 서로 상이한 결과들이 보고되어지고 있으며, 유황보호막으로 안정화된 GaAs표면의 대기 노출에 따른 표면반응성, 표면결합상태의 변화 및 표면 안정성에 대한 연구는 아직까지 체계적으로 이루어져 있지 않은 실정이다.

본 연구에 앞서 GaAs 청정면과 대기중 산소와의 반응에 관한 정성적 고찰 및 습식세정 반응기구에 대한 연구결과가 본 연구진에 의해 발표되어졌으며¹¹⁾ 여기서는 벽개면의 표면결합상태의 변화에 대한 정량적 실험결과를 제시하였다. 또한 대기중에서 습식세정된 GaAs를 비롯하여, 유황처리된 GaAs를 대기중에 노출시킴으로써 각각의 표면상태변화를 비교, 관찰하여 표면산화 반응기구 및 유황처리된 GaAs의 대기중 안정성을 연구하였다. 습식세정 및 유황처리된 GaAs의 표면상태와 이를 대기중 노출시킨 후 변화하는 표면의 조성 및 결합상태는 X-선 광전자 분광기(X-ray photoelectron spectroscopy:XPS)를 사용하여 관찰하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서 사용된 시편은 undoped GaAs (100) 웨이퍼였다. 초고진공하에서 벽개된 GaAs 청정면과 대기중 산소와의 노출시간에 따른 반응을 정량적으로 접근하기 위하여 XPS로 분석된 Ga 2p_{3/2}와 As 3d 피이크(peak)의 결합상태분리를 수행하였다. 결합상태의 정량적 해석은 벽개면으로부터의 관찰된 피이크의 결합에너지(binding energy), 반치폭(full width at half maximum:FWHM) 및 Gaussian/Lorentzian 함수비를 기준(reference)으로한 피이크 분리를 통하여 이루어졌다. 습식세정된 GaAs 표면의 대기중 노출에 따른 표면조성 및 산화상태변화를 관찰하기 위하여 다음과 같은 습식세정공정을 각각 수행하였다. 먼저, GaAs 웨이퍼를 끓는 아세톤(acetone)에 10분간 담

그고 메탄올(methanol)에 상온에서 5분간 담근 후 탈이온수(de-ionized water:DIW)로 세척하여 유기물질을 제거하였다. 유기물질이 제거된 GaAs를 HCl→DIW의 습식세정공정을 통하여 자연산화막을 제거하였으며 습식세정된 시료를 일정습도로 유지되는 데시케이터(deccicator)에 보관함으로써 공기중 노출에 따른 표면의 화학적 상태변화를 관찰하였다. 또한 위와 동일한 방법으로 습식세정 공정이 수행된 GaAs를 상온으로 유지되는 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_8$ 용액에 10분간 담그고 DIW로 세척하여 유황보호막을 형성시켰다. 이러한 방법으로 유황처리된 GaAs와 습식세정만 수행한 GaAs의 노출효과를 서로 비교, 관찰하기 위하여 동일한 조건하에서 대기중에 노출함으로써 유황보호막에 의한 GaAs의 표면 안정성을 관찰하였다.

각 실험에서 관찰되는 시료의 표면조성 및 화학결합상태 분석은 VG Scientific사의 ESCALAB 200R로 수행하였다. 에너지원으로는 250W의 Al $K\alpha$ (1486.5 eV) 방사선(radiation)을 사용하였으며, 표면의 원소분석을 위한 넓은 에너지 영역의 분석(wide scan survey)은 100eV의 pass energy(E_p)로, 그리고 검출원소의 조성 및 화학적 결합상태 분석을 위한 특정 에너지 영역의 분석(narrow scan survey)은 $E_p = 20\text{eV}$ 로 수행하였다. XPS 챔버내의 압력은 2×10^{-10} Torr로 유지됨으로써 챔버내에서 오염물질의 흡착은 거의 없이 오직 노출 실험조건 하에서의 표면상태변화를 관찰할 수 있었다. 시료표면과 검출기가 이루는 각인 광전자의 이륙각(take-off angle)을 15° 로 하여 분석함으로써 극표면상태의 관찰이 이루어질 수 있도록 하였다.

3. 결과 및 고찰

2×10^{-10} Torr로 유지되는 초고진공 상태의 XPS 챔버내에서 벽개된 GaAs 청정면의 대기중 노출시, 벽개면과 대기중 활성 산소(reactive oxygen)와의 반응이 일어나며 이에 관한 정성적 고찰은 앞서 이루어졌다²¹⁾. Ga와 As이 정확히 1:1의 비로 존재하면서 외부오염물질이 전혀 없는 GaAs 벽개면은 대기중 노출시 Ga이 As에 비해 산소와 우선적으로 반응하여 Ga-O(Ga_2O_3 화합물)결합이 먼저 형성되었으며, 이후 계속된 노출에 의해 As-O(As_2O_3 화

합물) 결합이 형성되어 Ga-O의 결합 성장과 더불어 성장하는 것이 관찰되어졌다. 그리고 Ga-As결합의 붕괴로 인한 As-As(원소상태의 As:elemental As)결합 및 Ga-Ga(원소상태의 Ga:elemental Ga) 결합의 증가도 관찰할 수 있었다. 표면의 전체적인 조성변화는 초기 Ga-O 결합의 성장으로 인하여 Ga이 풍부한 상태(Ga-rich)로 변화하였으며, 또한 원소상태 As의 형성 및 As-O 결합의 성장이 이루어지는 시기에 Ga/As 비가 일정값으로 유지되어짐이 관찰되어졌다. 이런 모든 결과의 해석은 XPS분석에서 나타나는 결합 에너지 및 반치폭의 관찰을 통한 결합상태의 정성적인 해석으로 이루어졌다. 본 연구에서는 고진공하에서 얻어진 벽개면의 Ga 2p3와 As 3d 스펙트럼(spectrum)에서 피이크의 반치폭, 결합에너지, 및 Gaussian/Lorenzian 함수비를 기준으로 이후 대기중 노출에 따른 Ga 2p3와 As 3d 피이크의 결합상태를 분리하였으며, 이에 표면의 조성 및 결합상태의 변화를 정량적으로 도출해 낼 수 있었다. Fig. 1은 GaAs 벽개면의 대기중 노출에 따른 결합상태의 변화를 나타낸 것으로, Ga와 As의 시간에 따른 산화거동(oxidation behavior)을 정량적으로 보여 주고 있다.

Fig. 1(a)는 노출초기의 산화경향을 대기중 노출시간의 대수단위(log scale)로 나타냈으며, (b)에서는 노출시간의 선형단위(linear scale)로 나타내었다. 이는 노출초기 빠른 속도로 산화반응이 일어나는 벽개면에 있어 초기 결합상태의 변화를 선형단위로는 정량적으로 잘 표현할 수 없기 때문이다. Fig. 1(a)에서는 Ga-As결합의 부분적 이온 결합특성에 의해 벽개면의 대기중 노출초기 Ga 이온의 우선적 산화경향을 보여주고 있다. Fig. 1(b)는 전체적인 산화경향을 잘 나타내고 있으며 Ga 산화막 및 As 산화막의 성장속도가 점차 감소함을 알 수 있다. Fig. 1(b)에서 Ga 및 As 산화막이 (노출시간)^{1/2}에 비례하여 각각 성장하고 있음을 알 수 있고 GaAs 역시 대기중 노출시 일반적인 불변상태확산(steady state diffusion)에 의해 발생하는 산화막 성장 기구에 의해 산화됨을 알 수 있다. 하지만 Fig. 1으로부터 Ga와 As의 산화경향에는 차이가 있음을 알 수 있다. Fig. 1(a)에서 나타나는 초기 Ga-O결합의 우선적

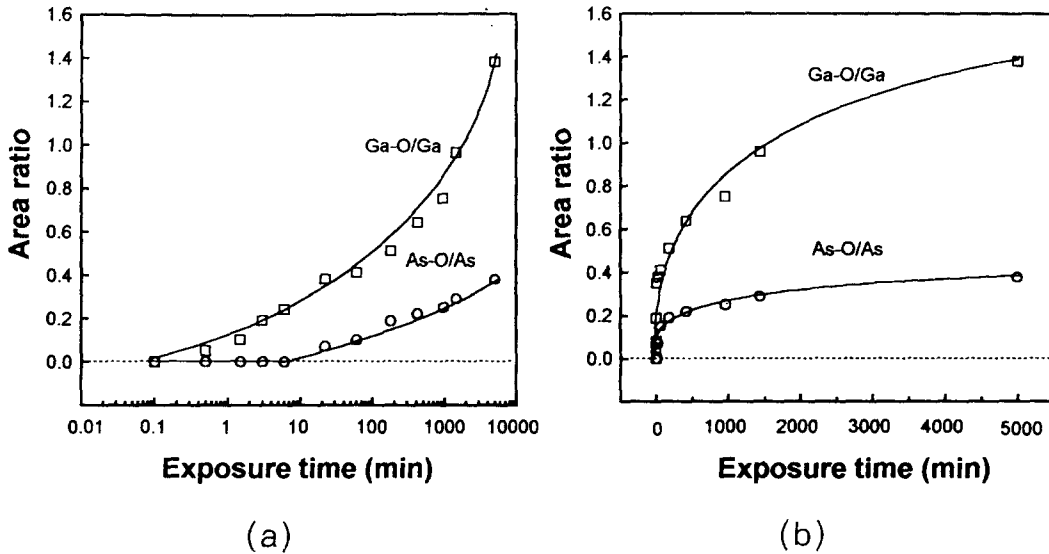


Fig. 1. The variation of bonding states in cleaved GaAs surface according to air-exposure; (a) log₁₀ scale and (b) linear scale in x axis.

형성은 이전의 연구에서 관찰되었듯이 Ga와 As의 전기음성도 차이에 의한 부분적 이온 결합 특성에 기인한 것으로 설명되어질 수 있으며²¹⁾ 대기중 노출시간 증가에 따라 As-O 결합에 비해 Ga-O 결합이 지속적으로 빠른 속도로 성장하고 있음을 알 수 있다.

Fig. 2는 GaAs 벽개면 노출후 Ga와 As원소의 조성변화를 나타낸 것으로 각각 원소의 원자감도인자(atomic sensitivity factor:ASF)는 앞서 벽개면에서 얻어진 값을 사용하였다. 대기중 노출후 22분까지 급격히 Ga양이 증가하고 있으며 이후 서서히 증가경향이 감소하였고 노출시간 1시간 정도부터 Ga/As 비가 1.25로 유지됨을 알 수 있다. 초기 Ga/As비의 급격한 증가는 Fig. 1(a)에서 나타난 바와 같이 노출직후 Ga-O 결합의 우선적 형성으로 인해 표면에 생성되는 Ga 산화막에 의한 것이다. Fig. 1(b)에서 지속적인 노출에 있어 Ga-O 결합의 성장이 As-O 결합의 성장에 비해 빠르게 일어나는 것을 관찰할 수 있었으나 Fig. 2에서 관찰되는 Ga와 As비는 일정값(Ga/As=1.25)으로 유지됨을 알 수 있다. 노출 1시간후 Ga-O 결합의 As-O 결합보다 빠른 성장에도 불구하고 Ga/As비가 일정하게 유지되는 것은 원소상태 As의 증가에 기인하는 것으로 이러한 대기중 노출에 의한 원소상태 As의 생성은

이전의 연구에서 확인되어졌으며²¹⁾ Fig. 1(b)에서의 결합상태의 비와 Fig. 2에서의 Ga/As 비의 정량적 고찰을 통해 확인되어질 수 있다.

GaAs의 대기중 습식세정과 유황처리 공정 및 대기중 노출에 따른 표면상태의 변화를 각각 비교, 관찰함으로써 대기 오염물질과의 반응기구를 비롯하여 유황보호막의 대기중 오염물질로부터의 GaAs 표면 보호효과를 연구하고자 GaAs 기판을 습식세정 [HCl→DIW] 및 유황처리 공정 [HCl→DIW→(NH₄)₂S_x→DIW]을 각각 수행한 후 XPS로 표면상태를 관찰하였다. 각각의 표면처리후 표면 성분 관찰을 위하여 XPS 분석을 수행하였고, 그 결과 HCl→DIW로 처리된 표면은 Ga, As, O 및 C로, HCl→DIW→(NH₄)₂S_x→DIW 처리된 시료의 표면은 Ga, As, O, S, 및 C로 각각 구성되어져 있음을 알 수 있었다. 각각의 처리후 표면의 주 구성원소인 Ga와 As의 표면결합상태를 확인하고자 XPS분석을 15°의 광전자 이륙각에서 수행하였으며, 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3(a)는 HCl→DIW 처리된 표면으로 Ga의 경우 1117.8eV에서 Ga-As 결합, 1119.2eV에서 Ga-O 결합, 및 1117.0eV에서 소량의 Ga-Ga결합이 형성되어 있음을 알 수 있고 As의 경우 41.3eV에서 As-Ga 결합, 44.4eV에서 As-O 결합, 및 42.0eV에서 As-As 결합이 존재

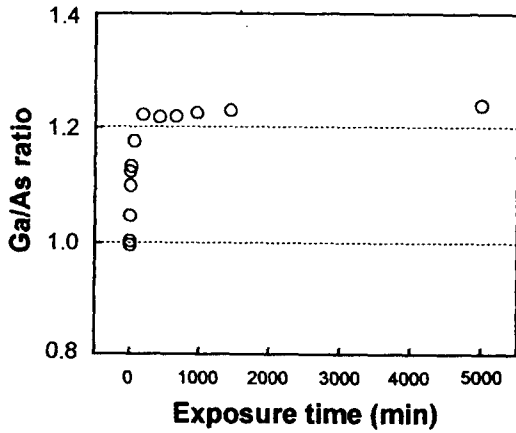


Fig. 2. The variation of Ga/As ratio in cleaved GaAs surface according to air-exposure.

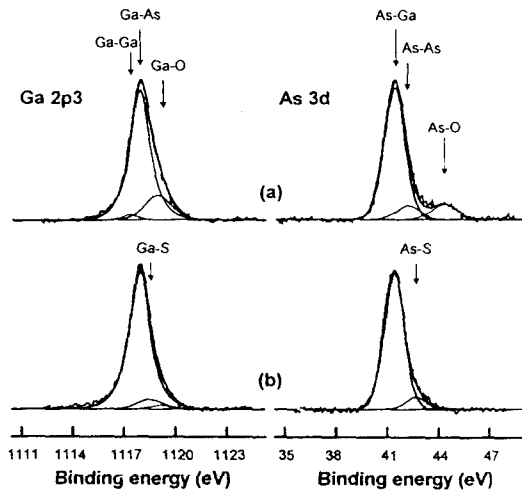


Fig. 3. The Ga 2p3 and As 3d photoelectron spectra of GaAs treated with (a) HCl → DIW and (b) HCl → DIW → (NH₄)₂S → DIW.

함을 알 수 있다. HCl → DIW 처리후 관찰되어 지는 Ga 산화물과 As 산화물은 DIW 내에 존재하는 용전산소(dissolved oxygen)에 의한 재산화 및 세정후 분석챔버에 장입까지의 수분간 대기중 노출에 의한 것이다^{12, 23)}. 또한 원소상태의 As 및 Ga은 이러한 산화과정에서 Ga-As 결합의 붕괴로 발생된 것으로 이는 벽개면의 산화과정에서 일어나는 현상과 유사하다. Fig. 3(a)에서 Ga 산화물과 원소상태 As의 양이 각각 As 산화물과 원소상태의 Ga에 비해 상대적으로 많이 존재함을 관찰할 수 있으며

이 또한 GaAs 벽개면 산화에서 관찰되어진 Ga의 큰 산화 경향에 기인한 것이다²³⁾. Fig. 3 (b)는 습식세정후 (NH₄)₂S 용액을 사용하여 표면처리한 GaAs 표면의 Ga과 As의 결합상태를 나타내고 있으며, Ga의 경우 1117.8eV에서 Ga-As 결합, 1118.5eV에서 Ga-S 결합, 및 1119.2eV에서 미량의 Ga-O 결합이 관찰되어지고, As의 경우 41.3eV에서 As-Ga 결합, 42.8eV에서 As-S 결합이 존재함을 알 수 있다. Fig.3(a)와 (b) 비교로부터, (NH₄)₂S 용액을 사용한 표면처리로 인해 표면의 Ga-O 결합과 As-O결합이 크게 감소하였고, 습식세정 후 존재하던 원소상태의 As 및 Ga은 (NH₄)₂S 용액 처리시 유향과 반응, Ga-S 및 As-S결합을 형성하여^{22, 23)} 전혀 관찰되지 않음을 알 수 있다. 이로부터 대기중 습식세정 공정과 (NH₄)₂S 용액을 사용한 표면처리 공정을 수행하는 경우 습식세정 공정중에 야기되어지는 GaAs 표면산화막은 이후의 (NH₄)₂S 처리공정에서 쉽게 용해되어지고 세정공정중 생성된 원소상태의 As 및 Ga이 유향과 결합하여 As-S 및 Ga-S의 표면보호층을 형성함을 알 수 있다. 습식세정 및 (NH₄)₂S 용액을 사용한 표면처리후 나타나는 GaAs 표면의 결합상태(Fig. 3)에 대한 피크 분리결과를 Table. 1에 나타내었다. Fig. 4는 유향처리 공정후 표면 유향의 깊이분포를 관찰하고자 광전자 이륙각 = 15°와 90°에서 S 2p 피크를 분석한 것이다. 160.5eV에서 Ga 3s, 162.5eV에서 S 2p 피크, 및 157eV 부근에서 광전자 손실 기구(photoelectron loss mechanism)에 의해 발생된 As plasmon 피크가 관찰되어진다²⁴⁾. 이륙각의 증가에 따라 S 2p 피크의 상대적 감소가 관찰되는 것으로부터 유향보호막이 시료의 극 표면에 존재하고 있음을 알 수 있다.

표면처리된 GaAs의 산화거동 및 유향보호막에 의한 산화막 생성의 억제 효과를 관찰하기 위하여 Fig. 3에 나타난 GaAs 시료를 각각 대기중에 노출시켜 Ga 및 As의 표면결합 상태 변화를 관찰하였다. GaAs 벽개면의 대기중 노출실험과 마찬가지로 대기중 수분(H₂O)에 의한 영향을 일정하게 하고자 함습도로 유지되는 데시케이터에서 노출을 수행하였다. Fig. 5 (a)와 (b)는 각각 습식세정 및 유향보호막 처리된 GaAs의 대기중 노출에 따른 표면 조성

Table 1. Decomposition results of the Ga 2p3 and As 3d core level distribution.

Peak	Sample	Peak attribution	Peak binding energy(eV)	FWHM (eV)
Ga 2p3	HCl-treated GaAs	Ga-Ga	1117.0	1.51
		Ga-As	1117.8	1.46
		Ga-O	1119.2	2.00
	S-passivated GaAs	Ga-As	1117.8	1.46
		Ga-O	1119.2	2.00
		Ga-S	1118.5	1.50
As 3d	HCl-treated GaAs	As-As	42.0	1.75
		As-Ga	41.3	1.65
		As-O	44.4	2.00
	S-passivated GaAs	As-Ga	41.3	1.65
		As-S	42.8	1.50

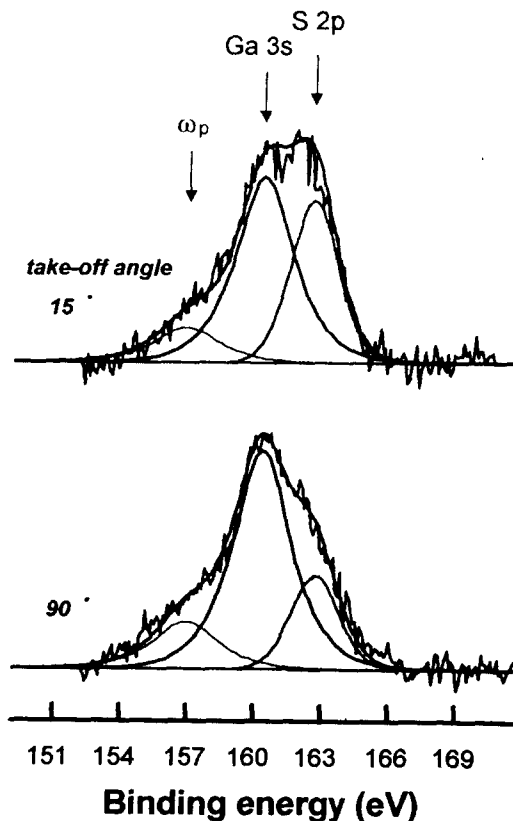


Fig. 4. The S 2p photoelectron spectra of S-passivated GaAs with take-off angles of 15° and 90°

의 변화를 나타낸 것이다. Fig. 5에서 습식세정 처리된 GaAs는 초기 산소의 양이 급격히 증

가하다가 점차 포화 되어감을 관찰할 수 있고, 유황보호막 처리된 GaAs는 이에 비해 산화경향이 상대적으로 느리게 일어나고 있음을 알 수 있다. 초기 산소의 증가 기울기가 유황의 감소 기울기에 비해 큰 것으로 관찰되어지며, 이는 유황과 결합되어 있지 않은 GaAs와 산소와의 반응에 기인하는 것이다. Fig. 5(a)에서 노출 초기에 Ga/As 비가 1보다 큰 값을 가지며 이러한 조성비는 노출후 계속적으로 유지됨을 알 수 있다. 이는 습식세정 및 분석챔버 내로의 장입시 이미 Ga의 우선적 산화가 이루어 졌으며 이로 인하여 Fig. 2에서 관찰된 Ga/As 조성비의 변화 경향이 관찰되지 않는 것이다. 반면, Fig. 5(b)에서는 Fig. 5(a)와 달리 노출 초기 Ga/As비가 1보다 작은 값으로 관찰되어진다. 이것은 (NH₄)₂S₂ 처리시, Ga-S 결합에 비해 상대적으로 많은 As-S 결합이 형성 되었으며, 이후 분석챔버로의 장입에 있어 발생되어지는 Ga의 빠른 산화반응이 억제되어 As이 풍부한 상태가 형성되어 있는 것이다. 또한 지속적인 대기중 노출에 있어, 벽개된 GaAs 및 습식세정된 GaAs와는 달리 유황보호막이 존재하여 본 실험의 대기중 노출기간에는 Ga이 풍부한 상태(Ga/As>1)가 관찰되어지지 않는다.

Fig. 6는 HCl→DIW 처리된 GaAs의 대기중 노출에 따른 표면 결합상태의 변화를 나타낸 것으로 습식세정에서 기인하는 간류산화막을

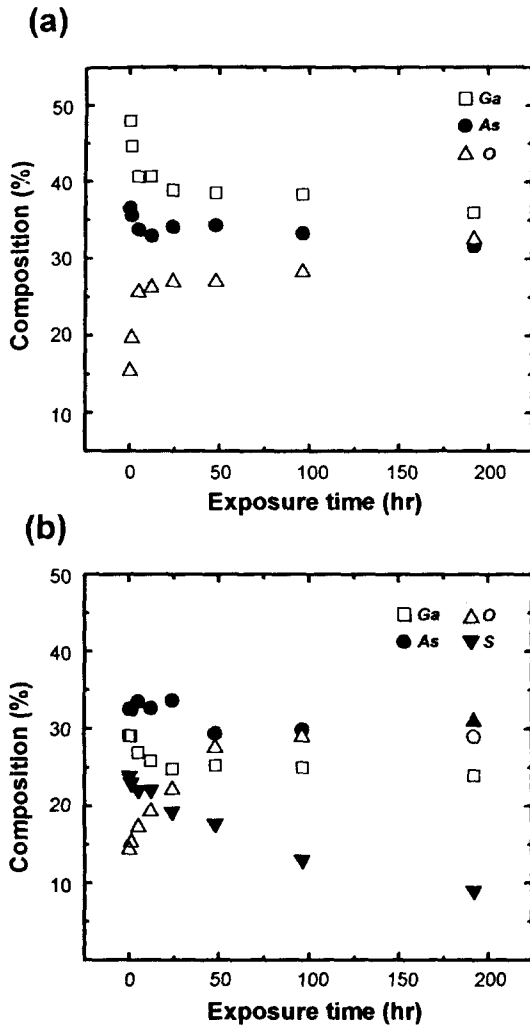


Fig. 5. The variations of surface composition in (a) HCl \rightarrow DIW treated GaAs and (b) HCl \rightarrow DIW \rightarrow (NH₄)₂S \rightarrow DIW treated GaAs according to air-exposure.

비롯, 대기중 노출후 Ga 산화물 및 As 산화물의 성장이 관찰되어진다. HCl \rightarrow DIW 처리한 GaAs 표면의 대기중 노출에 따른 Ga와 As의 산화속도는 Ga-O 결합의 성장속도에 비해 As-O 결합의 성장속도가 크게 낮고 또한 노출이 진행됨에 따라 소량의 원소상태 As과 원소상태 Ga의 생성 및 성장이 관찰되어짐을 알 수 있는데 이는 이전의 연구에서²¹⁾ 관찰되었던 벽개면 산화 및 습식세정시 산화에 따른 원소상태의 Ga 및 As의 생성 기구와 동일하게 나타나는 것이다.

HCl \rightarrow DIW \rightarrow (NH₄)₂S \rightarrow DIW 처리로 유황보호막 형성 공정을 거친 GaAs의 대기중 노출

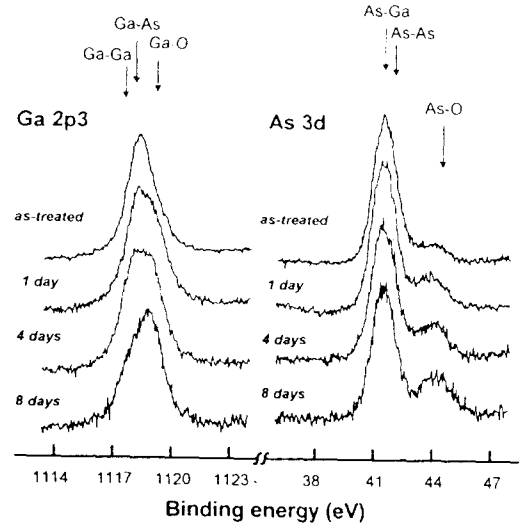


Fig. 6. The Ga 2p₃ and As 3d photoelectron spectra of air-exposed GaAs after HCl \rightarrow DIW treatment.

시 관찰되어지는 결합상태의 변화를 정량적으로 연구하고자 Ga 2p₃와 As 3d 피크의 분리를 수행하였으며 이의 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 대기중 노출초기의 Ga는 Ga-O의 빠른 성장과 동시에 Ga-S의 급격한 감소로 노출 2일 후에는 Ga-S 결합이 거의 관찰되지 않으며, 노출 4일이 지난 후에는 Ga-O결합의 증가와 더불어 Ga-Ga결합의 생성이 관찰되어진다. As의 경우, As-O결합이 느린 속도로 성장하고 있으며, As-S결합의 감소 또한 서서히 이루어지고 있음을 알 수 있다. 반면 As-As결합은 Ga-Ga결합에 비해 빠른 속도로 성장하고 있음이 관찰되어진다. Fig. 7의 관찰로부터, 대기중 산소는 유황보호막과의 반응에 있어 초기에 Ga-S결합을 붕괴시키고, Ga-O결합을 형성함을 알 수 있다. 초기 Ga-O결합의 증가가 Ga-S결합의 감소에 비해 정량적으로 빠른 경향을 보여 주고 있는 것으로부터, Ga-O결합의 생성은 Ga-S의 붕괴에 기인한 것과 더불어 Ga-As결합을 형성하고 있는 Ga와의 결합에 의해서도 형성되고 있음을 알 수 있다. As-S결합의 감소 경향과 As-O의 증가 경향이 거의 정량적으로 일치하고 있으며 이는 As-O결합이 As-S결합의 붕괴로부터 주로 발생하는 것임을 나타내고 있는 것이다. 이와 동시에 As-As의 증가가 관찰되어지며 이것은 GaAs와 산소와의 반응에 기인한 원소상태 As

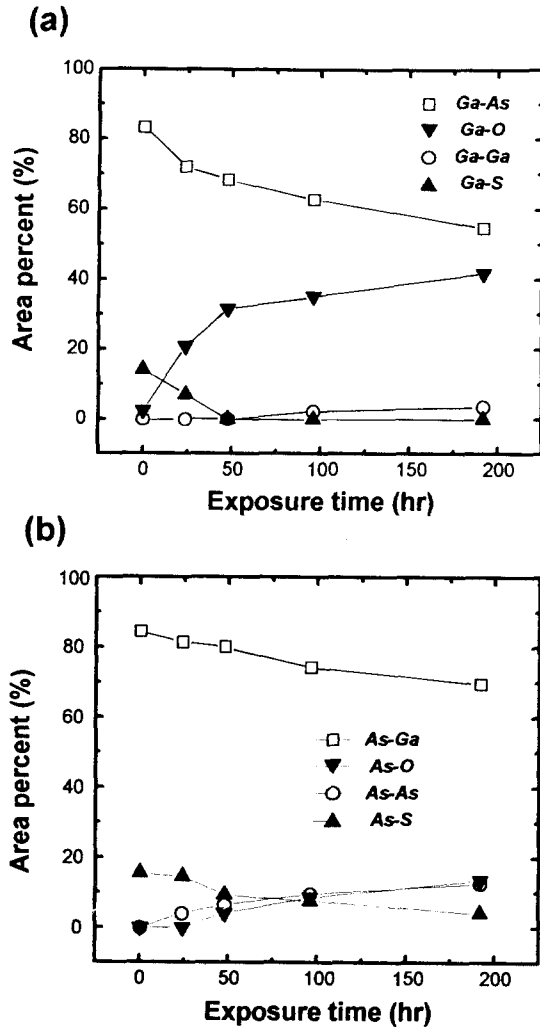


Fig. 7. Quantitative variation of the bonding species of HCl→DIW→(NH₄)₂S₂O₈→DIW treated GaAs according to air-exposure; (a) Ga 2p3 and (b) As 3d.

의 발생에 의한 것으로 이 증가경향은 Fig. 7 (a)에 나타난 Ga-S의 감소와 Ga-O의 증가 경향의 차이(유황처리되지 않은 GaAs에서 Ga의 산화경향)로도 확인되어진다. Fig. 5(b)에서 관찰되었던 유황의 감소와 산소의 증가 경향의 불일치는 유황처리되지 않은 GaAs와 산소가 Ga-O를 형성함으로써 발생되어지는 것임을 확인할 수 있다. Ga-S의 결합력은 As-S 결합력보다 작아 As-S에 비해 상대적으로 Ga-S의 빠른 붕괴가 유도되어지며, Ga의 부분적 양이온 특성에 의해 Ga-O가 빠르게 성장하는 것이다. 원소상태 Ga 및 As의 형성은 Ga-As, Ga-S 및 As-S결합의 붕괴와 이후 연속적인

산화과정에서 산화되지 않은 Ga 또는 As이 잔류하여 관찰되는 것이다. Ga의 빠른 산화 경향으로 인하여 원소상태의 Ga은 초기 거의 관찰되어지지 않으며 상대적으로 산화경향이 낮은 As은 Ga에 비해 많은 원소상태로의 존재가 관찰되어지는 것이다.

4. 결 론

고진공하에서 벽개된 GaAs의 대기중 노출에 따른 결합상태 및 조성의 변화를 정량적으로 관찰한 결과, 노출 22분까지는 As-O결합이 관찰되지 않았으며 반면 Ga-O결합의 빠른 성장을 관찰할 수 있었다. 이후 계속적인 대기중 노출에 있어서 Ga-O결합과 As-O결합이 더불어 성장함을 관찰할 수 있었고 Ga-O결합이 As-O결합에 비해 지속적으로 빠른 성장을 나타냈다. Ga과 As의 조성은 22분까지 Ga산화막의 우선적 성장에 의해 빠른 속도로 Ga이 풍부한 상태로 변화해 갔으며, 1시간후 Ga/As의 비는 1.25로 일정하게 유지되었다. Ga-O결합이 As-O결합의 성장속도에 비해 빠르게 성장함에도 불구하고 Ga/As비가 일정하게 유지됨은 원소상태 As의 발생에 의한 것임을 알 수 있었다. HCl→DIW 및 HCl→DIW→(NH₄)₂S₂O₈→DIW 처리된 GaAs 웨이퍼를 각각 대기중에 노출시켜 표면산화반응, 유황보호막 처리된 GaAs의 대기중 안정성을 관찰하였다. HCl→DIW 처리된 시료의 대기중 노출시, 벽개면에서 관찰되었던 Ga의 빠른 산화경향이 관찰되었으며, HCl→DIW→(NH₄)₂S₂O₈→DIW 처리로 유황보호막을 형성시킨 시료의 경우, HCl→DIW 처리된 시료에 비해 자연산화막의 성장이 억제됨을 알 수 있었다. 또한 유황보호막이 형성된 GaAs는 대기중에서 노출 2일 동안 Ga-S 결합이 존재하였으며, As-S결합은 노출 8일까지 표면에 존재함으로써 자연산화막 성장을 효과적으로 억제하였다. 유황처리된 GaAs와 대기중 산소와의 반응시, 노출 2일까지 대기중 산소는 Ga-S 및 Ga-As 결합을 붕괴시키고 Ga-O결합을 생성시키고 또 As-S결합을 붕괴, As-O결합을 유발시킴을 관찰할 수 있었으며, 이러한 Ga-S, Ga-As, 및 As-S 결합의 붕괴에 따른 원소상태의 Ga 및 As의 생성도 관찰되어졌다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 (961-0804-034-2)의 지원에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고 문헌

1. H.Adachi and H.L.Hartnagel, Int.J.Electron.,52, 89(1982)
2. W.E.Spicer, S.Eglash, I.Lindau, C.Y.Su, and P.R.Skeath, Thin Solid Films, 89, 447 (1982).
3. C.M.Garner, C.Y.Su, W.A.Saperstein, K.G. Jew, C.S.Lee, G.L.Pearson, and W.E. Spicer, J.Appl.Phys., 50, 3376(1979).
4. K.H.Kretschmer and H.L.Hartnagel, In 23rd Annual Proceedings of IEEE Reliability Physics, p49, IEEE(1985).
5. F.Hasegawa, M.Onomura, C.Mogi, and Y. Nannichi, Solid-State Electron., 31, 233 (1988).
6. F.Bartels, J.Surkamp, H.J.Clemens, and W. Monch, J.Vac.Sci.Technol., B1, 756(1983).
7. D.J.Frankel, Y.Yukun, R.Avcı, and G.J. Lapeyre, J.Vac.Sci.Technol., A1, 679 (1983).
8. P.Pianetta, I.Lindau, C.M.Garner, and W.E. Spicer, Physical Review B, 19, 2792(1978).
9. C.Y.Su, I.Lindau, P.W.Chye, P.R.S.keath, and W.E.Spicer, Physical Review B, 25, 4045(1982).
10. C.Webb and M.Lichtensteiger, J.Vac.Sci. Technol., 21, 659(1982).
11. W.E.Spicer, Z.Liliental-Weber, N.Newman, T.Kendelewieg, R.Cao, C.McCant, P. Mahowald, K.Miyano, and I.Lindau, J.Vac. Sci.Technol., B6, 1245(1988).
12. J.A.Van Vechten and J.F.Wagner, J.Appl. Phys., 57, 1653(1985).
13. Y.Hirotam M.Okamura, E.Tamaguchi, and T.Hisaki, J.Appl.Phys., 65, 1328(1989).
14. C.J.Spindt and W.E. Spicer, Appl.Phys. Lett., 55, 1653(1989).
15. T.E.Kazior, J.Laagowski, and H.C.Gatos, J. Appl.Phys., 54, 2533(1983).
16. Z.S.Li, W.Z.Cai, R.Z.Su, G.S.Dong, D.M. Huang, X.M.Ding, X.Y.Hou, and X.Wang, Appl.Phys. Lett., 64, 3425(1994).
17. B.J.Sandroff, R.N.Nottenberg, J.C.Bischoff, and R.Bhat, Appl. Phys.Lett., 51, 2022 (1987).
18. E.Yablonovich, C.J.Sandroff, R.Bhat, and T.Gmitter, Appl.Phys.Lett., 51, 439(1987).
19. J.L.Lee, D.Kim, S.J.Maeng, H.H.Park, J.Y. Kang and Y.T.Lee, J.Appl.Phys.,73, 3539 (1993).
20. J.L.Lee, L.Weı, S.Tanigawa, H.Oigawa, and Y.Nannichi, Appl. Phys. Lett.,58, 1167 (1991).
21. 강민구, 박형호, 서경수, 이종람, 강동규, 한국재료학회지, 6, 158(1996).
22. M.G.Kang, S.H.Sa, H.H.Park, K.S.Suh, and J.L.Lee, Materials Sci.& Eng. B, in press.
23. M.G.Kang, H.H.Park, K.S.Suh, and J.L. Lee, Thin Solid Films, in press.
24. K.S.Suh, J.L.Lee, H.H.Park, C.H.Kim, J.J. Lee, and K.S.Nam, Materials Sci. & Eng. B, B37, 172(1996).