

GaAs 기판위에 성장된 단결정 AlAs층의 선택적 산화 및 XPS (X-ray photonelectron spectroscopy) 분석

이석현*, 이용수**, 태홍식*, 이용현*, 이정희*

Selective Oxidation of Single Crystalline AlAs layer on GaAs substrate and XPS(X-ray photoelectron spectroscopy) Analysis

Suk-Hun Lee*, Young-Soo Lee**, Heung-Sik Tae*, Young-Hyun Lee*, Jung-Hee Lee*

요 약

n⁺형 GaAs 기판위에 MBE로 1 μm 두께의 GaAs층과 AlAs층 및 GaAs cap 단결정층을 차례로 성장시켰다. AlAs/GaAs epi층을 400°C에서 각각 2시간 및 3시간동안 N₂로 bubbled된 H₂O 水蒸氣(95°C)에서 산화시켰다. 산화시간에 따른 산화막의 XPS 분석결과, 작은 양의 As₂O₃ 및 AlAs 그리고 원소형 As들이 2시간동안 산화된 시편에서 발견되었다. 그러나 3시간동안 산화시킨 후에는, 2시간동안 산화시켰을 때 산화막내에 존재하던 소량의 As 산화물과 As 원자들은 발견되지 않았다. 따라서 As-grown된 AlAs/GaAs epi층은 3시간동안 400°C의 산화온도에서 선택적으로 Al₂O₃/GaAs으로 변화되었다. 그러므로 산화온도 및 산화시간은 AlAs/GaAs 계면에서 결함이 없는 표면을 형성하고 기판쪽으로 산화가 진행되는 것을 멈추기 위해서는 매우 결정적으로 작용하는 것으로 조사되었다.

Abstract

A 1 μm thick n-type GaAs layer with Si doping density of $1 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ and a 500 Å thick undoped single crystalline AlAs layer were subsequently grown by molecular beam epitaxy on the n⁺ GaAs substrate. The AlAs/GaAs layer was oxidized in N₂ bubbled H₂O vapor(95°C) ambient at 400°C for 2 and 3 hours. From the result of XPS analysis, small amounts of As₂O₃, AlAs, and elemental As were found in the samples oxidized up to 2 hours. After 3 hours oxidation, however, various oxides related to As were dissolved and As atoms were diffused out toward the oxide surface. The as-grown AlAs/GaAs layer was selectively converted to Al₂O₃/GaAs at the oxidation temperature 400°C for 3 hours. The oxidation temperature and time is very critical to stop the oxidation at the AlAs/GaAs interface and to form a defect-free surface layer.

1. 서 론

* 경북대학교 전자·전기공학부

(School of Electronic & Electrical Eng., Kyung-pook National Uni., Taegu 702-701, Korea)

** 국방과학연구소

(Agency for Defense Development, Taejeon 305-600, Korea)

<접수일자 : 1996년 8월 5일>

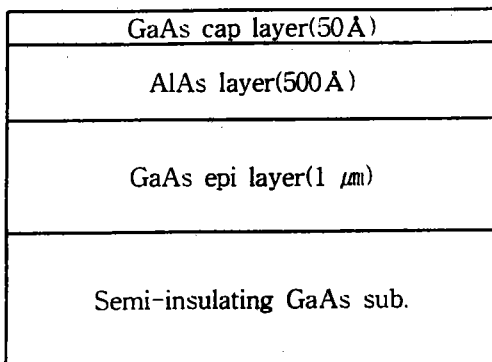
熱酸化, 陽極酸化, 化學氣相蒸着法(CVD) 그리고 스퍼터링법과 같은 다양한 방법^[1-4] 통해서 GaAs 기판위에 良質의 절연막을 얻으려는 많은 연구에도 불구하고, 이러한 방법들에 의해서 얻어진 절연막과 계면에서는 熱的으로 성장된 SiO₂/Si구조 보다 電氣的 및 化學的

으로 좋지 않은 특성을 나타냈다. 특히 GaAs 기판위에 直接熱酸化시키는 경우에는 GaAs 기판과 O₂가 반응하여 형성된 Ga₂O₃는 원소형 As 원자가 표면으로 확산되는 것을 막아서 산화막과 계면에 남게 되어 불안정한 계면특성을 나타나게 한다^[6]. 산화막과 기판의 계면에서 원소형 As 원자에 의한 높은 界面狀態密度 때문에 GaAs MOSFET를 아직까지 실용화되지 않고 있다. 그러므로 GaAs MOSFET의 실현을 위해서 지금까지 GaAs기판에 대한 많은 연구결과를 바탕으로 하여 GaAs 자체를 직접산화시키지 않고 격자변형에 의한 界面狀態密度 및 원소형 As원자의 형성을 줄일 수 있는 새로운 絶緣膜 形成技術의 필요하다.

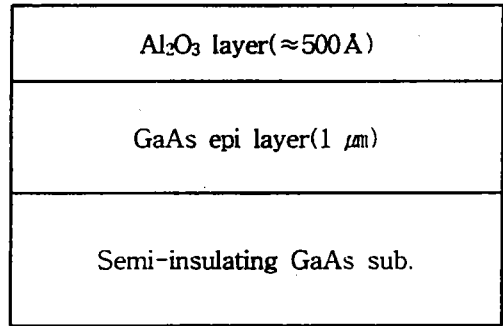
본 논문에서 MBE(molecular beam epitaxy)에 의해서 GaAs(cap)/AlAs/GaAs(epi)/GaAs구조를 차례로 성장시켜 AlAs/GaAs epi층만을 선택적으로 산화시켜 형성된 산화막(Al₂O₃)를 XPS분석을 통해서 산화가 일어나는 과정을 조사하였다.

II. 실험 방법

실험에 사용된 시편은 분자선 에피택시(MBE)법에 GaAs 단결정층을 1μm의 두께로 성장시키고 그 위에 500Å의 AlAs층을 성장시켰다. AlAs층과 GaAs epi층은 격자상수가 室温에서 거의 같기 때문에 格子變形을 제거할 수 있다. GaAs cap층의 두께는 GaAs가 공기중에서 산화되어 自然酸化膜의 형성되는 최대 두께인 40Å~50Å으로 성장시켰다^[6]. 자연산화된 GaAs cap층의 산화막은 HF:H₂O(1:10)에 담구어 식각한 후, AlAs와 GaAs 시편을 N₂가스로 bubbled된 H₂O 수증기 분위기에서 온도는 고정시키고 시간을 변화시켜 가면서 산화시켰다. 산화온도는 400℃였고 산화



(a)



(b)

그림 1. GaAs기판위에 성장된 AlAs층(a) 및 산화 후의 샘플구조(b).

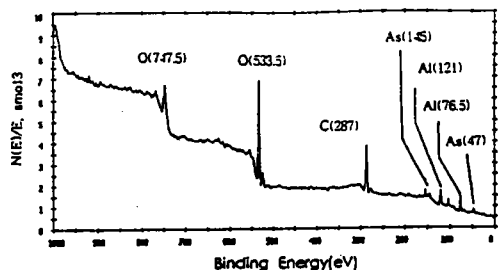
Fig. 1. Structure of grown AlAs layer on GaAs(a), and oxidized sample after oxidation(b).

시간은 각각 2시간 및 3시간이었다.

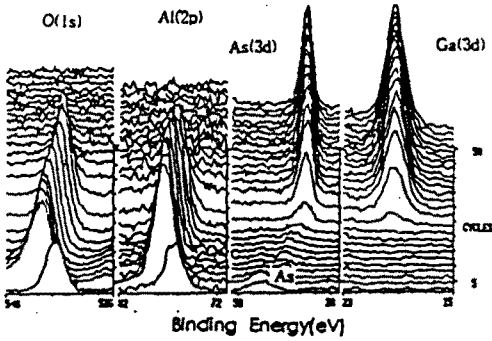
그림 1(a)는 실험에 사용된 시편의 구조이며, 그림 1(b)는 시편이 산화된 이후의 구조를 나타낸것이다. 따라서 그림 1(b)의 산화시간에 따른 산화된 AlAs 층에 대해서 XPS 분석을 수행하였다.

III. 결과 및 고찰

그림 2는 AlAs/GaAs epi/GaAs 구조를 갖는 시편을 400℃에서 2시간동안 산화시킨 XPS 결과이다. 그림 2(a)는 산화시킨 후 얻은 AlAs 산화막 표면의 XPS 스펙트럼이며, 그림 2(b)는 Al(2p), O(1s), As(3d) 그리고 Ga(3d)에 대한 각각의 스펙트럼을 깊이 방향으로 나타낸 것이다. 그림 2(a)에서 각 원자에 대한 피크값을 알 수 있으며, 41eV 근처에서 As(3d) 피크가 작게 나타났다. 그림 2(b)에서도 알 수 있듯이 산화가 AlAs



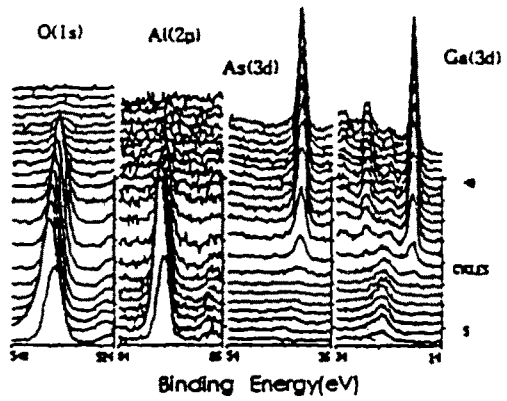
(a)



(b)

그림 2. 400°C에서 2시간동안 산화한 후의 (a) AlAs 표면의 XPS 스펙트럼 및 (b) depth-profile.

Fig. 2. XPS spectrum on the AlAs surface(a) and (b) depth-profile of AlAs/GaAs epi layer oxidized at 400°C for 2hrs.



(b)

그림 3. 400°C에서 3시간동안 산화한 후의 (a)AlAs 표면의 XPS 스펙트럼 및 (b)depth-profile.

Fig. 3. XPS spectrum on the AlAs surface(a) and (b) depth-profile of AlAs/GaAs epi layer oxidized at 400°C for 3hrs.

전체에 걸쳐서 골고루 일어났음을 알 수 있지만, As의 피크가 작게 分布하고 있어서 As가 완전히 빠져나갔다고는 할 수 없다.

그림 3은 시편을 400°C에서 3시간동안 산화시킨 결과이다. 그림 3(a)는 산화막 표면의 Al(2p), O(1s) 그리고 C에 대한 XPS 스펙트럼이고, 그림 3(b)는 깊이 방향의 스펙트럼을 각각 나타낸 것이다. 그림(b)의 경우에는 산화막 전체에 걸쳐서 골고루 산화가 일어났음을 보이고 있으며, 특히 그림 2(b)에서 나타났던 산화막내에서 As(3d) 피크는 보이지 않고 있다. 그러므로 AlAs가 산화과정을 거치는 동안 As이 산화막밖으로 빠져 나가고 대신 O가 置換되었음을 보이고 있다.

그림 4는 400°C에서 2시간동안 산화시킨 후 산화막과 GaAs epi층의 계면부근에서의 As(3d) 스펙트럼을 나타낸 것이다. 여기서 AlAs와 GaAs의 결합에서 나

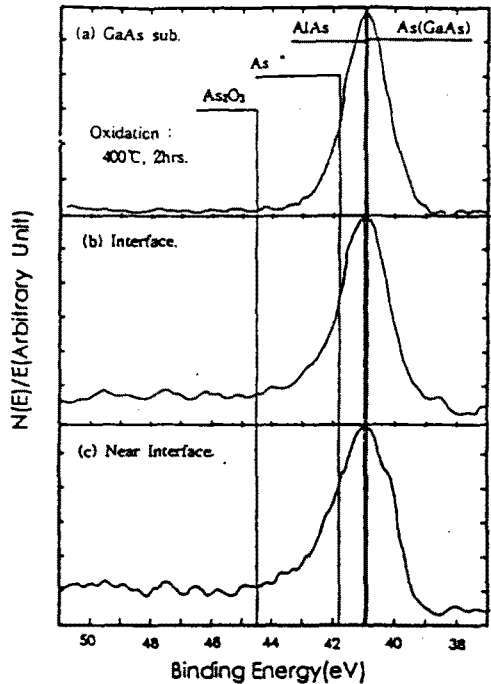
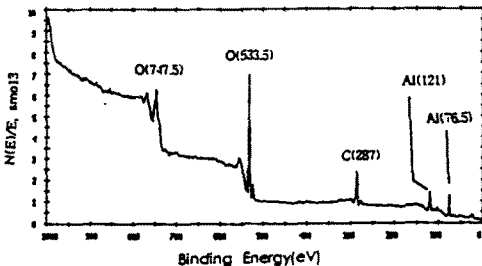


그림 4. 그림 2의 산화막/GaAs 기판 계면의 As(3d)의 XPS 스펙트럼.

Fig. 4. XPS spectrum of As(3d) in Fig 2.



(a)

타나는 피크는 0.1eV 차이밖에 나지 않기 때문에 두 피크를 뚜렷하게 구분하기는 어렵다. 그림 4에서 AlAs가 계면근처에서 존재할 수 있지만, 그 양은 작은

것이다. 또 그림(b) 및 (c)에서 원소형 As 이 계면 근처에 나타났다. AlAs의 산화로 생성될 수 있는 Al₂O₃ 및 원소형 As이 존재할 수 있음을 보이고 있는 것이다

그림 5는 400°C에서 3시간동안 산화시킨 후 As(3d)에 대한 각영역에서의 스펙트럼을 나타낸 것이다. 그림 4에서 나타났던 산화막내에서의 As 피크가 보이지 않고 있다. 또 계면근처와 계면중간에서 원소형 As 피크도 보이지 않고 있다. 그러므로 AlAs/GaAs epi층을 濕式 熱酸化시켜서 Al₂O₃/GaAs 구조를 얻을 수 있음을 나타내고 있다. 여기서 산화막과 GaAs epi층의 계면에서 As층이 형성되지 않으므로 移動性이 있는 원소형 As 때문에 생기는 높은 界面狀態密度를 줄일 수 있음을 나타낸다. 그리고 산화가 GaAs 기판쪽으로 진행되지 않아 As₂O₃의 결합이 존재하지 않음도 알 수 있다. 이는 계면에서의 과잉의 O가 형성되지 않기 때문에 산화막과 계면에서의 安定性을 유지할 수 있음을 나타낸다.

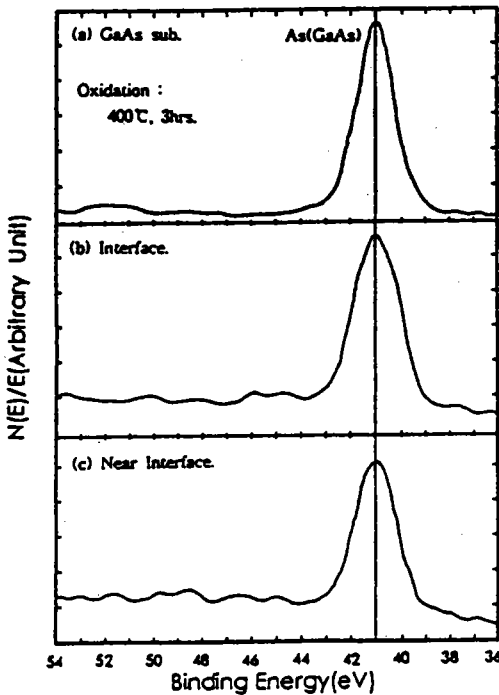


그림 5. 그림 3의 As(3d)의 XPS 스펙트럼.
Fig. 5. XPS spectrum of As(3d) in Fig 3.

그림 6은 그림 2의 O(1s) 피크를 나타낸 것이다.

그림에서 산화막과 GaAs epi층의 계면부근에서는 신호의 강도가 낮고 잡음이지만 산화막과 표면의 중간에서 531.3eV 정도로 Al₂O₃ 결합을 하고 있는 O(1s) 피크가 존재하며, 533.2eV 정도에서 Al(OH)₃ 결합도 존재하고 있음을 알 수 있다. 그러나 이러한 Al(OH)₃ 결합은 산화온도가 417°C 정도에서는 완전 熱分解되기 때문에 공정온도인 400°C에서는 매우 약한 결합을 하므로 生成엔탈피가 큰 陰의 값을 가지는 Al₂O₃가 되 쉽다^[7]. 여기서 Al-As의 결합을 끊는 것이 H₂O의 분해로 발생하는 OH⁻기가 산화에 기여했다는 것을 알 수 있으며, 그 외에 As 산화물이 있으나 Al₂O₃ 결합의 O(1s)의 결합에너지 차이가 0.2eV 이내이므로 구별하기가 용이하지 못하다

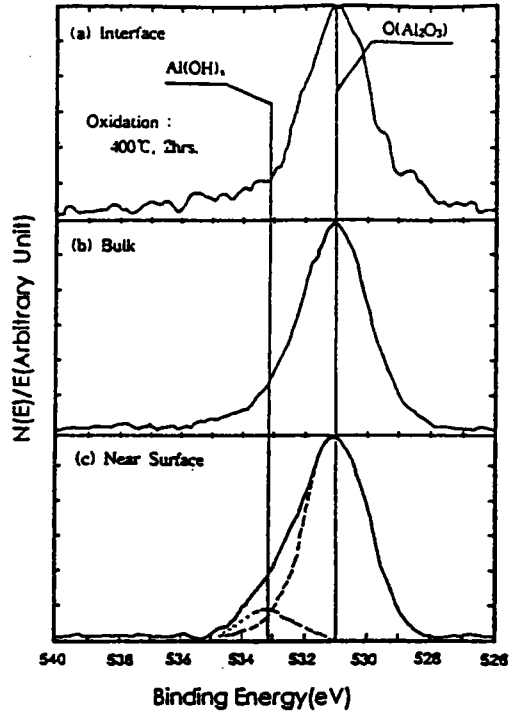


그림 6. 그림 2의 O(1s)의 XPS 스펙트럼.
Fig. 6. XPS spectrum of O(1s) in Fig 2.

그림 7은 그림 3의 스펙트럼중에서 O(1s)에 대한 피크를 나타내고 있다. 그림에서 531.3eV에서만 피크가 나타나고 있으며 다른 산화물은 발견되지 않고 있다. 그러므로 산화막내에 존재하는 O는 Al과 Al₂O₃의 결합을 하고 있다. 즉, 400°C에서 2시간동안 산화한 경우에 Al(OH)₃ 결합보다는 生成엔탈피가 큰 Al₂O₃의 결합으로 바뀌었음을 보이고 있다.

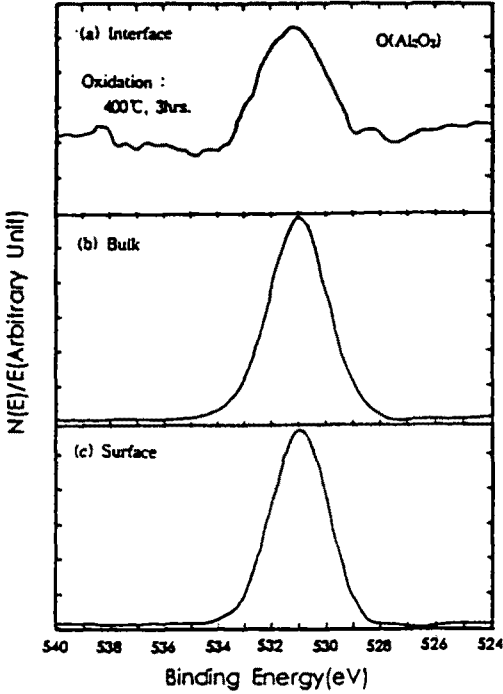


그림 7. 그림 3의 O(1s)의 XPS 스펙트럼.
Fig. 7. XPS spectrum of O(1s) in Fig 3.

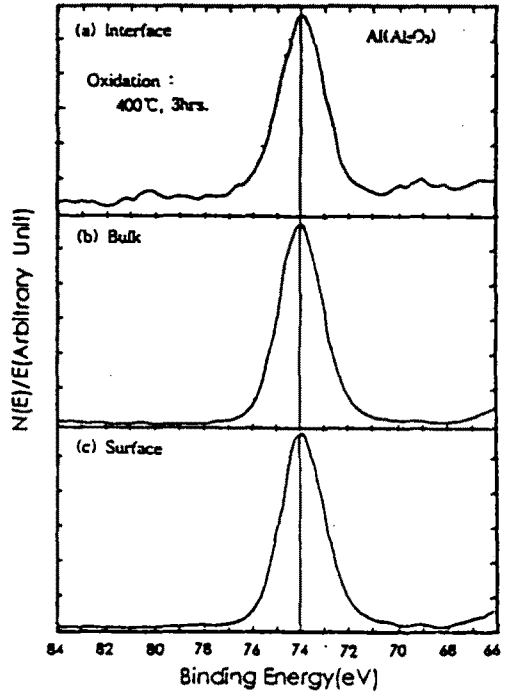


그림 9. 그림 3의 Al(2p)의 XPS 스펙트럼.
Fig. 9. XPS spectrum of Al(2p) in Fig 3.

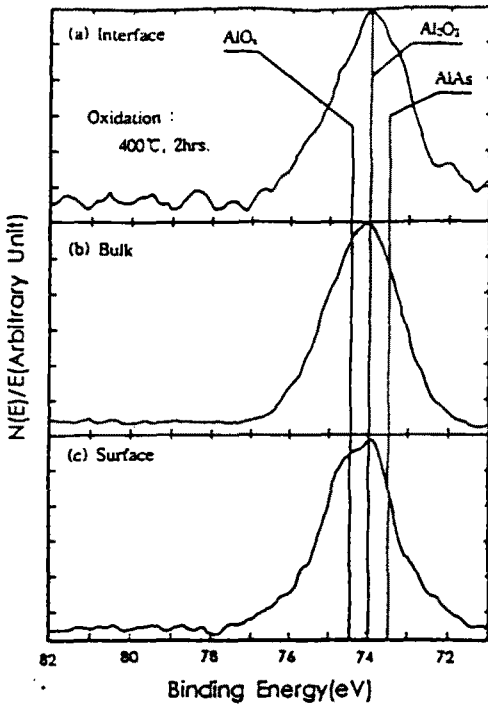


그림 8. 그림 2의 Al(2p)의 XPS 스펙트럼.
Fig. 8. XPS spectrum of Al(2p) in Fig 2.

그림 8은 그림 2의 Al(2p) 스펙트럼의 피크를 각각 나타내고 있다. 산화막의 표면 및 중간에서의 피크내에 Al_2O_3 것이 있으며, AlAs의 결합은 확인하기 어려우나 약 0.5eV정도 이동하여 Al_2O_x 의 결합도 같이 존재함을 알 수 있다.

그림 9는 그림 3의 Al(2p) 스펙트럼을 나타낸 것이다. 그림에서 다른 피크는 보이지 않고 Al 결합만 나타내고 있다. 그러므로 산화가 계속 진행되는 동안 그림 8에서 존재하는 약간의 AlAs와 AlO_x 는 Al_2O_3 의 결합으로 바뀌었음을 알 수 있다. 그러므로 AlAs층위에 GaAs cap층을 성장시켜서 AlAs층만을 선택적으로 산화시키기 위해서는 GaAs cap층이 bulk의 산화막 특성을 나타내지 않을 정도의 두께이어야 한다.

AlAs의 선택적 산화시 양호한 표면을 얻기 위해서는 적당한 GaAs cap층을 형성시켜야 하며, 자연산화막이 형성될 수 있는 최대 두께인 40Å~50Å 정도가 적당하다고 여겨진다. 또 GaAs epi층이 산화되는 430°C 정도보다 온도가 낮으면 GaAs epi층위에 성장된 AlAs층을 선택적으로 산화시킬 수 있다는 것을 의미한다.

IV. 결 론

본 논문에서는 MBE법으로 n형 GaAs 기판위에 단결정의 GaAs epi층과 AlAs 층을 성장시켰다. AlAs 층의 상온에서 水分 및 酸素 등의 吸着에 의해서 自然酸化가 일어나는 것을 방지하기 위해서 GaAs cap층을 성장시켰다. 산화공정에 앞서 GaAs cap층은 제거한 다음, AlAs/GaAs epi/GaAs 기판을 400°C에서 각각 2시간과 3시간동안 N₂ bubbled된 H₂O 수증기에서 습식 산화시킨 후 XPS를 이용하여 그 특성을 조사하였다.

XPS 분석에서 AlAs층을 濕式산화시켰을 때, 400°C에서 2시간동안 산화시킨 경우 산화막내부에 AlAs가 완전히 산화되지 않아서 계면근처에서 원소형 As 및 As(OH)₃ 성분이 존재하였다. 그러나 시편을 400°C에서 3시간동안 산화시킨 후 XPS 분석결과, 2시간동안 산화시켰을 때 형성된 원소형 As는 산화막(Al₂O₃)/GaAs 계면부근에서 거의 다 빠져나갔고, Al(OH)₃는 400°C 熱分解되어 生成엔탈피가 높은 Al₂O₃로 변화된 것을 알 수 있었다¹⁸⁾.

GaAs epi층위에 성장된 AlAs층이 단결정이므로 사전에 GaAs 표면의 격자변형이 없는 상태에서 산화막을 형성시키는 공정이므로 양호한 界面狀態密度를 기

대할 수 있다. 그러므로 GaAs에 대한 새로운 熱酸化法으로 형성된 산화막은 界面狀態密度 및 漏泄電流의 主要原因으로 작용하는 원소형 As을 줄일 수 있는 것으로 XPS 분석결과 조사되었다.

참 고 문 헌

- [1] H. P. Minden, J. Electronchem. Soc. 109, 733(1962)
- [2] C. W. Wilmsen, J. Vac. Sci. Technol. 19, 279(1981)
- [3] W. Ken and J. P. White, RCA Rev. 31, 771(1970).
- [4] L.A. Chesler and G. Y. Robinson, J. Vac. Sci. Technol. 15, 1525(1978).
- [5] C. D. Thurmond, G. P. Schwartz, G. W. Kammlott, and B. Schwartz, J. Electrochem Soc. 127, 1366(1980).
- [6] C. M. Demanet and M. A. Marais, Surf. Interface Anal. 7:13-16(1985).
- [7,8] Young - Soo, Lee. Kyungpook National Uni. (1995).

著 者 紹 介



이 석 현
1969년 4월 27일생. 1995년 제주대학교 전자공학과 졸업(공학사), 1995년 ~ 현재 경북대학교 전자·전기공학부 석사과정. 주관심분야 : III-V 화합물분야 - GaAs 의 절연막 제조기술(GaAs MOSFET).



태 홍 식
1962년 11월 14일생. 1986년 서울대학교 전기공학과 졸업(공학사), 1988년 서울대학교 대학원 전기공학과 석사, 1994년 동대학원 박사. 1995년 ~ 현재 경북대학교 전자·

전기공학부 전임강사. 주관심 분야 : 플라즈마 응용, 반도체 장치, 에피택시 응용.

이 용 수

「센서학회지 제1권 제1호」 논문 92-08, p.67 참조. 현재 국방과학연구소(ADD) 근무.

이 용 현

「센서학회지 제1권 제1호」 논문 92-08, p.67 참조. 현재 경북대학교 전자·전기공학부 교수.

이 정 희

「센서학회지 제4권 제2호」 논문 95-4-2-04, p.28 참조. 현재 경북대학교 전자·전기공학부 조교수.