

## Na<sub>2</sub>Se/NH<sub>4</sub>OH 용액으로 처리된 GaAs 표면의 안정성 연구

사승훈 · 감민구 · 박형호

연세대학교 세라믹공학과  
(1997년 9월 29일 접수)

### Investigation on the stability of Na<sub>2</sub>Se/NH<sub>4</sub>OH-treated GaAs surface

Seung-Hoon Sa, Min-Gu Kang and Hyung-Ho Park

Department of Ceramic Engineering, Yonsei University  
(Received September 29, 1997)

**요 약** - 본 연구에서는 GaAs의 selenium 보호막형성 효과를 관찰하기 위하여 Na<sub>2</sub>Se/NH<sub>4</sub>OH 용액을 제조하고 X-선 광전자 분광기(X-ray photoelectron spectroscopy)와 photoluminescence(PL)를 이용하여 표면처리된 GaAs의 처리직후 및 대기중 노출에 따른 화학적 결합특성 및 광학적 특성을 관찰하였다. 용액처리 직후, 표면에는 As-Se 결합이 형성되었으며 Se는 한가지 산화상태인 -2 가로 존재함이 관찰되었다. 또한 세정처리후의 표면보다 Se 용액처리 이후에 PL의 피크 세기가 크게 증가됨으로부터 Se 용액처리가 GaAs의 표면상태밀도를 효과적으로 감소시킬 수 있음을 확인할 수 있었다. 그러나 처리 직후 공기중 노출없이 관찰한 GaAs 표면에서 산화막이 국부적으로 관찰되었으며 이렇게 처리과정중 생성된 산화막은 대기중 노출에 따라 산화막 성장을 유도하고 표면처리 효과를 저하시키는 주요인으로 작용함을 알 수 있었다. 이는 Se 용액처리된 GaAs 표면의 PL 강도가 대기중 노출에 따라 감소하며 세정처리후 GaAs 표면의 PL 강도와 유사한 값을 나타냄으로 부터도 확인할 수 있었다.

**Abstracts** - In this study, we prepared a Na<sub>2</sub>Se/NH<sub>4</sub>OH solution to investigate a passivation effect of Se on GaAs surface. X-ray photoelectron spectroscopy and photoluminescence (PL) were used to analyse the surface chemical bonding states and the optical properties of GaAs after Se-treatment and a successive exposure to air, respectively. It was observed that all of the observed selenium bound with arsenic to form As-Se bond and showed only one oxidation state as -2. PL intensity of Se-passivated surface was larger than that of HCl-cleaned surface, and this means that the effective reduction of surface state density of GaAs was successfully obtained by this treatment. However the existence of partial oxide on the Se-passivated surface was seemed to be a major cause to the degradation of Se passivation effect. PL intensity of Se-passivated surface also decreased according to air-exposure and converged to that of HCl-cleaned surface.

### 1. 서 론

GaAs 표면의 매우 높은 표면 재결합 속도( $\sim 10^7$  cm/s) 및 표면상태밀도( $\sim 10^{13}$  cm<sup>-2</sup>eV<sup>-1</sup>)는 GaAs의 전자적 특성을 저하시키며, 이는 MESFET(metal semiconductor field effect transistor), HBT(heterojunction bipolar transistor) 및 solar cell 등 GaAs를 기초로 하는 기술분야의 발전에 주요한 걸림돌이 되어 왔다. 이는 GaAs 표면의 대

기중 노출에 따라 생성되는 불균일한 산화막으로 인한 결합 및 원소 상태(elemental state, 특히 elemental As)가 주요인으로 이들은 전하 포획 중심(charge trap center), 비방사 재결합 중심(nonradiative recombination center) 및 전자 산란 중심(electron scattering center)으로 작용하여 페르미 준위 고정(Fermi level pinning) 현상을 유발함이 많은 연구가에 의해 밝혀지고 있다[1-5]. 이를 극복하기 위한 연구중 유황(sulfur)을 포함한 화학 용액

(chemical solution) 즉  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ ,  $\text{Na}_2\text{S}$  및  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  등을 사용한 표면처리로 GaAs의 표면 및 계면 특성이 매우 향상됨이 밝혀졌는데, 그 중  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  용액을 이용한 유황보호막(sulfur passivation)의 형성으로 가장 우수한 표면성질이 얻어질 수 있음이 보고되어졌다[2-3]. 그러나 표면에 보호층을 형성하는 황화합물(sulfide)은 대기중 노출에 따라 표면특성이 빨리 저하되는 화학적 불안정성의 문제를 야기시킨다는 보고가 있으며 또한 최근에는 유황과 같은 6족인 selenium(Se)을 이용한 표면의 보호층 형성이 표면상태밀도의 급격한 감소를 야기시켜 유황보호막 처리보다 나은 결과를 얻을 수 있음이 발표되어지고 있다[6]. Sandroff *et al.* [6]은  $\text{Na}_2\text{Se}/\text{NH}_4\text{OH}$  용액과  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  용액의 연속처리를 통하여 표면의 높은 전자적 특성 및 광특성을 얻었으며, Kuruville *et al.* [7]은  $\text{SeS}_2$  용액처리로 Se 보호막이 얻어지고 이로부터 향상된 표면특성과 표면의 대기중 노출에 따른 내성이 얻어짐을 발표하였다. 또한 Tsuchiya *et al.* [8]은 Se를  $\text{NH}_4\text{OH}$ 에 직접 용해시킴으로 S가 포함되지 않는 순수 Se 만으로 처리시 표면특성이 향상됨을 발표하였다. 그러나 각기 다른 용액처리에 따라 형성된 Se 보호막의 결합상태에 대해서는 서로 상이한 결과들이 보고되어지고 있으며, 또한 이들 Se와 S의 혼합용액 및 유황용액의 연속처리과정에서 Se 만이 보호막을 형성하는 관찰결과에 대한 근거제시 및 이에 합당한 연구가 체계적으로 이루어져 있지 않은 실정이다. 따라서 Se 만을 포함하는 용액처리에 따른 GaAs 표면의 결합상태 및 이의 대기중 노출에 따른 표면보호층의 변화에 대한 체계적인 연구가 필요하다.

본 연구에서는 selenium 만이 포함되는  $\text{Na}_2\text{Se}/\text{NH}_4\text{OH}$  용액을 제조하고 GaAs의 표면처리를 통하여 Se 보호막을 형성시킨 GaAs 표면의 결합상태 및 대기중 노출에 따른 안정성을 연구하였다. 이를 위하여 용액처리에 따른 Se 보호층 형성직후의 GaAs 표면결합상태와 용액 처리 직후 표면의 상태 및 대기중 노출에 따른 표면의 조성 및 결합상태를 X-선 광전자 분광기(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)를 이용하여 관찰하였으며 그에 따른 표면의 광학적 특성의 변화는 photoluminescence(PL)를 이용하여 관찰하였다.

## 2. 실험 방법

본 연구에서는  $\text{Na}_2\text{Se}/\text{NH}_4\text{OH}$  용액을 제조하기 위하

여 다음과 같은 공정을 수행하였다. 먼저 3.998 g의 수산화나트륨(NaOH)이 첨가된 50 ml의 탈이온수(de-ionized water, DIW)에 Se 분말(Aldrich, 99.999%) 3.948 g을 넣고 밀봉상태로 24시간 80°C로 가열하면서 교반시켰다(1 M  $\text{Na}_2\text{Se}$ ). 이 용액을 상온으로 유지시킨 후  $\text{NH}_4\text{OH}$ (Aldrich, 28%  $\text{NH}_3$ ) 용액과  $\text{Na}_2\text{Se}:\text{NH}_4\text{OH}=1:2$ 의 비율로 혼합하였다. 이 혼합 용액은 Ar 분위기하에서 유지 보관되었다. 본 연구에서 사용된 시편은 undoped (100) GaAs 웨이퍼였다. 먼저 GaAs 웨이퍼를 끓는 아세톤(acetone)에 10분간 담그고 상온의 메탄올(methanol)에 5분간 담근 후 탈이온수로 세척하여 유기물질을 제거하였다. 이후 용액처리시 대기중 노출을 최소화시킬 수 있는 Glove box 내에서 염산처리(HCl-DIW)를 통하여 자연산화막을 제거하였다. 세정공정 이후 Se 보호막의 형성을 위하여 상온의  $\text{Na}_2\text{Se}/\text{NH}_4\text{OH}$  용액에서 10분간 처리한 후 탈이온수로 세척하고 질소로 건조시켰다. Se 보호막의 대기중 노출에 따른 상태변화의 관찰은 일정습도로 유지되는 데시케이터(desiccator) 내에서 표면처리된 시료를 노출시킨 후 분석을 수행하였다. 각 실험에서 관찰되어지는 시료의 표면조성 및 화학적 결합상태의 분석은 VG Scientific사의 ESCALAB 220iXL X-선 광전자 분광기로 수행하였다. 에너지원으로는 Ag  $3d_{3/2}$  선 0.47 eV의 분해능을 갖는 Al  $K\alpha$ (1486.6 eV) 단색 방사선(monochromatic radiation)을 사용하였으며, 표면의 원소분석을 위한 wide scan 연구는 pass energy( $E_p$ )를 100 eV로, 검출원소의 조성 및 원자결합상태를 분석하기 위한 narrow scan 연구는  $E_p=20$  eV로 수행하였다. 이륙각(take-off angle), 즉 시료 표면과 검출기 사이의 각은 30°로 유지시켰다. XPS spectra의 charge shift는 284.6 eV의 C 1s 피크를 기준으로 하여 보정하였다. 표면변화에 따른 광학적 특성의 분석은 514.5 nm 파장의 Ar 이온 레이저를 이용하였으며 0.75 m single grating monochromater, Hamamatsu 928 PMT를 이용하여 PL 측정을 수행하였다. 시료측정시 여기광원의 세기(excitation source power)는 5 mW 이었으며, 측정시료의 온도는 10 K 였다.

## 3. 결과 및 고찰

대기중 노출에 따른 오염을 최소화시킬 수 있는 Glove box 내에서 GaAs 표면의 세정처리 및 Se 용액처리 공정에 따라 형성된 GaAs 표면 Se 보호막의 화학적

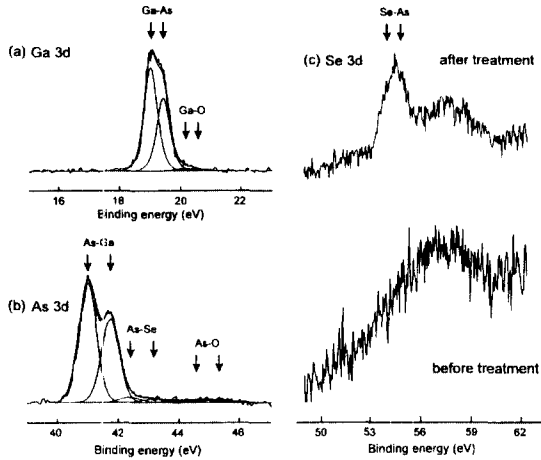


Fig. 1. XPS spectra of (a) Ga 3d, (b) As 3d, and (c) Se 3d from GaAs surface just after Na<sub>2</sub>Se/NH<sub>4</sub>OH-treatment.

결합상태를 XPS를 사용하여 분석하였으며 그 결과를 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1(a)와(b)는 보호막 처리 직후의 Ga 3d와 As 3d 피크 결과이며, (c)는 세정처리 후와 보호막처리 직후 각각의 Se 3d 피크 결과이다. Ga 3d 피크에서는 19.0 eV를 중심으로 0.45 eV spin-orbit splitting된 Ga-As 결합의 3d<sub>5/2</sub>와 3d<sub>3/2</sub> 피크가 관찰되어졌으며 20.3 eV 중심에서 Ga-O 결합이 관찰되어졌다. As 3d 피크에서는 Ga 3d와 유사하게 41.3 eV를 중심으로 0.7 eV spin-orbit splitting된 As-Ga 결합의 3d<sub>5/2</sub>와 3d<sub>3/2</sub> 피크가, 42.8 eV 중심의 As-Se 결합 및 44.9 eV 중심의 As-O 결합이 존재함을 관찰할 수 있었다. 또한 Se 3d 피크의 경우에도 54.3 eV 중심에서 0.86 eV spin-orbit splitting된 Se-As 결합을 관찰할 수 있었다. Se는 단지 As과의 결합만이 관찰되었는데 이는 세정처리시 사용되는 염산의 특성에 기인하는 것으로, 표면에 원소상태의 As이 많이 존재함에 따라 나타난 결과임을 알 수 있다. 본 연구진은 다양한 산(acid)의 세정처리후의 표면상태 및(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>x</sub> 용액 처리후 유황보호막이 형성된 GaAs 표면상태연구를 수행해 왔으며 이 때에도 유사한 연구결과를 발표한 바 있다[9-10]. 그러나 유황보호막 처리와는 달리, 본 실험에서는 Fig. 1(a)와(b) 및 O 1s 피크의 관찰을 통하여 보호막처리 과정중 산화막이 완전히 제거되지 않은 것이 관찰되었는데 이것은 Na<sub>2</sub>Se/NH<sub>4</sub>OH 용액의 특성에 의한 것으로, 표면처리과정중 산화막이 제거된 GaAs 표면에 Se 보호막이 형성되는 동시에 일부분이 용액중 물에 의한 OH기 및 NH<sub>4</sub>

OH 용액내의 많은 OH 기와 반응하여 산화막을 형성하기 때문이다. 이는 상온 및 고온 70°C에서 NH<sub>4</sub>OH 용액만으로 GaAs 표면을 처리할 때 Ga-O 및 As-O 결합의 형성이 관찰됨으로부터 알 수 있으며 또한 P.H.L. Notten *et al.* [11]도 일반적인 OH 기와 GaAs와의 반응기구를 발표한 바 있다. Se 보호막 형성 용액중 포함되어 있는 Na의 경우, 표면에서 Na 원소의 존재나 Na에 의한 어떠한 결합도 처리직후의 표면에서 관찰되지 않았으며, Se의 경우 산소와의 반응으로 인한 결합(SeO<sub>2</sub>, 58.9 eV)은 존재하지 않고 단지 As과 한가지의 산화상태(Se<sup>2+</sup>)로 결합하고 있음을 관찰할 수 있었다. Sandroff *et al.* [6]은 Na<sub>2</sub>Se 고체분말을 용해시킨 NH<sub>4</sub>OH 용액으로의 처리시 표면상태는 원소상태의 Se(Se<sup>0</sup>)로 존재하며 이후 Na<sub>2</sub>S · 9H<sub>2</sub>O 연속처리를 통하여 Se의 산화상태가 -2에서 +4까지 다양하게 존재하는 상태에서 표면의 높은 전자적 특성 및 광특성을 나타냄을 발표하였다. 그러나 본 연구에서는 selenium이 한가지 결합상태를 갖는 용액을 제조, 사용함으로써 selenium이 단 한가지의 산화상태를 갖는 보호막을 형성시켰다. 그러나 모든 표면이 균일하게 보호막이 형성되지 못하고 산화막이 일부 형성된 결과를 나타내었다. Se 보호막을 형성한 GaAs 표면의 광학적 특성을 관찰하기 위하여 10 K의 시료온도에서 PL 측정을 수행하였으며 이 결과를 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2(a),(b) 및(c)는 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>x</sub> 용액처리(S 처리)된 표면, Na<sub>2</sub>Se/NH<sub>4</sub>OH 용액처리(Se 처리)된 표면 및 염산으로 세정처리된 표면에서 관찰되어지는 각각의 PL 피크들인데 세가지 처리 모두 중성 도우너-엑시톤 천이(neutral donor-exciton transition)에 의한 피크(D<sup>0</sup>, X)가 8188.5 Å에서 관찰되어졌으며, 약 8295.6 Å에서 탄소 억셉터와 전자와의 천이(e, A<sup>0</sup>)에 의한 피크가 관찰되어졌다. 또한(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>x</sub> 용액처리 경우에만 중성 억셉터-엑시톤 천이(neutral acceptor-exciton transition)에 의한 피크(A<sup>0</sup>, X)가 8198.8 Å에서 관찰되어졌다. Na<sub>2</sub>Se/NH<sub>4</sub>OH 용액처리된 시료의 PL 강도는 세정처리된 시료의 PL 강도보다 약 3.5배 크게 관찰되어지며(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>x</sub> 용액으로 처리된 표면에 비해 약 0.35배 정도임을 알 수 있다. 이는 Ga 또는 As 빈자리(vacancy), antisite, 산소와의 반응으로 생성되는 결합 및 세정처리후 존재한 많은 원소상태의 As에 의해 야기되는 비방사 재결합 중심(nonradiative recombination centers)이 보호막 처리후 Se와의 결합을 통하여 감소되어 표면상태밀도가 감소하기 때문으로 사려된다. 그러나 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>x</sub> 용액처리에 의

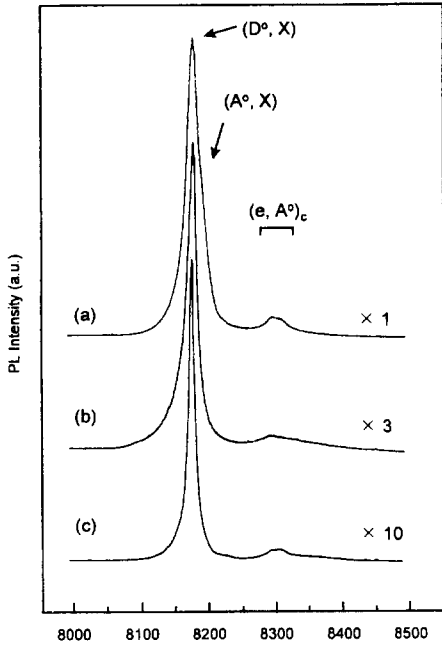


Fig. 2. PL observation results at 10 K temperature on (a)  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -treated, (b)  $\text{Na}_2\text{Se}/\text{NH}_4\text{OH}$ -treated, and (c) HCl-cleaned GaAs surface.

한 결과보다 작은 값이 얻어진 것은 보호막 형성과정에서 일부 산화물의 생성에 의해 표면상태밀도의 감소가 적어지기 때문임을 알 수 있으며 이 결과는 Fig. 1에서의 XPS 결과와 잘 일치함을 알 수 있다. 용액처리 직후

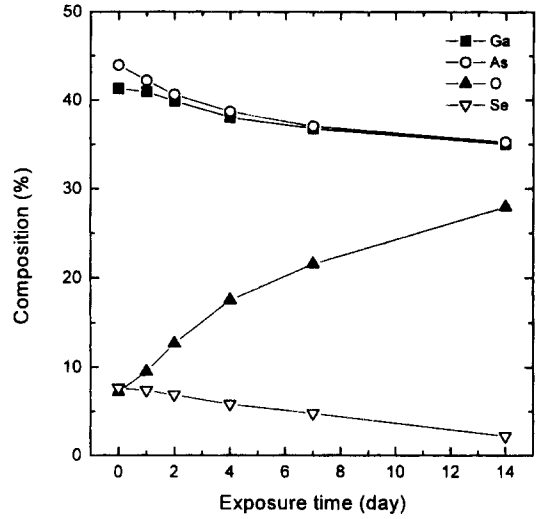


Fig. 3. Variation in composition of  $\text{Na}_2\text{Se}/\text{NH}_4\text{OH}$ -treated GaAs surface according to exposure time to air.

의 결합상태를 기준으로 일정시간 대기중 노출에 따른 표면상태의 변화를 관찰하였다. Fig. 3과 Fig. 4는 대기중 노출에 따른 Se 보호막의 화학적 결합상태의 변화를 관찰하기 위하여 일정습도가 유지되는 데시케이터(desiccator) 내에서 노출시간에 따른 조성변화와 이때의 피이크 결과를 나타낸 것이다. 노출시간에 따라 Ga, As 및 Se는 작은 감소를 보였고 그에 반해 산소는 다른 원소들에 비해 상대적으로 큰 증가를 보였으며 이에 따라 Ga-

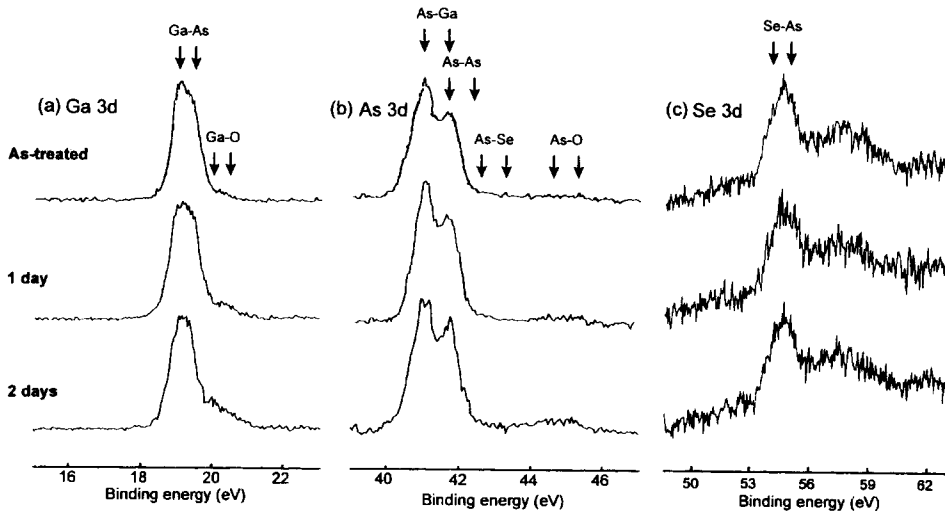


Fig. 4. XPS spectra of (a) Ga 3d, (b) As 3d, and (c) Se 3d obtained after exposure of  $\text{Na}_2\text{Se}/\text{NH}_4\text{OH}$ -treated GaAs surface to air.

O 결합과 As-O 결합이 점점 증가함을 관찰할 수 있었다. 또한 노출시간내내 Ga/As 비는 1보다 작은 값을 갖는 것으로 관찰되어져, 산소와 Ga과의 우선적인 결합형성으로 인해 Ga이 풍부한 표면(Ga/As>1)으로 전환하는 벽개면의 대기중 노출 결과[9]와는 다름을 알 수 있다. 이는 세정처리 직후 원소상태 As이 존재하는 As이 풍부한 표면(Ga/As<1)이 Se 용액처리를 통해 As-Se 결합을 형성한 후 산소에 대한 표면 보호막 효과에 의해서 2주간의 노출후에도 그 결합이 유지되기 때문이다. 그러나 Ga/As의 비는 점점 1에 가까워지고 있음을 알 수 있다.

Se 보호층이 형성된 GaAs 표면은 노출 2일 부터는 Ga-O 결합과 원소상태 As의 형성이 일부 관찰되어지며 노출 시간이 길어짐에 따라 Ga 산화물 및 As 산화물의 성장이 관찰되어지고 또한 원소상태의 As도 점차적으로 증가함을 알 수 있다. Se 용액처리된 표면의 대기중 노출시 관찰되어지는 결합상태의 변화를 정량적으로 연구하고자 Ga 3d와 As 3d 피크 분리수행한 결과를

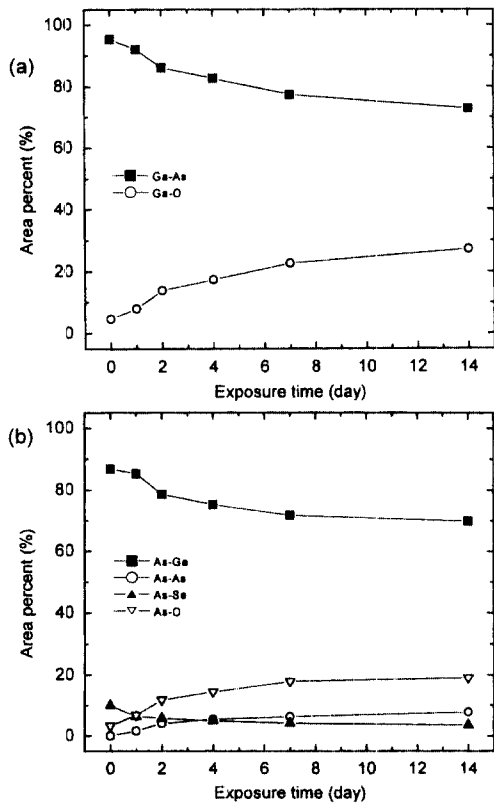


Fig. 5. Quantitative variation of the bonding species on Na<sub>2</sub>Se/NH<sub>4</sub>OH-treated GaAs surface with air exposure time; (a) Ga 3d and (b) As 3d.

Fig. 5에 나타내었다. 대기중 노출에 따라 Ga의 경우 Ga-O 결합의 빠른 성장과 Ga-As 결합의 감소가 관찰되어지며 As의 경우 또한 As-Ga 결합과 As-Se 결합의 감소 및 As-O 결합의 성장이 관찰되어진다. As-As 결합에 의한 원소상태의 As 또한 느린 성장이 관찰되어진다. Ga-O 결합은 As-O 결합보다 빠르게 성장함을 보이는데 이는 산소와 Ga과의 우선 반응성에 기인한 것으로, Ga-As 결합과 As-Se 결합이 분해되어 형성되는 Ga과 As 중 우선적으로 Ga이 산소와 반응하고 남은 As이 부분적으로 산화하게 된다. 이는 본 연구진에 의해서 발표된 유향보호막 처리후 대기중 노출에 따른 안정성의 연구 결과와 유사하다[10].

Fig. 6은 대기중 노출에 따른 광학적 특성의 변화를 보여주는 결과인데 노출시간에 따라 점점 강도가 감소함을 볼 수 있다. Na<sub>2</sub>Se/NH<sub>4</sub>OH 용액처리된 표면은 처리후 세정처리된 표면에 비해 약 3.5배 큰 PL 강도가 관찰되었지만 대기중 노출에 따라서 크게 감소하고 14일의 노출후에는 세정처리된 표면과 동일한 강도를 나타냄을 알 수 있다. 이는 대기중 노출에 따라 흡착된 산소가 Ga, As과의 반응을 통하여 불균일한 Ga 및 As 산화막, 그로 인한 빈자리 및 결합 등을 형성시킴으로 표면상태밀도를 증가시키고, 비방사 재결합과정을 일으킴으로 PL 강도가 점차 감소하는 것이며 Fig. 3과 Fig. 4에 나타난 대기중 노출에 따른 XPS 결과와도 잘 일치함을 알 수 있다.

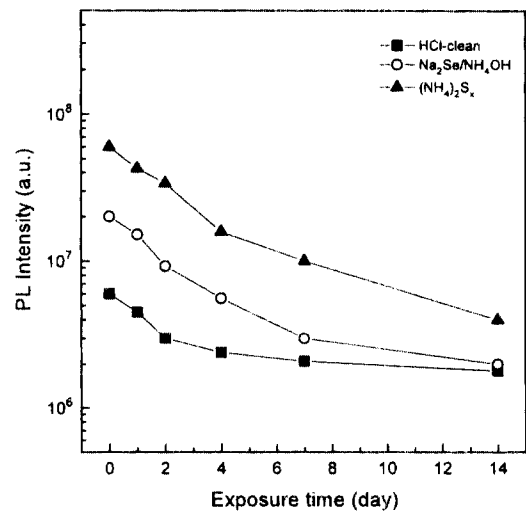


Fig. 6. Photoluminescence intensity change of Na<sub>2</sub>Se/NH<sub>4</sub>OH-treated GaAs surface with exposure time to air.

#### 4. 결 론

$\text{Na}_2\text{Se}/\text{NH}_4\text{OH}$  용액처리 직후 XPS 분석을 수행한 결과, GaAs 표면에는 As-Se 결합이 생성되었으며 Se는 -2의 한가지 산화상태를 나타내었다. PL 강도는 세정처리후의 표면보다 용액처리 이후에 크게 증가하였으나 처리 직후 국부적인 산화막이 존재함을 알 수 있었고 이는 용액내 많은  $\text{OH}^-$  기가 존재하고 이들이 GaAs과 반응하여 생성된 것으로 사려된다. 대기중 노출에 따라 Se 보호막 처리된 표면은 산소와의 반응을 통하여 Ga 및 As 산화막의 성장과 원소상태의 As이 생성됨을 관찰할 수 있었다. 또한 PL 강도가 노출시간에 따라 점차 감소하는 것으로부터 대기중 노출에 따른 산화막 성장 및 원소상태의 As의 생성이 표면상태밀도를 증가시키고, 비방사 재결합과정을 일으킴을 알 수 있었다.

#### 감사의 글

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

#### 참고문헌

1. C.J. Spindt and W.E. Spicer, *Appl. Phys. Lett.*, **55**(16), 1653 (1989).
2. J.L. Lee, D.J. Kim, S.J. Maeng, H.H. Park and J.Y. Kang, *J. Appl. Phys.*, **73**(7), 3539 (1993).
3. J.F. Fan, H. Oigawa and Y. Nannichi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**(11), L2125 (1988).
4. M.S. Carpenter, M.R. Melloch and T.E. Dungan, *Appl. Phys. Lett.*, **53**(1), 66 (1988).
5. J.R. Waldrop, *J. Vac. Sci. Technol.*, **B3**(4), 1197 (1985).
6. C.J. Sandroff, M.S. Hegde, L.A. Farrow, R. Bhat, J. P. Harbison and C.C. Chang, *J. Appl. Phys.*, **67**(1), 586 (1989).
7. B.A. Kuruvilla, S.V. Ghaisas, A. Datta, S. Banerjee, S.K. Kulkarni, *J. Appl. Phys.*, **73**(9), 4384 (1992).
8. K. Tsuchiya, M. Sakata, A. Funyu and H. Ikoma, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **34**, 5926 (1995).
9. M.G. Kang, H.H. Park, K.S. Suh and J.L. Lee, *Thin solid films*, **290-291**, 328 (1996).
10. 강민구, 사승훈, 박형호, 서경수, 오경희, 이종람, *한국재료학회지*, **6**(12), 1270 (1996).
11. P.H.L. Notten, J.E.A.M. van den Meerakker and J.J. Kelly, *Etching of III-V semiconductors*, pp. 58-63, (Elsevier Sci. Pub., 1991) chap. 4.