

<연구논문>

H₂S 가스로 유황처리된 GaAs 표면의 AES 및 XPS 분석

신장규 · 이동근 · 김항규

경북대학교 전자공학과
(1994년 5월 3일 접수)

AES and XPS Analysis of GaAs Surfaces Sulfurized by H₂S Gas

Jang-Kyoo Shin, Dong-Geun Lee and Hang-Kyoo Kim

Department of Electronics, Kyungpook National University
(Received May 3, 1994)

요 약 - 본 연구에서는 HCl 또는 NH₄OH로 산화막을 식각한 GaAs 표면에 H₂S 가스를 이용하여 유황처리하였다. 표면의 화학적 조성 및 결합상태를 측정하기 위하여 AES(Auger electron spectroscopy) 및 XPS(X-ray photoelectron spectroscopy)를 사용하였다. 시편들은 30, 200 및 350°C 로 가열 하면서 H₂S 가스와 반응시켰다. 이때 유황은 GaAs 표면의 Ga 원자 및 As 원자와 화학결합을 형성하고 있음이 밝혀졌다. 또한 350°C 로 가열된 시편이 30°C 또는 200°C 로 가열된 시편보다 표면에 결합된 유황의 양이 많은 것으로 나타났다. 아울러 (NH₄)₂S 수용액 또는 Na₂S 수용액으로 유황처리된 경우와 동일하게 H₂S 가스로 유황처리된 GaAs 표면에서는 Ga 산화막 및 As 산화막이 거의 관측되지 않았다.

Abstract - This paper presents experimental results on the sulfur treatment using H₂S gas to HCl-etched and NH₄OH-etched GaAs surfaces. AES(Auger electron spectroscopy) and XPS(x-ray photoelectron spectroscopy) spectra were obtained in order to determine the surface chemical species and their bonding states. The experiments were conducted with H₂S exposed samples at substrate temperatures of 30, 200, and 350°C. Sulfur is shown to bond to both Ga and As. The H₂S exposed surfaces heated at 350°C had a higher sulfur coverage than those that were heated at 30°C or 200°C. Like (NH₄)₂S or Na₂S solution treated samples, Ga or As oxide was not found after the H₂S treatment.

1. 서 론

최근 Na₂S 및 (NH₄)₂S 수용액을 이용하는 유황처리 방법이 GaAs 및 InP 표면의 패시베이션에 매우 효과적인 것으로 발표되어 이에 관한 연구가 활발하게 진행되고 있다[1-4]. 현재까지의 AES(Auger electron spectroscopy) 및 XPS(X-ray photoelectron spectroscopy) 분석결과를 종합해 보면, 유황처리 후에 GaAs 표면의 Ga₂O₃ 및 As₂O₃ 등의 산화막 및 elemental As (As⁰)이 제거되고 그 대신 약 1 monolayer 정도의 유황이 표면에 Ga-S 및 As-S와 같은 화학결합을 형성하고 있음이 알려져 있다[5, 6]. 여기서 As₂O₃ 및

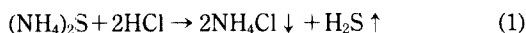
elemental As은 GaAs 표면의 전기적 특성에 중대한 영향을 미치는데 특히 표면상태밀도(density of surface states)와 밀접한 관련을 가지는 것으로 알려져 있으며, 이와 같은 As₂O₃ 및 elemental As의 제거가 표면상태밀도의 감소 및 GaAs 표면 패시베이션에 직접적인 원인으로 작용하는 것으로 밝혀져 있다 [7, 8].

본 연구에서는 Na₂S 또는 (NH₄)₂S 수용액을 이용하지 않고 H₂S 가스를 이용하여 GaAs 표면을 유황처리하고 AES 및 XPS 분석을 하였다. 유황처리에 필요한 H₂S 가스는 질소로 퍼지된 glove box내에서 (NH₄)₂S 수용액 및 HCl 수용액을 혼합 반응시켜서

얻어졌으며, GaAs 시편의 온도를 30, 200 및 350°C로 변화시켜서 온도의 영향을 관찰하였다. 또한 유황처리된 시편의 표면상태가 유황처리에 미치는 영향을 살펴보기 위해 HCl로 산화막을 식각한 GaAs 시편과 NH₄OH로 산화막을 식각한 GaAs 시편을 비교 관찰하였다.

2. 실험방법

본 연구에 사용된 시편은 Si이 $\sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 정도 도핑되어 있는 *n*-type의 (100) GaAs wafer이다. 시편들은 먼저 acetone, methanol 및 DI water로 세척한 후 공기중에서의 산소(O) 및 탄소(C) 등의 오염을 방지하기 위해 질소가스로 퍼지된 glove box속으로 이동시켰다. 그 다음 25% HCl 용액에 1분간 또는 50% NH₄OH 용액에 30초간 담구어 시편 표면의 산화막을 제거하였다. 그리고 시편 표면의 polish damage를 제거하기 위하여 H₂SO₄:H₂O₂:H₂O=1:8:500 용액에 1분간 담구어 약 1000 Å 정도의 GaAs 시편 표면을 식각한 후 DI water로 세척하였다. 이와 같이 준비된 시편들을 glove box내의 hot plate 위에서 30, 200 또는 350°C로 각각 10분간 가열하면서 H₂S gas와 반응시켰다. 반응에 필요한 H₂S gas는 다음 반응식에서 보인 것처럼 glove box속에서 (NH₄)₂S 수용액과 HCl 수용액을 혼합하여 발생시켰다.



이와 같이 H₂S gas에 의해 유황처리된 GaAs 시편들은 가능한 공기중의 노출시간을 줄여 AES 및 XPS 분석장치속에 loading하였다. 여기서 실제로 GaAs 시편 표면에 화학결합을 하고 있는 유황의 양이 매우 작기 때문에 표면감도(surface sensitivity)가 매우 높은 glancing angle XPS 방법을 사용하였다. 이때 광전자 검출각도는 17°로서 Ga 3d line 및 As 3d line에 대한 escape depth는 약 5 Å으로 추정된다.

3. 실험결과 및 고찰

측정된 XPS 스펙트럼의 curve fit에 사용된 binding energy와 FWHM(full width half maximum) 값이 표 1에 나타나 있다. 여기서 Ga-S peak 및 As-S peak에

표 1. XPS curve fit parameters

Peak	Binding Energy (eV)	FWHM (eV)
Ga 3d (Ga-As)	19.0	1.507
Ga 3d (Ga-S)	19.6	1.507
Ga 3d (Ga ₂ O ₃)	20.3	1.507
As 3d (As-Ga)	41.0	1.695
As 3d (As ⁰)	41.6	1.695
As 3d (As-S)	42.6	1.695
As 3d (As ₂ O ₃)	44.0	2.119

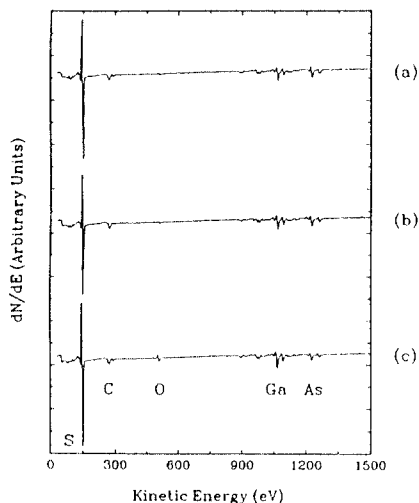


그림 1. HCl로 산화막을 식각한 후 H₂S 가스로 유황처리한 GaAs 시편의 AES 스펙트럼. (a) 시편온도 30°C, (b) 시편온도 200°C, (c) 시편온도 350°C.

대한 binding energy는 문헌에 발표된 값을 이용하였으며, 나머지 peak들에 대해서는 공기중에서 산화된 GaAs 시편을 분석한 결과를 이용하였다[7, 9]. Curve fit에는 Gaussian 함수를 사용하였으며, 직선과 2개의 작은 Gaussian 함수로 구성된 비선형 함수로 background 처리를 하였다.

그림 1은 glove box속에서 HCl로 산화막을 식각한 후 30, 200 및 350°C로 가열하면서 H₂S 가스로 유황처리한 GaAs 시편들에 대한 AES 스펙트럼으로서 유황(S)과 극히 미량의 산소(O) 및 탄소(C)가 시편 표면에 존재하고 있음을 보여주고 있다. 그림 2는 Ga 3d line에 대한 시편의 XPS 스펙트럼으로서 시편의 온도가 증가함에 따라 Ga-S 결합성분이 상대적으로 증가하는 것을 알 수 있으며 세 가지 시편 공히 Ga₂O₃

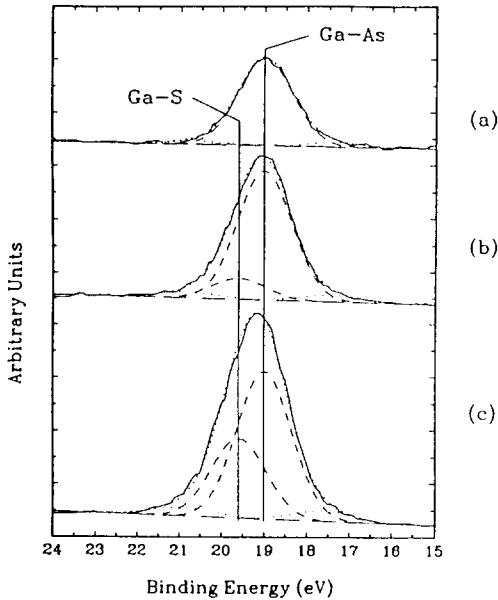


그림 2. HCl로 산화막을 식각한 후 H₂S 가스로 유황처리한 GaAs 시편의 XPS 스펙트럼(Ga 3d). (a) 시편온도 30°C, (b) 시편온도 200°C, (c) 시편온도 350°C.

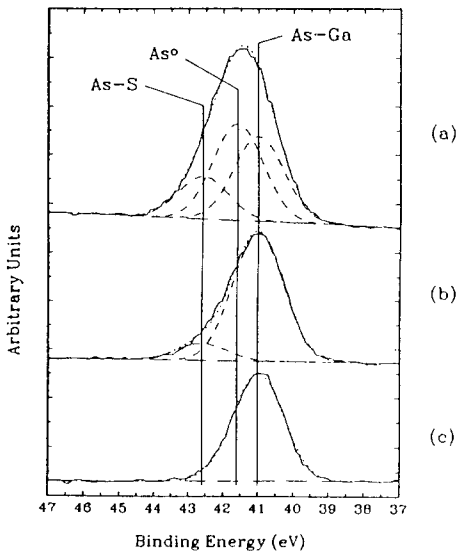


그림 3. HCl로 산화막을 식각한 후 H₂S 가스로 유황처리한 GaAs 시편의 XPS 스펙트럼(As 3d). (a) 시편온도 30°C, (b) 시편온도 200°C, (c) 시편온도 350°C.

가 표면에 존재하지 않음을 알 수 있다. 그림 3은 As 3d line에 대한 XPS 스펙트럼으로서 30°C 시편에는

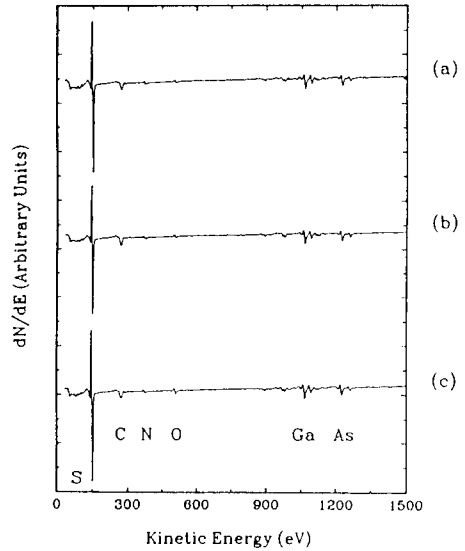


그림 4. NH₄OH로 산화막을 식각한 후 H₂S 가스로 유황처리한 GaAs 시편의 AES 스펙트럼. (a) 시편온도 30°C, (b) 시편온도 200°C, (c) 시편온도 350°C.

As-S 결합성분 및 elemental As(As⁰)이 나타나 있다. 또한 세 가지 시편 모두 As₂O₃가 표면에 존재하지 않음을 알 수 있다. 여기서 As-S 결합성분은 시편의 온도가 증가함에 따라 상대적으로 감소하는 것을 알 수 있으며, elemental As은 30°C 시편에만 존재하고 200°C 이상 가열하면 존재하지 않음을 알 수 있다. 실제로 GaAs 표면을 HCl로 식각할 경우 이와 같은 elemental As의 존재로 말미암아 표면의 stoichiometry가 As-rich로 변환한다는 것이 잘 알려져 있다[10].

그림 4는 glove box속에서 NH₄OH로 산화막을 식각한 후 30, 200 및 350°C로 가열하면서 H₂S 가스로 유황처리한 시편들에 대한 AES 스펙트럼으로서, 시편 표면에서는 유황(S)과 극히 미량의 산소(O), 탄소(C) 및 질소(N)가 검출되었다. 여기서 질소의 존재는 NH₄OH 식각의 결과로 짐작되지만 그 양이 극히 적으므로 그 영향을 무시할 수 있다. 그림 5는 Ga 3d line에 대한 XPS 스펙트럼으로서 그림 2의 결과와 동일하게 시편의 온도가 증가함에 따라 Ga-S 결합성분이 상대적으로 증가함을 보이고 있으며 Ga₂O₃는 표면에 존재하지 않음을 나타내고 있다. 그림 6은 As 3d line에 대한 XPS 스펙트럼으로서 그림 3의 경우와는 달리 30°C 시편의 표면에 elemental As이 존재하지

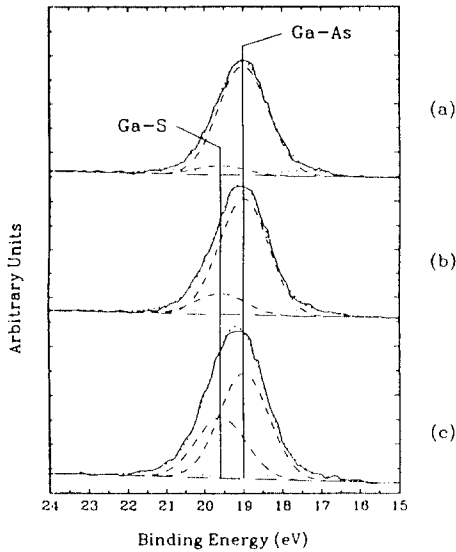


그림 5. NH₄OH로 산화막을 식각한 후 H₂S 가스로 유황처리한 GaAs 시편의 XPS 스펙트럼(Ga 3d). (a) 시편온도 30°C, (b) 시편온도 200°C, (c) 시편온도 350°C.

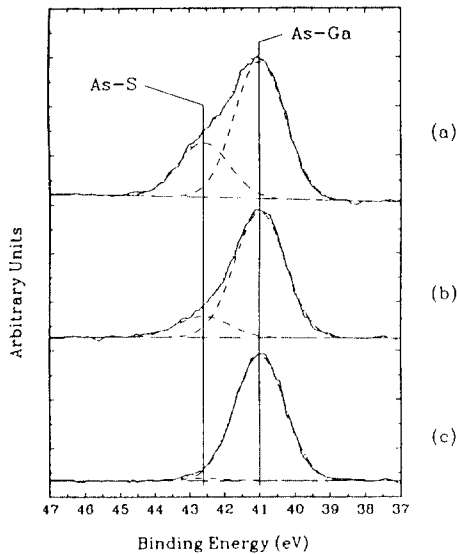


그림 6. NH₄OH로 산화막을 식각한 후 H₂S 가스로 유황처리한 GaAs 시편의 XPS 스펙트럼(As 3d). (a) 시편온도 30°C, (b) 시편온도 200°C, (c) 시편온도 350°C.

않음을 알 수 있다. 이는 GaAs 표면을 NH₄OH로 식각할 경우 표면의 stoichiometry가 유지된다는 기존 문헌의 결과와 일치한다[11]. 한편 세 가지 시편 모두

표 2. H₂S 가스로 유황처리된 GaAs 시편 표면의 sulfur coverage

시 편	Sulfur coverage(ML)
HCl 식각, 30°C 가열	0.71
HCl 식각, 200°C 가열	0.54
HCl 식각, 350°C 가열	1.09
NH ₄ OH 식각, 30°C 가열	0.82
NH ₄ OH 식각, 200°C 가열	0.63
NH ₄ OH 식각, 350°C 가열	1.12

ML: Monolayer.

As₂O₃는 존재하지 않으며, As-S 결합성분이 온도에 따라서 감소하는 것을 알 수 있으며, 이는 그림 3의 결과와 일치한다.

표 2는 H₂S 가스로 유황처리된 GaAs 시편 표면에서 Ga 및 As과 화학결합을 형성하고 있는 유황의 양(sulfur coverage)을 나타내고 있다. 여기서 sulfur coverage는 XPS spectrum의 line intensity로부터 계산된 것이며, 시편 표면에 존재하는 유황중에서 실제로 Ga 또는 As과 화학결합하고 있는 유황의 양을 의미한다 [7]. 350°C로 가열된 시편의 경우 sulfur coverage가 30°C 또는 200°C로 가열된 경우보다 큰 값을 나타내고 있는데, 이는 350°C로 가열된 경우 As이 선별적으로 증발하므로써 As vacancy가 형성되고 표면이 Ga-rich로 변하게 되어 결과적으로 시편 표면의 단위면적당 H₂S와 반응하는 원자수가 증가하기 때문인 것으로 생각된다.

4. 결 론

본 연구에서는 질소로 퍼지된 glove box속에서 H₂S 가스를 이용하여 GaAs 표면을 유황처리하였다. AES 및 XPS 분석결과 Na₂S 또는 (NH₄)₂S 수용액을 이용한 유황처리의 경우와 동일하게 시편 표면에는 Ga₂O₃ 또는 As₂O₃ 등의 산화막이 존재하지 않았으며, 유황이 표면의 Ga 및 As과 화학결합을 형성하고 있음을 확인하였다. 또한 시편 가열온도가 증가함에 따라 Ga-S 결합성분은 상대적으로 증가하고 As-S 결합성분은 상대적으로 감소함을 알 수 있었다. 그리고 HCl로 식각된 시편의 경우 elemental As이 발견되었으나 200°C 및 350°C로 가열한 경우 제거되었음을 확인하였다.

본 연구의 결과 H₂S 가스를 이용한 유황처리 방법은

산소 및 탄소의 오염이 대단히 작고, 시편의 식각방법 및 가열온도에 따라 시편 표면의 Ga-S 및 As-S 결합성분의 상대적인 비를 조절할 수 있음이 밝혀졌다. 앞으로 이와 같이 H₂S 가스를 이용하여 유향처리된 GaAs 표면의 전기적 특성 및 공기중에서의 열화현상에 대한 연구가 기대된다.

감사의 글

이 연구는 한국과학재단의 연구비 지원(과제번호: 923-0800-002-2)에 의한 결과이며 후원에 깊은 감사를 드립니다.

참고문헌

1. C. J. Sandroff, R. N. Nottenburg, J.-C. Bischoff and R. Bhat, *Appl. Phys. Lett.* **51**(1), 33 (1987).
2. M. S. Carpenter, M. R. Melloch, M. S. Lundstrom and S. P. Tobin, *Appl. Phys. Lett.* **52**(25), 2157 (1988).
3. J.-F. Fan, Y. Kurata and Y. Nannichi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **28**(12), L2255 (1989).
4. C. W. Wilmsen, K. M. Geib, J. Shin, R. Iyer, D. L. Lile and J. J. Pouch, *J. Vac. Sci. Technol.* **B7**(4), 851 (1989).
5. J. Shin, K. M. Geib, C. W. Wilmsen and Z. Lilliental Weber, *J. Vac. Sci. Technol.* **A8**(3), 1894 (1990).
6. K. M. Geib, J. Shin and C. W. Wilmsen, *J. Vac. Sci. Technol.* **B8**(4), 838 (1990).
7. M. S. Carpenter, M. R. Melloch, B. A. Cowans, Z. Dardas and W. N. Delgass, *J. Vac. Sci. Technol.* **B7**(4), 845 (1989).
8. Y. Nannichi, J.-F. Fan, H. Oigawa and A. Koma, *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**(12), L2367 (1988).
9. Y. Mizokawa, H. Iwasaki, R. Nishitani and S. Nakamura, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **14**, 129 (1978).
10. F. J. Grunthaner, P. J. Grunthaner, R. P. Vasquez, B. F. Lewis and J. Maserjian, *J. Vac. Sci. Technol.* **16**(5), 1443 (1979).
11. E. Huber and H. L. Hartnagel, *Solid-State Electronics*, **27**(6), 589 (1984).