

아르곤 플라즈마로 처리한 n-GaAs의 표면특성에 관한 Photoreflectance 연구

이동율 · 김인수 · 김동렬 · 김근형 · 배인호 · 김규호* · 한병국**

영남대학교 물리학과, *영남대학교 금속 및 재료공학부
**경산대학교 물리학과
(1997년 6월 23일 접수)

A study of photoreflectance on the surface characteristics in n-GaAs treated with Ar plasma

Dong-Yul Lee, In-Soo Kim, Dong-Lyeul Kim, Geun-Hyoung Kim
In-Ho Bae, Kyoo-Ho Kim* and Byung-Kuk Han**

Department of Physics, Yeungnam University, Kyongsan, Kyongbuk, 712-749, Korea

*Department of Metal and Material Engineering, Yeungnam University
Kyongsan, Kyongbuk, 712-749, Korea

**Department of Physics, Kyongsan University, Kyongsan, Kyongbuk, 712-240, Korea
(Received June 23, 1997)

요 약 - Power를 40 W로 고정하고 시간을 5~120초간 변화시켜 아르곤 플라즈마로 처리시킨 n-GaAs(100)의 특성을 photoreflectance(PR) 측정으로 조사하였다. 아르곤 플라즈마 처리시간을 증가시킴에 따라 E_c 피크의 세기는 처리시간이 5초일 때 최소로 관측되었으며, 이때 표면전기장(E_s), 순수 캐리어농도(N_D-N_A) 및 표면상태 밀도(Q_{ss})는 각각 1.05×10^5 V/cm, 1.31×10^{17} cm⁻³ 및 1.64×10^{17} C/m²로 이 값들은 bulk 시료에 비해 약 57.1, 81.4 및 56.9% 감소하였다. 반면에 5초일 때 compensation center 농도(N_c)는 5.75×10^{17} cm⁻³로 최대였다. 그리고 아르곤 플라즈마 처리시 유발된 결함들의 침투깊이는 표면에서 약 450 Å 정도였다.

Abstract - We have investigated the surface characteristics of n-GaAs (100) treated with Ar plasma (40 W, 5~120 sec) by photoreflectance (PR) measurement. With increasing Ar plasma treatment time, the intensity of E_c peak observed to the minimum at 5 sec. The surface electric field (E_s), net carrier concentration (N_D-N_A), and surface state density (Q_{ss}) are 1.05×10^5 V/cm, 1.31×10^{17} cm⁻³ and 1.64×10^{17} C/m², respectively. These values were about 57.1, 81.4 and 56.9% smaller than those of bulk n-GaAs. On the other hand, the concentration of compensation centers (N_c) was maximum with value of 5.75×10^{17} cm⁻³ at 5 sec. And penetration depth of defects generated after treated with Ar plasma was about 450 Å from surface.

1. 서 론

GaAs는 고속 및 광소자, 그리고 광전자 집적회로 등을 제작하는데 중요한 물질로 이용[1,2] 된다. 반대자리(antisite), 빈자리(vacancy) 및 dangling bond 등 표면에 존재하는 전하를 띠는 상태와 결합때문에 Fermi 준위가 띠틈 에너지 내에 강하게 pinning되어서 표면상태밀도(surface state density: Q_{ss})가 높고 이들이 소자 동작을

저하시키는 원인이 되기도 한다[3]. 이러한 문제의 해결 방법으로 표면상태밀도를 감소시켜 띠틈격 에너지 내에 강하게 pinning되어 있는 Fermi 준위의 위치를 조정해야 하는데, 그 방법으로는 황(S)[4] 및 셀레늄(Se)[5]과 같은 용액으로 표면처리방법, 이온 주입방법[6] 및 소자 제작시 중요한 기술로 사용되는 플라즈마 식각법 등이 있다[1,2]. 플라즈마 식각은 시료를 등방성으로 식각할 수 있으며, 화학용액보다 비용이 싸며, 그리고 식각형태

를 정확하게 수행할 수 있다는 장점 때문에 많이 사용되고 있다[7]. 그러나 플라즈마 식각을 수행하면 표면에는 비방사 재결합 center, compensation center 및 scattering center와 같은 결함들이 유발되기도 한다[1]. 이렇게 유발된 결함들에 관한 측정은 X-ray photoelectron spectroscopy(XPS)[8], photoluminescence(PL)[9] 및 capacitance-voltage(C-V)[10] 방법 등으로 조사할 수 있다. 그러나 이 결함들을 PL 및 C-V 방법보다 탁월하게 높은 감도를 가지는 photoreflectance(PR) 법으로 측정하면 실온에서도 손쉽게 조사할 수가 있다.

본 연구에서는 liquid encapsulated Czochralski(LEC)법으로 성장된 Si이 $7.06 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 첨가된 (100)면 n-GaAs를 시료로 사용하여 power를 40 W로 고정하고 시간을 5~120초까지 변화시켜 아르곤 플라즈마로 처리시켰을 때의 표면특성 변화를 PR 측정으로 조사 분석하였다. 플라즈마 처리 전과 후, PR 신호로부터 표면전기장(E_s), 순수 캐리어농도($N_D - N_A$) 및 표면상태밀도(Q_{ss})를 계산하였으며, 특히 플라즈마처리 후에 표면에서 유발되는 결함 즉, compensation center의 농도(N_A)를 계산하였다. 또한 아르곤 플라즈마로 처리시킨 시료를 식각하여 플라즈마에 의해 표면에서 유발된 결함들의 침투깊이를 알아 보았다.

2. 이 론

변조 분광 신호는 각 임계점에 대해 양의 극대점과 음의 극소점이 존재하는 3차 미분형 함수의 신호형태를 가지며 다음 식으로 주어진다[11].

$$\frac{\Delta R}{R} = \text{Re} [C e^{i\theta} (E - E_o + i\Gamma)^{-n}] \quad (1)$$

여기서, C는 진폭, θ 는 위상, E는 광자 에너지, E_o 는 띠간격 에너지, Γ 는 평탄인자 및 n은 임계점의 차원을 나타낸다.

그리고 띠간격 에너지(E_o)보다 큰 영역에서 관측되는 Franz-Keldysh oscillation(FKO)는 시료에서 고전기장의 형성으로 나타나는 피크들로서 이 피크들의 거동은 다음 식으로 표현된다[12].

$$\Delta R/R \propto \cos \left\{ \frac{2}{3} \{ (E - E_o)/\hbar \Omega \}^{3/2} + \pi(d-1)/4 \right\} \quad (2)$$

여기서, $\hbar \Omega$ 는 섭동 특성에너지로서

$$\hbar \Omega = \left(\frac{e^2 E_s^2 \hbar^2}{8\mu} \right)^{1/3} \quad (3)$$

이다. 이 식에서 e는 전자의 전하, \hbar 는 Planck 상수, μ 는 환산질량 및 E_s 는 표면전기장의 세기이다. 그리고 FKO 피크의 위치는 다음 식으로 주어진다[13].

$$m\pi = \Theta + \frac{4}{3} [(E_m - E_o)/\hbar \Omega]^2 \quad (4)$$

여기서, m은 m번째 피크의 위치, Θ 는 임의의 위상, 그리고 E_m 은 m번째 진동 정점이 에너지이다. 따라서 m에 대한 $\frac{4}{3\pi} (E_m - E_o)^2$ 의 관계 그래프에서 기울기가 $(\hbar \Omega)^2$ 으로 섭동 특성에너지와 관계되며, 이를 식(3)에 대입하여 표면전기장(E_s)을 구할 수 있다.

한편 표면전기장(E_s)과 build-in 전압(V_{bi}) 사이의 관계를 나타내면 다음과 같다[14].

$$E_s = \left[\left(\frac{2e(N_D - N_A)}{k_s \epsilon_0} \right) \left(V_{bi} - \frac{kT}{e} \right) \right]^{1/2} \quad (5)$$

여기서, $N_D - N_A$ 는 표면처리 전의 순수 캐리어농도, k_s 는 유전상수, ϵ_0 는 진공에서 유전율, k는 Boltzmann 상수, 그리고 T는 절대온도이다. 따라서 이 식으로부터 표면처리 후의 캐리어농도 즉, compensation center(N_A)를 계산할 수 있다. 또한 시료의 표면상태밀도(Q_{ss})는 다음 식으로 구할 수 있다[15].

$$Q_{ss} = \sqrt{2e \epsilon_s (N_D - N_A) \cdot (V_{bi} - \frac{kT}{e})} \quad (6)$$

3. 실험방법

본 실험에서 시료는 liquid encapsulated Czochralski(LEC)법으로 성장된 (100)면 n-GaAs ($\text{Si} = 7.06 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$)를 사용하였다. 먼저 시료를 $1 \times 1 \text{ cm}^2$ 로 자른 다음, trichloroethylene(TCE), acetone 및 methanol 순으로 각각 5분간 세척한 후, 탈이온수로 시료에 충분히 흘린 다음 N_2 가스로 건조시켰다. 그리고 13.56 MHz의 RF 플라즈마 장치를 사용하여 세척된 시료의 표면을 아르곤 플라즈마로 처리하였으며, 이때의 조건은 Table 1과 같다.

또한 아르곤 플라즈마 처리시 표면에 유발된 결함들의 침투깊이를 알아보기 위하여 표면처리 시킨 시료를

Table 1. Conditions of treatment with Ar plasma for n-GaAs

Parameters	Conditions
Substrate temp. (K)	300
Ar gas flow rate (cc/min)	30
Vacuum (Torr)	9×10^{-2}
Power (W)	40
Time (sec)	5~120

H₂O:NH₄OH:H₂O₂(380:20:1)용액으로 식각하였으며, 이때 식각율은 1000 Å/min였다.

PR 측정시 probe 빔은 250 W의 텅스텐-할로젠 광원을 사용하였으며, 이를 초점거리가 0.25 m인 분광기(Spex 270 M)에 집속시키고, 분광기를 통해 단색화된 빛을 시료에 입사시켰으며, 이때 신호를 p-i-n Si photodiode로 검출하였다. 또한 변조 광원으로 He-Ne 레이저(6328 Å)를 사용하였으며, 변조 주파수는 800 Hz로 고정하여 온도 300 K에서 측정하였다.

4. 결과 및 논의

Si이 첨가된 n-GaAs(100) 시료를 아르곤 플라즈마로 처리시키기 전과 후의 300 K에서 측정한 PR 스펙트럼을 Fig. 1에 나타내었다. 이때 변조 빔의 세기와 변조 주

파수는 각각 7 mW와 800 Hz로 하였다.

그림에서 실선은 아르곤 플라즈마 처리 전 시료 즉, bulk GaAs의 PR 스펙트럼으로써 약 1.40 eV 부근에서 지배적인 신호가 관측되었으며, 이 영역의 신호만을 식(1)을 사용하여 fitting한 결과, 삽입된 그림과 같이 띠틈간 에너지(E_0)가 1.43 eV임을 알았다. 이는 GaAs 시료의 띠틈 전이 즉, $\Gamma_6 \rightarrow \Gamma_8$ 에 의한 피크이고, $E_0 + \Delta_0$ 는 전도띠와 split-off 띠틈(Γ_7)간의 전이에 의한 피크로서 에너지는 1.78 eV였다. 또한 E_0 신호보다 높은 영역에서 관측된 Franz-Keldysh oscillation(FKO)는 GaAs 시료 내에 첨가된 Si 불순물로 인해 나타난 피크들이다[16]. 그리고 점선은 power를 40 W, 시간을 10초간 아르곤 플라즈마 처리시킨 시료에 대한 PR 스펙트럼을 나타낸 것으로 관측된 피크들의 형태는 플라즈마처리 전과 동일한 반면, E_0 , $E_0 + \Delta_0$ 및 FKO 피크들의 세기는 플라즈마 처리 전보다 각각 약 2.7, 1.1 및 2배 감소하였다. 이는 아르곤 플라즈마 처리시 시료의 표면에서 유발되는 비방사 재결합 center들로 인해 표면에 존재하는 전하를 띤 결함들과 재결합하여 표면상태밀도를 감소시켜 밴드 힘이 적어지기 때문이다[1]. 그리고 FKO 피크들의 주기는 플라즈마 처리 전보다 짧아졌다. 이는 시료에 주입된 플라즈마에 의해 순수 캐리어농도를 감소시켰기 때문이다[2].

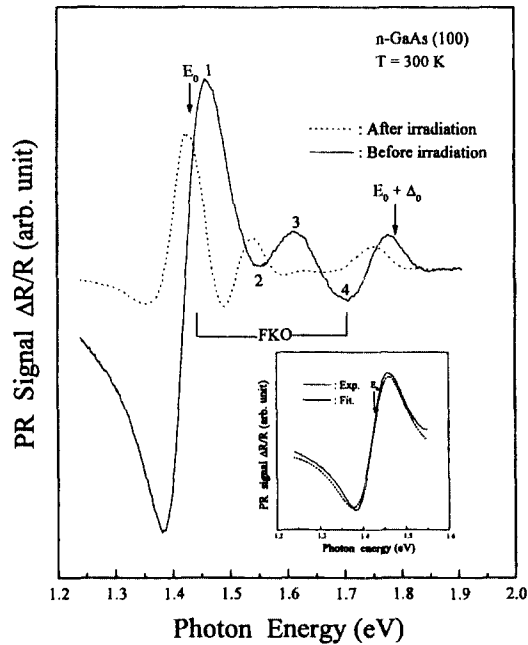


Fig. 1. PR spectra of n-GaAs observed before and after treatment with Ar plasma.

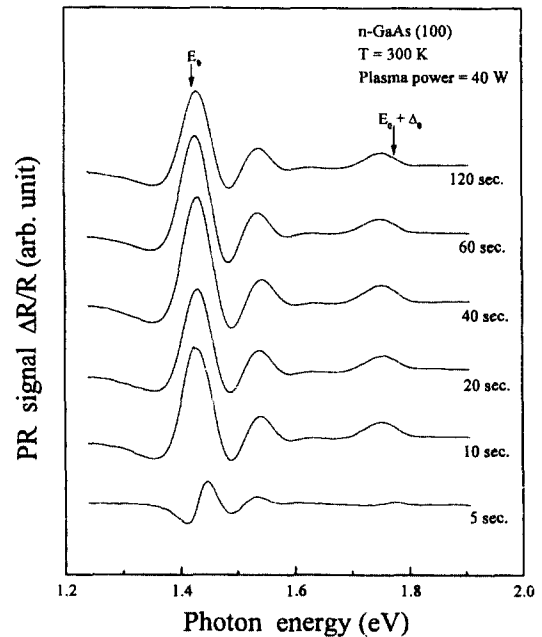


Fig. 2. PR spectra of n-GaAs observed from variations of Ar plasma time (5~120 sec) at 40 W.

플라즈마 power를 40 W로 고정하고, 시간을 5~120초 까지 변화시켜 아르곤으로 표면처리시킨 n-GaAs 시료의 특성을 측정된 PR 스펙트럼을 Fig. 2에 나타내었다.

아르곤 플라즈마로 표면처리시킬 때 시간을 증가시키에 따라 관측된 피크들(E_0 , $E_0 + \Delta_0$ 및 FKO)의 형태는 동일한 반면, 세기는 증가했고, 주기는 다소 길어졌다. 이때 아르곤 플라즈마 처리시간을 변화시키에 따라 관측된 E_0 피크의 세기는 bulk 즉, 플라즈마 처리 전에 비해 시간이 5 sec일 때 약 1/7로 감소하였으며, 5 sec에 비해 120 sec일 때는 약 2.3배 다시 증가하였다. 이는 플라즈마 처리시간이 길어짐에 따라 아르곤 플라즈마 처리 후, 방사되는 자외선에 의해 생성된 캐리어들이 시료의 표면에 존재하는 결함 또는 불순물들과 작용하기 때문이다[2]. 그리고 관측된 FKO 피크와 식 (3)과 (4)로 부터 아르곤 플라즈마 처리 시간 변화에 따른 표면전기장 (E_s), 그리고 식 (5)로부터 구한 순수 캐리어농도($N_D - N_A$)의 결과들을 Fig. 3에 나타내었다.

또한 아르곤 플라즈마 처리 시간변화에 따른 시료에서의 표면전기장(E_s)와 순수 캐리어농도($N_D - N_A$)의 값과 함께, 식 (5)와 (6)을 사용하여 계산한 compensation center 농도(N_A)와 표면상태밀도(Q_{ss})의 값들은 Table 2와 같다.

Table 2를 살펴보면 아르곤 플라즈마 처리시 시간변화에 따른 E_s , $N_D - N_A$ 및 Q_{ss} 의 값들은 bulk에 비해 시간

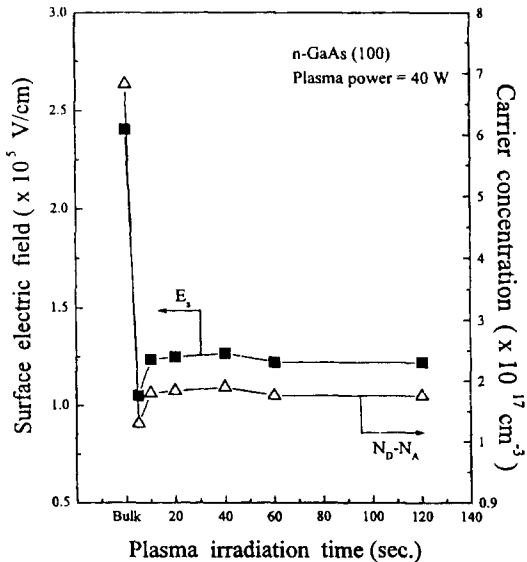


Fig. 3. The variations of surface electric field (E_s) and net carrier concentration ($N_D - N_A$) observed from Fig. 2.

Table 2. Parameters (E_s , $N_D - N_A$, N_A , Q_{ss}) of n-GaAs obtained from variations of Ar plasma time

Ar plasma treatment time (sec)	Bulk	5	10	20	40	60	120
$E_s [\times 10^5 \text{ (V/cm)}]$	2.45	1.05	1.24	1.25	1.27	1.22	1.22
$N_D - N_A [\times 10^{17} \text{ (cm}^{-3}\text{)}]$	7.06	1.31	1.81	1.85	1.90	1.77	1.76
$N_A [\times 10^{17} \text{ (cm}^{-3}\text{)}]$	---	5.75	5.25	5.21	5.16	5.29	5.03
$Q_{ss} [\times 10^7 \text{ (C/m}^2\text{)}]$	3.81	1.64	1.93	1.95	1.98	1.91	1.90

이 5초일 때 약 57.1, 81.4 및 57% 감소하였으며, 그 이상의 시간 변화에 따라 약간 증가하다가 거의 일정하였다. 그러나 N_A 의 값은 시간이 5초간 플라즈마 처리한 후, $5.75 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 으로 나타났으며, 그 이상의 처리시간에서는 이로부터 차츰 감소하는 경향을 보였다. 따라서 40 W의 power로 아르곤 플라즈마시킬 때 시간을 5초로 하면 시료의 표면에 비방사 재결합 center가 가장 많이 유발됨을 알 수 있었다.

아르곤 플라즈마 처리시 시료의 손상으로 인해 표면에서 유발된 결함들의 침투깊이를 알아보기 위하여 power를 40 W로 시간을 10초정도 표면처리시킨 시료를 식각하여 측정된 PR 스펙트럼을 Fig. 4에 나타내었다. 이때 사용된 식각용액은 $\text{H}_2\text{O}:\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2(380:20:1)$ 였으며, 식각율은 $1000 \text{ \AA}/\text{min}$ 였다.

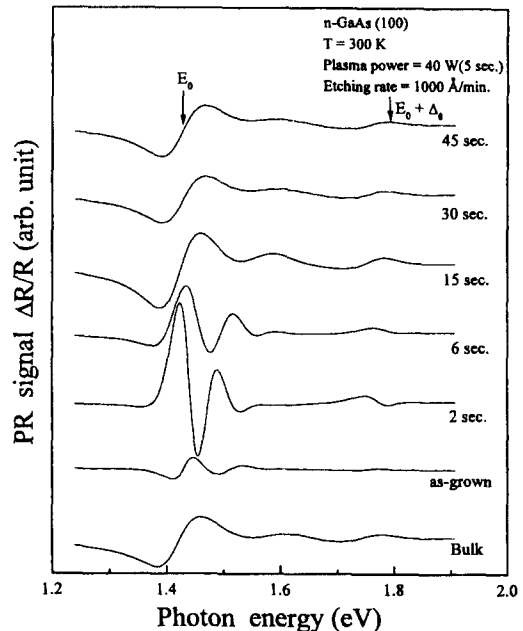


Fig. 4. PR spectra observed after etching for sample treated with Ar plasma (40 W, 10 sec).

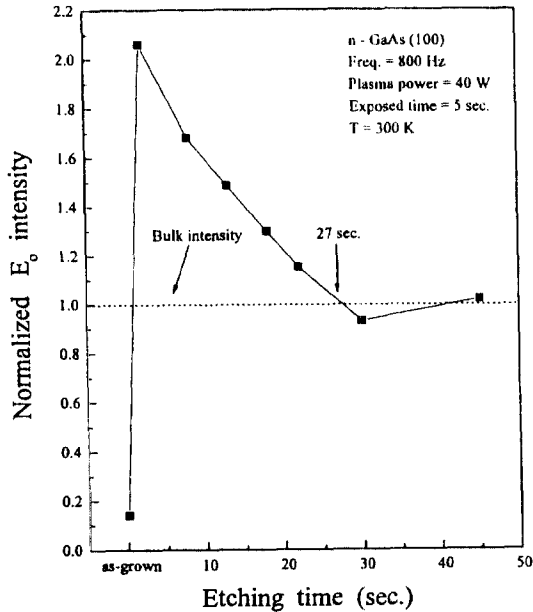


Fig. 5. Variation of the normalized E_0 intensity versus etching time observed in Fig. 4.

식각 후, 관측된 PR 신호의 형태는 변하지 않은 반면, E_0 신호의 세기는 식각시간이 30초까지는 급격히 감소하다가 그 후 약간 증가함을 보였다. 이 결과로부터 아르곤 플라즈마 처리시 표면에서 유발된 결함들은 시료의 표면으로부터 약 450 Å 정도 깊이까지 들어감을 알 수 있었으며, 이를 Fig. 5에 나타내었다.

5. 결 론

Si이 $7.06 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 로 첨가된 n-GaAs(100)를 시료로 사용하여 40 W에서 10초간 아르곤으로 플라즈마 처리시킨 시료의 표면특성을 PR로 측정된 결과, 처리 전보다 PR 신호에서 E_0 의 세기는 약 2.7배 감소하였고, 주기는 짧아짐을 알았다. 그리고 플라즈마 시간 변화(5~120초)에 따라 E_0 의 세기는 bulk에 비해 5초일 때 1/7로 감소하였으며, 그 이상의 시간 즉, 120초까지는 약 2.3배 증가되어 관측되었다. 이는 플라즈마 처리시 표면에 비방사 재결합 center가 발생함을 알 수 있었다. 또한 E_0 , N_D-N_A 및 Q_0 의 값들은 bulk에 비해 플라즈마 시간이 5초일 때 약 57.1, 81.4 및 56.9%로 감소한 반면, N_A 의

값은 시간이 5초간 플라즈마 처리한 후, $5.75 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 으로 나타났으며, 그 이상의 처리시간에서는 이로부터 차츰 감소하는 경향을 보였다. 따라서 40 W의 power로 아르곤 플라즈마처리 시킬 때 시간을 5초로 하면 시료의 표면에 비방사 재결합 center가 가장 많이 유발됨을 알 수 있었다. 특히 아르곤 플라즈마(40 W, 10 sec)로 처리시 표면에 유발된 결함들은 시료의 표면으로부터 약 450 Å 정도 깊이까지 들어감을 알았다.

참고문헌

1. H. Nakanishi and K. Wada, *Jpn. J. Appl. Phys.* **32**, 6206 (1993).
2. H. Nakanishi and K. Wada, *J. Appl. Phys.* **78**, 5103 (1995).
3. M. G. Mauk, S. Xu, D. J. Arent, R. P. Mertens and G. Borghs, *Appl. Phys. Lett.* **54**, 16 (1989).
4. C. J. Sandroff, R. N. Nottenburg, J. C. Bischoff and R. Bhat, *Appl. Phys. Lett.* **51**, 33 (1987).
5. K. Tsuchiya, M. Sakata, A. Akihiro and H. Ikoma, *Jpn. J. Appl. Phys.* **34**, 5296 (1995).
6. J. R. Morante, J. Samitier, A. Perez and H. Alteaarea, *J. Appl. Phys.*, **60**, 1661 (1986).
7. S. M. Sze, "VLSI Technology", 2nd ed., pp. 212-213 (McGraw-Hill, New York, 1988).
8. B. A. Cowans, Z. Daras, W. N. Delpass, M. S. Carpenter and M. R. Melloch, *Appl. Phys. Lett.* **54**, 365 (1989).
9. R. S. Besser and C. R. Helms, *J. Appl. Phys.* **65**, 4306 (1989).
10. S. D. Offsey, J. M. Woodall, A. C. Warren, P. D. Kirchner, T. I. Chappell and G. D. Pettit, *Appl. Phys. Lett.* **48**, 475 (1986).
11. D. E. Aspnes, *Surf. Sci.* **37**, 418 (1969).
12. X. Yin, H. M. Chen, F. H. Pollak, P. A. Motano, P. D. Kirchner, G. D. Petti and J. M. Woodall, *Appl. Phys. Lett.* **58**, 260 (1991).
13. D. P. Wang, *J. Vac. Sci. Technol.* **B12**, 3103 (1994).
14. H. Shen and F. H. Pollak, *Phys. Rev.* **B42**, 7097 (1990).
15. H. Shen, F. H. Pollak and J. M. Woodall, *J. Vac. Sci. Technol.* **B8**, 413 (1990).
16. J. M. A. Gilman, R. Hutton, A. Hamnett and L. M. Peter, *Phys. Rev.* **B47**, 13453 (1993).