

## GaAs 표면에 미치는 wet cleaning 효과에 관한 연구 Bonding characteristics of GaAs surface after wet cleaning

서 경수, 강 민구\*, 박 형호\*, 이 종람\*\*, 이 재진, 남 기수

한국전자통신연구소 반도체연구단, \*연세대학교 세라믹공학과, 포항공대 재료공학과

### 초록

GaAs 소자제작 및 epi-layer 성장 공정에 있어 이용되는 HCl, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, 탈이온수(DIW)를 통한 습식세정을 아른 분위기가 유지되는 glove box 에서 수행하여 GaAs 표면조성 및 결합상태에 미치는 효과를 X-선 광전자 분광기(X-ray photoelectron spectroscopy)로 관찰하였다. HCl 및 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/DIW/HCl 처리후, Cl<sup>-</sup> 이온의 Ga 이온과의 반응에 의한 Ga-Cl 결합의 형성을 확인하였다. As 산화물은 높은 용해도로 인하여 As 산화물이 완전히 제거 되고, 식각전 초기(bare) GaAs 표면에 존재하는 elemental As 상태만이 식각 후 잔류 됨을 관찰하였다. 또한 HCl, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/DIW/HCl 처리하고 DIW로 세척후 표면상태 변화를 관찰한 결과, DIW 처리에 의해 elemental As 상태가 증가함을 알 수 있었다.

### 1. 서론

GaAs의 산화막 제거를 위한 건식식각 처리는 외부조건에 민감한 GaAs의 표면을 활성화시켜 산화막 제거 외에 많은 결함을 생성시킨다. 이런 결함은 charge trap center, high surface state density, noradiative recombination center, 및 electron scattering center로 작용하여 소자의 질을 크게 저하시킨다.<sup>1,2)</sup> 반면, 습식 식각공정을 통한 표면처리는 건식 식각공정에 비해 비에너지 공정이므로 표면 결함을 최소화시킬 수 있어 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 등 다양한 습식 세정액 및 습식 세정공정에 의한 표면처리 연구가 활발히 이루어지고 있다.<sup>3,4)</sup> 일반적으로 습식 세정공정은 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 등과 같은 약산으로의 세정과 HCl을 사용한 최종 세정으로 구성되어진다. 이는 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 등을 이용한 표면처리 만으로는 Ga 및 As 산화물의 완전한 제거를 기대할 수 없기 때문이다. 그러나 외부조건에 민감한 GaAs는 세정 후 대기노출로 대기중 오염물질에 의해 빠르게 오염되어 대기중 노출시간 등에 따라 각기 상이한 결과들이 보고되어져 있으며 습식세정 후 정확한 표면상태 관찰이 이루어지고 있지 못한 실정이다.

본 연구에서는 대기중 오염을 최소화시키기 위하여 argon gas로 분위기가 유지되는 glove box에서 습식세정을 수행하여 습식 세정액 및 DIW를 사용한 세척효과를 진성적(intrinsic)으로 살펴보았다.

### 2. 실험

Undoped GaAs (100) 웨이퍼(wafer)를 고진공 챔버내에서 벽개하여 clean surface를 얻은 후 일정습도 상태의 공기분위기로 유지되는 desiccator에 보관하여 공기 노출에 따른 자연산화막의 성장을 살펴보았다. 습식세정 효과를 진성적(intrinsic)으로 관찰하기 위하여 대기중 오염물질을 최소화시킨 argon gas로 유지되는 glove box에서 굵은 아세톤에 10분간 담그고, 메탄올에 상온에서 5분간 담근 후 탈이온수로 세척하여 유기물질을 제거하였다. 이후 HCl, HCl/DIW, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/DIW/HCl, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/DIW/HCl/DIW의 세정공정을 거친 시료의 표면상태의 변화를 비교하였다. X-ray photoelectron spectroscopy(XPS)를 사용하여 시료의 표면조성 및 화학적 결합상태 분석하였으며 250 W의 Al K<sub>α</sub> (1486.5 eV)방사선을 에너지원으로 하였다. 극표면에서의 상태 관찰을 위하여 시료표면과 검출기가 이루는 각인 광전자의 이륙각(take-off angle)을 15°로 고정하고 모든 분석을 수행하였다.

### 3. 결과 및 고찰

고진공하의 XPS 챔버내에서 GaAs (100) 벽개면을 얻은 후 표면분석을 통하여 Ga-As 결합의 binding energy(E<sub>b</sub>)와 반지폭(FWHM) 및 정량판계에 기준이 될 수 있는 atomic sensitivity factor (ASF)를 얻었다. 표면성분의 반응성을 살펴보기 위하여 GaAs(100) 벽개면을 대기중에 노출시킴으로써 대기중 산소와의 반응성을 살펴보았다. Fig.1은 대기중 노출에 따른 조성변화를 관찰한 것으로 노출후 표면은 산소량이 크게 증가하였으며, 22분이 지나서 산소량은 서서히 포화되는 경향을 나타내었다. 노출 후 표면은 Ga와 As의 비가 1보다 큰 Ga-rich 상태를 이루고, 이후 As-O, Ga-O 결합상태가 동시에 증가함으로 일정량의 Ga-rich 상태가 계속 유지되었다. 초기에 우선적인 산소와 Ga의 결합은 Ga-As 결합의 부분적 이온성으로 설명될 수 있다. 포화된 자연산화막을 갖는 GaAs를 HCl, HCl/DIW 습식세정 처리를 수행하여 관찰되는 Ga와 As의 narrow scan spectra를 Fig.2에 나타내었다. HCl로 세정한 결과 다량으로 존재하던 Ga 산화물은 많이 제거되어지고 Cl과 Ga의 결합에 의해 Ga-O보다 더 큰 결합에너지 영역에서 Ga-Cl 결합이 관찰되었다. As 산화물은 물과 산에 매우 잘 녹는 성질로 인하여 완전히 제거되

었으며 As-Cl 과의 결합형태는 거의 관찰되지 않는다. 이는 HCl로 식각전 GaAs의 상태는 Ga 양이 As에 비해 상대적으로 많은 상태이고, Ga-O, As-O, Ga-As 결합에 있어 결합의 붕괴로 인한 Cl과의 결합은 전기음성도가 제일 낮은 Ga이 Cl과 우선적으로 결합하기 때문이다. 또한 As-As bond strength와 식각 용액에의 낮은 용해도에 기인하는 것으로 생각된다. 전체적인 조성변화는 Ga-rich 상태에서 1:1의 화학양론적 상태로 전환하였으며 산소도 많이 감소하였는데 이는 식각전 As 산화물에 비해 상대적으로 Ga 산화물이 많은 양으로 존재하였고 식각시 산화물의 제거로 인하여 bare GaAs 상태에 비해 상대적으로 Ga 양이 줄어든 것이다. 세정 후 DIW를 사용한 세척에 따라서는  $GaCl_x$ 의 양이 줄어들어 관찰되었으며 이는  $GaCl_x$ 가 물에 잘 녹기 때문이다. As 3d에서는 As-As 결합상태의 증가는 GaAs의 DIW와 반응시 Ga-As 결합이 분해되는  $GaAs+6OH \rightarrow GaO_3^{3-}+As^0+3H_2O+3e^-$ 의 반응으로 OH는 쉽게 Ga과 반응하여  $GaO_3^{3-}$ 와  $As^0$ 을 형성하고 생성된  $GaO_3^{3-}$ 는 쉽게 용해되어 해리되며 As는 As-As 결합을 형성하여 표면에서 잔류하게 되는 것이다. HCl 세정 후 DIW로 세척한 결과 As/Ga 값은 1.02에서 1.23으로 증가하였으며 이는  $GaCl_x$ 의 감소와  $As^0$ 의 증가에 기인한다. 일반적으로 GaAs의  $H_3PO_4$ 로의 표면세정은 완전한 표면잔류물질의 제거를 기대할 수 없고 또 HCl로의 세정공정으로 많은 양의 잔류물질의 제거는 기대할 수 있으나 단지 HCl만을 사용한 표면세정은 기관표면에 많은 양으로 존재하는 자연산화물의 급격한 용해에 따른 surface unmodulation이 크게 관찰되어지므로  $H_3PO_4$  /DIW/HCl의 습식세정공정을 통해 표면잔류물질이 천천히 제거되어지고 따라서 표면 기복의 발생을 억제할 수 있는 것이다. Fig.3(a)은 이런  $H_3PO_4$  /DIW/HCl 공정에 따른 표면상태를 관찰하므로 HCl만의 처리와 비교하였다. Fig.2(a)와 비교했을 때 결합상태의 차이는 관찰되지 않고 거의 동일한 결과가 얻어졌음을 알 수 있다. Fig.3(b)는  $H_3PO_4$  /DIW/HCl/DIW 표면처리 결과이며 Fig.3(a)와 비교했을 때 As-As 결합의 증가를 관찰할 수 있다. 이는 Fig.2(a)에서 관찰되었던 DIW의 OH에 의한  $As^0$ 의 증가와 동일하게 얻어지는 결과이다. 따라서 HCl 세정전 전처리로 행하여지는  $H_3PO_4$ 를 사용한 습식세정은 HCl을 사용한 최종 세정을 통하여 GaAs의 표면 결합상태의 변화에는 아무런 영향을 미치지 않음을 알 수 있다.

#### 4. 결론

GaAs 벽개면의 공기 노출시 Ga이 우선적으로 산소와 결합하고, HCl 처리시 Ga-Cl 결합을 생성하며 또한 DIW 처리시 OH와 GaAs와의 반응에 의한  $As^0$  생성이 Ga와 AS의 전기음성도 차이에 기인함을 알 수 있다. HCl 용액으로의 표면처리 후 많은 양의 Ga 산화물의 제거로 Ga 양의 감소를 관찰할 수 있었고, elemental As 상태는 습식세정으로 제거되지 않음을 또한 알 수 있었다. HCl 세정 후 DIW에서의 처리는 OH의 GaAs의 반응으로 elemental As 상태를 증가시킨다는 것을 알 수 있었다. 일반적인 습식세정공정인  $H_3PO_4$  /DIW/HCl의 표면처리는 HCl만의 처리결과와 비교했을 때 동일한 표면 결합상태를 나타냄을 알 수 있었고,  $H_3PO_4$  /DIW/HCl 처리 후 DIW로의 세척은 HCl/DIW와의 결과와 동일하게 elemental As 상태의 증가를 유발시킨다는 것을 알 수 있었다.

#### 참고문헌

1. H.I.Kang, Y.M.Moon, T.W.Kang, J.Y.Lee, J.J.Lee, and D.S.Ma, J.Vac.Sci.Technol., A7,3251(1989)
2. W.E.Spicer, Z.Liliental-Weber, N.Newman, T.Kendelewig, R.Cao, C.McCant, P.Mahowald, K.Miyano, and
3. F.Bartels, L.Surkamp, H.J.Clemens, and W.Monch, J.Vac.Sci.Technol., B1, 756(1983)
4. Z.H.Lu, C.Lagarle, L.Sacher, J.F.Currie, and A.Yelon, J.Vac.Sci.Technol., A7, 646(1989)

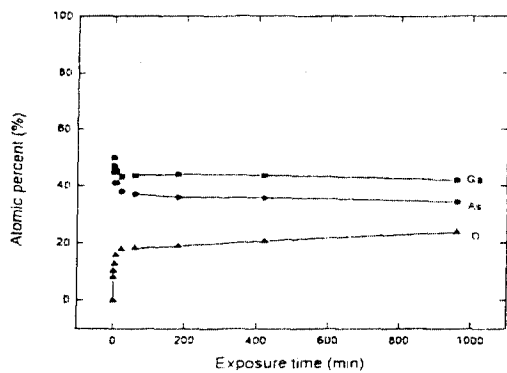


Fig. 1 Compositional variation of cleaved GaAs according to air exposure time.

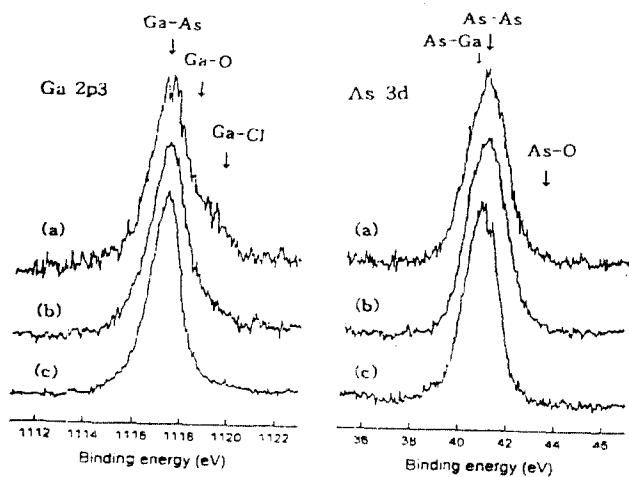


Fig. 2 Narrow scan spectra obtained from (a) HCl, (b) HCl/DIW treated GaAs in glove box, and (c) cleaved GaAs.

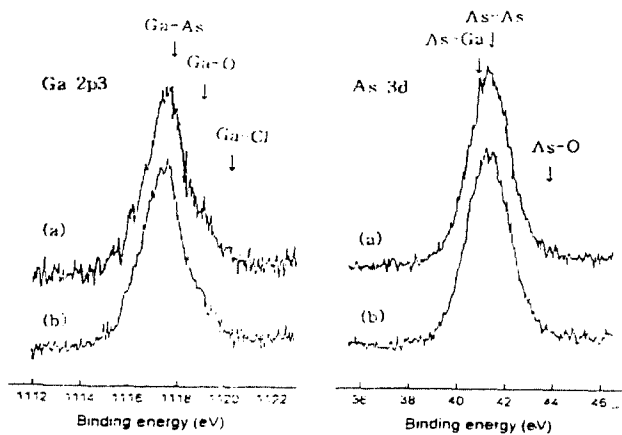


Fig. 3 Narrow scan spectra obtained from (a)  $H_3PO_4$ /DIW/HCl and (b)  $H_3PO_4$ /DIW/HCl/DIW treated GaAs in glove box.