

각분해 X-선 광전자 분광기를 이용한 GaAs 자연 산화막의 분포연구

사승훈 · 강민구 · 박형호 · 오경희* · 서경수**

연세대학교 세라믹공학과

*국립기술품질원

**한국전자통신연구소

Investigation on the Distribution of Native Oxide in GaAs Wafer Using Angle-resolved X-ray Photoelectron Spectroscopy

Seung-Hoon Sa, Min-Gu Kang, Hyung-Ho Park, Kyung-Hui Oh* and Kyung-Soo Suh**

Department of Ceramic Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749

*National Institute of Tech. & Quality

**Electronics and Telecommunications Research Institute

(1997년 2월 17일 받음, 1997년 4월 11일 최종수정본 받음)

초 록 본 연구에서는 비파괴적 분석 기법인 각분해 X-선 광전자 분광기(Angle-Resolved X-ray Photoelectron Spectroscopy)를 이용하여 GaAs 표면 자연 산화막의 깊이에 따른 화학적 결합 상태 및 조성 분석을 수행하였다. GaAs의 벽개면 및 Ar 이온으로 식각된 면을 기준시료로 하여 각 원자의 광전자 강도(intensity)를 보정해주는 인자인 ASF(atomic sensitivity factor)의 최적값을 구하였다. 이룩각에 따라 발생되어지는 각 원소의 피크 분해와 정확한 ASF의 보정을 통한 각 원소의 실험적인 결과를 이용하여 깊이 방향으로의 조성 분포 모델을 세웠으며, 이론적인 강도와 상호비교로부터 표면 오염층의 구조는 표면으로부터 탄소 층, Ga-oxide와 As-oxide로 이루어진 oxides층, As-As 결합의 elemental As층 및 GaAs 기관의 순으로 존재함을 알 수 있었다. 또한 GaAs 표면에 존재하는 오염층은 $35.8 \pm 3.3 \text{ \AA}$ 이었으며 내부 구성층의 두께는 각각 탄소층이 $10 \pm 0.9 \text{ \AA}$, oxides층이 $24 \pm 2.1 \text{ \AA}$, elemental As 층이 $1.8 \pm 0.3 \text{ \AA}$ 이었다. 또한 위 결과로부터 분석깊이 영역에서 원자수의 비로써 정의되는 의미로서의 실질조성을 구하였는데 단지 특정 이룩각에 따라 일반적인 ASF로 보정된 표면조성 결과는 표면 상태를 명확히 표현해줄 수 없음을 확인할 수 있었다.

Abstract In this study, we performed the analysis of GaAs surface with native oxide using angle-resolved X-ray photoelectron spectroscopy. This is a non-destructive analytical technique for identifying the chemical bonding states and compositional variations in near surface layer. Atomic sensitivity factor(ASF) which influences the relative intensity of emitted photoelectron was considered through reference states such as cleaved or Ar sputter-cleaned surfaces of GaAs. The quantitative depth-distribution of the chemical species was derived by the process of experimental angular profile and the precise calibration with respect to the factors according to a simplified layer model. Through the above analyses, the surface of bare GaAs is revealed to contain in the order of carbon, oxides of Ga and As, and elemental As from the uppermost surface. And the total thickness of the contamination layer is calculated as $35.8 \pm 3.3 \text{ \AA}$ and it contains carbon layer of $10 \pm 0.9 \text{ \AA}$, oxides layers of $24 \pm 2.1 \text{ \AA}$, and elemental As layer of $1.8 \pm 0.3 \text{ \AA}$. From the results, real composition, that is, the ratio of number of atoms in an information depth region could be obtained, and it was concluded that surface composition obtained using regular ASF is imprecise to determine real atomic distribution at near surface.

1. 서 론

GaAs는 고체내 전자 및 정공의 이동도가 매우 빠르기 때문에 고속 소자에 쓰이며, 고밀도 광기록 장치용 광원으로 사용되는 II-VI족 화합물, 특히 ZnS, ZnSe 정합성장예의 기관으로 사용될 수 있다. 그러나 표면의 불안정한 특성으로 인해 초고집적 회로 소자(Very Large Scale Integrated Circuit)의 응용에 제한을 받게 된다¹⁾. 대기중 노출시 표면에 생성되는 산소 등 오염원과의 결합에 의해 GaAs는 band gap내 높은 표면 상태 밀도(surface state

density)를 갖게 되어 페르미 준위(Fermi level)가 고정되는 현상을 나타내며, Schottky barrier height의 조절이 어려워지게 된다²⁻³⁾. 따라서 GaAs 청정면과 산소와의 반응 기구를 관찰하고자 고진공 하에서 (110) 벽개면을 얻어 주입하는 산소의 양에 따른 표면의 산화경향을 정성적으로 분석하는 연구가 많이 진행되어져 왔다⁴⁻⁸⁾.

한편 X-선 광전자 분광기(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) 및 오제이 전자 분광기(Auger Electron Spectroscopy, AES) 등의 표면 분석기에 의한 표면 조성은 특정 이룩각(take-off angle) 즉 시료 표면과 검출기

사이의 각에서 얻어진 원소별 방출 광전자 세기를 ASF (atomic sensitivity factor)로 보정한 값의 비로 나타내거나, 깊이 방향으로의 조성은 Ar빔 에칭에 의한 파괴적인 방법을 이용하여 관찰한다. 그러나 전자의 경우, 특정 이륙각에서의 원소별 조성비는 기준시료를 통한 정확한 ASF를 구하지 못하면 시료에서의 원소의 실질 조성에 대한 정보 제공에 상당한 왜곡을 가져오게 되며 깊이방향으로 원소분포정보를 제공해주지 못한다. 후자의 경우는 이온충돌에 의한 표면 원소의 물리적인 제거로 식각 시간에 대한 광전자 강도의 변화를 통해 깊이 방향으로의 농도를 정성적, 정량적으로 분석할 수 있으나 이온 빔의 불균일성에서 야기되는 불균일한 식각 속도로 인하여 불균일한 표면이 유도되거나 식각 시간으로부터 환산되는 깊이에 있어 오차가 야기될 수 있으며 강한 이온빔에 의해 시료 표면에 미세한 비평탄화, 원자의 위치 변위 또는 원자 종류에 따라 편향된 식각이 나타나 표면의 조성 분포에 오류를 발생시킬 수 있게 된다⁹⁾. 따라서 표면의 감도(sensitivity)를 증가시켜 깊이 방향으로의 조성 및 원자 결합 상태의 분포를 비파괴적으로 분석하는 방법인 각분해 X-선 광전자 분광(angle-resolved XPS)을 이용한 정량적 분석연구가 많이 수행되어 오고 있다^{10~11)}.

Silicon의 경우 공기 노출시 생성되는 oxide는 단일원소의 기관으로 인한 단일형태의 oxide를 형성하기에 그 system이 간단하므로 SiO₂의 자연 산화막 및 열산화막을 분석한 연구는 용이하게 수행되어졌다¹²⁾. 그러나 GaAs는 이종이고 또한 산소와의 서로 다른 반응성으로 생성되는 oxide의 형태도 불균일하기 때문에 silicon의 자연 산화막 만큼 정확하게 분석되어지지 못하였으며 또한 부정확한 ASF의 사용으로 GaAs의 자연 산화막 분석에는 상당한 왜곡이 있어 왔다. 또한 정량분석에 필수요소인 ASF는 일반적으로 Wagner et al.²⁰⁾이 구한 값을 이용하나 이 ASF는 분석기의 종류에 따라 서로 다른 값을 적용해야 한다.

본 연구에서는 GaAs 소자의 신뢰성과 전기적 성질에 중요한 결점으로 작용하는 자연 산화막의 분포 상태를 연구하기 위해 먼저 고진공하에서 벽개한 GaAs (110)면과 Ar 이온으로 식각한 (100)면을 이용하여 정확한 ASF를 구한 후, 장시간 노출된 (100)면 bare GaAs를 X-선의 입사각이나 방사되는 전자의 각을 변화시킴에 따라 시료의 분석 깊이가 변화하는 각분해 기술을 이용, 깊이 방향으로의 조성 변화 및 표면의 공기오염된 층의 상태를 이론적인 model을 이용하여 구하는 정량적인 분석을 수행하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서 사용된 시편은 먼저 정확한 ASF를 구하기 위하여 두가지의 시료를 기준시료로 사용하였는데 하나의 시료는 2×10^{-10} Torr의 초고진공하에서 벽개한 GaAs (110)면이며 다른 하나의 시료는 표면에 존재하는 오염된 층을 Ar 이온으로 제거하여 오염이 없는 깨끗한 GaAs (100)면이었다. Ar 이온 식각시 3 KV의 에너지를 사용하였으며 챔버내의 진공은 1×10^{-7} Torr, 시료의 유기전류는

1.67~1.80 μ A 이었다. 또한 자연 산화막의 분석을 수행할 시료는 자연 산화막 성장이 완료된 (100)면 bare GaAs wafer이었다. 시료 표면의 조성 분석 및 원자결합 상태 분석은 multi channel detector와 연결된 concentric hemispherical analyzer(CHA) 등이 갖추어진 VG Scientific사의 ESCALAB 220i XPS로 수행하였다. 250W의 Al K α (1486.6eV) radiation을 에너지원으로 하여 표면의 원소 분석을 위한 wide scan 연구는 pass energy(E_p)를 100eV로, 검출원소의 조성 및 원자결합 상태를 분석하기 위한 narrow scan 연구는 E_p=20eV로 수행하였다. 이륙각은 90°에서 30°까지 15° 간격으로 변화시켰다. XPS spectra의 charge shift는 284.6eV의 C 1s 피이크를 기준으로 하여 보정하였다. 측정된 spectra는 VG data system내 eclipse program²³⁾을 이용하여 분석하였으며 background 제거는 nonlinear Shirley method²⁴⁾를 이용하였고, 또한 존재하는 결합 상태의 정량화에 필요한 curve fitting은 Gaussian/Lorentzian 분포의 최적의 비를 이용하여 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

1) 각분해 X-선 광전자 분광법의 이론

시료 표면과 검출기가 이루는 이륙각의 변화에 따라 시료에 존재하는 원소의 특정 에너지 준위에서 발생되어지는 광전자 강도 변화의 측정은 시료 표면의 비파괴적인 깊이 분포 분석을 가능하게 한다. 이 때 발생되어지는 광전자의 유효 탈출 깊이(effective escape depth)는 비탄성 평균자유행로(inelastic mean free path : IMFP), λ 에 대해 3λ 의 값을 갖게 되며 이륙각(θ)을 변화시킴에 따라 관찰되어질 수 있는 정보 깊이(information depth)는 약 $3\lambda \sin\theta$ 의 값을 갖게 된다¹³⁾. 이륙각이 감소됨에 따라 표면에 존재하는 층에 의한 강도는 상대적으로 커지며 내부에서 발생하는 광전자의 강도는 작아지게 된다. 이는 Fig. 1에 나타나 있으며, 따라서 특정 깊이(z)에서 a원자의 특정 에너지 준위에서 발생되어지는 광전자의 강도(I_a)는 θ 에 대하여 다음과 같이 표현되어질 수 있다¹³⁾.

$$I_a = I_0 \Omega_0 A \sigma_a(h\nu) D(E_a) L_a(\beta) T(E_a) \times \int_0^{\infty} N_a(z) \exp(-z/\lambda(E_a) \sin\theta) dz \quad \text{①}$$

여기서 I₀는 시료에 조사되는 X-선의 단위 면적당 입사량, Ω_0 는 effective solid angle로 방출되는 광전자의 분석기로의 투입면적, A는 분석 면적이고 특정 이륙각 θ 에서 $A = A_0/\sin\theta$ 이다(단, A₀는 $\theta = 90^\circ$ 일 때 분석 면적). $\sigma_a(h\nu)$ 는 광자에너지(h ν)에 의해 a원자의 특정 에너지 준위에서 발생되어지는 광전자의 광이온화에 대한 원자당 단면적(photoionization cross-section)을 나타내며 보통 Scofield¹⁶⁾의 연구에 의한 값을 이용한다. L_a(β)는 각 원자로부터 발생된 광전자 강도의 각에 대한 의존성(angular asymmetry)으로 $L_a(\beta) = 1 + 1/2\beta(3/2\sin^2\gamma - 1)$ 로 표시되며, β 는 비대칭 인자로서 보통 Reilman et al.¹⁹⁾에 의한 값을 이

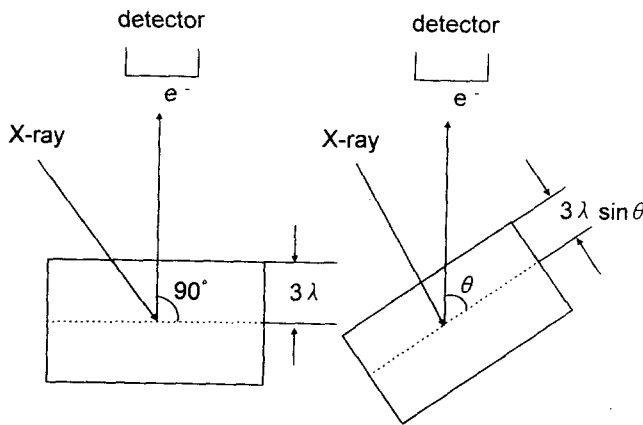


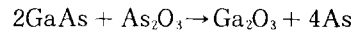
Fig. 1. Illustration of basic mechanism for surface sensitivity enhancement with low take-off angle (θ).

용한다. γ 는 입사빔과 광전자 방출방향의 사잇각을 의미한다. $T(E_a)$ 는 E_a 의 에너지를 갖는 광전자에 대한 분석기의 투과 함수(transmission function)로서 한 system내에서 재현성있는 정량분석 및 다른 system과의 정확한 정량적 비교를 가능하게 한다. 따라서 각 system에서의 정량적 분석을 위해서는 그 system에 맞는 원소별 투과 함수를 구해야 한다. $N_a(z)$ 는 깊이 z 에서 a 원자의 원자 밀도를 나타내며 $\lambda(E_a)$ 는 IMFP로 물질의 조성 변화 및 광전자의 운동에너지의 변화에 따라 영향을 받게 되며, 현재 Tanuma, Powell & Pen⁽⁶⁾ 및 Seah & Dench⁽⁷⁾ 등 많은 연구자들에 의해 특정 원소 및 화합물에 대한 정확한 값을 구하기 위한 지속적인 연구가 진행되고 있다. 이 밖에 표면의 비평탄화, 전자의 굴절 효과, 광자의 회절 효과, 전자의 탄성 산란 등은 각기 다른 기구에 의하여 영향을 미치며, 보다 정확한 정량분석을 위해서는 보정이 필요하다. Fadley et al.⁽⁴⁾에 의하면 전자의 굴절 효과는 대부분 $5^\circ \sim 10^\circ$ 의 낮은 이륙각에서 일어나므로 $\theta > 10^\circ$ 에서는 무시되어질 수 있고 표면의 비평탄화에 의한 강도 변화 역시 낮은 이륙각에서 크게 나타나는 것으로 보고되어지고 있는데 절대강도보다 상대강도 비를 통하여 정량 분석하는 경우 그 효과를 감소시킬 수 있다. 또한 광전자의 회절 효과는 규칙적인 원자배열을 갖는 시료, 특히 단결정 시료에서 원자들의 연속된 배열방향(internuclear axis)으로 강하게 나타나므로 무질서한 배열을 갖는 비정질 물질의 경우 또는 표면이 무질서한 원자배열을 나타내는 경우 이 효과는 무시되어진다.

2) GaAs의 산화기구

2×10^{-10} Torr로 유지되는 초고진공 챔버내에서 GaAs wafer를 벽개하여 (110)면의 청정면을 얻어 대기 중에 노출한 결과, 노출 직후 Ga-O 결합이 As-O 결합보다 먼저 생성됨이 관찰되었다⁽⁸⁾. 이는 Ga와 As의 결합특성에 기인한 것으로 부분적 양이온성을 갖는 Ga이 As보다 산소와 큰 반응성을 나타내기 때문이다. Ga-O 결합 및 As-O 결합의 성장속도는 시간에 따라 급격히 감소하며 또한 산화가 진행됨에 따라 Ga-As 결합의 붕괴에 따른 elemental form을 관찰할 수 있었다. Elemental As은 Ga-As 결합

의 붕괴에 의해 생성되기도 하지만 다음과 같은 열역학적으로 안정한 상태로의 전이에 의해 생성되기도 한다⁽²¹⁾.



이와 같은 벽개면의 산화경향을 통하여 관찰된 여러 결합들은 bare GaAs의 자연 산화막내 존재하는 여러 화학적 결합 상태를 분리하여 정량화하는데 기준으로 활용되어졌다.

3) 기준시료를 통한 정확한 ASF 계산

자연 산화막의 정확한 정량적 분석을 수행하기 위하여 먼저 2×10^{-10} Torr의 초고진공하에서 벽개면을 얻어 XPS 분석을 수행한 결과 아무 오염이 없는, Ga와 As만으로 1:1 양론(stoichiometry)을 이루는 (110)청정면을 얻을 수 있었다. 또한 bare GaAs (100) wafer에서 표면에 존재하는 오염된 층을 2분간의 Ar 이온식각을 통하여 오염이 없는 깨끗한 (100)면을 얻었다. 이 면에서 얻은 이륙각의 변화에 따른 광전자의 강도의 변화를 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2(a)는 벽개면에서 발생하는 Ga와 As의 절대 강도를 이륙각의 변화에 따라 얻은 것으로 이 면을 이용하여 ASF를 구할 경우 이륙각에 따라 각기 다른 값을 갖게 된다. As의 ASF, 0.57을 기준으로 하면 Ga은 0.41~0.48까지 변함을 알 수 있다. 이는 벽개면의 규칙적인 원자배열에 기인하는 것으로 특정 이륙각 특히 60° 에서 회절 효과가 크게 나타남을 알 수 있다. Fig. 2(b)는 Ar 이온으로 식각 후 이륙각의 변화에 따른 Ga와 As의 강도 profile을 얻은 것인데 벽개면과는 달리 이륙각의 변화에 따라 Ga와 As의 절대강도의 차가 적으며 As이 0.57일 경우 Ga은 약 0.45로 일정한 값을 나타냄을 알 수 있다. 이 면은 Ar 이온으로 식각할 경우 보통 excess Ga 상태를 나타낸다고 보고되어져 있으나⁽⁵⁾ 본 식각 조건에서는 처음 2~3분간 식각으로 탄소 및 산소는 제거되고 Ga와 As만 관찰되며 절대강도의 변화는 초기에 일정하게 유지되었으나 이후 식각이 진행됨에 따라 excess Ga 상태가 유도됨을 알 수 있었다. 또한 벽개면과는 달리 이륙각이 변함에 따라 Ga와 As의 비가 일정한 값을 알 수 있는데 이는 벽개면에서 보여지는 회절 효과가 Ar 이온에 의한 표면의 무질서화로 인해 나타나지 않기 때문이다. Wagner et al.에 의하면⁽²⁰⁾ Ga와 As의 ASF는 각각 0.31과 0.53(Ga/As=1 기준)으로 이 값은 PHI에서 제작된 분석기로 순수원소상태로 부터 구한 실험값이므로 본 연구에서의 bare GaAs 자연 산화막의 본포연구에 적용하기에는 적절하지 못한 값이다. 따라서 Fig. 2에 나타난 바와 같이 회절효과가 배제되고 matrix effect가 고려되어진 Ga와 As의 ASF는 각각 0.45과 0.57임을 알 수 있다.

4) Bare GaAs (100)면 자연 산화막의 본포 연구

GaAs 벽개면의 대기중 노출에 따라 생성된 화학 결합 상태를 기초로 하여 bare GaAs (100)면을 분석하였으며, 각의 변화에 따른 광전자 강도의 의존성으로부터 깊이에 따른 조성 및 원자 결합 상태, 탄소와 산소를 포함한 공기 오염층의 깊이 분포 등 정량적 분석을 수행하였다. 광전자의

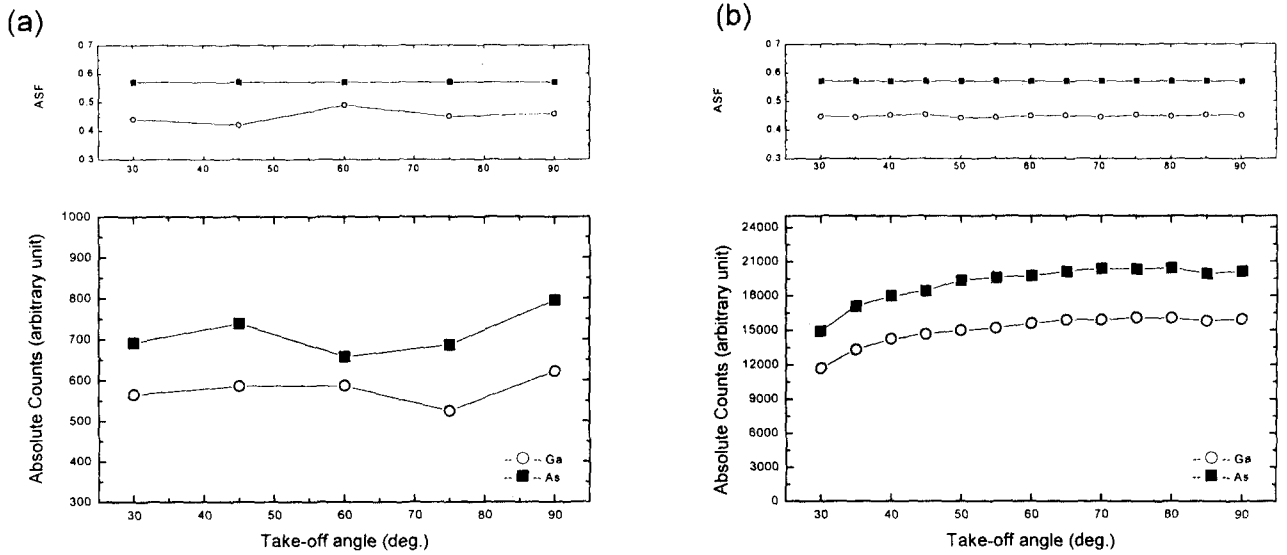


Fig. 2. Angle dependency of absolute photoelectron counts obtained from (a) cleaved and (b) Ar sputter-cleaned GaAs surfaces.

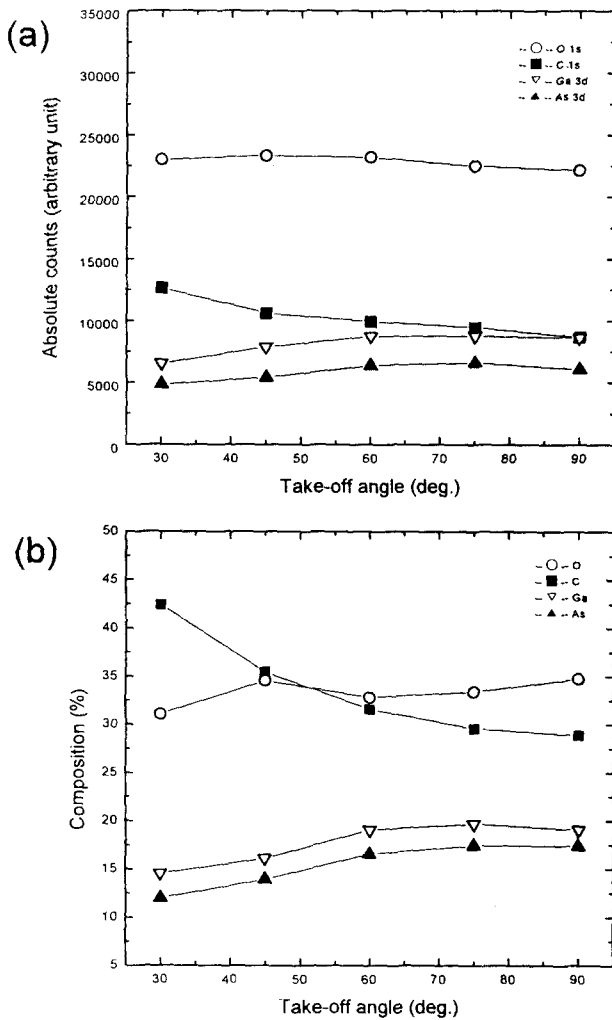


Fig. 3. Angle dependency of (a) absolute photoelectron counts and (b) surface composition for the observed elements in bare GaAs surface.

이륙각에 따라 얻어진 Ga 3d, As 3d 및 O 1s 피크를 분석한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3(a)는 이륙각에

따라 각 원소에서 발생되어지는 광전자의 절대강도를 표시한 것이고 Fig. 3(b)는 ASF로 보정된 상대적 강도를 이용하여 구한 이륙각에 따른 조성비를 나타내고 있다. 각의 변화에 따른 조성의 변화 경향은 각 원소의 GaAs 표면에서의 상대적인 깊이 분포를 알 수 있게 한다. 이륙각이 커짐에 따라 탄소는 다른 원소들에 비해 크게 감소하는 경향을 나타냄을 알 수 있고 그에 비해 산소는 상대적으로 적은 감소변화를 나타냄을 관찰할 수 있다. 또한 Ga과 As은 탄소와 산소와는 반대로 이륙각에 따라 비슷하게 증가하는 경향을 보임을 알 수 있다. 이로부터 bare GaAs 표면에서 관찰되는 원소중 탄소는 표면의 최상층부에 주로 분포되어 있고 산소가 탄소의 하부, Ga과 As의 상부에 주로 존재하고 있으며 Ga과 As는 거의 유사하게 분포함을 알 수 있다.

원자의 화학적 결합 상태를 관찰하기 위하여 bare GaAs에서 얻어진 Ga 3d, As 3d 및 O 1s 피크를 벽개면의 산화 관찰로부터 얻어진 피크를 기준으로 하여 분석한 결과를 Fig. 4와 Table 1에 나타내었다. Fig. 4는 이륙각이 90°, 60° 및 30°인 경우의 Ga 3d, As 3d 및 O 1s의 피크에 대하여 Shirley method를 이용하여 background를 제거하고, Gaussian & Lorentzian curve를 이용하여 피크 분해를 수행한 결과이며, Table 1에 제시된 결과는 Sullivan et al.¹⁵⁾에 의해 분석되어진 결과 및 NIST XPS database²²⁾에 제시된 결과와 잘 일치함을 알 수 있다.

원소내 각 결합 상태의 이륙각 변화에 따른 상대적 면적비를 Fig. 5에 나타내었다. Ga 3d의 경우, 이륙각이 커질수록 즉 관찰되어질 수 있는 깊이가 깊어질수록 Ga-oxide를 나타내는 Ga-O 결합은 점점 감소함을 알 수 있으며 그와 반대로 내부에서 발생되어 나온 Ga의 양(Ga-As 결합)은 이륙각이 커질수록 상대적으로 증가함을 관찰할 수 있다. As 3d의 경우, Ga 3d와 마찬가지로 As-Ga 결합의 양은 이륙각이 커짐에 따라 점점 증가하고 표면으로부터 발생하는 As-O 결합의 양은 상대적으로 감소하며 또한 elemental As은 이륙각이 커짐에 따라 As-O 결합보다는 상

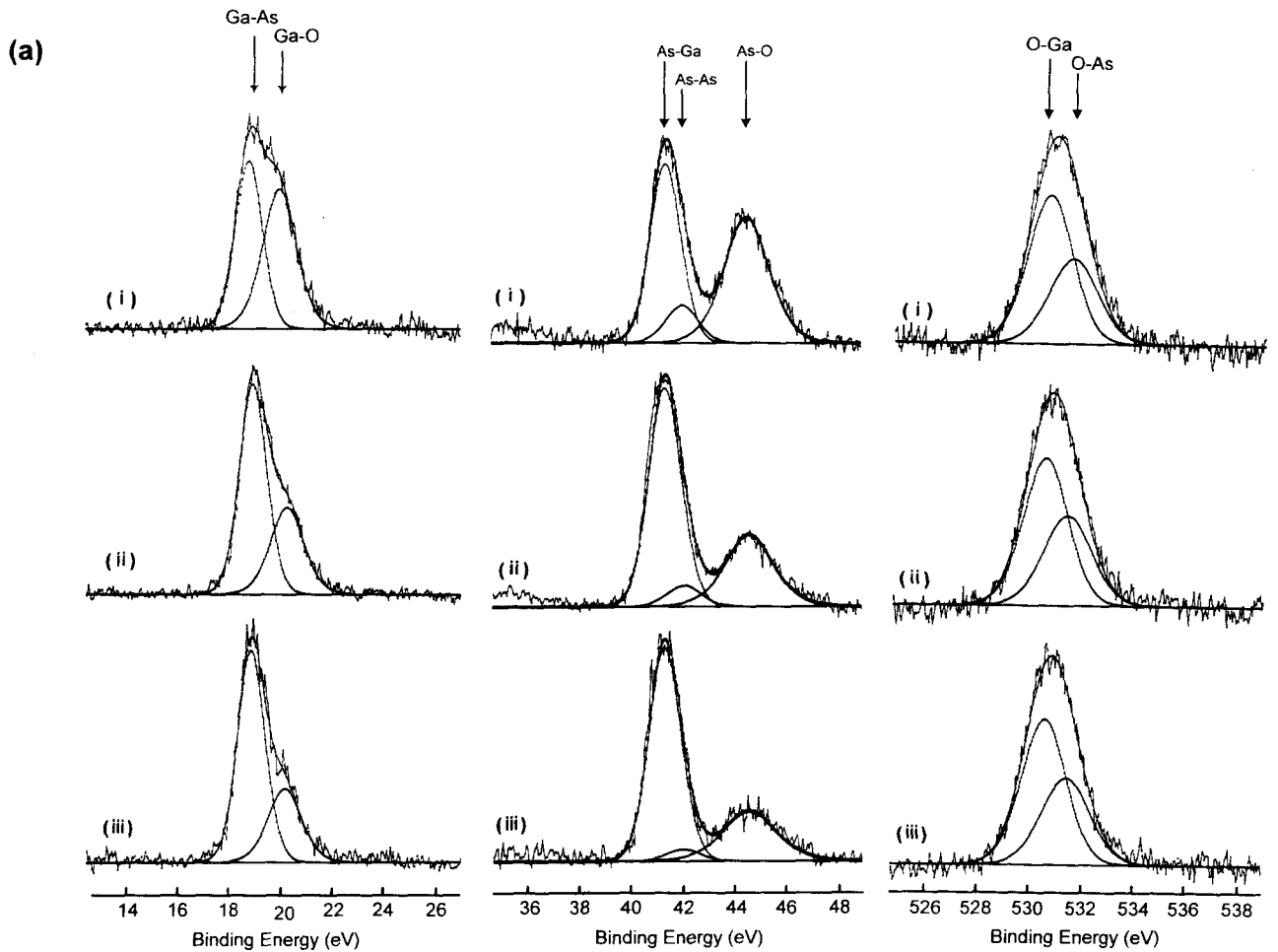


Fig. 4. Deconvoluted photoelectron spectra of (a) Ga 3d, (b) As 3d, and (c) O 1s obtained from bare GaAs with take-off angles of (i) 30°, (ii) 60°, and (iii) 90°.

Table 1. Binding energy and FWHM values of various bond species in bare GaAs surface.

	Bond species	Binding energy (eV)	FWHM(eV)
Ga 3d	Ga-As	19.0	1.30
	Ga-O	21.3	1.70
As 3d	As-Ga	41.3	1.50
	As-As	42.0	1.60
	As-O	44.6	2.30
O 1s	O-Ga	530.8	2.20
	O-As	531.7	2.40
C 1s	C-C(or H)	284.6	2.20

대적으로 작은 감소를 나타냄을 관찰할 수 있다. O 1s의 경우, Ga-oxide가 As-oxide보다 상대적으로 큰 강도를 나타내지만 이륙각에 따라 상대적인 양의 변화는 관찰되지 않고 60 : 40으로 일정함을 알 수 있다. 이는 표면에 Ga-oxide가 As-oxide보다 많이 존재함을 나타내어 주는 것으로 벽개한 GaAs면을 공기중에 노출시킴에 따라 관찰되어지는 결과와 잘 일치한다. 따라서 표면의 Ga-oxide와 As-oxide는 깊이에 따라 비슷한 분포를 나타내며 elemental As는 oxides의 하부, GaAs bulk의 상부에 존재함을 알 수

있다.

Fig. 3, 4 및 5의 결과로부터 예상되어지는 원소별 결합 상태의 상대적 깊이 분포를 Fig. 6에 도시하였다. Fig. 6 (a), (b), (c) 및 (d)는 앞에서 관찰되어진 각 원소의 결합 상태 분포를 도식적으로 나타내고 있으며, Fig. 6(e)는 동일한 결합 상태의 깊이 분포가 같도록 나타낸 것이다. 4가지 원소의 결합 상태에서 Ga-O와 O-Ga 및 As-O와 O-As는 각각 동일한 결합에 해당된다. 이상의 결과로부터 실제 존재하는 표면층의 조성분포의 구성도를 Fig. 7에 나타내었다.

이륙각에 따라 검출되어지는 각 원소의 광전자 강도변화를 이용하여 표면에 존재하는 공기 오염층의 원소별 깊이 분포의 정량적 결과를 이론적인 model을 통하여 구하기 위하여 시료는 일정한 두께의 층들의 합으로 표현되어지며 층과 층사이에는 뚜렷한 계면이 형성되어지고, 또한 발생되어지는 광전자의 강도는 깊이에 따라 지수적으로 감소한다고 가정하였다. 그 외, 광전자의 회절 효과는 표면층의 비정질적(amorphous)인 상태에서 무시될 수 있고 X-ray의 굴절 및 반사도 입사각이 5° ~ 10° 이상인 경우 무시될 수 있으므로¹⁴⁾ 그 영향은 배제하였다. 이 때 표면에서부터 n 번째 층의 강도는 식 ①로부터 다음과 같이 표현되어진다.

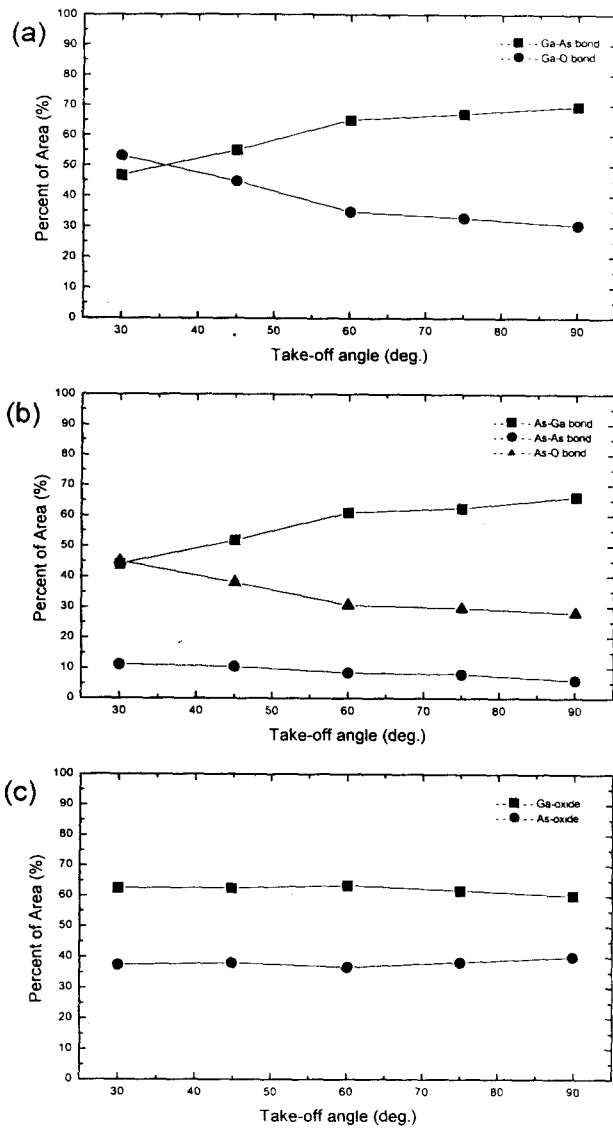


Fig. 5. Angle dependency of observed bonding species in (a) Ga 3d, (b) As 3d, and (c) O 1s photoelectron peaks.

$$\begin{aligned}
 I_n(\theta) &= I_0 \Omega_0 A \sigma_a(h\nu) D(E_a) L_a(\beta) T(E_a) \sin(\theta) \\
 &\times X_n (1 - \exp(-\frac{t}{\lambda_a(E_i) \sin\theta})) [\exp(-\frac{t}{\lambda_a(E_i) \sin\theta})]^{n-1} \\
 &= X_n I_{1\infty} (1 - \exp(-\frac{t}{\lambda_a(E_i) \sin\theta})) [\exp(-\frac{t}{\lambda_a(E_i) \sin\theta})]^{n-1} \quad \text{②}
 \end{aligned}$$

여기서 X_n 은 각 층의 분율을 나타낸다. 따라서 실제 각 층의 두께가 단원자층 정도라고 생각하면 이륙각의 변화에 따라 각 층에서 발생되어지는 광전자의 강도를 계산한 결과는 Fig. 8에 표현되어진 것과 같다. 층의 두께(d)를 3 Å, IMFP(λ)를 30 Å 이하 하면 정보 깊이내 ($3\lambda=90$ Å)에 존재하는 층의 수는 30개이며 임의의 이륙각에서 각 층에서 발생되어지는 광전자 강도의 합은 1이나 그 중 극표면에 존재하는 10개 층에서의 광전자 강도의 변화 결과만을 나타내었다. 첫째 층에 의한 강도의 영향은 이륙각이 커질수록 크게 감소함을 알 수 있으며 둘째 층이후의 층에 의한 강도의 영향은 이륙각이 커질수록 약간의 강도증가 이후 감

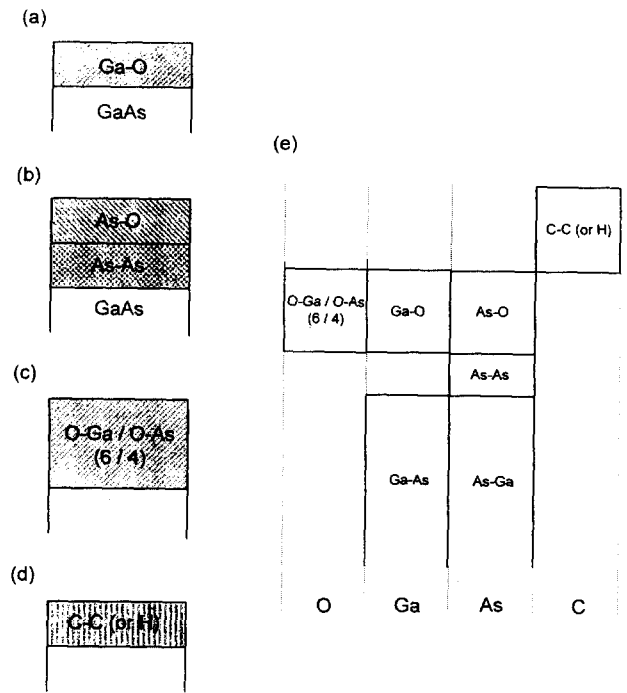


Fig. 6. Distribution of bonding species in bare GaAs; (a) Ga, (b) As, (c) O, (d) C, and (e) integrated semi-quantitative scheme.

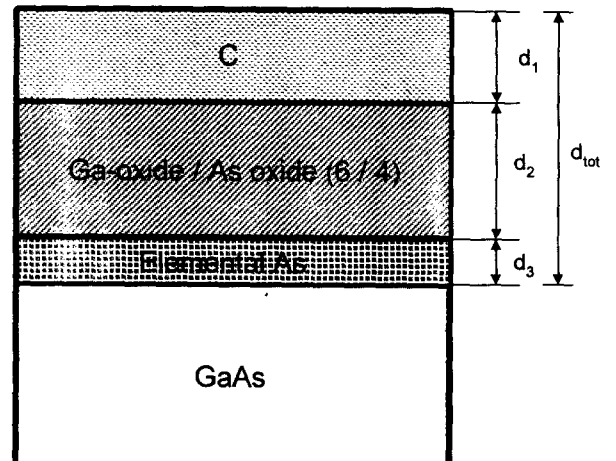


Fig. 7. Schematic diagram of surface bonding distribution in bare GaAs.

소하는 결과를 나타내고 있고 이륙각이 90°에 접근할수록 각 층의 강도에 미치는 영향은 작아짐을 알 수 있다. 만약 각 층이 완전한 층을 형성하지 못하고 일정한 분율을 가질 경우 각 층에서 발생되어지는 광전자의 강도는 X_n 에 따라 선형적으로 변화하게 된다. 이로써 층의 깊이 방향으로의 분포깊이와 분율이 고려되어진 이론강도를 구할 수 있고 또한 한 가지 이상의 원소로 이루어져 있을 경우는 각 원소의 IMFP를 고려해주면 각 층에서 발생되어지는 광전자의 이론강도를 이륙각의 변화에 따라 구할 수 있어 이의 실험치와의 비교를 통하여 깊이에 따른 원소분포를 얻을 수 있다. 따라서 식 ②를 이용하여 본 system의 표면 결합구조를 분

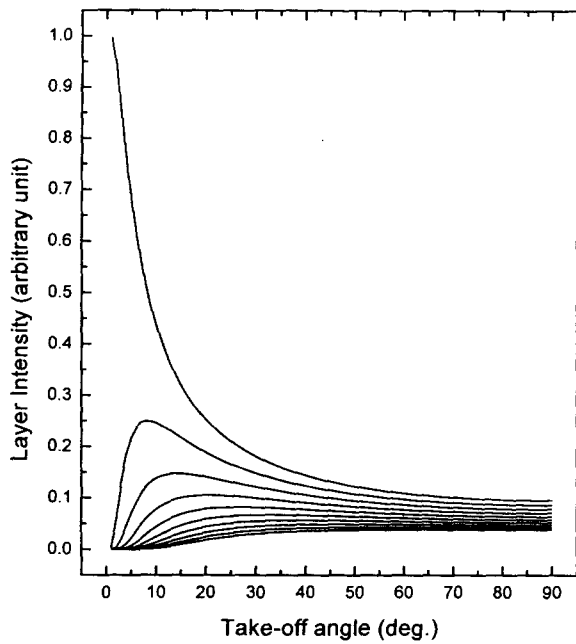


Fig. 8. Angle dependency of layer intensity in surface structure model.

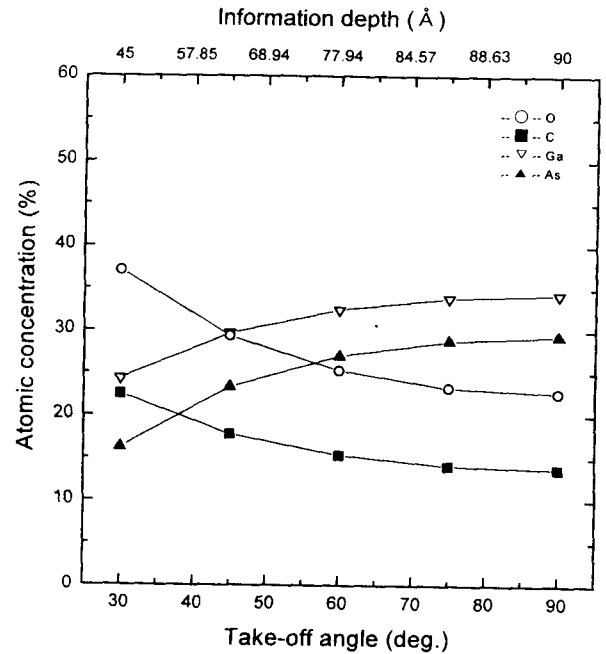


Fig. 10. The variation of atomic concentration with the changes of information depth in bare GaAs surface.

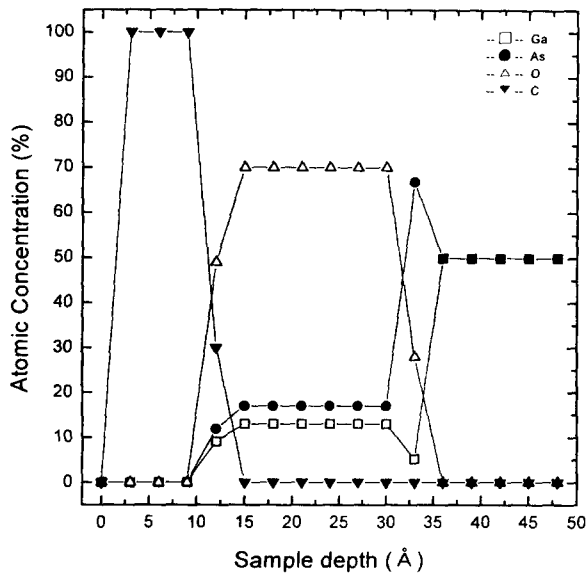


Fig. 9. Concentration depth profile of bare GaAs surface calculated using simple model.

석한 결과는 Fig. 9와 같다. 이를 위해 이론값과 실험값사이의 residual이 최소가 되는 점을 반복 수행에 의해 구하는 SSE(Sum square error)방법¹²⁾을 이용하였다.

$$SSE = \sum \left[\left(\frac{I_{i,1}(\theta)}{I_{i,s}(\theta)} \right)_{exp} - \left(\frac{I_{i,1}(\theta)}{I_{i,s}(\theta)} \right)_{calc} \right]^2$$

즉 기관 강도의 이륙각 의존성을 우선 고려해줌으로써 전체 표면 오염층의 두께를 이론적으로 구하였고 이후 최상부에 존재하는 탄소층을 구함으로써 기관과 탄소층사이에 존재하는 oxide 층과 elemental As층을 유도하여 본 system

의 깊이에 따른 성분분포를 유추하였다. 표면 오염층에 존재하는 Ga과 As의 양을 제외한 기관 성분의 Ga과 As의 양은 이륙각이 변함에 따라 각각 12.1~5.6 %, 12.6~6.4 %의 범위를 갖는데 이는 이론적으로 약 12원자층, $35.8 \pm 3.3 \text{ \AA}$ 의 표면층이 존재할때의 변화에 해당한다. 또한 탄소는 Fig. 3(b)에 나타난 바와 같이 이륙각이 변함에 따라 28.8~42.4 %까지 변하는데 이는 최상부에서 약 3원자층, $10 \pm 0.9 \text{ \AA}$ 에서 방출되어지는 광전자의 강도에 해당한다. 이로부터 기관과 탄소층사이에 존재하는 oxide층과 elemental As층은 각각 약 8 원자층, $24 \pm 2.1 \text{ \AA}$ 과 약 0.6 원자층, $1.8 \pm 0.3 \text{ \AA}$ 에 해당하는 강도를 나타냄을 알 수 있다.

위의 결과로부터 분석기의 이륙각의 변화에 따른 관찰 깊이의 변화를 고려한 시료 표면원소의 실질 조성비를 Fig. 10에 나타내었다. 이것은 존재하는 상들 각각의 밀도를 고려하여 구한 원소들의 원자수 비를 구한 것으로 존재하는 시료의 상태를 정확하게 표현하는 방법이다. 이륙각에 따른 변화 경향은 Fig. 3(b)의 ASF로 보정하여 구한 일반적인 표면조성 결과와 유사함을 관찰할 수 있었다. 그러나 Fig. 3(b)에서와 같이 원소의 깊이 분포가 고려되어지지 않은 일반적인 조성 분석인 경우 표면에 존재하는 원소 특히 탄소의 조성이 과장되게 나타나며 내부에 존재하는 Ga과 As의 조성은 상대적으로 작게 표현이 되어짐을 알 수 있다. 따라서 단지 특정 이륙각에 따라 ASF로 보정된 일반적인 표면조성결과는 분석깊이 영역에서 원자수의 비로써 정의되는 의미로서의 실질조성이 올바르게 표현되어지지 않은 결과임을 확인할 수 있다.

4. 결 론

GaAs (110) 벽개면과 Ar 이온으로 식각된 깨끗한 GaAs (100)면에 ARXPS 기술을 적용하여 분석기의 영향과 물질의 matrix effect를 포함하는 최적의 ASF를 Ga 3d와 As 3d에 대하여 구한 결과 각각 0.45, 0.57의 값을 얻을 수 있었다.

Bare GaAs (100)면에 ARXPS 분석기술을 적용하여 이륙각 변화에 따른 원소들의 광전자 방출세기의 변화를 관찰한 결과 최상층에는 탄소가 하부층으로는 Ga과 As이 주로 존재하며 산소는 중간층을 형성함을 알 수 있었다. 얻어진 각 원소의 결합상태 분석을 통하여 산소는 Ga, As와 결합하여 oxide 형태로 존재하고 As은 Ga-As 결합이외에 elemental As의 형태로도 존재함을 알았다. 이러한 여러 결합상태의 이륙각에 따른 강도변화와 원소의 IMFP, 내부깊이 및 분율에 따른 강도변화를 고려해줄 수 있는 simple structure model을 적용하여 simulation한 결과 GaAs 표면에 존재하는 총 오염층의 두께는 35.8 ± 3.3 Å이었으며 이에는 10 ± 0.9 Å의 산소층과 6 : 4의 분율을 갖는 Ga과 As oxides층이 24 ± 2.1 Å 두께로 존재하였고 또한 1.8 ± 0.3 Å의 elemental As 층이 표면으로부터 존재함을 알 수 있었다. 또한 위의 결과로부터 분석깊이 영역에서 존재하는 상들의 밀도를 고려한 원소들의 실질조성을 구하였는데 단지 특정 이륙각에 따라 일반적인 ASF로 보정된 표면조성 결과는 실제 시료의 상태를 정확히 나타내지 못함을 확인할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 한국전자통신연구소의 지원 (92206)에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고 문헌

1. V. Swaminathan and A. T. Macrander, *Materials Aspects of GaAs and InP Based Structure*, p. 2, Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, USA, (1991)
2. Y. Mada, K. Wada and Y. Wada, *Appl. Phys. Lett.*, **61**, 2993 (1992)
3. D. Landlheer, G. H. Yousefi, J. B. Webb, R. W. M. Kwok, and W. M. Lau, *J. Appl. Phys.*, **72**, 3516 (1994)
4. C. Y. Su, I. Lindau, P. W. Chye, P. R. Skeath, and W. E. Spicer, *Phys. Rev.*, **B25**, 4045 (1982)
5. G. Landgen, R. Ludeke, J. F. Morar, Y. Jugnet, and F. J. Himpsel, *Phys. Rev.*, **B30**, 4839 (1984)
6. F. Bartels and W. Monch, *Solid State Commun.*, **57**, 571 (1986)
7. K. A. Bertness, J. J. Yeh, D. J. Friedman, I. Lindau, and W. E. Spicer, *Phys. Rev.*, **B38**, 5406 (1988)
8. M. G. Kang, H. H. Park, K. S. Suh, and J. L. Lee, *Thin Solid Films*, (1996) in press
9. M. Pijolat and G. Hollinger, *Surf. Sci.*, **105**, 93 (1981)
10. S. Lecuyer, A. Quemerais, and G. Jezequel, *surf. Interface Anal.*, **18**, 257 (1992)
11. F. Verpoort, G. De Doncker, A. R. Bossuyt, L. Fiermans, and L. Verdonck, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **73**, 271 (1995)
12. J. E. Fulghum, *Surf. and Interface Anal.*, **20**, 161 (1993)
13. D. Briggs and M. P. Seah, *Practical Surface Analysis*, Vol. 1, 2nd ed., p. 134 and pp.223~229, John Wiley & Sons, New York, (1990)
14. C. S. Fadley, *Prog. Surf. Sci.*, **16**, 275 (1984)
15. J. L. Sullivan, W. Yu, and S. O. Saied, *Appl. surf. sci.*, **90**, 309 (1995)
16. S. Tanuma, C. J. Powell, and D. R. Penn, *Surf. Interface Anal.*, **20**, 77 (1993)
17. M. P. Seah and W. A. Dench, *Surf. Interface Anal.*, **1**, 2 (1979)
18. J. H. Scofield, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **8**, 129 (1976)
19. R. F. Reilman, A. Msezane, and S. T. Manson, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **8**, 389 (1976)
20. Jill Chastain, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin-Elmer Corporation, **252** (1992)
21. C. D. Thurmond, G. P. Schwartz, G. W. Kamlot, and B. Schwartz, *J. Electrochem. Soc.* **127**, 1366 (1980)
22. C. D. Wagner, *NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database*, vol. 10, National Institute of Standard and Technology, Gaithersburg, MD, (1989)
23. The Eclipse data system, Ver. 1.7, FISONS Instruments, (1995)
24. D. A. Shirley, *Phys. Rev.* **B5**, 4709 (1972)