

원격 SF₆ 플라즈마 방전을 이용한 GaAs 표면의 불화막 형성 및 그 MIS 특성

논문
12-7-2

Fluoridation of GaAs Surface using Remote SF₆ Plasma Discharge and Its MIS Properties

김광호*

(Kwang-Ho Kim*)

Abstract

Gallium fluoride films were directly grown on gallium arsenide (GaAs) using a radio frequency (RF) remote SF₆ plasma discharge system. The growth kinetics exhibited a rapid initial increase for about 1 hour, with no significant increase thereafter. Although the thickness of a fluoridated film increased as the substrate temperature increased, above 290 °C, the thickness of the film decreased. Rutherford backscattering spectrometry (RBS) showed that the GaF₃ films had almost stoichiometric composition. The as-grown films exhibited a current density of less than 1.3 × 10⁻⁶ A/cm² at a breakdown field of 1 MV/cm and a refractive index of 2.0 ~ 2.3 at a wavelength of 632.8 nm. Dielectric dispersion of the fluoridated films measured ranged from 100 Hz to 10 MHz at room temperature was not observed. A typical value of the dielectric constant was about 5 derived from 1 MHz capacitance-voltage (C-V) measurements. The minimum interface state density was estimated to be around 1 × 10¹² /cm² · eV.

Key Words(중요용어) : Fluoridation film(불화막), Fluoridation of GaAs surface(GaAs 표면의 불소화), SF₆ gas(SF₆ 가스), Remote SF₆ plasma(원격 SF₆ 플라즈마), Gallium fluoride(갈륨 불화물), GaF₃(GaF₃), GaAs MIS structure(GaAs MIS 구조), Interface state density(계면준위밀도)

1. 서 론

고속·저소비 전력 집적회로용으로 GaAs를 이용한 금속-절연체-반도체 전계효과 트랜지스터 (MIS-FET)의 유용성이 이미 30여년 전부터 알려져 왔음에도 불구하고 실제로 GaAs 표면의 반전층을 이용한 소자의 보고는 거의 없다¹⁻³⁾. GaAs MIS-FET의 실현을 방해하는 주요 이유는 GaAs위에 어떠한 절연물을 형성시키더라도 그 계면에 다량의 계면준위밀도가 존재하여 이들이 반도체의 에너지갭내

에서 Fermi 준위를 고정시켜서 반도체의 표면에 반전층이 형성되지 못하기 때문이다. 현재까지 GaAs 기판상에다 절연물막을 형성시키는 방법으로는 산화막, 질화막등을 증착시키는 퇴적법과 플라즈마, 전해액 등을 써서 GaAs기판을 직접 산화하는 법등 다양한 방법들이 시도되었으나 어떠한 방법에 의한 것도 게이트 절연막으로서 사용 가능한 전기적, 화학적으로 안정하면서도 반도체와 계면사이에서 계면준위밀도가 적고 뛰어난 계면 전자 전도특성을 나타내는 절연막을 얻기가 곤란하였다.

최근, 분자선 에피택시법을 이용하여 GaAs 기판위에 CaF₂ 및 SrF₂와 같은 불화물을 성장시키는 연구가 보고되어 디바이스에의 응용이 검토되었다⁴⁾. 이러한 박막을 GaAs MIS 디바이스에 적용시키고자 할 때에는 초고진공상태하에서 반도체와 박막을 연속적으로 성장시키기 때문에 반도체 표면에서의 오염이 제거될 가능성이 있어 주목을 받게 되었다. 한편, 불

* : 청주대학교 전자·정보통신·반도체공학부
(충북 청주시 상당구 내덕동 36, 전화 : 0431-229-8465, Fax : 0431-229-8432 E-mail : khkim@alpha94.chongju.ac.kr)
1999년 3월 17일 접수, 1999년 6월 15일 심사완료

화물인 GaF₃ 박막을 분자선 에피택시법을 이용하여⁵⁾ 혹은 불소 가스를 이용하여 GaAs 기판위에 형성시키는 연구도⁶⁾ 보고되었지만, 이 구조를 MIS 디바이스에 적용시키기에는 불충분하였다. 특히 GaF₃ 박막을 형성시킬 때 불소 가스를 쓰는 방법은 불소가스의 강한 반응성과 독성으로 인해 장치의 복잡화등 세심한 주의를 요하는 단점이 있다.

본 논문에서는 안전한 가스인 SF₆ 가스를 이용하여 원격 플라즈마 불소화방법으로 GaAs 표면을 불소화하여 박막을 얻는 새로운 방법을 최초로 제안하였다. 이 방법에 의한 박막형성의 기구 및 그 MIS 구조의 특성을 평가하였는 바, 이에 관하여 논의하기로 한다.

2. 실험 및 결과

2.1 실험방법

그림 1에 새로 제작한 수평형 원격 SF₆ 플라즈마 불소화 실험장치의 블록도를 보인다. 이 장치는 GaAs 표면 자체를 불소화하여 GaF₃ 박막을 형성시키는 반응영역과 기판반응영역과는 격리되어 SF₆ 가스를 13.56 MHz의 RF 전원으로 유도적으로 플라즈마화하는 영역(원격 이온화실)으로 구성되어 있다. 할로겐 램프를 quartz tube의 외부에 설치하여 기판가열을 행하도록 하였으며, 오염을 줄이기 위해 확산펌프를 설치하여 background 진공도를 10⁻⁶ Torr. 이하로 유지하게 하였다.

원격 SF₆ 플라즈마 실험장치내에서 불소화 실험을 하기 전에 이 시스템내의 잔류가스를 최소화하기 위해서 확산펌프로써 진공도를 10⁻⁶ Torr. 이하로 뽑아낸다. 불소화 실험에는 고순도(99.998%)의 SF₆ 가스를 사용했으며, 유량조절기(MFC)를 사용하여 유량을 정확하게 조절하였다. 불소화 실험에 있어서 기판의 온도는 230 ℃~350 ℃범위에서 행하였고, 압력은 0.1 Torr 로, 유량은 10 sccm으로 고정하였다. 불소 이온화를 위한 RF 전력은 50 W~200 W의 범위에서 실험을 행하였다. 막의 비유전율을 산출하고 박막의 유전분산특성을 평가하기 위해 고농도로 도핑된 p⁺-GaAs(100) 웨이퍼를 사용하였으며, 또한, 계면특성을 평가하기 위해 5~6 × 10¹⁵ cm⁻³인 농도를 갖는 n-GaAs(100) 웨이퍼를 사용하였다. 먼저, GaAs 웨이퍼를 유기 세정한 후, 황화 암모늄 ((NH₄)₂S_x) 용액에 5분정도 담가서 표면을 황(S)으로 passivation⁷⁾시켰다. 황화 암모늄 용액에서 표면처리한 후 즉시 반응로로 삽입하여 진공을 뽑았다.

반응로 압력과 온도가 안정화되면 원격 이온화실에서 13.56 MHz의 RF 전원을 공급하여 SF₆ 가스를 방전시킴으로써 기판표면을 불소화시켰다. 불소화 시간은 5분~240분까지 변화시켰다.

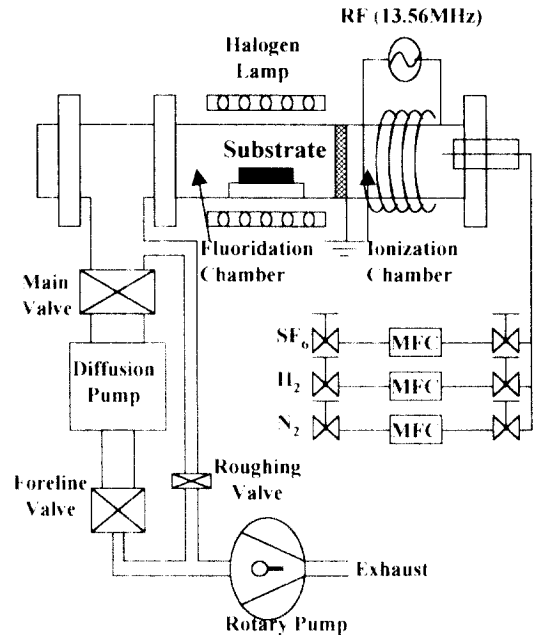


그림 1. 수평형 원격 SF₆ 플라즈마 불소화 실험장치의 블록도.

Fig. 1. Schematic diagram of parallel-type experimental apparatus for remote SF₆ plasma fluorination.

형성된 막내의 조성은 러더포드 후방산란 분석기(RBS)를 사용하여 평가하였다. 막의 두께와 굴절율의 평가는 632.8 nm의 파장을 갖는 ellipsometer를 사용하였다. 막에 Al전극을 증착시켜 MIS구조를 형성시켜 전류-전압 (I-V) 및 용량-전압 (C-V)특성을 평가하여 전기적 특성을 평가하였다.

2.2 성막 기구 및 제특성

그림 2에 불소화처리하지 않은 GaAs기판과(위쪽 스펙트럼) 불소화처리시킨 시료(아래쪽 스펙트럼)의 RBS 스펙트럼 결과를 보인다. 박막의 두께는 약 70 nm이다. 신호 대 잡음비를 개선하기 위하여 15 μC

의 이온 dose량을 사용하였다. 측정함에 있어서, 깊이 정밀도를 개선시키기 위해 시료의 <100> 법선방향에 대해 70° 기울여서 2.236 MeV 'He⁺' 이온을 조사시켰다. 그림 2에서의 깊이 정밀도는 정상적인 조사방법에 비교하여 3배 (즉, 1/cos 70°)정도 개선되었다. 스펙트럼에서 1.235 keV의 에너지에 해당하는 피크가 불소이고, 에너지가 증가되면서 수율이 떨어지는 첫 번째 어깨부분이 갈륨에 해당한다. 불소화시킨 후의 비소에 해당하는 신호는 낮은 에너지 쪽으로 80 keV정도 이동하고 있음을 알 수 있다. 이 사실은 실험중에 휘발성인 비소 불화물이 형성되어 불소화 처리중에 휘발되어 없어지는 것을 의미하는 것이다. 형성된 막에서의 F/Ga의 비는 불소와 갈륨으로부터의 수율 및 각 원소의 산란단면적을 고려하여 산출하면 약 3이다. 즉, 이것은 막이 GaF₃임을 의미하는 것이다. 불소화시킨 막내에는 SF₆에 포함된 황은 SIMS 및 RBS의 측정결과로는 검출되지 않았다.

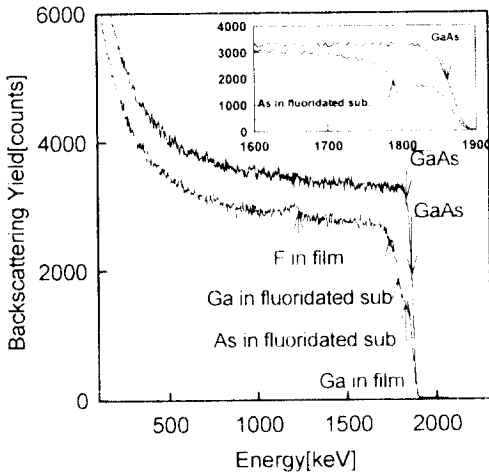


그림 2. 불소화처리하지 않은 GaAs기판과(위쪽) 불소화처리시킨 시료(아래쪽)의 RBS 스펙트럼.
Fig. 2. RBS spectra of an untreated GaAs wafer(upper) and a fluoridated sample(lower).

그림 3에 기판온도에 따른 불소화막의 두께 의존성을 보인다. 불소화 시간은 60분으로 고정시켰다. 이 그림에서 보면 알 수 있듯이 특이한 현상이 관측된

다. 즉, 온도가 증가함에 따라 막의 두께도 증가하고 있지만, 290 °C부근에서 최대로 된 다음, 이후에는 온도의 증가에 따라 오히려 막의 두께는 감소함을 알 수 있다. 이 현상은 GaAs에서는 온도가 약 300 °C부터 표면에서 As가 해리하기 시작하는 것과 관련¹¹⁾이 있다고 판단하고 있다.

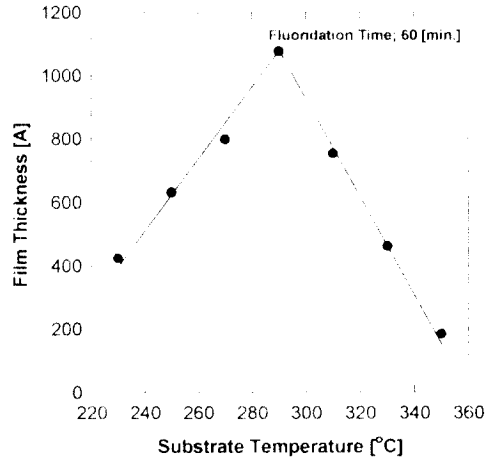


그림 3. 기판온도에 따른 불소화막의 두께 의존성.
Fig. 3. Fluoridated thin film thickness as a function of substrate temperature.

그림 4에 기판온도를 270 °C 및 290 °C에서 불소화시킨 박막의 시간에 따른 두께 의존성을 보인다. 불화막을 성장시킬 때의 조건은 유량은 10 sccm으로 고정하였고 압력은 0.1 Torr로 설정하였으며 RF 전력은 50 W이었다. 이 결과를 보면 확실히 1시간정도까지는 막의 성장이 빠르게 진행되고, 그 이후에는 거의 성장이 진행되지 않고 막자체가 반응과 성장의 장벽이 되고 있는 것을 알 수 있다. 이 사실은 이 기판온도에서는 불소화되는 원소들이 불소화된 막을 통해 아주 느리게 확산되기 때문에 일어나는 현상이라고 판단하고 있다. 불소화가 진행되는 동안 불소화막의 표면은 불소화중에 체적팽창이 일어나기 때문에 원래의 GaAs표면위치와 동일하지 않게 된다. 이러한 체적팽창은 GaF₃의 밀도와 원자량으로부터 산출한 몰당 체적(28.34 cm³/mol)이 GaAs의 몰당 체적(27.13 cm³/mol)보다 크기 때문에 발생하는 것이다. GaF₃와

GaAs의 밀도 및 원자량으로부터 산출해 보면 성장된 불소화막의 두께를 d_0 라고 하면 소비된 GaAs층은 약 $0.96d_0$ 가 된다. 이러한 원격 SF₆ 플라즈마 방전을 이용한 GaAs 표면의 불소화 박막의 성장기구에 관해서는 계속적으로 연구를 진행하고 있다. 한편, 성장된 박막은 X선회절측정에 의해 관찰한 결과 GaF₃에 해당하는 피크가 없었으므로 비정질 박막이라고 판단하고 있다.

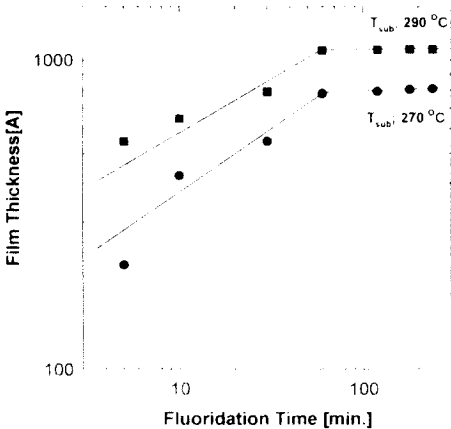


그림 4. 기판온도를 270 °C 및 290 °C에서 불소화시킨 박막의 시간에 따른 두께 의존성.

Fig. 4. Film thickness vs fluoridation time for films obtained at temperatures of 270 °C and 290 °C.

한편, p⁺-GaAs(100) 기판위에 형성시킨 막으로 제작한 MIM구조라고 불리는 커패시터로 막의 유전특성과 유전분산 관계 및 막의 누설전류 관계를 평가하였다. 그림 5에 290 °C에서 p⁺-GaAs(100) 기판을 불소화시킨 막을 갖는 MIM구조에 대한 누설전류의 전계 의존성을 보인다. 형성시킨 불소화막의 누설전류는 1 MV/cm의 전계에서 1.3×10^{-8} A/cm² 이하였으며, 이 전계값에서의 막의 저항율은 7.7×10^{13} Ω·cm이었다. 또한 MIM구조의 C-V특성으로부터 산출한 막의 비유전율은 약 5이었으며, 파장이 632.8 nm인 ellipsometer로 측정된 막의 굴절율은 2.0 ~ 2.3이었다. 또한 실온에서 측정된 100 Hz ~ 10 MHz 범위내에서의 막의 비유전율 변화, 즉, 유전분산은 관측되지 않았다.

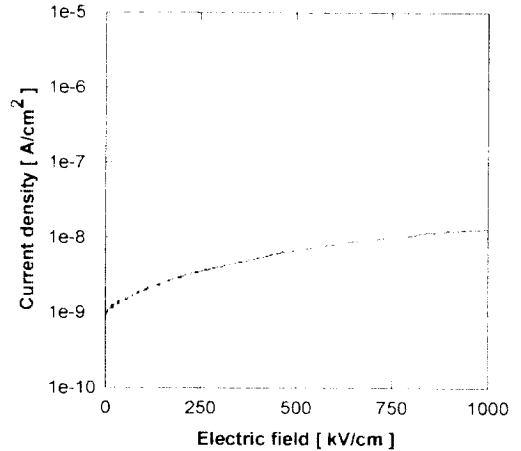


그림 5. p⁺-GaAs(100) 기판을 불소화시킨 막을 갖는 MIM구조에 대한 누설전류의 전계 의존성

Fig. 5. Leak current density dependence of a MIM capacitor.

그림 6에 290 °C에서 Si 도핑된 n-GaAs(100) 기판을 불소화시킨 막을 갖는 MIS 커패시터의 1 MHz C-V 특성을 보인다. 비교를 위하여 이상적 고주파특성의 곡선을 파선으로 보였다. 막의 두께는 54 nm이고 기판의 전자농도는 5.8×10^{15} cm⁻³이다. 이 곡선은 아직 최적화되지 않은 상태에서 불소화시킨 시료의 결과이지만, 동 그림의 바이어스 인가범위에서 측정된 C-V 곡선은 측정상태에 도달해 있음을 알 수 있다. 이 사실은 GaAs 에너지 밴드갭의 midgap 위쪽에는 Fermi 준위가 고정되지 않는다는 것을 의미하는 것이다. 그러나 역바이어스를 인가하는 반전상태쪽의 특성을 보면 반전되었다는 증거는 없고, 계면에는 아직도 많은 계면준위가 존재하여 midgap 아래쪽에는 Fermi 준위가 고정되고 있다고 판단된다. 또한 이 그림에서 관측되는 것처럼 C-V 곡선은 이상적 고주파특성의 곡선보다 +쪽으로 shift되고 있고 캐리어 주입형태의 hysteresis 특성을 나타내고 있다. 이는 막내에 음의 전하들이 존재하고 있으며 GaF₃/GaAs 계면에 다량의 계면준위가 존재하기 때문에 기인되는 것으로 판단하고 있다. 이 C-V 곡선으로부터 고주파법을 이용하여 산출한 최소 계면준위밀도는 약 1×10^{12} cm⁻²·eV이었다.

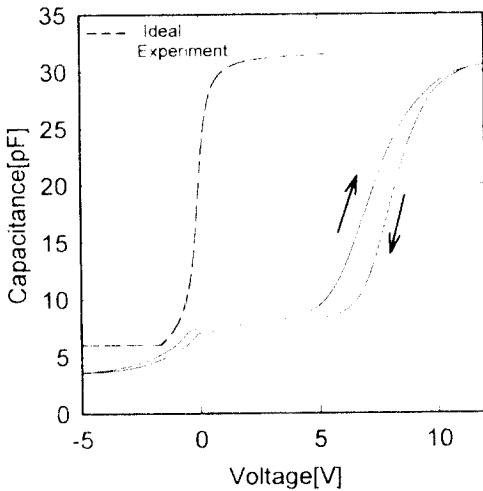


그림 6. 불소화시킨 박막을 이용한 MIS 커패시터의 1 MHz C-V 특성.

Fig. 6. 1 MHz C-V characteristics of a MIS capacitor using a fluoridated thin film.

3. 결 론

SF₆ 가스를 이용하여 원격 플라즈마 불소화방법으로 GaAs(100) 표면을 불소화하여 GaF₃ 박막을 얻는 새로운 방법을 제안하였으며 그 박막형성의 기구와 그 MIS 구조의 특성을 평가하였다. 형성된 막은 불소와 갈륨으로부터의 수율 및 각 원소의 산란단면적을 고려하여 산출하면 GaF₃임을 알 수 있었다. 온도가 증가함에 따라 불소화막의 두께도 증가하고 있지만, 290 °C 부근에서 최대로 된 다음, 이후에는 온도의 증가에 따라 오히려 막의 두께는 감소되는 현상이 관측되었다. 이 현상은 GaAs의 표면에서 As가 해리하기 시작하는 것과 관련이 있다고 판단하고 있다. 또한, 막은 1시간 정도까지의 초기에 성장이 빠르게 진행되고, 그 이후에는 거의 성장이 진행되지 않는 바, 이 사실은 이 기판 온도에서는 불소화되는 원소들이 불소화된 막을 통해 아주 느리게 확산되기 때문에 일어난 현상이라고 판단하고 있다. C-V 곡선으로부터 산출한 최소 계면준위밀도는 약 $1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{eV}$ 이었다. 형성시킨 불소화막의 누설전류는 1 MV/cm의 전계에서 $1.3 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$ 이하였으며, 이 전계값에서의 막의 저항율은 $7.7 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ 이었다. 또한 p⁺-GaAs(100) 기판위에 형성시킨 구조의 C-

V 특성으로부터 산출한 막의 비유전율은 약 5이었으며, 632.8 nm인 파장에서 측정된 막의 굴절율은 2.0 ~ 2.3이었다. 또한 실온에서 측정된 100 Hz ~ 10 MHz 범위내에서의 막의 유전분산은 관측되지 않았다.

감사의 글

이 논문은 1998년 한국학술진흥재단의 학술연구비에 의하여 지원되었음.

참 고 문 헌

1. T. Ito and Y. Sakai, "The GaAs Inversion-type MIS Transistors", Solid-State Electronics, vol. 17, pp. 751-759, 1974.
2. T. Waho and F. Yanagawa, "A GaAs MIS-FET Using an MBE-Grown CaF₂ Gate Insulator Layer", IEEE Electron Device Lett., vol. EDL-9, pp. 548-549, 1988.
3. M. Passlack, M. Hong, J. P. Mannaerts, S. N. G. Chu, R. L. Opila and N. Moriya, "In-Situ Ga₂O₃ Process for GaAs Inversion/Accumulation Device and Surface Passivation Applications", IEEE International Electron Devices Meeting (IEDM) Tech. Dig., pp. 383-386, 1995.
4. K.-H. Kim, H. Ishiwara, T. Asano and S. Furukawa, "Improvement of the Interface Properties of Fluoride/GaAs(100) Structures by Postgrowth Annealing", Jpn. J. Appl. Phys., vol. 27, pp. L2180-L2182, 1988.
5. H. Ricard, K.-H. Kim, K. Aizawa and H. Ishiwara "Electrical Properties of Gallium Fluoride(GaF₃)/GaAs Interface with and without Sulfur Treatment", Jpn. J. Appl. Phys., vol. 29, pp. L2469-L2462, 1990.
6. A. S. Barriere, G. Goutonier, G. Gevers, H. Guegan, T. Seguelond, A. Thabti and D. Bertault, "Preparation and Characterization of Gallium(III) Fluoride Thin Films", Thin Solid Films, vol. 173, pp. 243-252, 1989.
7. J.-F. Fan, H. Oigawa and Y. Nannichi, "The Effect of (NH₄)₂S Treatment of the Interface Characteristics of GaAs MIS Structures", Jpn. J. Appl. Phys., vol. 27, no.

- 7, pp. L1331-L1333, 1988.
8. R. Z. Bachrach, R. S. Bauer, P. Chiaradia and G. V. Hansson, "Surface phases of GaAs(100) and AlAs(100)", J. Vac. Sci. & Technol., vol. 18, no. 3, pp. 797-801, 1981.
9. L. M. Terman, "An Investigation of Surface States at a Silicon/Silicon Dioxide Interface Employing Metal-Oxide-Silicon Diodes", Solid-State Electron., vol. 5, pp. 285-299, 1962.