The Journal of the Korean Institute of Electrical and Electronic Material Engineers. Vol. 9, No. 4, pp.372-378,1996.

B 이온을 주입시킨 GaAs의 Photoreflectance에 관한 연구

논 문
9-4-6

A Study on the Photoreflectance of B Ion Implanted GaAs

최 현 태*, 배 인 호*
(Hyun-Tae Choe, In-Ho Bae)

Abstract

The photoreflectance(PR) spectra of B ion implanted semi-insulating(SI) GaAs were studied. Ion implantation was performed by 150keV implantation energy and $1\times10^{12}\sim10^{15}$ions/cm^2 doses. Electronic band structure was damaged by ion implantation with above 1×10^{13}ions/cm^2 dose. When samples were annealed, "A" peak was observed at 30~40meV below band gap(E_g). It should be noted that this energy is close to the ionization energies of Si_{As} and Ge_{As} in GaAs which are also found as impurities in LEC GaAs, it is therefore possible that this feature is related to Si_{As} or Ge_{As} and B ions by implanted defect associated with them. From PR spectra of etched samples which is as-implanted by 1×10^{14} and 1×10^{15}ions/cm^2 dose, the depth of destroyed electronic band structure was from surface to 0.2μm below surface.

Key words(중요용어) : Photoreflectance(변조 분광법), Ion implantation(이온 주입), Electronic band structure(전자적 밴드 구조),

1. 서 론

이온 주입은 반도체내에 불순물을 분포시키는 방법으로서 확산에 비해 불순물량을 정확하게 제어할 수 있고 또한 원하는 부분에 국소적으로 불순물을 주입할 수 있기 때문에 현재 고밀도 집적회로의 제작 공정에 필수적으로 사용되고 있는 중요한 기술이다. 반면 이온주입시 반도체 표면의 손상 및 결정내 격자 상태의 파괴라는 중대한 문제점을 가지고 있다. 따라서 이러한 문제점들을 해결하기 위해서는 이온주입시 발생된 시료의 물성 변화를 정확하게 분석하는 것이 무엇보다도 선결되어야만 한다[1].

최근 PR(photoreflectance)법은 화합물 반도체 및 이종 접합 구조 반도체의 특성을 연구하는데 있어 중요한 분석법이 되고 있다[2]. 그러나 이온 주입 시료에 대한 연구로는 Hall[3], secondary ion mass spectroscopy(SIMS)[4], photoluminescence (PL)[5], deep level transient spectroscopy (DLTS)[6], photo-induced current transient spectroscopy(PICTS)[7], thermally stimulated current(TSC)[8], Ramann[9] 등 많은 방법들로 활발하게 연구가 되어 왔지만, PR법에 의한 연구는 거의 미비한 실정이다[10, 11].

본 연구에서는 B 이온이 주입된 반절연성 GaAs (100) 시료의 전자적 구조를 PR법을 이용하여 이온주입 조사량의 변화, 이온 주입후의 열처리 및 식각에 따른 특성을 조사, 분석하였다.

2. 이온 주입 및 PR 실험 방법

본 연구에 사용된 시료는 liquid encapsulated Czochralski(LEC)법으로 불순물을 첨가시키지 않고 성장된 반절연성 GaAs(100)이다. 시료를 trichloroethylene, acetone, methanol의 순서로 5분간 담근 후, 탈이온수로 헹구고 질소 가스로 건조시켰다. 그리고 표면 처리된 GaAs 시료를 이온 주입시 채널닝 효과를 방지하기 위해 이온 조사 방향으로부터 7° 기울인 후, 주입 에너지를 150keV로 고정하고, 조사량을 $1\times10^{12}\sim1\times10^{15}$ions/cm^{2}으로 B 이온을 주입시킨 후, 온도 450~800℃에서 1l/min의 아르곤 가스 분위기로 20분간 열처리시켰다.

PR 측정은 10mW의 He-Ne 레이저를 변조 광

* : 영남대학교 물리학과
접수일자 : 1996년 2월 11일
심사완료 : 1996년 3월 18일

원으로 이용하였고, 500W의 텅스텐 전구를 probe 광으로 사용하였으며, 변조광의 주파수는 광단속기를 이용하여 100Hz로 고정하였다. 측정 온도는 상온(300K)이며, 실험 장치는 일반적으로 이용되는 구성 방법을 따라 배치하였다[12].

3. 실험 결과 및 논의

그림 1은 반절연성 GaAs에 B 이온을 주입하기 전의 PR 스펙트럼을 나타낸 것이다. PR 스펙트럼들은 다음과 같이 잘 알려진 3차 미분 형태의 함수를 사용하여 분석하였다[13]

$$\Delta R/R = Re[\sum Ce^{i\theta}(E - E_{cp} + i\Gamma)^{-n}]$$

여기서 C와 θ는 각각 진폭과 위상을 나타내며, E는 probe 빔의 에너지이고, E_{cp}와 Γ는 각각 임계점의 에너지와 평탄 인자이다. n은 임계점의 차원을 나타내며, n의 값이 2일 경우 엑시톤, 2.5일 경우 3차원적인 밴드간의 전이, 3일 경우 2차원적인 밴드간의 전이를 각각 표현한다.

이온주입전 시료의 PR 스펙트럼은 반절연성 GaAs의 전형적인 형태를 보이고 있으며[14], 위의 식에서 n=2를 사용하여 얻은 E_{cp}값은 1.416eV이었다. 이 값은 Sydor등이[15] 반절연성 GaAs에 n=2의 값을 사용하여 구한 값과 일치하였다.

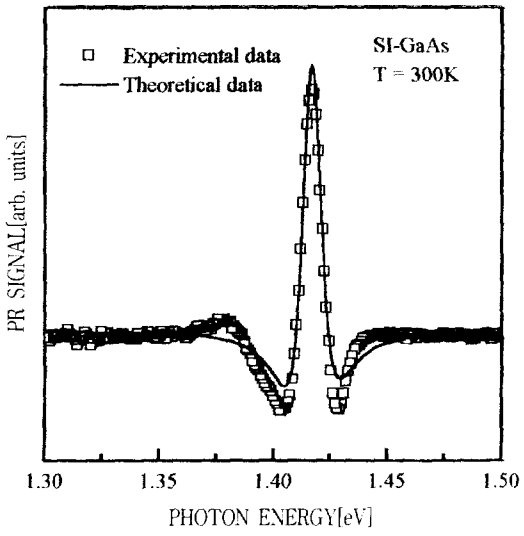


그림 1. 반절연성 GaAs의 PR 스펙트럼

Fig. 1. PR spectrum of semi insulating(SI) GaAs.

그림 2는 이온 주입 조사량에 따라 측정한 PR 스펙트럼이다. 그림에 나타난 바와 같이 조사량의 증가에 따라 전반적으로 신호 형태가 완만해지며, 1×10^{14}ions/cm^2 이상의 시료에서는 신호가 완전히 사라짐을 볼 수 있다. 이는 주입된 이온들에 의해 시료 표면이 파괴되어 전자적 밴드 구조가 형성되지 않기 때문이다[16]. 특히 1×10^{12}ions/cm^{2}의 조사량으로 주입된 시료의 경우, 신호의 진폭($\Delta R/R$)과 완만한 정도(Γ)가 이온 주입 전의 시료에 비해 각각 8.6배 및 6.3meV로 크게 증가하였는데 이는 1×10^{12}ions/cm^{2}의 조사량에 의한 격자 손상이 시료의 밴드 구조에 영향을 줄만큼 심하지 않은 반면, 주입된 B 이온에 의한 표면 전장의 증가로 인한 결과이다. 그림 3은 이온 주입된 시료의 조사량에 따른 진폭 변화를 나타낸 것이다.

그림 4는 B 이온이 주입된 시료들의 열적 효과를 조사하기 위해 150keV의 주입 에너지와 1×

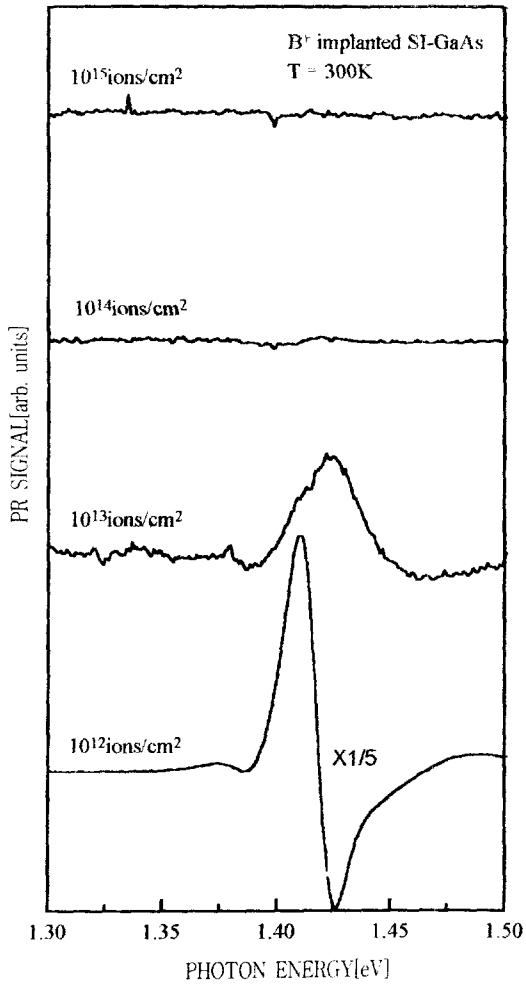


그림 2. 이온을 주입시킨 시료의 PR 스펙트럼

Fig. 2. PR spectra of ion implanted SI-GaAs.

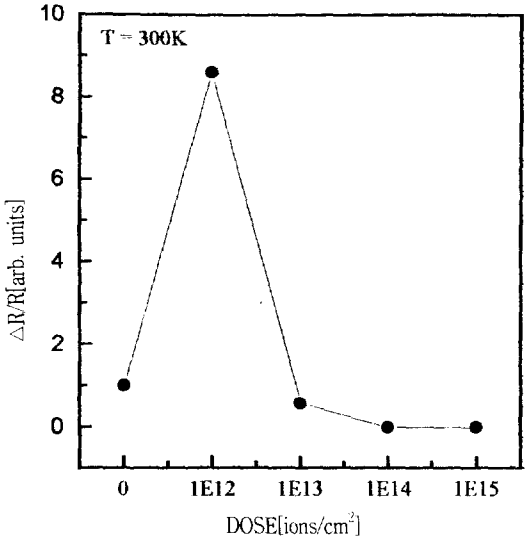


그림 3. 조사량의 증가에 따른 진폭 변화

Fig. 3. The amplitude variation with increasing of dose.

10^{12}ions/cm^{2}의 조사량으로 이온을 주입시킨 반절연성 GaAs(100) 시료의 열처리 온도에 따라 측정한 PR 스펙트럼을 나타낸 것이며, 그림 5는 열처리된 모든 시료들에서 측정한 PR 스펙트럼의 진폭 변화를 열처리 온도에 따라 나타낸 것이다.

이온이 주입된 시료들을 열처리한 결과, 열처리 온도 450℃에서 밴드 신호(E_g)외에 밴드 신호보다 30~40meV 정도 낮은 곳에서 그림 4에서 표시한 것과 같이 A 피크가 모든 시료에서 관측되었다. 이러한 A 피크의 생성에 대해, Gal 등[17, 18, 19] 여러 저자들은 각기 다른 성장 시스템에서 성장시킨 반절연성 GaAs 또는 n-GaAs에서, 본 연구에서와 같은 A 피크를 관측했으며, 이는 GaAs내에 존재하는 잔여 불순물 즉, As 자리에 점유된 Si(Si_{As}) 및 Ge(Ge_{As}) 또는 이들과 결합된 복합적인 결함에 의한 표면 전장의 변조에 기인된다고 보고하였다. 따라서 본 연구에서는 그림 1의 이온을 주입하기 전의 시료에서는 관측되지 않았던 A 피크가 B 이온을 주입시키고, 열처리한 시료에서 관측된 것으로 보아, 주입된 B 이온들과 시료 내의 잔여 불순물들이 열처리에 의해 활성화 되어 결합을 이룸으로써 A 피크가 생성된 것으로 추정된다.

그림 5는 조사량이 1×10^{12}~1×10^{15}ions/cm^{2}의 범위에서 E_g 및 A 피크의 진폭을 열처리 온도 함수로 나타내었다. 그림 5(a)에서 본 바와 같이 조사량 1×10^{12}ions/cm^{2}의 시료의 경우 열처리를 하지 않은 시료에서 밴드 신호가 가장 크며, 열처리 온도가 증가할수록 밴드 신호가 감소하는 반면, 450℃의 열처리에서 생성된 A피크는 600℃의 열처리 온도까지 계속 유지되다가, 그이상의 온도에서는 밴드 신호와 함께 감소하였다. 이와 같은 현상은 150keV의 주입 에너지와 조사량 1×10^{12}ions/cm^{2}의 이온 주입으로는 표면의 전자적 밴드 구조가 파괴되지 않았으며, 오히려 열처리 온도의 증가에 따라 주입된 B 이온과 시료내의 잔여 불순물들과의 결합으로 인한 표면 전장의 변조 효과가 큰 것으로 밝혀졌다. 한편 조사량이 1×10^{13}ions/cm^2 이상의 시료 즉, 그림 5(b)에서는 이

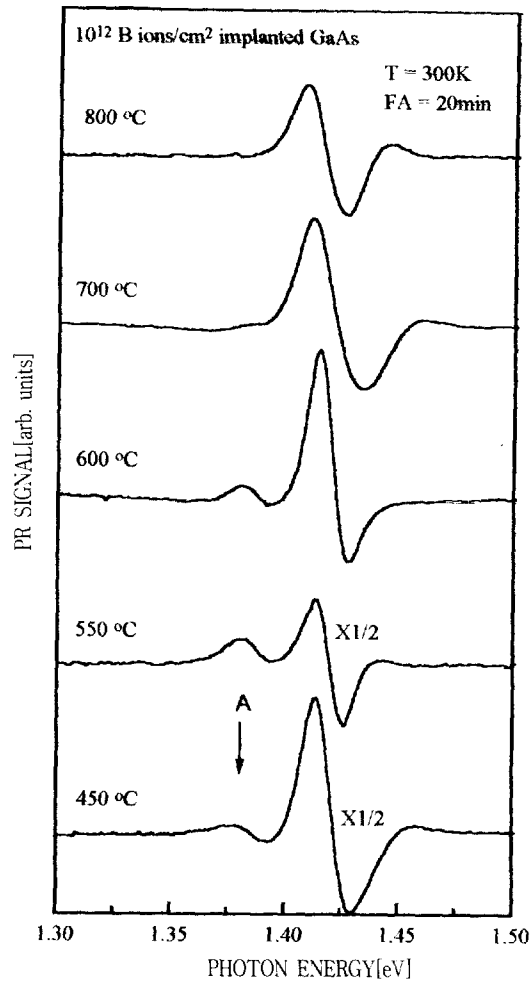
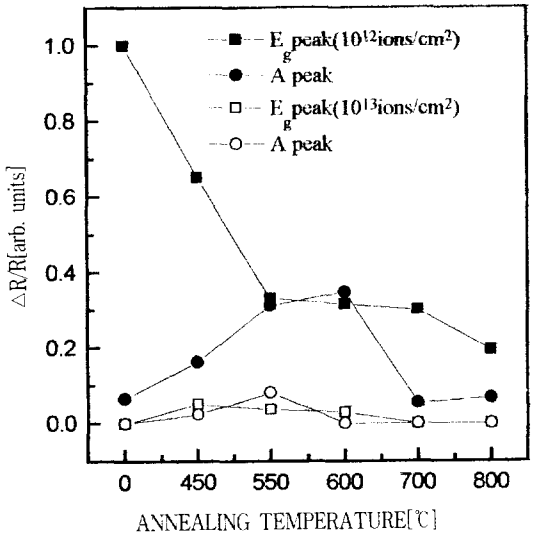
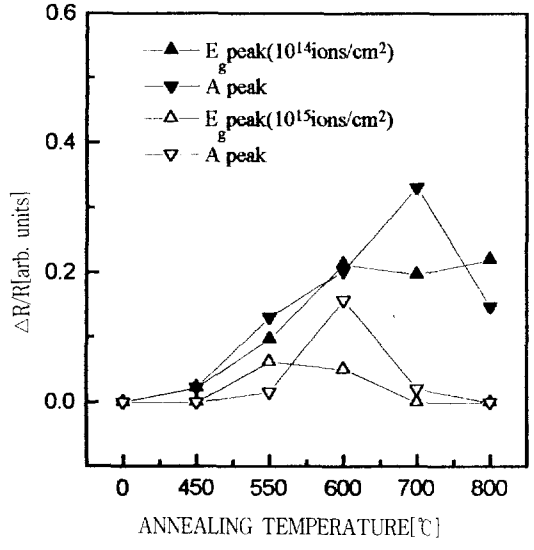


그림 4. 조사량이 1×10^{12}ions/cm^{2}으로 주입된 시료의 열처리 온도에 따른 PR스펙트럼

Fig. 4. PR spectra of ion implanted and annealed sample(1×10^{12}ions/cm^2, 450~550℃).



(a)



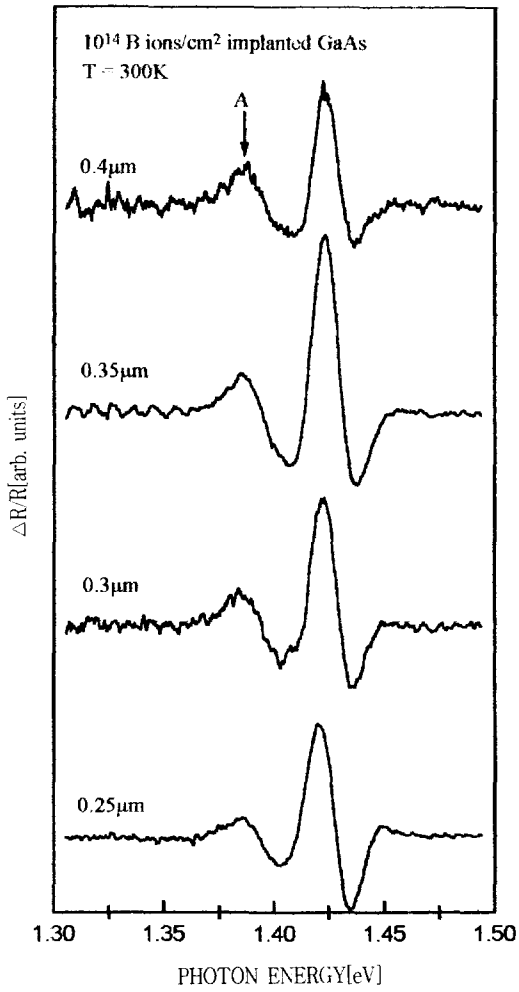
(b)

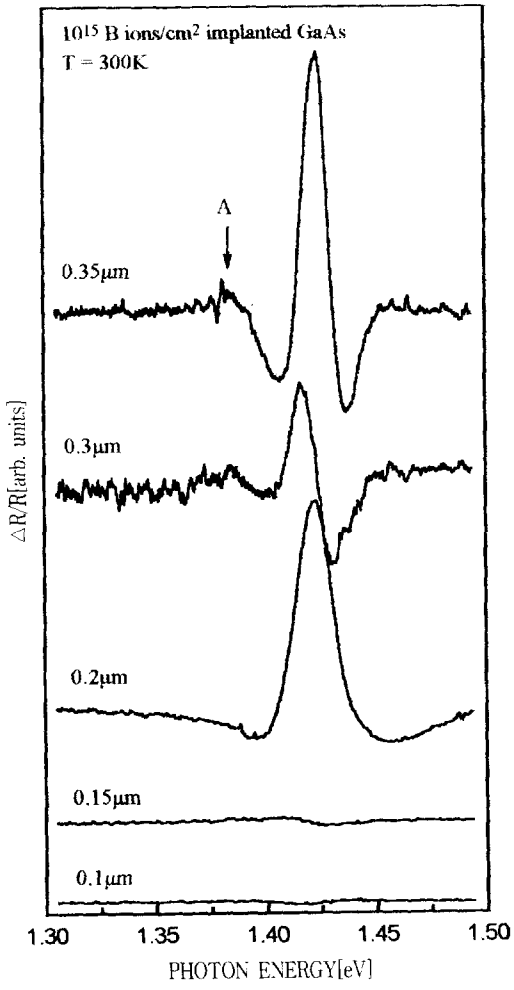
그림 5. 열처리 온도에 따른 A피크와 밴드 신호의 변화
(a) 조사량이 1×10^{12} 및 1×10^{13}ions/cm^{2}인 시료
(b) 조사량이 1×10^{14} 및 1×10^{15}ions/cm^{2}인 시료

Fig. 5. Variation of a peak and band signal with annealing temperature.
(a) 1×10^{12} and 1×10^{13}ions/cm^2 dose sample
(b) 1×10^{14} and 1×10^{15}ions/cm^2 dose sample

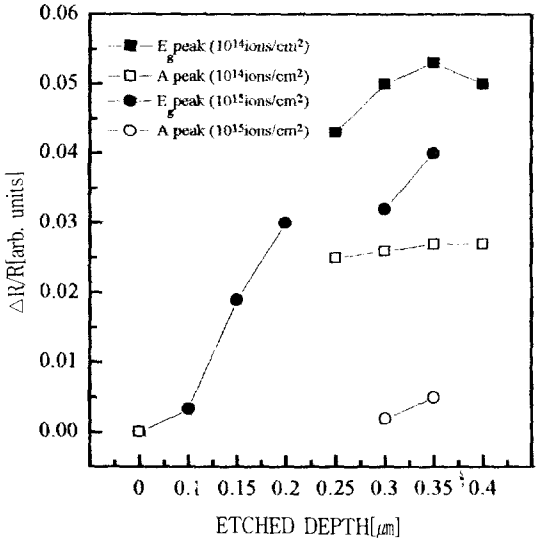
온 주입에 의한 시료 표면의 격자 손상이 시료의 전자적 밴드 구조에 영향을 주고 있으며, 열처리 온도의 증가에 따라 밴드 신호가 나타나는 것으로 보아 열처리에 의해 시료 표면의 전자적 밴드 구조가 형성되었음을 알 수 있다. 반면 A피크는 조사량이 1×10^{12}ions/cm^{2}의 시료에서와 같은 현상을 보이고 있는 것으로 보아 A피크를 형성시키고 있는 시료내의 잔여 불순물들과 결합된 B 이온들이 450℃에서 600℃의 열처리에서 활성화되며 그이상의 온도에서는 서로 해리가 일어나는 것으로 보여진다.

그림 6은 이온 주입에 의해 표면의 전자적 밴드 구조가 파괴되어 PR 스펙트럼이 관측되지 않았던 조사량이 1×10^{14} 및 1×10^{15}ions/cm^{2}인 시료에서 표면으로부터 어느 정도 깊이까지 전자적 밴드 구조가 손상이 되었는지를 알아보기 위해 시료를 21℃의 H_2SO_4:H_2O_2:H_2O(8:1:1)의 식각용액으로 표면





(a



(b)

그림 6. 식각된 시료들의 PR 스펙트럼
(a) 조사량이 1×10^{14} 및 1×10^{15}ions/cm^{2}인 시료의 PR 스펙트럼
(b) 식각깊이에 따른 PR 스펙트럼의 진폭 변화

Fig. 6. PR spectra of etched samples.
(a) 1×10^{14} and 1×10^{15}ions/cm^2 dose sample
(b) amplitude variation with etched depths

을 식각하여 측정한 PR 스펙트럼과 진폭의 크기를 나타낸 것이다. 이때 식각률은 200Å/sec 정도이다[20]. 그림에 나타난 것과 같이 두 시료 모두 0.2μm정도 식각했을 때 밴드 신호가 나타나는 것으로 보아 표면으로부터 0.2μm의 깊이 내에서 시료의 전자적 밴드 구조가 파괴되었으며, 0.2μm 깊이 이상에서는 주입된 B 이온과 시료내의 잔여 불순물들에 의한 A 피크도 밴드 신호와 함께 관측되었다.

4. 결 론

본 연구에서는 LEC법으로 성장된 반절연성 GaAs(100)에 150keV의 주입 에너지와 $1\times10^{12}\sim1\times10^{15}$ions/cm^{2}의 조사량으로 B 이온을 주입시킨 시료에서 PR 실험을 한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 시료 표면의 전자적 밴드 구조는 이온의 조사량이 1×10^{13}ions/cm^{2}의 시료부터 손상이 되었고, 1×10^{15}ions/cm^2 조사량으로 이온이 주입된 시료에서는 완전히 파괴되었다.
2) 이온이 주입된 시료들을 열처리한 결과 450℃의 열처리 온도에서 밴드 신호보다 30~40meV 정도 낮은 곳에서 A피크가 관측되었으며, 이는 시료 내에 존재하는 잔여 불순물들과 주입된 B 이온과의 결합에 의한 것으로 추정된다.
3) 이온 주입에 의해 시료 표면의 전자적 밴드 구조가 완전히 파괴된, 조사량이 1×10^{14} 및 1×10^{15}ions/cm^{2}인 시료를 표면으로부터 여러 깊이로 식각을 하여 PR 실험을 한 결과, 두시료 모두 표면으로부터 0.2μm의 깊이 내에서 전자적 밴드 구조가 파괴되었다는 것을 알았다.

※ 이 논문은 1995학년도 영남대학교 학술연구조성비에 의한 것임.

참 고 문 헌

1. Maria J.S.P. Brasil and D. Motisuke, "Deep center characterization by photo-induced transient spectroscopy.", J. Appl. Phys., **68 (7)**, pp. 3370-3376, 1990.
2. H. Shen, Z. Hang, S. H. Pan and Fred H. Pollak, "Dependence of the photoreflectance of semi-insulating GaAs on temperature and pump chopping frequency.", Appl. Phys. Lett., **52(24)**, pp.2058-2060, 1988.
3. F. Orito, S. Kawabata and Y. Yamada, "Influence of boron related defects on activation of Silicon implanted into undoped semi-insulating GaAs.", J. Appl. Phys., **63(8)**, pp.2691-2693, 1988.
4. J. Vellanki, R. Nadella and M. Rao, "Highly conductive buried n^+ layers in InP : Fe created by MeV energy Si, S and Si/S implantation for application to microwave device.", J. Electronic Materials, **22(1)**, pp.73-80, 1993.
5. Z. Zhu, H. Mori and T. Yao, "Observation of activation of Li atoms in ZnSe by photoluminescence.", J. Appl. Phys., **73(3)**, pp. 1146-1150, 1993.
6. L. He and W. A. Anderson, "The effect of Boron, Oxygen and Fluorine in ion implantation GaAs.", J. Electronic Materials, **22(3)**, pp.323-329, 1993.
7. 최현태, 김인수, 이철욱, 손정식, 김영일, 배인호, "PICTS 방법에 의한 Boron 이온을 주입시킨 반절연성 GaAs의 깊은준위에 관한 연구.", 전기전자재료학회지, **8(4)**, pp.426-433, 1995.
8. J. Zhao, Z. Fang, L. Shan and T. E. Schlesinger, A. G. Milnes, "Defects due to nonstoichiometric growth in semi-insulating GaAs and their effects on Si implantation activation efficiency.", J. Appl. Phys., **66(11)**, pp.5440-5443, 1989.
9. H. Nishi, "Ion implantation for high-speed Ⅲ-VIC$_s$.", Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, **B7(8)**, pp.395-401, 1985.
10. R. L. Brown, L. Schoonveld, L.L. Abels, S. Sundaram and P. M. Raccah, "Electro-reflectance of ion-implanted GaAs.", J. Appl. Phys., **52(4)**, pp.2950-2957, 1981.
11. J. S. Hwang, S. L. Tyan, M. J. Lin and Y. K. Su, "Studies of interband transition and thermal annealing effects on ion-implanted (100)GaSb by phoyoreflectance and raman spectra." Solid State Communications, **80 (10)**, pp.891-896, 1991.
12. 배인호, 김인수, 이철욱, 최현태, 김말문, 김상기, "Liquid-phase epitaxy로 성장시킨 $Al_xGa_{1-x}As(x\leq0.15)$의 photoreflectance." 전기전자재료학회지, **7(4)**, pp.300-305, 1994.
13. D. E. Aspnes, "Third-derivative modulation spectroscopy with low-field electroreflectance.", Surface Science, **37**, pp.418-442, 1973.
14. J. L. Shay, "Photoreflectance line shape at the fundamental edge in ultrapure GaAs." Physical Review B, **2(4)**, pp.803-808, 1970.
15. M. Sydor, J. Angelo and J. Wilson, "Photoreflectance from GaAs/GaAs interfaces.", Physical Review B, **40(12)**, pp.8473-8484, 1898.
16. N. Bottka, D. K. Gaskill, R. S. Sillimon, R. Henry and R. Glosser, "Modulation spectroscopy as a tool for electronic material characterization.", J. Electronic Materials, **17(2)**, pp.161-170, 1988.
17. M. Gal, R. Shi and J. Tann, "On the nature of photoreflectance line shape in GaAs." J. Appl. Phys., **66(12)**, pp.6196-6198, 1989.
18. H. Bhimnathwala and J. M. Borrego, "Surface chracterization of LEC SI-GaAs using photoreflectance with sub-bandgap excutation." Solid State Electronics, **35(10)**, pp.1503-1511, 1992.
19. C. Durbin, J. P. Estrea and R. Glosser, "Anomalous splitting in the photoreflectance response of semi-insulating GaAs and correlation with EL2." Appl. Phys. Lett., **61(13)**, pp.1549-1551, 1992.
20. M. J. Howers and D. V. Morgan, "Gallium Arsenide Materials, Devices, and Circuits", Wiley, pp139, 1986.