

## Si(111) Homoepitaxial 성장에서 중간금속이 미치는 영향

곽호원 · 이의완 · 박동수 · 이상윤 · 이충화 · 김학봉 · 이운환\*

경북대학교 자연과학대학 물리학과

\*대구교육대학

### Influence of Surfactants(Ag, Sn) in Si/Si(111) Homoepitaxial Growth

Ho Weon Kwak, Eui Wan Lee, Tong Soo Park, Sang Yun Lee,

Choong Hwa Lee, Hag Bong Kim, and Woon Hwan Lee\*

Department of Physics, Kyungpook National University, Taegu 702-701.

\*Taegu National Teachers College, Taegu 705-0303

**초 록** : Si(111) 표면위에 Si을 homoepitaxial 성장시킬때 중간 금속인 Ag, Sn등을 흡착시키지 않을 경우와 흡착시킬 경우 RHEED(Reflection High Energy Electron Diffraction)상의 경면반사점(specular spot) 강도의 주기적 변화를 관찰함으로써 두 경우의 Si 결정성장 과정의 차이점을 관찰하였다. 중간금속을 흡착하지 않을 경우 성장 초기에는 흡착 Si원자가 Si(111) 7×7구조의 Stacking Fault층을 먼저 채우고난 후 정상적인 층상성장을 하기 때문에 성장초기에는 불규칙적인 진동을 나타내다가 약 6ML 정도부터 주기적인 진동으로 바뀌어 관찰되었다. 그러나, 중간금속인 Ag, Sn을 Si(111)위에 1ML 흡착시키면 Ag의 경우 300~600°C, Sn의 경우 190~860°C의 시료온도에서 표면구조가  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  구조로 바뀌어 RHEED상으로 관찰되었다. 그리고 난 후에 Si을 흡착시킬 경우 RHEED상의 경면반사점 강도는 초기부터 주기적인 변화를 가짐이 관찰되었으며  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  구조는 변함이 없었다. 또한 보다 낮은 시료 온도에서 많은 진동이 관찰되었다. 이는 중간금속이 성장표면쪽으로 편석하면서 흡착원자 Si의 표면확산에 대한 활성화 에너지를 감소시켜 주기 때문이라 생각된다.

**Abstract** : We have the homoepitaxial layers on the surfaces of Si(111) with and without the adsorbed surfactants, for example, Ag or Sn. In this paper, We have studied the difference of growth for these two cases by the observation of intensity oscillations of RHEED specular spots during the growing processes. In the case of growth without the adsorbed surfactants, the Si atoms fill first the stacking fault layer of Si(111) 7×7 structure. Therefore, the irregular oscillations are observed in the early stage of growing process. However, in the case of growth with the adsorbed surfactants, the surfactants already have the  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  structures on the surfaces of Si(111) at the adjuicate temperatures of 300~600°C and 190~860°C for the surfactants of Ag and Sn, respectively. We also find that the number of oscillations is a little larger for the case of growth with the adsorbed surfactants. The reason for this is that for the case of growth with the adsorbed surfactants, the activation energies of Si atoms decrease due to the segregation of surfactants toward the growing surfaces.

### 1. 서 론

반도체가 가지는 물리적 화학적인 중요한 특성들이 반도체 표면현상에 커다란 영향을 받기 때문에 반도체 표면현상은 물리화학 전자분야의 중요한 연구대상이 되어왔다.

RHEED<sup>1)</sup>는 기판에 성장 물질을 성장시키

면서 직접 표면의 구조 변화를 눈으로 관찰함으로써 성장 물질 표면의 구조적 특성을 잘 분석할 수 있기 때문에 가장 널리 사용되고 있으며 Harris와 Joyce등에 의한 RHEED의 경면반사점 강도의 주기적 변화를 조사함으로써 층상성장의 동적인 관찰<sup>2~4)</sup> 및 성장에 관한 중요한 정보뿐만 아니라 원자적 차원에서 결

정성장을 정밀하게 조정할 수 있게 해 주었다.

본 논문에서는 RHEED상의 경면반사점의 강도의 주기적 변화를 조사하여 Si(111)표면 위에 Si결정성장에서 재구성 표면이 성장에 미치는 영향과 중간금속 Ag, Sn등을 흡착시킨후의 기판온도, 흡착량에 따른 성장에서의 차이점을 관찰하였다. Si(111)표면과 흡착 원자 Si사이에서 중간금속 Ag, Sn의 움직임을 조사하였다.

## 2. 실험 방법

Fig. 1은 본 연구에 사용된 RHEED-AES장치의 개략도이다. RHEED 전자빔의 가속전압은 20KV, 필라멘트의 인가전류는 2.0A이고 전자빔의 직경은 0.1mm인 작은 슬릿을 통과시킨후 자장형 렌즈에 의해 집속함으로써 대단히 평행성이 좋은 0.2mm의 가는 전자빔을 얻을 수 있었다. 이 전자빔을 편향코일을 사용하여 경로를 조정하였고 또한 미세조정장치를 사용하여 시료의 위치를 조정하였다.

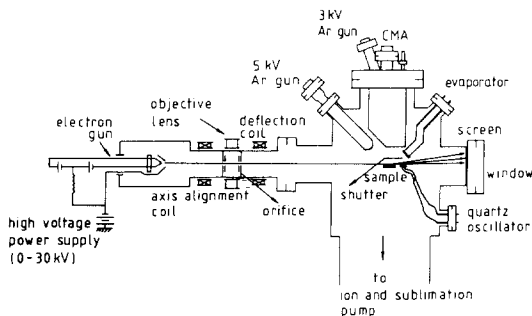


Fig. 1. A schematic diagram of the RHEED-AES system.

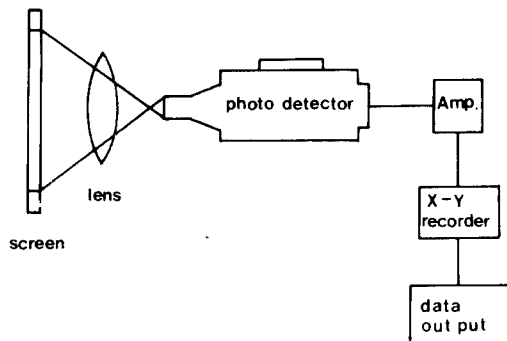


Fig. 2. A schematic diagram for RHEED spot intensity analysis process.

본 실험에서는 Si(111)기판에 대한 전자빔의 입사방향은  $[11\bar{2}]$ 로 고정하였으며 편향코일과 시료의 위치를 상하로 조정하므로써 입사각을 조정하였다. RHEED상의 경면반사점의 상대적강도를 측정하기 위한 장치를 Fig. 2에 나타내었다.

순수한 경면반사점에 의한 영향만을 고려하기 위해 볼록렌즈를 이용하여 스크린상의 spot를 광센서가 있는 지점으로 역대칭이동시켰다. 광센서에 검출된 광신호는 광섬유를 통해 전달되어 광트랜지스터에서 전기적 신호로 변환되고 이를 증폭기에서 적당한 신호로 증폭하여 X-Y기록기에서 경면반사점강도의 상대적 크기를 알 수 있게 하였다. RHEED-AES장치는 준비실과 분석실로 구성되어 있으며 분석실 내부의 진공은 먼저 Turbo펌프를 사용하여  $10^{-6}$ Torr정도를 1차 배기후  $150 \sim 250^\circ\text{C}$ 로 약 10시간 baking후 Ion펌프, Ti-승화 펌프, Cryo펌프를 이용하여  $2 \times 10^{-10}$  Torr이하의 초고진공을 얻은 후 본 실험은  $5 \times 10^{-10}$ Torr에서 수행하였다. 시료의 기판은 P가 도핑된 n-type Si wafer로서 비저항  $100 \sim 120\Omega\text{cm}$ 이고 배향은  $[111]$ 이었다. Si wafer를  $4\text{mm} \times 20\text{mm}$ 로 절단한 다음 표준 세척법으로 세척 후 건조한 질소가스를 붙여 건조시킨후 초고진공 분석실내에 시료 장착장치에 고정시킨 후 직접통전가열에 의해  $1250^\circ\text{C}$ 로 수 회 가열함으로써 주 오염인  $\text{O}_2, \text{C}$ 를 제거하여 깨끗한 표면상태를 얻었다.

시료의 온도 조절은 고유저항을 이용하여 직접통전가열방식으로 고온계(pyrometer)와 chromel-alumel의 열전대를 써서 5%이내의

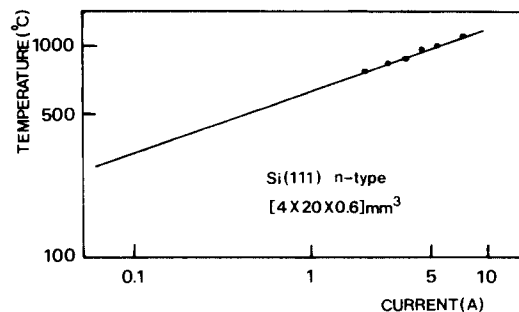


Fig. 3. The log-log graph of substrate temperature versus current passing through the substrate.

오차로 정밀하게 측정된 후 전류와 온도사이의 관계 그래프를 Fig. 3과 같이 얻은 후 같은 시료에 대해서는 전류로써 온도를 측정하였다. 이 그래프에서  $\log T = A \log I + B$  ( $T$ 는 온도,  $I$ 는 인가 전류,  $A$ 와  $B$ 는 상수)의 관계식<sup>5)</sup>을 알 수 있다.

Si흡착원은 Si시료의 고유저항을 이용하여 직접 통전 가열에서의 온도조절방식을 응용하여 Si를 매우 안정된 흡착율로서 흡착하였으며 흡착속도는 약 1ML/min로 하였다. 증착된 Si의 두께측정에 수정 진동자를 사용하였는데 증착막의 두께를 정밀하게 측정하기 위해서 0.1Hz/0.1sec의 분해능을 갖는 주파수 카운터를 사용하였다.

### 3. 실험결과 및 고찰

#### 1. RHEED에 의한 성장과정중의 표면연구

시료 Si(111)은 초고진공속에서 1250°C로 반복 가열되어 표면이 깨끗하게 되었을 때 7×7구조 Photo. (a)를 갖는다. 이 구조는 Takayanagi등에 의해 DAS(Dimer-Adatom-Stacking fault)모델<sup>6)</sup>로 제안되어졌으며, 이 모델은 정상적인 적층영역과 Stacking fault영역으로 되어있으며 이 두개의 영역을 연결하는 Dimer결합과 12개의 흡착원자로 되어있는 복잡한 구조를 하고 있다. 깨끗한 Si(111) 7×7구조 표면위에 Si의 성장중에 시료온도 RT~300°C에서는 7×7구조에서 보이던 분수 차 spot는 서서히 사라지고 강도가 강한 정수 차 spot같은 몇개의 강한 spot만 남는  $\delta 7 \times 7$  구조<sup>7)</sup> Photo. (b)가 관찰되다가 흡착량이 증가되면서 1×1구조로 바뀌어졌다. 300°C~600°C에서는 Photo. (c)와 같은 7×7+5×5구조가 관찰되었고 600°C이상에서는 7×7구조가 그대로 유지되었다.

#### 2. 경면반사점의 강도 변화 관찰 및 분석

Si(111) 7×7구조 표면위에 Si성장중에 강도 변화 주기성에 대한 자료는 Kikuchi line에서도 관찰될 수 있으나 특히 원자적 차원의 표면 거칠기 변화에 직접적인 관계가 있는 RHEED의 경면반사점에 대한 분석이 널리 사용된다. 이러한 RHEED강도 변화의 주기성은 2차원적 핵형성<sup>8~10)</sup>을 통한 층상성장으로 부터 근원이 되는 것으로 인식되고 있다. Fig. 4는 깨끗한 Si(111) 7×7표면위에 Si를 성

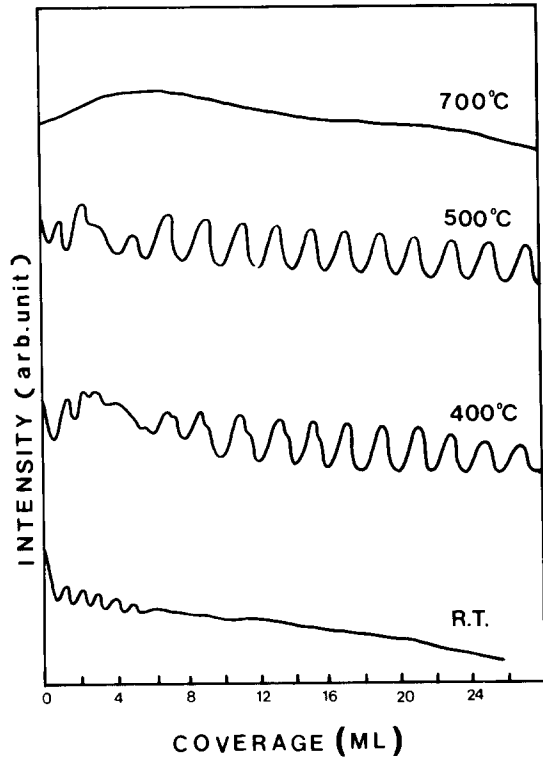


Fig. 4. Intensity oscillations of the specular spot during growth of Si on Si(111) in the [112] incidence. The electron energy is 20KeV, the glancing angle is 0.4° and the substrate temperatures are Room temperature, 400°C, 500°C and 700°C.

장시키며 시료온도 RT, 400°C, 500°C 그리고 700°C에서 RHEED의 경면반사점의 강도의 주기적인 변화를 보여준다. 이때 전자빔에너지는 20KeV, Si(111)기판에 대한 전자빔의 입사각은 0.4°로 [112] 방향으로 입사시켰다.

RT에서는 성장초기에 1ML주기로 약 5ML까지 주기적인 진동을 하다가 서서히 감소됨을 보이는데 이는 Fig. 5에서와 같이 Si(111) 7×7구조 위에 Si원자를 흡착할때 주로 adatom의 배열주기에 의해 나타나는 (3/7, 3/7)spot강도의 변화가 0.5ML에서 강도가 급격히 감소됨으로 보아 adatom의 주기가 깨어져  $\delta 7 \times 7$ 구조를 형성하며 Si(111)기판과 성장층사이에 Stacking fault층이 그대로 존재한 채<sup>11)</sup> 그 위에 비정질 또는 불규칙한 Si층이 형성되어진 것으로 생각할 수 있다.

시료온도를 400°C로 유지시키면서 Si를 흡착할때 Si(111)의 7×7초구조가 7×7+5×5 혼

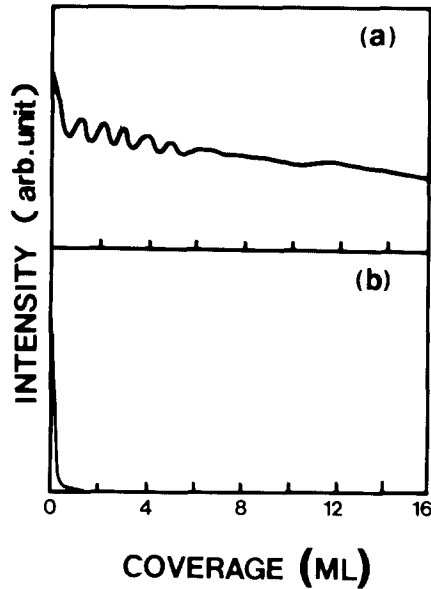


Fig. 5. Intensity oscillations of RHEED during growth of Si on Si(111) 7×7.

- (a) Intensity oscillations of the specular spot.
- (b) Intensity oscillations of the (3/7, 3/7) spot.

합구조로 바뀌어가면서 많은 흡착원자들이 7×7구조의 Stacking fault층에 채워져 정상적인 적층표면상태로 변하는데 필요하므로 성장 초기에는 불규칙한 진동이 나타나다가 약 6ML정도부터 주기적인 진동을 보였다. 500°C에서도 성장초기에는 불규칙한 진동이 나타나다가 2ML 주기로 일정한 진폭을 가지고 40ML 이상 진동하는 것으로 보아 가장 안정된 Si 층상성장의 최적 온도조건임을 알 수 있다. 또한 700°C 이상에서는 강도의 진동이 거의 나타나지 않았다. 일반적으로 표면위에서의 흡착원자의 확산길이는 기판온도가 증가할수록 커지는데 모든 원자들은 step간격보다 더 커지면 원자들은 step속으로 흡수되고 2차원적 핵형성은 이루어지지 않는다. 이러한 조건에서의 성장은 step flow를 통해서 진행하게 되며 강도의 진동은 일어나지 않게 된다. 그러므로 시료온도 700°C에서의 성장과정의 구조가 7×7구조를 그대로 유지하게 되는 이유를 추론할 수 있다.

위의 그림에서 경면반사점의 강도변화는 RT에서는 1ML주기성을 가지며 기판온도가 상승함에 따라 2ML 주기성을 나타내는데 이

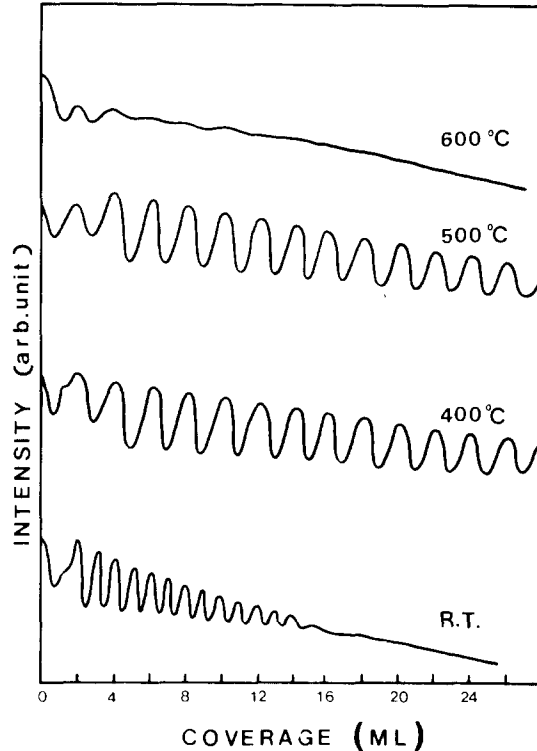


Fig. 6. Intensity oscillations of the specular spot during growth of Si on Si(111)-Ag(1ML). The electron energy is 20KeV, the incident azimuth is  $[11\bar{2}]$ , the glancing angle is  $0.4^\circ$  and the substrate temperatures are Room temperature, 400°C, 500°C and 600°C.

러한 주기성은 전자빔의 입사각과 시료온도에 의존하게 되는데 입사각에 대한 영향은 결정 성장양식과는 관계없이 단지 전자의 회절효과에만 기인하며 시료온도에 대한 영향으로써는 Si결정은 다이아몬드 구조로 두개의 fcc격자에 의해 이루어짐으로써 원자당 3개의 dangling bond가 형성되는 원자면과 에너지적으로 더 안정한 원자당 한개의 dangling bond를 갖는 면이 교대로 구성되므로 시료온도가 적당한 경우 하나의 완벽한 표면 초구조는 두개의 층이 한조가 되어서 형성되지만 시료온도가 낮아 결정성장에 적당한 에너지를 공급하지 못할 경우 흡착 Si의 확산길이가 step간격 보다 짧게 되고 이로 인하여 한조이던 두 층이 이완되어 1ML 주기성을 나타내게 된다. Si(111) 7×7표면위에 중간급속 Ag(1ML)를 흡착하였을때 시료온도에 따라 200°C 이하에서는 6×1구조

Photo. (d)가 관찰되었으며  $300^{\circ}\text{C} \sim 600^{\circ}\text{C}$ 에서는  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  구조 Photo. (e)와  $600^{\circ}\text{C} \sim 700^{\circ}\text{C}$ 에서  $3 \times 1$  구조가 관찰되었다. Fig. 6은 시료온도 RT,  $400^{\circ}\text{C}$ ,  $500^{\circ}\text{C}$  그리고  $600^{\circ}\text{C}$ 에서의 RHEED경면반사점의 강도의 주기적인 변화를 보여준다. 전자빔에너지 20KeV이며 Si(111)기판에 대한 전자빔의 입사각은  $0.4^{\circ}$ 로  $[11\bar{2}]$ 방향으로 입사시켰다.

RT에서는 1ML주기로 14ML정도 주기적인 진동을 하다가 RHEED 경면반사점의 강도가 서서히 감쇠됨을 보였으며  $400^{\circ}\text{C}$ 에서는 Si(111)  $7 \times 7$  구조 T4 모델의  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  구조로 변화하여 Stacking fault층이 없으므로 성장초기부터 주기적인 진동이 보였으며 Ag를 흡착시키지 않았을때 성장의 최적온도 조건인  $500^{\circ}\text{C}$ 보다 낮은  $400^{\circ}\text{C}$ 에서 일정한 주기와 진폭을 가지는 진동을 관찰할 수 있었다. 이는 Ag에 의하여 표면확산에 대한 활성화 에너지가 저하되어 표면확산길이가 길어져 2차원 핵형성에 의한 층상성장애 최적온도가 낮추어졌음을 알 수 있다. 또한 성장하는 동안 계속 RHEED상은  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  구조를 보였다. 이것은 Ag가 성장 표면쪽으로 편석하면서 표면 확산<sup>12)</sup>에 대한 활성화 에너지를 저하시켜줌을 보여준다.

Si(111)  $7 \times 7$  구조위에 중간금속 Sn(1ML)를 흡착하였을때 시료온도에 따라 RT~ $190^{\circ}\text{C}$ 에서  $2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}$  구조 Photo. (f)가 관찰되었으며  $190^{\circ}\text{C} \sim 860^{\circ}\text{C}$ 에서는  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  구조 그리고  $860^{\circ}\text{C}$  이상에서는  $1 \times 1$  구조가 관찰되었다.

Fig. 7은 시료온도 RT,  $350^{\circ}\text{C}$ ,  $450^{\circ}\text{C}$  그리고  $650^{\circ}\text{C}$ 에서 RHEED 경면반사점의 강도의 주기적인 변화를 보여준다. 전자빔의 에너지는 20KeV이며 Si(111)기판에 대한 전자빔의 입사각은  $0.4^{\circ}$ 로  $[11\bar{2}]$ 방향으로 입사시켰다.

Si(111)-Sn 위에 Si의 성장양식 또한, 2차원 핵형성에 의한 층상성장으로 생각되며 시료온도가 RT에서는 1ML 주기의 강도진동을 보이다가 온도가 상승함에 따라 2ML 주기의 강도 진동을 보인다. 또한 Si(111)  $7 \times 7$  표면위에 Ag를 흡착했을 때와 같이 Stalking fault층을 가지는  $7 \times 7$  표면구조가  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  구조로 변했기 때문에 성장초기 상태에서 불규칙적인 진동이 보이지 않으며, 시료온도  $350^{\circ}\text{C}$  이상에서 Si을 45ML이상 흡착하여도  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  구조가

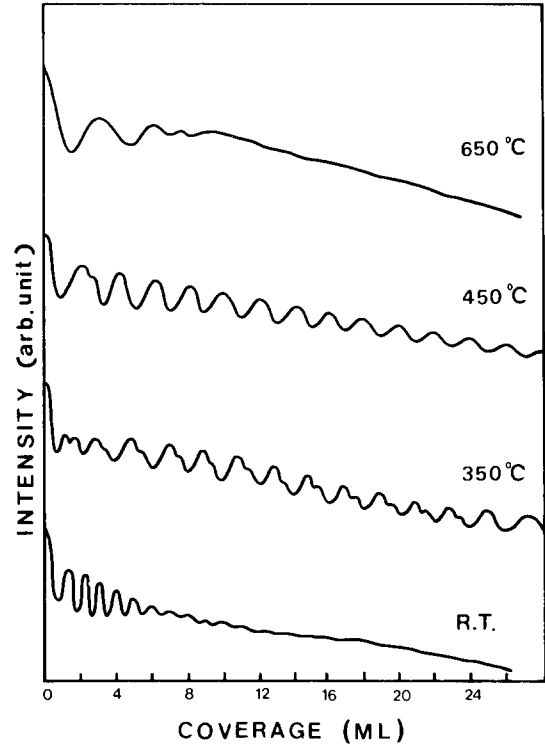


Fig. 7. Intensity oscillations of the specular spot during growth of Si on Si(111)-Sn(1ML). The electron energy is 20KeV, the incident azimuth is  $[11\bar{2}]$ , the glancing angle is  $0.4^{\circ}$  and the substrate temperatures are Room temperature,  $400^{\circ}\text{C}$ ,  $500^{\circ}\text{C}$  and  $650^{\circ}\text{C}$ .

표면에 유지되는 것으로 보아,  $350^{\circ}\text{C}$  이상에서는 Si을 성장시키는 동안 Sn이 성장표면쪽으로 편석됨을 알 수 있다.

#### 4. 결 론

본 실험은 RHEED의 경면반사점의 강도의 주기적인 변화를 이용하여 Si(111)위에서 Si의 층상성장을 조사한 결과 중간금속을 흡착시키지 않았을 경우에는 Si(111)의  $7 \times 7$  구조의 Stalking fault층을 해소되고 적층상태로 변하는데 흡착원자가 사용되므로 성장초기에 불규칙한 진동이 나타나며 시료온도  $500^{\circ}\text{C}$ 에서 40ML이상 진동하는 것으로 보아 가장 안정된 Si층상성장 최적온도 조건임을 조사하였다. 중간금속을 Si(111) 표면위에 흡착시킨후 Si 성장에서는 성장초기에 불규칙한 진동이 나타나지 않았으며 흡착전보다 낮은 온도인

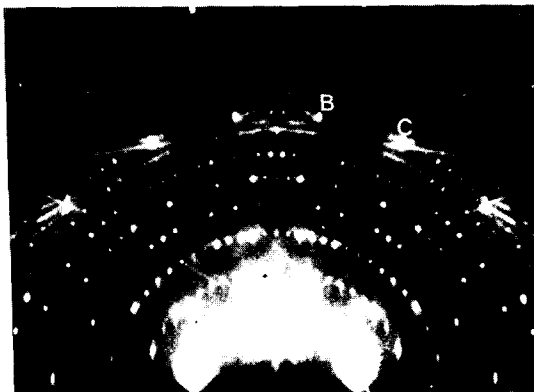


Photo. a. Si(111) clean  $7 \times 7$  structure, azimuth $[\bar{1}1\bar{2}]$ .



Photo. b. Si(111)  $\delta 7 \times 7$ -Si structure, azimuth $[\bar{1}1\bar{2}]$ .

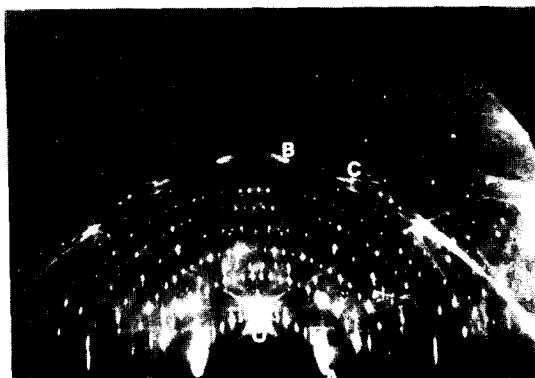


Photo. c. Si(111)  $7 \times 7 + 5 \times 5$ -Si structure, azimuth $[\bar{1}1\bar{2}]$ .



Photo. d. Si(111)  $6 \times 1$ -Ag structure, azimuth $[\bar{1}1\bar{2}]$  ( $\theta=1\text{ML}$ ,  $T_s=RT$ ).

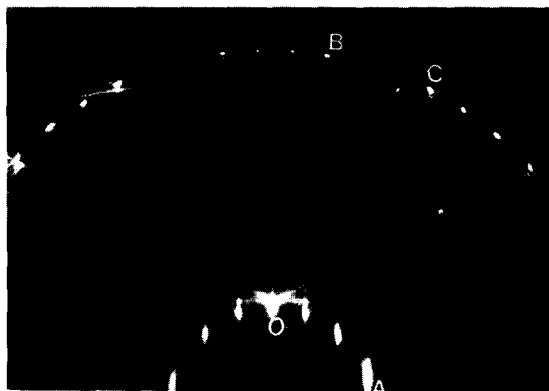


Photo. e. Si(111)  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag structure, azimuth $[\bar{1}1\bar{2}]$  ( $\theta=1\text{ML}$ ,  $T_s=400^\circ\text{C}$ ).

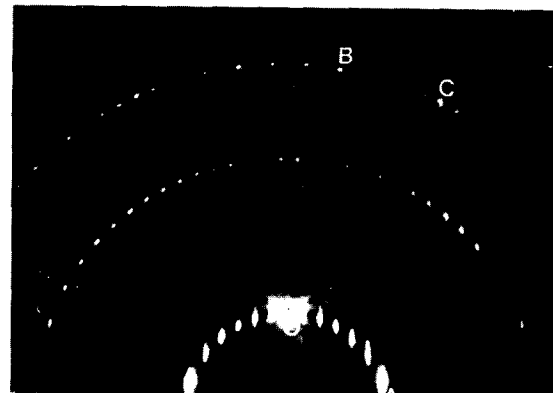


Photo. f. Si(111)  $2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}$ -Sn structure, azimuth $[\bar{1}1\bar{2}]$  ( $\theta=1\text{ML}$ ,  $T_s=RT$ ).

400°C 일때 최적의 성장이 관찰되었으며, Si이 성장하는 동안  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  구조의 RHEED상은 변화가 없었다. 이는 중간급속이 성장표면쪽으로 편석하면서 흡착원자 Si의 표면확산에 대한 활성화 에너지를 감소시켜 주기 때문이라 생각된다.

\*이 연구는 1992년도 교육부 기초과학 육성연구비의 지원에 의한 것임.

### 참 고 문 헌

1. Shozo Ino, J. Jour. of Appl. Phys., **16**, No.6, 891, (1977).
2. T. Kawamura, Yamanashi Univ., Yamanashi 400, Japan.
3. M. Jalochowski, Surf. Sci. **213**, 556(1989).
4. G. Lilienkamp, C. Koziol, and E. Bauer, Physikalisches institut Technische Unive. Clausthal D-3392, FRG.
5. T. Ichikawa and S. Ino, Surf. Sci. **105**, 395 (1981).
6. K. Takayanagi, Y. Tanishiro, M. Takahashi, and S. Takahashi, Surf. Sci., **164**, 367 (1985).
7. H. Daimon and S. Ino, Surf. Sci. **164**, 320 (1985).
8. C.E.C Wood, Surf. Sci. **L441**, 108(1981).
9. J.H. Neave, B.H. Joyce, Appl. Phys. **A31**, 1 (1983).
10. J.M.van Hove, C.S. Lent, J. Vac. Sci. and Technol. **B1**, 741 (1983).
11. H. Nakahara and A. Ichimiya, Surf. Sci. **241**(1991).
12. T. Ichikawa, Surf. Sci. **140**, 37(1984).