

Si(111)-7×7 표면의 초기산화 단계에서의 국부 일함수 변화

임삼호 · 구세정 · 김기정 · 박 찬 · 서재명

전북대학교 자연과학대학 물리학과
(1993년 5월 17일 접수)

Local Work-function Variation of the Initial Oxidation-Stages of Si(111)-7×7

S. H. Ihm, S. J. Koo, K. J. Kim, Ch. Park and J. M. Seo

Department of Physics, Jeonbuk National University, 560-756, Korea
(Received May 17, 1993)

요 약 - 자외선-광전자-분광법(UPS)를 이용하여 저온(40 K)으로 유지된 Si(111)-7×7 표면에 산소를 노출시킨 후 켈 평균 일함수가 제논-흡착-광전자 분광법(PAX)을 이용하여 켈 동일 표면의 변화된 부분의 국부 일함수보다 약 0.4 V 가량 높은 것을 발견하였다. 이는 Si(111)-7×7 표면의 초기 산화 단계에서 커다란 일함수 변화를 유도하는 요인은 표면에 분자상태로 흡착된 산소임을 시사한다. 또한 Xe 3d 및 5p 에너지 밀도곡선들의 이동으로부터 변화된 부분의 일함수가 변화되지 않은 부분의 일함수보다 0.6 eV 높은 것을 알 수 있었다.

Abstract - In the initial stages of oxidation of Si(111)-7×7 held at 40 K through exposing molecular oxygen, it has been detected average work-function measured by ultraviolet photoelectron spectroscopy (UPS) is about 0.4 eV higher than the local work-function of the modified area measured by photoemission for adsorbed Xenon (PAX). This result indicates that the increment of work-function at the initial oxidation stages of Si(111)-7×7 is mainly due to the molecularly adsorbed oxygen. From the shift of broadened Xe 5p and Xe 3d, it has also been estimated that the work-function of the modified area is 0.6 eV higher than that of the clean area.

1. 서 론

표면에서의 산화기체의 빠른 분해 및 표면과의 작용으로 인하여 초기단계의 산화기체의 변화과정을 상온으로 유지된 표면에서는 자세히 알기가 힘들다. 그러나 표면을 낮은 온도로 낮추어 기체의 여기상태를 억제하면 상대적으로 기체의 변화과정을 자세히 엿볼 수 있다. 또한 표면에 도달한 기체가 표면위에서 옮겨가는 것이 억제되므로 표면에 도달한 기체와 재구조된 표면과의 직접적인 상호작용을 잘 알 수 있다. 특히 저온의 표면에 도달한 기체와의 화학작용은 열

적인 활성화 상태를 억제하였으므로, 표면에 존재하는 전자와는 결합에 의한 화학작용을 더 자세히 볼 수 있다[1].

산소기체에 의한 Si 표면의 산화작용은 오랜 기간 동안 연구되어 왔으나 복잡한 Si 표면의 재구조의 형태가 Scanning tunneling microscopy (STM) 등에 의해 자세히 알려진지 얼마 안되므로 미시적인 관점에서 초기의 산화단계를 밝히는 것은 매우 가치있는 시도일 것이다[2]. 특히 산소 분자의 결합 에너지가 약 5 eV임에도 불구하고 상온의 Si(111)-7×7 표면에서는 표면에 노출된 산소분자가 외부의 산소분자를

여기시키는 광원이나 열의 도움없이 분해되어 산소 원자의 형태로 표면의 Si과 결합하는 것은 놀라운 사실이다[3]. 최근까지 산소분자의 이러한 진화과정은 산소분자의 비어 있는 에너지 준위에 표면으로부터의 전자가 결합하여 anti-bonding 상태로 여기된 분자가 분해되어 산소원자가 되어 표면과 반응하는 것으로 알려지고 있다[4]. 또한 산소분자의 재구조된 표면에서의 존재여부 및 결합형태는 많은 논란을 불러 일으키고 있다. 일부 산소분자가 상온에서 Si(111)-7×7에서는 분자의 형태로 존재하는 사실은 발표되어 왔으나 Si(100)-2×1에서는 분자의 형태로 존재하는 것은 알려져 있지 않다[5]. 이러한 사실들은 산소분자가 표면의 원자의 배치 및 가용한 전자들에 의해 매우 민감하게 반응하는 것을 시사한다. 산소는 Si에 비해 전자 친화력이 높으므로 초기단계에서 표면의 일함수가 산소의 존재에 의해 매우 민감하게 변하는 것은 당연하다. 특히 산소가 분자의 형태로 존재하는지에 의해, 나아가 이러한 분자가 화학 흡착하는지 물리 흡착하는지에 의해 표면의 일함수는 민감하게 변할 것이다. 그러나 대개의 일함수 측정은 평균적인 정보를 제공하므로 국부적인 변화에 대해서는 민감하지 못하나 Xe과 같은 희귀족 원소들을 표면에 흡착시키면 Xe과 표면은 접하나 전자적인 교류는 없으므로 Xe의 진공준위는 Xe이 붙어 있는 표면의 국부적인 진공준위와 일치하게 된다[6]. 그러므로 다른 일함수를 갖고 있는 표면에 흡착된 Xe 원자의 core-level들(예를 들어 Xe 3d, Xe 5p)로부터 방출된 광전자들은 시료와 전기적으로 접촉되어 있는 전자에너지를 분석기(electron energy analyzer)의 고정된 페르미 준위에 대해 일함수의 차이만큼 다른 운동에너지를 갖고 있는 것으로 검출되므로 Xe을 흡착시켜서 국부적인 일함수를 잴 수 있다. 본 연구에서는 시료 표면의 평균적인 일함수와 Xe 흡착을 이용한 국부적인 일함수의 차이를 알아냄으로써 Si(111)-7×7 표면에 산소분자가 작용할 때에 표면에 존재하는 산소들의 상태를 간접적으로 알아냈으며, 또한 국부적인 일함수의 변화를 알아냄으로써 산화된 부분과 산화되지 않은 부분의 일함수의 차이를 알아냈다.

2. 실험 방법

시료는 p-type의 Boron doping된 저항이 10 Ω-cm

의 (111) direction의 0.7×1.2 cm²의 크기의 wafer를 사용하였다. 시료는 공기 중에서 반복된 산화와 에칭을 거쳐서 마지막으로 얇은 산화 보호막을 입히는 Shiraki 에칭 방법을 사용하여 준비한 후 즉시 고진공으로 옮겼다[7]. 깨끗한 표면은 약 800°C까지 서서히 가열하여 시료 고정장치로부터 모든 불순물이 떨어져 나가면서 초고진공을 1×10⁻⁹ mb 이상으로 올라가지 못하도록 한 후 약 1000°C에서 10초간 플래싱을 5~6번 하여 구하였다. 표면의 청결함과 7×7으로의 재구조 정도는 Low Energy Electron Diffraction(LEED)와 UPS에서의 surface states의 존재로써 밝혔다[8]. 이때 X-ray Photoelectron Spectroscopy(XPS)를 이용하여 표면에 C이나 O의 흔적을 전혀 볼 수 없었다. 저온 실험 장치는 He-refrigerator로부터 시료 고정장치까지 oxygen-free-high-conductivity(OFHC) 구리를 통하여 온도를 40 K까지 낮출 수 있었으며 이는 시료 고정장치에 부착된 K-type(Chromel-Alumel)의 thermocouple을 보정하여 사용하였다. 깨끗한 표면이 UPS와 LEED로 확인되면 온도를 낮추기 위하여 Sapphire 면이 부착된 OFHC 구리 나사를 올려서 시료 뒷면과 열전도를 통하여 시료 온도를 3분안에 최저 온도까지 낮추었다[9]. 이때 진공은 5×10⁻¹¹ mb였다. 온도가 내려가면 산소분자를 흡착하고 뒤이어 Xe을 흡착하는 방법을 사용하였다. 각 단계마다 XPS를 이용하여 전 구간의 에너지 밀도곡선과 Xe, Si, O의 core-level의 에너지 밀도곡선을 구하였다. 이때 UPS를 이용하며 일함수를 재기 위해 -22 V의 bias를 시료에 걸어주었다. 이는 방출전자의 운동에너지를 22 V만큼 높여주어 전자가 에너지 분석기의 벽에 부딪쳐 나오는 2차 전자로부터 쉽게 분리되어 시료로부터 2차전자의 잘린 위치(cut-off)를 정확하게 구분하기 위함이다. 주사되는 광에너지 $h\nu=21.2$ eV(He I line)와 이 valence bands의 에너지 폭의 차이가 표면의 평균 일함수가 뭘을 알 수 있다. 실제로 전자 에너지 분석기의 페르미 준위는 항상 일정하고 시료의 페르미 준위와 일치하므로 잘린 위치변화가 일함수의 변화를 나타낸다. UPS를 이용하여 valence bands의 에너지 밀도곡선을 구할 때 나타나는 Xe 5p의 level은 least-square-minimization을 이용한 곡선 맞추기를 통하여 분석하였다[10].

3. 결과 및 고찰

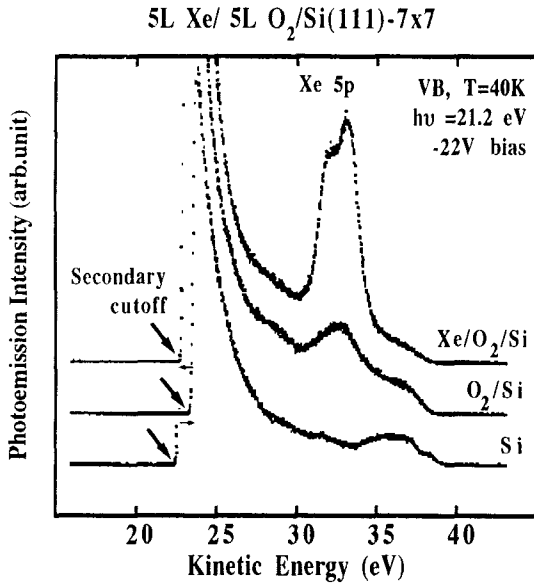


그림 1. -22 V bias를 걸어준 Si(111)-7 \times 7 표면으로부터 UPS를 이용하여 구한 valence band의 에너지 밀도곡선. 맨 아래부터 위로 깨끗한 Si(111)-7 \times 7 표면, 이 위에 5L O₂를 노출한 표면, 이 위에 다시 5L Xe를 흡착시킨 표면으로부터 평균 일함수와 국부 일함수를 구할 수 있다. 왼쪽에 보이는 이차전자의 잘린 위치는 평균일함수의 변화를 나타낸다. O₂의 노출로 1eV 가량 높은 운동에너지로 이동하였다가 Xe을 뒤이어 흡착한 결과 0.7eV 가량 낮은 운동에너지로 이동함을 보인다.

그림 1에서는 깨끗한 시료, 5L(1 L = 10^{-6} torr·sec)의 노출) O₂를 입힌 시료, 그 위에 첨가하여 5L Xe을 덮은 시료의 valence bands가 밀도로부터 차례로 제시됐다. He I line($h\nu=21.2\text{ eV}$)을 사용하였지만 -22 V bias를 시료에 걸어준 관계로 전자의 운동에너지는 이만큼 크게 나타났다. 깨끗한 표면의 에너지 밀도곡선의 38eV 부근의 튀어나온 부분이 표면의 재구조에 나타난 adatom의 dangling bond로부터 유래한 표면 상태 peak이다[11]. 이때 표면은 40 K이다. 이 표면을 5L O₂에 노출시키면 두번째 에너지 밀도곡선과 같다. 표면 상태 peak는 사라지면서 28, 33eV 근처에 Si-O-Si 결합 orbital에서 유래하는 peak가 보인다[5]. 이때 이차전자의 잘린 위치가 약 1eV 가량 높은 운동에너지로 옮겨감을 알 수 있다. 이는 표면의 평균 일함수가 5L O₂의 작용으로 약 1eV 가량 증가함을 알 수 있다. 이 valence bands의 모

양으로부터 일부의 산소분자는 이미 갈라져서 Si과 산소원자가 결합한 안정된 구조를 형성했음을 28, 33 eV에서 peak가 보임으로써 알 수 있다. 또한 35 eV 이상의 위치에서 페르미 준위까지는 약간의 peak의 증가를 보이는데 이것은 산소분자가 화학흡착에 의한 것으로 알려져 있다[5]. 또한 25 K가 산소분자의 물리 흡착온도인데 현재 시료의 온도가 40 K이므로 산소분자를 이러한 초고진공의 압력에서는 물리 흡착할 수 없다[12]. 그러므로 기체 산소분자와 비슷한 물리흡착한 산소의 분자-궤도를 두번째 에너지 밀도곡선에서는 전혀 찾아볼 수 없다. 결론적으로 5L 산소 노출로 이미 산소원자와 Si 원자의 안정된 결합을 보일 뿐더러 화학흡착된 산소 분자의 존재함을 알 수 있지만 물리흡착은 안된다는 것을 알 수 있다.

이러한 표면의 국부 일함수를 재기 위해 5L의 Xe을 추가로 흡착하여 구한 에너지 밀도곡선이 맨 윗단에 보인다. Xe의 흡착으로 Xe 이외의 부분들의 크기가 감소함을 알 수 있다. 이때 2차 잘린 위치가 다시 낮은 운동에너지로 돌아감을 알 수 있다. 이로부터 5L O₂가 노출된 표면의 일함수를 변화시켜주는 요인은 매우 불안정하여 산소에 의한 일함수의 변화는 5L의 Xe을 추가 흡착함으로써 깨끗한 표면보다 약 0.3 eV 커다란 일함수를 가진 표면으로 돌아감을 알 수 있다.

더 자세히 국부 일함수의 변화를 알아내기 위해 산소만을 흡착시킨 두번째 에너지 밀도곡선을 Xe의 흡착으로 인하여 줄어든 peak의 비율로 곱하여 Xe을 흡착시켜서 얻은 에너지 밀도곡선에서 빼주면 Xe 5p만의 에너지 밀도곡선을 알 수 있다. 그림 2에서는 이와 같은 방법으로 구한 깨끗한 표면위에 5L의 Xe을 노출시킨 후 구한 Xe 5p와 5L O₂에 노출시킨 표면 위에 뒤따라 5L의 Xe을 노출시킨 후 Xe 5p의 peak를 보였다. 깨끗한 표면에 노출시킨 Xe은 날카로운 단일 peak를 보이는 반면 산소를 노출시킨 표면에 뒤따라 노출시킨 Xe은 두툼해지면서 오른쪽으로 옮겨감을 알 수 있다. 이는 표면이 산소로 인하여 변화된 부분이 생겨나고 Xe의 진공준위가 변화된 부분의 진공준위를 따라 움직였기 때문에, 변화되지 않은 부분에 흡착한 Xe과 변화된 부분에 흡착한 Xe이 섞여있기 때문이다. 즉 그림 2의 삽입 그림에서 보듯이, 가는선으로 표시된 높은 운동에너지를 갖는 Xe 5p로부터의 광전자는 높은 일함수의 부분(산화된 부분)에 흡착한 Xe으로부터 유래하는 것이다. 곡선 맞추기를 한 결과

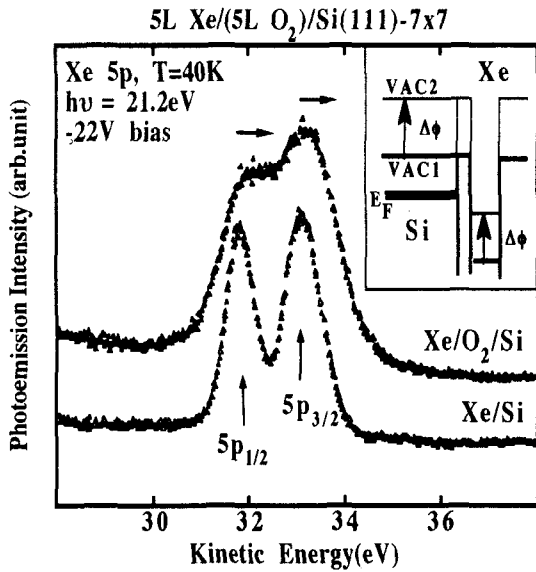


그림 2. -22 V bias를 걸어준 Si(111)-7×7 표면으로부터 UPS를 이용하여 구한 Xe $5p_{1/2, 2/3}$ 의 에너지 밀도곡선. 바닥의 spectrum은 깨끗한 표면에 5 L의 Xe을 흡착했으며 위의 에너지 밀도곡선은 O_2 를 노출시킨 표면에 5 L의 Xe을 흡착하여 구하였다. 모두 Xe을 노출시키기 직전의 Valence band를 Xe을 노출시킨 후 줄어드는 비율로 곱한 후, 이것을 빼주어 배경을 제거했다. 삽입 그림은 위 그림의 peak이 오른쪽으로 치우친 것을 표면 일함수가 증가한 부분에 기인한 것으로 설명하는 그림이다.

산화된 부분은 약 0.6 eV 의 높은 일함수를 가졌고 또한 그것은 전체 peak의 약 47% 가량을 차지했다. 그림 3은 그림 2와 똑같은 조건에서 XPS로 구한 Xe 3d 준위의 비교이다. 그림 2에서의 결론과 마찬가지로 Xe 3d의 반폭치가 늘어남으로 새로운 peak가 겹쳐 있음을 알 수 있고 또한 이 peak가 오른쪽으로 이동한 것으로, 이 새로운 peak는 높은 운동에너지를 갖고 있으며 이는 높은 일함수의 (즉 산화된 부분)에 흡착된 Xe으로부터 유래함을 알 수 있다.

이상의 그림 1~3의 결과들을 종합하여 보면 5 L O_2 의 노출에 의해 표면은 47% 가량 산소에 의해서 약 0.6 eV 가량 산화되지 않은 부분보다 높은 일함수를 갖는 새로운 표면으로 변화한다. 그러나 전체 평균 일함수가 약 1.0 eV 가량 높아진 것은 주로 분자 상태로 화학흡착한 산소분자에 기인한 것이다. 특히 낮은 온도에서는 2개의 산소원자 중 한쪽의 산소만

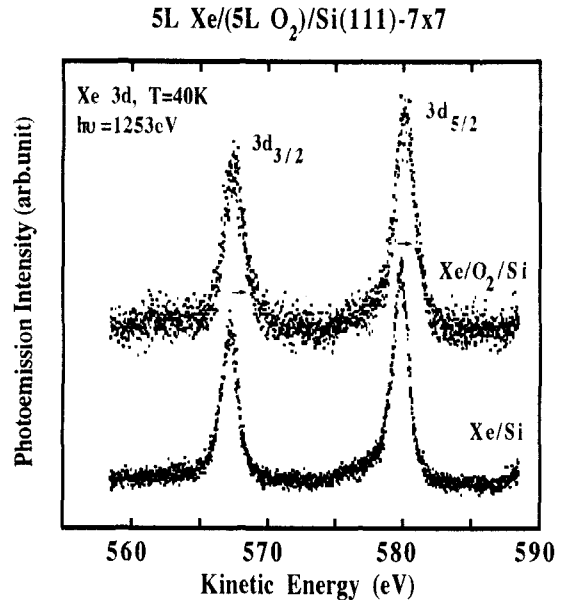


그림 3. Si(111)-7×7 표면으로부터 XPS를 이용하여 구한 Xe $3d_{3/2, 5/2}$ 에너지 밀도곡선, 바닥의 에너지 밀도곡선은 깨끗한 표면에 5 L의 Xe을 흡착했으며 위의 에너지 밀도곡선은 산소를 5 L 노출시킨 표면에 5 L의 Xe을 흡착하여 구하였다. Peak의 반폭치가 늘어났으며 오른쪽으로 이동한 것으로 그림 2에서 보인 UPS와 같은 성향을 보인다.

화학흡착(peroxy bridge)한 산소분자의 수명이 상대적으로 길어지므로 이 부분이 부분적으로 존재하면 전체 일함수의 증가는 훨씬 커지기 때문이다[8]. 또한 양쪽의 산소가 같이 Si adatom에 화학흡착(peroxy bridge)하는 산소분자가 존재할 수도 있고 이 형태 역시 완전히 산화된 부분보다는 일함수를 높여준다. 그러므로 5 L O_2 에 노출된 표면위에 존재하던 분자 상태로 흡착되어 있던 산소분자는 Xe이 흡착되면서 Xe 충돌으로 표면으로부터 떨어져 나와 올라오거나 탈착되어 표면으로부터 분리되면서 전체 일함수는 산화되지 않은 표면에 가까운 일함수로 다시 줄어드는 것을 그림 1의 맨 위의 에너지 밀도곡선의 2차전자 잘린 위치 변화에서 보았다. 그러므로 전체 표면의 47%가 0.6 eV 높은 일함수가 되었다면 전체 평균 일함수는 약 0.3 eV 높은 일함수로 될 것이다. 이것은 Xe 5 L를 산소를 입힌 표면위에 흡착시켰을 때 다시 일함수가 줄어들어 원래의 깨끗한 표면보다 증가한 평균 일함수와 일치한다.

4. 결 론

5 L의 산소분자를 40 K로 낮추어진 표면에 노출시키면 산소분자는 외부의 빛이나 열의 도움없이 약 절반의 표면을 0.6 eV 정도 높은 일함수를 가진 표면으로 산화시키고 약간의 산소분자는 분자상태로 화학흡착하여 표면의 전체 일함수를 깨끗한 표면보다 약 1 eV 가량 높인다. 그러나 이러한 분자상태로 흡착한 산소는 표면과 결합력이 약하여 추가적인 5 L Xe을 흡착할 때 표면으로 분리되어 전체 표면은 산화된 부분의 일함수와 산화되지 않은 부분의 일함수를 갖게 된다는 것을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 1993년도 한국과학재단(KOSEF)의 반도체 물성연구소를 통한 연구 지원에 의하여 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. J. M. Seo, S. E. Harvey, Y. Chen, and J. H. Weaver,

- Phys. Rev.* **B43**, 11893 (1991).
2. G. Binning, H. Rohrer, Ch. Gerber, and E. Weibel *Phys. Rev. Lett.* **50**, 120 (1983).
3. G. Hollinger and F. J. Himpsel, *J. Vac. Sci. Technol. A1(2)*, 640 (1983).
4. H. Sambe, D. E. Ramaker, M. Deschenes, A. D. Bass, and L. Sanche, *Phys. Rev. Lett.* **64**, 523 (1990).
5. U. Höfer, P. Morgen, and W. Wurth, *Phys. Rev.* **B40**, 1130 (1989).
6. K. Wandelt, *J. Vac. Sci. Technol.* **A2**, 802 (1984).
7. A. Ishizaka and Y. Shiraki, *J. Electrochem. Soc.* **133**, 666 (1986).
8. H. W. Yeom and J. M. Seo, Unpublished.
9. K. J. Kim, *Thesis of Master*, Jeonbuk National University (1992).
10. J. J. Joyce, M. del Giudice, and J. H. Weaver, *J. Electron Spectrosc. & Rel. Phenom.* **49**, 31 (1989).
11. R. Wolkow and Ph. Avouris, *Phys. Rev. Lett.* **60**, 1049 (1988).
12. R. E. Honing and H. O. Hook, "Vapor Pressure Data for Some common Gases", *RCA Review*, **21**, 360 (1960).