

알칼리금속이 흡착된 Si(111)7×7 계의 초기 산화 과정 연구

황찬국 · 안기석 · 김정선 · 박래준 · 이득진 · 장현덕 · 박종윤 · 이순보*

성균관대학교 물리학과, *성균관대학교 화학과
(1996년 11월 21일 접수)

Initial oxidation of the alkali metal-adsorbed Si(111) surface

Chan-Cuk Hwang, Ki-Seok An, Jeong-Seon Kim, Rae-Jun Park, Deuk-Jin Lee
Hyun-Duck Jang, Chong-Yun Park and Soon-Bo Lee*

Department of Physics, Sung Kyun Kwan University, Suwon 440-746, Korea
Department of Chemistry, Sung Kyun Kwan University, Suwon 440-746, Korea
(Received November 21, 1996)

요 약 - X-선 광전자 분광법 (x-ray photoelectron spectroscopy: XPS)과 반사 고에너지 전자 회절법 (reflection high energy electron diffraction: RHEED)을 이용하여 상온과 고온(약 300~500°C)에서 알칼리금속 (AM)/Si(111)7×7 표면의 초기 산화 과정에 대하여 연구하였다. 상온에서, Si(111)7×7 표면에 1 monolayer (ML)의 AM을 흡착시키면 Si(111)7×7 표면에 비해 산소의 초기 부착 계수 (initial sticking coefficient)와 산소의 포화량이 증가하는 반면 0.5 ML 이하의 AM이 흡착된 경우는 깨끗한 Si(111)7×7 표면에 비하여 초기 부착 계수는 증가하지만 산소의 포화량은 증가하지 않았다. Si(111)7×7-AM 표면에 산소의 주입량을 증가시키면서 측정된 O 1s 스펙트럼으로부터 AM이 흡착된 Si(111)7×7 표면에 흡착되는 산소원자는 Si-O, AM-O 두 종류의 결합형태를 가지는 것으로 생각되며 이 중에서 AM-O 결합의 산화과정상에서의 역할에 대하여 논의하였다. 상온과는 달리 고온에서는, Si(111)3×1-AM 표면으로 구조가 변화하면서 산소의 흡착이 급격히 떨어지는 것을 관측할 수 있었다. 이때 3×1-AM 표면을 형성시키는 AM 종류의 산화에 대한 의존성을 살펴보았다.

Abstract - We have studied initial oxidation of the alkali metal(AM)/Si(111) surface using X-ray photoelectron spectroscopy(XPS) and reflection high energy electron diffraction(RHEED) at room temperature(RT) and high temperature(HT)(300~500°C). The oxidation of the Si(111)7×7 surface was promoted by the adsorption of 1 monolayer(ML) AM, whereas no promotion occurred for submonolayer(<0.5 ML) adsorbed Si(111)7×7 surface at RT. O 1s core level spectra were measured with increasing oxygen exposure. It was found that the oxygen adsorbed on the Si(111)7×7-AM surface have two different bond configurations, Si-O and AM-O, respectively. From these results, we discussed the role of AM-O bonding in the promoted oxidation. At HT(300~500°C), the AM-adsorbed surface became very inactive with the structural transformation to the 3×1-AM. We present the results of the oxidation of the Si(111)3×1-AM(Na, K, Cs) surface.

1. 서 론

Si 표면 위의 AM의 흡착에 의한 산화 촉진 현상은 산업적으로나 학문적으로 많은 관심의 대상이 되고 있다. 반도체 소자 제조 공정에서 SiO₂의 형성은 1200 K 이상의 높은 기판온도를 필요로 한다. 이에 반해 Si 표면에 AM을 흡착시키면 산소의 흡착이 증가하고, 상대적으로

낮은 온도 (약 900 K)에서 열처리하였을 때 AM은 탈착되고, 깨끗한 양질의 SiO₂를 형성시킬 수 있다[1]. 그리고 역시 산화를 촉진시키는 것으로 알려져 있는 귀금속, 전이금속, 희토류금속 등과는 달리 Li를 제외한 AM은 Si 기판으로의 확산이 잘 일어나지 않아서 실리사이드 (silicide)를 형성하지 않으며 따라서 순수한 SiO₂를 형성시킬 수 있다는 장점을 가지고 있다.

현재까지의 연구결과에 의하면 산화촉진현상은 AM의 흡착에 따른 일함수의 감소에 의해 산소 분자의 $2\pi^*$ 반결합 상태 (antibonding state)로 전하가 이동됨으로써 해리율 (dissociation rate)이 증가하고, 부착 계수 (sticking coefficient)가 증가하여 산화가 더욱 잘되는 것으로 이해되고 있다. 그러나 산화과정에서의 AM의 역할에 대해서는 여전히 논쟁 중에 있다[2~11].

한편, 상온과는 달리 고온의 기판온도 (약 300~500°C)에서는 AM 흡착에 의해 3×1 -AM 표면으로 구조 변화를 일으킨다고 보고되어 있으며 이 표면의 경우 AM이 흡착되었음에도 불구하고 오히려 산화가 억제된다고 알려져있다[12]. 그러나 아직까지 3×1 -AM 표면을 형성시키는 AM 종류의 산화에 대한 의존성은 아직 보고된바 없다.

본 연구에서는 XPS와 RHEED를 이용하여, 산소의 주입량과 AM의 흡착량의 변화에 따른 O, AM, Si 내각 준위 스펙트럼의 변화를 측정하여 Si (111)7×7-AM 표면의 초기 산화 과정에서의 AM의 역할, AM과 산소의 결합 그리고 고온에서 형성된 Si (111)3×1-AM 표면의 AM 종류의 산화에 대한 의존성에 대해 연구하였다.

2. 실험방법

실험은 XPS (MgK α), RHEED 그리고 O₂ 주입 장치가 장착된 초고진공 용기 내에서 수행되었다. 경면 처리된 well-defined p형 Si(111) 웨이퍼를 5×18×0.5 mm³의 크기로 잘라, Shiraki 방법[13]으로 화학적 식각을 한 후 용기 내에 장치하였다. 깨끗한 Si(111)7×7 표면은 웨이퍼를 직접 통전가열하여 약 800°C로 10시간 정도 열처리한 후, 약 1200°C로 수차례 순간 가열하여 얻을 수 있었다. 이때 표면의 청정함은 XPS 스펙트럼상에서 O 1s나 C 1s 등의 peak이 존재하지 않는 것으로부터 확인하였다.

AM 원은 SAES Getter사의 제품을 이용하였고, 99.998%의 산소를 주입 라인을 통해 초고진공 용기 내에 주입시켰다. 최저진공은 1.0×10^{-10} torr였고 측정시 진공은 5.0×10^{-10} torr이하, 그리고 산소를 주입시킬 때는 1.0×10^{-8} torr 이하를 유지하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Si(111)7×7-AM 표면의 산화 과정

Fig. 1은 깨끗한 Si(111)7×7 표면, Cs이 1 ML 흡착된

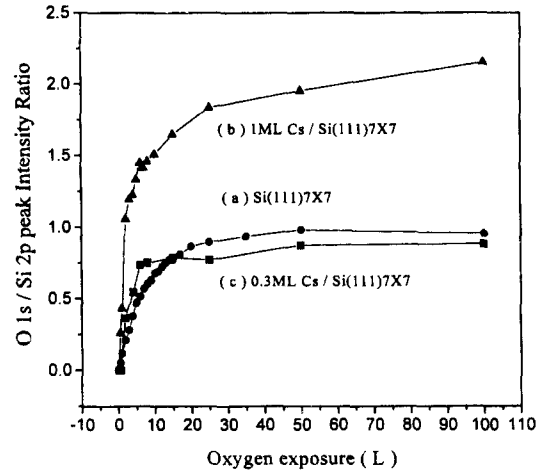


Fig. 1. O 1s / Si 2p peak intensity ratio with increasing O₂ exposure on (a) Si(111)7×7 surface, (b) 1 monolayer Cs/Si(111)7×7 surface, (c) 0.3 monolayer Cs/Si(111)7×7 surface.

Si(111)7×7-Cs 표면, 그리고 Cs이 0.3 ML 흡착된 Si(111)7×7-Cs 표면에 대하여 산소 주입량의 증가에 따른 O 1s/Si 2p peak 세기비의 변화를 보여준다. 상온에서 Si(111)7×7 표면에 Cs 증착시간을 증가시키면서 Cs 3d_{5/2}/Si 2p peak의 세기비를 측정할 결과 Cs은 상온에서 포화피복량을 가짐을 알 수 있었다. 이 결과는 기존에 보고된 결과와 잘 일치한다[14]. Fig. 1에서 0.3 ML의 Cs 피복량은 상온에서의 포화 피복량을 상대적인 1 ML로 정의하고 이때의 Cs 3d_{5/2}/Si 2p peak의 세기비의 30% 되는 지점으로 결정하였다. 현재까지 알려져 있는 바와 같이[2~11], Si(111)7×7 표면에 1 ML의 Cs을 흡착시켰을 때 Si(111)7×7 표면에 비해 산소의 초기 부착 계수 (initial sticking coefficient)가 증가하고 포화되는 산소량이 증가하는 것을 볼 수 있다. 반면 Cs을 0.3 ML 흡착시켰을 때에는 초기 부착 계수 (initial sticking coefficient)는 다소 증가하나 포화되는 산소의 흡착량은 깨끗한 Si(111)7×7 표면(에)에 비하여 증가하지 않았다. 이러한 관측결과는 Na, K을 흡착시켰을 때에도 동일하게 관측되었다.

AM의 흡착량의 변화에 따른 산소 흡착량의 변화를 살펴보기 위해 상온에서 Si(111)7×7 표면에 대해 Cs의 증착시간의 증가에 따른 Cs 3d_{5/2}/Si 2p (=R1)의 변화(a)와 Cs이 흡착된 표면에 60 Langmuir (1L=1×10⁶ torr·sec)의 산소를 주입시킨 후에 O 1s/Si 2p (=R2)의 변화(b)를 측정하였다(Fig. 2). 여기서 60L는 Si(111)7×7, Si(111)

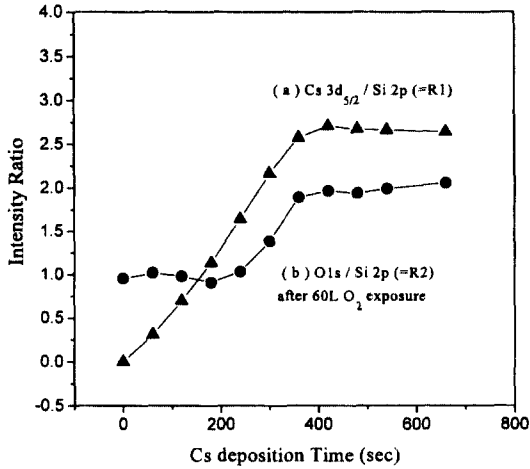


Fig. 2. (a) Cs 3d_{5/2}/Si 2p peak intensity ratio with increasing Cs deposition time, (b) O 1s/Si 2p peak intensity ratio after 60L oxygen exposure.

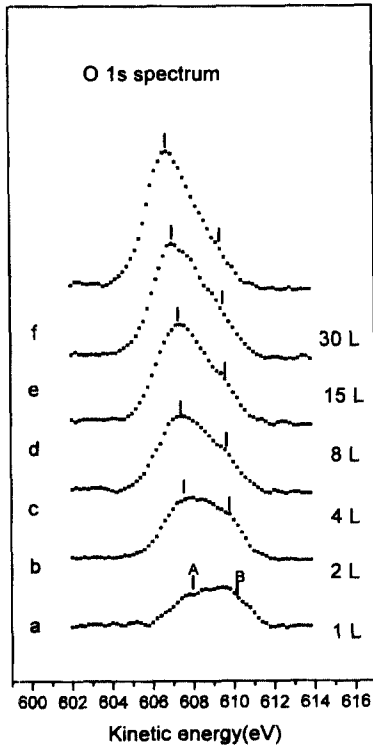


Fig. 3. O 1s spectra with increasing oxygen exposure. Inset shows the change of Si 2p peak intensity with increasing oxygen exposure.

7×7-Cs 표면에 흡착되는 산소량이 포화되는 양이다. R 1은 Cs의 증착시간이 증가할 수록 선형적인 증가를 보이

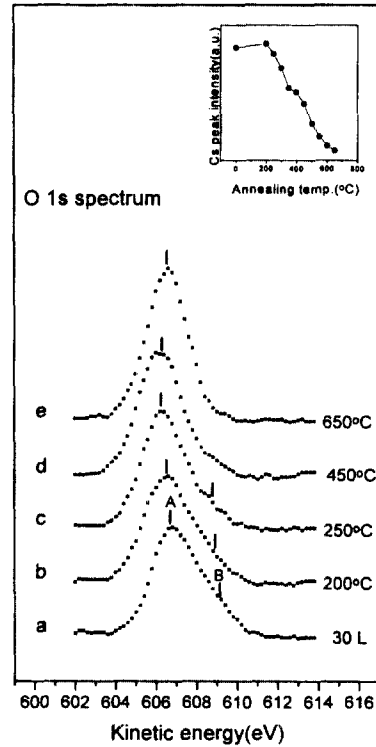


Fig. 4. O 1s spectra (a) after 30L oxygen exposure, (b~e) after annealing at 200, 250, 450 and 650°C (b~e), insert shows the change of Cs 3d_{5/2} peak intensity with annealing temperature(°C).

다가 약 400초 이상에서 포화되었다. R2의 경우 240초의 Cs 증착시간까지는 거의 변화 없다가 240초에서부터 증가하기 시작하여 R1이 포화되는 400초 이상에서 포화되었다. 산소의 흡착이 증가하는 AM의 임계피복량이 존재한다는 사실은 이전의 결과와 잘 일치하며[2,15,16], Cs의 경우 약 0.5 ML, Na의 경우 약 0.3 ML 그리고 K의 경우 약 0.5 ML에서 각각 임계피복량을 가짐을 관측할 수 있었다.

Fig. 3의 a~f 스펙트럼은 1 ML의 Cs이 흡착된 Si 표면에 산소의 주입량을 증가시키면서 측정된 O 1s 스펙트럼의 변화이다. 스펙트럼 a에서 서로 다른 결합상태에 의해 이동된 두 개의 O 1s 성분 A, B가 관측되었다. 두 성분 중에서 높은 운동에너지 쪽의 B 성분은 산소 주입 초기에 그 세기가 포화되는 반면 낮은 운동에너지 쪽의 A 성분은 산소의 주입량이 증가함에 따라 계속해서 증가하고 있다.

Fig. 4의 a~e의 스펙트럼은 산소가 30L 주입된 Si

(111)7×7-Cs 표면과 이 표면을 각각 200, 250, 450, 그리고 650°C로 1분간 열처리한 결과이다. 그리고 삽입된 그림은 열처리 온도에 따른 Cs peak의 세기 변화이다. 30L의 산소가 주입된 Si(111)7×7-Cs 표면에 대해 열처리 온도가 증가함에 따라 Cs peak과 O 1s peak의 B 성분의 세기는 감소한다. 그리고, Cs이 완전히 탈착되는 약 650°C의 열처리 온도에서, B 성분은 사라지는 반면 A 성분은 Cs이 완전히 탈착된 후에도 관측할 수 있었다. Fig. 3, 4에서 B 성분의 세기가 Cs의 흡착량에 의존하며 A 성분은 Cs이 완전히 탈착된 후에도 남아있다는 사실로부터 B 성분은 Cs과 결합하고 있는 산소 원자에 의한 성분으로, A 성분은 Si과의 결합에 의한 산소 원자에 의한 성분으로 생각된다. 그리고 열처리 온도가 증가함에 따라 A 성분의 세기가 다소 증가하는 것은 Cs-O 결합 상태에서 열처리 온도가 증가함에 따라 Cs은 탈착되고 산소 원자는 Si 기판 속으로 확산되는 것에 기인하는 것으로 생각된다.

AM/Si 표면에 산소를 주입시키면 Fig. 3,4의 B 성분과 동일한 산소성분이 관측된다고 보고되어 있다[8,11,17]. 이 산소성분은 Si 및 AM과 결합하고 있는 산소원자에서 기인한다고[11] 혹은 Si과 결합하면서 주위의 AM에 의해 영향을 받고 있는 산소원자에서 기인한다고 제안되어 있으나[17] 자세한 결합상태에 대해서는 여전히 논쟁중에 있다. 본 연구에서는 AM과 관련되어 있다는 의미에서 AM-O로 해석하였고 더욱 자세한 결합상태를 알기 위해서 지속적인 연구가 필요하다고 여겨진다.

Fig. 5는 Cs이 1 ML 흡착된 Si(111)7×7-Cs 표면에 1 L의 산소를 주입시킨 경우와 Cs이 0.3 ML 흡착된 Si(111)7×7-Cs 표면에 4L의 산소를 주입시킨 경우에 대한 O 1s 스펙트럼이다. 표면에 흡착되어 있는 Cs양을 고려하더라도 산화가 촉진되는 1 ML에서와는 달리 Cs과 결합하고 있는 산소 성분의 세기가 매우 작은 것을 관측할 수 있다.

일반적으로 0.5 ML 이상의 AM이 흡착된 Si 표면에 산소를 주입시키면 산소 주입 초기에 일함수가 감소하는 것으로 알려져 있다[5,15,16,18,19]. 이러한 AM/Si(111)7×7 표면의 산소 흡착에 따른 일함수 감소는 현재 우리의 결과와 비교할 때, Cs과 산소의 결합에 의해 일함수가 감소하는 방향으로 쌍극자 모멘트 (dipole moment)가 커지기 때문이라 여겨지며 따라서 AM-O 층은 산화에 대해 정벽 역할을 하는 것이 아니라 일함수를 감소시켜서 산소 분자의 해리율 (dissociation rate)을 증

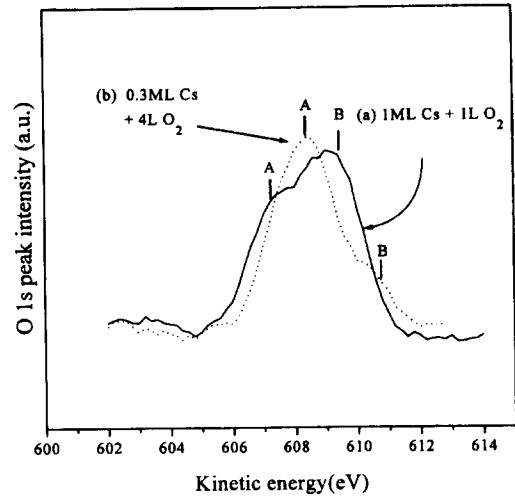


Fig. 5. O 1s spectrum for (a) Si(111)7×7-Cs surface after 1L oxygen exposure, (b) 0.3 monolayer Cs adsorbed Si(111)7×7 surface after 4L oxygen exposure.

가시키는 역할을 하는 것으로 생각된다. 1 ML의 AM이 흡착된 경우와는 달리 0.5 ML 이하의 AM이 흡착된 경우, 초기에는 AM의 흡착에 의한 전체 일함수의 감소에 의해 깨끗한 Si(111)7×7 표면에 비하여 산소의 초기 부착계수가 증가하지만 산소의 해리율 (dissociation rate)을 증가시키는 역할을 하는 것으로 여겨지는 AM-O 층이 잘 형성되지 않으므로 포화되는 산소량이 깨끗한 Si 표면에 비해 증가하지 않는 것으로 여겨진다.

3.2 Si(111)3×1-AM 표면의 산화 과정

Fig. 6은 약 500°C의 기판온도에서 Cs의 증착시간의 변화에 따른 Cs 3d_{5/2}/Si 2p (=R1)의 변화(a)와 이 표면에 60L의 산소를 주입시킨 후에 측정된 O 1s/Si 2p (=R2)의 변화(b)를 측정된 것이다. R1은 120초의 Cs 증착시간까지는 급격히 증가한 후 300초 이상에서 포화되었다. Cs 증착시간의 변화에 따른 표면의 구조는 60초의 Cs 증착시간에서부터 3×1 구조가 형성되기 시작하여 400초 이상의 Cs 증착시간에서는 더 이상 7×7 구조가 관측되지 않았다. 한편 R2는 7×7에서 3×1로 구조가 변화하면서 급격히 감소하는 것을 관측할 수 있다.

Fig. 7은 Si(111)7×7 표면(a)과 Si(111)3×1-Cs, K, Na 표면 (b~d)에 대하여 산소 주입량의 증가에 따른 O 1s/Si 2p peak의 변화를 보여준다. AM 흡착에 의해 형성된 3×1 표면의 경우 Si(111)7×7 표면에 비해 흡착되는 산소량이 작고 산소 주입량이 증가함에 따라 3×1

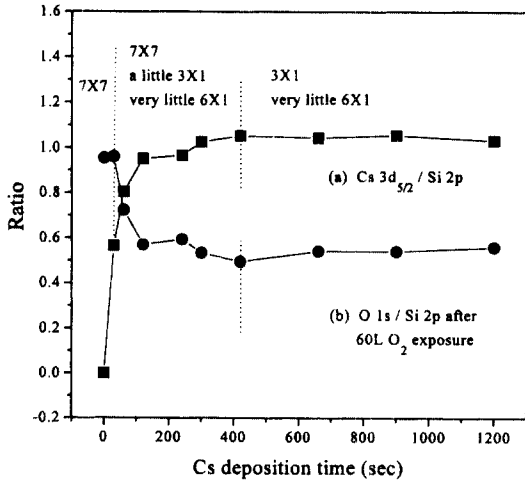


Fig. 6. (a) Cs 3d_{5/2}/Si 2p peak intensity ratio with increasing Cs deposition time at 500°C substrate temperature, (b) O 1s/Si 2p peak intensity ratio after 60L O₂ exposure.

spot의 세기는 계속 유지되고 배경이 매우 천천히 밝아지는 RHEED pattern을 관측할 수 있었다. 이 결과는 Si(111)3×1-AM 표면은 AM이 흡착되었음에도 불구하고 Si(111)7×7 표면에 비해 표면의 반응성이 급격히 떨어지는 것에 기인되는 것으로 여겨진다[12]. 그리고 Na 원자에 의해 야기된 3×1 표면이 K이나 Cs에 의한 3×1 표면보다 산소의 흡착이 잘 일어나지 않는 것을 볼 수 있는데 이는 Na에 의해 형성된 3×1 pattern의 spot 세기가 가장 강하다는 점으로부터 Si 원자의 크기와 비슷한 Na의 경우 형성된 3×1 구조의 영역이 상대적으로 넓은 데서 기인하는 것으로 예상된다.

4. 결 론

상온에서 Si(111)7×7 표면에 1 ML의 AM을 흡착시키면 Si(111)7×7 표면에 비해 산소의 초기 부착 계수가 증가하고 산화가 촉진되는 반면 0.5 ML 이하의 AM이 흡착된 경우는 Si(111)7×7 표면에 비해 산소의 초기 부착 계수는 증가하지만 산소의 포화량은 증가하지 않았다. 산화된 Si(111)7×7-AM 표면에 대한 O 1s 스펙트럼으로부터 AM이 흡착된 Si(111)7×7 표면에 흡착되는 산소원자는 Si-O, AM-O 두 종류의 결합형태를 가지며 그 중에서 AM-O 결합은 산소 분자의 해리율을 증가시키는 역할을 하는 것으로 여겨진다. 상온과는 달리 고온에서는, 3×1-AM 표면으로 구조 변화를 일으키면서 산

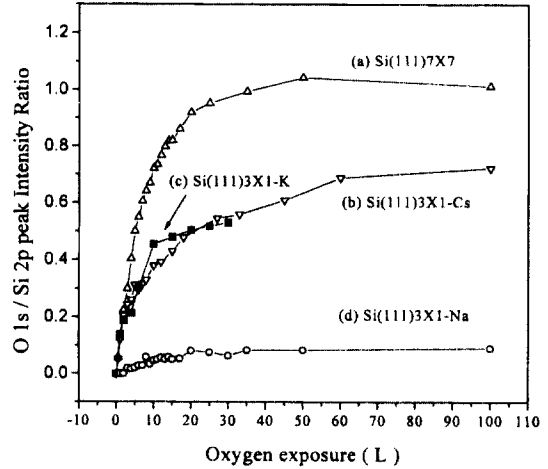


Fig. 7. O 1s / Si 2p peak intensity ratio for (a) Si(111)7×7 surface, (b) Si(111)3×1-Cs surface, (c) Si(111)3×1-K, (d) Si(111)3×1-Na surface surface with increasing O₂ exposure.

소의 흡착량이 급격히 감소함을 관측할 수 있었다. 이때 Na의 흡착에 의해 형성된 3×1 표면이 산화에 대해 가장 반응성이 떨어짐을 관측할 수 있었는데 이는 Na에 의해 형성된 3×1 구조의 영역이 상대적으로 넓은 데서 기인하는 것으로 예상된다.

감사의 글

본 연구는 연세대학교 초미세표면과학연구센터를 통한 한국과학재단 우수연구센터 및 한국과학재단 핵심전문연구 (951-0209-036-2) 그리고 교육부 기초과학연구소 학술연구조성비 지원 프로그램(BSRI-96-2445)에 의해 수행되었습니다.

참고문헌

1. S. Wolf and R. N. Tauber, *Silicon Processing for the VLSI Era*, (Lattice, Sunset Beach, CA, 1986), Vol. 1.
2. H. I. Starnberg, P. Soukiassian and Z. Hurych, *Phys. Rev.* **B39**, 12775 (1989).
3. A. Franciosi, P. Soukiassian, P. Philip, S. Chang, A. Wall, A. Raisanen and N. Troullier, *Phys. Rev.* **B35**, 910 (1987).
4. B. Hellsing, *Phys. Rev.* **B40**, 3855 (1989).
5. E. G. Michel, J. E. Ortega, E. M. Oellig, M. C. Asensio, J. Ferron and R. Miranda, *Phys. Rev.* **B38**, 13399 (1988).

6. H. J. Ernst and M. L. Yu, *Phys. Rev.* **B41**, 12953 (1990).
7. T. L. Bush, T. S. Jones and D. O. Hayward, *Surf. Sci.* **307-309**, 247 (1994).
8. M. Riehl-Chudoba, S. Nishigaki, Y. Huttel, F. Semond, Ph. Brun and P. Soukiassian, *Appl. Surf. Sci.* **65/66**, 840 (1993).
9. N. Takagi, N. Minami, S. Tanaka and M. Nishijima, *Phys. Rev.* **B44**, 12945 (1991).
10. A. J. Muscat, A. Rjeb and D. Roy, *Surf. Sci. Lett.* **302**, L256 (1994).
11. B. Lamontagne, F. Semond and D. Roy, *Surf. Sci.* **327**, 371 (1995).
12. M. Tikhov, L. Surnev and M. Kiskinova, *Phys. Rev.* **B44**, 3222 (1991).
13. A. Ishizaki and Y. Şhiraki, *J. Electrochem. Soc.* **33(40)**, 666 (1986).
14. Ki-Seok An, Hwan-Wook Yeo, Kyung-Won Lee, Rae-Jun Park, Jeong-Seon Kim and Chong-Yun Park and Soon-Bo Lee, *J. Kor. Phys. Soc.* **27**, 111 (1994).
15. G. Boishin, M. Tikhov and L. Surnev, *Surf. Sci.* **257**, 190 (1991).
16. G. Boishin, M. Tikhov, M. kiskinova and L. Surnev, *Surf. Sci.* **261**, 224 (1992).
17. M. Riehl-Chudoba, L. Surnev and P. Soukiassian, *Surf. Sci.* **306**, 313 (1994).
18. J. E. Ortega, E. M. Oellig, J. Ferron and R. Miranda, *Phys. Rev.* **B36**, 6213 (1987).
19. T. Abukawa, S. Kono and T. Sakamoto, *Jpn. J. Appl. Phys.* **28**, L303 (1989).