

다결정 구리 표면에서 산소 흡착과 불순물 표면석출 : AES에 의한 연구

(Adsorption of Oxygen and Segregation of Impurity on Copper Surface (polycrystal) : An AES Study)

韓 秉 誠*

(Byoung Sung Han)

要 約

AES를 이용하여 다결정 구리 표면에서 열처리에 따른 불순물 표면 석출과 300°C의 온도로 시료를 가열하면서 산소 노출량에 따른 구리의 산소, 흡착에 대해 연구하였다. $CuM_{2,3}VV$ 와 CuL_3VV 피크의 세기는 열처리 시간에 따라 증가하고 탄소 피크인 $CkLL$ 도 이온 폭격에 의한 표면 갈기 후 증가하였다. 300°C의 열에서 구리 표면의 산소 흡착 효과는 산소 노출량 증가에 따른 $CuM_{2,3}VV$, CuL_3VV 의 피크 감소에 의해 입증되었고 구리 원소의 결합에너지는 산소 노출량 증가에 따라 0.7 eV에서 1.5 eV 범위에서 이동하였다. 산소 노출 후 구리 원소와 산소 원소와의 화학적결합에 의해 $CuM_{2,3}VV$ 피크의 절반 높이의 폭도 $2V^*C/S$ 만큼 커짐을 확인하였다.

Abstract

AES was used to study oxygen adsorption due to the oxygen exposure at 300°C temperature and segregation of impurities due to annealing on polycrystal copper surface. The intensity of peak of $CuM_2, 3VV$ and CuL_3VV increased with annealing time and the peak of $CKLL$ increased after Ar ion bombardment. The effect of oxygen adsorption on copper surface at 300°C was verified by the decreased of peak of $CuM_2, 3VV$ and CuL_3VV as oxygen exposure increase. The binding energy of copper atoms gradually shifts from 0.7 eV to 1.5 eV of copper atoms gradually shifts from 0.7 eV to 1.5 eV after a oxygen exposure. After the oxygen exposure, the width at half the height of $CuM_2, 3VV$ is larger $2 V^*C/S$ by the effect of chemical liaison of the copper atom with oxygen atom.

I. 서 론

구리 표면의 산화 및 산소 흡착 반응 특성에 대한 연구는 LEED^[1]을 포함한 Auger Electron Spectroscopy (AES)^[2], 일함수 측정,^[3] 이온분산^[4] 등에

*正會員, 全北大學校 電氣工學科
(Dept. of Electrical Eng., Chonbuk Nat'l Univ.)
接受日字: 1988年 2月 27日

의하여 행하여 지고 있다. 이중 AES에 의한 재료의 표면 연구는 시료 표면으로부터 방출된 전자 스펙트럼의 세기를 통해 재료의 화학적 정량분석을 매우 정확하게 행할 수 있고, 시료 표면에서 방출된 전자의 운동에너지 변화 상태로부터 시료 표면에서의 화학 반응 상태를 알 수 있는데, Auger 피크비에 의한 금속의 산화현상(Fe, Ni,⁽⁵⁾ Zn⁽⁶⁾) 연구는 계속 되어 왔다.

구리 표면의 산화에 대한 연구는 오래 전부터 많이 행하여져 왔으나 대부분 Cu(100), Cu(110) 그리고 Cu(111)의 단결정에 대하여만 행하여 졌다.^(7,8) 본 연구에서는 다결정 구리를 표면 온도 300°C로 열처리 하면서 산소 분위기 속에 노출시키어 산소 노출량 변화에 따른 구리의 AES 스펙트럼(Cu M_{2,3}, VV, Cu L_{2,3}, VV)을 분석함으로써 Cu의 산화진전 상태를 규명하고, 산소 흡착에 따른 Auger 전자의 운동에너지 변화량을 측정하였으며, Cu를 열처리하여 열처리 온도와, 열처리 시간에 따라 시료 내부로부터 시료 표면으로의 불순물 석출(segregation)과 순수 구리 표면을 얻기 위한 열처리 효과등을 규명하였다.

II. 실험

순수 다결정 Cu를 단일방사 CMA(cylindrical mirror analyser)를 장비한 AES 챔버안에 넣고, AES의 측정 감도를 최대로 하기 위하여 UHV(ultra high vacuum) 진공 시스템을 사용하여 2×10⁻¹⁰ Torr 이하의 낮은 압력으로 진공시켜 주었다. 사용한 AES의 전자빔의 초기 에너지는 E_p=1500eV 이었다. 이 에너지는 좋은 기계 성능(ΔE/E~0.6%)을 얻을 뿐더러 측정하고자 하는 에너지 범위에서 측정 손실의 원인이 되는 AES 천이의 중복을 피할 수 있다.⁽⁹⁾

다결정 Cu에 존재하고 있는 불순물의 표면 석출 현상을 규명하고 순수 구리 표면을 얻기 위하여 500°C로 5, 10, 15분씩 열처리를 하였다.

구리를 산화시키기 위하여 10⁸[L] (1L=1×10⁻⁶ Torr·S)에서 10⁷[L]까지 산소 노출량을 변화 시켜 주면서 산소 노출량에 따른 Cu와 산소의 변화를 AES 스펙트럼을 통해 분석하였고, 이때 Cu의 산화를 촉진시키기 위하여 300°C로 시료를 가열하였으며, 시료의 온도는 IR 시스템을 사용하여 측정하였다. 매 측정마다 조건 제시에 앞서 같은 표면 조건 및 순수 구리 표면을 얻기 위하여 Ar⁺ 이온 bombardment에 의하여 표면 갈기를 행하였다. 모든 Auger 피크는 전자검출기와 퍼스날 컴퓨터(Apple Co.)를 사용하여 측정 및 분석하였다.

III. 결 과

1. 불순물 표면 석출

순수 다결정 구리내에 존재하고 있는 불순물의 표면 석출 현상을 규명키 위하여 500°C로 5, 10, 15분씩 시료를 열처리 한후 CuM_{2,3}, VV(그림 1), Cu L_{2,3}, VV(그림 2), CkLL(그림 3)의 Auger 스펙트럼을 얻었다. 그림 1에서 보듯 순수 구리 표면(Ar⁺ 이온 bombardment 직후)으로부터 방출된 CuM_{2,3}, VV 스펙트럼의 높이(방출된 전자수)가 가장 낮고, 열처리 시간이 커짐에 따라 높이는 증가하고 있다. 방출된 AES 천이 전자의 운동에너지가 큰 CuL_{2,3}, VV의 스펙트럼(그림 2)에서도 CuL_{2,3}, VV의 피크 강도가 열처리 증가에 따라 CuM_{2,3}, VV와 같이 증가하고 있다. 열처리에 따른 CuM_{2,3}, VV, CuL_{2,3}, VV의 피크 증가는 열처리에 의해 Cu 표면에 특히 두드러지게 존재하고 있는 황⁽¹⁰⁾, 산소, 탄소 같은 불순물이 제거되고 깨끗한 Cu 표면이 얻어졌기 때문이다.

열처리에 따른 CuM_{2,3}, VV와 CuL_{2,3}, VV의 Auger 피크의 강도 증가량을 보면 Auger 전자의 평균 자유

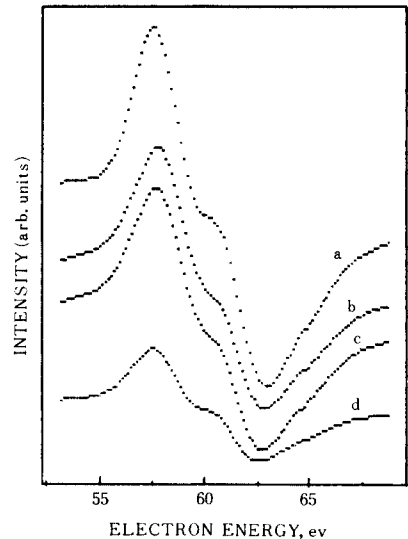


그림 1. 열처리 후의 CuM_{2,3}, VV의 Auger 스펙트럼 (500°C)

- (a) 15분
- (b) 10분
- (c) 5분
- (d) Ar 이온 bombardment 후

Fig. 1. Auger spectra of CuM_{2,3}, VV after annealing at 500°C.

- (a) for 15 min.
- (b) for 10 min.
- (c) for 5 min.
- (d) after Ar ion bombardment.

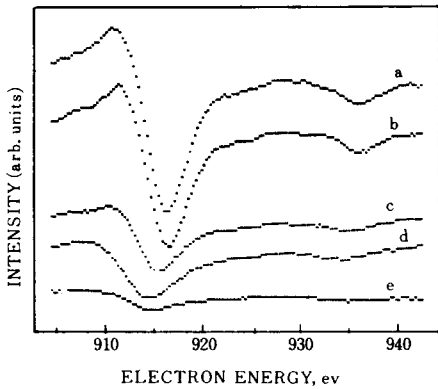


그림 2. 열처리 후의 CuL_{2,3} VV의 Auger 스펙트럼 (500°C)

(a) 15분 (b) 10분 (c) 5분
(d) Ar 이온 bombardment 후

Fig. 2. Auger spectra of CuL_{2,3} VV after annealing at 500°C.

(a) for 15 min. (b) for 10 min.
(c) for 5 min.
(d) after Ar ion bombardment.

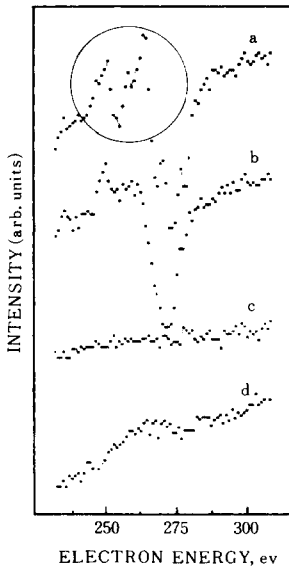


그림 3. 열처리 후의 CkLL의 Auger 스펙트럼 (500°C)

Fig. 3. Auger spectra of CkLL after annealing at 500°C. These spectra represented the segregation of carbon due to annealing.

(a) after Ar ion bombardment.
(b) for 5 min. (c) for 10 min.
(d) for 15 min.

행정거리가 짧은 ($\lambda \approx 4 \text{ \AA}$) CuM_{2,3} VV가 λ 가 큰 ($\approx 10 \text{ \AA}$) CuL_{2,3} VV보다 증가폭이 크다(그림 4의 a, b). 실제 Auger 천이전자의 세기는 시료 표면에 흡수된 불순물에 의하여 성장된 불순물층을 횡단한 후 감소하는데 Auger 전자의 감소계수 K_A는 Auger 전자의 비탄성 평균 자유행정거리의 함수로 다음과 같이 표현되어 진다.^[11,12]

$$K_A = \exp(-d/\lambda \cos \theta) \quad (1)$$

위 식에서 d는 연속적인 원자층 사이의 거리이고, θ 는 시료 표면으로부터 방출된 Auger 전자의 시료 표면의 직각 방향을 기준한 방출각으로 본 실험에서 사용한 CMA는 $\cos \theta = 0.74$ 이다.

열처리에 따른 CuM_{2,3} VV, CuL_{2,3} VV의 스펙트럼에서 전자의 운동에너지가 열처리 전이 열처리 15분 후보다 CuM_{2,3} VV의 경우 0.4 eV, CuL_{2,3} VV의 경우 2.3 eV 작다. 이와 같이 AES 천이 전자의 운동에너지 변화는 열처리 증가에 따라 운동에너지가 적은쪽으로 이동이 일어나고 있는데, 이는 Cu 원소가 열처리전 불순물과 화학적으로 결합하여 결합 에너지가 증가하였기 때문이다.^[13]

15분 열처리 후 CuM_{2,3} VV의 피크는 두 피크의 중복에 의한 돌기를 두드러지게 볼 수 있으나 열처리 감소에 따라 불순물과의 결합에 의하여 돌기가 사라지고 있다. 이는 Cu산화 현상(단원2)에서도 같은 현상이 일어난데 산소 원소와 구리 원소의 결

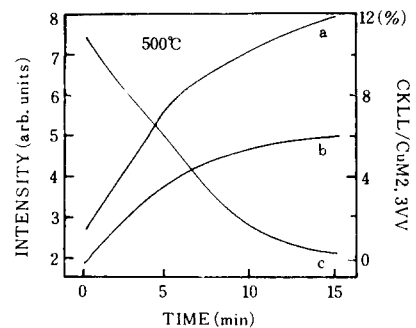


그림 4. 열처리 시간에 따른 CuM_{2,3} VV와 CuL_{2,3} VV Auger 피크 크기 변화 및 CkLL와 CuM_{2,3} VV의 비

Fig. 4. Variation of the intensity of CuM_{2,3} VV and CuL_{2,3} VV and the CkLL/CuM_{2,3} VV ratio with annealing time.
(a) CuM_{2,3} VV. (b) CuL_{2,3} VV.
(c) CkLL/CuM_{2,3} VV ratio.

합에 의해 돌기가 사라졌고 순수한 구리 표면의 경우는 뚜렷한 돌출 현상을 볼 수 있다.

CkLL의 피크를 보면 처음 Cu 표면에 불순물로 존재하던 탄소 원소에 의하여 크게 나타나고 있다. 한편 열처리 증가에 따라 열처리 5분까지는 구리 결정 내부로부터 탄소 원소의 표면 석출에 의하여 CkLL 피크가 증가하다가 5분 이후 부터는 감소하기 시작하여 15분에는 CkLL의 피크가 거의 나타나지 않고 있다.(그림3) CkLL과 $CuM_{2,3}VV$ 의 변화비(그림 4의 c)를 살펴보면 처음 Cu 표면의 불순물로 존재하던 탄소 원소에 의하여 CkLL은 증가하고, 반대로 $CuM_{2,3}VV$ 의 피크는 불순물들에 의해 감소하여 그 비가 10.3% 정도이었으나 열처리 증가에 따라 CkLL의 감소와 $CuM_{2,3}VV$ 의 증가에 의하여 점점 그 비가 감소하며 15분 후에는 0.27%로 감소하여 순수 Cu 표면을 얻을 수 있었다.

KLL 구름의 천이에서 L상태란 2S와 2p가 valence 상태임을 의미한다. 탄소 원소의 경우 2s와 2p의 hybridization 변화는 전자에너지 순위를 변화시키며, 2s와 2p의 천이 확률은 Auger process와 결합하게 된다.^[14] 특히 CkLL의 Auger 스펙트럼을 통해 탄소 원소의 서로 다른 화학적결합 상태를 알 수 있는데,^[15] 그 예로 그래파이트와 다이아몬드는 탄소의 동소체(allotrope)로 sp^2 와 sp^3 의 hybridization의 공유 결합이다. 그림 3의 원으로 둘러싸인 C 원소의 위성(parasite) 피크는 Cu 표면에 석출된 탄소가 amorphous carbon의 그래파이트 상태를 이루고 있음을 나타내 주고 있다.

2. 산 화

순수 다결정 Cu를 10^3 [L]에서 10^7 [L]까지의 산소중에 노출시켜 얻어진 $CuM_{2,3}VV$ (그림 5), CuL, VV (그림6)과 OkLL(그림 7)의 Auger 피크에서는 표면 산화 증가에 의하여 Cu의 피크 높이가 크게 감소하여 특히 $CuM_{2,3}VV$ 의 감소폭이 CuL, VV 의 감소폭보다 크다(그림 8의 b, c). 이러한 현상은 열처리 효과(단원 1)에서 “평균 자유행정(λ)이 작은 $CuM_{2,3}VV$ 가 λ 가 큰 CuL, VV 보다 증가폭이 크다”라고 한 결과와는 반대되는 현상으로 Cu 표면에 산화층 형성에 따라 λ 가 작은 $CuM_{2,3}VV$ 가 더 많은 영향을 받기 때문이다. 산소 노출량의 증가(즉 산소 피크의 높이 증가)에 따라 $CuM_{2,3}VV, CuL, VV$ 두 피크의 높이가 모두 감소하고 있는데 이는 흡착된 산소 원소에 의한 산화층 형성으로 Cu 원소가 차단되기 때문이다. 이러한 현상은 Cu(111), Cu(110)의 산화에 대한 ESCA(electron spectroscopy

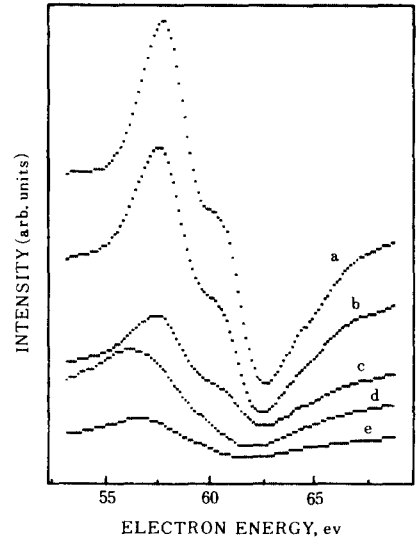


그림 5. 순수 Cu 표면과 산소 노출 후의 Cu 표면에서의 $CuM_{2,3}VV$ 의 Auger 스펙트럼

Fig. 5. Auger spectra of $CuM_{2,3}VV$ of a clean Cu surface and after oxygen exposure.
(a) after Ar ion bombardment.
(b) 10^3 (L). (c) 10^5 (L).
(d) 10^6 (L). (e) 10^7 (L).

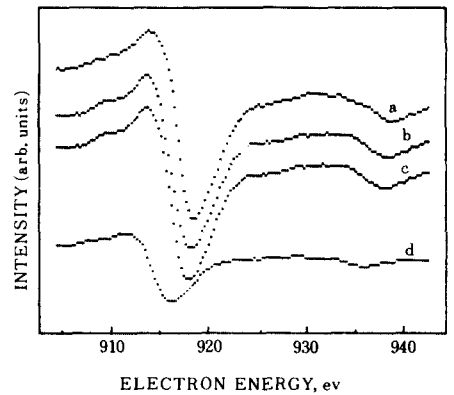


그림 6. 순수 Cu 표면과 산소 노출 후의 Cu 표면에서 CuL, VV 의 Auger 스펙트럼

Fig. 6. Auger spectra of CuL, VV of a clean Cu surface and after oxygen exposure.
(a) after Ar ion bombardment.
(b) 10^3 (L). (c) 10^5 (L).
(d) 10^6 (L). (e) 10^7 (L).

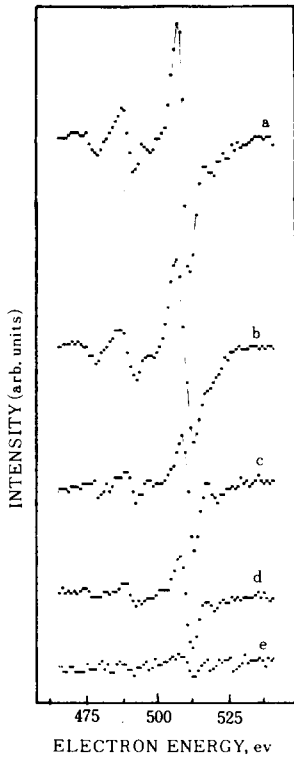


그림 7. 순수 Cu 표면과 산소 노출 후의 Cu 표면에서의 OkLL의 Auger 스펙트럼

Fig. 7. Auger spectra of OkLL of a clean Cu surface and after oxygen exposure.

- (a) 10⁷ (L). (b) 10⁶ (L).
- (c) 10⁵ (L). (d) 10³ (L).
- (e) after Ar ion bombardment.

for chemical analysis) 연구에서도 CuLs가 산소의 노출량 증가에 따라 감소함이 보고된바 있다.^[16]

Cu원소와 O 원소와의 결합에 의하여 순수 Cu의 CuM_{2,3}VV 피크에서 존재하던 돌기(shoulder)가 산소 노출량 증가에 따라 사라지고 있다. 산소 노출전과 10⁷(L) 노출후의 Cu의 결합에너지의 차를 보면 CuM_{2,3}VV의 경우 0.7 eV, CuL₃VV의 경우 1.5 eV 만큼의 차가 발생하고 있어 CuO, Cu₂O의 반응에 따른 결합에너지 증가를 알 수 있다. 이와 같이 산소 노출량이 10⁶(L)을 넘어서면서부터, 순수 구리 표면과 비교하여 CuL₃VV의 결합에너지가 1.5 eV 이상의 차를 발생하는 것을 볼때 10⁶(L) 이상의 산소 노출의 경우 구리 표면에 흡착된 산소는 Cu₂O의 island를 형성함을 추론 할 수 있다. 10⁷(L) 노출후의 CuM_{2,3}VV와 순수 Cu의 CuM_{2,3}VV 피크의 중

간 높이의 폭을 비교하면 산화후의 CuM_{2,3}VV의 폭이 순수 Cu의 CuM_{2,3}VV폭 보다 0.2(c·v/s) 더 넓다. 두 원소가 화학적으로 결합하는 경우 결합전의 순수 원소때보다 Auger 피크의 폭이 증가함을 알 수 있는데 산화 Si에 대한 ESCA의 Si2p 피크의 deconvolution에서도 산화후 결합에너지가 서로 다른 Si⁺, Si²⁺, Si³⁺의 3개 피크의 합으로 되어 피크의 중간높이 폭이 증가함을 보고 한바 있다.^[17]

한편 OkLL 피크의 증가는 10⁵(L)까지는 증가폭이 크다가 10⁵(L) 이상에서는 포화상태에 접근하고 있다(그림 8의 a). OkLL 스펙트럼에서 OkLL의 결합에너지가 산소 노출량 증가에 따라 0.6 eV 만큼 감소한다. 이 감소폭 ΔE는 그 차가 매우 적어 구별키 어렵다. 그 예로 FeO와 αFeO₃의 경우 ΔE = 0.2 eV^[18]이다. 천위금속 원소의 산화에서 천위금속 원소의 Auger 전자는 결합에너지가 큰 쪽으로 이동하고, 산소 원소의 Auger 전자는 결합에너지가 작은 쪽으로 이동한다.

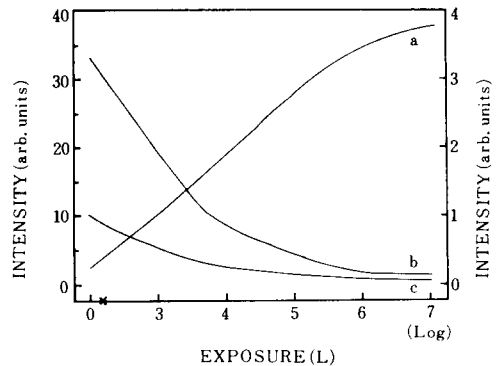


그림 8. 산소 노출에 따른 OkLL, CuM_{2,3}VV 그리고 CuL₃VV의 피크 세기 변화

Fig. 8. Variation of intensity of OkLL, CuM_{2,3}VV and CuL₃VV as a function oxygen exposure.

- (a) OKLL. (b) CuM_{2,3}VV
- (c) CuL₃VV.

위의 결과로부터 산소 원소는 구리 표면에 흡착되고, 구리 표면에 흡착된 산소 원소는 다시 결정을 형성한다는 결론을 유추할 수 있다.

IV. 결 론

순수 다결정 구리를 500℃로 5, 10, 15분씩 열처리 하면서 불순물의 표면 석출을 연구하고, 300℃로 열

을 가하여 산화를 촉진시키면서 산소 노출량 변화에 따른 Cu의 산화 진전 상태를 AES로 연구한 결과 다음과 같은 결론을 유출 할수 있었다.

1) 순수 Cu의 열처리에 따라, 결정내에 존재하고 있던 불순물인 탄소의 표면 석출을 볼 수 있으며, 표면에 석출된 탄소는 hybridation의 상태로 존재한다.

2) Cu 산화에는 화학적 흡착과 산화 두 경우의 서로 다른 상태가 있으며, 10^5 [L] 보다 적은량에 노출했을 때는 dissociative chemisorption을 나타내고, 10^6 [L]을 넘어서면서부터 Cu_2O 의 island를 형성함을 추론 할 수 있다. 이 현상은 Ayyoob와 Hegde^[11]에 의해서도 관찰 되었다.

3) 흡착된 산소 원소는 Cu 표면층에 존재하는 것으로 본다.

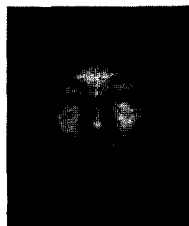
열처리와 이온 bombardment에 의해 매우 순수한 구리 표면을 얻을 수 있다.

参 考 文 献

[1] A. Oustry, L. Lafourcade and A. Escaut, *Surface Sci.* 40 (1973) 545.
 [2] F.H.D.M. Habraken and G.A. Bootsma, *Surface Sci.* 87 (1979) 333.
 [3] T.A. Delchar, *Surface Sci.* 27 (1971) 11.
 [4] A.C.J. de Wit, R.P.N. Bronckers and J.M. Fluit, *Surface Sci.* 82 (1979) 177.
 [5] C.N.R. Rao, D.D. Sarma and M.S. Hegde, *Proc Roy. Soc. (London) A* 370 (1980) 269.
 [6] D.D. Serma, M.S. Hedge and C.N.R. Rao, *Chem. Phys. Lett.* 73 (1980) 443.

[7] A. Spitzer and H. Luth, *Surface Sic.* 118 (1982) 121.
 [8] H. Stohr and H. Bross, *Surface Sci.* 124 (1983) 99.
 [9] M. de Cresdenci, L. Papagno, G. Chiarello, R. Scarmozzino, E. Colavita, R. Rosei and S. Mobilio, *Solide State Commun.*, vol. 40 (1981) 613.
 [10] L.A. Guth, G. Luckman and W.R. Graham, *Surface Sci.* 136 (1984) 184.
 [11] F. Pons, J. Lehericy and J.P. Langeron, *Surface Sci.* 69 (1977) 565.
 [12] J. Werckmann, A. Mosser and J.P. Deville, *Congres du GAMS, Paris, Mai* (1980).
 [13] C.D. Wagner, W.M. Riggs, L.E. Davis and J.F. Moulder, *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy*, Perkin Elmer Co. 1979.
 [14] T.W. Haas, J.T. Grant and G.J. Dolley III, *Appl. Phys.* 43 (1972) 1853.
 [15] T.W. Haas and J.T. Grant, *Applid Phy. Lett.*, vol. 16, (1970) 172.
 [16] H. Niehus, *Surface Sci.* 130 (1983) 41.
 [17] B. Carriere, B.S. Han, P. Humbert, J. Werckmann, J. Guille and V. Olivier, *Congres des Groupe joints Intergranulaires et Interphases dans les Materiaux, Super-Bagneres, France 26-27, Mars* (1987).
 [18] P. Humbert, *These d'Etat, Universite Louis Pasteur* (1987).
 [19] M. Ayyoob and M.S. Hegde, *Surface Sci.* 147 (1984) 361.

著 者 紹 介



韓 乘 誠 (正會員)

1951年 12月 22日生, 1975年 전북대학교 전기공학과 학사학위 취득, 1981년 전북대학교 대학원 전기공학과 석사학위 취득, 1982년 전북대학교 전기공학과 조교, 1985년 충남대학교 대학원 전자공학과 박사과정수료, 1985년~현재 전북대학교 전기공학과 조교수, 1988년 프랑스 Louis Pasteur 대학 박사학위 취득. 현재 프랑스 CNRS (국립과학연구소) 연구원, 주관심분야는 반도체 및 초전도체등임.