

## Si(111)-H 표면의 전기화학적 제조에 관한 전기화학적 주사터널링현미경법 연구

배상은 · 이치우<sup>†</sup>

고려대학교 자연과학대학 신소재화학과

(2002년 4월 12일 접수 : 2002년 6월 27일 채택)

## EC-STM Studies on Electrochemical Preparation of Si(111)-H Surfaces

Sang-Eun Bae and Chi-Woo Lee<sup>†</sup>

Department of Advanced Materials Chemistry, College of Science and Technology,

Korea University, Jochiwon, Choongnam 339-700

(Received April 12, 2002 : Accepted June 27, 2002)

### 초 록

묽은 불산용액에서 Si(111) 산화막 (SiOx) 표면을 전기화학적으로 에칭할 때 생성되는 Si(111)-H 표면변화를 전기화학적 주사터널링현미경을 사용하여 조사하였다. pH가 4.7인 0.2 M NH<sub>4</sub>F 용액에서 순환전압전류곡선은 순환 횟수가 증가할수록 양극 암전류가 감소하였고 두 번 이상 순환한 시료의 암전류는 일정한 형태의 전압-전류곡선을 나타냈다. 이 때 표면은 모든 SiO<sub>x</sub>층이 벗겨져 수소말단화된 구조를 가졌으며, 그 이후 순환에서는 생성된 Si(111)-H 표면의 이중 수소결합이 없어지는 step-flow 반응이 일어나, 표면이 단일수소결합을 가지는 [112] 모서리의 안정한 삼각형 모양을 나타냈으며 또한 생성된 삼각형 홈의 깊이가 점차 깊어졌다. 일정전압법에서는 초기에 큰 양극 암전류 최고 값은 나타낸 후, 시간에 따라 양극 암전류가 감소하였다. 양극 암전류 최고 값 후, 표면의 모든 SiO<sub>x</sub>가 벗겨졌으며 이후 양극 암전류는 작은 값을 띠며 조금씩 더 낮아졌다. 이 낮아지는 양극 암전류 역시 이중수소 결합의 step-flow 반응에 안정한 단일수소결합의 [112] 모서리 생성에 의해 나타난다. pH 4.7인 0.2 M NH<sub>4</sub>F 용액중의 Si(111)-H 표면에 +0.4 V를 가할 때 진행되는 에칭반응의 메커니즘에 관해서 논하였다.

**Abstract :** Electrochemical scanning tunneling microscopy was employed to study the evolution of surface morphology during electrochemical preparation of Si(111)-H from Si(111) oxide. Anodic dark current of cyclic voltammogram in 0.2 M NH<sub>4</sub>F solution (pH 4.7) decreased as the number of cycles increased and remained nearly constant after the second cycle. Then, the Si(111) oxide was entirely stripped, which was followed by H termination on the Si(111) surface. Hydrides at kink and step sites were etched more rapidly than on the terrace, which remained triangle pits with [112] oriented steps where existed stable monohydride. Then, triangle pits deepened. During chronoamperometry at 0.4 V, anodic dark current shoulder appeared and decreased slowly, indicated the stripping of Si(111) oxide and the formation of stable [112] oriented steps with monohydride. Additionally, the etching mechanism of Si(111)-H in 0.2 M NH<sub>4</sub>F(pH 4.7) solution at +0.4 V was discussed.

**Key words :** Si(111)-H, EC-STM, Electrochemical hydrogenation

### 1. 서 론

Si(111) 웨이퍼를 충성 또는 염기성 불소용액에서 에칭하면 원자단위의 거칠기를 가진 완벽한 Si-H 표면을 얻을 수 있다는 것이 90년대 초반에 알려졌다<sup>1,2)</sup>. 이러한 원자수준의 거칠기를 가진 Si는 오늘날 엄청난 전자정보사회의 빌딩돌을 가져온 나노 실리콘 산업의 기초적 핵심 요소로써 실리콘 표면의 수소말단화 반응에 관한 이 논문들은 그 과정의 간단성과 결과의 우수

성 때문에 폭발적인 관심과 연구를 가져왔다.

80년대에 실리콘 표면의 수소말단화 반응이 불산 용액에서 일어난다는 것이 분광학적 방법으로 관찰되었다<sup>3-5)</sup>. 하지만 Higashi 등의 중성, 염기성 불소 용액에서 깨끗한 Si-H 표면이 만들어진다는 획기적인 연구가 발표되기 전까지는 그 연구가 미진하였다<sup>1)</sup>. 그 이후 Itaya 그룹에서 최초로 생성된 Si-H:1×1의 STM 원자 그림을 황산 수용액에서 보고하면서 그 관심은 더욱 증대되었다<sup>2)</sup>. Behm 그룹에서는 실리콘 표면의 에칭과정은 표면의 계단 모서리(step edge)의 이중, 삼중수소 결합 자리에서 진행된다는 step-flow 메커니즘을 제안하였으며<sup>6-8)</sup>, Allongue 등은

<sup>†</sup>E-mail: cwlee@korea.ac.kr

NaOH 용액에서 전위에 따른 에칭과정을 관찰하였다<sup>9,10)</sup>. 또한, 테라스에 생기는 삼각형 흠(pit)의 생성 원인을 제안하였다<sup>11)</sup>. Matsumura 등은 불소 용액의 pH에 따른 에칭과정을 보고하였으며<sup>12)</sup>, 근래에 들어서는 수용액을 이용한 수소말단화 반응과 암전류를 이용한 표면의 Si-F 결합의 정량 가능성에 대한 결과를 보고하였다<sup>13)</sup>. Lewerenz 등은 전기화학적으로 산화 시켜 만든 두꺼운 산화막층(SiO<sub>x</sub>)을 전기화학적으로 에칭할 때 Si-H 표면이 만들어진다는 것을 HREEL과 FTIR을 이용하여 보고하였다<sup>14-16)</sup>.

이렇듯, Si(111)의 수소말단화 반응은 화학적 또는 전기화학적 관점에서 많은 연구가 이루어졌다. 하지만 지금까지, SiO<sub>x</sub>가 전기화학적으로 에칭되어 전기화학적 수소말단화 반응이 진행되어지는 과정에 있어서 분광학적 연구는 많았으나<sup>14-17)</sup>, 주사탐침현미경을 이용한 자세한 관찰은 거의 이루어지지 않았다. 본 연구에서는 SiO<sub>x</sub>를 전기화학적으로 에칭할 때 진행되는 과정에서 도출되는 전기화학적 양극 암전류와 그 때의 Si(111) 표면 그림을 이용하여 전기화학적 수소말단화 반응 과정을 조사하였다.

## 2. 실험

실리콘 시편은 n-type, 배향 (111), 비저항 1-12 Ωcm, [11̄2] 방향으로 0.5° 이하로 miscut된 실리콘 웨이퍼를 1.5 cm 크기로 잘라서, 탈이온화수, acetone, 탈이온화수에서 각각 15분씩 초음파 세척하고, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1:1) 용액에서 20분간 산화시킨 후, 탈이온화수로 씻어 준비하였다.

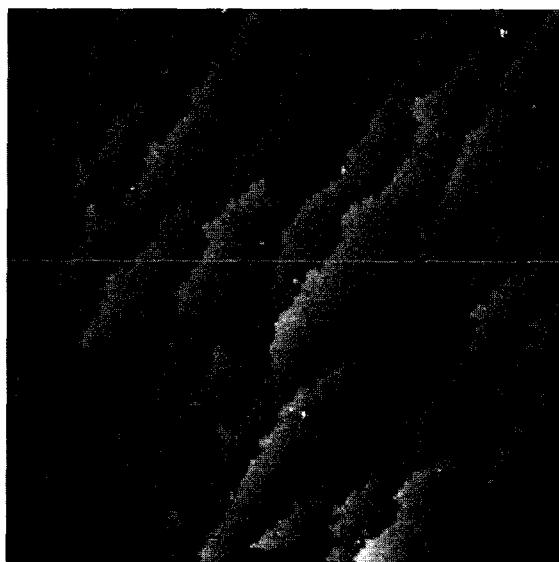
산화된 실리콘 시편을 테플론과 O-ring으로 구성된 전기화학 cell에 설치를 한 후 0.2 M NH<sub>4</sub>F(pH 4.7) 용액을 넣고 즉시 열린 회로 전위(Open Circuit Potential, OCP)보다 음의 전위를 가한 후 어두운 장소에서 실험을 시작하였다. 일반적인 삼전극 전기화학 cell 시스템을 사용하였으며 상대전극과 기준전극을 Pt wire로 사용하였다. 하지만, 이 논문에 언급된 전위는 포화칼로멜 전극에 대한 전위로 나타났다.

전기화학 실험 후, 즉시 시편을 탈이온화수를 이용해 씻어준 다음, 전기화학적 주사현미경(EC-STM) cell에 설치하여 0.1 M 황산용액을 넣고, 즉시 OCP보다 음의 전위를 가한 후 EC-STM을 측정하였다. EC-STM cell은 사전극 시스템을 사용하였으며, 상대전극과 기준전극은 Pt wire를, STM tip은 보고 된 방법대로 만들어 사용하였다<sup>18)</sup>. 전기화학 실험과 EC-STM은 미국 MI사의 Pico SPM과 Pico stat을 사용하여 실온에서 수행하였다.

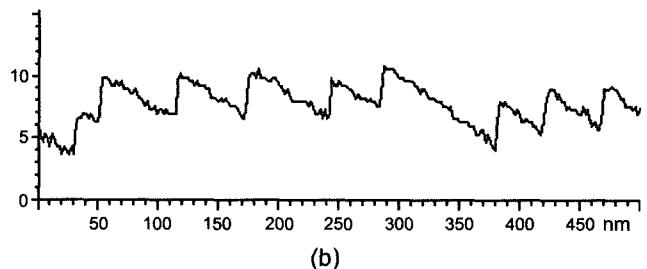
용액은 1차로 중류시킨 후, Milli-Q system에서 탈이온화시킨 물을 사용하여 제조하였고 사용한 시약은 Aldrich사에서 분석화학급을 구입하여 사용하였다. 0.2 M NH<sub>4</sub>F, 0.1 M 황산, 탈이온화수는 사용 전에 고순도 Ar 가스로 최소한 30분간 훌려주었으며 전기화학적 또는 EC-STM 실험 중에는 항상 밀폐된 챔버 안에 고순도 Ar 가스를 계속 주입시키면서 진행하였다. 0.2 M NH<sub>4</sub>F의 pH는 불소이온의 농도를 일정하게 유지하기 위하여 0.2 M HF를 첨가하여 조절하였다.

## 3. 결과 및 토의

Fig. 1은 40% NH<sub>4</sub>F 용액, 열린 회로 전위(OCP)에서 에칭한 Si(111) 웨이퍼를 0.1 M 황산용액으로 옮겨 OCP보다 음의 전위를 가하여 얻은 EC-STM 그림과 그 단면도 그림이다. 이러한 형태의 그림은 Si(111) 모든 표면이 단분자 수소로 완벽하게



(a)



(b)

Fig. 1. EC-STM image (500×500 nm) of Si(111)-H surface in 0.1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> after treatment of an oxidized Si(111) surface in 40% NH<sub>4</sub>F solution : (a) Top view image, (b) cross section image. Tip potential : +0.3 V, sample potential : -0.95 V, tunneling current : 0.1 nA. Z-axis range : 1.5 nm.

결합되어 있음을 나타내는 것으로 발표된 논문과 잘 일치하고 있으며<sup>11)</sup> 또한, 넓은 테라스와 3.1 Å의 높이를 가지는 Si(111) 이중층 계단형 구조는 이를 잘 확인해 주고 있다. 이러한 형태는 산소가 전혀 없는 40% NH<sub>4</sub>F 용액에서 에칭할 때 만들어진다고 알려져 있다.<sup>11)</sup> 본 실험에서 사용한 Si(111) 웨이퍼의 miscut은 0.5° 이하로써 Fig. 1은 예측된 테라스의 넓이 약 40 nm 이상과 잘 일치하고 있으며 또한 이 그림에 나타난 흠을 이용하여 Si 웨이퍼가 [112] 방향으로 잘려져 있음을 확인할 수 있다.

Fig. 2a는 표면이 전처리 산화된 Si(111) 웨이퍼 표면을 작업 전극으로 사용하여 0.2 M NH<sub>4</sub>F 용액에서 얻은 순환 전압전류 곡선이다. 주사범위는 -1.3 V~+0.4 V, 주사속도는 25 mV/s를 사용하였다. 첫 번째 순환곡선을 살펴보면, 초기 -1.3 V에서 아주 소량의 수소발생 환원 전류가 흐르다가 약 -0.8 V에서 양극의 전류가 흐르기 시작하여 -0.3 V에서 급격한 증기를, +0.3 V에서 다시 일정한 값을 유지하고 있다. 이러한 양극 전류는 표면에 입혀진 SiO<sub>x</sub>층이 HF 분자의 공격을 받아 벗김 산화반응이 일어남으로써 생성된 전자가 Si의 전도띠로의 전이에 기인한 것으로 알려져 있다<sup>19)</sup>. 양극 암전류 곡선을 적분하여 흐른 전하량을 계산해보니 약 0.46 mC/cm<sup>2</sup>을 나타냈다. 이는 해리되는 Si 원자의 산화수를 +4가로 가정할 때 SiO<sub>x</sub> 표면의 약 0.5개 층의 이중층이 벗겨져 나갔음을 의미한다. 두 번째 순환에서는 첫 번째 순환과 전혀 다른 전류곡선으로 OCP보다 음의 전위에서

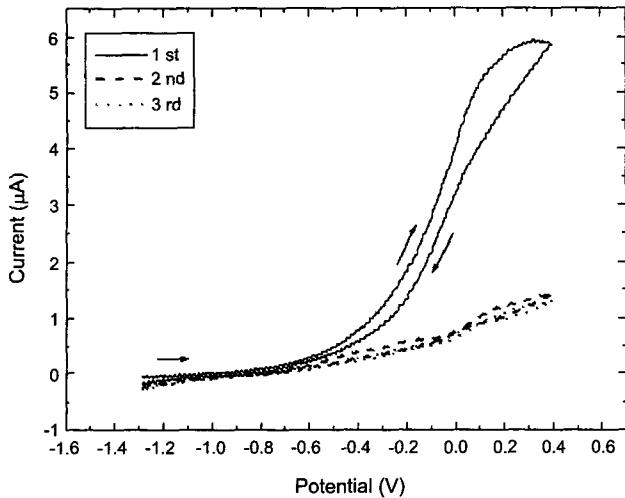


Fig. 2. Cyclic voltammograms of  $\text{SiO}_x$  in 0.2 M  $\text{NH}_4\text{F}$  (pH 4.7), scan rate = 25 mV/s.

첫 순환곡선보다 음극 전류가 증가하였다. 이는  $\text{Si}(111)$  표면의  $\text{SiO}_x$ 가 많이 벗겨져 전기적 활성면적이 증가하여 수소발생반응이 증가하였음을 나타낸다. 또한, 양극 전위 초기에는 첫 순환과 거의 비슷한 모양을 보여주고 있지만 양의 전위로 진행할수록 그 양극전류의 크기는 약 1/5로 감소하였다. 이는 첫 번째 순환에서 거의 대부분의  $\text{SiO}_x$ 층이 벗겨져 나갔으며 소량 남아 있는  $\text{SiO}_x$ 의 벗김 산화반응이 일어난다는 것을 예측할 수 있다. 세 번째 순환의 환원 전류 영역은 두 번째 순환과 거의 같은 모양을 나타내고 있으며 양극 암전류의 크기에서 있어서는 두 번째 순환에 비해 거의 줄지 않았음을 알 수 있다. 이는 첫 순환 후  $\text{Si}(111)$  표면의 전기적 절연층이 거의 벗겨져 나갔음을 확인시켜주고 있다.

Fig. 3은 Fig. 2 실험 과정 중 순환 횟수에 따른 표면 변화를 알아보기 위하여 Fig. 2와 똑같은 환경에서 각각 한 번, 두 번, 세 번 순환 후, 0.1 M 황산 용액에서 얻은 EC-STM 그림이다. 첫 번째 순환 후의 그림은 거의 대부분이 둥근 island와 둥근 흠으로 구성되어져 있으며 아주 약간의 삼각형 흠도 역시 볼 수 있다. 이 그림은 약 수 Å 크기의 거칠기를 가지고 있다.  $\text{SiO}_x$  표면은 원래 거의 절연상태이므로 STM을 이용한 실험은 불가능하다. 하지만 이렇게 터널링 전류가 흐르고 EC-STM 실험이 가능하다는 것은 표면의 둥근 island가 전기적 활성임을 의미한다. Fig. 2의 두 번째 순환 음의 방향 -1.0 V 이하의 곡선에서 수소발생 환원 전류의 증가는 이를 잘 확인해주고 있다. 두 번째 순환 후 얻은 EC-STM 그림에서는 뚜렷이 많은 삼각형모양의 흠과 평평한 면을 볼 수 있으며, 군데군데 둥근모양의 island와 흠도 역시 관찰할 수 있다. 둥근 또는 삼각형의 돌출물과 흠은  $\text{Si}$  이중층 구조를 나타내는 3.1 Å 높이의 계단을 나타내고 있는데, 이는 이러한 표면이 수소에 의해 말단화되어졌음을 의미한다. 하지만, 표면 구조의 모서리가 직선이 아닌 둥근 형태를 많이 띠고 있는데, 이는 그 구조의 평평한 표면은 단일수소 말단화가 된 반면, 그 모서리는 대부분이 이중수소화되어져 있음을 의미한다<sup>21)</sup>. 세 번째 순환 후에 얻은 EC-STM 그림은 거의 대부분이 테라스, 삼각형 흠 그리고 약간의 텁날 구조를 가지고 있다. 그 삼각형 구조의 크기는 다양해 졌으며, 흠의 깊이는 두 번째 순환 후의 그림보다 좀 더 깊어졌다. 각 구조의 계단은 3.1 Å 높이로 구성되어져 있다. 이는 두 번째 순

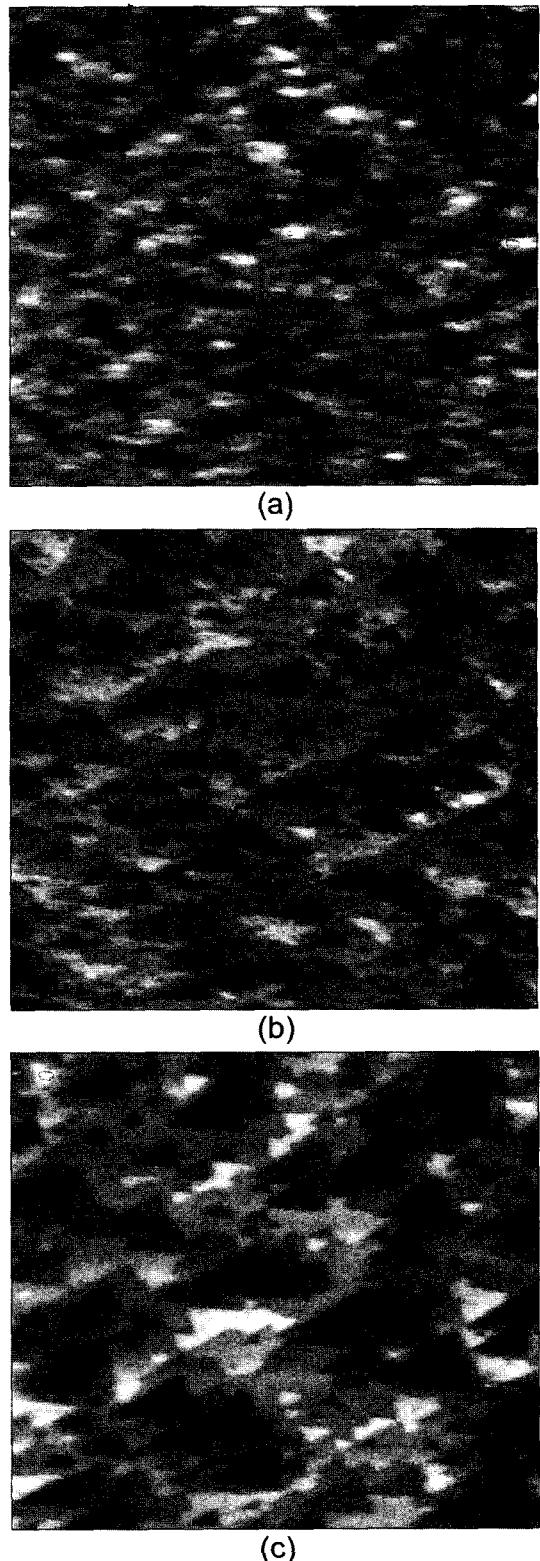


Fig. 3. EC-STM images (200×200 nm) of  $\text{Si}(111)$  surface in 0.1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  after (a) 1st, (b) 2nd, and (c) 3rd cycle of Fig. 2. Tip potential : +0.3 V, sample potential : -0.95 V, tunneling current : 0.1 nA. Z-axis range : 2 nm.

환 후 생긴 모서리의 이중수소가 세 번째의 순환에 의해 단일 수소화가 되어졌음을 의미한다.

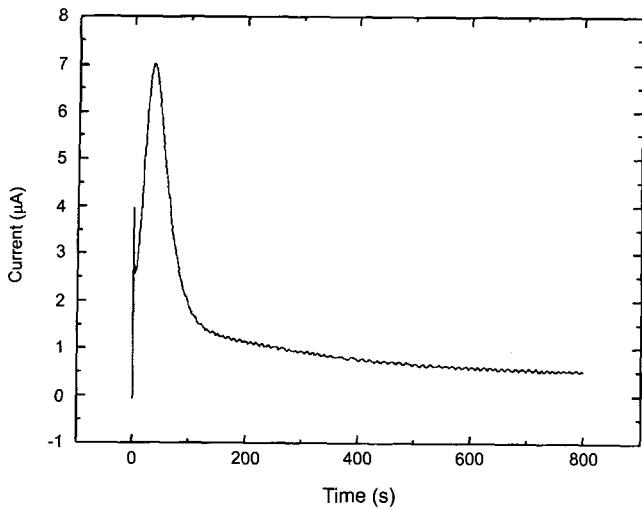


Fig. 4. Current transition of  $\text{SiO}_x$  from OCP to  $+0.4$  V in  $0.2$  M  $\text{NH}_4\text{F}$  (pH 4.7).

Fig. 4는 전처리 산화과정을 거친  $\text{SiO}_x$ 를 작업전극으로 하여 pH 4.7인  $0.2$  M  $\text{NH}_4\text{F}$  용액에서  $+0.4$  V를 가하여 측정한 시간대 전류곡선이다. 초기에 용액을 넣고 재빨리 OCP보다 음의 전위를 기하여 산화전류가 흐르지 않는 상태에서  $+0.4$  V를 가하여 실험을 시작하였다. Fig. 4는 초기 전류 스파이크를 나타낸 후, 감소하다가 다시 증가하여 최고 전류를 지난 후, 다시 감소하고 있다. 이 형태는 Fig. 2의 순환전압전류 곡선과 유사한 시간대 전류 경향성을 띠며, 또한 Lewerenz 그룹이 발표한 논문의 두꺼운 전기화학적  $\text{SiO}_x$ 를 만든 후 에칭하는 암전류 형태와 같은 곡선을 나타내고 있다<sup>15)</sup>. 다만 본 연구의  $\text{Si}(111)$  웨이퍼는 아주 얇은  $\text{SiO}_x$ 층을 가지고 있기 때문에 초기 절연에 기인한 영 전류 상태가 보이지 않는다. 이는 전처리한  $\text{SiO}_x$ 의 산화 상태가 완전 절연층이 아니거나, 절연층이 아주 얇다는 것을 의미한다. 양극 산화 피크를 적분하여 흐른 전하량을 계산해보니 약  $0.94 \text{ mC/cm}^2$ 을 나타냈다. 이는  $\text{SiO}_x$  표면의 약 1개 층의 이중층이 벗겨져 나갔음을 의미한다.

Fig. 5는 Fig. 4의 실험 과정 중, 각각 (a) 100초, (b) 200초, (c) 500초, (d) 800초 에칭 후,  $0.1$  M 황산 용액에서 얻은

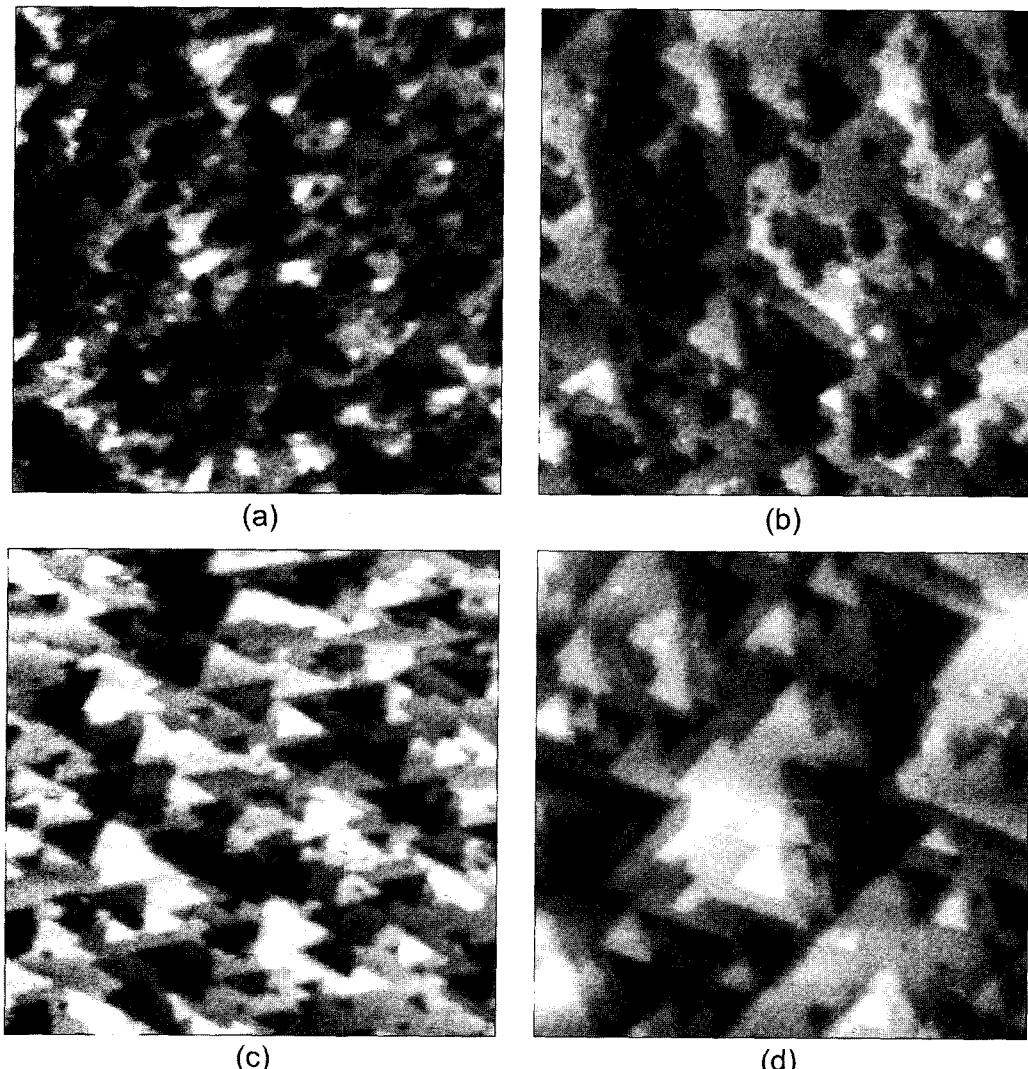


Fig. 5. EC-STM images ( $200 \times 200$  nm) of  $\text{Si}(111)$  surface in  $0.1$  M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  after electrochemical etching in  $0.1$  M  $\text{NH}_4\text{F}$  solution (pH 4.7) at  $+0.4$  V for (a) 100, (b) 200, (c) 500, and (d) 800 s. Tip potential :  $0.3$  V, sample potential :  $-0.95$  V, tunneling current :  $0.1$  nA. Z-axis range :  $2$  nm.

EC-STM 그림이다. Fig. 4에서 100초 때는 최대 전류영역을 지나, 벗김 양극 암전류가 거의 소멸되었을 때의 상태를 나타낸다. Fig. 5a의 그림은 등근 island와 등근 홈, 약간의 삼각형 홈과 평평한 면으로 구성되어져 있다. 하지만 이 그림은 Fig. 3a보다 훨씬 많은 삼각형의 홈과 평평한 면을 가지고 있다. 즉 이 그림은 Fig. 3a보다 에칭이 더 진행되었으며 Fig. 2a와 Fig. 4의 흐른 전하량이 이를 잘 확인 해주고 있다. 200초 후 얻은 Fig. 5b를 자세히 살펴보면, 약간의 등근 island가 약간 존재하지만 상당히 넓은 평평한 면과 몇 개의 삼각형 홈을 가진 구조를 보여주고 있다. 계단의 높이는 정확히 3.1 Å의 Si 이중층 구조를 나타내고 있다. 하지만 이 그림도 Fig. 3b와 유사하게 그 표면 구조의 모서리가 등근, 즉 모서리가 많이 이중수소화되어져 있음을 알 수 있다. 500초 후에 얻은 EC-STM 그림(Fig. 5c)은 점차 삼각형 홈과 돌출물들이 증가하고 삼각형 홈의 깊이가 깊어짐을 볼 수 있다. 삼각형 돌출물은 3.1 Å 높이를 나타내고 있으므로 그 평평한 표면은 단일수소화가 이루어졌음을 의미한다. 또한 Fig. 4b의 등근 모서리에서 대부분 직선의 모서리 형태로 바뀌었음을 알 수 있다. 800초 후에 얻은 EC-STM 그림(Fig. 5d)은 등근 island와 홈을 찾아볼 수 없으며 모든 형태가 평평한 삼각형 구조와 약간의 텁날 형태의 직선 모서리를 가지고 있다. 그 삼각형 구조의 크기와 모양은 다양하며 3.1 Å 높이의 이중층 계단을 볼 수 있다.

Fig. 6은 Fig. 4의 일정전압전류법의 흐른 전하량으로부터 계산된 벗겨진 Si 이중층 양을 에칭시간의 함수로 그린 그래프이다. 이 그래프는 초기 가파른 증가를 보이다가 점차 직선 형태로 다가감을 알 수 있다. 이는 일정전압전류법에서 SiOx가 벗겨진 후, 생성된 모서리와 꼭지점의 이중, 삼중수소가 빠른 속도로 먼저 에칭되기 시작하여 500초에 이르러 거의 모든 모서리가 [112] 방향의 단일수소 형태를 띠기 시작했음을 의미한다. 또한, 500초 이후, 생성된 안정한 Si(111)-H 표면에는 [112] 방향의 모서리가 step-flow 반응에 의해 에칭되는 반응과 소량의 꼭지점 이중수소가 에칭되는 반응이 존재한다는 것을 의미하며 이는 Fig. 5에서 잘 확인할 수 있다.

이러한 결과로 볼 때, 화학적 전처리에 의해서 형성된 SiOx에 pH 4.7의 묽은 불산용액에서 낮은 전기화학적 전위 +0.4 V를 가하면 HF 분자에 의해 SiOx가 먼저 벗겨져 나감을 알 수 있다<sup>15)</sup>. 이는 더 높은 pH, 즉 낮은 농도의 HF 용액에서는

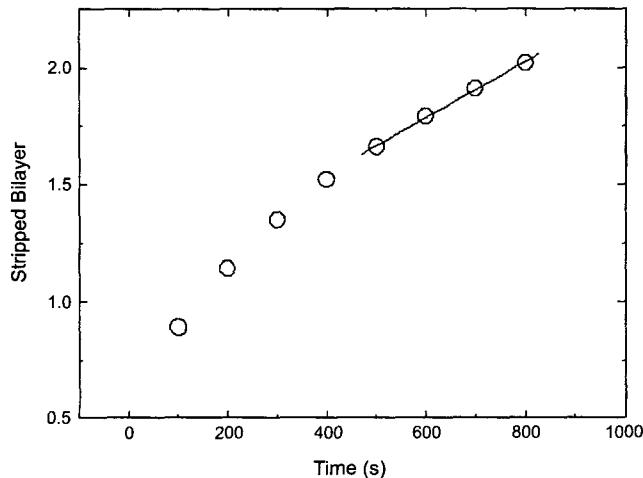


Fig. 6. Time course of stripped bilayer obtained from Fig. 4.

SiOx의 벗김 속도가 훨씬 늦어지며 수소말단화 반응보다 다공이 만들어지는 반응이 일어나는 것으로 확인할 수 있다<sup>6)</sup>. SiOx가 벗겨진 Si(111) 표면은 거의 높이 3.1 Å의 Si(111)-H 이중층 구조를 나타내고 있다. 이러한 표면(Fig. 4b)을 산소가 없는 NH<sub>4</sub>F 용액에서 에칭을 더 진행하면 Fig. 1과 같은 [112] 방향으로 높이가 낮아지는 계단형 구조가 만들어진다고 알려져 있다<sup>20)</sup>. 하지만 본 연구에서는 계단형이 아닌 직선 모서리를 가지는 삼각형 구조가 만들어졌다.(Fig. 4c, d) 이러한 삼각형 구조는 각 모서리에 Si 이중층의 아래 Si 원자로 이루어져 있으며 그 Si 원자는 단일수소화 된 안정한 형태(Fig. 7)를 나타낸다<sup>21)</sup>. Fig. 7을 볼 때 삼각형 구조 꼭지점에는 이중수소화된 Si 원자로 구성되어져 있다. 이중수소화된 Si 원자는 단일수소화 된 모서리와 테라스에 비해 에칭 반응성이 크고 입체방해가 작기 때문에, Fig. 4d에 나타난 투발 모양의 모서리로의 반응이 진행된다고 보고되어져 있다<sup>21)</sup>. 보고된 논문에 따르면 Si(111)의 표면의 반응성은 삼중수소 > 이중수소 > 모서리 단일수소 > 테라스 단일수소 자리의 순으로 감소하여 step-flow 반응이 일어난다고 한다<sup>8,21)</sup>. 또한, Hines 그룹의 Kinetic Monte Carlo Simulation 결과에 따르면 테라스의 단일수소의 반응속도상수를 일정하게 두고, 이중수소의 반응속도상수가 모서리 단일수소보다 약 10배 클 때 Fig. 4d와, 약 20배 클 때 Fig. 1과 같은 구조가 만들어진다고 한다<sup>22,23)</sup>. 본 연구에서 테라스의 단일수소, 이중수소, 모서리 단일수소들의 상대적 반응성에 영향을 미치는 변수에는 가해주는 양극 전위와 용액의 pH가 있다. 하지만, 더 낮은 pH의 HF용액에서도 Fig. 1과 같은 결과를 얻게된다는 것을 생각할 때<sup>19)</sup>, 주로 영향을 미치는 요인은 가하는 양극전위 일 것으로 추론할 수 있다. 그러므로, 본 연구의 양극 전위에서 Si(111) 에칭반응은 기해준 전기화학적 양극 전위에 기인한 전기장에 의해 테라스와 모서리 단일수소실리콘의 반응성이 상대적으로 증가하여 삼각형 홈이 만들어지고 깊이는 계속 증가하며, 만들어진 홈의 모서리가 OCP에서보다 상대적으로 빨리 step-flow 반응이 진행되어 크기가 다양하고 평평한 삼각형 돌출물이 만들어진다는 것으로 결론지을 수 있다. 또한 형성된 삼각형 돌출물의 꼭지점의 이중수소가 OCP에서보다 상대적으로 느리게 에칭

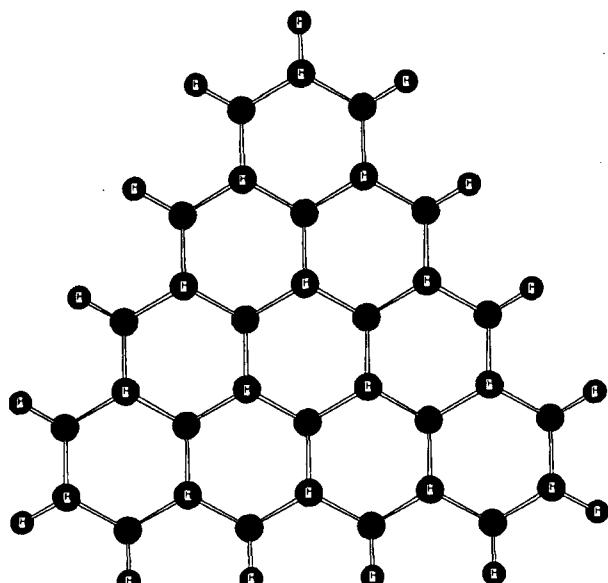


Fig. 7. Atomic ball-stick structure of triangular Si(111)-H surface.

되어 약간의 텁날 모양 구조가 형성되어짐을 알 수 있다.

#### 4. 결 론

pH 4.7인 0.2 M NH<sub>4</sub>F 용액에서 전기화학적 전위를 가하여 Si(111)-H를 제조할 때 그 표면 변화를 전기화학적 주사터널링 현미경을 이용하여 관찰하였다. OCP에서 제조한 Si(111)-H는 완벽하게 단일수소 말단화된 계단형 표면 구조를 나타냈다. 양극 산화전위에서는, SiOx가 벗겨지는 양극 암전류 영역을 지난 후에, 그 표면이 수소 말단화되어진다는 것을 알 수 있었다. 수소 말단화 된 Si(111) 표면은 step-flow 반응에 의해 안정한 단일수소화된 직선 모서리를 가진 표면 구조로 반응이 진행하였다. 또한 가해준 양극 전위에 기인한 전기장에 의해 깊은 삼각형 홈과 약간의 텁날 모양 모서리가 만들어짐을 확인할 수 있었다.

#### 감사의 글

본 연구는 한국학술진흥재단의 재정지원(KRF-2001-015-DP0372)에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

#### 참고문헌

- S. Higashi, Y. J. Chabal, G. W. Trucks, and K. Raghavachari, *Appl. Phys. Lett.*, **56**, 656 (1990).
- K. Itaya, R. Sugawara, Y. Morita, and H. Tokumoto, *Appl. Phys. Lett.*, **60**, 2534 (1992).
- Y. J. Chabal and K. Raghavachari, *Phys. Rev. Lett.*, **53**, 282 (1984).
- V. A. Burrows, Y. J. Chabal, G. S. Higashi, K. Raghavachari, and S. B. Chistman, *Appl. Phys. Lett.*, **53**, 998 (1988).
- M. Matsumura and R. Morrison, *J. Electroanal. Chem.*, **147**, 157 (1983).
- R. Houbertz, U. Memmert, and R.J. Behm, *Surf. Sci.*, **396**, 198 (1998).
- R. Houbertz, U. Memmert, and R. J. Behm, *Appl. Phys. Lett.*, **62**, 2516 (1993).
- H. E. Hessel, A. Feltz, M. Reiter, U. Memmert, and R. J. Behm, *Chem. Phys. Lett.*, **186**, 275 (1991).
- P. Allongue, V. Costa-Kieling, and H. Gerischer, *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 1009 (1993).
- P. Allongue, V. Costa-Kieling, and H. Gerischer, *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 1018 (1993).
- P. Allongue, C. H. de Villeneuve, S. Morin, R. Boukherroub, and D. D. M. Wayner, *Electrochim. Acta*, **45**, 4591 (2000).
- H. Fukidome, T. Ohno, and M. Matsumura, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 679 (1997).
- F. Bensliman, M. Aggour, A. Ennaoui, and M. Matsumura, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **39**, L1206 (2000).
- H. J. Lewerenz, T. Bitzer, and M. Gruyters, *J. Electrochem. Soc.*, **140**, L44 (1993).
- T. Bitzer, M. Gruyters, H. J. Lewerenz, and K. Jacobi, *Appl. Phys. Lett.*, **63**, 397 (1993).
- J. Rappich and H. J. Lewerenz, *Thin Solid Films*, **276**, 25 (1996).
- Y. Wang, S. F. Y. Li, and J. H. Ye, *J. Electrochem. Soc.*, **148**, E336 (2001).
- M.-B. Song, J.-M. Jang, S.-E. Bae, and C.-W. Lee, *Langmuir*, **18**, 2780 (2002).
- A. J. Reddy, J. V. Chan, T. A. Burr, R. Mo, C. P. Wade, C. E. D. Chidsey, J. Michel, L. C. Kimerling, *Physica B*, **273-274**, 468 (1999).
- H. Fukidome and M. Matsumura, *Sur. Sci.*, **463**, L645 (2000).
- K. Kaji, S.-L. Yau, and K. Itaya, *J. Appl. Phys.*, **78**, 5727 (1995).
- J. Flidr, Y.-C. Huang, T. A. Newton, and M. A. Hines, *J. Chem. Phys.*, **108**, 5542 (1998).
- J. Flidr, Y.-C. Huang, T. A. Newton, and M. A. Hines, *Chem. Phys. Lett.*, **302**, 85 (1999).