

XPS를 이용한 소재연구

정해석, 강민구, 박형호
연세대학교 세라믹공학과
hhpark@yonsei.ac.kr

1. 서론

X-선 광전자분광기(X-ray Photoelectron Spectroscopy; XPS)는 화학분석용 전자분광기(Electron Spectroscopy for Chemical Analysis; ESCA)라고도 불리며 재료의 최외곽층(수 nm)을 분석할 수 있는 가장 널리 사용되는 표면선택성 분석장비이다. X-선을 에너지원으로 시료표면에 주사, 시료의 표면부에서 방출되어지는 광전자로부터 재료물성을 분석하는 것으로부터 XPS라고도 또 이렇게 방출된 광전자의 에너지 및 개수(counts) 등의 측정을 통하여 재료표면의 조성 및 화학적 상태를 분석할 수 있어 ESCA라고도 불리는 것이다. XPS의 중요한 분석특징은 수소를 제외한 모든 원소로부터 비슷한 세기를 갖는 피크가 분리되어 얻어지고 탄소나 질소와 같이 질량이 유사한 인근 원자로부터 방출되는 피크의 구분이 용이하며(C 1s : 285 eV, N 1s : 400 eV) 산화상태나 원자의 하전상태 혹은 주위의 결합상태 등에 기인하는 화학적 천이(chemical shift) 현상이 관찰된다는 것이다. 따라서 이러한 특징으로부터 XPS가 재료표면의 구성원소, 조성비 및 화학적 결합상태나 물질간의 상호결합에 의해 형성되어지는 계면의 특성 등을 분석하는데 용이하게 이용되어질 수 있는 것이다.

XPS는 X-선이 전자를 여기(excitation)시킬 수 있는 광자 소오스(photon source)로 사용되어진 1887년 Hertz의 광전효과(photoelectric effect) 연구에서 그 기원을 찾을 수 있다. 이후 1914년, Rutherford가 방출되어지는 광전자의 운동에너지가 입사하는 광자 소오스의 에너지와 광전자로 방출되던 전자의 결합에너지의 차이에 해당한다는 XPS의 기본식을 수립함에 따라 그 이론적

기반을 확립하게 된다. 이렇게 X-선을 소재의 표면분석에 응용하고자 하는 연구는 이후 감도와 분해능의 향상 및 진공장비의 발달에 힘입어 1970년경 상업적으로 보급, 사용되어지기 시작한다.

본 고에서는 이러한 XPS의 분석원리 및 분석기법 등을 알아보고 장비의 구성을 살펴보고 나아가 비정질 CN_x 필름과 GaAs 표면분석으로의 적용을 기술하고자 한다. 정보통신, 바이오, 환경 및 에너지 등의 국가 핵심 과학기술의 경쟁력이 나노 소재 및 공정기술에 크게 좌우되어짐을 고려해 볼 때, 본 XPS와 같이 소재표면 나노깊이 영역의 화학적 상태분석에서 탁월한 분석능력을 나타내는 분석기기를 이해하고 활용능력을 배양함은 나노 소재의 특성과 기능을 이해하고 이를 개발하는데 필수적이라 하겠다.

2. 이론적 배경

XPS 분석은 Fig. 1에 나타난 전자천이를 그 기본원리로 한다. 입사되는 X-선 소오스에 의하여 내부궤도(core orbital) 전자의 방출이 일어날 때 방출되는 전자의 운동에너지를 KE라 하면, KE는 다음의 관계식을 만족하게 된다.

$$KE = hv - BE - \Psi \quad (1)$$

여기서 hv 는 입사 X-선의 에너지에 해당하고 BE 는 시료로부터 방출되는 광전자의 원자내부에서의 결합에너지, Ψ 는 분광기의 일함수에 해당하게 된다. 즉 방출되는 광전자의 KE를 측정함으로써 BE를 알아낼 수 있고

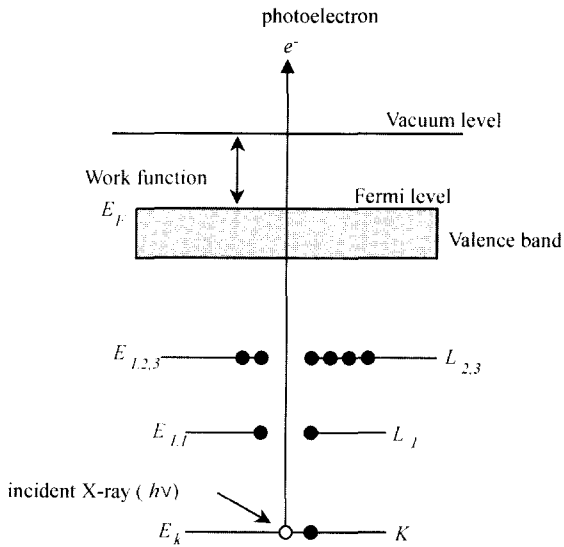


Fig. 1. Emission of photoelectron.

특정원자의 특정궤도에 존재하는 전자의 BE가 고유한 값을 가짐으로부터 원소분석이 가능한 것이다. 내부궤도 전자의 방출에 따라 홀(hole)이 생성되게 되면 그 홀은 외부궤도의 전자에 의해 채워지게 된다. 이러한 천이가 일어날 때 전체 에너지는 광자의 방출, 혹은 광자의 방출이 없는 천이를 통한 제 2전자의 방출에 의해 보전되어지게 되는데 이때 방출되어지는 제 2전자가 오제이(Auger) 전자에 해당된다.

일반적으로 시료 표면이 평평하고 균일하며 입사되는 에너지원 I_0 가 손실 없이 시료에 입사되었다고 가정할 때 원소 i 의 내부궤도 x 레벨에서 방출되는, $KE_{i,x}$ 의 에너지를 갖는 광전자 i 에 의해 야기되어지는 유도전류 $I_{i,x}$ 는 분석되어지는 부피 N_i 내 i 원소의 밀도와 분석기의 특성 및 시료의 기본물질 특성에 비례하며 다음과 같이 표현되어질 수 있다.

$$I_{i,x} = I_0 N_{i,x} A \sigma_{i,x} \theta_{i,x} \lambda_{i,x} T \quad (2)$$

여기서 $\sigma_{i,x}$ 는 입사 X-선의 에너지에 의존하는 x 레벨에서의 단면 광전화율(photoionization cross-section)이고, $\lambda_{i,x}$ 는 광전자의 감쇠길이(attenuation length)이며 A 는 광전자가 검출되는 영역의 넓이, $\theta_{i,x}$ 는 방사되는 광전자의 각 의존성, T 는 검출기의 검출효율에 해당한다.

주어진 광전자 발생 과정에서 원소 i 의 원자 감도인자(atomic sensitivity factor) S_i 는 다음과 같이 표현되어질 수 있다.

$$S_i = I_0 A \sigma_i \theta_i \lambda_i T \quad (3)$$

따라서 동일한 매질내의 원소 1과 2의 XPS 세기는 다음과 같이 비교되어진다.

$$N_1 / N_2 = (I_1 / S_1)(I_2 / S_2) \quad (4)$$

위의 광전자 발생식을 이용, 기준시료로부터 각 분석 장비에서의 원자 감도인자를 유추해 낼 수 있으며 미지 조성의 시료에 적용하여 원소의 조성비를 구할 수 있게 되는 것이다.

XPS의 가장 중요한 특성 중의 하나인 화학적 천이의 관찰은 최근접 원자나 산화수, 혹은 결정구조의 변화 등에 기인하여 나타나는 결합에너지의 변화에 해당한다. 이러한 화학적 천이의 간단한 모델은 외부궤도전자의 변화가 내부궤도전자에 미치는 핵의 인력을 변화시킨다는 것이다. 산화상태의 감소로 인해 외곽전자수가 증가하는 경우, 차단효과(screening effect)를 증가시켜 내부궤도 전자의 결합에너지를 감소시키는 방향으로 천이가 일어나며 외곽전자가 감소하는 경우(산화상태의 증가), 핵의 실질 양하전수가 증가하는 효과를 유발함에 따라 결합에너지는 증가하는 형태를 나타내게 되는 것이다. 일반적으로 산화상태가 증가할수록 결합에너지는 더욱 큰 값을 나타내며 외곽전자 수의 변화에 따라 내부궤도 전자의 결합에너지는 일정 양 만큼씩 천이를 나타낸다.

입사 X-선에 의해 시료내 원소 i 에서 방출되는 광전자는 광전자의 운동에너지 KE 와 매질에 의존하는 감쇠 길이 λ_i^0 를 갖게된다. 즉 λ_i^0 이상의 깊이에서 방출되는 광전자는 시료 내에서의 방출과정동안 자신의 운동에너지를 산란 등의 형태로 잃게되어 원래의 값을 유지하지 못하고 검출기에 도달하게 되는 것이다. 따라서 이러한 광전자들은 피이크로서 기여를 하지 못하고 배경(background) 세기에만 기여하게 된다. λ_i^0 는 일반적으로 10 원자층(monolayer) 이내의 값을 갖게되고 XPS의 표면

선택적 분석특성은 이에 기인하게 된다. 표면으로부터 깊이 x 에서 방출되는 광전자의 세기를 I_x 라 하면,

$$I_x = I_{(x=0)} \{ \exp \{-x / (\lambda_i^0 \sin\theta)\} \} \quad (5)$$

여기서 $I_{(x=0)}$ 는 최상부의 원자층에서 방출되는 광전자의 세기에 해당하며 θ 는 검출기와 기판과의 사잇각으로 광전자의 이륙각(take-off angle)이 되며 $\lambda_i^0 \sin\theta$ 는 광전자의 유효탈출깊이(effective escape depth)에 해당한다. 위 식에 따라 시료 내부에서 방출되는 광전자의 강도 I_x 는 깊이에 따라 지수적으로 감소하게 되며 검출되는 광전자 세기에 표면 원자층이 주로 기여하게 되어 XPS가 표면 선택적 분석특성을 갖게 되는 것이다. 또한 I_x 의 이륙각 의존성으로부터 이륙각 변화에 따른 증감의 비교는 관찰되는 각 결합성분의 상대적 깊이분포(depth profile)에 관한 연구를 가능하게 함으로부터 기판위에 특정 물질이 극초박막(ultra thin film)의 형태로 형성된 시료의 경우 극초박막/계면/기판을 지나는 비파괴적(non-destructive) 깊이분포 분석연구가 가능하도록 해준다.

XPS는 상기 기술된 분석기능이외에도 X-선 광전자회절(XPD; X-ray Photoelectron Diffraction) 현상을 이용하여 결정표면의 결정성 변화를 관찰할 수 있고 충만대(valence band) 스펙트럼을 얻어 페르미(Fermi) 에너지를 구할 수 있는 등 여러 목적으로 활용되어질 수 있다. 그러나 일반적으로 시료는 공기중 노출로 인해 표면이 산소, 수분 및 탄소 등에 의해 쉽게 오염되므로 이러한 상태의 시료 조성 등을 분석하고자 할 경우에는 아르곤 이온총(argon ion gun)을 사용하여 시료의 표면을 식각, 오염층(contamination layer)을 제거한 후 분석을 수행한다. 또한 깊이에 따른 조성 분포의 경우는 식각과 분석을 병행시킴으로 깊이에 따른 조성의 변화를 측정할 수 있다.

3. 분석기구 및 장치

XPS는 원자내 전자구조가 고유하다는 사실을 이용하여 물질을 구성하는 원자와 관련된 정보를 원자로부터 특정 KE를 가지고 방출되는 광전자를 검출함으로써 밝

혀내는 것이다. 따라서 소오스로 사용되는 특성 X-선(characteristic X-ray)을 방출시키는 X-선 발생장치와 특정 KE를 갖는 광전자만을 선별하는 에너지 분석기(energy analyzer), 특정 KE를 갖는 광전자만의 개수를 헤아리는 검출기(detector), 위의 장치들과 시료 등이 위치하는 분석 체임버(analysis chamber) 및 분석을 수행하고 데이터를 기록하는 기구들로 구성되어져 있다. 이 중 여러 장치가 위치하는 분석 체임버내 에너지 분석기에는 고전압이 요구되어지고, 특정 KE를 갖고 방출되는 광전자의 검출기로 이동시까지 충돌에 의한 광전자의 KE 손실을 최소화하고 분석중 시료 표면의 오염을 방지하기 위하여 1×10^{-6} Torr 이하의 진공이 요구되어진다. 전체적인 구성을 Fig. 2에 나타내었으며 XPS분석기의 한 예를 Fig. 3에 제시하였다.

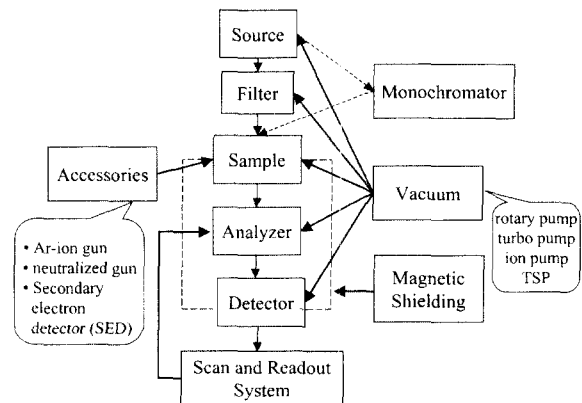


Fig. 2. Constitution of XPS.

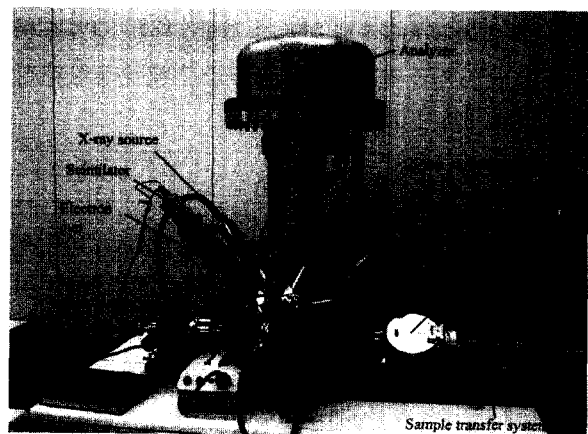


Fig. 3. X-ray photoelectron spectroscopy.

4. 적용사례

4-1. 비정질 탄소질화물(carbon nitride; CN_x) 박막의 조성 및 화학결합상태에 관한 연구

4-1-1 실험의 배경 및 목적

물질의 기계적 특성은 일반적으로 미세구조 및 결합의 강도에 의존한다. 1989년 Liu와Cohen은 tetrahedral β-Si₃N₄ (space group P63/m)과 유사한 구조를 가지는 가상의 물질인 β-C₃N₄ (space group P3)의 특성에 대하여 보고하였는데, tetrahedral C-N 결합사이의 sp³ 혼성결합 (hybridized bonds)이 다이아몬드의 C-C 보다 짧기 때문에 β-C₃N₄의 bulk modulus가 다이아몬드보다 크고 기계적 특성이나 열적특성 또한 다이아몬드와 유사할 것으로 예상하였다. Liu와 Cohen의 탄소와 질소의 공유 결합에 대한 이론적 예견 및 모델이 제시된 이후에, 본격적으로 탄소질화물 (CN_x) 합성에 대한 연구가 시작되었다. 그러나 대부분의 결과에서는 β-C₃N₄보다 낮은 C/N 비율을 가지는 비정질 형태의 박막을 합성하는 것에 그치고 말았다. 흥미로운 사실은 비정질의 CN_x 박막 또한 우수한 기계적, 전기적 특성이 나타난다는 것이다. 그러나 현재까지 비정질 CN_x 박막의 미세구조에 대해서는 정확히 알려진 바가 없이 다만 sp²와 sp³의 혼성결합이 혼재된 준안정적 (metastable)인 상태로 존재할 것이라고 예측되고 있다. 본 적용사례에서는 ion beam assisted magnetron sputtering법으로 증착된 CN_x 박막에서 증착시 질소 이온에너지 변화에 따른 박막내 원소 조성(C/N atomic ratio) 및 화학적 결합상태를 XPS를 이용하여 분석하고 이를 바탕으로 구조-기계적 특성의 상관관계에 대하여 고찰해 보았다.

4-1-2 시료제작 및 분석실험

비정질 CN_x 박막은 질소 이온빔과 magnetron sputtering에 의하여 Si(100) 위에 증착하였으며 모든 기판은 아세톤, 메탄올, DIW (deionized water)순서로 초음파 세척기에서 3분씩 세척하였다. 그 후 기판 위에 있는 산화막을 제거하기 위하여 DIW와 HF가 10 : 1로 혼합된 HF 수용액에 1분간 세척한 후 질소가스로 건조시킨 후

에 체임버 내에 장착하였으며 타깃은 2 인치(inch) 다결정 graphite 타깃을 사용하였다. UHV 체임버 내부는 증착이 시작되기 전에 기본적으로 3×10⁻⁷ Torr까지 배기하였다. rf power는 300 W로 고정하였으며 질소 이온빔의 에너지를 30에서 1000 eV까지 변화시켰다. 기판과 타깃 및 이온 총간의 거리는 각각 3 cm, 7 cm로 고정시켰으며 기판온도는 50 °C로 고정시켰다. 질소 이온빔에 유입되는 질소 가스의 유량은 4 sccm으로 조정하였으며 sputter gun의 구동을 위하여 10 sccm의 Ar 가스를 주입하였다. 증착시 작업압력은 5×10⁻³ Torr였다. 박막의 조성 및 화학적 결합상태의 분석을 위하여 사용한 XPS의 X-선 소오스는 단색화 (monochromated) Al Kα (hν=1486.6 eV)를 이용하였다. 박막의 경도는 nano-indentation의 continuous stiff mode를 이용하여 측정하였다.

4-1-3 분석결과 및 토의

CN_x 박막에 존재하는 모든 원소의 확인을 위해서 XPS wide scan 분석을 실시하였으며 이의 결과를 Fig. 4 (a)에 나타내었다. 286 eV에서 나타나는 C 1s 피이크, 400 eV에서 나타나는 N 1s 피이크, 532 eV에서 나타나는 O 1s 피이크 등의 확인으로부터 주된 구성 원소는 탄소와 질소외에도 대기중 노출에 의한 흡착산소가 존재하는 것을 알 수 있다. 식 (4)에서 기술된 바와 같이 피이크의 강도와 각 원소의 원자 감도인자를 이용하여 증착된 박막의 N/C 원자비 (atomic ratio)를 계산하였으며 질소 이온빔 에너지의 변화에 따른 N/C 원자비 및 증착율의 변화를 Fig. 4(b)에 나타내었다. 질소 이온빔의 에너지가 200 eV일 때까지는 이온에너지에 비례하여 N/C 원자비가 증가하나 그 이후에는 휘발성의 화학종 형성에 의한 화학적 식각과 물리적 re-sputtering 현상에 의하여 박막의 N/C 원자비가 감소하는 것으로 보여진다.

질소 이온빔의 에너지에 따른 CN_x 박막의 화학 결합 상태 분석을 위하여 각 성분 원소의 특성 피이크에 해당하는 C 1s, N 1s 피이크들의 narrow scan 결과를 Fig. 5(a)에 나타내었다. 우선 C 1s 피이크의 경우를 보면 4 가지 이상의 결합상태를 가짐을 알 수 있는데 sp² 혼성

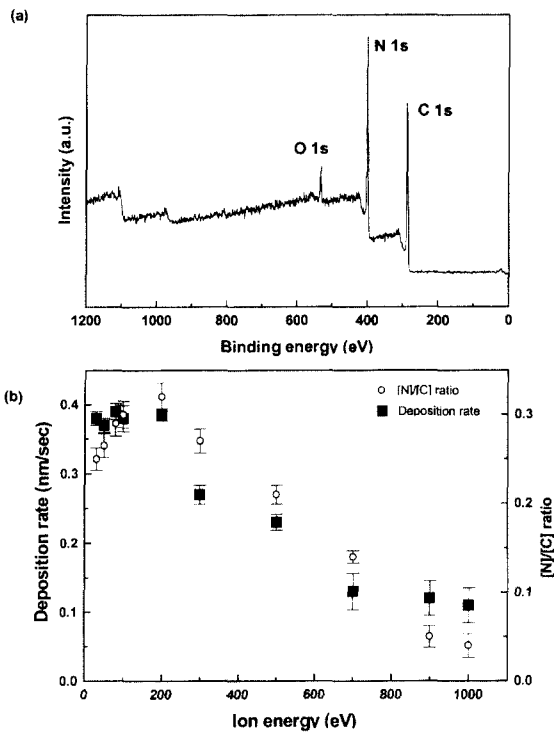


Fig. 4. (a) XPS wide scan spectra of CN_x film. (b) The variation of [N]/[C] ratio and deposition rate (R_d) as a function of ion energy.

결합을 이루고 있는 C-C 결합(C_1 :~284 eV), sp^3 혼성결합을 이루고 있는 C-C 결합(C_2 :~285 eV), sp^2 혼성결합을 이루고 있는 C-N(C_3 :~286 eV), sp^3 혼성결합을 이루고 있는 C-N 결합(C_4 :~288 eV)과 대기중 노출로 인한 흡착산소에 의한 C-O 결합(C_5 :~290 eV)으로 분리됨을 알 수 있다. 이와 유사하게 N 1s 피크의 경우 각각 sp^3 혼성결합을 이루고 있는 C-N 결합(N_1 : ~398 eV), sp^2 혼성결합을 이루고 있는 C-N 결합(N_2 : ~400 eV)과 N-O 결합으로 분리되었다. XPS를 이용한 조성계산에서 확인한 바와 같이 흡착으로 인한 C-O, N-O 결합은 매우 적은 양이 존재하는 것으로 나타났다. 증착된 CN_x 박막의 sp^2/sp^3 혼성화 결합분율을 계산하기 위하여 각각의 피크에서 분율을 계산하였으며 이를 Fig. 5(b)에서 나타내었다. 이온빔 에너지의 증가에 따라 각각의 피크의 혼성화 결합분율은 비슷한 경향을 보였다. 즉, 이온빔 에너지가 200 eV이하에서는 이온에너지의 증가에 따라 박막의 sp^3 결합분율이 증가하였으며 이온빔의 에너지가 200 eV이상으로 증가할 경우 박막의 sp^3 분율은 다시 감소하는 경향을 보였다. 이같은 경향은 박막의 C/N 원자비 변화와 유사한 것으로 박막내의 혼성화 분

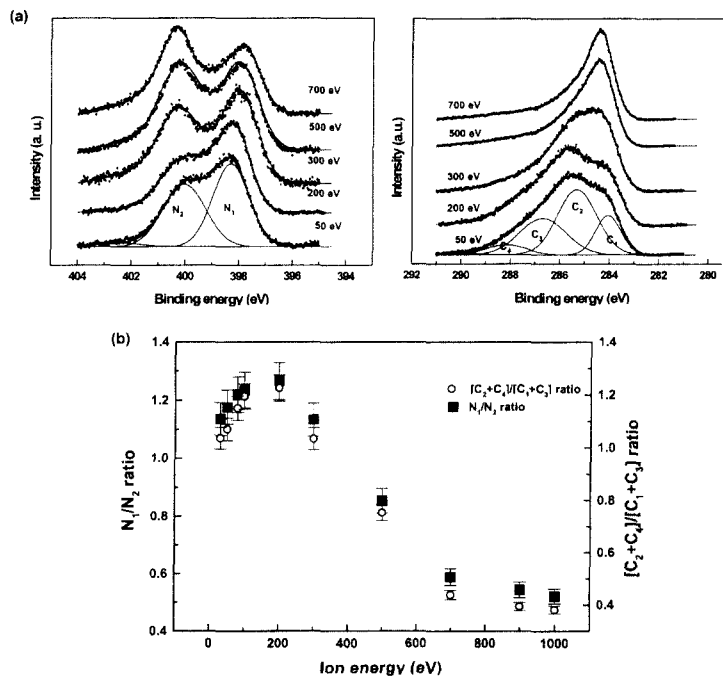


Fig. 5. (a) XPS N 1s and C 1s core-level spectra and (b) N_1/N_2 and $[C_2+C_4]/[C_1+C_3]$ peak ratio of CN_x film as a function of ion energy.

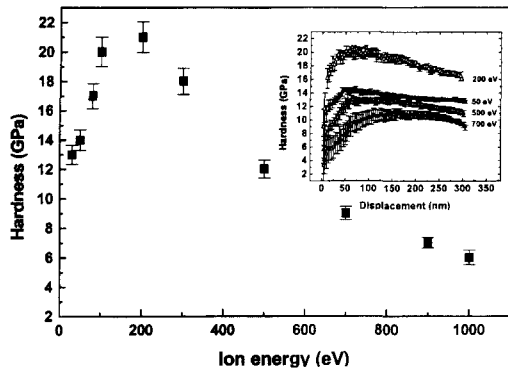


Fig. 6. The variation of hardness for CN_x film deposited at various nitrogen ion energies. The inset displays the hardness vs displacement behavior of CN_x film.

율과 조성이 밀접한 관련이 있음을 나타낸다. 이와 함께 이온빔의 에너지가 증가할수록 N_1 피크와 N_2 피크의 결합에너지 위치차이가 증가하는 것이 관찰되었다. 즉, 이온에너지에 따라 N_2 피크의 위치가 401 eV 쪽으로 이동하는데 이것은 질소가 치환된 graphite 구조의 clustering 현상에 의한 것이다. 따라서 이온에너지 200 eV 이상에서는 박막내의 질소량과 sp^3 혼성결합의 분율이 감소함을 알 수 있다.

이온빔 증가에 따른 CN_x 박막의 나노경도의 변화를 Fig. 6에 나타내었는데 이온에너지의 변화에 따른 나노경도의 변화거동 또한 혼성화 결합분율의 변화거동과 비슷함을 알 수 있다. 이는 증착된 CN_x 박막의 기계적 특성이 박막내의 sp^3/sp^2 혼성화 결합분율에 따라 결정되고 있음을 보여주는 것이다.

4.2 각분해 XPS 분석기술을 이용한 Au/GaAs 시스템의 비파괴적 계면특성 관찰

4.2.1 실험의 배경 및 목적

반도체 소자의 초고집적화에 따라 재료의 물성은 현재 원자적 단위의 제어가 요구되며, 특히 이종의 물질이 접하게 되는 계면미세구조의 분석 및 제어는 핵심나노기술로 대두되어지고 있다. 특히 화합물반도체 소자의 게이트 구동은 금속/반도체 계면의 쇼트키 접합 특성을 이용하게 되며 이는 계면부의 원자적배열, 결합특성, 계면결합구조 등의 미세한 특성변화에 민감하게 반응한다.

현재까지 계면부의 원자적 단위의 관찰은 대부분 투과전자현미경(Transmission Electron Microscopy TEM)을 이용하여 계면부의 원자적 구조와 조성을 파악해 왔으나, 계면부 잔류막의 원소결합상태 및 미세배열구조의 해석이 용이하지 않아, 새로운 계면부에 대한 나노분석기술이 요구되어지고 있다.

따라서, 본 연구에는 각분해 XPS 분석기술을 이용하여 금속/GaAs 계면부의 결합상태 및 구조를 파악하고자 하며, 특히 표면세정된 GaAs와 금속의 계면접합부에 산화물 결합상태, 금속증착시 발생되어지는 계면반응특성, 계면반응 부산물 거동 및 미세계면결합구조의 규명을 목적으로 한다.

4.2.2 시료제작 및 분석실험

본 연구에서는 GaAs(001)기판을 사용하였으며, 금속박막을 증착하기전 표면의 유기잔류막 및 자연산화막을 제거하기 위하여, 끓는 아세톤에 10분, 메탄올에 5분, HCl 용액에 3분, 탈이온수에 1분의 순서로 표면처리를 하였다. 각분해 기술을 이용한 비파괴 계면결합구조 관찰시 표면의 평탄도와 표면으로부터 방출되어지는 광전자의 유효탈출 깊이를 고려한 박막 두께제어는 매우 중요하다. 따라서 유효보호막 처리된 GaAs 기판은 고진공 전자선증착(electron beam evaporation)기술을 이용하여 금(Au)을 입혔으며, Ga 3d 및 As 3d 준위의 광전자의 유효탈출깊이를 고려, 4 nm 두께로 제한하였다.

먼저 증착되어진 금속표면의 평탄도를 측정하기 위하여 원자현미경(Atomic force Microscopy AFM)을 이용하여 RMS roughness를 측정하였으며, 0.3-0.4 nm 값을 얻어 각분해 XPS 분석기술을 효과적으로 적용할 수 있음을 확인하였다. XPS 분석은 위의 4.1.2 절에서 이용되어진 분석장비 및 조건을 이용하였으며, 특히 본 연구에서는 각분해 분석기술을 적용하기 위해 광전자의 탈출각도를 90도에서 15도까지 15도 간격으로 변화시키며 스펙트럼의 변화를 관찰하였다.

4.2.3 분석결과 및 토의

Fig. 7은 Au/GaAs를 90도의 광전자 이륙각에서 관찰한 Ga 3d 및 As 3d 스펙트럼을 나타내고 있다. Au/GaAs

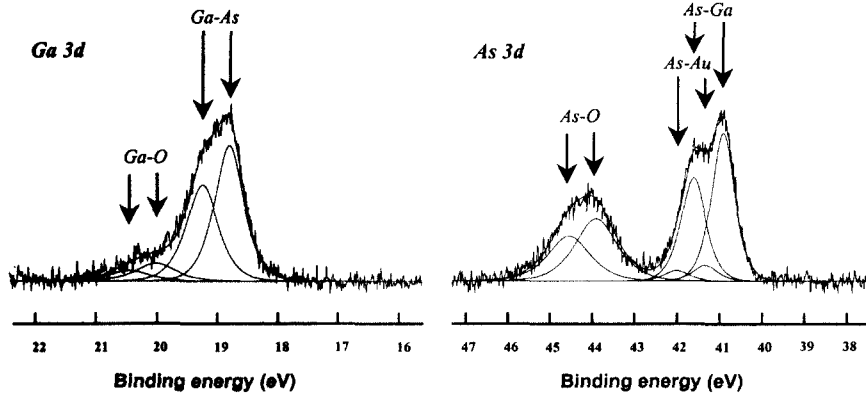


Fig. 7. Ga 3d and As 3d photoelectron spectra of HCl-treated GaAs after Au-deposition.

계면에 Ga 산화막과 As 산화막이 형성되어 있는 것으로 관찰되어지며, As 3d 피크에서 As-Ga 결합에 비해 약 +0.4 eV 화학적 천이를 가지는 결합상태가 관찰되어진다. 이러한 As 3d에서 새로이 발생되어진 결합은 As 주위에 Au와 결합하고 있을 때 발생되어질 수 있다. 반면 Ga 3d에서는 Au와의 결합형태를 나타내는 피크가 전혀 관찰되어지지 않아 이러한 As 3d 피크는 As-Au 결합으로부터 발생된 광전자 피크임을 알 수 있다. Au 증착전 GaAs 표면에는 Ga 산화물이 존재하지 않았으나 Au 증착후 생겨남을 확인할 수 있었다. 이러한 Ga 산화물은 As 산화물로부터 결합이 전이(transition)되어 생성된 계면 산화물로 Au 증착시 GaAs 표면에는 Au의 응고열이 계면 반응에 영향을 주게 되어 결합전이(transition)가 일어나게 된 것이다. 또한 일부 As 산화물의 Ga 산화물로 전이되며 방출되어진 As 원자가 Au와 결합하여 As-Au 결합이 생겨난 것이다.

이러한 계면에 존재하는 Ga 산화물, As 산화물 및 As-Au 혼합상의 상대적 깊이 분포를 관찰하기 위하여 각분해 XPS 기술을 이용하여 계면 특성을 관찰하였다. Fig. 8에 광전자 이륙각에 따른 Ga, As, O, Au의 변화를 나타내었다. 최상부에 존재하는 Au는 이륙각의 증가에 따라 감소하는 경향을 나타내며, 반면 Ga과 As은 상대적으로 하부에 존재하고 있어 이륙각 증가에 따라 증가하는 경향을 보여주고 있다. 산소는 이륙각의 증가에 따라 거의 변하지 않는 것으로 관찰되어지고, 따라서 이러한 상대적 조성의 이륙각 의존성으로부터 산소는 계면에 존재하고 있음이 명확히 나타나고 있다. 또한 Ga

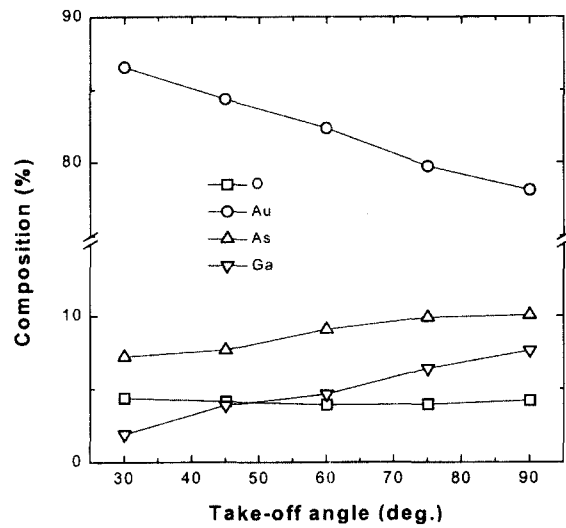


Fig. 8. The compositional variation of Au/HCl-treated GaAs interface with take-off angle.

과 As 성분의 이륙각 의존성을 비교했을 때, 낮은 이륙각으로 갈수록 As/Ga의 조성비가 증가하는 것으로 관찰되어진다. 이는 계면부의 다양한 혼합상들 중에서 As 화합물의 형태들이 상대적으로 Ga 화합물에 비해 상부에 존재하고 있음을 나타내고 있는 것이다.

Fig. 9에 Ga과 As에서 관찰되어지는 각 결합들의 상대적 이륙각 의존성 결과를 나타내었다. Ga 3d 피크에서 Ga-O 결합의 비율은 낮은 이륙각에서 높아지게 되며 상대적으로 Ga-As 결합분율은 감소하게 하게 된다. 이는 Ga-O 결합이 Ga-As 결합에 비해 상부에 존재하기 때문이다. As 3d 스펙트럼에서는 As-Ga, As-O 및 As-Au 세 가지의 결합이 존재하며 As-Ga 결합은 최하부에

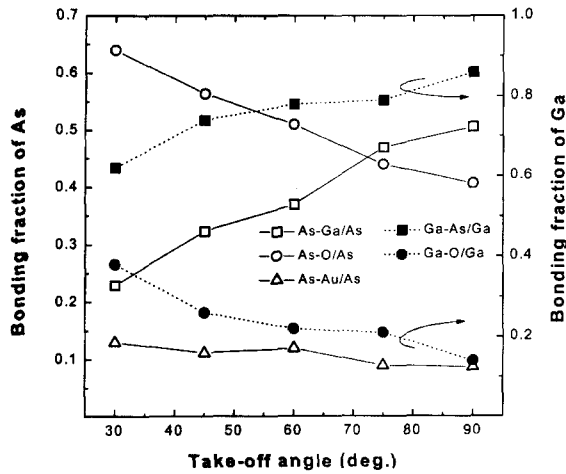


Fig. 9. The bonding fraction of Au/HCl-treated GaAs interface with take-off angle.

존재하기 때문에 이륙각의 증가에 따라 결합분율이 증가하여 나타나게 된다. 상대적으로 As-O 및 As-Au 결합은 As-Ga 결합에 비해 상부에 존재하여 이륙각의 증가에 따라 감소하는 경향을 나타낸다. 하지만 Fig. 9에서 As-O 결합의 감소 경향과 As-Au 결합의 감소 기울기의 차이가 명확하게 관찰되어진다. As-Au 결합이 As-O 결합분율의 감소에 비해 낮은 기울기를 나타내고 있으며 이는 As-O 결합이 상대적으로 As-Au 결합에 비해 상부에 존재하고 있음을 보여 주는 것이다. 따라서 이러한 각 결합들의 이륙각에 따른 결합분율 거동으로부터 Ga과 As을 독립적으로 생각했을 때 각각 Ga-O/GaAs 및 As-O/As-Au/GaAs의 결합분포를 고려할 수 있다. Fig. 8에서 Ga과 As의 조성비의 결합분율은 이륙각의 감소에 따라 As의 분율이 커지고 있음을 확인할 수 있으며 따라서 최종적으로 Au/계면반응층/GaAs 구조에서 결합의 상대적 분포는 Au/As-O/As-Au/Ga-O/GaAs로 규명되어 질 수 있다. 따라서 이런 결합구조 분포로부터 전자선증착장비를 이용하여 Au를 HCl 처리된 GaAs에 증착시 발생되어지는 계면반응의 거동을 좀더 자세하게 알 수 있게 되는 것이다. 즉 Au 증착전 As-O를 형성하고 있던 산소는 Au의 증착에 따라 산화물/GaAs 계면에서 GaAs의 Ga과 결합하여 Ga-O 결합을 산화물/GaAs 계면에서 형성하게 되어 GaAs에는 Ga-O결합이 접하여 존재하게 되며 방출되어지는 As 원자는 Au와 결합하여

상대적으로 상부에 존재하는 것이다. 이때 이러한 계면반응의 구동력은 Au 증착방법이 전자선증착임을 고려했을 때, Au 원자들이 GaAs 표면에서 응고되면서 발생되어지는 응고열임을 알 수 있다.

따라서 본 각분해 XPS 분석기술을 이용한 비파괴 Au/GaAs 계면 분석결과로부터 금속증착시의 계면잔류막의 거동 및 계면 결합구조를 유도해 낼 수 있었으며, 낮은 증착에너지를 가지는 전자선증착방법에 의한 GaAs 표면금속화 공정시에도, GaAs 표면 산화물은 열역학적으로 안정한 상인 Ga 산화물로 전이되어지며 이러한 결합전이에 따라 방출되어지는 과잉의 As이 계면 상부에 분포하게됨을 알 수 있었다. 특히 이러한 과잉의 As은 금속/GaAs의 페르미준위고정(Fermi level pinning)의 주원인으로 여겨져 왔으며 본 연구를 통해 그러한 계면부산물의 발생 원인과 분포를 효과적으로 규명해 낼 수 있었다.

참고 문헌

1. D.Briggs and M.P.Scath, "Practical Surface Analysis, vol. 1 ; Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy", John Wiley & Sons Ltd., New York, 1990.
2. R.E.Whan, K.Mills, J.R.Davis, J.D.Destefani, and D.A.Dieterich, "Metals handbook ; Materials characterization", American Society for Metals, 1986.
3. C.R.Brundle, C.A.Evans Jr., and S.Wilson, "Encyclopedia of Materials characterization" Butterworth-Heinemann, 1992.
4. J.Chastain, "Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy", Perkin-Elmer Cor.,1992.
5. A.Y.Liu and M.L.Cohen, "Prediction of new low compressibility solid" Science 245, (1989) 841.
6. H.S.Jung, H.H.Park, S.S.Pang, and S.Y.Lee, "The investigation of thermal effect on the properties of pulsed laser deposition diamond-like carbon films" Thin Solid Films, 332 (1998) 103.
7. H.S.Jung and H.H.Park, "Studies on the structure and bonding state of nitric amorphous carbon (a-CN_x) films by reactive rf magnetron sputtering" Thin Solid Films, 377-378 (2000) 320.
8. H.S.Jung and H.H.Park, "Micro-structural analysis of carbon nitride (CN_x) film prepared by ion beam assisted magnetron sputterin" Diamond and Related Materials, (in-press).

9. M.G.Kang, M.H.Jo, H.H.Park, and H.C.Kim, "Angle resolved X-ray photoelectron spectroscopic analysis on the surface of wet-etched copper" Jpn. J. Appl. Phys., 35(7) (1996) 3869.

10. M.G.Kang and H.H.Park, "Effect of GaAs surface treatments using HCL or (NH₄)₂S_x solutions on the interfacial bonding states induced by deposition of Au" Thin Solid Films, 332 (1998) 437.

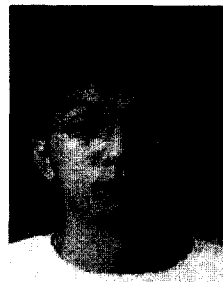
11. M.G.Kang and H.H.Park, "Bonding and structural changes of natively oxidized GaAs surfce during ion induced deposition of Au" Thin Solid Films' 355 (1999) 423.

12. M.G.Kang and H.H.Park, "Interface-controlled Au/GaAs Schottky contact with surface sulfidation and interfacial hydrogenation" J. Appl. Phys., 89 (2001) 5204.



정해석

- 1997년 연세대학교 세라믹공학과 학사
- 1999년 연세대학교 세라믹공학과 석사
- 1999년 연세대학교 세라믹공학과 박사
- 현재 과정



강민구

- 1995년 연세대학교 세라믹공학과 학사
- 1997년 연세대학교 세라믹공학과 석사
- 2001년 연세대학교 세라믹공학과 박사
- 2001년 연세대학교 산업기술연구소 연구원
- 현재



박형호

- 1981년 현양대학교 금속공학과 공학사
- 1984년 한국과학기술원 재료공학 공학 석사
- 1988년 Univ. de Bordeaux 재료과학 공학박사
- 1988년 (불) 보르도 국립과학연구소 Post-Doc.
- 1989년 한국전자통신연구소 선임연구원
- 1995년 연세대학교 세라믹공학과 조교수
- 1997년 연세대학교 세라믹공학과 부교수
- 현재