

직충돌 이온산란 분광법(ICISS)에 의한 고체 표면구조의 해석(2): 반도체 재료의 표면구조 해석

황 연

서울산업대학교 신소재공학과

Surface Structure Analysis of Solids by Impact Collision Ion Scattering Spectroscopy (2): Atomic Structure of Semiconductor Surface

Yeon Hwang

Department of Materials Science & Engineering, Seoul National University of Technology,
Seoul 139-743, Korea

요 약

고체 표면의 구조해석 방법에는 LEED(저에너지 전자선 회절법)나 RHEED(반사 고에너지 전자선 회절법) 등과 같이 표면의 2차원적 회절상을 해석하는 방법이 있고(역격자 공간의 해석), 또는 ISS(이온산란 분광법), RBS(러더포드 후방산란법) 등과 같이 표면 원자의 실공간에 대한 정보를 직접 얻는 방법이 있다. 실제로는 두 가지 종류의 분석법을 상호 보완적으로 조합하여 효율적인 구조해석을 수행한다. 본고에서는 직충돌 이온산란 분광법(ICISS: Impact Collision Ion Scattering Spectroscopy)에 대한 원리, 장치, 측정방법 등을 소개한 전고에 이어서 이를 이용한 반도체 표면구조 해석에 관하여 기술하고자 한다. 표면의 원자구조를 알아내기 위해서는 산란된 입자의 강도를 입사각도와 출사각도에 대하여 조사하여야 하는데, 이온이 원자와 충돌하여 산란될 때 원자의 후방으로 형성되는 shadow cone에 의하여 생성되는 집속 효과(focusing effect) 및 가림 효과(blocking effect) 중에서 ICISS는 집속 효과만을 고려하여 해석하면 실공간에서의 원자구조를 해석할 수 있다. 본 고에서는 ICISS를 이용하여 금속 또는 절연체 물질이 반도체 표면 위에서 흡착 또는 성장될 때 초기의 계면 구조 해석, 금속/반도체 계면에서 시간에 따른 동적변화 해석, III-V족 반도체의 표면구조 해석, 반도체 기판 위에서 박막 성장 과정 해석 등에 관한 연구 사례를 소개하고자 한다.

1. 절연체/반도체 계면구조

절연체-반도체 에피택시 결합 계면의 구조에 대한 이해는 3차원 집적회로와 SOI 구조 등을 제조하는데 있어서 중요하다. ICISS는 산란각도를 180°에 가깝게 설정하므로 표면 수 층 아래의 구조 해석에 유리하다. 반도체 표면에 에피택시 막이 성장될 때 실시간으로 구조를 예측할 수 있다.

Si(111) 청정 표면에 CaF_2 를 MBE 법에 의하여 단층 성장시킨 후 얻은 ICISS 결과를 설명하고자 한다. 수직 입사각으로 산란 강도를 측정하여 Ca 피크와 F 피크의 강도비율에 따라 Ca와 F의 산란

단면적을 고려하면 상대적 조성비를 알 수 있는데, 여기서 Ca와 F의 조성비는 1.0 ± 0.2 이다. 이로부터 단층 CaF_2 는 실제로 CaF 조성임을 알 수 있다.

입사각도를 변화시키면서 Ca으로부터 산란되는 이온 강도를 측정하면 Fig. 1과 같은 산란강도가 얻어진다.¹⁾ 입사각 $\alpha = 17^\circ$ 및 171° 에서 산란강도가 감소하는 것은 Si 표면 최외층에 형성된 F 원자가 Ca 원자를 가리기 때문이다. 즉 Ca와 F 원자가 Si(111) 표면으로부터 동일한 높이에서 결합되어 있다면 산란강도가 감소하는 각도는 90° 를 중심으로 대칭이어야 하나 그림에서 보듯이 Ca와 F

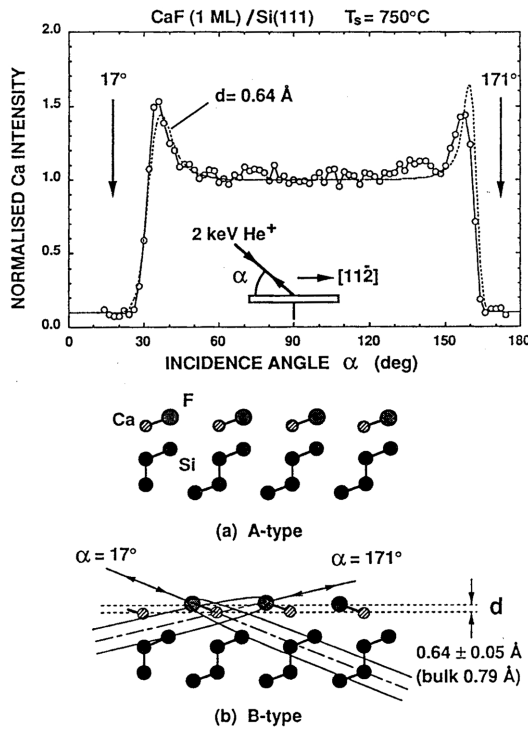


Fig. 1. The dependence of the scattered intensity from Ca atoms of CaF/Si(111) surface on the incident angle, α .¹⁾

의 결합 높이가 다르므로 Ca 원자와 F 원자 사이에 가리기 효과가 나타난다. 원자간 퍼텐셜을 이용하여 시뮬레이션한 결과 결합 높이의 차이 d 는 $0.64 \pm 0.05 \text{ \AA}$ 으로 구해졌다. 이는 CaF_2 의 층간 거리인 0.79 \AA 보다 0.15 \AA 수축한 것이다. 또한 Ca-F의 결합 방향은 Si 표면의 $[\bar{1}\bar{1}2]$ 방향에 대하여 17° , 결합거리는 2.19 \AA 로 계산되었다.

단층 CaF_2 의 Ca와 F가 기판인 Si과 결합하는 위치에 대하여 몇 가지 모델이 있는데,^{2,4)} 기판의 Si으로부터 산란되는 강도를 측정하여 어느 모델이 맞는지 알 수 있다(Fig. 2). 그림에서 실선은 실험 결과로 얻은 산란 강도이고, 파선은 계산 결과이다. Fig. 2(b)를 보면 T_4 모델이 다른 모델에 비하여 모든 입사각도 범위에서 실험과 잘 맞고 있다. 따라서 Ca 원자는 Si(111)의 제2층의 Si 바로 위에 결합되어 있음을 알 수 있다. 이와 같이 ICISS는 표면 아래 수-십 수 원자 층으로부터 산란되는 이온을 측정할 수 있어서 막의 구조, 결합거리, 결합

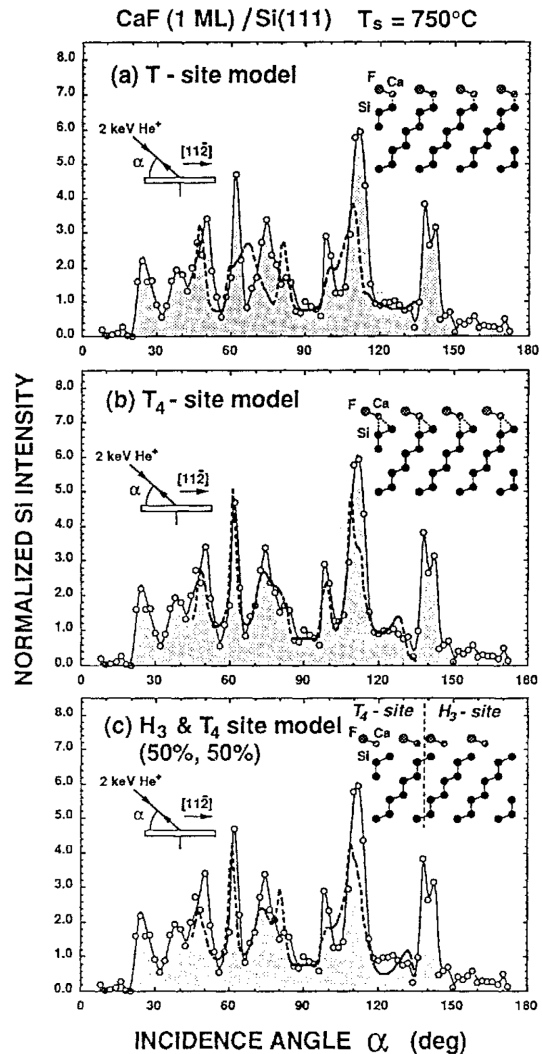


Fig. 2. The dependence of the scattered intensity from Si atoms of CaF/Si(111) surface on the incident angle, α .¹⁾ (a) T site model, (b) T_4 site model, and (c) H_3 & T_4 mixed site model. The dashed lines mean the simulation.¹⁾

위치 등에 대한 정보를 구할 수 있다.

CaF_2 박막을 일정 두께로 성장시킨 후 박막의 원자 구조를 ICISS를 이용하여 알 아낼 수 있다. Fig. 3은 Si(111) 표면에 수 백 ML(mono-layer) 및 수 십 ML의 CaF_2 를 성장시킨 후 Ca 원자로부터 산란된 He 입자(He^+ 와 He^0)를 측정된 ICISS 데이터이다. 수 백 ML 증착한 경우 입사 각도에 따라 산란된 He 원자의 강도는 $\alpha = 36^\circ, 74^\circ, 106^\circ, 134^\circ,$

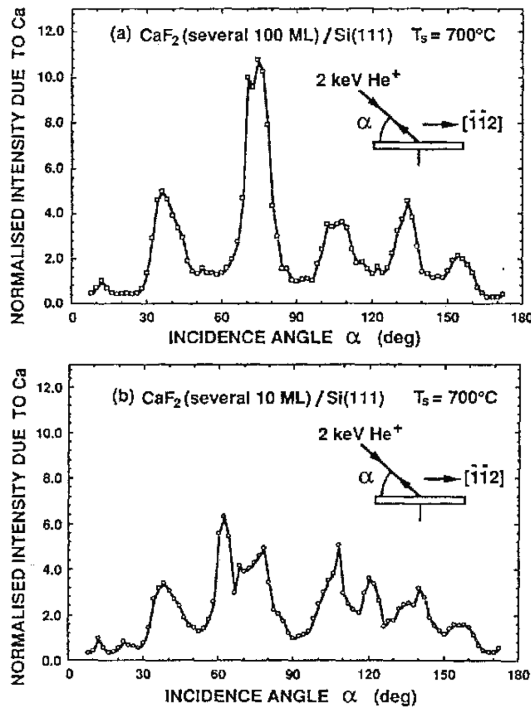


Fig. 3. Scattered intensity from epitaxially grown CaF_2 thin films. (a) Several hundreds of layers of CaF_2 , and (b) tens of layers of CaF_2 .¹⁾

154°에서 극대값을 보인다. 이 변화는 벌크 CaF_2 (111)에 대하여 측정된 결과와 일치하므로 박막의 결정구조는 벌크와 동일함을 알 수 있다. 그 반면에 수십 ML 증착하면 $\alpha = 60^\circ, 110^\circ, 120^\circ, 140^\circ$ 부근에서 새로운 피크가 나타나서 벌크와 다른 구조를 가진 화합물이 존재하는 것으로 보인다. 이 산란 각도를 나타내는 화합물은 CaSi_2 로서 벌크 CaSi_2 에 대하여 계산하면 위의 산란 각도가 잘 맞음을 알 수 있다. 따라서 수십 ML의 얇은 박막에 대해서 CAICISS를 적용하면 박막의 원자 구조뿐만 아니라 계면에 존재하는 계면 화합물의 원자 구조도 동시에 측정이 가능하다.

2. III-V족 반도체 표면구조

III-V족 화합물 반도체를 사용한 소자 개발에 있어서 표면의 부동태화에 효과적인 표면처리 방법이 필요하다. III-V족 반도체 표면을 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ 를 사용하여 처리하면 표면이 S 원자에 의하여 덮여

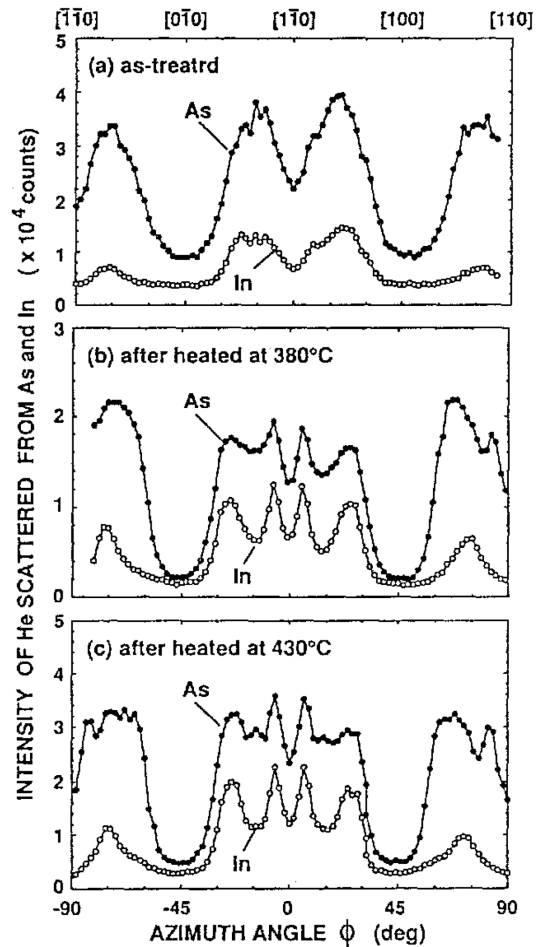


Fig. 4. The dependence of the scattered intensity from In and As atoms of $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ treated $\text{InAs}(001)$ surface on the azimuth angle, ϕ .⁷⁾ (a) Before heat treatment, (b) heat treated at 380°C , and (c) heat treated at 430°C .

져 표면에 산소 등의 흡착을 방해하여 화학적으로 불활성인 표면을 얻는다.^{5,6)}

Fig. 4는 $\text{InAs}(001)$ 표면을 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ 로 처리한 후 열처리에 따라 In과 As 원자로부터 산란되는 강도를 측정된 것이다.⁷⁾ 측정은 입사각도를 $\alpha = 45^\circ$ 로 고정시키고 방위각, ϕ (azimuth angle)를 변화시키면서 얻은 것이다. 산란강도의 ϕ 의존성은 가열 온도가 높아짐에 따라 뚜렷해진다. 가열 전의 표면은 (a) 무질서하게 배열된 것에 비하여 가열 후의 표면은 (b) 질서 있는 원자 배열로 변화함을 알 수 있다. 또한 (c)는 S를 탈리시킨 후 얻은 강도

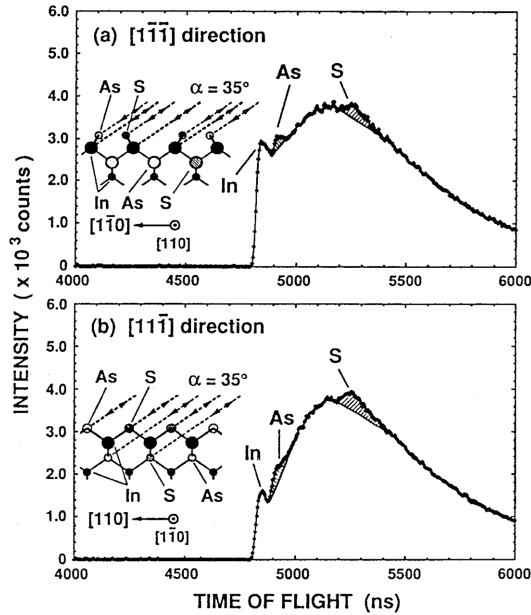


Fig. 5. CAICISS spectra along (a) $[1\bar{1}\bar{1}]$ and (b) $[11\bar{1}]$ azimuth angle.⁷⁾

이므로 이는 기판인 InAs(001)의 원자구조를 반영한다. 따라서 기판에 흡착된 S 원자의 ϕ 의존성은 기판의 그것과 동일하므로 S 원자는 InAs(001) 표면의 결정성을 저해하지 않는 위치, 즉 In 격자 위치 또는 As 격자 위치 중 어느 하나 또는 모두에 위치하고 있음을 의미한다.

Fig. 5는 380°C 에서 열처리한 표면을 $[1\bar{1}\bar{1}]$ 및 $[11\bar{1}]$ 방향으로부터 측정된 결과이다.⁷⁾ $[1\bar{1}\bar{1}]$ 방향에서는 표면 제 1층의 As 격자위치만 보이고 제 3층의 As는 보이지 않는다. 이에 반하여 $[11\bar{1}]$ 방향으로부터는 제 3층의 As도 보인다. Fig. 5(b)의 S 피크는 (a) 보다 약 두 배의 강도를 보인다. 이는 표면 제 1층의 As 원자만이 아니라 제 3층의 As 원자도 대부분이 S 원자로 치환되어 있음을 나타내는 것이다. 제 1층의 As 원자 또는 S 원자가 제 2층의 In 원자와 동일한 면 내에 존재한다면 가리기 효과에 의하여 In에 의한 피크가 관찰되지 않아야 하나 실제로는 (b)에서 보는 것처럼 In에 의한 피크가 현저한 강도로 관찰된다. 이는 표면 제 1층의 As 원자 및 S 원자가 $[11\bar{1}]$ 방향으로부터 변위하여 다이머를 형성하고 있음을 나타내는 것이다.

3. 금속/반도체 계면의 동적과정 해석

고체 표면에 도달하는 원자가 집합하여 미세 결정을 형성하여 섬으로 성장하는 과정을 상세하게 해명하는 것은 표면과학에 있어서나 MBE 법에 의한 반도체 소자 제조에 있어서 중요한 연구과제이다. Si(111) 표면 위에 Ag 증착은 Stranski-Krastanov 모드에 따르는 것으로 알려져 있다.⁸⁾ 여기에 ICISS를 적용하여 Ag 섬의 성장 양식을 여러 온도에 대하여 실시간으로 알아낼 수 있다.

Fig. 6은 Si(111)-7X7 표면에 Ag를 일정한 증착 속도로 증착하면서 CAICISS로 수직 방향에 대하여 얻은 데이터이다.⁹⁾ 증착 속도는 $1/3 \text{ ML}$ ($1 \text{ ML} = 7.83 \times 10^{14} \text{ atoms/cm}^2$)이다. 기판 온도가 고온인 경우($300\sim 600^\circ\text{C}$), Ag는 2차원 상($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag)인 섬을 형성한 후 3차원 상으로 성장한다. 그 반면에 저온(300°C 이하)에서는 클러스터 상인 Ag 원자들로부터 준안정한 중간층을 형성하면서 그 위에 As 섬이 성장한다. 스펙트럼에 보이는 2개의 피크는 각각 Ag 및 Si 원자로부터 산란되는 He 입자인데,

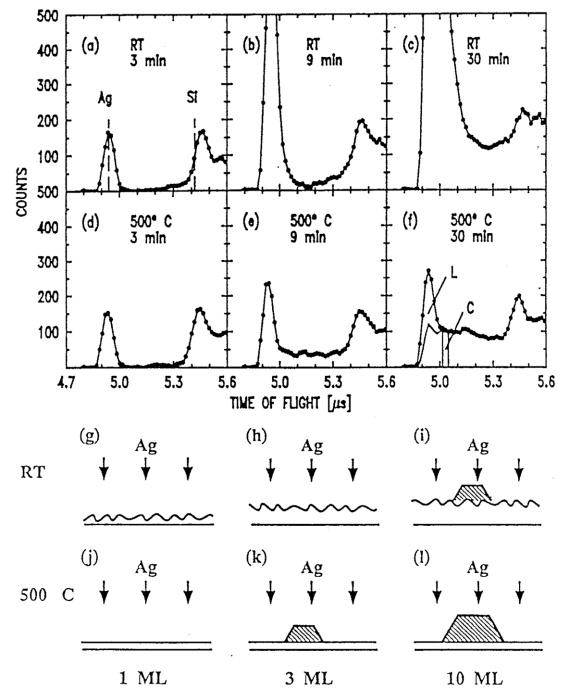


Fig. 6. CAICISS spectra of the Ag grown Si(111) surface.⁸⁾

Ag로부터 발생하는 피크에 주목하면 뾰족한 피크 선단(L)과 그보다 낮은 에너지에서 나타나는 완만한 부분(C)으로 나뉘어진다. L은 2차원 상이나 중간층 표면의 Ag 원자로부터 1회 산란된 이온으로 구성되고, C는 3차원 Ag 섬의 내부에서 다중 산란된 이온이다. 다중 산란을 일으키는 요인으로 1회의 대각 산란과 수직의 소각 산란 또는 2회 이상의 대각 산란을 생각할 수 있는데, 산란에 의한 에너지 손실과 산란 단면적을 고려하면 전자의 다중 산란이 원인이다. 이 형태의 다중 산란에서는 대각 산란이 일어나는 깊이, d_{TP} 가 깊을수록 보다 큰 에너지 손실을 일으킨다. 따라서 넓은 부분의 적분 강도는 에너지 손실에 대응하는 깊이 d_{TP} 이상으로 증착된 Ag 섬의 피복률에 비례한다. 이와 같은 데이터와 SEM과 같은 보조 수단을 이용하여 2차원 Ag 상의 양, Ag 섬의 면적 피복률, 평균 높이, 단위 면적 당 Ag 섬의 밀도 등을 구할 수 있다.

4. 금속/반도체 계면구조

Ag가 증착된 Si(111) 표면의 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ R30°-Ag

표면구조의 해석은 표면과학에 있어서 최초 보고된 이후¹⁰⁾ 장시간 동안 미해결 과제로 남아 있었다. X-선 회절이나 STM과 같은 다양한 분석법에 의하여 여러 가지 모델이 제안되었다.¹¹⁻¹³⁾ Fig. 7은 ICISS를 사용하여 입사각 0°~45° 및 $[\bar{1}\bar{1}2]$ 과 $[\bar{1}10]$ 방위에 대하여 측정된 ICISS 결과이다.¹⁴⁾ Ag 피크의 강도는 α 의 함수로 측정되었는데, Ag 원자의 몇 가지 2차원 배열에 대하여 계산 결과를 비교하였다. 그 결과 Si(111) 표면 위의 Ag 원자는 HCT(honeycomb triplet) 모델과 잘 맞음을 알 수 있다. 이 때 Ag-Ag 원자간 거리는 $5.1 \pm 0.2 \text{ \AA}$ 이다.

5. 반도체 표면의 박막성장 해석

Fig. 8은 GaAs(001) 표면에 기판온도 550°C에서 AlAs를 MBE 법으로 성장시키면서 얻은 ICISS 스펙트럼이다($\alpha = 45^\circ$).¹⁵⁾ MBE 성장 중 As source의 온도는 235°C로 고정시키고, Al source의 온도를 817~956°C로 변화시켰다. Al의 온도가 868°C까지는 스펙트럼에 큰 변화가 없으므로 AlAs의 성장 속도가 매우 낮음을 알 수 있다. Al source의

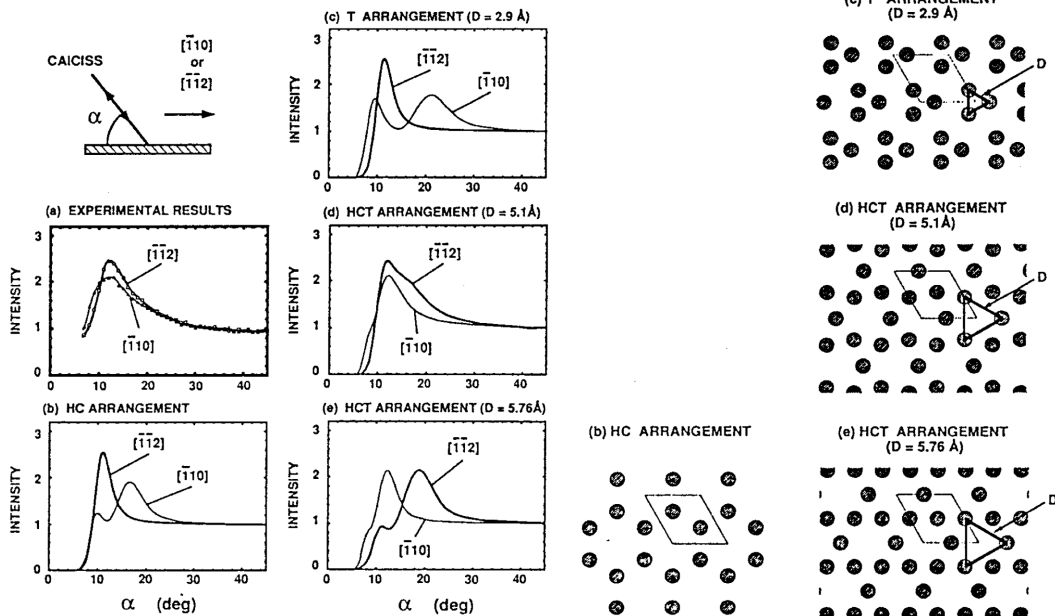


Fig. 7. Scattered intensity of He atoms from XR30°-Ag surface.¹⁴⁾ (a) Experimental results, and (b)~(e) simulation.

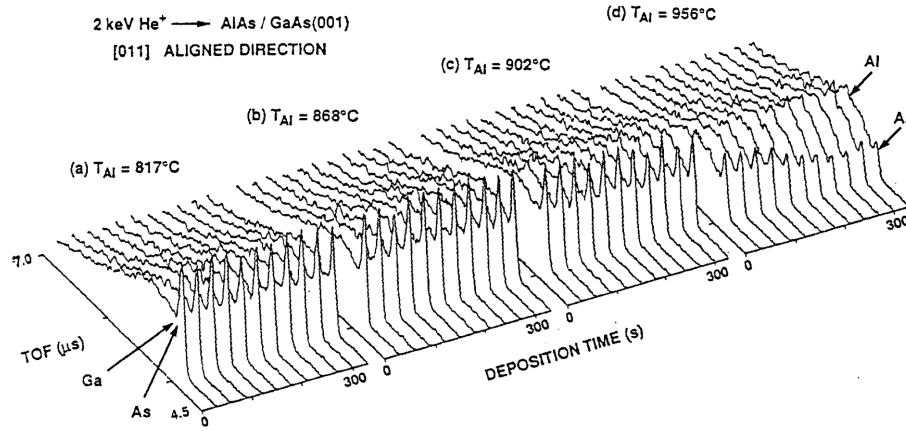


Fig. 8. Time-of-flight ICISS spectra of MBE AlAs growth on the GaAs(111) surface.¹⁵⁾ The temperature of Al source is (a) 817°C, (b) 868°C, (c) 902°C, and (d) 956°C.

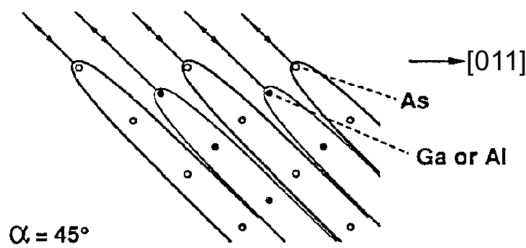


Fig. 9. Schematic diagram of the GaAs(001) surface at the incident angle of 45°.

온도를 956°C로 올리면 Ga와 As에 의한 피크의 강도가 증착 시간에 따라 감소하고 새로운 Al 피크가 관찰되어 AlAs의 성장속도가 현저함을 보여 준다.

Fig. 8의 스펙트럼은 Fig. 9에서 보는 바와 같이 [011] 방위에서 얻었는데, 표면의 제 1, 2층의 원자만 기여한다. 따라서 이 조건에서는 단층의 AlAs에 의해서 피복되어 있는 경우 모든 Ga 원자가 Al 원자에 의해 가리워져 Ga 원자는 스펙트럼에 기여하지 못하여 Ga와 As에 의한 피크는 강도가 1/2로 낮아진다. Fig. 8(d)에서 피크 강도가 반으로 저하되는 증착 시간은 약 4분이므로 AlAs의 증착 속도는 약 0.25 ML/min이다.

6. 결 론

이상과 같이 ICISS를 고체 표면에 적용하여 표

면의 원자 구조나 동적 변화의 해석에 매우 유용한 수단임을 살펴보았다. 즉 ICISS는 다음과 같은 장점이 있다. (1) 표면의 조성구 구조의 정량적 해석이 직접적이다. (2) 표면 아래 수-십 수 원자층까지 관찰할 수 있다. (3) 표면에서 일어나는 동적 변화의 과정을 실시간으로 해석하여 관찰할 수 있다. (4) 이온의 중성화를 적극적으로 이용할 수 있다. 따라서 ICISS는 고체 표면의 기초 연구뿐만 아니라 반도체 소자 개발과 같은 각종 응용 분야에 이용될 수 있으며, 반사 고에너지 전자 회절(RHEED)과 같은 회절법과 조합하여 보완하면 보다 강력한 분석 도구로서 사용될 수 있다. 점차 고정밀도가 요구되는 박막 공정에서 적극적인 이용이 기대된다.

참고문헌

- 1) Katayama, M., King, B. V., Nomura, E. and Aono, M., *Vacuum*, **42**, 321 (1991).
- 2) Himpsel, F. J., Hillebrecht, F. U., Hughes, G., Joordan, J. L., Karlsson, U. O., McFeely, F. R., Morar, J. F. and Rieger, D., *Appl. Phys. Lett.*, **48**, 596 (1986)
- 3) Batstone, J. L., Phillips, J. M. and Hunke, E. C., *Phys. Rev. Lett.*, **60**, 1394 (1988).
- 4) Tromp, R. M. and Reuter, M. C., *Phys. Rev. Lett.*, **61**, 1756 (1988).
- 5) Nannichi, Y., Fan, J., Oigawa, H. and Koma, A., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**, L2367 (1988).

- 6) Hirayama, H., Matsumoto, Y., Oigawa, H. and Nannichi, Y., *Appl. Phys. Letts.*, **54**, 2565 (1989).
- 7) Katayama, M., Aono, M., Oigawa, H., Nannichi, Y., Sugihara, H. and Oshima, M., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30**, L786 (1991).
- 8) LeLay, G., *Surf. Sci.*, **132**, 169 (1983).
- 9) Aono, M. and Katayama, M., *Proc. Jpn. Acad.*, **B65**, 137 (1989).
- 10) Spiegel, K., *Surf. Sci.*, **7**, 125 (1967).
- 11) Horio, Y. and Ichiyama, A., *Surf. Sci.*, **164**, 589 (1985).
- 12) van Loenen, E. J., Demuth, J. E., Tromp, R. M. and Hamers, R. J., *Phys. Rev. Lett.*, **58**, 373 (1987).
- 13) Wilson, R. J. and Chaing, S., *Phys. Rev. Lett.*, **59**, 2329 (1987).
- 14) Katayama, M., Williams, R. S., Kato, M., Nomura, E. and Aono, M., *Phys. Rev. Lett.*, **66**, 2762 (1991).
- 15) Katayama, M., Nomura, E., Soejima, H., Hayashi, S. and Aono, M., *Nucl. Instrum. & Methods Phys. Res.*, **B45**, 408 (1990).

(Received 5 June 2008)

Published online 18 June 2008