

SiO₂와 Si 표면 위에서 원자 재결합

김의열, 조성호, 조일래, 소현, 김영채
한양대학교 화학공학과

Atom Recombination on SiO₂ and Si Surfaces

Ui Yeul Kim, Sung-Ho Cho, Il-Rae Cho, Hyun Soh and Young Chai Kim
Department of Chemical Engineering, Hanyang University, Seoul, Korea

서론

나노 크기(nano-scale)의 장치 개발과 더불어, 표면과 계면에서의 원자 거동이 마이크로 크기(micro-scale)에서 보다 더 많은 변수를 만들어 내고 있다. 현재, 금속 표면 위에서의 원자 재결합은 많이 알려져 있으나 촉매, 광섬유 그리고 스페이스 셔틀의 열 보호 타일(thermal protection tile)로 쓰이는 SiO₂와, 반도체와 MEMS (microelectromechanical System)의 기본재료인 Si의 표면 위에서 원자 재결합 메카니즘은 명확히 규명되지 못하고 있다. 특히, 스페이스셔틀의 재사용 문제는 대기 진입 시 공기 중에 있는 산소와의 원자 재결합으로 발생하는 열을 감소시키는 문제와 직결이 되며, 고집적 회로를 만들기 위한 Si 표면 위에 산화막 형성은 Si 표면 위에서 산소 원자의 거동과 깊은 관련이 있다. 본 연구는 SiO₂와 Si 표면위에서 원자 재결합 메카니즘을 규명하기 위하여 rf-플라즈마를 이용하여 산소 원자와 수소원자의 재결합 확률을 측정하였으며, AFM(atomic force microscope)을 사용하여 원자 재결합에 의한 SiO₂와 Si 표면의 변화를 관측하였고, XPS(X-ray photoelectron spectroscopy)를 사용하여 원자재결합에 따른 표면의 정성적 변화를 관측하였다.

이론

원자 재결합이란 원자들이 표면위에 활성점 역할을 할 수 있는 지점에서 결합을 하고, 재결합 시 발생하는 열로 인해 재결합한 분자들이 표면에서 탈착되는 일련의 과정을 말한다. 원자 재결합은 일반적으로 Eley-Rideal(E-R)과 Langmuir-Hinshelwood(L-H) 메카니즘으로 표현이 되고 있다. E-R 메카니즘은 표면에 흡착되어 있는 원자와 기상의 원자가 만나 재결합을 하는 것이고, L-H 메카니즘은 표면에 흡착되어 있는 원자들이 표면을 움직이다가 두 원자가 재결합하는 것이다.

낮은 압력에서 rf-플라즈마에 의하여 해리 된 원자들은 SiO₂와 Si 표면에서 재결합을 하게 된다. 표면 위에서 원자 재결합 확률은, Smith의 실린더형 반응기에서반응기를 따라 감소되는 원자를 측정할 수 있는 이중 검침기(double thermocouple probe)를 이용하여 측정을 하였으며, 이 원자들의 밀도변화는 온도의 변화로 나타나게 된다.

$$\Delta T = \text{Const} * [\exp(-UX/R)] \quad (1)$$

U : $(Rv_{\text{SA}}/D)^{1/2}$

X : 검침기의 축방향 위치(cm)

v : 수소 원자들의 평균 속도

D : 확산 계수(cm²/s)

v_{SA} : 반응기 벽에서의 재결합 확률

ΔT : ΔT_a - ΔT_i

ΔT_a : 활성 검침기에서의 온도 변화

ΔT_i : 비활성 검침기에서의 온도 변화

반응기의 X축 위치에 따른 온도 증가를 측정하면, 식(1)로부터 $\ln(\Delta T)$ 대 X/R의 기울기 U를 구할 수 있다. U는 $(Rv\gamma_A/D)^{1/2}$ 이므로, 이 U 값으로부터 원자 재결합 확률인 γ_A 값을 계산할 수 있다.

실험

SiO₂와 Si 표면에서 원자들의 재결합 확률을 측정하기 위하여 Table 1에서와 같은 반응 압력과 각각의 온도에서 원자 재결합 반응으로 인한 온도 변화를 측정하였다. 전체 반응 장치도는 Fig. 1에 나타내었다. 반응관은 SiO₂로 이루어져있으며 SiO₂로 된 반응기 내에는 고진공 터보펌프(turbo-molecular pump)를 사용하여 10⁻⁶ torr 이상의 진공 상태에서 진공 세척하였다. 반응기 내의 압력을 10⁻¹~10⁻² torr의 저압으로 유지시키고 해리된 원자를 반응기 내로 유입시키면서 검침기를 이용하여 온도변화를 반응기 내에서 플라즈마 발생 위치로부터 5cm 이상의 거리에서 측정하였다. 그리고 원자 재결합에 의한 표면 변화를 측정하기 위하여, Fig. 2와 같이 고진공 분석 챔버(analysis chamber)에서 시편을 1000K 이상의 온도에서 열처리를 시키고, 원자 재결합 시스템에서 300K, 10분 동안 원자 재결합 시킨 후, AFM과 XPS를 사용하여 원자 재결합에 의한 표면변화를 In-situ에서 측정하였다.

결과 및 토론

300K, 500K, 700K, 900K 그리고 1100K의 SiO₂ 표면 위에서 산소원자 재결합 확률은 Fig. 3에서와 같이 온도에 따른 일차 반응을 나타내고, Fig. 4의 (a)와(b), Fig. 5에서와 같이 1000K에서 열처리한 SiO₂ 표면은 열처리 전과 비교해 볼 때, 탄소와 산소로 구성된 표면의 오염물질의 감소가 나타난다. Fig. 4의 (c)와 (g)에서와 같이 300K에서 SiO₂ 표면 위에서 재결합한 산소 분자들은 모두 탈착되지 못하고 산소 클러스터(cluster)들을 형성하게 된다. Fig. 3에서와 같이 Si 표면 위에서 산소 원자의 재결합 확률은 SiO₂ 표면에서와 같이 온도에 의존하는 반응이며, 곡선 형태의 값을 가지는 것은 Fig. 4의 (f)와 Fig. 8에서와 같이 재결합한 산소원자가 Si 표면에서 탈착되지 못하고 Si 표면 위에 증착되면서 표면이 SiO₂로 변화되기 때문이다. Fig. 4의 (d)와 (e) 그리고 Fig. 7과8에서와 같이 1400K의 열처리에 의하여 Si 표면에 존재하는 산소와 탄소가 제거 되어 순수한 Si 표면이 되었다. 또한, Fig. 3에서 300K 부근의 SiO₂와 산화막이 생긴 Si 표면에서 산소 원자 재결합 확률값의 차이는 Si과 산소의 결합 구조의 차이에 의한 것이다.

참고문헌

1. Smith, W. W., J. Chem. Phys., 11, 110(1941)
2. Y. C. Kim Catalysis Vol. 8, No. 1, 29(1992)
3. B. P. Feuston and S. H. Garofalini, J. Chem. Phys. Vol. 91, No. 1, 564(1989)
4. E. J. Jumper and W. A. Seward, J. Thermophysics and Heat Transfer Vol. 8, No. 3, 460(1994)
5. F. Nasuti, M. Barbato and C. Bruno, J. Thermophysics and Heat Transfer Vol. 10, No. 1, 131(1996)
6. M. Cacciatore, M. Rutigliano and G. D. Billing J. Thermophysics and Heat Transfer Vol. 13, No. 2, 195(1999)

Table 1. Operation condition

Pressure	0.2torr
Reaction time	0.5 hour
Temperature	300K, 500K, 700K, 900K and 1100K

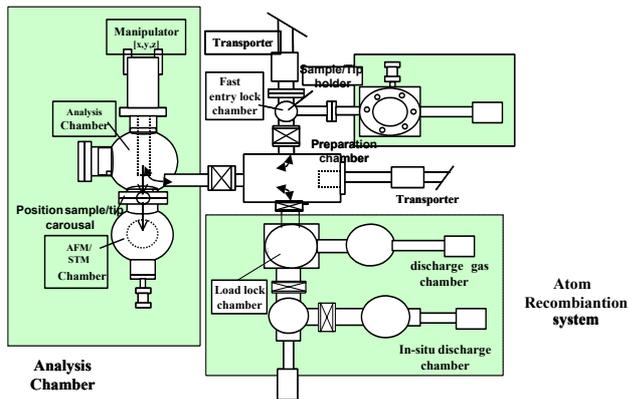


Figure 2. Schematic diagram of surface analysis system(UHV).

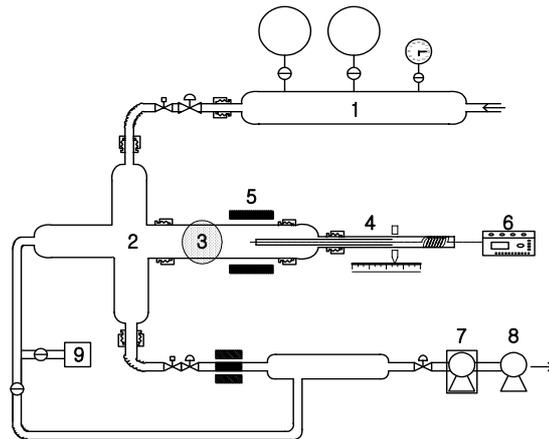


Figure 1. Schematic diagram of experiment system.

(1)gas inlet line, (2)reactor(SiO₂), (3)oxygen plasma, (4)double thermocouple probe, (5)temperature furnace, (6)auto-range microvolt digital multimeter, (7)turbo-molecular pump, (8)oil pump, (9)manometer and pressure guage.

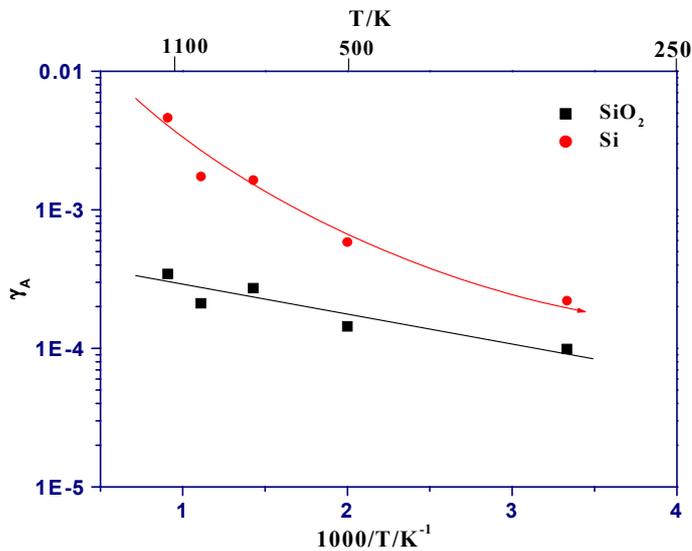


Figure 3. Oxygen Atom Recombination Probability on SiO₂ and Si surface.

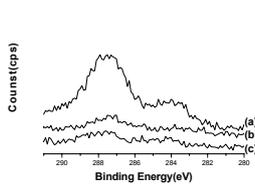
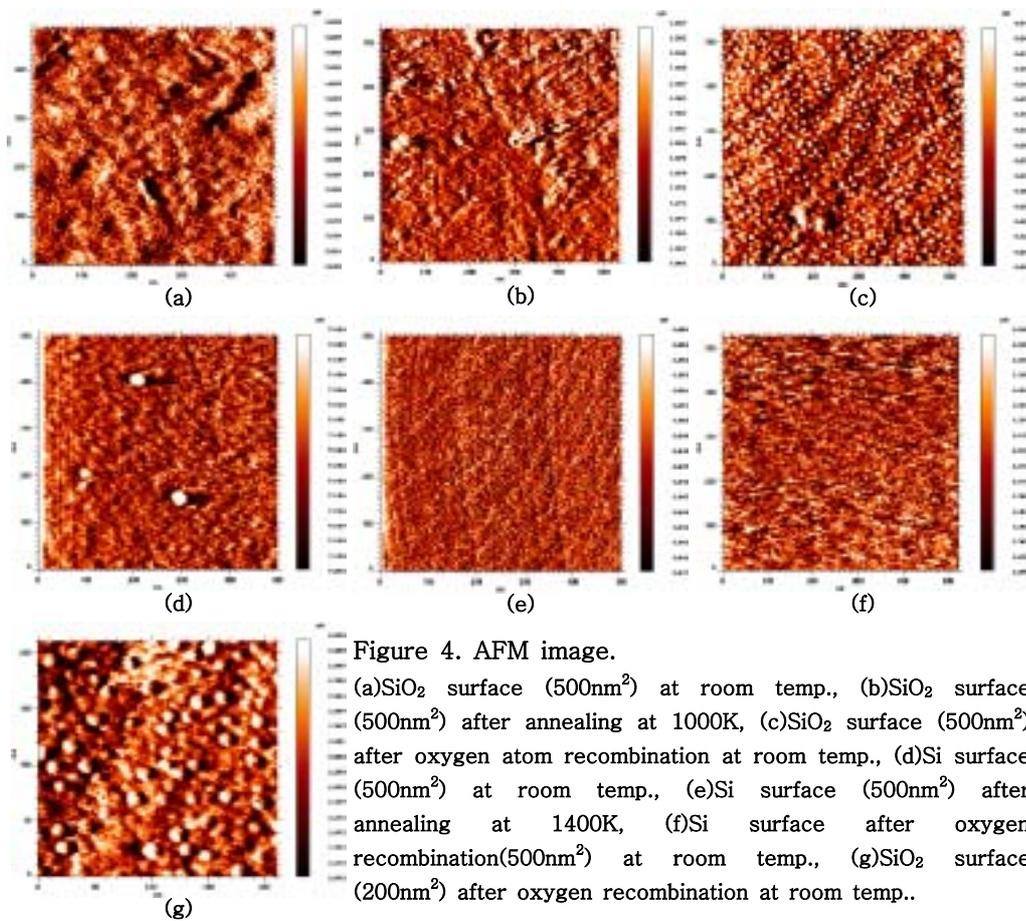


Figure 5. XPS data of SiO₂ surface; C1s peak (a)at room temp, (b)after annealing, (c)after oxygen atom recombination.

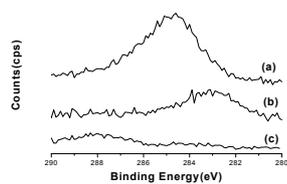


Figure 7. XPS data of Si surface; C1s peak (a)at room temp, (b)after annealing, (c)after oxygen atom recombination.

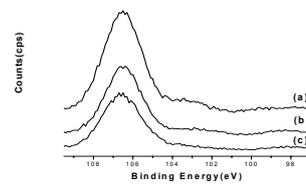


Figure 6. XPS data of SiO₂ surface ; Si2p peak (a)at room temp., (b)after annealing, (c)after oxygen atom recombination.

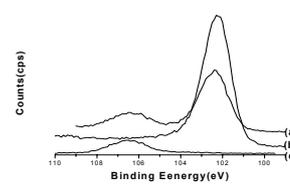


Figure 8. XPS data of Si surface ; Si2p peak (a)at room temp., (b)after annealing, (c)after oxygen atom recombination.