

## Cu가 흡착된 Si(100)-2×1 표면의 원자구조 및 전자구조 연구

박래준 · 김정선 · 황찬국 · 안기석 · 박종윤\*

성균관대학교 물리학과

\*기초과학연구소

(1998년 8월 29일 접수)

### Studies on the Atomic and Electronic Structures of Cu Adsorbed Si(100)-2×1 Surface

Rae-Jun Park, Jeong-Seon Kim, Chan-Cuk Hwang, Ki-Seok An and Chong-Yun Park\*

Department of Physics, Sung Kyun Kwan University, Suwon 440-746

\*Institute of Basic science, Suwon 440-746

(Received August 29, 1998)

**요 약** - Cu가 흡착된 Si(100) 2×1 표면의 원자구조와 전자구조를 연구하기 위해 기판온도와 증착량을 변화시키면서 각 조건에 대해서 LEED 패턴과 수직방향( $\theta_s=0^\circ$ ) UPS 스펙트럼을 분석했다. UPS 스펙트럼들에는 상온증착했을 때 1.3 ML 이하 증착량에서 실리사이드와 관련된 전자구조가 약하게 나타났고, 증착량을 증가 시킴에 따라 Cu 3d 밴드의 세기가 급격히 증가하였다. 실리사이드 형성을 나타내는 전자구조는 상온증착 후 300°C 이상 열처리 하거나 기판온도 400°C에서 증착했을 때 더욱 뚜렷이 구분되어 관찰 되었다. 이 전자구조 들은 실리사이드의 유리 및 탈착온도인 750°C로 열처리 했을 때 사라졌다. 특히, 기판온도 400°C에서 증착하면 낮은 증착량에서는 페르미 준위를 지나는 표면상태 피크가 관측되었다. Rigid band model에 따르면 이 피크는 표면의 비어있는 전자상태(surface empty state)에 Cu의 4s<sup>1</sup> 전자가 채워지면서 생기는 것으로 여겨진다. LEED 패턴 관찰에서는 상온증착 및 상온증착 후 열처리 했을 때 Cu에 의한 초격자상은 관찰되지 않았지만, 기판의 온도를 변화시키면서 증착하였을 때 기판온도에 따라 Cu에 의한 여러가지 초격자상이 관찰되었다. 즉, 400°C에서 1.5 ML 증착하면 청정표면 2×1+2×2, 450°C에서 0.5 ML 증착하면 청정표면 2×1+5×1, 450°C에서 3 ML 증착하면 청정표면 2×1+2×2+5×2+5×5+10×2 등 LEED 패턴을 관찰할 수 있었다.

**Abstract** - We have investigated the atomic and electronic structures of Cu-adsorbed Si(100)-2×1 surface, by using LEED and UPS. In the UPS spectra, the weak structures (peaks) related to Cu silicide appeared for low coverages less than 1.3 ML at room temperature, and the intensity of Cu 3d band rapidly increased with respect to Cu coverages. The Cu silicide peaks become clear after Cu deposition at room temperature followed by high temperature annealing ( $\geq 300^\circ\text{C}$ ) or for Cu deposited surface at the substrate temperature of 400°C. On the other hand, these structures disappeared by annealing at 750°C. At very low coverage, a surface state near Fermi level ( $E_F$ ) was observed at 400°C. According to the rigid band model, it seems to be originated from the surface empty state occupied partially with Cu 4s<sup>1</sup> electron. In the LEED patterns, no Cu-induced superstructure observed for RT-depositions and post annealing, while there were several surface structures which depend on substrate temperatures and coverages. We observed the clean surface 2×1+2×2 phase for 1.5 ML at 400°C, the clean surface 2×1+5×1 phase for 0.5 ML at 450°C and the clean surface 2×1+2×2+5×2+5×5+10×2 mixed phases for 3 ML at 450°C.

### 1. 서 론

금속-반도체 접합에서 계면의 물성은 물리적 의미뿐만 아니라, 반도체 소자 및 고집적 기술에서의 다양한

응용성 때문에 많은 관심을 끌고 있으며, 그 기초연구로서 표면 원자구조 및 전자구조, 성장 양식등 초기 계면 특성에 대한 미시적 관찰이 요구되고 있다[1,2]. 특히, Cu는 낮은 저항과 전자이주(electromigration)에 대한 내

성을 가지고 있어서 배선물질로서 Al을 대체할 재료로서 주목을 받고 있다[3, 4]. 따라서 Cu/Si 계에 대해서 LEED (low energy electron diffraction) [7, 8, 11, 13, 17, 21], RHEED (refraction high energy electron diffraction) [10, 15, 16, 20], AES (Auger electron spectroscopy) [6-8, 11, 14, 17-19, 21, 22], ADP (Auger depth profilometry) [6, 29], SEM (scanning electron microscopy) [4, 6, 8, 16, 17, 19, 20], TEM (transmission electron microscopy) [3, 4, 17, 27-30], STM (scanning tunnelling microscopy) [1, 15, 23, 24], UPS (ultraviolet photoelectron spectroscopy) [13, 19, 30], XPS (x-ray photoelectron spectroscopy) [19, 22] 등의 방법을 이용한 많은 연구가 이루어져 왔다.

상온에서 Si(111) 7×7 clean 표면에 Cu를 흡착시키면 0.1 ML 이하 증착량에서는 7×7 단위포 내의 adatom 상에 선택적으로 흡착되며[1, 5], 3 ML 이상에서는 직경이 약 3 nm 크기의 3D-응집체(island)가 성장되는 것이 STM으로 관찰되었다[5]. 계면에서 상호확산 되는 것이 ADP연구를 통하여 관찰되었고, 계면에서의 Cu 함유 비율은 0.34로 보고하였다[6]. 한편 RHEED 세기변화 관찰에서 4 ML까지 규칙적인 진동이 나타나는 것은 기판에 대하여 Si(111)/Cu(111) 과 Si(112)/Cu(011)의 방향으로 성장하기 때문이라고 보고하였다 [7-9]. LEED 연구에서는 증착량 1 ML~4 ML 에서 Cu(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3} R30^\circ$  패턴이 나타남을 보고하였고[10], 이 때 AES 관찰에서는 92 eV의 Si LVV Auger 피크가 90 eV와 94 eV로 갈라지는 것을 보고하였다[5, 10]. Auger 피크가 갈라지는 현상은 Si의 함유량이 10% 이하인 Si-Cu 상호확산 영역(Cu  $\alpha$ -phase)에서 발생된 것이다[7, 8].

기판온도를 변화시키면서 Cu를 증착했을 때는 증착량에 대한 Cu MVV Auger 피크 세기의 변화 분석에서 기판온도 조건에 따라 꺾임점(break point)을 다르게 보고하고 있는데 130°C에서는 1.25 ML [11], 300°C에서는 1 ML [11], 300~600°C에서는 1.3 ML[8], 400°C에서는 1.5 ML[5]로 보고하였다. 500°C 기판온도에서 1 ML 증착 시켰을 때는 LEED 패턴에는 7×7 과 5×5 상이 공존함을 발견하였고, STM 연구를 통해 5×5 상을 갖는 표면응집체 위에는 3D-삼각형 응집체(triangular island)가 Volmer-Weber (V-W) 양상으로 성장함을 보고하였다[5, 8]. 한편, 5×5 구조는 표면층 실리사이드로서 조성비는 Cu<sub>2</sub>Si [12], Cu<sub>2</sub>Si와 CuSi<sub>2</sub>[13]들이 제시되고 있다. RHEED 연구에서는 기판온도 150°C에서 증착하거나 상온증착 후 300°C로 열처리했을 때 나타나는

RHEED 패턴 및 RHEED 투과상 패턴(transmission pattern)을 분석하므로써 Cu<sub>2</sub>Si 응집체가 성장됨을 보고하였다[10, 16]. 750°C 기판온도 에서는 Cu LVV Auger 피크가 나타나지 않는 것으로부터 Cu가 탈착됨을 보고하였다 [5]. 기판온도 -150°C 저온에서도 4 ML 증착량에서 Si LVV Auger 피크가 완전히 갈라지는 것을 보고하였는데 이것은 Cu가 -150°C 저온에서도 확산되는 증거이다[12]. 1 ML 상온 증착 후 180~600°C로 열처리를 하면 LEED 패턴에 5×5 상이 관찰 되고[7, 8, 10, 14, 15], 180°C에서는 표면응집체[10], 600°C에서는 3D-응집체[7]가 5×5 상과 함께 관찰됨을 보고하였다.

Cu/Si(100)계는 Cu/Si(111)계보다 상대적으로 연구가 덜 이루어져 있다. 상온에서 증착량을 증가시키면 청정 표면 2×1 상이 점점 약해지다가 8 ML에서 완전히 사라지며, 증착량을 증가시킴에 따라 Si LVV Auger 피크는 그 폭이 점점 퍼지다가 6 ML에서 90 eV와 94 eV로 갈라짐을 보고하였다[2, 17, 18]. 130~200°C 기판온도에서는 10 ML까지 증착량을 점차 증가시켰을 때 Cu MVV Auger 피크 세기의 증가율이 매우 낮고, Cu MVV Auger 피크 세기 변화곡선에서 꺾임점이 없는 것으로 부터 Cu가 V-W 양상으로 성장하는 것을 보고 하였다[19]. 300~500°C 기판온도에서는 증착된 Cu는 3D 실리사이드 응집체를 형성하면서 V-W 양상으로 성장하고[2], Si 기판에 하단이 묻힌 응집체가 성장한 것을 보고했다[10, 17, 18, 20]. 그러나 100 ML 증착량에서도 응집체 사이에 청정표면이 여전히 관찰됨을 보고했다 [10, 20]. Cu/Si(100)계에서 상온증착 및 상온증착 후 열처리 했을 때 Cu에 의한 초격자 상은 보고된 바가 없다. 반면 상온증착 후 기판온도를 500°C로 올린 후 200°C/s로 기판을 급냉시킴으로써 증착량에 따른 여러 가지 초격자상을 LEED로 관찰하여 보고 하였다[2].

Cu와 Si이 접촉하면 이들의 전자구조에 변화가 발생하는데, 확산층에 있는 Cu의 3d 밴드는 폭이 좁아지고 높은 에너지쪽으로 이동된다. Cu-Si 화합물을 형성하면 폭이 좁아지고 이동할 뿐 아니라 Cu의 3d 전자와 Si의 3p 전자가 혼성궤도를 형성하므로써 스펙트럼상에 새로운 전자구조가 나타난다[21]. 실리사이드의 가전자 구조는 Cu 3d와 Si 3p 가전자의 혼성궤도에 의해서 좌우되며, 실리사이드에서 금속의 d-밴드폭이 감소하는 것은 금속 실리사이드의 일반적인 현상으로서 인접한 금속원자의 수가 감소하여 d 전자상태들의 겹침이 줄어들기 때문이다[19, 25, 26]. 가장 안정한 Cu 실리사이드의 조

성비는 Cu<sub>3</sub>Si로 알려져 있으며 이 구조는 넓은 온도영역에서 안정한 구조이다[22]. 이러한 Cu 실리사이드의 전자구조는 3d 금속-Si 계에서의 실리사이드 전자구조와 유사성을 갖는다[22].

STM을 이용하면 표면의 원자구조뿐만 아니라 특정 위치의 전자구조를 알 수 있다. STM으로 관찰된 표면 결함(surface defect)에는 전자구조가 각각 다른 세 가지 유형이 있음을 보고하였다. 즉, dimer row 상에서 dimer 하나가 비어 있는 결함(A형), 이웃하는 두 개 이상의 dimer가 비어 있는 결함(B형), 두 개의 이웃하는 raw 방향 Si 원자가 비어 있는 결함(C형)이 존재함을 보고하였다[23]. 이러한 결함 주위에는 dimer가 상온에서도 표면에 대해서 기울어진(buckled) 상태로 존재하는 것이 관찰되었는데, STM의 터널링 I-V 특성곡선을 분석한 결과 A와 B 형은 반도체 전기적 특성을 나타내는 반면 C 형은 페르미 준위(E<sub>F</sub>) 주위에 전자밀도가 높은 금속 전기적 특성이 나타남을 밝혔다[23]. 또한 시료에 음전위 바이어스(negative sample bias)를 가한 STM 상은 A, B, C형 모두가 어두운 상으로 나타나고, 양전위 바이어스(positive bias)를 가했을 때는 A와 B 형은 어두운 상으로 나타났으나 C 형이 밝은 상으로 나타난 것은 A와 B 형은 점유된 상태(filled state)만이 존재하지만 C 형에는 미점유 상태(empty state)와 점유된 상태가 각각 공간적으로 분리되어 존재하기 때문이라고 보고하였다[23, 24]. 한편 청정 Si(100)-2×1 표면에 O<sub>2</sub>를 노출시키면 C형 결함에 우선적으로 흡착이 되고, 이것이 응집점(nucleation center)로서 작용하는 것을 보고하였다[24].

본 연구에서는 Cu를 Si(100)기판위에 증착했을 때 그 초기계면의 표면상 및 Cu와 Si의 결합특성을 연구하기 위해서 증착시 기판온도, 증착량, 열처리온도를 변화시키면서 LEED 패턴에서의 상변화 및 UPS 스펙트럼에서 청정표면의 표면 미결합 점유상태(filled dangling bond state) 변화, Cu의 3d 밴드의 모양과 에너지 이동, 새로운 전자구조를 관찰하였다.

## 2. 실험조건

실험은 ARUPS(angle resolved ultraviolet photoelectron spectroscopy)와 LEED가 장착된 UHV(ultra high vacuum)  $\mu$ -metal 진공용기에서 수행했다. 기본 진공은  $5.3 \times 10^{-11}$  Torr 이고 ARUPS 측정시 진공은  $1.5 \times 10^{-9}$  Torr 였다. 시료는 Si(100) 기판(p-형,  $\rho=5\sim 7$  M $\Omega$ cm, 크기=

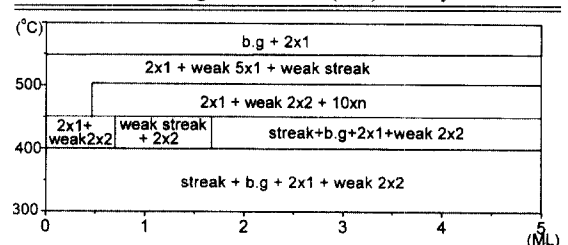
$3 \times 10 \times 0.3$  mm<sup>3</sup>)을 이용했고, ARUPS 측정시 광원은 He 방전관 (hv=21.2 eV)를 이용했다. 시료는 Shiraki 방법을 이용하여 ex situ로 청정화 시켜 진공용기에 장착해서 진공배기를 하였다. 진공도가  $\sim 10^{-10}$  Torr에 이르렀을 때 시판온도를 점차 올리면서 장시간 오염물질의 탈착(outgasing)과정을 거친 후 약 1200°C로 순간가열(flashing)을 반복하여 double domain(DD) 2×1 청정표면을 형성시켰다. DD 2×1 상은 LEED 패턴에서 확인하였고, 청정표면위에 Cu 증착은 텅스텐 와이어 ( $\psi=0.25$  mm) 필라멘트를 이용해 고순도 Cu 입정( $r=1\sim 3$  mm, 순도: 99.999%)을 가열시켜 약 1 ML/min의 증착율로 증착했다. Cu를 증착하는 동안 진공도는  $2 \times 10^{-9}$  Torr였다.

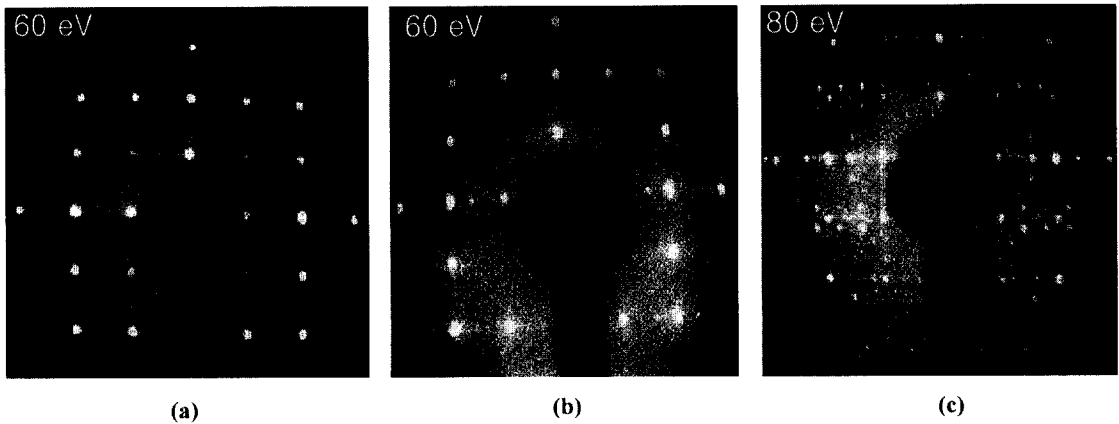
## 3. 결과 및 토론

### 3.1 LEED 패턴

기판온도와 증착량을 변화시키면서 LEED를 이용해서 표면상 변화를 관찰했다. 기판온도가 상온일 때는 증착량을 증가시키기에 따라 배경(background)이 밝아지면서 청정표면 2×1 상이 점점 희미해졌으며 새로운 표면상은 발견되지 않았다. 상온증착 후 열처리한 시료에서도 새로운 표면상은 발견되지 않았다. 기판온도를 유지하고 증착한 시편은 250°C 이하에서는 밝은 배경과 더불어 청정표면 2×1상과 줄무늬(streak)가 나타났고, 증착량을 증가시키기에 따라 배경이 더 밝아졌다. 기판온도 300°C에서 증착시키면 청정표면 2×1 상과 함께 새로운 2×2 상이 보이며, 증착량을 늘리면 2×2 상이 약해지고 배경이 더 밝아진다. 2×2 상은 400°C에서 1.5 ML 증착했을 때 가장 선명하게 보이지만 아주 약한 high order 상(2D-2×n)과 줄무늬가 함께 보인다 (Fig. 1a). 기판온도 450°C에서 0.5 ML 증착하면 새로운 5×1 상이 약하게 보인다 (Fig. 1b). 450°C에서 3 ML 증착하면 2×2, 5×2, 5×5, 10×2 상등 여러가지 상이 청정표면 2×1 상과 섞여서

Table 1. Phase diagram of Cu/Si(100)2×1 system.





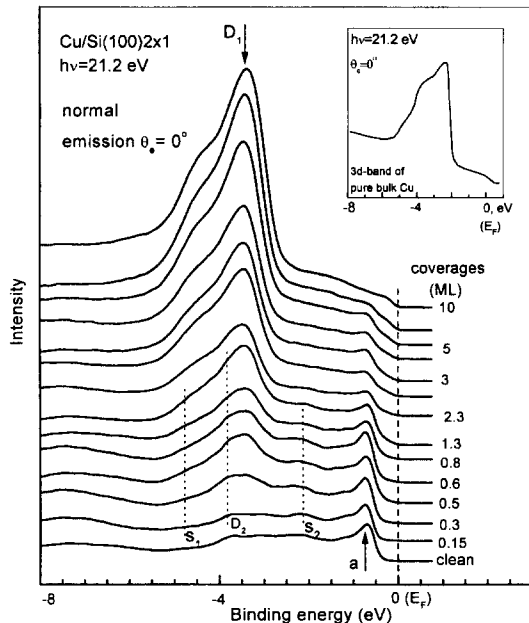
**Fig. 1.** LEED patterns of Cu/Si(100)-2×1 systems. (a) single 2×2 spots and streaks at halves order for 1.5 ML of Cu deposition at 400°C, (b) weak 5×1 phase for 0.5 ML of Cu deposition at 450°C, (c) 2×1, 2×2, 5×2, 5×5 and 2×10 phases for 3 ML of Cu deposition at 450°C.

나타난다(Fig. 1c). 550°C 이상에서는 청정표면 2×1 상만이 보였다. 이상과 같이 표면상은 기판온도와 증착량에 의존하지만 증착율에도 의존한다. 예로서 기판온도 400°C에서 증착율이 높으면 배경이 밝아지고 여러가지상이 복잡적으로 나타나며, 증착율이 낮으면 배경이 약하고 단순한 패턴이 나타나는 것을 관찰했다. 위의 결과

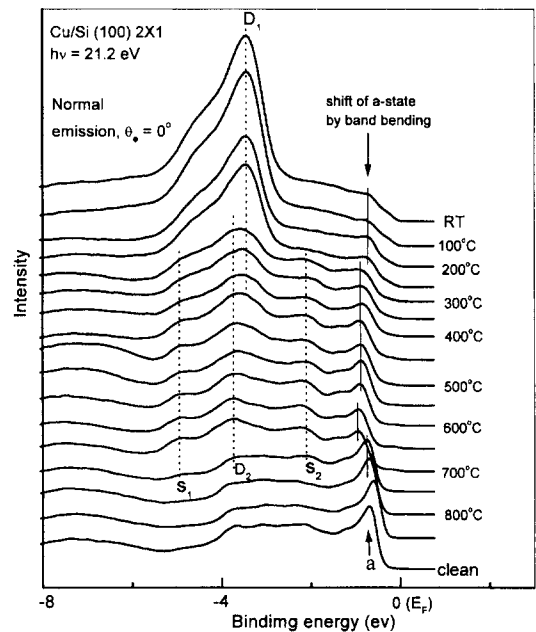
를 Table 1의 상태도(phase diagram)에 나타내었다.

### 3.2 전자구조

기판온도 상온에서 Si(100)-2×1 표면에 Cu 증착량을



**Fig. 2.** ARUPS spectra recorded from Cu/Si(100) surfaces with increasing of Cu coverages at RT.



**Fig. 3.** ARUPS spectra recorded from the Cu-adsorbed Si(100) surfaces annealed at various temperatures for 1.5 minutes after RT-deposition of 4 ML. S<sub>1</sub>, S<sub>2</sub>: states of Si p-Cu 3d hybridizations, D<sub>2</sub>: nonbonding 3d states of Cu silicide, D<sub>1</sub>: 3d states of Cu α phase.

증가시키면서 UPS 스펙트럼의 변화를 관찰했다. Fig. 2에서 약 3.5 eV에 있는 Cu의 3d 밴드(D<sub>1</sub>)는 증착량을 증가시키에 따라 그 세기가 급격히 증가함을 볼 수 있다. D<sub>1</sub>은 0.3 ML에서 나타나기 시작하여 순수 Cu bulk의 3d 밴드(Fig. 2 상단에 삽입) 보다 그 폭이 좁고 높은 에너지 쪽으로 약 2.0 eV 이동되어 있다. 10 ML 증착했을 때 Cu 3d 밴드는 전형적인 Cu bulk의 3d 밴드 모양을 하고 있으나 3d 밴드의 꼬리부분이 E<sub>F</sub>에 중첩되어 있지 않다. 이것은 D<sub>1</sub> 구조가 순수 Cu가 아닌 Cu α-phase에서 기인하는 증거이다[19]. 순수 Cu에 비해 인접한 원자의 수가 감소하여 d 전자상태 들의 겹침이 줄어들기 때문에 d 밴드폭이 줄어들었고, d 밴드 에너지 준위는 높은 결합 에너지 쪽으로 이동하였다. 1.3 ML 이하 증착량에서는 새로운 전자구조 S<sub>1</sub>, S<sub>2</sub>, D<sub>2</sub>가 약하게 관찰된다. 이 전자구조들은 기판온도를 가했을 때 더욱 뚜렷하게 구분된다(Fig. 3, 4). 또한 금속-반도체 접합시 일반적으로 나타나는 밴드휨에 의한 스펙트럼의 이동은 아주 낮은 값을 보이고 있다.

Fig. 3은 상온증착 후 열처리한 시료에 대한 수직방향에서 얻은 스펙트럼들이다. 상온 증착 시료에 대한 스펙트럼들과는 달리 밴드휨에 의한 약 0.4 eV의 에너지 이동을 볼 수 있고, 새로운 전자구조 S<sub>1</sub>, S<sub>2</sub>와 Cu의 3d 밴드와 관련된 D<sub>1</sub>, D<sub>2</sub>가 나타났다. Cu/Si(100)계에서는 초기계면에서의 Cu 실리사이드 형성에 대해서 정확히 보고된 바가 없다. 그러나 상온에서 Cu 박막을 성장시킨 후 170~700°C 영역의 온도로 열처리하면 Cu<sub>3</sub>Si가 형성되며, Si-Cu 화합물중에서 Cu<sub>3</sub>Si가 넓은 온도영역에 대해서 가장 안정한 구조로 보고되어 있다[3, 4, 19, 27-30]. Cu/Si(111)계에서는 기판온도 150°C에서 Cu를 증착했을 때 초기계면에 형성되는 실리사이드가 Cu<sub>3</sub>Si라고 보고한 바 있고[10], 기판온도(RT~350°C)와 증착량(~12 ML)의 변화에 대해서 Auger 피크 세기 비가 Cu<sub>3</sub>Si의 조성비로 일정한 것을 보고하였다[20]. 또한 확산영역에서 Cu<sub>3</sub>Si가 형성되는 활성화 에너지(activation energy)가 면 방향에 관계없이 약 0.94 eV [4]로 보고된 것을 감안할 때 본 연구에서 300°C 열처리 했을 때 스펙트럼상에 나타난 변화는 Cu 실리사이드 형성에 의한 것이고, 그 조성비는 Cu<sub>3</sub>Si라고 결론 지을 수 있다. 따라서 S<sub>1</sub>, S<sub>2</sub>는 Cu 실리사이드 전자구조로서 Cu 3d 전자상태와 Si 3p 전자상태가 혼성궤도를 이루어 Cu 3d 밴드보다 높은 결합에너지와 낮은 결합에너지를 갖는 전자구조로 나타난 것이다 [21]. 한편 d 밴드에는 높은 결합에너지 쪽으로

0.2 eV 이동된 D<sub>2</sub>가 관찰된다. D<sub>1</sub>은 상온 증착 시료의 스펙트럼에서와 마찬가지로 확산층에 존재하는 Cu의 3d 밴드이고, D<sub>2</sub>는 S<sub>1</sub>, S<sub>2</sub>와 함께 나타나서 탈착과 동시에 함께 사라지는 것을 볼 때 Cu<sub>3</sub>Si를 이루는 Cu의 3d 전자상태 중에서 Si p 전자상태와 혼성결합에 참여하지 않은 non-bonding 3d 전자상태로 결론지을 수 있다. 이 D<sub>2</sub>는 상온증착 후 300°C로 열처리해서 Cu<sub>3</sub>Si를 형성시킨 시편에 대해서 Z. Paszti 등 [30]이 보고한 Cu 3d 밴드와 일치한다. 이 전자구조들은 스펙트럼상에서 열처리 온도를 변화시키에 따라 확산, 실리사이드 형성, 탈착을 의미하는 세 단계로 변하는 것을 볼 수 있다. 즉, 상온에서 4 ML 증착한 후 100, 200, 250°C로 열처리 하면 Si-Cu 상호확산된 영역의 Cu(Cu α-phase) 3d 밴드인 D<sub>1</sub>의 세기는 점점 감소하지만 스펙트럼상에 새로운 전자구조는 보이지 않는다. 이때 D<sub>1</sub>의 에너지 위치는 상온 증착시 상호확산하는 시료의 스펙트럼(Fig. 2)에서와 같다. 300°C로 열처리하면 D<sub>1</sub>의 세기가 현저히 줄어들고 새로운 전자구조 S<sub>1</sub>, S<sub>2</sub>가 나타나는데 이것은 Cu 실리사이드가 형성됨을 의미한다. 600°C까지 온도를 증가시키는 동안 S<sub>1</sub>, S<sub>2</sub>, D<sub>2</sub>는 선명해지고 D<sub>1</sub>은 급격히 약해진다. 따라서 300~600°C 온도 영역에서는 증착된 Cu는 상호 확산된 영역에서 Cu<sub>3</sub>Si를 형성하지만 결합에 참여하지 않고 단순히 확산상태로 남아있는 Cu도 여전히 존재하며 온도를 증가함에 따라 확산 영역에 존재하는 Cu가 실리사이드 형성에 기여함으로써 그 양이 줄어들어 D<sub>1</sub>이 급격히 감소하고 Cu 실리사이드와 관련된 S<sub>1</sub>, S<sub>2</sub>, D<sub>2</sub>가 강화된다. 열처리 온도 650°C에서는 모든 Cu가 실리사이드 결합을 함으로서 D<sub>1</sub> 구조는 사라지고 S<sub>1</sub>, S<sub>2</sub>, D<sub>2</sub>는 더 선명해졌다. 650~700°C 온도 영역에서 S<sub>1</sub>, S<sub>2</sub>, D<sub>2</sub>의 구조에 변화가 없는 것은 이 온도 영역에서도 Cu<sub>3</sub>Si는 안정한 상태로 남아 있음을 알 수 있다. 750°C 열처리온도에서 S<sub>1</sub>, S<sub>2</sub>, D<sub>2</sub>는 매우 약한 구조로 남아 있는데 이 온도가 Cu<sub>3</sub>Si의 유리 및 탈착 온도임을 의미한다. 750~800°C 온도 영역에서는 탈착되지 않은 Cu<sub>3</sub>Si가 약간 남아있으나 850°C 열처리한 스펙트럼은 청정 표면의 스펙트럼과 동일하다.

한편 열처리 온도를 증가시키는 동안 S<sub>1</sub>, S<sub>2</sub>, D<sub>1</sub>, D<sub>2</sub>구조의 변화와 동시에 에너지위치가 이동된 것을 확인할 수 있다. Cu<sub>3</sub>Si 관련 전자구조 S<sub>1</sub>, S<sub>2</sub>, D<sub>2</sub>가 처음 나타난 350°C에서 약 0.3 eV, D<sub>1</sub>이 사라지고 D<sub>2</sub>가 제일 선명한 650°C에서 약 0.1 eV 만큼 높은 결합에너지 쪽으로 이동되었다. 반면, Cu<sub>3</sub>Si가 유리 및 탈착되어 S<sub>1</sub>, S<sub>2</sub>, D<sub>2</sub>가

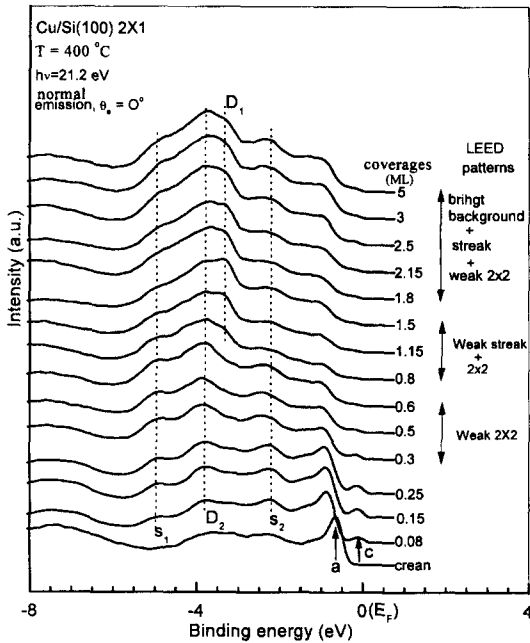


Fig. 4. ARUPS spectra recorded from the Cu adsorbed Si(100) surface with increasing Cu coverages. Cu was deposited on the clean Si(100) 2×1 surface at 400°C.

급격히 감소한 750°C에서 약 0.3 eV, 청정표면 스펙트럼이 나타나는 850°C에서 약 0.1 eV 만큼 낮은 결합 에너지 쪽으로 이동되었다. 이러한 사실은 Si-Cu 계면에 형성된 Cu 실리사이드의 전자 구조가 밴드结构与 관련이 있음을 암시한다.

Fig. 4는 기판온도 400°C에서 증착량 변화에 대한 수직방향에서의 스펙트럼들이다. 0.08 ML 증착했을 때 전자구조 S<sub>1</sub>, S<sub>2</sub>, D<sub>2</sub>가 나타나고 밴드结构与 의해 스펙트럼들이 이동되었다. 이들은 모두 앞에서 살펴본 바와 같이 S<sub>1</sub>, S<sub>2</sub>는 Cu 실리사이드와 관련된 전자 구조들이고, D<sub>2</sub>는 실리사이드를 형성하는 Cu의 nonbonding 3d 밴드이다. 특히 E<sub>F</sub>에 침투해 있는 전자구조 c-상태는 상온 증착 시료와 열처리한 시료에서는 볼 수 없었던 구조로서 0.25 ML에서 그 세기가 최대로 증가했다가 0.3 ML 증착량에서 급격히 감소한다. 그 세기가 증가하는 동안 dimer의 표면 미결합 점유상태(a-상태)의 세기는 변화가 거의 없다. 따라서 c-상태는 dimer의 표면 미결합 점유 상태와는 무관하고 점유 상태(filled state)와 미점유 상태(empty state)가 공간적으로 분리되어 있는 C형 결합과 관련이 있는 것으로 생각된다. 즉 Rigid band model로부터 표면에 존재하는 C형 결합의 미점유 상태에 Cu

의 가전자 4s가 채워지면서 c-상태가 발생된다고 생각된다. 또한 C형 결합의 미점유 상태는 그 상태밀도가 Fermi 준위 주위에 높게 분포하는데[23] 이 미점유 상태가 채워지므로서 표면이 금속 전기적 특성을 나타낸다. 초기에 c-상태와 동시에 나타나는 S<sub>1</sub>, S<sub>2</sub>, D<sub>2</sub>는 0.3 ML~0.6 ML 증착량에서는 a-상태의 세기가 감소함에 따라 이들의 세기는 증가한다. 또한 이 증착량에서 c-상태와 a-상태의 세기는 급격히 감소하고, 0.5 ML 이상에서는 c-상태는 약간의 흔적만이 보인다. LEED 패턴 관찰에서 2×2 상은 0.3 ML에서부터 관찰되기 시작하여 0.8 ML~1.5 ML 범위에서 가장 선명하게 보인다. 따라서 S<sub>1</sub>, S<sub>2</sub>, D<sub>2</sub> 전자구조는 표면 미결합 점유상태가 결합된 2×2 표면 규칙성을 갖는 실리사이드 표면층에서 기인된 전자구조로 생각된다. 즉, C형 결합은 O<sub>2</sub> 노출시 초기 흡착위치로서 작용하고 노출시간을 증가시키기에 따라 이 결합을 중심으로 표면응집체가 형성된다고 보고한 것을 감안 할 때, Cu 증착시에도 이와 유사하게 0.3 ML 이상 증착량에서는 표면에 Cu의 밀도가 증가하여 Cu의 흡착위치를 중심으로 2×2 상을 갖는 부분적인 실리사이드 표면층이 형성 되면서 이 부분에서 c-상태가 사라지고, 표면 미결합 점유상태의 세기가 감소된다고 생각된다. D<sub>1</sub> 구조는 0.8 ML 증착량 부터 측면구조(shoulder)로 나타나기 시작하는데, D<sub>1</sub>의 존재는 실리사이드형성이 진행되지 않은 Cu-α phase가 존재함을 의미한다. 증착량을 증가시키기에 따라 D<sub>1</sub>, D<sub>2</sub>의 세기는 증가한다. 한편 LEED 패턴에서 2×2 상은 1.5 ML 이상 증착량에서 점점 약해지지만 5 ML 증착량 에서도 배경, 줄무늬, 2×1 상이 함께 보인다. 따라서 0.5 ML 이상에서는 Cu-α phase, 청정표면, 2×2 상을 갖는 실리사이드 표면층이 공존하고 있는 것으로 생각된다.

### 4. 결 론

기판온도 상온에서는 Cu 증착량을 증가시키기에 따라 LEED 패턴에 배경이 밝아 졌고 Cu에 의한 초격자상은 관찰되지 않았다. UPS 스펙트럼들에서는 증착량을 증가시키기에 따라 1.3 ML 이하에서는 실리사이드 전자구조가 관찰되었다. Cu 3d 밴드(D<sub>1</sub>)는 0.3 ML 에서 나타나기 시작하여 세기가 급격히 증가하였고 10 ML 증착 하면 Cu 3d 밴드는 순수 Cu bulk의 3d 밴드보다 폭이 좁고 높은 결합 에너지 쪽으로 약 2.0 eV 이동되어 있는데, 이는 Cu α-phase가 존재하는 증거이다(Fig. 2).

상온증착 후 열처리한 시료에서도 LEED 패턴에 Cu에 의한 초격자상은 관찰되지 않았다. 300°C로 열처리했을 때 수직방향 UPS 스펙트럼들에서 실리사이드 형성과 관련된 새로운 전자구조  $S_1$ ,  $S_2$ , 및 Cu의 3d 밴드와 관련된  $D_2$ 를 관찰했고, 열처리 온도를 증가시키므로 스펙트럼들에서  $S_1$ ,  $S_2$ ,  $D_1$ ,  $D_2$ 가 변하는 것으로부터 확산, 실리사이드 형성, 탈착을 관찰했다. 즉, 상온~250°C: Cu  $\alpha$ -phase 형성, 300~600°C: Cu 실리사이드 형성 및 Cu  $\alpha$ -phase 공존, 650~700°C: Cu 실리사이드 만 존재, 750~800°C: Cu 실리사이드 해리 및 탈착, 850°C: 청정표면 등을 나타내는 변화들을 관찰했다(Fig. 3).

기관온도를 변화시키면서 증착하였을 때 기관온도 250°C 이하에서는 Cu에 의한 초격자상이 나타나지 않았다. LEED 패턴에 나타난 Cu에 의한 단일상은 기관온도 300°C에서 2×2 상이 약하게 처음으로 나타나서 400°C에서 1.5 ML 증착했을 때 가장 선명하게 관찰되었다(Fig. 1a). 5×1 상은 450°C에서 0.5 ML 증착했을 때 약하게 관찰되었다(Fig. 1b). 한편, 450°C에서 3 ML 증착하면 청정표면 2×1+2×2+5×2+5×5+10×2 상 등이 LEED 패턴에서 관찰되었다(Fig. 1c). 기관온도 400°C에서 증착량 변화에 대한 UPS 스펙트럼들에는 실리사이드 형성을 나타내는 전자구조  $S_1$ ,  $S_2$ 와 Cu의 3d 밴드  $D_1$ ,  $D_2$ 가 관찰되었다. 특히 낮은 증착량(0.25 ML 이하)에서는 Cu의 4s<sup>1</sup> 전자와 C형 결합의 미점유 상태의 결합에 의한 전자구조인 c-상태를 관찰할 수 있었다(Fig. 4).

## 참고문헌

1. T. Yasue *et al.*, Surf. Sci. **287/288**, 1025 (1993).
2. T. Ikeda *et al.*, Surf. Sci. **336**, 76-84 (1995).
3. C. S. Liu and L. J. Chen, J. Appl. Phys. **74**, 3611 (1993).
4. Stella Q. Hong and Craig M. Comrie *et al.*, J. Appl. Phys. **70**, 3655 (1991).
5. Itsuo Katayama, Teruo Hanawa *et al.*, Appl. Surf. Sci. **177**, 64 (1986).
6. S. A. Chambers and J. H. Weaver, J. Vac. Sci. Technol. **A3**, 1928 (1985).
7. E. Daugy *et al.*, Surf. Sci. **152/153**, 1228 (1985).
8. E. Daugy *et al.*, Surf. Sci. **154**, 267-283 (1985).
9. T. Yasue *et al.*, Appl. Surf. Sci. **70/71**, 428 (1993).
10. T. I. M. Bootsma, T. Hibma, Surf. Sci. **331/333**, 636 (1995).
11. H. Kemmann *et al.*, Surf. Sci. **192**, 11 (1987).
12. J. Zegenhagen, E. Fontes *et al.*, Phys. Rev. **B46**, 1860 (1992).
13. D. D. Chambliss and T. N. Rhodin, Phys. Rev. **B42**, 1674 (1990).
14. J. Yuhara *et al.*, Surf. Sci. **326**, 133 (1995).
15. T. Koshikawa *et al.*, Surf. Sci. **331/333**, 506 (1995).
16. I. Lefebvre *et al.*, Phys. Rev. **B36**, 1336 (1987).
17. M. Hanbucken *et al.*, Surf. Sci. **162**, 622 (1985).
18. P. Mathiez *et al.*, Surf. Sci. **168**, 158 (1986).
19. A. Cros *et al.*, J. Appl. Phys. **67**, 3328 (1990).
20. T. Ichinokawa *et al.*, Surf. Sci. **241**, 416 (1991).
21. A. Taleb-Ibrahimi *et al.*, Surf. Sci. **152/153**, 1228 (1985).
22. G. Rossi and I. Lindau, Phys. Rev. **B28**, 3597 (1983).
23. R. J. Hamers and U. K. Kohler, J. Vac. Sci. Technol. **A 7**, 2854 (1989).
24. Ph. Avouris and I. W. Lyo, Appl. Surf. Sci. **60/61**, 426-436 (1992).
25. G. Rossi, Surf. Sci. Rep. **7**, 25 (1987).
26. Karen Maex and Marc Vanrossum. Properties of Metal Silicides, (the institution of electrical engineers, London, United Kingdom, 1994) p. 155.
27. C. S. Liu and L. J. Chen, J. Appl. Phys. **74**, 5501 (1993).
28. C. S. Liu and L. J. Chen, J. Appl. Phys. **74**, 5507 (1993).
29. M. O. Aboelfotoh and L. Krusin-Elbaum, J. Appl. Phys. **70**, 3382 (1991).
30. Z. Paszti *et al.*, J. Phys. Chem. **B 101**, 2109 (1997).