

## STM과 LEED를 이용한 동표면의 BTA 박막 성장과정 및 산화 억제에 관한 연구\*

조 계 현

영남대학교 금속공학 및 재료공학부

### BTA Film Growth on Copper and Its Corrosion Inhibition Investigated by UHV-STM and LEED

Kyehyun Cho

*School of Metallurgy and Materials Engineering*

*College of Engineering, Yeungnam University, Kyungbook, 712-749, KOREA*

The adsorption and film growth of the organic inhibitor(Benzotriazole: BTA) on the copper single crystal were investigated by the UHV-STM(Scanning Tunnelling Microscope) and LEED. The BTA adsorbed structure on the clean Cu(110)- $1 \times 1$  surface exhibited well-ordered  $c(4 \times 2)$  structure by STM image and LEED pattern. Further deposition of BTA on monolayer film, BTA film growth on the clean surface exhibited 2-dimensional growth mode with commensurate growth film. On the other hand, the BTA adsorbed structure on oxygen induced Cu(110)- $2 \times 1$  surface was a fully-disordered cluster-like structure. For the multilayer film on the oxygen induced Cu(110)- $2 \times 1$  surface, the BTA film was grown by 3-dimensional growth mode. BTA preferential adsorption on active site was observed on clean Cu(110)- $1 \times 1$  surface whereas no preferential adsorption was seen on the oxygen induced Cu(110)- $2 \times 1$  surface. The inhibition mechanism of the BTA on copper single crystal on both the clean Cu(110)- $1 \times 1$  surface and the oxygen induced Cu(110)- $2 \times 1$  surface was exerted by the complete blocking of the polymerized multi-layer film.

#### 1. 서 론

동과 동 base 합금은 탁월한 고유의 물리적 성질 때문에 산업계에 널리 사용되어 왔다. 그러나 동과 동의 합금들도 부식성 분위기나 환경에서 심한 부식이나 또는 산화과정을 겪게 되는

데, 이때에는 주로 수용액중의 산이라든가 또는 열화의 경우에는 산소이외에도 외부의 유독한 공기들 때문에 발생한다. 따라서 이러한 부식 환경들로부터의 보호를 위해서 BTA라는 화학물질이 산업계에 널리 이용되어 왔는데 그것은 구리와 구리합금에서의 산화나 부식의 억제제로

\* 본 연구는 영남대학교 1996년도 학술연구조성비 연구지원에 의해 수행된 것으로 이에 감사드립니다.

서 아주 효과적이기 때문이다.<sup>1-3)</sup> 그리고 BTA는 기타의 기술에도 좋은 첨가제로서 응용되어 왔는데, 다양한 표면분석기술을 이용한 많은 시도들이 이러한 효과를 찾기 위해 사용되어 왔고, 이러한 부식 및 산화의 억제제 기구들을 연구하기 위해서 지난 약 40년 동안 다양한 표면 분석장비를 이용하여 연구되었다.<sup>4-19)</sup>

여러 가지의 표면 분석 장비들로 인한 기구 모델은 분석에 대한 장비의 문제점 및 한계에도 불구하고 많은 연구결과들이 발표되고 제안되었다. 이러한 모델들과 기구들은 아직까지 각각의 분석기술과 제한된 해석 때문에 많은 문제점들을 가지고 있어 지금까지 상당한 논란이 이어져 왔다. 먼저 구리표면의 BTA구조는 몇몇 연구자들에 의해 표면 부식을 막는 chelate 구조에 의해 억제가 된다고 하는 보고가 있었고,<sup>17)</sup> 다른 이론은 BTA구조가 동 의 산화가 진행된 상태에서 아주 원자크기의 평평한 표면에 고분자로서 지그재그 chain형태로서 유지하고 있다고 했으며,<sup>18)</sup> 이때에 BTA분자와 산화 구리 사이에서는 서로가 반대되는 방위를 가지고 있다고 보고되었다. 동 표면 위의 BTA 분자 구조는 network구조 형태로서 이루어져 있는 고분자막이 형성된다는 이론도 있다.<sup>19)</sup> 그리고, chemisorption 메커니즘이 제안되었는데, 이것은 ellipsometry data를 통해 발표되었으며,<sup>11)</sup> chemisorbed layer는 흡착된 산소의 더 이상 유입을 방지하는 역할을 한다고 보고되었다. BTA는 산화 구리가 없을 때에는 결합하지 않는다고 알려져 있는데, 이것은 UPS 연구를 이용해 고진공 상태에서 제안되어 보고되었고,<sup>10)</sup> chemisorbed BTA layer와 구리의 두개의 원자가 결합하여 구리원자가 하나의 chain으로 이루어져 있다고 설명하였다. 동원자와 분자간의 결합은 일차적으로 질소의 원자쌍을 통해서 결합이 되어 있다고 보며, BTA 흡착 기구는 upright의 위치의 기하학적 형태로서 제안되었다. 위의 연구들에 반하여 Hollander와 May는<sup>13)</sup> 다른 실험방법으로 BTA

의 흡착과정을 해석하고 있는데, 그들은 NMR spectra를 사용해서 분석한 결과, 구리 표면 위에서 BTA는 동원자와 평행하게 위치하고 있다고 해석하였다. BTA의 chemisorbed에 의한 구조는 XPS, UPS와 IRRS를 이용해 고진공 상태에서 Nilsson등에 의해 연구되었는데,<sup>7)</sup> 그들이 조사한 바로는 BTA가 구리 위에 똑바로 서서 있는 형태로 흡착하며 방향은 표면으로부터 약간 tilted 되어 있다고 설명하였다.

이와 같이 동위의 BTA 흡착과정과 기구에 대한 결과와 논란외에도 현재까지 알려져 있지 않은 BTA의 성장과정과 박막의 형태에 대해서는 연구의 결과가 거의 없기 때문에 본연구에서는 STM이라는 장비를 이용하여 지금까지 알려진 여러 가지의 이론들을 재구성하여 원자해상력의 관찰로도 깨끗한 동 의 표면 위에서의 BTA film의 성장과정의 연구를 coverage 함수로서 연구를 시도하였다. BTA gas를 진공내에서 노출시켜서 BTA가 동표면에서 어떻게 흡착하며 성장모드와 형태등에 대해서도 STM 을 사용하여 영상화하였다. 산화에 의해 재구성된 Cu-(110)의 2×1 phase의 경우는 완전한 산화동은 아니지만 산화물의 상태와 흡착과정의 변화를 알기위해 시도되었다. kinetic 관점에서의 관찰을 위해 clean 1×1 phase와 재구성된 Cu-(110)의 2×1 phase를 동시에 있는 상태로 만들어 BTA 박막의 동시 증착과정 연구를 시도하였다. 이러한 실험을 위한 공존상(clean Cu(110)-1×1 상 및 재구성된 Cu(110)-2×1 상) 구조는 저항열에 의해서 만들어졌으며 BTA의 노출을 시간의 함수로서 조절함으로서 실험을 행하였다.

## 2. 실험

실험은 극고진공 상태에서 STM을 이용하여 수행하였는데, 이 장비에는 FIM, low energy electron diffraction(LEED)과 AES가 함께 장

착 되어있는 진공 장비이다. 우선 시편은 단결정 구조인 Cu(110)표면을 전기 화학적 방법으로 연마를 시작하였고, UHV-STM chamber 내에 있는 sample preparation chamber에서 단결정도의(110) 구조를 Ar-bombardment를 이용해서 cleaning을 시도하였는데, 이때 Ar-bombardment의 조건은 Ar pressure가  $5 \times 10^{-5}$  torr고 acceleration voltage가 0.5kV, beam 전류 밀도가 2.5-3.5mA, 시간은 15분 동안을 유지하였다. 이후에 annealing을 시도하였는데 온도는 약 450-510°C로 역시 15분간 시도하였다. 연속적인 Ar-sputtering을 한 전과 후에 각각 열처리를 하였다. 다음으로 표면의 청정도를 LEED로서 check하였는데, 이때에 표면의 구조가 아주 깨끗한(1×1) reconstruction pattern이 보이면 실험을 시작하였다. 또 산화의 reconstruction 실험을 위해 Cu(110) 시편을 저항 열로서 약 100°C정도로 올린 후에 산소의 압력을  $1.1 \times 10^{-9}$  torr의 조건하에서 노출시켰고, BTA deposition을 위해서는 vapour 압력의 transport method를 이용하였는데 실온의 UHV chamber내에서 직접 시행하였다. 이때 dosing 하는 방법은 BTA의 증기압을 이용해서 하였는데 실제 BTA의 실온에서의 압력은 약  $8 \times 10^{-9}$  torr 이다. 그리고 BTA분말은 Ta thin-foil을 boat모양으로 만들어서 그 안에 넣고 deposition을 할 때에는 아주 작은 pin hole을 만들어서 doser에다 직접 장착하여 샘플내로 향하게 하는 직접적인 dosing방법을 이용하였다, 그리고 BTA의 흡착과정 중에서 증기압은 약  $2.5-4 \times 10^{-10}$  torr정도인데 반하여 UHV chamber내의 기본 기압은 약  $1.0 \times 10^{-10}$  torr였다. 그리고, STM image는 constant current mode로 얻어 졌는데 주로 tunneling current는 30-60 pA로 이용하였다.

### 3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 STM image를 동표면 위에서 BTA

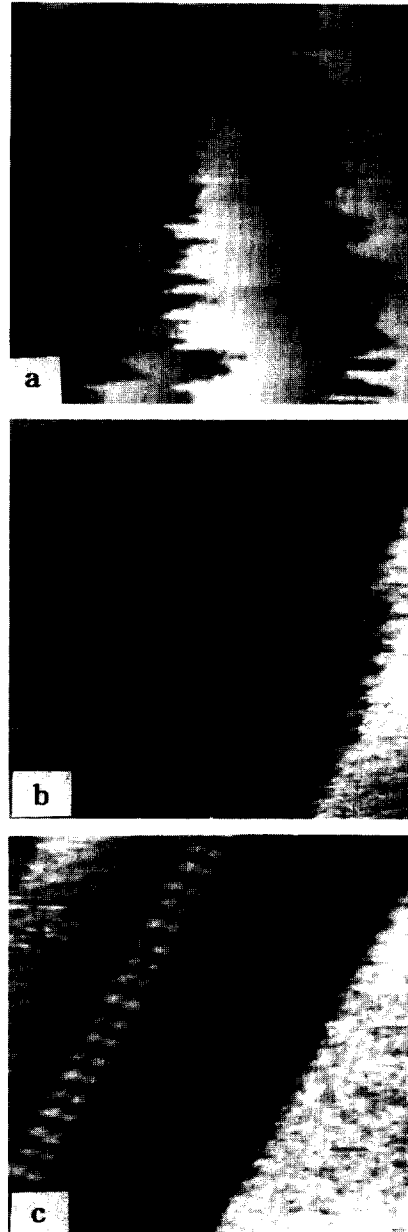


Fig. 1. The sequence of the STM images obtained by the BTA molecule coverage dependence on the clean Cu(110) surface. (a) The fuzzy steps on the clean copper surface without any BTA adsorption. (b) BTA adsorption on step edges and near terrace area only. (c) Submonolayer coverage of the BTA adsorption and domain boundary.

의 흡착과정을 coverage의 함수로서 나타내었는데, 이때 표면은 깨끗한 Cu(110)-1×1의 표면이었다. Fig. 1a에서 보여진 BTA의 흡착전의 깨끗한 표면의 STM image는 clean Cu(110)가 넓은 terrace area와 함께 많은 fuzzy step들을 가지고 있으며 step 형태는 irregular shape이다. Ar-sputtering과 연속적인 annealing에 의해서 발생하는 깨끗한 구리 표면은 아주 독특한 형태를 가지고 있다. 이러한 결과는 이전에 발표되었으며,<sup>21)</sup> 이때 irregular shape의 fuzzy step들은 잘 알려진대로 실온의 동표면에서 확산현상으로, 구리원자의 step edges에서 이동현상이 심함으로 인해서 fuzzy한 형태를 나타냄을 알 수 있다. 그리고 여기에서 clean 동 of STM image는 Cu(110)-1×1 표면에서 테라스의 높이를 계산하는 기준점을 제공하고 있다. Ar-sputtering에 의한 깨끗한 구리 표면은(1×1) LEED pattern으로서 체크될 수 있고, LEED pattern에서 나타나는 high integral spots와 lower background가 이를 증명하고 있다. Fig. 1b에서는 BTA 분자가 Cu(110)표면에서 약 0.1 monolayer coverage로 deposition되었다. BTA분자는 단지 step edge에만 흡착되어 있는 것을 볼 수 있다. 여기에서 BTA 분자의 흡착 특징은 테라스에는 전혀 발견되지 않으며 step edge에의 우선 흡착은 일반적으로 잘 알려져 있는 kink와 step에서의 active site의 존재로 인한 고에너지 영역에 흡착하므로써 에너지를 줄이기 위한 것으로 해석할 수가 있다. 이와 같은 BTA의 흡착은 imperfection site인 step edge 외에도 domain boundary에도 형성되어 있는 것을 볼 수 있다. 그러므로 분자의 우선 흡착은 에너지적인 측면에서 표면에너지를 줄이는 방향으로 일어나는 것을 알 수가 있으며, 특히 주목할 만한 사실은 이러한 흡착의 거동은 BTA 분자가 adsorption geometry가 step edge를 따라 수직으로 형성되어 있는 것을 볼 수가 있는데,  $[\bar{1}\bar{1}1]$ 의 방향으로 흡착되어 있는 과정을 볼 수 있다. 이러한 관찰은

terrace area에서의 흡착과정과 일치하고 있는데, 이러한 것은 제안된 흡착기구와 모델의 예에서 설명이 가능하다.<sup>23)</sup> Fig. 1c는 BTA분자를 더 증가시켜 흡착이 진행된 경우인데(0.3 monolayer coverage), image에서 나타나듯이 BTA가 step 및 domain boundary 근처에서 흡착됨을 볼 수 있다. BTA의 흡착 row는 step과 domain boundary에서 시작을 해서 넓은 terrace area로 뻗어 나간 것을 알 수 있다. BTA의 흡착된 domain boundary는 역시 표면흡착에 있어서 active site로서 작용한 것을 알 수 있다. BTA 분자의 흡착 row는 위에서 언급한 바와 같이  $[\bar{1}\bar{1}1]$  방향으로 linear line을 형성하는 과정을 볼 수 있는데, 이것은 깨끗한 표면에서의 repetitive adsorption현상을 관찰할 수가 있다. 그러나 이러한 구조 자체는 아직 완벽하게 ordered된 상태는 아니다. 계속적인 BTA의 흡착이 1ML(full coverage)이상일 경우에는(Fig. 2) 분자의 흡착 구조 row가 완전히 ordered structure로 형성하고 있는데, 그림에서 보여지는 구조는 c(4×2) commensurate 구조이다. 이것은 그림에서 STM image에 표시 되어있는 rectangular mark로서 알 수 있고, 이 표면 unit cell의 그림자체는 LEED로서도 관측됨을 알 수 있다. 이 c(4×2) unit cell의 표면구조에서 각 분자간의 spacing distance는 STM 이미지에서 corrugation distances로 측정하여 약 6.2Å임을 알 수 있다. 이러한 c(4×2)의 commensurate structure 즉, BTA의 monolayer film 일 때에는 LEED pattern으로서 확인할 수가 있었다. BTA의 성질 증에서 서론에서 얘기한 바와 같이 non-adsorption과 adsorption의 성질 자체를 연구하기 위해서 원자론적으로 해석한 STM image가 아래와 같이 나타나 있는 것을 볼 수 있는데, 이때 BTA는 깨끗한 구리에서도 완전하게 흡착이 될 수 있다는 것을 알 수가 있다. 이러한 연구는 이전의 연구자의 정설인 산화구리가 없을 경우에는 BTA가 흡착하지 않는다는 이론<sup>11)</sup>

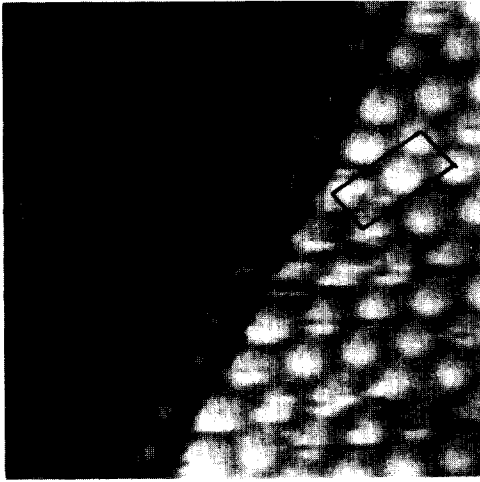


Fig. 2. The full coverage of the BTA molecule on the clean Cu(110)- $1 \times 1$  surface. The rectangular mark on the image represents the c(4x2) unit cell of BTA adsorbed structure, bias voltage: -0.6 V, It; 40 pA, scan area;  $55 \text{ \AA} \times 55 \text{ \AA}$ .

완전히 옳지는 않다는 것을 의미하며, 산화시킨 동 표면에서의 결과가 이에 대한 해석의 폭을 넓히고 있다. BTA 분자가 깨끗한 구리에서의 흡착 과정이 잘 ordered된 superstructure 형성을 보여주고 있으며, 이것이 submonolayer coverage BTA adsorption 상태에서 BTA가 active site와 domain boundaries 등에서 흡착되어 있는 상태를 나타내고 있고 이 경우 흡착 row는 바로 active site에서 시작하여 전체 terrace area로 성장해 있는 일련의 박막 성장 과정을 보여주고 있다. 그러한 과정 자체에서 c(4x2) ordered commensurate structure가 full coverage에서 나타나며 이것이 c(4x2) superstructure가 LEED pattern이 78 eV일 경우에 나타나는 결과가 뒷받침하고 있다.

일반적으로 STM image를 해석함에 있어 여러 가지 문제가 있는데, 그것은 바로 STM image의 corrugation이 전자구조와 표면의 topography를 나타내는 그러한 양면성에 기인한다. BTA/copper system의 STM image를 분석

해보면 image 자체에 대한 STM의 실험 조건인 sample bias voltage와 coverage에 대해 독립적인 함수임을 알 수 있으며 이러한 독립적인 사실은 STM image의 corrugation 자체가 표면의 BTA의 overlayer의 topography의 data임을 알 수 있다. 이러한 결과를 토대로 하여 흡착된 BTA의 분자의 높이를 STM line scan을 통해 계산을 할 수 있다. line scan은 BTA molecule missing(vacancy) 구조 위에다 실시하여 BTA의 reconstructed pattern을 이용해서 그 높이를 계산할 수 있다. BTA 흡착된 구조는 약  $1.2 \text{ \AA}$ 을 알 수 있는데 이것은 BTA 자체의 높이가 flat adsorption을 했을 때의 높이와 거의 같으며,<sup>10,14)</sup> 이전에 연구되어 왔던 BTA의 기구가 upright position 이 아님을 알 수 있다. Fig. 2에서 BTA 분자에 이웃하는 분자와의 거리가 약  $6.2 \text{ \AA}$ 로 계산될 수 있는데, 이것은 piezo의 scanner와 clean Cu(110)를 이용한 결과로서 계산되어 있으며 또한 산화로 인한 구리의 (2x1) row의 거리에서 계산을 할 수 있다. 위의 결과들을 종합하면 BTA 분자의 깨끗한 구리에서의 흡착 구조는 바로 'flat adsorption position' 을 가진다는 것을 알 수가 있고 이것이 깨끗한 구리에서의 BTA의 성장 구조임을 알 수 있다. 따라서 화학 흡착된 BTA와 clean Cu 표면에서의 흡착 구조는 바로 Cu 표면이 BTA의 구조에  $\pi$ -orbital의 ring에 존재하는 구조와 흡착을 하는 것을 알 수 있다.<sup>18)</sup> 이것은 이전의 연구 결과를 구리 자체의 원자와 nitrogen pair로서의 결합으로 생성된 upright position의 BTA 흡착 기구와 반대되는 이론이다. 이러한 기구는 이전의 Fang,<sup>10)</sup> 및 Nilsson 등<sup>7)</sup> 이 연구한 UHV 컨디션에서의 분자 궤도 에너지의 관점에서 보았을 때에 약간 반대되는 이론이고, 비슷한 기구는 NMR을<sup>13)</sup> 사용하여 연구한 화학 흡착 기구와는 유사하지만 이 기구 자체는 훨씬 더 발전된 기구이다. 그리고 'flat adsorption position' 자체는 컴퓨터 시뮬레이션 결과로서 판단해 보면,<sup>24)</sup> flat adsorption po-

sition이 에너지가 가장 안정한 형태를 취한다고 할 수 있다. 다만 다른 몇 개의 group에서는 BTA와 구리 표면간의 monolayer의 형성으로서의 기구를 설명했다. Cohen과 그의 연구자들이 BTA에 film의 높이가 약  $5\text{\AA}$ <sup>6)</sup>으로 제한할 수밖에 없다고 가정했고, 다른 연구자들은 BTA의 구조가 약  $7\text{\AA}$ 보다 10) 부족하다고 설명한 그룹이 있고, FT-IR 을 써서 연구한 Tornkivist등은 BTA의 구조가 약  $7\text{\AA}$  정도라고 해석을 하였다.<sup>14)</sup> 그러나 STM을 이용해서 해석한 BTA의 원자론적 구조는 multilayer BTA형성하는 것을 명확하게 볼 수 있다. 따라서 이러한 실험적인 결과와 다른 연구자들에 의해서 밝혀진 약  $7\text{\AA}$ 의 BTA 구조를 분석해보면 BTA의 분자흡착은 "flat adsorption position"이며 BTA는 적어도 두배 이상의 multilayer film을 형성하고 있고 그 두께는 대략  $7\text{\AA}$  이내일 것으로 간주할 수 있다.

산화구리의 영향을 BTA 흡착 구조의 과정을 알아보기 위해 Fig. 3의 이미지를 얻었는데, 흡착구조는 구리(110)- $2\times 1$  oxygen-induced 표면 위에서의 BTA의 흡착 및 박막 진행 과정이다. Fig. 3a에서는 산소에 의한 동 의 산화과정의 제일 먼저 나타나는 결정구조 현상으로서 막대모양의 무늬들은 이미 이전의 연구자들이 밝혔듯이,<sup>21)</sup> 산소의 흡착에 의해 나타난 oxygen-induced Cu(110)- $2\times 1$  구조이다. 이는 missing row와 added row의 교대에 의해 stripe의 형태로 나타나고, added row 는 분해된 산소원자와 동원자가 일정한 방향으로 교대로 결합하면서 동과 산소원자 결합열로 이루어져 있다. missing row의 경우는 added row 사이사이에 산소원자와 동원자의 결합열이 비어있는 줄을 의미한다. added row를 만드는 경우에 주로 동 원자는 step 등에서 확산하여 오고 있으나, 넓은 terrace에서는 step에서의 이동보다 terrace 밑에서 동원자가 이동하는 것이 확산 행로와 에너지적인 고려에서 더 유리하다. 따라서 stripe 무늬 사이에 존재하는 움푹 패어진 영역은 added

row 형성에 필요한 동원자가 이동에 기인한다. Fig. 3b에서는  $2\times 1$  oxygen induced area에서 약 0.2ML의 BTA의 분자의 흡착과정을 STM 을 이용하여 영상화시킨 경우이다.  $2\times 1$  oxygen induced area에서의 BTA 분자의 흡착 과정이 깨끗한 Cu(110)- $1\times 1$ 의 표면과 완전히 다른 것은 BTA의 분자가 특별하게 우선 흡착 과정을 전혀 보여주지 않고 있는데 이것은 앞에서 보여진 깨끗한 구리 표면에서 보여진 step edge와 domain boundary 등에서 나타나는 우선 흡착 현상과는 다른 현상이다. 산화동의 경우에 BTA 분자는 step edge에서 성장하여 전 표면을 덮는 2차원적인 성장이 아니라, 그림에서처럼 cluster colony를 임의의 영역에서 흡착하는 성장형태를 보이고 있다. BTA 분자의 흡착된 cluster 밑에 보여진 stripe 무늬는  $2\times 1$  oxygen induced 된 영역을 나타낸다. Fig. 3c에서는 0.2ML에서 보여진 임의의 cluster colony 가 bridge 형태로서 서로 연결되어 가는 과정을 보여주고 있다. BTA의 임의형상의 흡착구조는 서로 coalesce 되면서 큰 cluster형으로서 형상이 되고, 이것은 BTA surface coverage가 증가하면서 더 증가되는 형상이다. 이러한 형태의 성장과정 자체가 바로 multilayer film형성으로서 전개되는데 이는 cluster의 위에서 STM의 line scan을 해보면 명확해 진다. 산화동 표면 위에서의 BTA 박막 성장과정은 3-D island growth 형태를 나타내며 동 의 표면조건에 따라서 박막 성장 기구가 달라지는 재미있는 현상을 발견할 수가 있다. Fig. 3d에서는 multilayer film이 형성된 경우로서 적어도 2개이상의 BTA 박막이 산화동의 표면을 완전하게 덮은 그림이다. 이러한 흡착구조와 multilayer film의 구조는 BTA가 동 의 표면에 완벽하게 흡착을 하여 기타의 공격적인 화합물로부터 완벽하게 차단하여 동 의 산화와 부식으로부터 보호하게 되어 BTA가 좋은 부식억제제의 역할을 하게 된다.

이러한 흡착과정에서 BTA 분자의 여러 가지

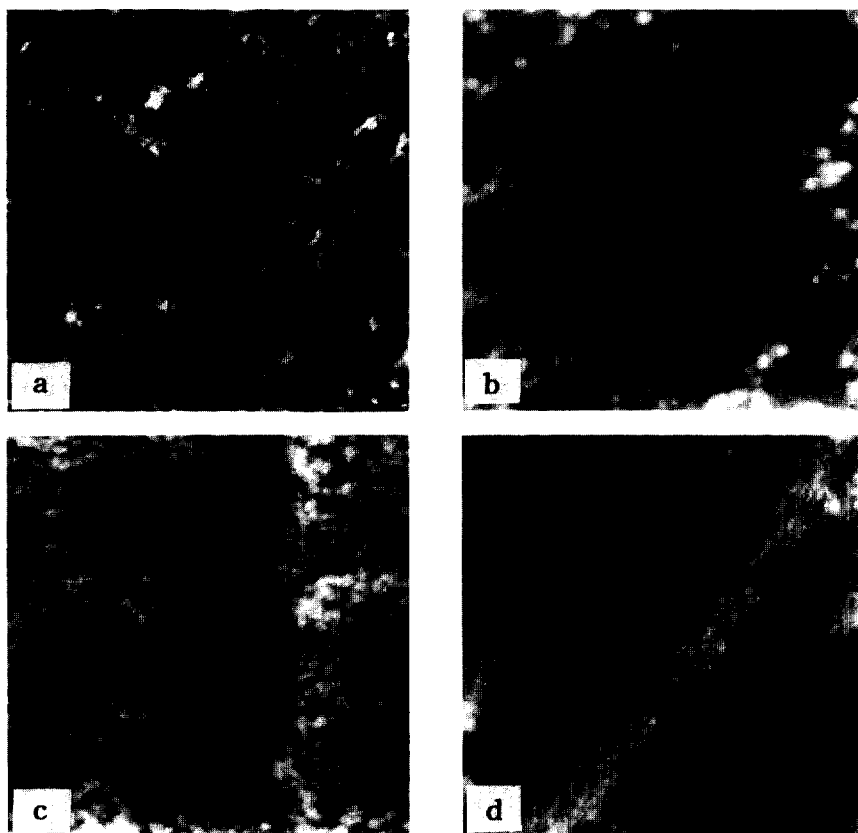


Fig. 3. The STM images of the cluster-like formation of the BTA molecules on the completely oxygen reconstructed Cu(110)-2x1 surface. (a) Stripe patterns of completely oxygen reconstructed Cu(110)-2x1 surface. (b) 0.2ML of BTA imaged as white cluster on the O<sub>2</sub>-induced row and stripe patterns(oxygen reconstructed Cu(110)-2x1 surface) clearly seen below adsorbed BTA clusters. (c) 0.5ML of BTA cluster island on O<sub>2</sub> induced row. (d) The complete growth of multi-layer BTA film on O<sub>2</sub> induced area.

중요한 논란인 clean 동과 BTA의 결합유무를 확인키 위해 극고진공의 동 표면에서 BTA의 흡착결합을 몇몇의 다른 연구자들의 논문이 발표되었는데, 이 때에 중요한 이슈는 산화동의 존재가 Cu-BTA protective film의 형성을 선결조건, 필수조건으로 생각하느냐 하는 것이었는데,<sup>8)</sup> 다른 group들은 cuprous complex(Cu-BTA)가 산화구리 위에 형성이 되고 그것은 구리 표면 위에서 protective layer로서 변천된다고 발표하였다.<sup>11)</sup> 이외의 다른 연구자들은 앞에서의 연구들의 결과를 뒤집는 이론을 발표하였는데, 그들은 산화동의 존재 자체가 inhibition film형성에 관

계가 없다는 설명이었다. 즉 Cu-BTA가 metallic copper에 의해서도 형성이 된다는 설명으로서 산화구리와 BTA의 layer가 형성이 된다는 이론이다.<sup>14)</sup> 이러한 연구는 요약하면 산화동 표면 위에서와 전기 화학적으로 깨끗한 표면과 sputtered clean 된 동 표면 위의에서의 BTA 흡착 및 박막 형성과정을 연구하였는데, 산화동 표면 위에서는 바로 두꺼운 BTA film 형성이 관찰되었고, 산화되지 않은 상태의 동의 표면은 BTA film 이 형성되지 않거나 BTA film 구조가 다르며, 그것은 바로 BTA의 흡착이 동의 산화된 표면과 산화되지 않은 표면 상태의 에너지

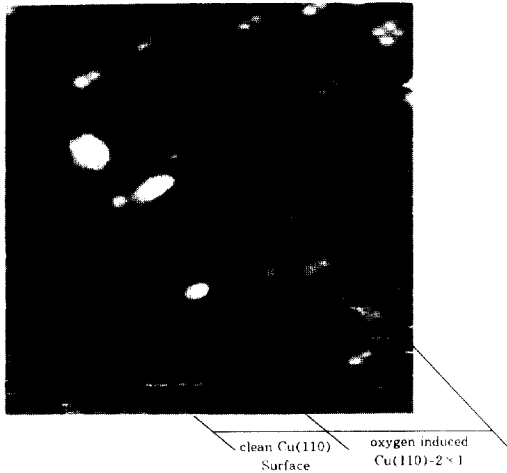


Fig. 4. The STM images of the BTA molecule adsorption on the coexisting phase of the clean Cu(110) and oxygen reconstructed Cu(110)-2x1 surfaces. 0.1ML of BTA was imaged as white spot or cluster on the O<sub>2</sub>-induced row and no visible BTA was on clean Cu(110) surface. The arrow mark on the O<sub>2</sub>-induced row indicates that oxygen-induced row is preferential sites for BTA molecule adsorption site.

적인 견해에서의 해석 가능여부의 문제를 제기하였다. 이러한 산화된 표면과 산화되지 않은 표면과의 자세한 흡착구조의 정보를 알기 위해서 oxygen induced Cu(110)-2x1 표면 위에서의 kinetic과 다른 메커니즘을 규명하기 위해서 BTA의 흡착과 BTA의 흡착과정의 설명을 oxygen induced 구리(110)-2x1의 표면과 깨끗한 구리(110)-1x1이 공존하는 co-existing phase에서 실험이 시행되었는데 Fig. 4에서 BTA 흡착 거동의 STM 영상을 나타내었다. clean 한 동 Cu(110)의 표면 위에 산소 가스를 흡착시키면 두개의 공존하는 상위에서 산화에 기인한 동-산화의 열은 [001] 방향으로 성장되는 것을 알 수가 있었고.<sup>21)</sup> 비록 Fang 등과<sup>10)</sup> 다른 연구자들이<sup>6,9)</sup> 산소는 BTA의 흡착에 직접적인 영향을 주지 않는다고 주장했지만 clean-Cu(110)-1x1과 산소의 induced-2x1 상의 공존하는 상들

에서는 이러한 BTA의 흡착 구조가 완전하게 다르다는 것을 알 수가 있으며 이것은 Fig. 4에 잘 나타나 있다. 여기에서 BTA 분자의 흡착은 산소 induced 2x1 상에서 시작 되어 성장하고, 초기에는 clean Cu(110)-1x1 상에는 흡착의 흔적이 전혀 보이지 않았다. BTA 표면 흡착 영역을 점점 증가시키면, cluster와 같은 island가 생겨 나와 2x1 reconstructed 상에 형성되는 것을 볼 수가 있었으며, clean Cu(110)-1x1 상에서는 BTA 분자의 흡착현상이 산화동 위에서의 성장이 완전히 이루어지기 전에는 clean 동 표면에서의 step edge가 우선 흡착하는 장소가 아니며 산소의 재구성된 동 상에서 완전 성장하는 현상을 볼 수가 있다. 공존구조인 clean-Cu(110)-1x1과 산소의 induced-2x1의 표면에서 BTA의 분자흡착이 단층 이상의 구조에서는 앞의 결과에서 알 수 있듯이, 산소의 induced-2x1 상의 공존하는 상에서는 multilayer film이 형성되어 있고 clean Cu(110)-1x1 상에서는 완벽하게 ordered 된 c(4x2)의 BTA의 흡착구조를 보여주었다.<sup>23)</sup> 두개의 공존하는 clean Cu(110)-1x1과 산소에 의한 induced-2x1 상에서 관찰되어지는 BTA 분자의 다른 흡착 구조와 성장거동 및 흡착속도는 산소에 의해 재구성된 동 표면과 산화동의 존재는 BTA의 흡착을 쉽게 하고 film의 성장속도를 촉진시킨다는 것을 알 수가 있다.

#### 4. 결 론

STM과 LEED 로서 관찰한 BTA의 clean-Cu(110)-1x1 상에서의 흡착된 구조는 c(4x2) commensurate 구조를 갖고 있으며 clean 동에서도 BTA가 잘 흡착됨을 확인할 수가 있었다. BTA의 multilayer film은 2D growth mode 로 성장하였고 이때 order/disorder 변태가 발생했다. 그러나 BTA의 산소로 인한 induced-2x1 상에서는 완전히 disorder 상태였다. BTA film의



성장은 3D growth mode 이고, BTA 분자가 흡착하면서 island colony 를 취하고 merge 형식으로 3D film을 만들기 때문에 cluster 형의 film 이 형성되었다. 여기에서 제안된 BTA의 흡착구조는 두개의 다른 표면 상태이지만 clean-Cu(110)-1×1 상이나 산소의 induced-2x1 상에서 "flat adsorption position"이다. 이러한 흡착구조와 multilayer film의 구조는 BTA가 동의 표면에 완벽하게 흡착을 하여 기타의 공격적인 화합물로부터 차단하여 동의 산화와 부식으로부터 보호하게 된다.

## 5. 참 고 문 헌

1. M. J. Armstrong and R. H. Muller: J. Electrochem. Soc., 138 (1991) 2303
2. G. TrabANELLI: Corrosion, 47 (1991) 410.
3. W. Li and K. Nobe: J. Electrochem. Soc., 140 (1993) 1642.
4. V. A. Brusica, M. A. Frisch, B. N. Eldridge, F.P. Novak, F. B. Cauffman, B. Rush and G. S. Frenkel: J. Electrochem. Soc., 138 (1991) 2253.
5. H. H. Sterenblow and B. Titze: Electrochimica Acta, 25 (1979) 839.
6. S. L. Cohen, V. A. Brusica, F. B. Cauffman, G. S. Frenkel, S. Motakef and B. Rush: J. Vac. Sci. Technol., A8(3) (1990) 2317.
7. J. O. Nilsson, C. Tornkvist and B. Liedberg: Appl. Surf. Sci., 37 (1989) 306.
8. C. Chadwick and T. Hashemi: Corro. Sci., 18 (1978) 39.
9. G. Xue, J. Ding, P. Lu and J. Dong: J. Phys. Chem., 95 (1991) 7380.
10. B. S. Fang, C. G. Olson and D. W. Lynch: Surface Science, 176 (1986) 476.
11. F. Mansfeld, T. Smith and E.P. Parry: Corrosion, 27 (1971) 289.
12. J. C. Rubim: Chem. Phys. Lett., 167 (1990) 209.
13. O. Hollander and R. C. May: Corrosion, 41 (1985) 39.
14. C. Tornkvist, D. Shireey, J. Bergnam, B. Liedberg and C. Lergraf: J. Electrochem. Soc., 136 (1989) 58.
15. T. Notoya and G.W. Poling: Corrosion, 32 (1976) 216.
16. D. Thierry and C. Leygraf: J. Electrochem. Soc., 132 (1985) 1009.
17. K.H. Wall and I Davis: J. Apply. Chem., 15 (1965) 389.
18. J. Rubim, I. G. R. Guts, O. Sala and W. J. Orville-Thomas: J. Molecular Structure, 100 (1983) 571.
19. F. Mansfeld and T. Smith: Corrosion, 29 (1973) 105.
20. D. Tromans and R. Sum: J. Electrochem. Soc., 138 (1991) 3235.
21. D. J. Coulman, J. Wintterlin, R. J. Behm and G. Ertl: Phy. Rev. Lett, 64 (1990) 1761.
22. T. Sakurai and T. Hashizume: Nanotechnology, 3 (1992) 126.
23. K. Cho et al.: to be published
24. D. K. Jope, M. S. Thesis, Technische Hochschule Darmstadt, D-6100 Darmstadt Gemany (1992).