

AES의 원리 및 응용

이영백 · 홍재화 · 강정수 · 정재인

산업과학기술연구소 물리연구분야

Principle and application of AES

Y. P. Lee, J. H. Hong, J. S. Kang and J. I. Jeong

Physics Branch, Research Institute of Industrial Science and Technology(RIST)

1. 서 론

AES는 Auger electron spectroscopy의 약자로서, 주로 고체 표면의 원소 및 조성 분석뿐만 아니라 각 원소 결합 상태를 알아내는데 이용되고 있는 대표적인 표면분석 기법이다.

AES는 시료의 극표면층(5-20Å)에 대한 감도가 매우 우수하며, 원자번호 2이상의 모든 원소에 대하여 검출이 가능하고, 분석시간이 비교적 짧은 잇점을 지니고 있다. 또한 여기원으로 사용하는 전자빔의 직경을 작게하면 미소 부위의 성분 분석이 가능하며, 불활성 기체에 의한 스퍼터링을 동반하면 시료의 깊이방향의 분석도 가능하다. 또한 데이터 해석도 비교적 간단하고 금속, 반도체, 절연체, 박막등 여러 종류의 시료에 대한 분석도 가능해서 금속 표면처리, 산화 및 부식, 편식, 석출, 반도체 공정 및 기술개발, 촉매작용연구 등 광범위한 분야에 걸쳐 널리 활용되고 있다.¹⁻⁵⁾

Auger 효과는 1925년 Auger에 의해 최초로 발견되었으며,⁶⁾ 1953년 Lander에 의해 Auger 효과를 이용한 시료 표면분석이 제안되었다.⁷⁾ 1968년 Harris가 이차전자들의 분포를 에너지에 대해 미분하는 방법을 도입함으로써 Auger 신호 분석의 실용화가 성취되었고,^{8,9)} 1969년 Palmberg 등에 의해 AES의 감도를 증진시킨 cylindrical mirror analyzer(CMA)라는 전자 에너지 분석장치가 개발되었다.¹⁰⁾ 이후 불활

성 기체의 스퍼터링과 동시에 AES가 사용되어 시료의 깊이방향 분석이 가능해졌으며, 마침내 집속된 전자빔을 사용하여, 2차원적 조성 분석을 가능하게한 SAM(Scanning Auger Multiprobe)가 개발되어 널리 쓰이고 있다. 최근에는 일차 전자빔의 크기를 더욱 줄이며, 에너지 분석기의 분해능을 증진시키고, 깊이방향의 분해능을 증진시키려는 Zalar rotation의 개발¹¹⁾ 등 각종 분해능 증진 및 분석시 시편 손상의 최소화등을 위한 성능 향상 연구가 계속되고 있다. 또한 분석을 보다 정량화 하려는 노력도 활발히 진행되고 있다.

먼저 Auger process 자체 및 AES를 이용한 표면 조성 분석원리에 대하여 알아보고, 장치 일반에 대해 언급한후, AES 응용의 실례를 소개함으로써, AES 전반에 대한 개략적 이해를 도모하고자 한다.

2. Auger process

Auger process를 야기시키기 위해서는 보통 0.5-10keV 정도의 에너지를 갖는 전자나 X선을 물질에 입사시킨다. 이때 물질 원자로부터 2차전자가 방출되면서 전자준위 W에 빈자리(hole)을 갖게된다. 이와 같이 여기된 원자는 상위준위 X로부터의 광방사(photoradiation) 또는 Auger 전이(transition)에 의해 안정화(relax)되는데, 경원소의 경우 주로 Auger 전이가 일어나게 된다. Auger전이의 경우, 가용에너지

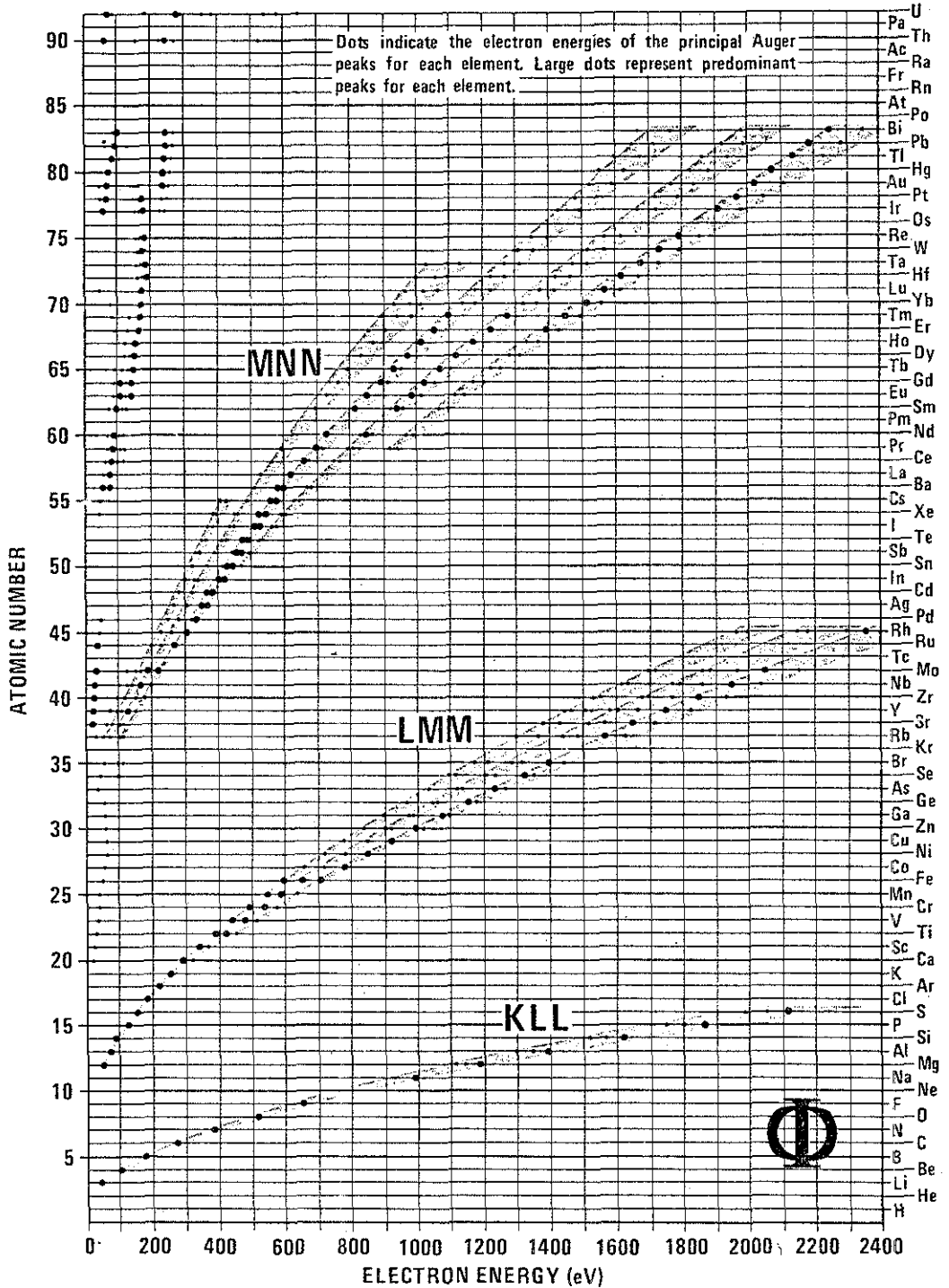


Table 1. Most prominent Auger observed in AES.

지, $E(W) - E(X)$ 가 제3의 전자, Y에 이전되어지며 각 원자마다 특정운동에너지 E를 갖고 방출되어진다.(표 1 참조) 이 전자를 Auger 전자라 부르고 이런 Auger process를 WXY Auger 전이라 부르고 있다.(그림 1 참조) 이때 관여되는 전자가 가전자띠(valence band)에 속해있던 경우에는 V로 나타낸다. 예를들어 LVV Auger 전이는 L각(shell)에 최초의 빈자리가 생기며, 가전자띠에 있던 한 전자가 L각으로 전이하면서 가전자띠에 있던 다른 전자가 방출되는 과정을 말한다. 이와같이 이들 특정 운동에너지를 분석함으로써 시료의 화학적 구성 원소를 알아낼 수 있다.

AES는 손쉬운 표면분석 기법으로 급속히 자리를 굳혔을 뿐 아니라, 가전자가 결부되어지는 Auger 전이는 가전자띠상태(valence-band state) 이해의 수단도 되고 있다. 즉 AES는 표면화학결합에 대한 중요한 정보를 제공한다. 전이에 가전자가 결부되는 경우 화학 결합 상태에 따라 Auger 스펙트럼의 모양이 바뀌거나 peak의 위치가 변할 수 있다. 이온결합을 하고 있는 원자의 경우 전기 음성도가 큰 원자는 낮은 결합 에너지 쪽으로, 전기 음성도가 작은 원자는 큰 결합 에너지 쪽으로 이동된다. 또한 가전자의 상태밀도(density of states, DOS)가 화학결합 상태에 따라 변화하며, 가전자 결부 Auger 전이에 있어서 peak의 모양이 변하게 된다. 물론 Auger process는 두 전자가 결부되어지기 때문에, 비슷한 표면감도(surface sensitivity)를 갖는 광전자분광분석(photoelectron spectroscopy, PES)와 같은 여타 가전자민감 분광분석(valence-band-sensitive spectroscopy)보다 data 해석은 어렵다. 그러나 바로 이런 AES의 본성과 원자간 Auger process의 확률이 매우 낮다는 사실 등을 고려할때, 비국소적(non-local) DOS를 측정하는 일반적 PES로는 불가능한 화합물 또는 기저-흡착계(substrate-adsorbate system)의 국소적 DOS에 대한 정보를 제공하는 위치도 차지하고 있다. 다음 절에서는 AES의 가장 중요한 응용분야인 표면성분 분석에 대한 이론과 분석 정량화에 대한 간략히 소개하여 본다.

3. AES를 이용한 표면 조성 분석

AES는 막막의 구성원소 및 화학조성 분석과 계면 조성 및 계면폭 분석에 현재 가장 널리 쓰이는 분석 기법이다. 운동에너지 E_{kin} (보통 50-2000eV)인 Auger전자의 비탄성 평균자유경로(inelastic mean free

path, IMFP) λ 는 단원자고체 및 산화물의 경우 각각 아래 (1) 및 (2)식과 같이 주어진다.

$$\lambda = 538 / E_{kin} + 0.41(a E_{kin})^{1/2} \quad (1)$$

단원자층(monolayers, ML),

$$\lambda = 0.55(a E_{kin})^{1/2} \quad \text{ML.} \quad (2)$$

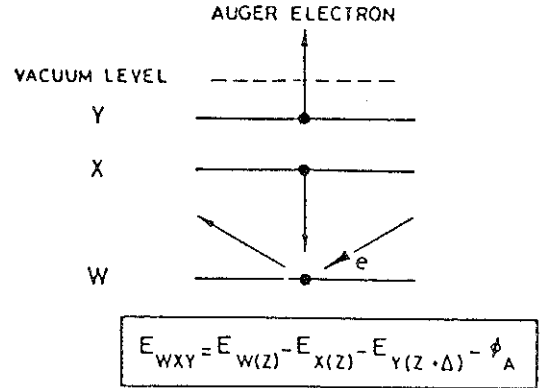


Fig. 1. Schematic diagram of Auger process. A hole in level W is induced by electron or X-ray excitation. An electron at level X is dropping into level W and the emission of an electron at Y as an Auger electron ϕ_A is the work function of the analyzer.

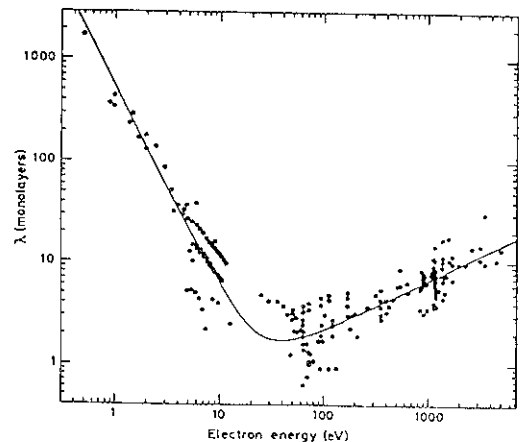


Fig. 2. Compilation of experimental measurements of the inelastic mean free paths in monolayers as a function of the electron energy for elemental solids.

여기서 a 는 ML두께를 말한다. 단원자고체의 경우는 그림으로 나타내었는데 (그림 2)¹¹⁾ λ 가 수 ML정도라는 사실로부터 AES의 박막분석 적합성을 확인할 수 있다. 즉 Auger 전자의 방출 깊이(escape depth)는 방출되는 전자의 운동 에너지가 20-2500eV 부근에서 5-20Å 정도로 매우 작으므로 시료의 극표면층을 조사하는데 유용하다. 그림 2에서 보이는 여러 종류의 물질로부터 도출한 Auger 전자의 운동 에너지에 따른 방출 깊이는 모체의 종류에 무관한 일반적 곡선을 가지며, 입사 전자에너지 E_p 에 무관하다.

원소 A의 준정량적 (semiquantitative) 조성은

$$c_A = (I_A / I_A^0) / \sum (I_i / I_i^0) \quad (3)$$

로 구해질 수 있는데 이때 \sum 는 모든 원소에 대한 합계이다. 장치적 요소까지 고려할 때는

$$c_A = (I_A / I_A^0 L_A E_{mA} I_{pA}) / \sum_i (I_i / I_i^0 L_i E_{mi} I_{pi}) \quad (4)$$

가 된다.¹²⁾ 여기서 I_A 는 측정된 Auger peak의 크기 (peak 면적 또는 미분 mode에서는 peak-to-peak 높이), I_A^0 는 원소감도인자 (elemental sensitivity factor), L_A 는 lock-in amp감도, E_{mA} 는 변조에너지, I_{pA} 는 일차전자전류를 말한다. I_A 를 식으로 표시하면

$$I_A = g \int_{\Omega} n_A \exp(-z/\lambda \cos\theta) dz \quad (5)$$

로 되는데 여기서 n_A 는 입의 평면에서 원소 A의 조성이며 그 평면에 한해서는 균일하다고 가정되어 있다. λ 는 표면으로부터 깊이 z 에서 표면법선에 θ 인 방향으로 방출된 전자의 IMFP이고 g 는 분석기의 투과율(T), 일차전자전류(I_p), Auger 전자생성단면적(σ_A), 전자후방산란인자(backscatter factor, r), 여기 전자가 Auger process로 안정화될 확률(γ_A) 등에 관련된 비례상수이다. 식 (3) 및 (4)의 원소감도인자는 구체적으로

$$I_A^0 = T(1+r) \sigma_A \gamma_A \lambda_A \cos\theta \quad (6)$$

를 의미하며, 표 2에 10keV에서의 각 원소에 대한 상대적인 수치가 정리되어 있다. 그러나 이러한 간단한 준정량적 방법에서는 Auger 전자의 방출깊이와

후방 산란에 의한 효과, 화학적 결합 상태에 따른 peak 모양의 변화, 시료표면의 형상 등에 의한 영향이 고려되지 않으므로 이로 인한 오차가 포함되게 된다.

다음에는 이원적 조성의 시료를 예를 들어 정량적 조성분석을 위해 고려하여야 할 사항에 대해 간략히 언급하여 본다.

앞에서 언급한 준 정량적 분석은 원소감도인자만을 고려한 것임에 반하여, 정량적 해석의 경우는 matrix효과 또한 생각해야 한다. 이 경우, 식 (5)에 따라 두 원소 peak 크기는

$$R = I_A / I_B = F_{AB} (I_A^0 c_{A,bulk} / I_B^0 c_{B,bulk}) \quad (7)$$

로 되어져야 한다.¹³⁾ c_{bulk} 는 bulk 원소 조성이며, F_{AB} 는 측정된 Auger 전자에 대해 AB-matrix가 끼친 영향을 반영하는 문제의 보정인자이며^{13,14)}

$$F_{AB} = k_A k_r k_n \quad (8)$$

로 구성된다. k_A 는 식 (1) 또는 (2)로부터 계산할 수 있는 방출깊이 보정인자이고 k_r 은 역산란보정인자, k_n 은 조성보정인자이다.

각각은 식 (9), (10), (11)의 내용을 가진다.

$$k_A = [\lambda_{A,AB}(E_A) / \lambda_{B,AB}(E_B)] [\lambda_B^0(E_B) / \lambda_A^0(E_A)], \quad (9)$$

$$k_r = [(1 + r_{A,AB}) / (1 + r_{B,AB})] [(1 + r_B^0) / (1 + r_A^0)], \quad (10)$$

$$k_n = n_B^0 / n_A^0 \quad (11)$$

이때 아래첨자 A 또는 (B), AB는 AB matrix 상태에서의 A 또는 (B)를 위한 수치를 의미하며, 윗첨자 0은 단원소일 경우의 값을 말한다.

4. AEC 측정장비

AES 장비의 개략도를 그림 3에 나타내었다. 기본적인 AES 장치는 초고진공 시스템, 시료의 여기를 위한 전자총, 총 방출 이차 전자중의 Auger 전자의 에너지를 분석하는 전자 에너지 분석장치 등으로 이루어져 있다.

AES에 쓰이는 전자총은 텅스텐 필라멘트나 LaB₆를 가열하여 나오는 열전자를 3-15kV의 전압을 걸어 가속시킨후, condenser 렌즈 및 대물 렌즈를 통하여 0.5 μ m 정도로 집속 시킨후 전자총 출구쪽에 있는

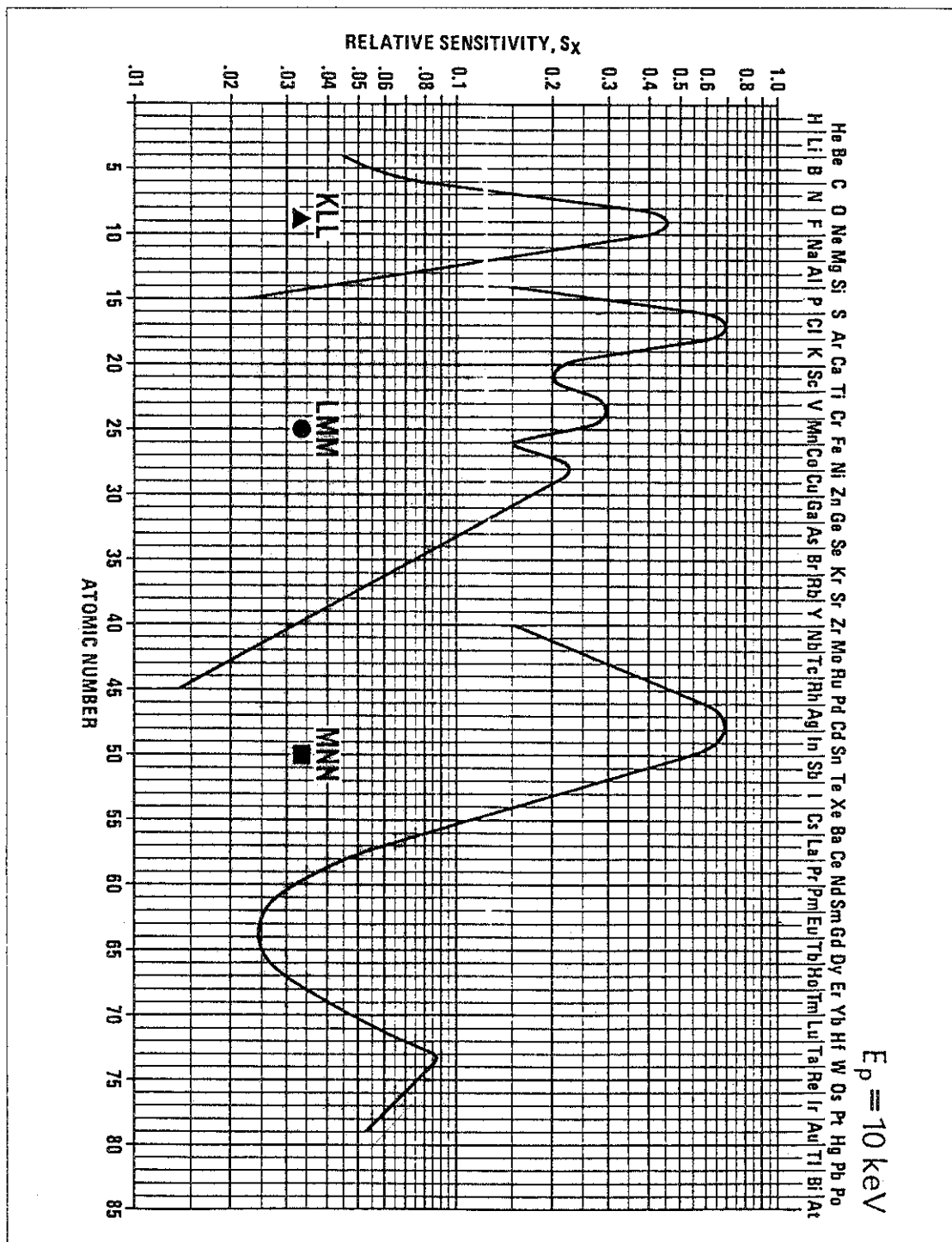


Table 2. Relative Auger sensitivities of the elements.

주사용(scanning) pole을 이용하여 조사위치를 조정하게 된다. SAM의 경우 시료표면 형상을 볼 수 있도록 형광물질 또는 photomultiplier나 TV screen등이 부수되는 경우가 대부분이다.

Auger 전자의 에너지 분석을 위하여서는 CMA가 주로 쓰인다. CMA는 그림 4에서 보이는 바와 같이 반경 r_1, r_2 인 두 원통형 금속을 같은 축을 갖도록 배치시켜 놓고 이 사이에 ΔV 의 전압을 걸어 줌으로써 전자의 에너지를 알아낸다. 이때 전자의 에너지 E 가

$$E/(e\Delta V) = 1.31 / [\ln(r_2/r_1)] \quad (12)$$

의 관계를 만족하면 두 원통 사이를 지나서 검출기에 도달하게 된다. 최근에는 이러한 구조를 두 단계 직렬로 연결한 double-pass CMA가 에너지 분해능이 좋아 많이 쓰이고 있다.

AES뿐만 아니라 모든 표면 분석은 10^{-8} Torr 이하의 초고진공 내에서 수행되어야 한다. 그 이유는 시료에서 튀어나온 Auger 전자가 에너지 분석 장치에 도달하기 전에 공기 분자들과 충돌하는 것을 막아야 하며, 또한 시료 자체가 초고진공 하에 있지 않으면 곧 산화되거나 불순물들이 시료 표면에 흡착되어 분석의 의미가 없어지기 때문이다. 초고진공을 얻기 위한 진공 펌프로써 이온펌프, turbomolecular 펌프, 티타늄 승화 펌프, cold trap을 부착한 유확한 펌프 등을 사용한다.

5. AES의 응용실례

1) TiN_x 박막 조성비 분석

TiN 은 금(gold) 색상, 치밀한 구조, 고용융점, 고경도, 높은 열전도도 등의 특징으로 인하여 장식 및 공구용 코팅으로 최근 활용되고 있다. 반응성 Arc-induced ion plating (AIP) 방식에 의해 stainless 304 기판위에 제작되어진 TiN_x 코팅막의 N대 Ti의 원자 조성비와 박막 수직 조성 균일도 및 불순물 분포를 이해하기 위해 AES(그림 5) 및 AES depth profile(그림 6)을 행하였다. 이제 식(3)에 의한 준정성적 원자 조성비 결정을 시도할때, 불행히도 조성 결정에 사용코져하는 N과 Ti의 주 Auger peak가 (N KVV, Ti LMM) 겹쳐있는 상황에 직면하게 된다. 이런 경우 그림 5에 제시된 방법에 의해 N대 Ti의 원자 조성비를 구할 수 있다.¹⁶⁾ S는 Ti의 N에 대한 상대감도를 말하고 $I(N+Ti)$ 은 N KVV와 Ti LMM

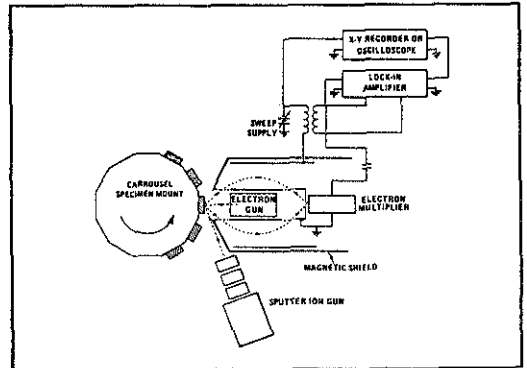


Fig. 3. Schematic diagram of an experimental arrangement for AES

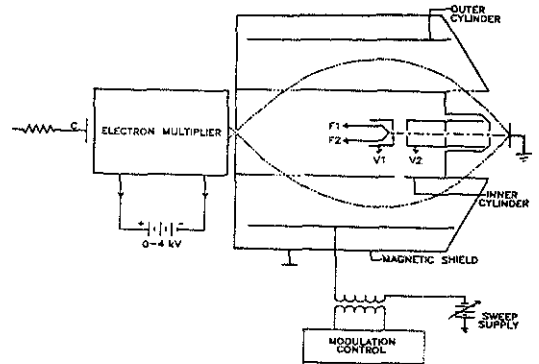


Fig. 4. Cylindrical mirror analyzer for electron energy analysis of Auger process.

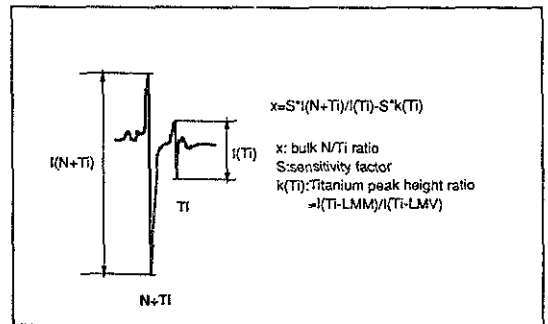


Fig. 5. Determination of N/Ti atomic ratio from the Auger intensities of Ti+N and Ti.

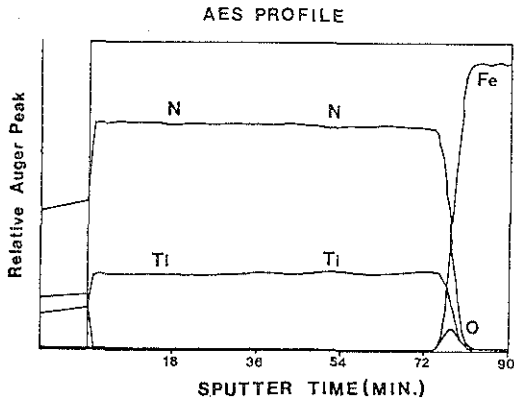


Fig. 6. AES depth profile of TiN_x film.

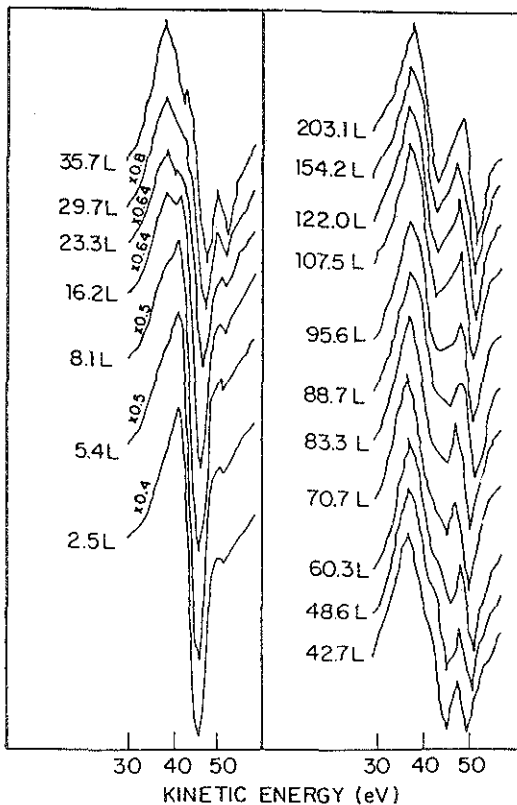


Fig. 7. Spectra of Fe M_{23} VV Auger peak and Fe autoionization peak at 52 eV during the initial oxidation on Fe-6.85at%Si(110).

이 집쳐진 peak의 크기이고 I(Ti)는 Ti LMV peak의 크기이다. K(Ti)는 순수 Ti에서의 Ti LMM의 Ti LMV에 대한 peak 크기 비율 말한다. 그림 6을 보면 박막 수직 조성이 매우 균일하고 박막/기판 계면도 소량 산소 함유를 제외하고는 매우 청정함을 알 수 있다.

2) Fe의 산화상태 분석

그림 7은 Fe-6.85at%Si 함량이 산화됨에 따른 Fe M_{23} VV peak 및 52eV의 자동이온화(autoionization) peak의 위치 및 모양(lineshape) 변화를 보이고 있다.¹⁷⁾ 두 peak의 모양과 에너지차에 따라 Fe, Fe¹², Fe¹³ 및 혼합 Fe(Fe₃O₄) 상태를 구분하는 방법이 제시되어 있는데,¹⁸⁾ 이에 따르면 30Langmuir (10⁻⁶ Torr sec, L)의 산소노출에서 Fe¹² 구조로 되고, 그 이후 혼합 상태이다가 95L 근처에서 Fe¹³ 상태로 되어 120L에서 포화됨을 알 수 있다.

6. 참고문헌

1. D. Briggs and M. P. Seah, "Practical Surface Analysis", John Wiley & Sons (1984).
2. L. C. Feldman and J. W. Mayer, "Fundamentals of Surface and Thin Film Analysis", North Holland (1986).
3. S. P. Wolsky, "Method of Surface Analysis", Elsevier(1975).
4. D. P. Woodruff and T. A. Delchar, "Modern Techniques of Surface Science", Cambridge Univ. Press(1986).
5. M. Thompson, M. D. Baker, A. Christie and J. F. Tyson, "Auger Electron Spectroscopy," John Willey & Sons(1985).
6. P. Auger, J. Phys, Radium, 6, (1923), 205.
7. J. J. Lander, Phys. Rev., 91, (1953), 1382
8. L. A. Harris, J. Appl. Phys., 39(1968), 1419
9. L. A. Harris, J. Appl. Phys., 39(1968), 4862.
10. P. W. Palmberg, G. K. Born and J. C. Tracy, Appl. Phys. Lett., 15(1969), 254.
11. M. P. Seah and W. A. Dench, Surf. Interface Anal., 1,(1979), 2.
12. P. W. Palmberg, J. Vac. Sci. Technol., 13(1976), 214
13. H. J. Mathieu and D. Landolf, Surf. Interface Anal., 3,(1981), 153

-
14. P. M. Hall and J. M. Marabito, Surf. Sci., 83, (1979), 391.
 15. J. I. Jeong, J. H. Hong, J. S. Kang, H. J. Shin and Y. P. Lee, Proc, 10th Int, Conf. Vacuum Metallurgy Beijing, China,(1990) (in press).
 16. W. Palmer, Surf. Interface Anal., 13,(1988), 55.
 17. Y. P. Lee, A. J. Bevolo, and D. W. Lynch, Surf. Sci., 203, (1988), 155
 18. M. Seo, J. B. Lumsden, and R. W. Staehle, Surf. Sci., 50, (1975), 541