

## 글로우방전 질량분석법을 이용한 다층박막의 표면 분석

박용남 · 이계호\* · 김효진\*\*  
한국교원대학교 화학교육학과  
\*충남대학교 화학과  
\*\*동덕여자대학교 약학과  
(1997. 5. 19. 접수)

## Analysis of multi-layered Surface with Glow Discharge-Mass Spectrometry

Yong-Nam Pak, Gae-Ho Lee\*, Hyo Jin Kim\*\*

*Department of Chemistry, Korea National University of Education, Chungbuk 363-791, Korea*

*\*Department of Chemistry, Chungnam National University, Taejon 305-764, Korea*

*\*\*Department of Pharmacy, Dong Duck Women's University, Seoul 136-714, Korea*

(Received May. 19, 1997)

**요약** : Griem type의 글로우방전셀을 상업용 사중극자 ICP-MS에 장착시켜 다층박막의 표면 분석을 시도하였다. 지름이 2.0mm인 양극과 적절한 실험 최적 조건을 사용한 결과  $\mu\text{m}$  두께의 여러 층들을 30여 분 이내에 분석할 수 있었다. Cu-Ni 및 Fe-Ni의 다층막을 GDMS로 분석한 결과 10nm 정도의 분해능이 가능하였으며, 이는 바닥이 평평한 crater를 얻을 수 있는 실험조건에서 측정하였기 때문이었다.

**Abstract** : A Griem type Glow Discharge cell is attached to a commercial quadrupole based ICP-MS and used for the analysis of surface analysis. By employing 2.0mm diameter anode and proper experimental conditions, several layers of few  $\mu\text{m}$  thickness are analysed within 30 minutes. Multi-layers of Cu-Ni, Fe-Ni are analyzed with the resolution of 10nm by GDMS. Proper experimental conditions make a flat bottom crater shape and good resolution for multi-layer depth profile study.

**Key words** : glow discharge, glow discharge mass spectrometry, depth profile study, multi-layer profile study

### 1. 서론

고체시료의 직접 분석에는 글로우방전-질량분석법 (glow discharge-mass spectrometry)이 매우 효과적으로 이용되고 있는데, 이 방법은 시료의 전처리과정을 거치지 않고 고체시료 중의 미량성분들을 동시에 아주 민감하게 분석할 수 있기 때문이다. 기존의 스파

이크 광원과 비교해 볼 때 글로우방전은 또한 높은 안정성을 보여 주며, 따라서 정밀도가 크게 향상<sup>1,2</sup>된다. 이러한 이유에서 Coburn<sup>3</sup>과 Harris<sup>4</sup>에 의해 GD-MS가 처음 개발된 이래 고체시료의 분석에 많은 응용의 연구가 있어 왔으며, 이에 관한 연구결과의 review<sup>5</sup>와 책 등<sup>6</sup>이 보고되고 있다. 그 중에서도 표면에서의 깊이 단면도(depth profile) 연구는 매우 흥미로운데, 그 이

유는 근래의 산업발달은 표면과 박막에 기초한 많은 개발들을 요구하고 있기 때문이다. 전자, 반도체산업에서의 산화피막, 재료에서의 코팅 등에서는 표면 및 표면의 깊이에 따른 화학적 조성에 관한 연구는 필수적이라고 할 수 있다. Hall<sup>7</sup>은 GaAs wafer 위에 얇게 입혀진 Si를 층에 따라 100nm 이하의 분해능으로 분석할 수 있었다. 또한 Bengtson<sup>8</sup>은 지질시료의 표면을 깊이에 따라 여러 성분들을 민감하게 분석할 수 있었다. GD는 그 펄깁(sputtering) 속도가 빨라(0.1 $\mu$ m/s) SIMS, AES나 XPS보다 훨씬 더 빨리 박막시료를 분석<sup>9,10</sup> 할 수 있는 장점이 있다. 표면에서 여러 박막들의 깊이에 따른 조성을 정확히 알려면 펄깁이 표면에 대해 일정하게 되어야 한다. 즉, 형성되는 crater의 바닥이 평평하게 만들어 져야 한다. 이러한 차원에서 평평한 바닥의 crater 연구<sup>11-14</sup>는 많은 관심 속에 계속 진행되어 왔으며, 최근 국내에서도 본 연구진에 의해 보고한 바<sup>14</sup> 있다. 그 연구는 crater의 형태에 대한 연구로서 GD에 걸어 주는 전압과 전류의 세기, 기체 흐름, 압력, 양극의 형태 등에 따른 crater, 특히 crater 바닥의 형태를 조사하였다. 그 결과, 양극의 크기가 가장 중요한 요인으로 밝혀졌다. 자세한 것은 본 논문의 정도를 벗어나므로 여기에서는 그 결과를 이용한 연구를 보고하고자 한다. 즉, 본 연구에서는 선행 연구에서 이루어진 최적 실험조건들을 이용하여 바닥이 평평한 crater를 얻고 표면의 여러 층의 박막에 대한 조성을 깊이에 따라 조사하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 글로우방전-질량분석계

본 실험에 사용된 글로우방전은 일반적인 Griem 형태의 셀을 사용하였다. 자세한 설명은 앞 논문<sup>14</sup>에서 하였으므로 여기에서는 생략한다. 다만 기존의 셀과의 특이점들을 설명하면, 먼저 기체의 흐름 방향이 양극을 통해 시료의 표면을 지난 뒤 양극과 몸체의 좁은 간격으로 빠져나가는 대신 그 반대의 흐름을 주었다. 또한 양극의 한쪽에 지름이 2.0mm인 구경을 가진 disk를 만들어 주었다. 이는 이온들이 가능하면 질량분석계의 skimmer와 동일 축상으로 들어오게 구성한 것이다(Fig. 1 참조).

시스템의 구성은 상업용 유도결합 플라즈마-질량분석계(SPQ 6100A, Seiko Inc.)에서 sampler 부분을 제

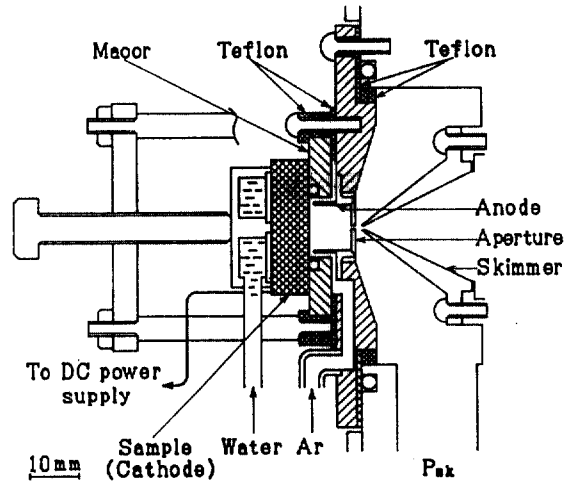


Fig. 1. A schematic diagram of the Glow discharge cell attached to MS.

거한 뒤 직접 글로우 방전셀을 장착하였다. 유도결합 플라즈마를 떼어 내고 글로우방전셀을 치환하는 데는 약 30분에서 한 시간밖에 걸리지 않을 정도로 쉽게 설치할 수 있었다. 양극의 구경은 2.0mm였고 감도를 올리기 위해 6개의 crater가 동시에 만들어질 수 있도록 하였다. 또한 생성되는 양이온들이 질량분석계에 잘 들어갈 수 있도록 positive bias voltage를 양극에 걸어 주었다.<sup>15</sup> 이 때 양극은 질량 분석계와는 절연이 되어 있고 skimmer는 ground되어 있다. 시료와 양극의 사이는 0.2mm로 되어 있고 아르곤 기체(99.999%)가 그 사이로 보내어진다. 글로우방전셀의 몸체를 세라믹(Macor)으로 만들어서 기존의 구리 몸체와 비교해 보

Table 1. Experimental conditions of glow discharge mass spectrometer used in depth profile study

Glow discharge	
Anode size	2.0mm
Pressure	60 Pa~90 Pa(at skimmer)
Bias voltage	52V
Discharge voltage	-1.35kV
Mass spectrometer	
Skimmer size	1.2mm
Accumulation	5
Channel width	3
Dwell time	50~100ms
Detector voltage	-2.2kV

았으나 별 차이가 없었다. 시료가 교환된 뒤 수 분간 1 차 진공펌프를 작동시킨 뒤 멈추고 방전 동안은 오직 skimmer에서의 pumping과 아르곤 기체의 흐름량으로 압력을 유지시켜 주었다. 최적화된 실험 조건과 사용된 기기를 다음의 Table 1에 수록하였다.

**2.2. 박막 시료의 준비**

박막 시료들은 전기도금법으로 구리 기질 위에 니켈과 구리 또는 니켈과 철을 여러 층으로 입혔다. 먼저 구리 표면을 여러 사포(#240, 600, 1200)들을 사용하여 차례로 곱게 연마한 다음 에탄올에서 약 20분간 초음파 세척한 뒤 전기도금을 행하였다. 스테인레스강 위의 구리 또한 같은 방법으로 만들어졌다.

**2.3. 실험의 최적조건**

좋은 crater 형태를 얻기 의치 여구는 선행 연구에서 잘 나타나 있으므로 여기에서는 간단히 요약을 하고자 한다. 먼저 전압은 1.0kV에서 1.5kV까지 변화시킬 때 하나의 재질(구리 또는 스테인레스강)의 경우에는 crater 형태는 큰 변화가 없었다. 그러나 같은 전압에서 재질에 따른 crater의 형태를 살펴보면 많은 차이가 있었다. 특히 스테인레스강의 경우에는 구리와 달리 인이 좁은 사다리꼴의 crater 형태를 많이 보여 주었다. 따라서 다층박막일 때 생기는 crater 형태는 전압에 따라 변하게 된다. 그 이유는 재질에 따른 최적 전압이 조금씩 다르며 다층박막을 핑김할 때는 전체 층의 최적값으로 핑김하게 되므로 각 층에서는 최적 조건에서 조금씩 벗어난 조건에서 핑김 된다. 예를 들어 Cu-Ni 다층박막에서 구리의 핑김을 살펴볼 때 1.5kV가 가장 좋은 분해능의 결과를 보여 주었고 니켈일 경우에는 낮은 쪽의 전압(1.25kV)이 최적의 조건이나 전체의 최적 전압은 1.35kV로 고정시킨 채 연구하였다. 따라서 구리와 니켈은 최적의 아닌 상태에서 핑김을 하게 된다. 핑김 중의 전류는 구리층일 때는 1.5mA로 흘렀고 니켈일 때는 2.0mA로 증가되었다.

압력은 방전셀에 아르곤 기체를 흘려 넣어 주는 관에서의 측정되는 압력과 질량 분석계의 skimmer 영역에서 측정된 값들이 있다. 그러나 전자의 값은 실제 글로우방전셀내에서 측정되는 값보다 더 높을 것이며, 후자의 값은 더 낮을 것으로 생각된다. 그러나 본 디자인에서 글로우방전셀에서의 압력을 정확히 측정하려면 매우 힘이 든다. 따라서 본 실험에서는 skimmer에

서 측정된 압력값을 사용하였다.

**3. 결과 및 고찰**

먼저 이층박막(bi-layer)에 대한 실험으로 철 위의 구리층에 대한 깊이 단면도 실험을 행하였다(Fig. 2). 그 결과를 보면 처음에는 구리(질량 63)의 신호만 관찰되다가 약 40초 이후부터는 철(질량 56)의 신호도 서서히 나타나기 시작하여 65초 정도에서는 둘의 신호의 세기(상대적인)가 서로 같아진다. 이상적으로는 두 층의 신호가 직각으로 교차하여야 하나 crater의 형태가 완전히 평평한 모습이 아니므로 어느 정도의 기울기를 가지게 된다. 표면 굴곡도 측정기로 crater 형태를 조사해 본 결과, 바닥 중심이 약간 내려간 오목한 형태를 띠고 있었으며, 가장자리가 더 패어진 일반적인 형태는 관찰되지 않았다. 따라서 분해능은 기존의 것보다 훨씬 더 좋을 것으로 예측하며, 실제 타 연구<sup>16</sup>와 비교해 보면 훨씬 더 sharp한 깊이 단면도를 보여 준다.

그 다음 다층 표면박막을 GDMS로 조사하고 그 결과들을 Fig. 3과 4에 나타내었다. Fig. 3은 구리와 니켈을 약 1.0 $\mu$ m씩의 두께로 여러 층을 도금한 것의 표면 단면도이다. 니켈은 구리보다 핑김 rate가 작으므로 같은 두께에 대하여 핑김 시간이 더 걸리게 된다. 이 때 흐르는 전류는 1.2mA 정도이며 전압이 일정하게 유지 되었으므로 시료에 따라 전류는 조금 변동이 될 수 있

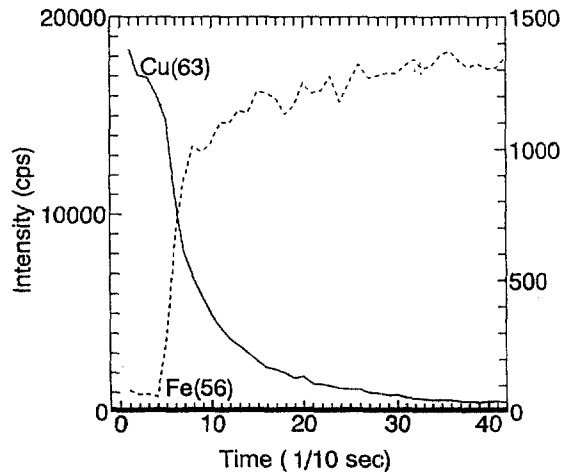


Fig. 2. Intensity-time curve for a bi-layer(Cu-Fe) sample. The thickness of Cu is 2.28 $\mu$ m.

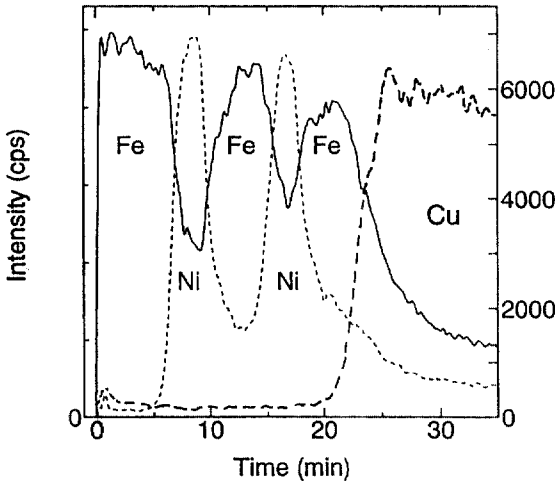


Fig. 3. GDMS depth profile of a multi-layer Cu-Ni sandwich sample. The thicknesses of Cu-Ni sandwiches are shown on the bottom according to the analysis time.

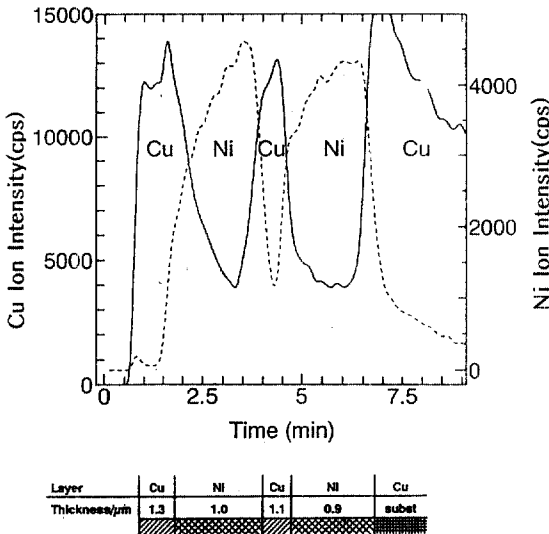


Fig. 4. GDMS depth profile of a multi-layer Fe-Ni on a Cu substrate. Five layers of Fe and Ni are shown with time. The resolution becomes worse with the sputtering time because one experimental condition is used, which is the compromised one between Fe and Ni. The conditions differ with the sample characteristics.

다. 만일 일정 전류로 분석하면 시간에 따라 핑깅 rate는 비교적 일정하게 되나 무엇보다도 crater 형태가 변할 수 있으므로 본 연구에서는 시도되지 않았다. 니켈은 급작스러운 감소를 보여 주는 반면에 구리는 니켈보다는 천천히 그 신호가 감소된다. 이것은 다른 연구<sup>16</sup>에서도 보여진 바 있으며, 그 이유는 아직 명확하게 밝혀져 있지 않다. 현재 신호는 매초마다 관측되며 니켈 1.0 $\mu\text{m}$ 에 대해 핑깅 시간은 2.2분이 걸리므로 핑깅 속도는 7.6nm/s가 되며, 이론상 분해능은 0.01 $\mu\text{m}$  이하가 된다. 구리의 핑깅속도는 50nm/s로 계산되었다.

Fig. 4의 철-니켈에서의 다층박막에 대한 깊이 단면도를 살펴보면 역시 좋은 분해능을 보여 주고 있다. 그러나 박막들이 핑깅에 의해 벗겨질수록 분해능은 감소되고 있다. 이는 아직 crater의 바닥이 완전히 평평하지 못하여 생긴 결과로 예측된다. 그렇다 할지라도 Fe-Ni의 깊이 단면도가 Cu-Ni의 것보다 나쁜데, 그 이유는 핑깅되는 물질들의 차이가 크면 클수록 핑깅의 성격 또한 달라지기 때문이다.<sup>16</sup> 또한 철의 경우는 특히 시료가 산화되어 산화철이 되면서 핑깅의 성격이 매우 심하게 변하게 되기 때문으로 추측<sup>16</sup>되는데, 니켈과 비교해 보면 그 차이를 알 수 있다. 핑깅이 완료된 후에 crater의 표면을 관찰해 보면 재질에 따른 동심원의 crater들이 형성되어 있음을 볼 수 있었다. 다만 Cu-Ni의 경우는 동심원들의 차이가 많지 않고 거의 같은 크기의 하나의 crater 형태로 되어 있는 반면 Fe-Ni의 경우에는 서로 다른 크기의 차이가 더 많았다. 이것은 재질의 성격이 서로 다를수록 핑깅의 성격도 달라지며 좋은 crater를 얻기 위한 실험의 조건 또한 달라진다. 그러나 실험에서는 하나의 조건을 사용하여 핑깅을 하게 되므로 박막의 재질이 차이가 날수록 crater 형태도 다르게 되므로 동심원의 모습을 하게 된다. 이것은 소위 "온건(mild)"한 조건, 즉 낮은 압력(60 Pa)과 전류에서 많이 관찰되었다. 만일 좀 더 높은 압력(90 Pa)과 전압을 사용하여 핑깅 속도를 증가시키면 이러한 모서리에서의 동심원 형태가 사라진다. 즉, 격렬한 조건에서는 재질의 차이가 많이 나타나게 되지 않으므로 이러한 재질에 따른 동심원의 형태는 감소하게 된다. 그러나 이 경우에는 핑깅 속도의 증가로 모서리가 더 패이게 되어 분해능이 나빠지게 되므로 본 실험에서는 낮은 압력의 온건(mild)한 조건에서 실험을 행하였다. 따라서 앞으로 더 좋은 분해능을

언하려면 crater의 모서리에서 서로 다른 재료에 따라 계단식으로 핑김되는 현상을 규명하고 각 재질에 따른 핑김조건을 그 때마다 조절하여 하나의 crater가 형성될 수 있도록 하여야 할 것으로 보인다.

4. 결론

Griem형의 글로우방전셀을 상업용 사중극자 ICP-MS에 장착시켜 다층 박막시료에 대한 깊이 단면도들을 얻을 수 있었다. 이러한 연구는 기존의 ICP-MS를 사용하여 손쉽고 빠르게 싸게 분석할 수 있는 이점이 있다. Griem형의 셀의 제작은 간단하며 불과 수십만원으로 가능하다. 선행 연구에서 얻어진 최적 조건을 이용하고 2.0mm 크기의 양극관을 사용한 결과 가장자리가 패이지 않으며 평평한 바닥의 crater를 얻을 수 있었고, 이를 이용하여 깊이 단면도를 얻을 수 있었다. 본 연구에서는 이중 박막층과 다중 박막층을 실험하였는데, 이중 박막층에 대한 profile은 매우 쉽게 얻을 수 있었다. 다중 박막층은 최적 조건들을 잘 선택하면 역시 쉽게 분석이 가능하였다. Cu-Ni, 및 Fe-Ni층의 실험에서 Cu-Ni층은 10nm 정도의 분해능을 보여 줄 수 있었고 Fe-Ni층은 그보다 낮은 분해능을 보여 주고 있는데, 이는 원소에 따른 핑김의 성격 차이와 철의 산화 때문으로 생각된다. 시료 표면을 관찰해 보면 핑김 후에 생기는 crater가 동심원 형태를 하고 있음이 관찰되었다. 그것은 좋은 crater를 얻기 위한 조건이 박막층의 재질에 따라 서로 다르지만 실험에서는 이들의 서로 다른 조건들을 협상한 전체의 최적 조건에서 실험하기 때문으로 생각된다. 현재의 실험조건에서도  $\mu\text{m}$  수준에서의 표면분석이 잘 되고 있음을 보여 주고 있으며, 재료의 차이에 의한 crater 형태의 크기 변화와 실험조건의 최적화는 앞으로 계속 연구되어야 할 것으로 생각된다.

감사의 글

본 연구는 과학재단 특정기초연구(94-0800-03-02)의

도움으로 이루어졌으며 기자재는 나고야대학의 Kawaguchi교수의 도움을 받은 것으로 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. W. W. Harrison, C. M. Barshick, J. A. Klinger, P. H. Ratliff, and Y. Mei, *Anal. Chem.*, **62**, 943A(1990).
2. N. Jakubowski, D. Steuwer, W. Vieth, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **11**, 40(1988).
3. J. W. Coburn, W. W. Harrison, *Appl. Spec. Rev.*, **17**, 95(1981).
4. W. W. Harrison, B. L. Bentz, *Anal. Chem.*, **51**, 1853(1979).
5. F. L. King, W. W. Harrison, *Mass Spec. Rev.*, **9**, 285(1990).
6. W. W. Harrison, *Inorganic Mass Spectrometry*: F. Adams, R. Gijbels, R. Van Grieken Eds., John Wiley and Sons: New York, vol **85**, chapter 3, (1988).
7. D. J. Hall, N. E. Sanderson, *Surf. Interface Anal.*, **11**, 40(1988).
8. A. Bengtson, M. Lundholm, *J. Anal. At. Spectrom.*, **3**, 879(1988).
9. K. H. Koch, D. Sommer and D. Grunenerg, *Mikrochim. Acta*, **11**, 137(1985).
10. K. Tsuji and K. Hirogawa, *Surf. Interface Anal.*, **15**, 223(1990).
11. Y. Furunushi, Y. Ohashi, *Testu to Hagane*, **72**, 1767(1986).
12. D. Demeny, L. Sz cs, M. Adamik, *J. Anal. At. Spectrom.*, **7**, 707(1992).
13. N. Jakubowski and D. Stuewer, paper #S5, "Winter Conference on Plasma Spectrochemistry", San Diego, CA, U.S.A. Jan. 1992.
14. Y. Pak, K. Lee, *Bull. of Kor. Chem. Soc.*, in submission, 1997.
15. Y. Shao and G. Horlick, *Spectrochim. Acta*, **46B**, 165(1991).
16. W. Teo and K. Hirokawa, *Surf. Interface Anal.*, **11**, 533(1988).