

TOF-SIMS를 이용한 표면분석

이연희 · 한승희

한국과학기술연구원 특성분석센터

Surface Analysis by Time-Of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry(TOF-SIMS)

Yeonhee Lee and Seunghee Han

Advanced Analysis Center, Korea Institute of Science & Technology, Seoul 136-791, Korea

1. 서론

최근 들어 고체물질 연구의 중요한 부분을 차지하고 있는 것이 재료의 표면 측정 및 분석이다. 물질 자체의 성질과는 크게 다를 수 있는 표면이라는 영역을 여러 측면에서 정의할 수 있는데, 일반적으로 표면이란 다른 상과 계면을 이루는 한 상의 경계면을 말한다. 표면 분광학에서는 측정장치가 시료를 취하는만큼의 부피를 표면영역으로 정의하며 표면분석의 현대적 방법들은 여러 가지 화학적 정보를 제공할 수 있다.¹ 예를 들면, 원소분석, 산화상태와 유기물질의 작용기에 관한 정보, 분자량, 정량분석, 박막의 두께, 그리고 물질의 분포도 등과 같은 고체 표면에 관한 다양한 정보를 얻을 수 있다. 고체물질의 표면성분은 산업체, 생의학 및 여러 기술적인 응용분야에서 매우 중요하다. 고분자, 반도체, 금속, 세라믹, 그리고 다른 고체물질의 복잡한 성분의 특성분석은 표면측정 기술에 의해 상당히 향상되어 왔다. 표면분석의 다양한 방법들이 개발되었고 거의 모든 종류의 유기, 무기 물질들을 성공적으로 확인, 규명하고 있다.

1982년 이래로 Benninghoven 그룹은 표면분석을 위해 Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry(TOF-SIMS)를 성공적으로 개발하였다.²⁻⁴ SIMS 장비에서는 1차 이온으로 표면을 때리는 동안 방출하는 양이온 혹은 음이온을 분석하는데, 이와 같은 SIMS를 이용하여 화학적 성분과 표면구조를 얻어

낼 수 있다.⁵⁻⁸ SIMS의 초기용용⁹은 microprobe를 사용하여 물질의 표면에 있는 금속 측정이나 벌크 분석 등이었으나 지금은 표면의 구조를 알아내고 거대 유기 분자와 생체분자의 특정한 토막 이온들을 보통 관찰할 수 있다. Hercules와 Bletsos는 TOF-SIMS를 고분자 특성 평가를 위한 유용한 기술로써 확립하였다.¹⁰⁻¹² TOF-SIMS는 고분자 기술에서 발생하는 중요한 문제를 풀기 위한 배경을 제공하며 거대 분자들의 이온 스퍼터링에 대한 기초 연구에 중점을 두고 있다. 고분자의 TOF-SIMS 스펙트럼은 고분자 형태, 작용기, 반복 단위, 말단기, 그리고 가지친 사슬의 데이터를 얻어 고분자를 확인할 수 있고 oligomer 분포와 평균 분자량을 얻을 수 있으며, 고분자 표면의 불순물 등 여러 가지 형태의 중요한 정보를 제공한다.

SIMS 개발에서 sector나 quadrupole 질량분석기로는 높은 감도, 넓은 질량영역, 그리고 높은 질량 분해능의 독특한 조합을 이룰 수 없다. 그러므로 TOF analyzer를 이용한 static TOF-SIMS와 레이저를 이용하여 postionization을 사용함으로써, 극표면에 있는 성분분석과 SIMS의 정량성을 향상시킬 수 있다.

본 해설에서는 TOF-SIMS의 원리 및 이론, 기기장치를 설명하고 TOF-SIMS를 사용하여 고체물질의 표면과 계층간의 구조 및 성분분석, 오염물질 분석을 통하여 재료에 대한 정확한 이해를 도모하는 응용 예를 몇 가지 소개하고자 한다.

2. 원리 및 이론

표면 분석의 현대적 방법들은 여러 가지 화학적 정보를 제공한다. 예를 들면, 원소분석, 산화수와 유기 작용기에 관한 정보, 분자량, 정량분석, 그리고 물질의 분포에 대한 많은 정보들을 표면 분광학을 통하여 얻게 된다. 이와 같은 표면 분광학적 기술은 들어오는 빔(입사 입자)과 나가는 빔(방출 입자)을 광자, 전자, 이온 중 어느 것을 사용하였느냐에 따라 Table 1에서 보는 바와 같이 다양하게 나눌 수 있다.¹ SIMS의 경우 일정한 에너지를 가진 1차 이온을 고체 표면에 입사시킨 후 방출되어 나오는 2차 이온의 질량을 측정함으로써 재료 표면을 구성하고 있는 원소 및 분자의 종류, 그리고 양을 분석하는 장비이다. 그러므로 SIMS는 질량 분석기의 모든 장점을 갖춘 표면분석 장비라고 할 수 있다.

재료의 표면에 입사된 1차 이온들은 Fig. 1에서 보는 바와 같이 재료를 구성하고 있는 원자 및 분자들과 충돌하여 수백 Å 크기의 collision cascade를 형성하는데, 표면의 일부는 표면 결합 에너지보다 큰 운동에너지를 전달받아 표면 밖으로 방출하게 된다(sputtering

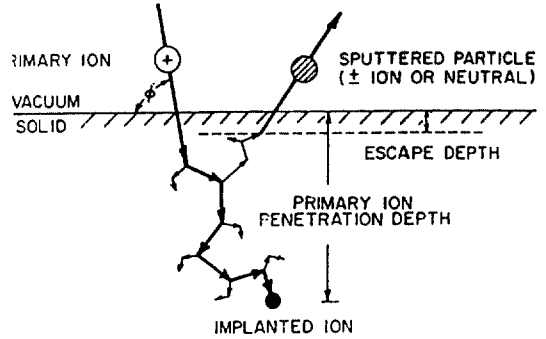


Fig. 1 Interaction of an energetic ion with a solid surface

현상). 이와 같이 재료의 표면에서 sputtering되는 원자 혹은 분자들의 대부분은 전기적으로 중성인 neutral들이고 5% 미만이 양이온 혹은 음이온으로 방출하게 되는데, 이러한 이온들의 질량을 측정하여 재료 구성물질을 확인하고 분석하게 된다.

고체 시료로부터 2차 이온의 방출은 SIMS에 의한 분석의 기초가 되는 현상이다. 시료 표면에서 방출되는 이온이 많을수록 더욱 정확하고 감도 높은 분석을

Table 1. Techniques Generated by Combinations of Photon, Electron, and Ion Beams (Ref. 1)

		BEAM OUT		
BEAM IN	PHOTONS	ELECTRONS	IONS	
PHOTONS	Infrared Spectroscopy(FTIR) Raman Spectroscopy(LRS) X-ray Fluorescence(XRF) Extended X-ray Absorption Fine Structure(EXAFS)	X-Ray Photoelectron Spectroscopy(ESCA) UV-Photoelectron Spectroscopy(UPS) Proton-Induced Auger Electrons	Laser Mass Spectroscopy (LAMMA)	
ELECTRONS	Electron Microprobe Appearance-Potential Spectroscopy(APS) Cathodoluminescence	Auger Electron Spectroscopy (AES) Low-Energy Electron Diffraction (LEED) Electron Microscopy Electron-Impact Spectroscopy (EIS)	Electron-Induced Ion Desorption (EID)	
IONS	Ion Microprobe: X-Rays (IMXA) Ion-Induced X-Rays	Ion Neutralization Spectroscopy (INS) Ion-Induced Auger Electrons	Secondary-Ion Mass Spectrometry (SIMS) Low-Energy Ion Scattering Spectroscopy(ISS) High-Energy Ion Scattering Spectroscopy(RBS) Ion-Microprobe: Ion(IMMA)	

수행할 수 있으므로 이온수율은 매우 중요한 요소이다. 이온수율과 그들의 분포도는 (1) 1차 이온의 종류, 에너지, 입사각 (2) 방출되는 에너지 각도, 시료의 성분과 결정 구조에 의존한다. 경우에 따라서 시료의 성분이 SIMS 분석과정 중 1차 이온 빔과의 작용(이온주입, 파괴)이나 시료환경과의 반응(남은 가스분자나 금속기체의 흡착)으로 영향을 받을 수 있다. Fig. 2와 Fig. 3은 각각 13.5keV O⁻ 이온과 16.5keV Cs⁺ 이온

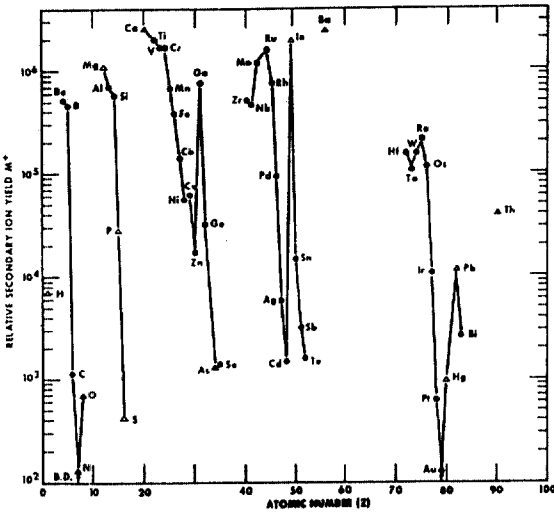


Fig. 2. Relative positive ion yields for 13.5 keV O⁻, $\Psi=0^\circ$

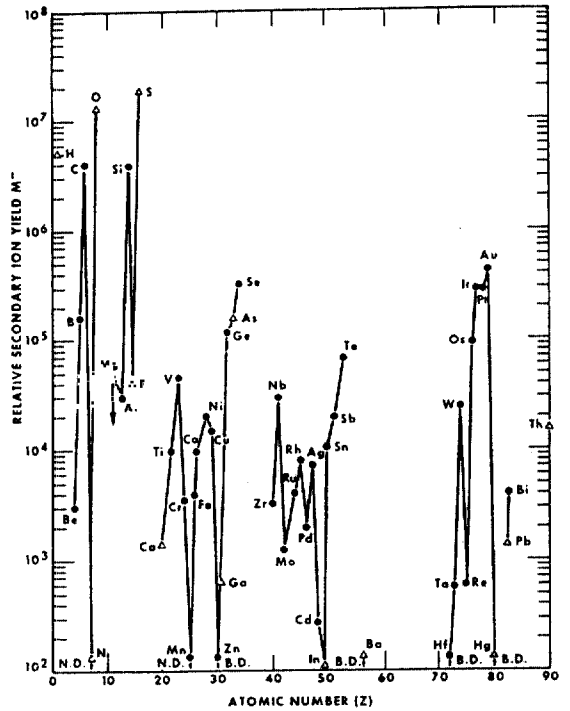


Fig. 3. Relative negative ion yields for 16.5 keV Cs⁺, $\Psi=0^\circ$

이 많은 종류의 원소들과 충돌하였을 때의 상대적인 효율을 보여 준다. O⁻ 이온은 금속의 2차 양이온 방출을 더욱 향상시키고 Cs⁺ 이온은 2차 음이온 세기를 상당히 증가시킨다.

Table 2. Surface analysis technique capabilities

	Auger	ESCA	Dynamic SIMS	Static SIMS
Surface Sensitivity	4-20Å	4-30Å	~1% Depth	1 Monolayer
Elemental Sensitivity	~0.1%	~0.1%	PPB	~10 Monolayers
Applicable Materials	Inorganic	Inorganic Organic	Inorganic	Inorganic Organic Biological
Chemical Information				
Elemental identification	Yes	Yes	Yes	Yes
Chemical State	Some	Yes	No	
Molecular Identification	No	Limited	No	Yes
Chemical Spatial Resolution	<500Å	<30µm	<1µm	<1µm
Quantification	Good	Good	Poor	Poor
Depth Profiling	Yes	Yes	Yes	No
Data Interpretation	Easy	Easy	Medium	Difficult

SIMS는 입사되는 이온의 양에 따라 static SIMS와 dynamic SIMS의 두 가지로 나눌 수 있는데, 먼저 개발된 dynamic SIMS의 경우 재료 표면에 입사되는 이온의 양을 $10^{13}/\text{cm}^2$ 이상을 사용하므로 높은 2차 이온 전류를 생성시키고 주위 환경에서 기인되는 표면 오염을 줄일 수 있다. Dynamic SIMS에서는 높은 스퍼터 속도를 사용하여 표면을 깎아 내려가면서 고체물질의 깊이 방향에 따른 원소의 분포를 측정할 수 있다. Static SIMS는 재료 표면에 입사되는 이온량이 $10^{13}/\text{cm}^2$ 이하로 제한함으로써 표면의 단원자층을 파괴시키지 않으면서 표면 분석을 수행할 수 있다. SIMS와 더불어 대표적인 표면장비 중 하나인, X-ray Photoelectron Spectroscopy(XPS)와 Auger Electron Spectroscopy(AES)의 특징들을 Table 2에서 각각 비교하였다. Dynamic SIMS의 경우 원소 감도가 매우 뛰어나며 각 원소의 깊이에 따른 분포도를 얻을 수 있다. Static SIMS는 극표면 분석에 유리하며 원소 분석 뿐 아니라 유기물질, 생화학물질의 성분 분석에 사용할 수 있고, 특히 분자 확인에 큰 장점을 지니고 있다. 그러나 정량분석과 데이터 해석에 시간과 노력이 많이 소비되는 단점을 가지고 있기도 하다. 질량분석 장비인 SIMS는 AES나 XPS로는 측정이 불가능한 H과 He를 포함, 질량이 매우 큰 분자들의 측정이 가능하므로 원소분석 뿐 아니라 분자구조 규명 등에 널리 사용되고 있으며, ppm 수준의 원소분석이 가능하므로

극미량 원소 분석에는 필수적인 장비이다.

표면을 파괴시키지 않으면서 단원자층을 분석할 수 있을 정도로 1차 이온 전류밀도를 줄여 표면을 구성하고 있는 원소와 분자를 확인하는 Static SIMS가 개발되는 데 있어서 Time-of-Flight(TOF) mass analyzer의 도래는 필수적인 사건으로 간주된다. 이것은 '한 번에 하나의 질량측정' 개념의 자기부채꼴 장비나 사중극자의 심각한 한계를 극복했다. TOF-SIMS 장비는 중요한 분석적 특징의 독특한 조합으로 특징지을 수 있다. 먼저 분석적으로 유용한 분자의 2차 이온을 형성하여 직접적으로 분자에 관한 정보를 얻을 수 있고 분자 뿐만 아니라 원소들에 대해 감도가 높으며 미세하게 초점이 맞추어진 이온빔에 의해 높은 공간 분해능을 가지며, 특히 절연체 시료에 이용할 수 있어 시료에 대한 제한성이 없는 것이 중요한 장점 중의 하나이다.

3. 기기장치

TOF-SIMS는 이온 광학, 1차 이온 펄스 시스템, 검출기, 그리고 데이터 조작 시스템의 개발과 분석에 관련된 문제의 해결에 중점을 둔 수준 높은 2차 이온 질량분석기이다. SIMS 장치의 기본 구성은 Fig. 4에 나타내었다. SIMS는 그림에서 보는 바와 같이 1차 이온 빔으로 사용되는 이온 gun과 시료에서 방출되는 2차 이온의 질량을 측정하는 mass analyzer, sample ma-

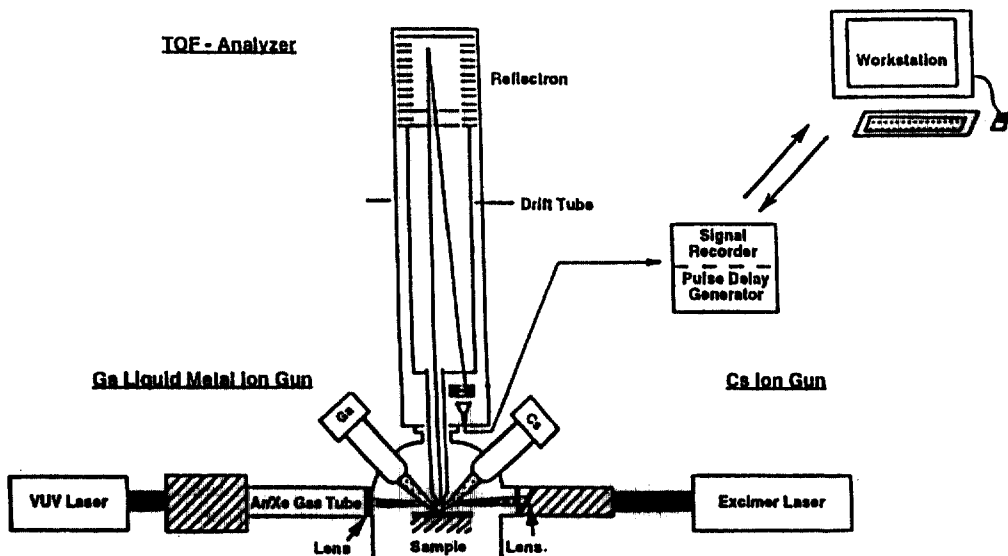


Fig. 4. SIMS instrumentation overview

nipulator, 부도체 시료 분석시 charging을 막기 위한 electron charge neutralizer 등으로 구성되어 있고 sputtering되는 중성 원자나 분자의 postionization을 위한 레이저가 부착되기도 하는데, 이들은 10^{-8} torr 이하의 진공 chamber 속에 장착되어 있다.

SIMS에 사용되는 이온 gun으로는 Ar, O₂ 등의 기체를 이용하는 전자총들 이온 gun, 혹은 duoplasmatron 이온 gun과 surface ionization 이온 원으로서 Cs 이온 gun, 그리고 Ga, In 등을 이용하는 liquid metal 이온 gun 등이 있는데, liquid metal 이온 gun의 경우 0.5 μ m 이하의 작은 이온빔을 얻을 수 있다. Fig. 4에서 보인 장치는 8keV 빔에너지의 Cs⁺ 이온원과 25keV Ga⁺ liquid metal 이온원을 사용하는 데, Cs⁺ 이온 gun은 화학적 성분 확인을 위해 높은 질량 분해능을 주고, 반면에 Ga⁺ 이온 gun은 작은 영역의 image 실험을 위해 요구되는 높은 공간 분해능을 제공한다. Cs⁺ 혹은 Ga⁺ 이온의 펄스가 바다 포텐셜 상태에 있는 시료의 분석하고자 하는 영역을 때리면 2차 이온들과 중성입자들이 떨어져 나오는데, 그 중에 이온들이 -3kV의 추출 렌즈에 의해 질량분석관으로 가속화된다. 분석관을 통과하여 검출기에 도착한 이온들의 질량이 측정되며, 절연체 시료의 경우 낮은 에너지의 전자총(35eV)을 이용한 전하 중성화장치가 있어 시료 표면에 쌓이는 전하를 없애면서 분석을 할 수 있다.

2차 이온의 질량을 측정하는 질량분석관으로는 time-of-flight를 포함하여 quadrupole, magnetic sector 세 종류가 널리 사용되고 있다. Fig. 5는 quadrupole type의 질량분석관으로 4개의 금속 평행봉으로 이루어져 있고 마주 보고 있는 2개씩의 금속봉에 off-set된 RF 전압이 걸리게 된다. 이 off-set되는 전압을 DC 전압으로 바꿔 줌으로써 특정 m/e를 가진 이온만 통과할 수 있게 되므로 이를 이용하여 질량 스펙트럼을 얻을 수 있다. 이러한 quadrupole 질량분석기는 저렴하고 작동이 간단하고 여러 가지 도입계 장치와 쉽게 연결하여 쓸 수 있는 장점이 있다. 그리고 자기부채꼴 장비보다 빠른 질량주사 속도를 갖고 낮은 추출 전압을 가져 부도체 분석에 용이하다. 그러나 측정 질량의 범위가 1000amu 이하로 한정되며, 2차 이온들의 에너지 퍼짐에 의한 질량분해능의 감소를 막기 위해 에너지 필터가 사용되지만 1000 이상의 질량분해

능을 얻기 어렵다. 또한 2차 이온들의 통과율도 1% 정도도 매우 낮다.

Fig. 6은 magnetic sector 질량분석관으로 에너지 필터링을 위한 electrostatic analyzer와 질량분석을 위한 magnetic sector로 이루어져 있는데, 에너지 필터를 통과한 동일한 에너지를 갖는 2차 이온들은 자기부채꼴의 자장에 의해 원운동을 하게 되며, 자장의 세기를 변화시킴으로써 특정 m/e를 지닌 이온만 검출계에서 측정되므로 이를 이용하여 질량스펙트럼을 얻을 수 있다. 자기부채꼴 질량분석관의 질량한계는 자기장(B), 부채꼴 반경(r) 및 가속 전압(V)에 의해 결정된다. 자기부채꼴 질량분석관은 quadrupole과 비슷하거나 약간 높은 질량범위를 가지며, quadrupole보다 나은 수집효율에 의해 이온통과율이 10~30%로 높아 깊이 방향의 원소분포 분석을 위한 dynamic SIMS에 많이 사용되고 있다. 자기부채꼴은 이온통과율이 질량에 따라 무관하여 높은 질량영역에서 감도가 좋으며 double-focusing 질량분석관인 경우 10,000 이상의 높은 질량분해능을 얻을 수 있다. 단점으로는 느린 질량주사속도와 장비 자체의 부피가 큰 것을 들 수 있고, 높은 추출 전압으로 인해 시료가 높은 전압 포텐셜에 있게 되어 가열과 같은 in situ 시료 준비의 가능성을 제한시킨다. 공간분해능이 요구되는 자기부채꼴 SIMS 장비를 설계할 때 두 가지 방법을 사용할 수 있다. 하나는 마이크로 초점이 맞추어진 1차 이온빔을 사용하여 분석하고자 하는 영역을 raster-scan하는 것으로, 2차 이온 microprobe이다. 두번째는 2차 이온 microscope 장비로 검출기 판에 질량이 필터된 이온의 광학상을 형성하는 것이다. 한 질량의 2차 이온에 의해 시료의 이미지를 형성하는데 공간분해능이 extraction system의 광학에 따라 결정된다.

Time-of-flight(TOF) 질량분석관의 원리는 같은 운동 에너지를 갖고 질량이 다른 이온들이 다른 속도를 갖는다는 것이다. 일정한 길이의 비행관에서 질량이 다른 이온들은 Fig. 7에서 보듯이 각각 다른 시간에 검출기에 도착한다. 가속시키는 포텐셜이 V_{Drift} 일 때, 비행시간, t가 다음과 같이 주어진다.

$$t = const. \sqrt{\frac{m}{V}}$$

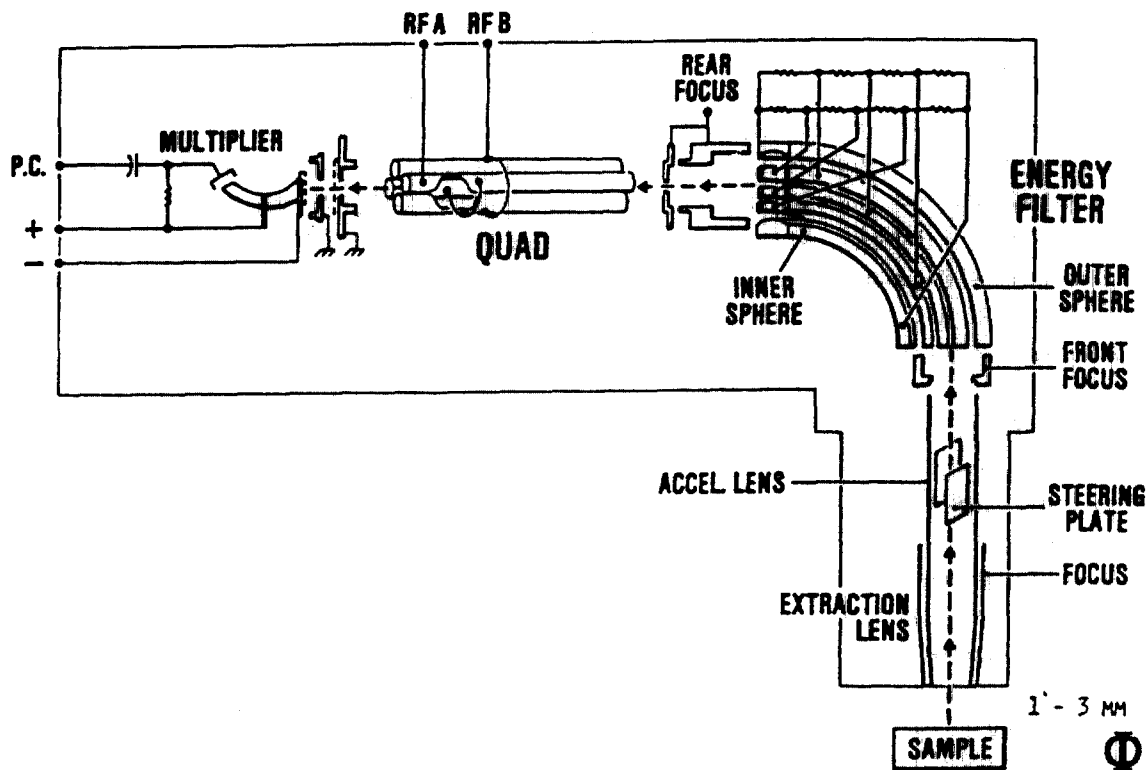


Fig. 5. Schematic diagram of a quadrupole mass analyzer

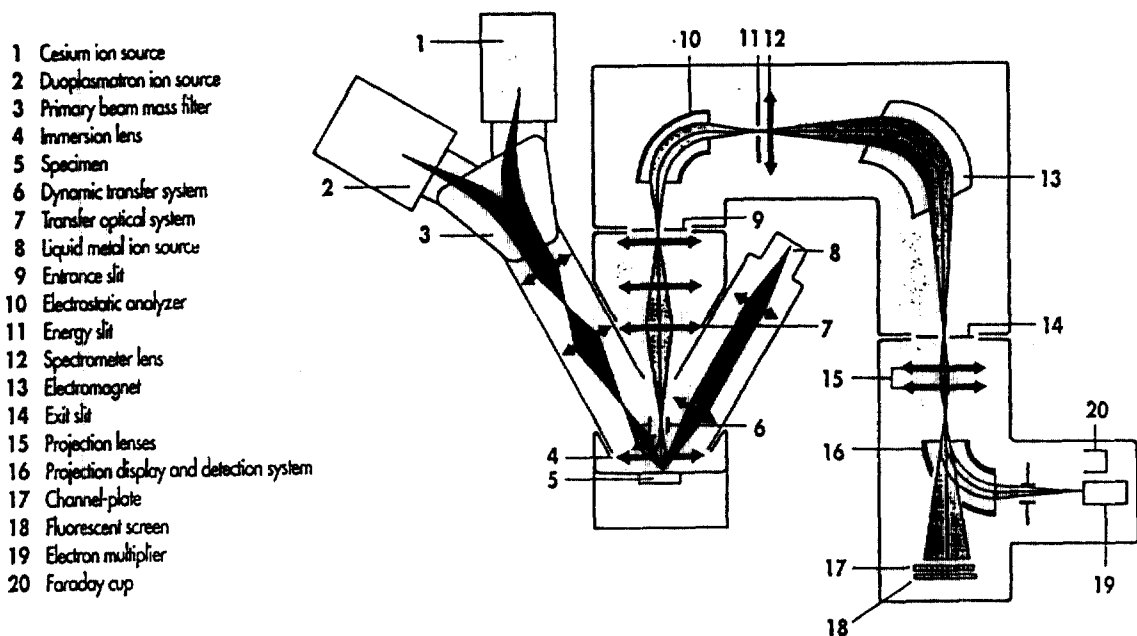


Fig. 6. Schematic diagram of a SIMS instrument with magnetic sector analyzer

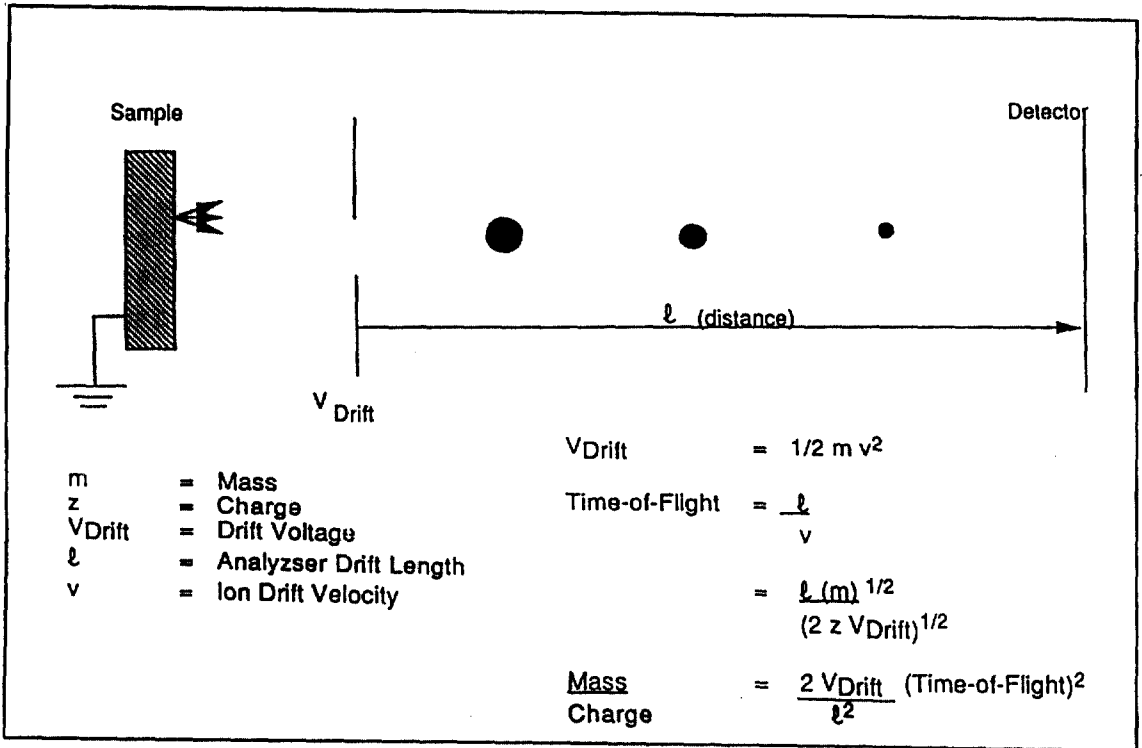


Fig. 7. Principle of a time-of-flight mass spectrometer

Fig. 8에서 보여 주는 TOF-SIMS III는 이온광학, 1차 이온 펄스 시스템, 검출과 데이터 조작 시스템의 발달에 기초를 둔 고성능의 TOF-SIMS이다. EI Source에 의해 형성된 1차 아르곤 이온빔이 펄스의 90° deflection과 bunching 시스템을 지나 시료 표면을 때린 후 2차 이온이 발생된다. 2차 이온 생성시 발생하는 에너지 분포는 reflectron에 의해 좁힐 수 있다. 에너지가 높은 이온은 reflector 가까이에서 굽어져 비행거리가 긴 반면에 에너지가 낮은 이온은 reflector 멀리서 굽어져서 비행거리가 짧아지므로 에너지 차이에 의한 퍼짐효과를 보정하여 질량분해능을 향상시킨다. 이러한 TOF 질량분석판의 특징은 10,000 amu 이상의 질량 측정 범위와 10,000 이상의 높은 질량분해능을 얻을 수 있으며, 모든 질량을 동시에 측정할 수 있고(intrinsic multiplexing), 이온 통과율도 30% 정도로 매우 높다. 한편, 이온 gun 등이 펄스로 작동되므로 depth profile 속도는 다소 늦으나 static, dynamic 분석이 모두 가능하며 postionization을 위한 레이저 장치가 용이하다.

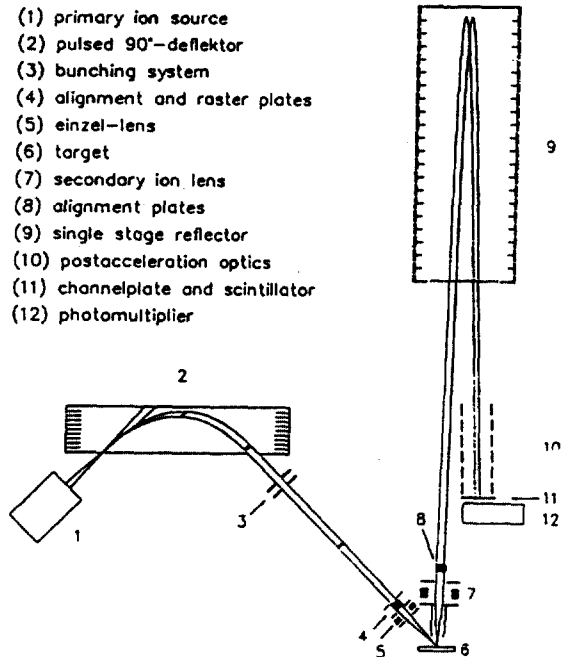


Fig. 8. Schematic diagram of TOF-SIMS

고체 표면의 정량적인 정보와 좀더 정확한 깊이에 따른 분포도를 얻기 위해 Surface Analysis by Laser Ionization(SALI) 형태의 분석방법을 이용할 수 있다.^{13,14} SALI는 이미 2차 이온으로 시료 표면에서 떨어져 나온 중성자를 레이저를 이용하여 이온화시키는 방법으로 postionization이라고도 한다. UV 파장의 빛이 렌즈에 의해 시료 표면 위의 일정한 지점에서 초점이 맞추어져 중성 입자들을 이온화시켜 정량분석에 활용할 수 있다.

4. 분석 및 응용

4.1. 표면성분 분석

SIMS를 이용한 표면분석에는 이미지 분석, 표면 구성 원소의 정성 및 정량분석, 분자구조 분석 및 깊이 방향의 원소분포 분석인 depth-profile 등을 들 수 있다. 정성분석에는 Fig. 9에 보여 준 바와 같이 양이온 혹은 음이온 질량 스펙트럼의 단위 전하당 질량을 나타내는 peak 위치가 이용되는데, 동일한 nominal

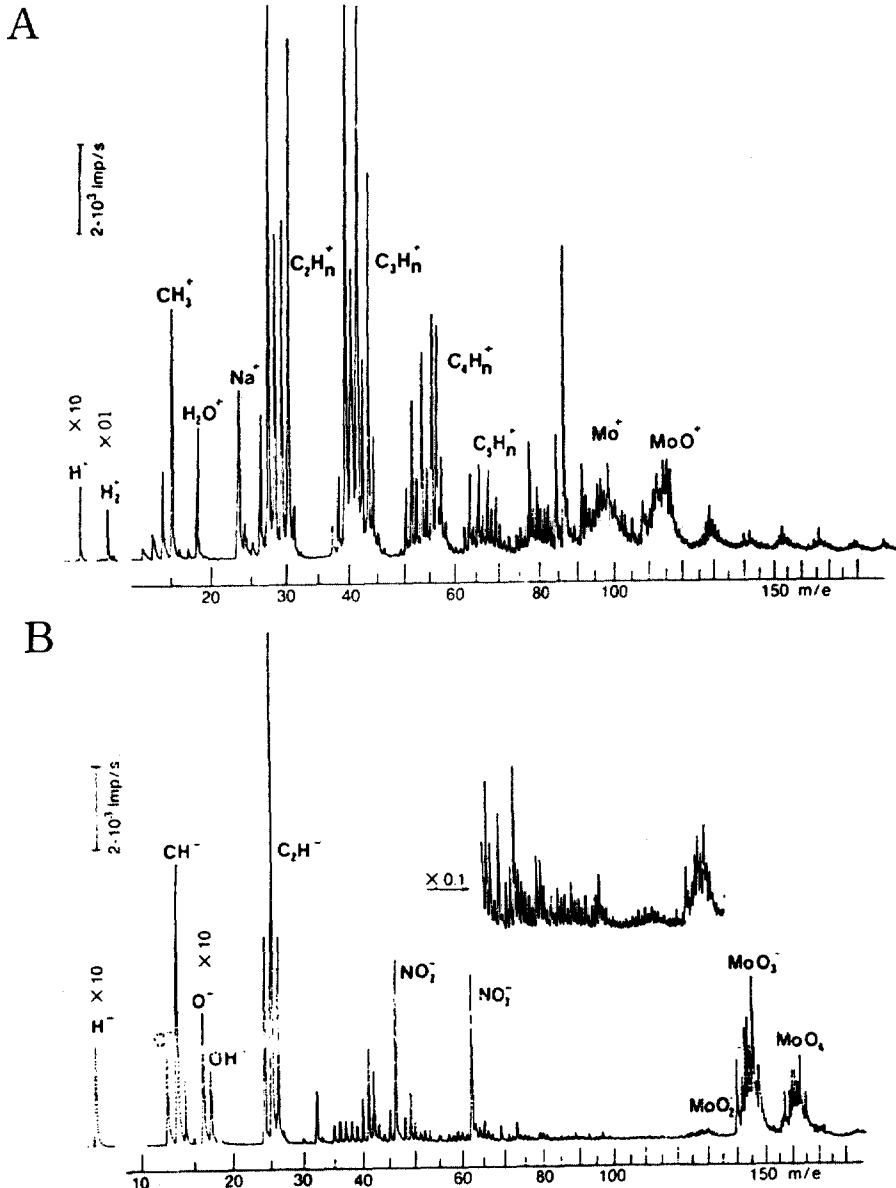


Fig. 9. (A) Positive and (B) negative SIMS spectrum of a contaminated molybdenum surface

Table 3. Required mass resolution to resolve ions of the same nominal mass

	Interfering Ion	Analytical Ion	Required Resolution	ΔM
Multiple charged matrix ions	$^{28}\text{Si}^{2+}$	$^{14}\text{N}^+$	960	0.0146
	$^{62}\text{Ni}^{2+}$	$^{31}\text{P}^+$	3240	0.096
Matrix ions	$^{16}\text{O}_2^+$	$^{32}\text{S}^+$	1800	0.0178
	$^{28}\text{Si}_2^+$	$^{56}\text{Fe}^+$	2960	0.0189
	$^{47}\text{Tl}^{28}\text{Si}^+$	$^{75}\text{As}^+$	10940	0.0069
	$^{46}\text{Tl}^{29}\text{Si}^+$	$^{75}\text{As}^+$	10500	0.0091
Matrix projectile ions	$^{63}\text{Cu}_2^{65}\text{Cu}^{16}\text{O}^+$	$^{207}\text{Pb}^+$	1080	0.1921
	$^{29}\text{Si}^{30}\text{Si}^{16}\text{O}^+$	$^{75}\text{As}^+$	3190	0.0235
	$^{27}\text{Al}^{16}\text{O}_2^+$	$^{59}\text{Co}^+$	1540	0.0382
Hydride ions	$^{30}\text{SiH}^+$	$^{31}\text{P}^+$	3950	0.0078
	$^{54}\text{FeH}^+$	$^{55}\text{Mn}^+$	6290	0.0087
	$^{120}\text{SnH}^+$	$^{121}\text{Sb}^+$	19520	0.0062
Hydrocarbon ions	$^{12}\text{C}_2\text{H}_3^+$	$^{27}\text{Al}^+$	640	0.0420
	$^{12}\text{C}_3\text{H}_3^+$	$^{63}\text{Cu}^+$	670	0.0939
	$^{12}\text{C}_2\text{H}_2^+$	$^{127}\text{C}^{14}\text{N}^+$	2070	0.0126

mass를 갖는 이온들이 섞여 있는 경우 분리를 위해서는 Table 3에서와 같이 수천 이상의 질량분해능($m/\Delta m$)이 필요하게 된다.

일반적으로 낮은 질량영역에서는 질량분해능 1000 정도에 의해 탄화수소 이온과 금속이온의 분리가 가능하며 exact mass가 가까운 이온들을 분리하기 위해서는 질량분해능이 10,000 이상의 높은 질량분해능을 필

요로 한다. 다음 예는 표면 오염의 측정과 확인에 관한 것으로, 원소 뿐만 아니라 미량의 분자분석에 대한 TOF-SIMS의 활용을 보여 주는 것이며, 전자소재 및 소자분석에 대한 미래활용의 일면을 나타낸다.¹⁵ 이와 같은 실험은 높은 수행도의 time-of-flight 장비에 의해 가능한 것으로, 거의 동시에 일어나는 질량측정과 높은 이온 통과율에 의한 고감도, 그리고 넓은 질량영

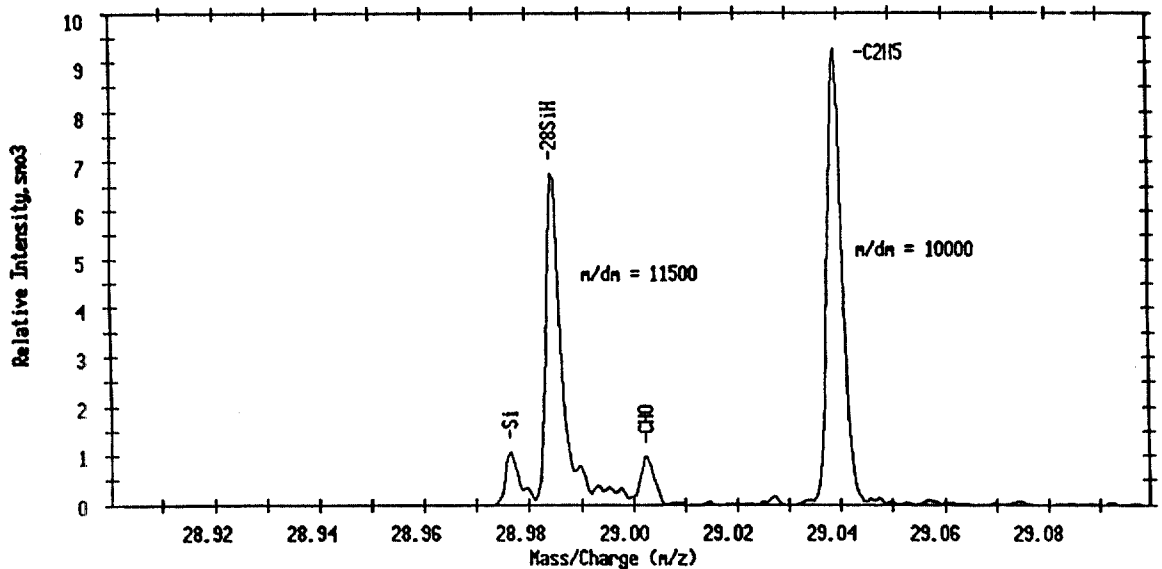


Fig. 10. High mass resolution analysis of silicon wafer contamination

역, 높은 질량분해능들의 독특한 조합에 의해 뒷받침 되는 것이다.

Fig. 10은 silicon wafer 표면의 오염을 측정하기 위해 질량영역 $m/z = 28.90\sim 29.10$ 에서 얻은 ^{29}Si , ^{28}SiH , CHO , C_2H_5 이온들 모두 nominal mass 29를 가지므로 질량분해능이 1000 이하의 quadrupole MS에 의해서 스펙트럼을 얻을 경우, 한 peak로 나타나지만 질량분해능이 10,000 이상의 SIMS에 의해 얻었을 때 4가지 이온을 각각 다 분리해 낼 수 있다.

4.2. 수직분포 분석(Depth profiling)

수직분포 분석은 이온빔을 이용하여 표면을 sputtering하여 분당 수십에서 수백 Å씩 깎아 내려가면서 깊이 방향으로 원소의 분포도를 측정하는 분석방법이다. Sputtering되는 속도는 재료에 따라 달라지므로 Si 또는 Ta 기판 위에 두께를 알고 있는 박막을 측정하여 sputtering 속도를 계산한다. Fig. 11은 SIMS를 이용한 depth profile 데이터로 Mg 이온 주입된 Fe-doped InP wafer를 800°C에서 furnace annealing한 후 원소의 분포 변화를 보여 주고 있는데, annealing하기 전 Gaussian 분포를 갖던 Mg가 annealing 후에는 3.5μm까지 확산해 들어갔음을 알 수 있으며, Fe 역시 재분포가 일어났음을 알 수 있다. 이 분석에서 Mg의 측정 한

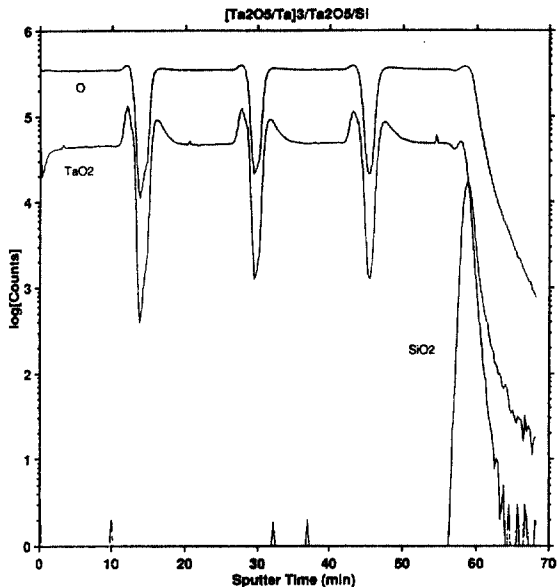


Fig. 12. SIMS depth profile of $[\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Ta}]_3/\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Si}$ using 8keV Cs^+ ion gun

계는 약 100ppb 정도임을 보여 주고 있다.

8keV의 Cs^+ 이온빔을 60초의 입사각으로 입사시켜 얻어진 다층박막 시료의 깊이 분포도를 Fig. 12에 나타내었다. 계면 분해능은 일반적으로 SIMS 세기가 정상

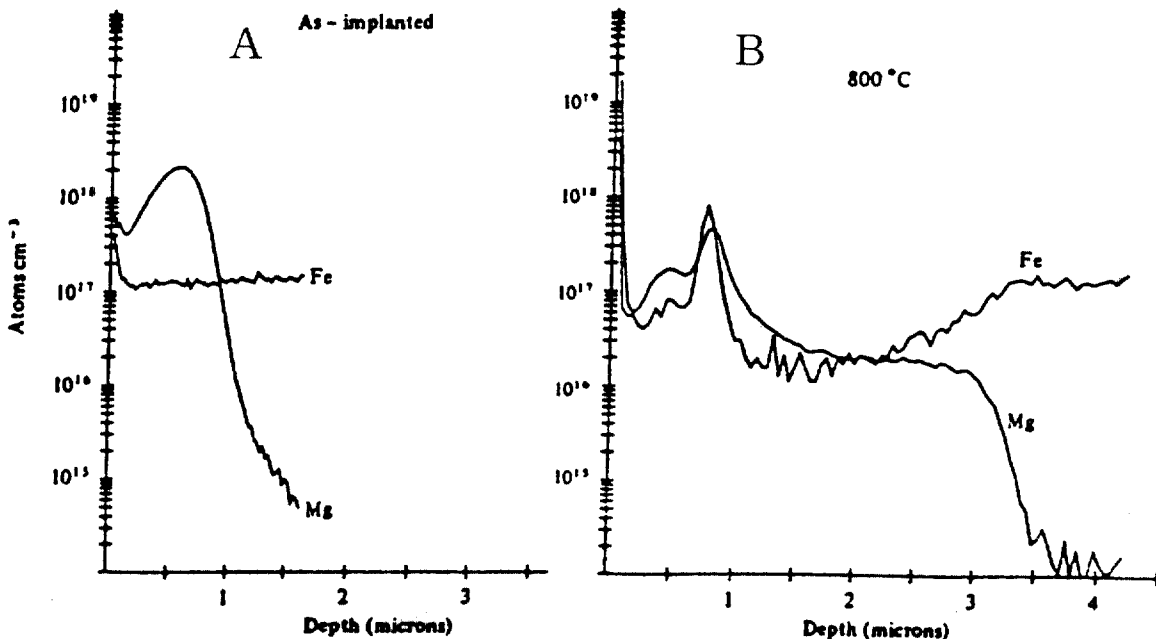


Fig. 11. Depth profiles of Mg implanted Fe-doped InP (A) before and (B) after furnace annealing

상태(steady state)일 때의 84%에서 16%로 떨어질 때까지의 깊이로 정의하는데, 이러한 방법으로 계면 분해능을 산출하였다. 시료의 SIMS 깊이 분포도를 보면 전 깊이에 걸쳐 1nm 정도의 매우 우수한 깊이 분해능을 보인다. 좋은 깊이 분해능의 결과는 TOF-SIMS의 경우 Quadrupole이나 Magnetic Sector를 질량분석기로 가진 dynamic SIMS와 달리 시료 받침대가 바닥 상태에 있어 시료에서 일어나는 전하 문제를 전자총을 이용하여 효과적으로 제거하기 때문으로 해석된다. 또한 Cs^+ 이온을 사용하여 해석능이 매우 높아서 이온 침투 깊이가 상대적으로 낮아 이온빔 mixing 효과를 줄이므로 다른 이온원보다 깊이 분해능이 향상된다고 볼 수 있다.

4.3. 표면이미지 분석(Monolayer imaging)

Sputtered 입자들에 의한 단층 이미지에 있어서 기본적인 문제는 시료량의 제한에 있다. 최외각 표면의 $1\mu m^2$ 는 단지 몇 백만 개의 표면 구성물질을 포함한다. 중간 크기의 표면분자 M에 대한 전형적인 transformation 확률, $P(M \rightarrow X_i^q)$ 가 10^{-4} 영역인 것을 고려할 때 이미지를 위해서는 시료물질의 한정적인 양으로부

터 생성될 수 있는 2차 이온 모두가 필요하다. 이것은 모든 이온의 동시측정과 높은 이온 통과율이 필수적인 것을 의미한다. 단층 이미지를 위해 가장 효과적인 장비는 time-of-flight ion microprobe이다. 작은 표면영역($\phi > 0.1\mu m$)에 초점이 맞추어진 펄스 1차 이온빔에 의해 때려진 후 발생된 2차 이온 스펙트럼이 다음 pixel이 분석되기 전에 컴퓨터에 저장된다. 이미지를 뜯은 영역의 모든 pixel들의 2차 이온 스펙트럼으로부터 어떤 2차 이온의 공간분포든지 재구성할 수 있다(Fig. 13).

Fig. 14는 Ga liquid metal 이온 gun을 이용하여 TiW substrate 위에 있는 poly-Si 패턴의 질량이 다른 10가지 이온에 대한 이미지를 얻은 것이다. 이와 같은 원소와 분자들의 mapping을 통하여 원소와 분자의 공간적인 분포를 분석할 수 있다. 이온 microprobe의 공간분해능과 감도가 1차 이온원의 펄스 너비, 빔 지름, 그리고 한 펄스당 이온의 수 등에 의해 주로 결정된다. 전하를 띠거나 중성자 입자에 의한 표면 이미지의 개발로 새로운 응용분야가 점점 넓어지고 있는데, 직물 표면, 입자 표면, 생물학적인 시료들, 미세구조의 wafer 표면 등의 표면 이미지 분석에 활용할 수 있다.¹⁶

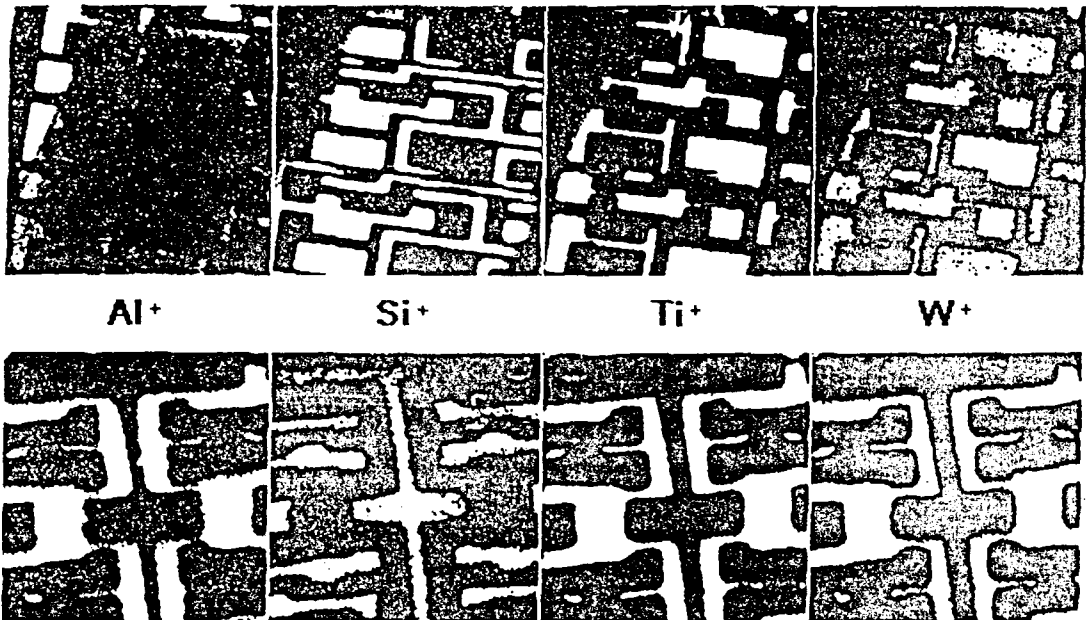


Fig. 13. Static TOF-SIMS images of the element ions Al^+ , Si^+ , Ti^+ , and W^+ emitted from an Al-Ti-W test structure on a Si wafer. Imaged surface areas are $120 \times 120 \mu m^2$ (upper row) and $20 \times 20 \mu m^2$ (low row).

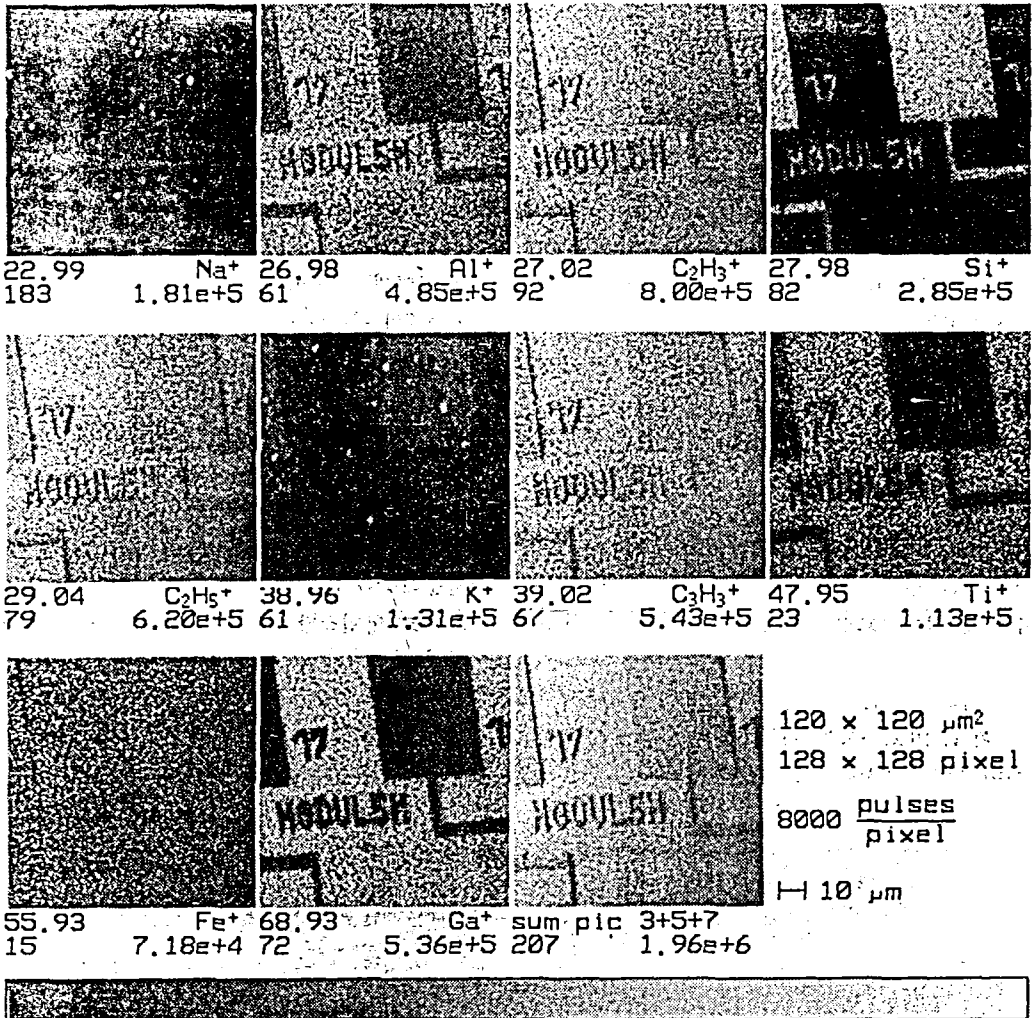


Fig. 14. Set of mass separated secondary ion images of an integrated circuit

4.4. 고분자 분석

TOF-SIMS 기기의 특성으로 절연체 물질인 고분자의 성분분석, 반복단위, 말단기, oligomer 분포, 표면의 첨가제나 불순물 등 여러 정보를 얻을 수 있다. TOF-SIMS 스펙트럼에서는 일반적으로 세 가지 종류의 peak들로 나눌 수 있다: Oligomer, repeat unit, 그리고 fragmentation series. 깨지지 않는 고분자 사슬의 들뜸으로 인해 oligomer peak들이 나타나고 repeat unit peak들은 고분자를 이루고 있는 반복 단위의 정수배로 구성된다. 고분자에서 큰 토막이온 형성은 긴 고분자 사슬이 끊어짐으로써 생성된다.

고분자 재료의 구조 분석은 Fig. 15와 같이 낮은 질

량 범위에서의 fragment pattern을 이용하거나 dimer, trimer 등의 repeat unit pattern의 질량을 직접 측정함으로써 이루어지는데, 이를 위해서는 10,000amu 정도의 질량을 측정할 수 있는 spectrometer가 요구된다. Fig. 16은 TOF 질량분석관을 이용한 poly(dimethylsiloxane)의 repeat unit pattern을 보여 주고 있다.

Fig. 17은 polypropylene 표면의 친수성을 증가시키기 위해 표면을 산소 corona로 처리한 후에 얻은 SIMS 스펙트럼을 처리하기 전의 스펙트럼과 비교한 것으로 corona 처리 전에는 보이지 않던 산소를 포함한 C₂H₃O 그룹이 처리 후에 발견됨을 알 수 있다.

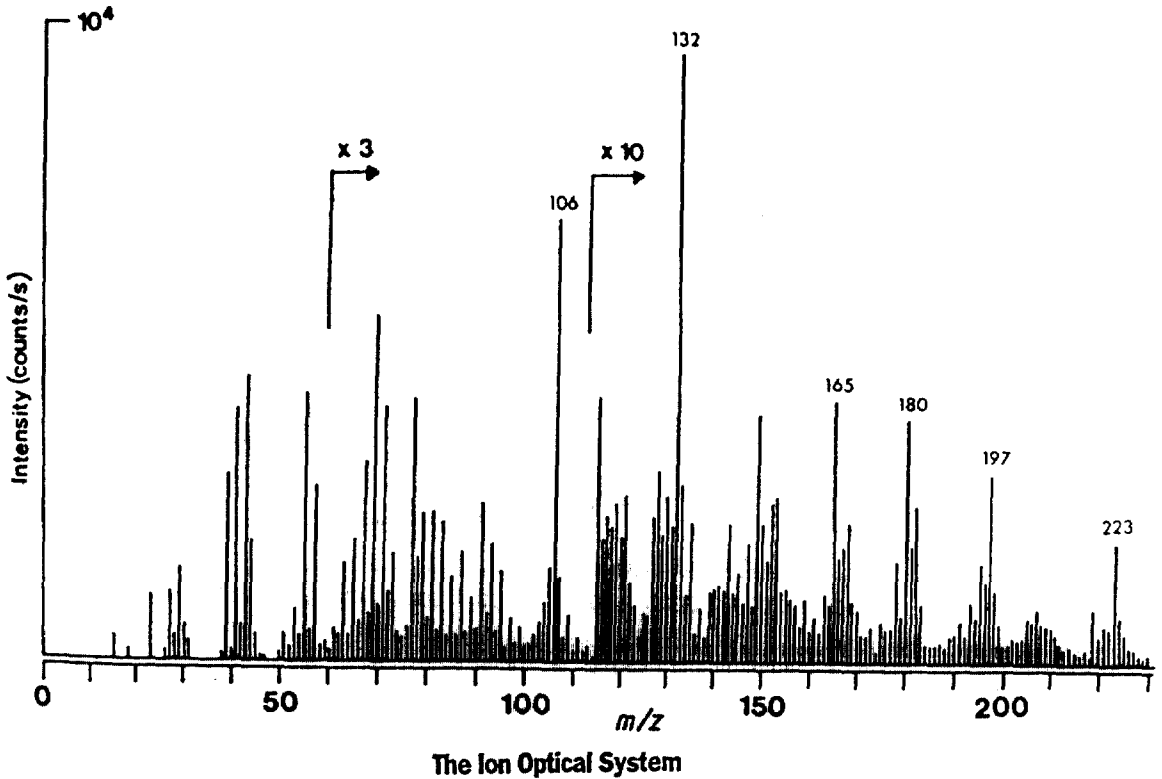


Fig. 15. Positive SIMS spectrum of poly(ether urethane) hard segment model

또 다른 고분자 분석의 예로서 poly(ethylene terephthalate)(PET)의 표면에 존재하는 첨가제를 SIMS로 확인하는 것이 Fig. 18에 제시되어 있다. 처리하기 전 PET 스펙트럼에서는 PET의 특징적인 peak들만 보여 주고 있고 glyceryl monostearate(GMS)로 coating된 PET 스펙트럼에서는 첨가제인 GMS의 peak들이 PET peak들과 함께 발견되었다.

Polyester를 용매에 녹여 얇은 필름을 금속 substrate 위에 만든 후 TOF-SIMS로 측정된 예가 Fig. 18에 제시되어 있다. 대부분 고분자들의 TOF-SIMS 스펙트럼을 살펴보면 oligomer peak series와 repeat unit peak series가 나타나는데, Fig. 19에서는 poly(ethylene adipate)의 oligomer peak(O_{EA})와 repeat unit peak(R_{EA})들의 series를 볼 수 있고, 이 peak들의 차이에 의해 각각 반복 단위의 말단기에 대한 정보를 얻을 수 있다.¹⁷

4.5. 정량분석

SIMS를 이용한 원소의 정량분석에는 분석하고자

하는 시료와 매우 유사한 표준시료를 이용하여 relative sensitivity factor를 구하는 방법이 일반적인데, 이는 1차 이온의 발생 확률이 원소에 따라 매우 다르며 또한 주위의 원소에 크게 영향받기 때문이다(matrix effect). 즉,

$$C_A = C_{AS} \times \frac{I_A / I_M}{S}$$

위 식에서 C_A , I_A , I_M 은 각각 분석 시료에서의 원소 A의 농도, 원소 A의 측정 세기, matrix 원소 M의 측정 세기를 의미하고 C_{AS} 는 표준 시료에서의 A의 농도, S는 표준 시료에서의 I_A / I_M 으로부터 얻은 relative sensitivity factor를 의미한다. 이러한 matrix factor는 측정 원소나 matrix에 따라, 혹은 측정 원소의 양이 1% 이상일 경우 크게 달라지는데, 바로 이러한 표준 시료의 필요성 및 matrix effect가 SIMS를 이용한 정량분석의 어려운 점이라 할 수 있다.

SIMS에서는 이온 생성물이 표면성분의 화학적 성

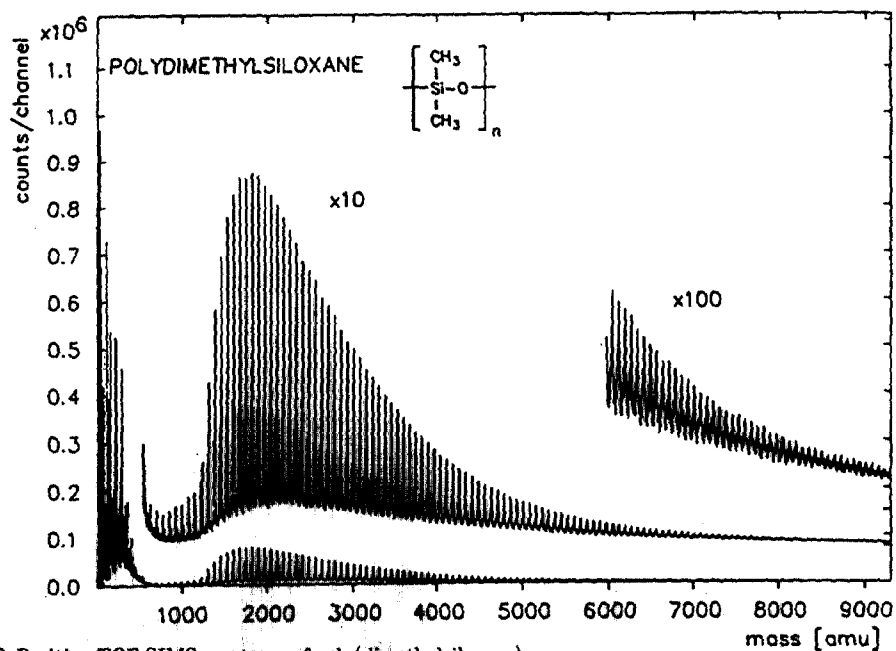


Fig. 16. Positive TOF-SIMS spectrum of poly(dimethylsiloxane)

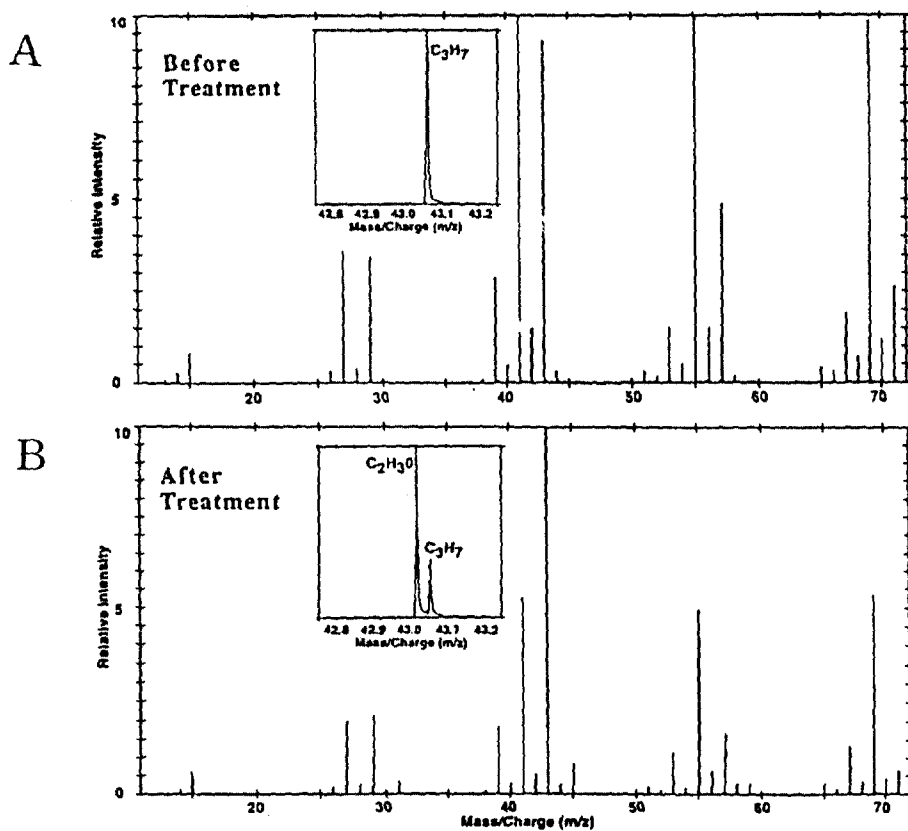


Fig. 17. Positive SIMS spectrum for polypropylene (A) before (B) after treatment of oxygen corona

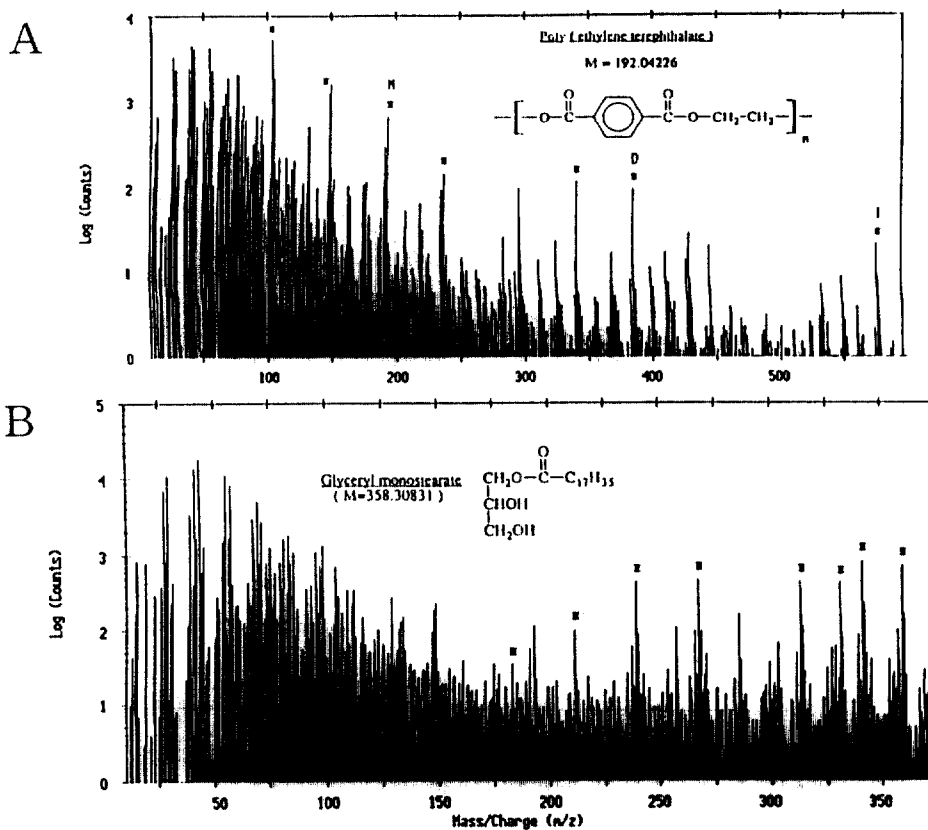


Fig. 18. Positive SIMS spectrum of poly(ethylene terephthalate) (A) without (B) with glyceryl monostearate (GMS)

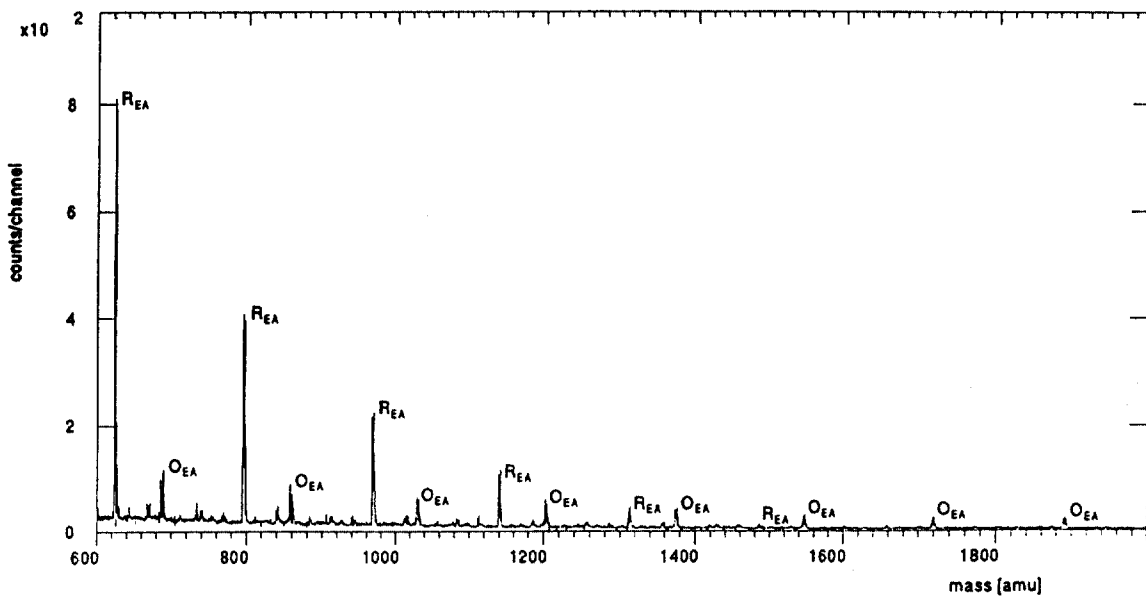


Fig. 19. Positive TOF-SIMS spectrum of poly(ethylene adipate) in the mass range $m/z = 600-2000$

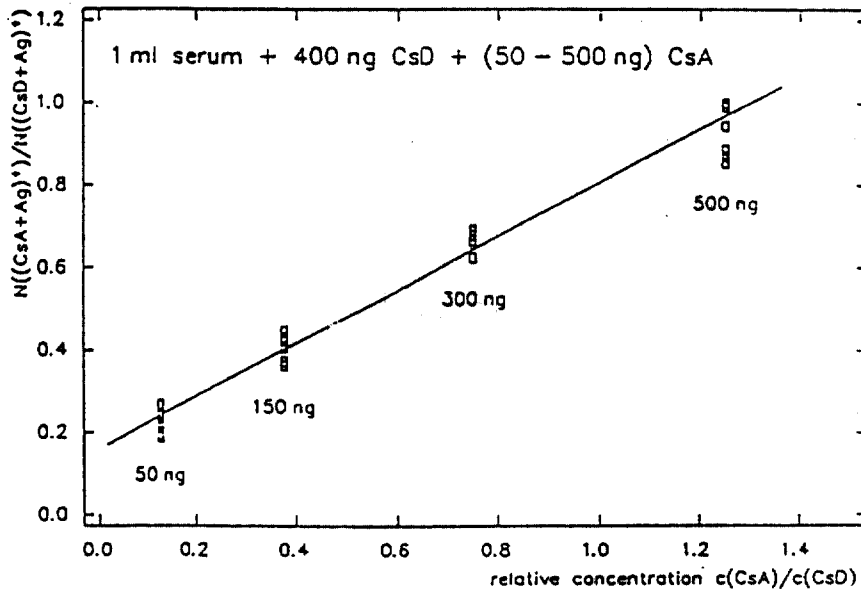


Fig. 20. Relative peak areas $N((CsA+Ag)^+)/N((CsD+Ag)^+)$ as a function of the relative concentration $c(CsA)/c(CsD)$

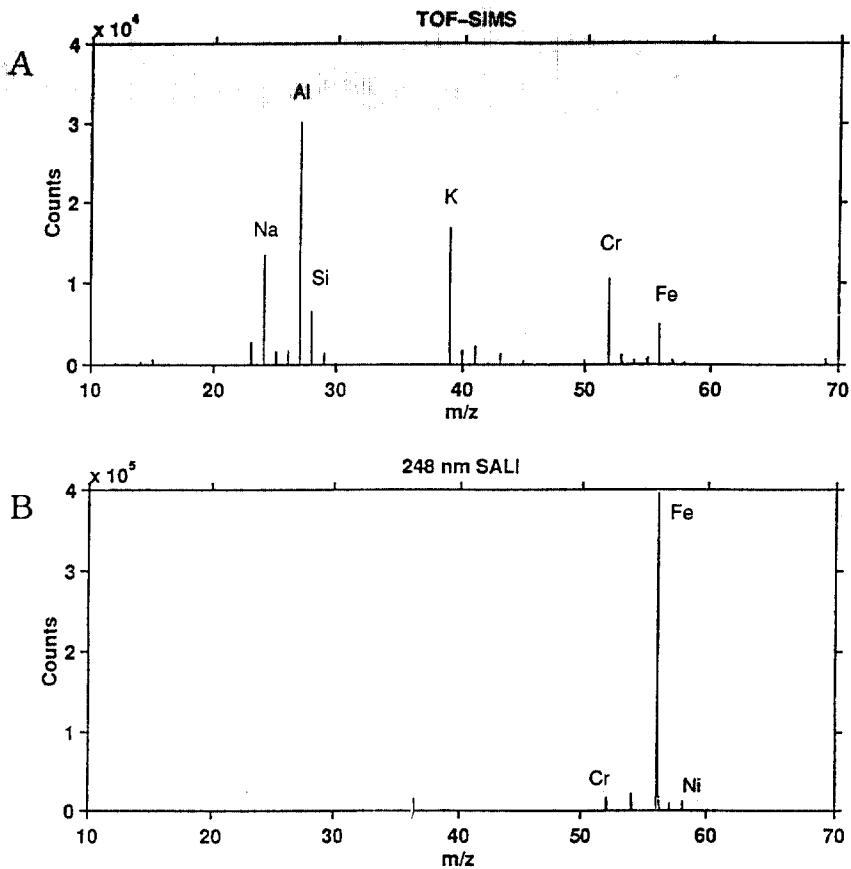


Fig. 21 (A) TOF-SIMS (B) SALI spectrum of 1154 stainless steel

질과 화학적 환경에 밀접하게 관계되므로 표준물질을 이용하여야만 생체 유액 중에 들어 있는 drug의 양을 분석할 수 있다. 내부 표준물질은 이성질체로 표지된 분자나 유사한 화학적 구조를 가진 분자를 사용할 수 있는데, 화학적으로 유사한 구조를 가진 분자가 값도 싸고 쉽게 구할 수 있는 장점이 있다. Fig. 20은 이식수술에서 중요한 역할을 하는 면역억제제인 cyclosporine A의 농도에 따른 TOF-SIMS 세기를 이용하여 얻은 검정곡선이다.¹⁸ Cyclosporine D를 표준물질로 사용하여 얻은 이 그래프로 혈청 속의 cyclosporine A의 양을 알 수 있다. 이와 같이 높은 감도와 정확도를 가진 TOF-SIMS를 정량분석에 이용할 수 있다. SIMS의 무기원소에 대한 정량성을 개선하기 위해 electron impact나 laser 등을 이용한 postionization 기술이 채택되고 있는데, 이것은 sputtering 과정과 ionization 과정을 분리시키는 방법이다. SIMS를 이용하여 분석 가능한 원소의 detection limit은 ppm 수준으로, 경우에 따라 ppm 이하의 원소분석도 가능하다.

4.6. 후이온화 분석(Postionization)

복잡하거나 알려지지 않은 물질로부터 얻은 2차 이온의 signal들을 정량화시키는 어려움 때문에 들뜬 중성자를 이온화시켜 측정하는 postionization 방법이 도래하였다. 두 가지 중요한 잇점은 첫째, 스퍼터링시 이온보다 훨씬 더 많은 중성자가 생성되며, 둘째, 이온화 사건과 스퍼터링 사건을 분리시킴으로써 매질효과를 줄일 수 있다는 것이다.¹⁹

Fig. 21은 레이저를 이용한 postionization의 정량성을 보이기 위해 1154 스테인레스의 TOF-SIMS 스펙트럼과 SALI 스펙트럼을 질량영역 $m/z = 10 \sim 70$ 에서 비교하였다. TOF-SIMS 스펙트럼에서 보여 주는 피크 세기는 전혀 그들의 농도와 상관이 없다. Na, Al, Si와 K가 1% 미만으로 존재하지만 그들의 피크가 Cr과 Fe보다 센 것이 관찰되었다. 또한 실제 성분비가 68% Fe와 19% Cr인데, 스펙트럼에서는 Cr 피크가 Fe 피크보다 더 강하다. SALI 스펙트럼에서는 성분 피크들이 정량적인 결과를 보였다. 주된 원소들의 세기가 $Fe > Cr > Ni$ 순으로 실제 성분비에 비례하였다.

Fig. 22는 F-이온 주입된 2000Å Si/SiO₂의 SIMS depth profile data와 laser postionization을 이용한 depth profile data와의 차이를 보여 준 것으로,

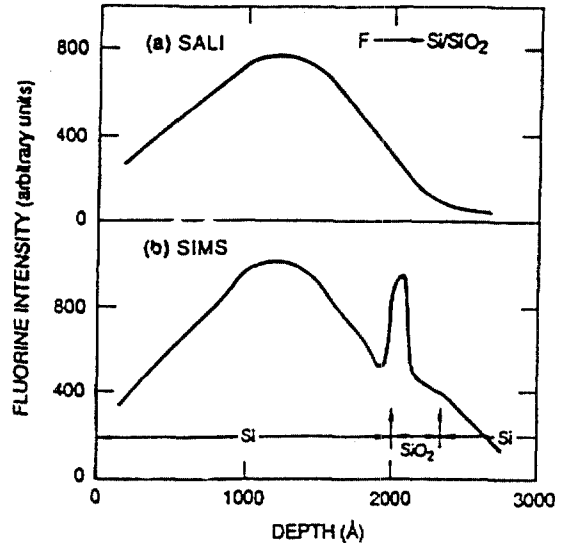


Fig. 22 (A) SALI (B) TOF-SIMS Depth Profile of F ion implanted Si/SiO₂

postionization을 사용할 경우, Si와 SiO₂의 경계면에서 나타난 SIMS의 matrix effect가 나타나지 않음을 알 수 있다.

5. 결론

가속화된 1차 이온 빔을 물질의 표면에 때린 후 튀어나오는 2차 이온들이 검출기에 도착한 시간을 측정하여 질량 스펙트럼으로 바꾸는 TOF-SIMS는 복잡한 유기분자의 표면구조 뿐 아니라 금속, 반도체, 세라믹 등 모든 종류의 물질에 적용할 수 있다. 평평한 단결정 표면 뿐만 아니라 거친 다결정성 표면, 직물, 입자, 마이크로 구조 표면 등 어떠한 구조의 시료도 측정이 가능하며, 현재 TOF-SIMS는 마이크로 전자, 촉매, 고분자 연구에서부터 임상분석, 환경분야, 그리고 모든 종류의 미세구조 기술에까지 널리 사용되고 있으며, 앞으로 그 응용분야는 더욱 확대될 것이다.

참고문헌

1. Hercules, D. M. ; Hercules, S. H., *J. Chem. Educ.*, **61**, 402-409(1984).
2. Benninghoven, A. ; Rudenauer, F. G. ; Werner, H. W. "Secondary Ion Mass Spectrometry", Chemical

- Analysis, Vol. 86, Wiley&Son, New York, 1987
3. Niehuis, E. ; Heller, T. ; Field, H. ; Benninghoven, A. *J. Vac. Sci. Technol.*, **A5**, 1243-1246(1987).
 4. Feld, H. ; Zurmullen, R. ; Leute, A. ; Benninghoven, A. *J. Phys. Chem.*, **94**, 4594-4599(1990).
 5. Riviere, J. C., "Surface Analytical Techniques", Clarendon, Oxford, 1990.
 6. Walls, J. M., "Methods of Surface Analysis", 1987.
 7. Briggs, D. and Seah, M. P., "Practical Surface Analysis", Vol. 2, Wiley&Sons, New York, 1990
 8. Benninghoven, A., *Surface Science*, **299/300**, 246-260 (1994).
 9. Benninghoven, A. ; Jaspers, D. ; Sichtermann, W. , *Appl. Phys.*, **11**, 35-39(1976).
 10. Bletsos, I. V. ; Hercules, D. M. ; Greifendorf, D. ; Benninghoven, A. *Anal. Chem.*, **57**, 2384-2388(1985).
 11. Bletsos, I. V. ; Hercules, D. M. ; vanleyen, D. ; Benninghoven, A. ; Karakatsanis, C. G. ; Rieck, J. N., *Macromolecules*, **23**, 4157-4163(1990).
 12. Chiarelli, M. P. ; Proctor, A. ; Bletsos, I. V. ; Hercules, D. M. ; Feld, H. ; Leute, A. ; Benninghoven, A., *Macromolecules*, **25**, 6970-6976 (1992).
 13. Becker, C. H. ; Gillen, K. T. ; *Anal. Chem.*, **56**, 1671(1984).
 14. Franzreb, K. ; Mathieu, H. J. ; Landolt, D., *Surf. Interface Anal.*, **23**, 641-651(1995).
 15. Grasserbauer, M. and Werner, H. W., "Analysis of Microelectronic Materials and Devices" Wiley&Sons, New York, 1991
 16. Schwieters, J. ; Cramer, H. G. ; Heller, T. ; Jurgens, U. ; Niehuis, J. ; Zehnpfenning, J. ; Benninghoven, A., *J. Vac. Sci. Technol.*, **A9**, 2864 (1991).
 17. Kim, Y. L. ; Hercules, D. M., *Macromolecules*, **27**, 7855-7871(1994).
 18. Hagenhoff, B. ; Kock, R. ; Deimel, M. ; Benninghoven, A. ; Baush, H. -J., Proceedings of SIMS VIII, J. Wiley, Amsterdam, 1992, p. 34
 19. Daiser, S. M. ; MacKay, S. G. ; Welkie, D. G. PHI Technical Bulletin no. 9002(1990).