

# MeV 이온빔 분석 기술

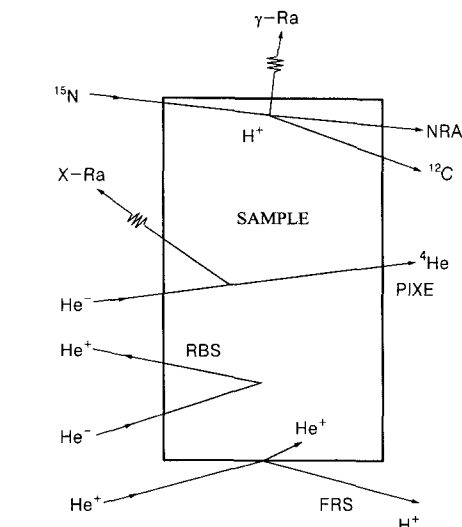
김 태 곤 · 송 종 한

## 1. 서론

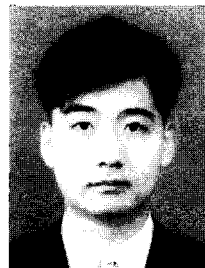
**그림 1**에서 보는 바와 같이 수 MeV의 에너지를 가진 입사 이온이 고체 시료 표면과 충돌했을 때 여러 가지의 상호 작용과 과정들이 일어난다. 입사 이온이 표적 원자의 원자가 전자나 내각 전자와 상호 작용을 하였을 때 원자를 여기시키거나 이온화시키게 되며 입사 이온이 표적 핵과 매우 가까이 접근했을 때 입사 이온과 표적 핵 사이에 쿨롱 상호 작용이나 핵 상호 작용이 일어나게 된다. 이러한 여러 가

지 상호 작용의 결과들로부터 분석하고자 하는 시료의 성분, 구조, 상호 작용 과정에 대한 정보를 얻을 수 있다.

이러한 고에너지 이온선을 이용한 분석 기술로는 **그림 1**에서 보는 바와 같이 후방산란법 (BS : Back-scattering Spectrometry), 전방산란법 (FRS : Forward Recoil Spectrometry), 핵반응법 (NRA : Nuclear Reaction Analysis), 양성자여기 X-선 검출법 (PIXE : Proton-Induced X-ray Emission)



**그림 1.** 고에너지 이온선을 이용한 분석 기술.



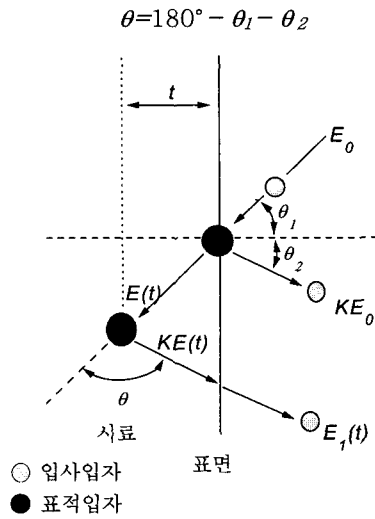
**김태곤**  
2002.2 연세대학교 물리학과 (이학박사)  
2002~ 한국과학기술연구원  
현재 Post-Doc



**송종한**  
1993.2 연세대학교 물리학과 (이학박사)  
1993~ Caltech Applied Physics and  
1994 Electrical Engineering Research Fellow  
1995~ 한국과학기술연구원 선임연구원  
2001  
2002~ 한국과학기술연구원 책임연구원  
현재

### MeV Ion Beam Analysis Technique

한국과학기술연구원 특성분석센터 (Taegon Kim and Jonghan Song, Advanced Analysis Center, KIST, P.O.Box 131, Cheongryang, Seoul 130-650, Korea) e-mail:jhsong@kist.re.kr



$$\begin{aligned}
 E_1(t) &= KE(t) - \Delta E_{out} \\
 &= KE(t) - \frac{t}{\cos \theta_2} \left. \frac{dE}{dX} \right|_{out} \\
 &= KE_0 - t \left( \left. \frac{K}{\cos \theta_1} \frac{dE}{dX} \right|_{in} + \left. \frac{1}{\cos \theta_2} \frac{dE}{dX} \right|_{out} \right)
 \end{aligned} \quad (14)$$

따라서

$$\begin{aligned}
 \Delta E &= KE_0 - E_1(t) \\
 &= t \left( \left. \frac{K}{\cos \theta_1} \frac{dE}{dX} \right|_{in} + \left. \frac{1}{\cos \theta_2} \frac{dE}{dX} \right|_{out} \right) \\
 &= Nt \left( \left. \frac{K}{\cos \theta_1} \varepsilon_{in} + \frac{1}{\cos \theta_2} \varepsilon_{out} \right) \right) \\
 &= Nt [\varepsilon]
 \end{aligned} \quad (15)$$

두께  $t$  에 대한 정보를 가지고 있는 areal density  $Nt(\#/cm^2)$  는 후방산란 측정을 통해서 얻은  $\Delta E$  와 저지단면적  $\varepsilon$  을 구함으로써 알 수 있다. 저지단면적  $\varepsilon$  을 구하는 방법은 다음과 같다.

단위 길이 당 진행시 잃는 에너지  $dE/dX$  는 그림 4에서 보는 바와 같이 에너지의 함수이므로  $\Delta E_{in}$  과  $\Delta E_{out}$  은 경로를 따라  $\varepsilon$  를 적분해야 한다. 그러나  $t$  가 작은 경우 surface energy approximation을 사용하여도 무방하다.

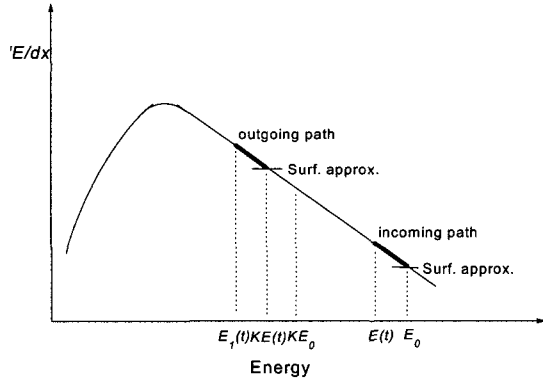


그림 4.  $dE/dX$  values used in depth analysis.

$$[\varepsilon_0] = K \varepsilon(E_0) + \frac{1}{\cos \theta_1} \varepsilon(KE_0) \quad (16)$$

그러나  $t$  가 커질 경우 Mean energy Approximation을 적용하여야 한다.

$$\begin{aligned}
 [\bar{\varepsilon}] &= K \varepsilon(\bar{E}_{in}) + \frac{1}{\cos \theta_2} \varepsilon(\bar{E}_{out}) \\
 &= K \varepsilon\left(\frac{E + E_0}{2}\right) + \frac{1}{\cos \theta_2} \varepsilon\left(\frac{E_1 + KE}{2}\right)
 \end{aligned} \quad (17)$$

여기에서 충돌 직전의 에너지  $E$  를 결정하기 위해서는 energy loss ratio method를 사용하여 구한다.<sup>1</sup>

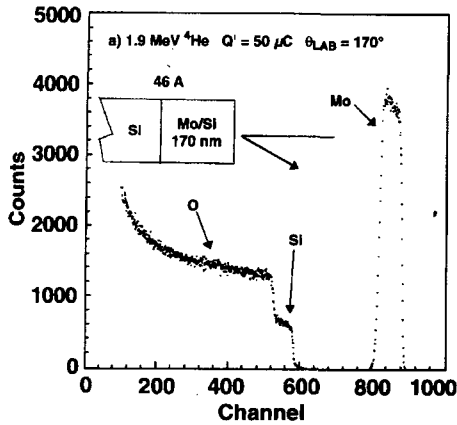
### 2.1.7 중이온 후방산란법과 공명산란법

Li, C, O, Cl 등과 같은 중이온을 사용하는 중이온 후방산란법은 무거운 원소에 대해 질량 분해능을 향상시킬 수 있다. 또한, 입사 알파입자의 에너지가 3 MeV 이상이 되면 nuclear effect로 인하여 가벼운 원소에 대한 알파입자의 후방 산란 단면적이 러더포드 산란 단면적보다 훨씬 커지게 되는 소위 공명 산란을 하게 된다. 공명산란법은 산소, 탄소와 같은 경원소 분석에 적합하다.

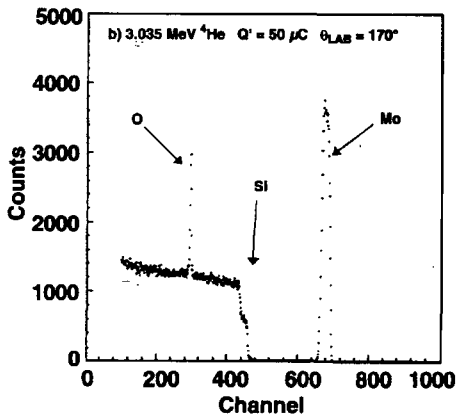
그림 5는 Si 기판 위에 Mo/Si 다층 박막의 시료에 대해 알파입자의 입사 에너지가 1.9 MeV일 때와 3.05 MeV일 때의 후방 산란 스펙트럼이다. 그림 5(b)에서 보는 바와 같이 산소의 경우 알파입자의 에너지가 3.05 MeV일 때 좁은 공명 산란 (~10 keV) 을 하게 된다.

### 2.2 후방산란법의 장단점

후방산란법의 장점으로는 첫번째, 이온 스퍼터링에



(a)



(b)

그림 5. (a) The 1.9 MeV and (b) 3.05 MeV  $^4\text{He}^+$  backscattering spectrum of Mo/Si multilayer film on a Si substrate.

의한 원소 층의 파괴가 수반되지 않으므로 SIMS나 AES 등에 비해 상대적으로 비 파괴 분석이 가능하다는 것과 두번째, 깊이 방향의 원소 조성을 신속 정확하게 알아낸다는 것과 세번째, 비교체를 요구하지 않는 정량 분석법이라는 것과 네번째, 스펙트럼의 분석이 용이하고 모의 실험에 의한 예측이 가능하다는 것과 다섯번째, 타 분석 장비처럼 초고진공을 요구하지 않기 때문에 시료의 교체 및 조작이 간편하다는 장점이 있다. 반면에 후방산란법은 다중원소로 이루어진 시료의 경우 신호의 중첩으로 인한 분석의 어려움이 있고 무거운 시료의 경우  $K$  값의 차이가 작기 때문에 질량 분해능에 문제가 있으며 경원소 분석에 단점이 있다. 그러나 이러한 단점들은 다른 고에너지 이온 분석법들을 적절히 사용할 경

우 극복이 가능하다.

### 2.3 후방산란법의 활용

- 금속, 반도체, 세라믹 신소재 박막의 깊이에 따른 조성분석
- 고분자 내 미량 무기물의 조성 정량분석
- 실리콘 등의 반도체에 이온 주입된 불순물 분석
- 금속 및 반도체의 산화막 분석
- 재료 내의 원자 확산 연구
- 금속 실리사이드 연구

## 3. 전방산란법

### 3.1 기본 개념

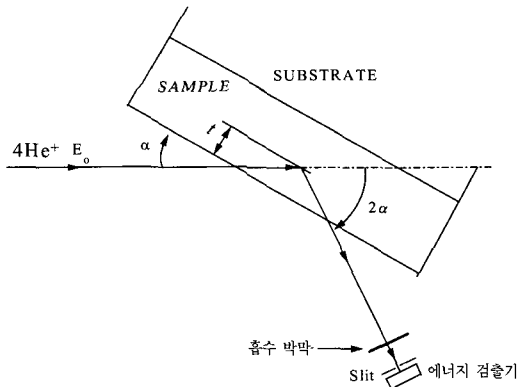
이온빔을 이용하여 무기물 (inorganic materials)에 대한 깊이 방향의 화학적 조성 분석은 후방산란법 등으로 정량 분석이 가능하여 널리 활용되어져 왔으나, 고분자의 경우 이온 조사에 의한 조사결함 (radiation damage) 때문에 최근에서야 이온빔을 이용한 분석은 고분자에 적용되기 시작하였다. 후방산란법, 전방산란법을 이용한 이온빔 분석기술은 X-ray photo-electron spectroscopy, neutron diffraction 등과 같은 다른 분석법들과 상호보완적인 관계에 있다. 후방산란법이 고분자 박막 내에 있는 무기물이나 중원소 (heavy element)를 분석 시 매우 유용하며, 전방산란법은 고분자를 구성하고 있는 경원소 즉, C, N, O 등의 깊이방향으로의 분포 혹은 이를 이용한 확산 (diffusion), 편석 (segregation) 등의 열역학적 원자의 거동을 분석에 적합하다. 이제 예와 함께 전방산란법을 이용한 고분자의 분석에 대해 기술하고자 한다.

먼저 그림 6에서 보는 바와 같이 에너지  $E$ 를 가지고  $M_1$ 이 시료에 입사하면 시료내의 원자  $M_2$ 는 아래의 관계식에 의해 에너지  $E_2$ 를 가지고 되튀겨 나온다. 이 때의 표면에 되튀겨 나온 시료 입자의 에너지  $E_2(0)$ 는

$$E_2(0) = K'E_0$$

$$\text{여기서, } K' = \frac{4M_1M_2}{(M_1 + M_2)^2} \cos^2 \theta \quad (18)$$

그리고, 깊이  $t$ 에서 되튀겨 나온 시료 입자의 에너지  $E_2(t)$ 는



**그림 6.** Schematic representation of experimental arrangement for backscattering spectroscopy and forward scattering spectroscopy.

$$\text{깊이 } t \quad E_2(t) = K'(E_0 - \Delta E_{He}) - \Delta E_H$$

$$\Delta E_{He} = \frac{dE_{He}}{dX} \left| E_0 \frac{t}{\sin \alpha} \right.$$

$$\Delta E_H = \frac{dE_H}{dX} \left| K'E_0 \frac{t}{\sin \alpha} \right. \quad (19)$$

따라서,  $\Delta E$ 는 아래와 같이 주어진다.

$$\Delta E = E_2(t) - E_2(0)$$

$$= \frac{t}{\sin \alpha} \frac{dE_{He}}{dX} \left\{ K' + \frac{dE_H}{dX} / \frac{dE_{He}}{dX} \right\} \quad (20)$$

일반적으로 사용되는 전방산란법의 각도는  $\theta = 30^\circ$ 이다. 이 각도에서 입사 이온이 3 MeV He ( $M_1=4$ ) 라면, 이에 따른 되튀긴 중수소 ( $M_2=2$ )의 에너지는 2.00 MeV이고, 되튀긴 수소 ( $M_2=1$ )의 에너지는 1.44 MeV이다.

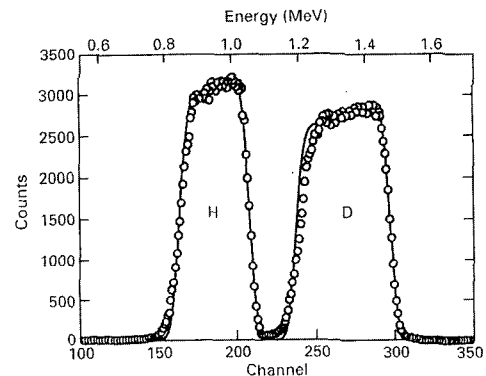
### 3.2 고분자 분석의 예

전방산란법은 일반적으로 실온 이상에서 열처리된 고분자 시료 내에 있는 수소 및 중수소의 분석에 사용된다. 고분자 시료가 급냉 과정을 거치게 되면 고온에서의 중수소 분포가 실온까지 유지되므로, 전방산란법에 의해 측정된 중수소의 분포는 고온에서의 중수소 분포와 같다. 예를 들면, polystyrene 용융체 (melt)의 확산 계수는 두 층으로 이루어진 시료를 유리전이온도 (glass transition temperature)인 100 °C 이상으로 가열한 다음 실온으로 급랭시킨 후 전방산란법 측정을 통하여 얻어질 수 있다. 전

방산란법 측정은 진공에서 이루어지기 때문에, 시료가 실온에서 휘발성이 있는 성분을 포함한 때에는 보다 저온이 요구된다. 이때의 저온은 LN<sub>2</sub>를 사용하여 시료를 냉각함으로써 쉽게 얻어질 수 있다.

전방산란법의 특성을 잘 활용하기 위해서는 때로는 적어도 하나의 고분자 층은 중수소가 첨가된 혹은 중수소로 표지 (label)된 시료를 이용하는 것이 필요하다. 절대적이진 않지만, 일반적으로 분석 시 일정한 질량 분포를 가지는 고분자가 선호되는 것처럼 전방산란법 분석은 매우 높은 분자 질량의 존재를 지니고 있어 일정한 질량의 지닌 고분자 시료의 분석에 적합하다. 다양한 질량 분포를 가지는 고분자의 경우 이를 조각냄으로써 이러한 조건을 만족시킬 수는 있으나, 일정한 질량의 고분자를 얻기 위하여 음이온중합이 가장 일반적으로 쓰이고 있다. 고분자는 polystyrene, polybutadiene, 그리고 poly (methyl methacrylate) 등을 포함하여 쉽게 음이온중합이 된다. 전방산란법 분석에 적합한 중수소화된 형태의 고분자를 만들기 위해서는 상업적으로 얻을 수 있는 중수소화된 단량체의 고분자화를 통해 얻을 수 있다. 부분적으로 중수소화된 지방질 고분자의 경우 polyisoprene 혹은 polybutadiene의 catalytic 중수소화에 의해 얻어지게 된다.

고분자 내의 조사결함 (radiation damage)은 피조사물의 종류보다는 고분자에 전달되는 에너지의 주된 함수이다. 입사 이온의 효과는 고에너지로 조사된 전자가 가지는 효과와 거의 유사하다. 그리고 전자 탐침법에 의해 분석될 수 있는 고분자는 일반적으로 전방산란 혹은 후방산란법에 의해서도 분석



**그림 7.** 수소와 중수소로 표지된 polystyrene의 균일한 혼합물에 대한 전방 산란 스펙트럼, 수소(H)와 중수소(D)에 해당하는 명확한 두 개의 피크를 얻을 수 있다.

이 가능하다. 스펙트럼을 얻는 동안 중수소의 분포가 심각하게 변하지 않는다면 이온조사에 의한 조사결함은 큰 문제가 되지 않는다.

### 3.3 확산

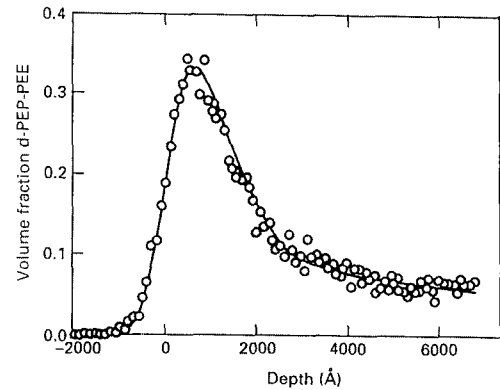
고분자의 확산은 고분자의 결정화, 고분자-고분자 계면에서의 접촉력, 고분자 혼합물 내에서 상분리 등과 같은 고분자 내의 동역학적인 과정에 대한 이해는 고분자의 응용성을 향상시키는 데 유용하므로 현재 상당한 실험적 관심이 집중되고 있다.

두개의 층을 가진 고분자/고분자 시료의 상호확산 시 가장 일반적인 경우는 다른 조성을 가진 A/B 혼합물 사이의 경계면에서 발생한다. 깊이에 따른 조성의 profile 변화는 아래와 같은 확산 방정식에 의해서 결정된다.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D(C) \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (21)$$

여기서  $C$ 는 고분자 A의 체적 국부적인 분율이고  $D$ 는 상호 확산계수이다. 상호 확산계수는 조성 분포가 직접적으로 측정되기 때문에 전방산란법에 의해 바로 결정될 수 있다. 예를 들면, 밑에 있는 층 B의 조성이  $C=C_1=0.25$ 이고 윗층 A의 조성이  $C=C_2=0.35$ 인 경우, 조성비가  $C=0.3$  근처의 범위에 있을 때 상호 확산계수가 결정되게 된다. 이런 조성범위에 대한 평균 확산계수  $D$  값은 수식 (21)를 이용하여 중수소로 표지된 고분자 시료의 전방 산란법 측정 결과로부터 깊이 분포에 따른 확산계수  $D$ 를 fitting함으로써 얻을 수 있다. 두 층으로 이루어진 혼합물에서 한 성분의 조성이 매우 작기 때문에 상호 확산계수는 희석된 성분의 추적자 (tracer) 확산계수로 대체될 수도 있다.

복잡한 확산 과정의 예로서 엉성하게 정렬 (weakly ordered)된 diblock copolymer의 자기확산을 고려해보자. A와 B 고분자 층이 poly(ethylene/propylene)-poly(ethylene) (PEP-PEE)로 이루어져 있는 경우 전방 산란 분석에 적합하도록 각각 butadiene/isoprene diblock copolymer의 수소 혹은 중수소로 표지하였다. 따라서 두 개의 고분자들은 오직 중수소의 함량의 차이만 있기 때문에 자기 확산계수를 결정하는데 적합하게 된다. 전방산란법에 의해 측정된 확산계수는 깊이 방향의 조성 분포와 일치한다. **그림 8**은 이러한 공중합체의 두 층 시료에 대한 전방 산란 측정 결과로부터 구한 깊이에 따



**그림 8.** 실험적으로 얻어진 확산 실험에 대한 수소의 깊이 분포.

른 조성 분포이다. 이러한 조성 분포를 얻기 위하여 한 층에 대한 확산계수만을 고려하여 fitting을 하게 되면 확산 방정식의 적당한 해를 구할 수 없다.

**그림 8**에서 보는 바와 같이 이 시료의 64%가  $D=9 \times 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 이고 나머지 34%가  $D=1.5 \times 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 로 가정한다면 얻어질 수 있다.

**그림 8**에서 실선은 확산 방정식의 해로서 최대 반폭치 80 nm를 가지는 Gaussian 형태로 장비의 분해능 함수의 convolution을 나타낸다.

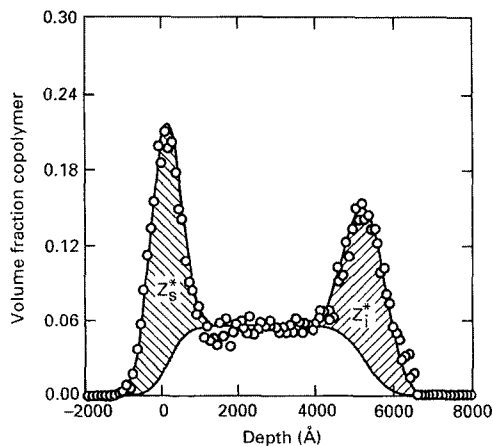
### 3.4 Equilibrium Behavior

확산 과정을 이용하면 시간의 경과에 따라 혼합물이 평형상태에 도달하는 과정을 규명할 수 있다. 또한 전방산란법은 완전히 열역학적 평형상태에 도달한 계를 연구하는 데에도 사용될 수 있다. 비록 아직 완전히 정립되지는 않았지만, 전방 산란법을 이용하면 단일중합체 혼합물의 평형상태 거동을 결정하는 데 매우 유용하다. 예를 들어, 순수하게 수소로만 표지된 고분자 B 위에 순수하게 중수소만으로 표지된 고분자 B로 이루어진 이중층 시료를 생각해보자. A와 B 고분자가 완벽하게 혼합될 수 없을 때 장시간에 걸친 열처리 후에 최종적 평형상태의 시료는 두 개의 완전히 다른 두 개의 층으로 이루어진다. 즉, A가 주된 성분이고 소량의 B를 함유한 층이 B가 주된 성분이고 소량의 A를 함유한 층 위에 있게 된다. 두 층의 조성비는 이 시료가 열처리 온도에 따른 두 성분의 동시 존재비를 나타낸다. 동시에 존재하는 성분에 대한 측정 기술은 작은 조성비를 가진 성분이 수 % 정도인 약하게 상분리된 계에 대해 더욱 효과적이다. 계면 편석 실험의 예로서, matrix polymer가 polystyrene

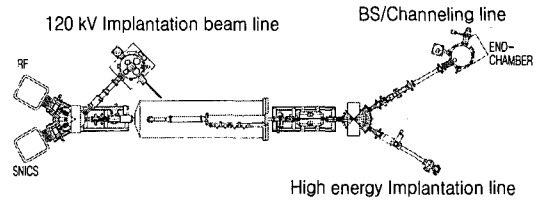
이고 중수소로 표지된 polystyrene/poly(2-vinyl-pyridine) (dPS/PVP) block polymer가 첨가되었고, substrate는 PVP 단일중합체인 상황을 고려해 보자. PVP와 PS 단일중합체는 서로 다른 고분자에는 용해도가 0으로서 같이 존재할 수 없다. **그림 9**는 전형적인 평형상태인 시료의 깊이의 함수로서 공중합체의 조성비를 나타낸다.  $x=0$ 인 PS 표면에서 그리고,  $x=500$  nm인 PS/PVP 계면에서 상당한 량의 공중합체 편석이 있을 것이라는 것을 알 수 있다. **그림 9**에서 빗줄 친 영역과 관련이 있는 표면 ( $z_s^*$ )과 PS/PVP 계면 ( $z_i^*$ )에서 여분의 공중합체 사슬은 정량적으로 전방산란법에 결정될 수 있다. PS 표면에서 여분의 공중합체 사슬은 계면에서 블록 공중합체 교질입자들 (micelles)의 선호 형성 때문이다. 이러한 교질입자들은 dPS(deuterated polystyrene)로 둘러싸인 PVP core를 구성하는 copolymer core의 구형 집합체이다.

#### 4. 실험 장치

**그림 10**은 KIST에 설치되어 있는 2 MV tandem형 입자 가속기의 개략도를 보여 주는 것으로 이온원으로부터 생성된 하전입자는 Pelletron 가속기를 통과하여 MeV단위의 에너지를 갖게 되고, 빔을 집속시키고 질량분석을 할 수 있는 사극집속전자석 및 질량분석용 전자석이 있으며 일정한 산란각을 유지시키고 빔 크기를 작게 조절하기 위한 Colli-



**그림 9.** 실험적으로 얻어진 계면 편석 실험에서의 중수소로 표지된 원소의 분포.



**그림 10.** Schematic diagram of 2 MV accelerator for BS/channeling and implantation

mator가 있다. 특히 KIST가속기는 H를 추출할 수 있는 Alphasource 이온원, Si를 비롯한 Metal 이온을 추출할 수 있는 SNICS(Source of a Negative Ions by Cesium Sputtering) 이온원이 있으며 pre-acceleration이 120 kV까지 가능하게 되어 있다. 이러한 점을 살려 120 kV ion implanter가 설치되어 있고 또한 MeV ion implantation beam line도 설치되어 있어 분석용으로서 뿐만 아니라 ion implanter로도 활용할 수 있도록 되어 있다. 표적함 내부에는 신호를 검출하는 표면장벽 에너지 검출기와 표적함내 시료이송장치인 goniometer는 2축 병진 및 3축 회전운동이 가능하며, 정확한 기하학적 측정을 위하여 병진운동 시 0.01 mm, 회전시 0.01°의 정밀도를 지니고 있으며 goniometer에는 직경 5 cm의 원형 sample holder가 부착 가능하도록 되어 있어 한번에 여러 시료 (5~10개)를 진공을 깨지 않고 측정할 수 있도록 되어 있다. 또한 faraday cup을 통하여 입사입자의 전하량을 측정하는 charge integrator가 있다. 일반적으로 분석시 시료에 조사되는 빔 전류의 범위는 10~100 nA의 범위이며, pulse pile-up현상을 막아주기 위해서는 빔 전류를 줄여야만 하나, 측정 시간이 오래 걸리게 되므로 적당한 빔 전류의 선택이 요구된다.

#### 참고 문헌

1. W. K. Chu, J. W. Mayer, and M.-A. Nicolet, "Backscattering Spectrometry", Academic Press, London, 1978.
2. E. Rutherford, *Phil. Mag.*, **21**, 669 (1911).
3. H. A. Bethe, *Ann. Phys.*, **5**, 325 (1930).
4. F. Bloch, *Ann. Phys.*, **16**, 285 (1933).
5. K. N. Tu, W. K. Chu, and J. W. Mayer, *Thin Solid Film*, **25**, 403 (1975).
6. J. Lindhard, *Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk.*, **34**(14), 1 (1965).
7. O. B. Firsov, *Soviet Phys. JEPT*, **6**, 539 (1957).
8. J. H. Barrett, *Phys. Rev.*, **B3**, 1527 (1971).