

Atom Probe Tomography를 이용한 나노 스케일의 조성분석: I. 이론과 설비

정우영¹, 방찬우¹, 구길호¹, 박찬경^{1,2,*}

¹포항공과대학교 신소재공학과, ²포항 나노기술집적센터

Nano Scale Compositional Analysis by Atom Probe Tomography: I. Fundamental Principles and Instruments

Woo-Young Jung¹, Chan-Woo Bang¹, Gil-Ho Gu¹, Chan-Gyung Park^{1,2,*}

¹Department of Material Science and Engineering, POSTECH, Pohang 790-784, Korea

²National Center for Nanomaterials Technology (NCNT), Pohang 790-784, Korea

(Received June 3, 2011; Revised June 23, 2011; Accepted June 24, 2011)

ABSTRACT

Even though importance of nano-scale structure and compositional analysis have been getting increased, existing analysis tools have been reached to their limitations. Recent development of Atom Probe Tomography (APT), providing 3-dimensional elemental distribution and compositional information with sub-nm scale special resolution and tens of ppm detection limit, is one of key technique which can overcome these limitations. However, due to the fact that APT is not well known yet in the domestic research area, it has been rarely utilized so far. Therefore, in this article, the theoretical background of APT was briefly introduced with sample preparation to help understanding APT analysis.

Keywords : Atom probe tomography, Field evaporation, Pulsed laser atom probe, Energy compensator, Focused Ion Beam

서 론

나노 수준의 구조 및 조성분포에 따라 재료의 물성특성이 크게 변화되고, 또한 독특한 특성을 나타내는 것이 알려지면서, 단순한 2차원적 구조 및 조성 제어에서 벗어나 나노 영역에서의 3차원적 원자분포를 제어하고자 하는 시도가 이루어지고 있다. 미세영역의 미세조성분포를 제어하기 위해서는 정밀한 분석이 뒷받침되어야만 한다. 그러나 현재까지 주로 이용되고 있는 분석장비인 투과전자현미경(Transmission Electron Microscope, TEM), 2차 이온 질량분광기(Secondary

Ion Mass Spectroscopy, SIMS), X선 회절 분석기(X-Ray Diffractometer, XRD), 주사탐침현미경(Scanning Probe Microscope, SPM) 등은 각각의 고유 영역에서 매우 강력한 성능을 발휘하고 있으나, 최근 반도체 소자의 20 nm 공정 진입과 나노 재료 소자 연구의 활성화 등 점차 분석해야 할 영역이 작아지고 물질 내 조성제어가 정밀해져감에 따라 점차 그 한계를 드러내고 있다. 일례로, 기존의 TEM을 이용한 분석은 2차원 이미지를 통하여 3차원 구조를 해석해야 하는 한계를 가지며, 에너지손실 분광법(Electron Energy Loss Spectroscopy, EELS)은 조성분석이 수 at.% 이상의 함량이 있어야만 가능하여 ppm 레벨의 극소량의 도펀트(dopant)나 불순

* Correspondence should be addressed to Prof. Chan-Gyung Park, Department of material science and engineering, POSTECH, San 31, Hyoja-dong, Nam-gu, Pohang 790-784, Korea. Ph.: (054) 279-2139, Fax: (054) 279-5168, E-mail: cgpark@postech.ac.kr

물(impurity) 분석에 취약하다는 단점이 있다. 또한, SIMS는 ppb 수준의 조성분석이 가능하지만, 공간분해능이 수백 nm 이상으로 나노 재료의 분석에 있어 제한적이다. 또한 SIMS 분석은 2차원 조성분석에 특화되어 있어 3차원 정보를 제공해주지 못한다는 문제점을 가지고 있다(Thompson et al., 2007; Portavoce et al., 2011).

최근 주목을 받고 있는 Atom Probe Tomography (APT)는 sub-nm의 공간 분해능과 수십 ppm수준의 detection limit을 통해 기존의 분석법으로는 불가능했던 원자 스케일에서 원자의 위치와 농도를 결정해 주는 국소 분석 장치로서 원자의 분포를 3차원으로 재현하여 형상 및 조성의 정보를 얻을 수 있는 분석기술이다. APT는 크게 전계이온현미경(Field Ion Microscope, FIM), 비행 시간형 질량분석기(Time Of Flight mass spectrometer, TOF)로 이루어져 있으며, 철강, 합금소재 등 다양한 금속재료에서의 나노 스케일의 분석에 많이 응용 되고 있다. 특히 B, C, N, O과 같은 경량원소의 정량 분석이 가능하기 때문에 재료 내 존재하는 미세 석출물의 정량분석에 결정적인 역할을 하고 있으며, 중수소를 사용한 재료 내 수소의 분포분석 사례도 보고된 바 있다(Takahashi et al., 2010). 최근에는 femto-second 레이저펄스를 이용한 저전도성 물질의 전계증발법이 도입되어 기존의 전계펄스만으로는 분석이 불가능 했던 반도체 재료와 저항이 매우 높은 부도체 재료의 분석 또한 가능해 짐에 따라 그 활용 범위와 가능성이 점차 확대 되고 있다(Gault et al., 2006). 특히, 기존의 분석법으로는 더 이상 공정을 따라 잡을 수 없는 한계에 부딪힌 반도체 분야에서, APT는 그 한계를 극복할 수 있는 유일한 분석 장비로 각광받고 있다.

현재까지도 레이저 성능 향상 및 질량분해능(mass resolution) 향상 등, 발전중인 APT는 세계적으로 널리 보급되어 가고 있으며 다양한 분야에서 그 성과를 보이고 있다. 국내에는 현재 포항 나노기술직접센터에 2007년도에 유일하게 설치되어 현재까지 운용 중에 있다. 그러나 국내에서도 다양한 연구 및 산업분야에서도 충분히 활용되고 우수한 성과를 나타낼 수 있음에도 불구하고, 잘 알려져 있지 않아 아직 활용이 많지 않은 실정이다. 따라서 본 논문에서는 3편에 걸쳐 각각 원리, 전자재료에서의 응용, 금속재료에서의 응용에 대해 소개하고자 하며, 본 편에서는 기존에 발표되어온 APT의 원리에 대해 간략히 추려 설명하고자 한다.

APT분석을 위한 침상시편 준비법

APT는 1951년 펜실베이니아 주립대의 Müller에 의해 발명된 FIM으로부터 시작하여 이후 지속적인 기술 개발 끝에 각광받는 최신 분석기술로 발전해 왔다(Müller, 1951). FIM은 침상의 시편에 20 kV가량의 고전압을 가하여 시편표면

의 결상가스를 이온화 시키고 이때 방출되는 결상이온을 형광관에 충돌시켜 시편 표면의 원자구조정보를 얻는 장치다. FIM의 분석에는 고진공이 필요하며 결상가스로는 주로 He, Ne, H₂이 사용된다. 이때 시편 끝단에 가해진 전계강도(F)는 다음과 같이 표현된다.

$$F=V/\beta r \text{ (V/m)}$$

V는 인가된 전압, r은 시편 끝단의 곡률반경, β 는 시편의 형상에 따른 상수로 2~5정도의 값을 가진다. 결상가스의 전계이온화에 필요한 F값은 기체의 종류에 따라 다르며, He의 경우 4.4×10^{10} V/m으로 이를 적용하면 FIM분석에 필요한 시편 끝단의 곡률반경 r은 약 50 nm 이하가 된다(Müller, 1956). FIM분석은 일반적으로 10^{-5} Pa 이상의 진공(APT의 경우 10^{-10} Pa) 및 60 K 이하의 저온으로 유지되고 있는 분석 챔버 내에서 이루어진다. FIM상의 시야각은 100° 정도이며 렌즈를 사용하지 않으므로 반경 40°내의 이미지의 왜곡은 거의 없으며 이미지의 배율은 약 10⁶배 정도이다. FIM분석을 위해서는 시편에 고전압을 가해야 하므로 주로 금속 시료의 결정구조를 분석하기 위해 사용된다. 그러나 시편이 고융점 금속이 아닌 경우 전계이온화를 위해 시편에 가해지는 전압을 높이다 보면 결상가스 뿐만 아니라 시편표면 원자 자체의 전계증발현상이 일어나기 시작한다(Müller, 1956). 이는 FIM에서는 억제해야 할 요소이지만 이를 역으로 이용하면 새로운 정보를 얻는 것이 가능하다. 이 시편 표면원자의 전계증발현상을 이용한 분석장비가 APT이다(Fig. 1(a)). 시편의 전계증발에 필요한 전계강도는 물질에 따라 다르지만, 일반적으로 $3 \sim 10 \times 10^{10}$ V/m이며 이때 인가되는 전압은 2~20 kV정도이다. 즉, APT분석에 있어 가장 중요한 것은 50 nm 이하의 곡률반경을 가지는 예리한 침상시편을 가공하는 것이다.

따라서, 먼저 시편준비법에 대해 기술하고자 한다. APT의 분석을 위해서는 끝단의 곡률반경이 50 nm 이하인 침상의 시편을 만들어야만 한다. 금속 시료의 경우 전해 연마 법을 사용하면 간단하게 제작이 가능하다. 전해연마를 위한 가장 이상적인 금속 시료의 형태는 수백 μ m의 직경을 가지는 와이어이며, 벌크 시료의 경우 $1 \times 1 \text{ mm}^2$ 이하의 단면을 가지는 직육면체로 가공한 후 전해연마를 실시한다. 전해연마법 중 일반적으로 쓰이는 방법은 micro-전해연마법이다. micro-전해연마법을 이용한 시편 가공은 다음의 과정을 거친다. 먼저, 백금선으로 만들어진 직경 3 mm 정도의 고리에 표면장력을 이용해 전해액을 담는다. 그 후 고리 가운데에 시편을 통과시킨 후 앞·뒤로 움직이며 전류를 흘려, 시편을 연마하고 광학현미경으로 관찰하며 그 정도를 조절하는 방식을 사용한다. 대부분의 금속의 경우는 전해연마법으로도 충분히 시편의 제작이 가능하다(Müller, 1969).

Larson 등이 금속 다층박막을 분석하기 위해 처음 사용한

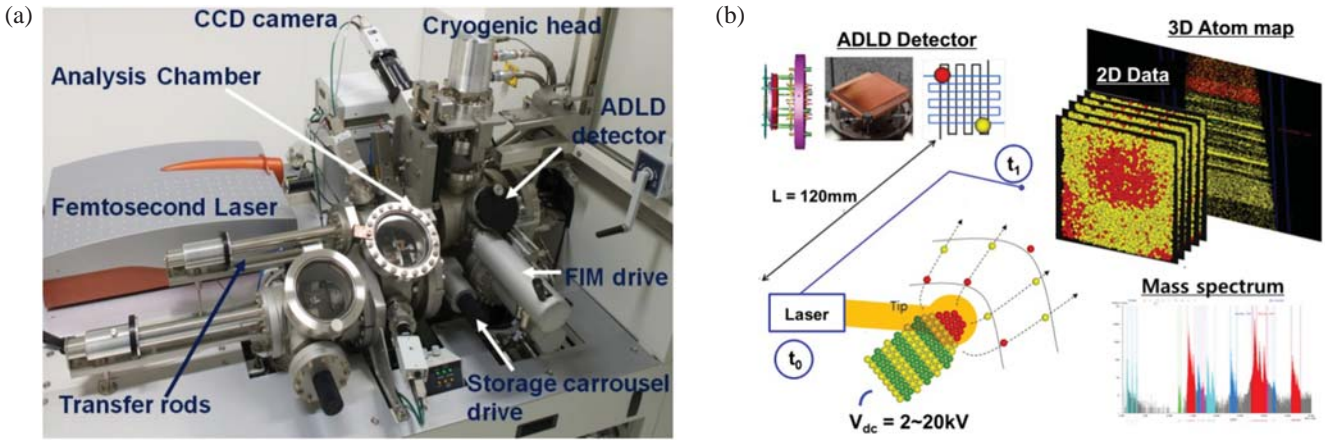


Fig. 1. Laser-assisted Wide Angle Tomographic Atom Probe (LA-WATAP, CAMECA). (a) Photograph of LA-WATAP. Each components were labeled. (b) Conceptual illustration showing analysis system flow of APT (Gu et al., 2009).

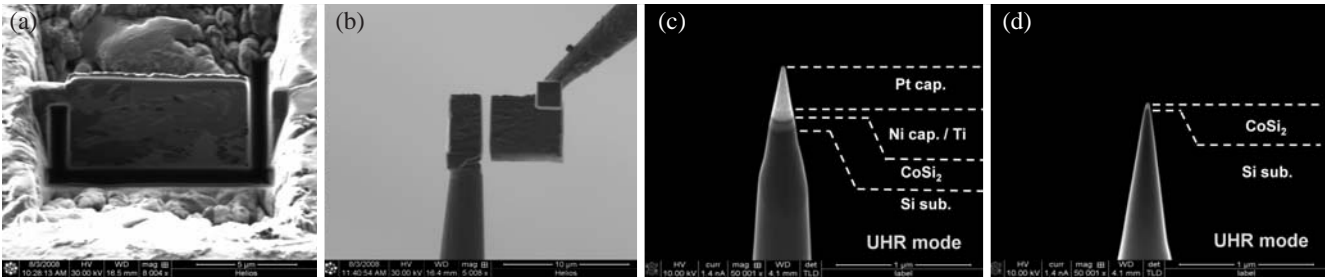


Fig. 2. Process of AP sampling. (a) After trench ion milling on a sample surface with Pt passivation layer, (b) Lift sample carve out and attach on the prepared W post. (c) By controlling annular ion milling on the sample, (d) the AP sample within intended analysis volume can be achieved.

집속이온빔(Focused Ion Beam, FIB)법은 Ga이온으로 시편을 연마하는 방식으로(Larson et al., 1999), 주로 특정부위에서 원하는 영역을 취한 후 W 탐침 선단에 붙여 환형가공하는 ‘lift-out’ FIB가공법이 주로 사용된다(Colijn et al., 2004; Thompson et al., 2005). 이 가공법을 Fig. 2를 통해 알아보면 다음과 같다. (a) 먼저 시료의 이미지를 관찰하며 원하는 영역 주위를 30 keV가량의 고에너지 이온빔을 사용해 H모양으로 트렌치 식각을 한 후 탐침에 Pt 등을 사용해 붙이고 들어낸다. (b) 이 후 전해연마로 준비된 post에 시편을 올리고 남은 시료를 잘라낸다. (c) APT의 깊이방향 분석 영역은 수백 nm 정도이므로 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope, SEM) 이미지로 시편의 상태를 관찰하면서 원하는 영역이 시편 끝단에 위치할 때까지 식각한다. (d) 마지막으로 이온식각 과정에서 손상을 입은 영역을 제거하기 위해 5 keV 정도의 낮은 에너지로 최종 식각을 실시한다. FIB법은 고배율의 SEM 이미지와 이온이미지를 통해 분석하고자 하는 특정영역을 선택할 수 있어 시편을 제조하는 데에 매우 유용하며 반도체, 자성박막, 다층박막, 분말 또는 귀금속 류 등 전해연마법을 적용하기 곤란한 다양한 시료에서 폭넓게 적용

되고 있다. 특히 FIB법은 복잡한 구조의 메모리 소자와 같은 3차원 나노구조를 갖는 반도체 소자의 분석에 필수적이며, 보호막을 증착하면 시료 극 표면 영역의 분석 또한 가능하기 때문에 대부분의 구조가 표면 수백 nm에 구현되어 있는 LED에서도 주로 사용된다. 금속재료에서도 특정한 결정립계나 석출물 등의 특정영역 분석이 필요한 경우 FIB법을 사용해야 한다. 또 철강재료와 같이 서로 다른 상이 혼재하거나 결정립간의 식각률이 매우 다른 시료에 micro-전해연마법을 사용할 경우 표면 요철이 발생하기 때문에 전해연마를 마친 시편에 FIB법을 추가로 적용해 선단을 매끄럽게 환형 연마하는 과정을 거치기도 한다.

Conventional Atom Probe Tomography

APT분석의 개념적인 흐름은 Fig. 1(b)를 통해 살펴볼 수 있다. 먼저 시편 표면의 원자 층을 전계펄스를 이용하여 한 층씩 순차적으로 이온증발시켜 형광판 대신 시간이 동기화된 TOF-위치 민감형 검출기에 충돌한 이온의 좌표, 이온의

비행시간, 정전압, 펄스전압 및 펄스 수를 raw데이터로 기록한다. 그 후 컴퓨터 계산을 통해 각 이온의 질량/전하 비 (mass to charge ratio)를 계산하여 원자종류를 결정하고, 검출기에 충돌한 좌표값(X_d, Y_d)을 배율(M)로 나눈 원자의 각 펄스별 원소 위치좌표값($X_i=X_d/M, Y_i=Y_d/M$)을 더해 2차원 원소분포지도도를 구성한다. 이후 누적된 2차원 데이터를 3차원으로 재구성하면 시편 내 원자의 3차원 분포지도도를 얻을 수 있다. 이 아이디어가 1967년 Müller 교수 등이 최초로 고안한 1D-APT에서 지금까지 발전해온 APT의 핵심 원리이다(Müller et al., 1968; Tsong, 1990; Miller, 2000)

이를 좀더 자세히 기술하면 다음과 같다. 시편 표면의 원자는 전계펄스에 의해 전하를 띄고 검출기로 비행한다. 초기 위치에너지로부터 변환된 전계증발이온의 최종 운동에너지와 비행거리는 이미 알고 있으므로 펄스가 가해진 시간부터 검출기까지 이동하는데 걸린 시간을 정확히 측정하면, 검출된 이온의 질량/전하 비를 다음과 같은 식을 통해 계산할 수 있다.

$$\frac{m}{n} = 2e(\alpha V_{dc} + \beta V_p) \left(\frac{t}{l} \right)^2$$

n 은 이온의 전하량, V_{dc} 는 시편에 걸린 정전압, V_p 는 펄스의 최대 전압, l 과 t 는 각각 비행거리와 비행시간이며, α 와 β 는 정전압과 펄스전압의 효율과 관련된 매개변수이다. 이때 $V_{dc} + V_p$ 는 이온이 가지는 초기 위치에너지 및 최종 운동에너지와 같다. 이 계산 결과를 통해 각 원소마다 가능한 m/n 값을 비교하면, 검출기에 부딪힌 이온이 어떤 원소인가를 결정하는 것이 가능하다. 단, 이온은 다양한 전하량을 띄고 증발되며, 화합물의 경우 전하를 띤 분자상태로도 증발되므로 mass spectrum을 분석함에 있어 다양한 경우에 대한 고려를 해주어야 한다. 특히, Si_3N_4 의 경우 $^{28}Si^+$ 와 $^{28}N_2^+$, 또 철강의 경우 $^{54,56}Fe^{2+}$, $^{55}Mn^{2+}$ 와 같이 m/n 이 근소하게 겹치는 등, 일부 분석이 어려운 경우가 발생한다. 따라서 높은 질량 분해능으로 원자의 m/n 을 정밀하게 측정하는 것이 APT에서 가장 중요한 요소 중 하나다.

이온의 검출효율은 질량에 의존하지 않고 일정하지만 물질간의 서로 다른 전계증발강도는 분석간에 반드시 고려되어야 하는 요소이다. 서로 다른 원소가 시편 내에 존재할 경우 전계증발강도가 낮은 원소가 V_{dc} 에 의해 증발되거나 전계증발강도가 높은 원소가 $V_{dc} + V_p$ 에 의해 증발되지 않을 경우 제대로 된 분석이 불가능해진다. 따라서 일반적인 경우 원소를 증발시키지 않으면서 충분히 높은 안전한 V_{dc} 에서 20% 정도의 큰 V_p 를 사용하여 분석을 수행한다. 이때의 V_p/V_{dc} 를 pulse fraction이라고 하며 중요한 분석 요소 중 하나다. Fig. 3는 서로 다른 물질간의 전계증발강도가 온도가 내려감에 따라 그 차이가 줄어드는 것을 보여준다. 즉, 특정원소의 우선증발은 시편을 극저온으로 냉각시킴으로써 억

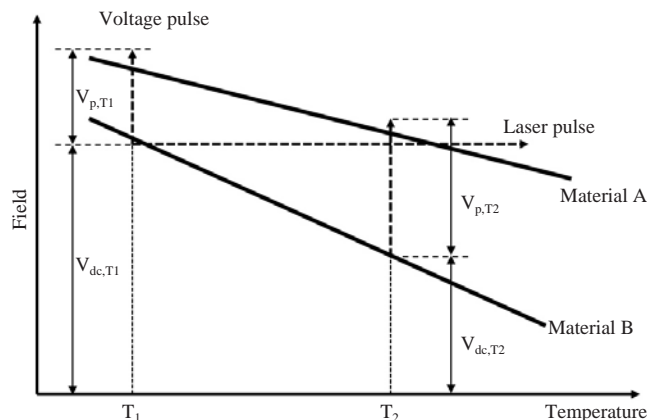


Fig. 3. Effect of voltage and laser pulse on the different materials depending on electric field and temperature. As specimen temperature decreases, standing voltage increases and voltage pulse fraction decreases. Using Laser pulse can evaporate without additional voltage pulse causing stress on the specimen.

제가 가능하다. 단, 시편의 온도를 낮추면 전계증발을 위해 필요한 전계강도가 높아져 더 큰 고전압이 필요하게 된다. 고전압이 걸린 시편에는 금속의 이상강도에 가까운 수치인 전계응력($\sigma = F^2/8\pi$)이 가해진다. 이는 시편의 파괴를 일으키기에 충분한 값으로, 올바른 분석을 위해서는 각 재료마다의 최적의 분석조건을 찾는 과정이 필요하다.

Energy Compensated Atom Probe Tomography

APT에 부착되는 위치민감형 검출기는 다양한 방식으로 개발되어 왔다. Micro-Channel Plate (MCP)의 뒷면의 전하를 다수의 wedge & strip type의 양극을 사용하여 측정하는 방법, 고속 CCD카메라로 MCP의 형광판에 이온이 충돌하여 형성하는 밝은 원자점의 좌표를 기록하는 방법, 그리고 최근에는 고속의 femto second 펄스에 대응되는 검출기로 서로 수직인 지연선을 사용하는 방식으로 개발되어 왔다(Cerezot et al., 1988; Miller, 1991; Deconihout et al., 1998). 위치민감형 검출기의 중요한 특성은 이온이 2개의 이온이 동시에 서로 다른 장소에 도달해도 각각 다른 원자 위치로 결정할 수가 있어야 한다는 것이다. 이는 초기의 APT에서 발생하던 큰 문제점 중에 하나였으나, 최근의 위치민감형 검출기에서는 동시에 MCP에 충돌하는 이온의 위치도 명확히 구분할 수 있도록 개선이 되었다. 또한 위치민감형 검출기의 중요한 특성은 원자 획득속도가 높아야 한다는 것이다. 현재의 검출기는 15분의 분석시간 내에 부피 내 원자 수 10^7 개 정도까지 획득이 가능하다. 마지막으로 가장 중요한 특성은, 높은 질량 분해능을 통해 서로 다른 원소를 명확히 구분해야 하며, matrix 효과를 보정하여 질량분석의 신뢰성을 높여야 한

다는 것이다 (Blasvett et al., 1993).

원자를 전계증발 시키기 위해 시편에 고전압을 가할 경우 이 에너지가 시편 표면의 원자에 모두 같은 양으로 전달되지는 않는다. 따라서 같은 전계펄스에 증발된 같은 종류의 이온간에도 수 % 이내의 에너지 결손이 발생하여 정확한 질량/전하 비율을 결정할 수 없게 된다. 이는 질량분해능의 저하로 이어지며, 앞에서 언급한 Si/N, Fe/Mn와 같은 유사한 질량/전하 비율을 가지는 원소를 구분해 낼 수 없게 된다. 따라서 높은 질량분해능을 얻기 위해서는 에너지 보상기를 도입하여 에너지 결손을 보상해 주어야 한다. 에너지 보상기는 이온의 비행방향에 정전 반사판 역할을 수행하는 전극을 부착하여 비행하는 이온을 반사하는 방식을 이용한다. 정전 반사판에는 이온이 가지는 최고 에너지보다 수 % 높은 전압을 인가하여, 높은 에너지를 가지는 이온은 깊은 위치에서, 낮은 에너지를 가지는 이온은 얇은 위치에서 반사가 일어나도록 한다. 그 결과 높은 에너지의 이온보다 낮은 에너지의 이온이 비행거리가 짧아지고 최종적으로 같은 비행시간을 가지게 되어 질량분해능의 향상을 가져온다. 에너지 보상기를 이용한 증발이온 검출기는 이전 1차원 AP에서 널리 사용되었으나, 3차원 AP개발 초기에는 바로 도입되지 않았다. 이는 넓은 분석영역에서 수집되는 증발 이온의 위치정보가 정확히 유지되지 않을지도 모른다는 우려가 있었기 때문이다. 그러나 이후 반사판을 사용한 에너지 보상법은 분석에 오류를 초래할 정도의 위치정보 오차를 발생시키지 않는다는 것이 Cerezo 등에 의해 실험적으로 증명되었으며, 이어 에너지 보상형 3차원 AP가 개발되었다 (Cerezo et al., 1998).

Laser Assisted Atom Probe Tomography

금속시료는 전계증발을 이용한 APT법으로도 충분히 분석이 가능한 반면에 반도체 및 절연체 등은 금속에 비해 높은 전계증발 강도를 가진다. 따라서 낮은 전도성을 가지는 취성 재료에 금속 분석조건보다 높은 고전압 하의 전계펄스를 이용해 분석을 실시하면 시편에 F^2 에 비례하는 전계응력이 발생하여 분석 중 파괴가 빈번히 발생한다. 이 문제를 해결하기 위해 Kellogg 및 Tsong은 레이저 펄스를 전계펄스를 대체할 새로운 에너지 pulse원으로 사용하여 1980년 Pulsed Laser Atom Probe (PLAP)를 학계에 처음 보고하였다 (Kellogg et al., 1980). PLAP는 강전계로 인한 시편의 전계응력을 최소화할 수 있는 것으로 알려져 있다. 초기 레이저 광원의 불안정성 및 레이저펄스를 이용한 이온화의 조절이 어려운 점 등이 문제로 제기되었으나 꾸준한 발전을 통해 현재 Cameca사의 LA-WATAP (Laser Assisted Wide Angle Tomographic Atom Probe) 및 LEAP (Local Electrode Atom Probe)의 기본적인 구성요소로 자리잡게 되었다. 현재 사용

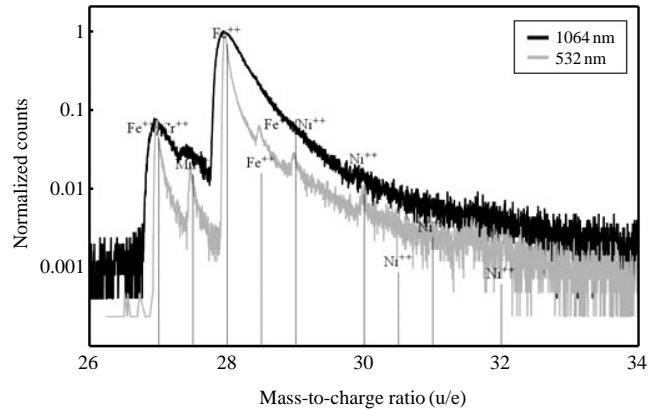


Fig. 4. Effect of laser wavelength on the mass spectrum. As wavelength decreases from 1064 nm to 532 nm, resolving power (FWHM $M/\Delta M$) of stainless steel increases from 77 ± 3 to 391 ± 12 (Bunton et al., 2007).

되고 있는 femto-second 레이저펄스는 2006년에 개발되었으며, APT의 적용범위를 넓히고 우수하고 안정적인 성능으로 분석속도 향상 및 신뢰도 향상에 비약적인 발전을 가져왔다 (Gault et al., 2006).

시편 위에 조사되는 레이저펄스는 표면원자의 에너지를 순간적으로 높여 원자의 증발을 돕는다. 순수 전계증발과 레이저를 이용한 전계증발의 상관관계는 Fig. 3를 통해 나타나 있다. 레이저를 사용한 이온화는 기존의 전계펄스를 사용한 이온 증발법에 비해 많은 장점을 가지고 있으며 정리하면 다음과 같다. 첫째, 분석간 발생하는 전계응력으로 인한 시편의 파괴가능성을 줄인다. 둘째, 반도체, 절연체 등 저전도성 물질의 분석이 가능하다. 셋째, 보다 높은 질량 분해능을 얻을 수 있으며, 배경노이즈를 크게 감소시킨다 (Tsong et al., 1982). 특히 장파장보다는 UV영역의 단파장 레이저를 사용하는 것이 더 높은 분해능을 얻을 수 있는 것으로 알려져 있다. Fig. 4은 레이저의 파장이 짧아질 수록 질량 분해능 (FWHM $M/\Delta M$)의 척도인 예리한 mass spectrum를 나타내는 것을 보여준다. 그러나 레이저펄스의 사용으로 인한 표면 원자의 진동은 공간분해능의 저하를 가져온다. 따라서 PLAP 분석 시 일반적으로 pulse fraction은 20% 이하로 하여야 하며, 그 이상에서는 분석상의 오류를 가져오는 것으로 알려져 있다. 이는 에너지를 받은 원자가 증발 전 표면에서 이동하는 현상으로 인해 야기된다 (Bunton et al., 2007).

기본 분석 정보와 응용분석법

일반적인 3D-APT의 분석 영역은 시편의 구성물질 및 가공 상태에 크게 의존하나 대체로 X, Y축으로 100nm 이하, 깊이 방향으로는 수백 nm 정도이며, 수평방향으로는 0.3 nm, 수직

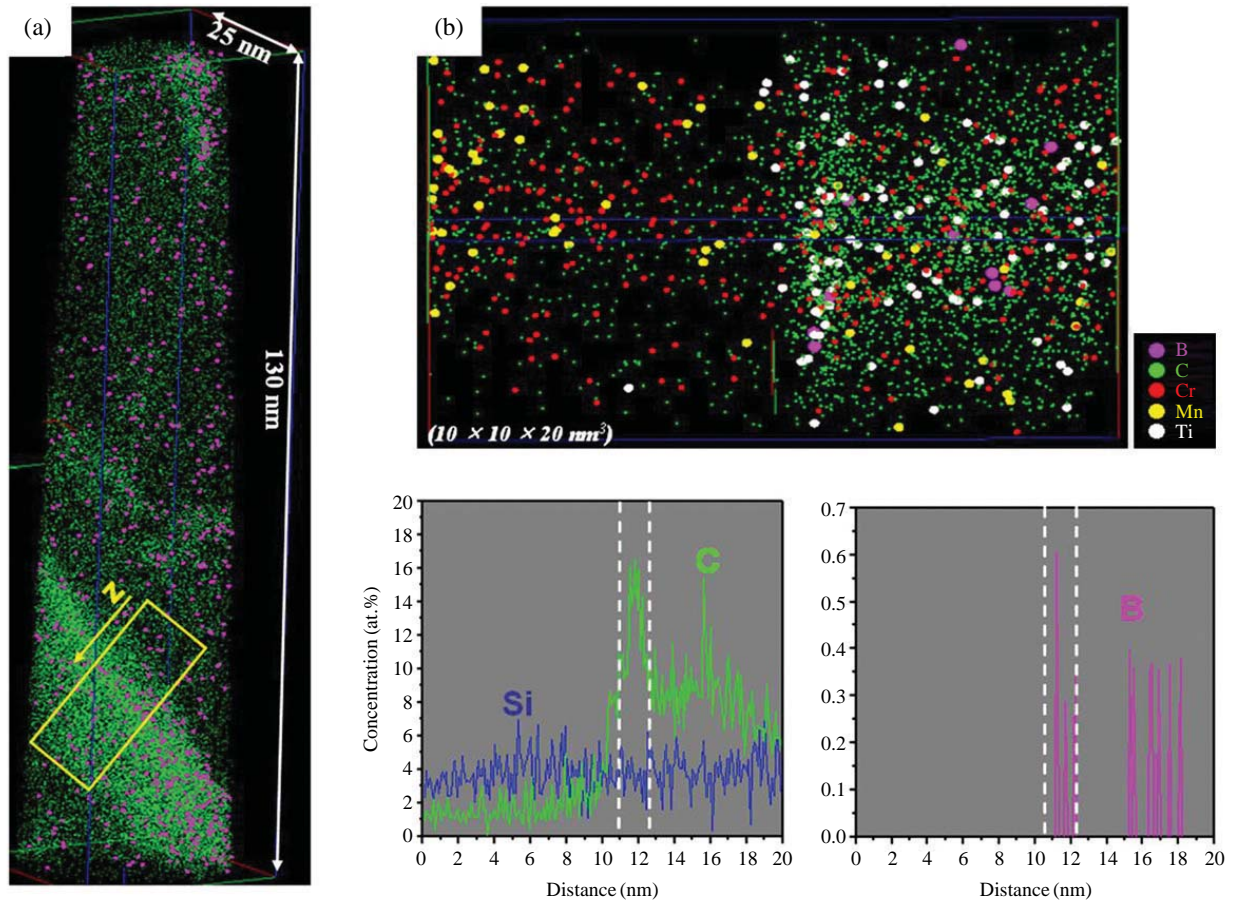


Fig. 5. The result obtained by APT analysis. (a) 3D Atom map of Boron steel containing 100 ppm Boron and (b) composition profile showing solute segregation within retained austenite and grain boundary (Seol et al., 2010).

방향으로 0.2 nm의 공간 분해능을 가진다(Gault et al., 2009). 10^7 개 이상의 원자의 3D map은 시편의 구조정보를 시각적으로 바로 볼 수 있을 뿐만 아니라 각 원소별 mapping이 가능하며, 통계처리를 통해 10 ppm 정도의 정확도를 갖는 조성 정보 및 국소영역의 조성 정보를 제공해 준다. Fig. 5는 대표적인 APT분석 결과를 보여준다(Seol et al., 2010). Fig. 5(a)는 시편을 구성하고 있는 각 원소를 선택적으로 표시한 3차원 원자분포지도로 이미지를 통해 B와 C가 상 내부 및 상 경계에 편석된 것을 직관적으로 보여주며, 보다 정확한 수치를 Fig. 5(b)과 같이 상경계를 가로지르는 $10 \times 10 \times 30 \text{ nm}^3$ 의 국소 선택영역에서 수행된 조성 프로파일 분석결과를 통해 제공해 준다.

APT분석을 통한 농도 데이터는 원하는 영역내의 검출된 원자 수를 합산하여 구해진다. 전체 검출된 원자의 수는 수 천만 개이나, 만약 전체 데이터 중 특정 국소영역 내에서의 조성분석을 시행할 경우 필연적인 통계 오차가 뒤따른다. N 을 검출원자의 수, x (at.%)를 농도라고 하면, 표준오차 σ 는 다음과 같다.

$$\sigma = \sqrt{\frac{x(100-x)}{N}}$$

즉, 100개의 원자에서 10 at.%의 농도를 결정할 때, 그 표준오차는 3 at.%이며 2σ 를 통계 오차라 하면 실제 농도는 10 ± 6 at.%가 된다. 이 통계오차는 원자의 개수가 100배 증가할 때마다 10배 감소한다. 따라서 APT를 이용한 농도분석 데이터의 신뢰성은 분석부피 내의 검출된 원자 수에 따라 결정된다. 즉, 검출된 원자수가 많지 않을 경우, 단순한 통계오차와 농도 변조를 혼동하여 판단할 수 있기 때문에, 분석자의 주의가 요구된다. 따라서 신뢰성 있는 조성분석 결과를 얻기 위해서는 충분히 많은 원자를 이용해 결과를 얻은 후 통계적 검증작업을 거쳐야 한다.

원소별 3차원 분포지도, 농도 프로파일 이외에도 APT는 국소영역에서의 농도변화와 관련된 다양한 분석결과를 제공해준다. 같은 조성을 가지는 위치를 연속적으로 연결하여 하나의 면으로 보여주는 Iso surface analysis, 수 나노 사이즈의 용질원자 응집체 분석에 용이한 Cluster identification, 분석

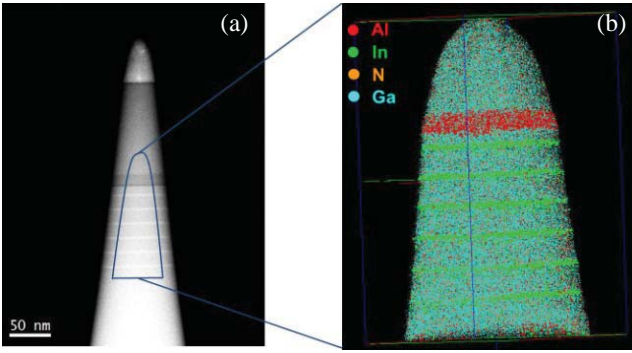


Fig. 6. (a) Scanning transmission electron image and (b) 3D atom map of same LED specimen containing multi quantum well structure. Analyzed volume of APT was showed in (a) (Gu, Unpublished data).

영역내의 농도 변화를 등고선과 같은 색상의 변화로 보여주는 Iso curve mapping, 특정 관심영역만을 선택 및 추출하여 분석할 수 있도록 하는 Square selection 등이 가능하다(Miller, 2000). APT가 제공하는 이 같은 국소영역에서의 조성정보는 나노구조 석출물의 조성분석, 스피노달 분해 등으로 형성되는 합금내의 나노조직 형상 및 조성분석, 다결정 재료의 입계 및 다층박막에서의 계면 등 원소의 입계편석 분석 등에 폭넓게 응용되고 있다(Färber et al., 2000; Vaumousse et al., 2003; Rachbauer et al., 2009). 그러나 APT분석으로 결정 구조를 결정하는 것은 가능하지 않기 때문에, 특성 상이나 결정구조를 분석하기 위해서는 TEM 및 XRD 분석 등 구조를 결정할 수 있는 분석기법을 병행하여야 한다(Gorman, 2007; Gault et al., 2008). 특히, Fig. 6과 같이 TEM분석을 통해 알 수 있는 시편의 구조정보는 검출기에서 수집한 2차원 원자지도를 3차원으로 재구성하는 데에 반드시 필요한 요소이다. 또한 SIMS를 통해 얻어지는 마이크로 스케일에서의 조성정보는 나노 스케일에서 이루어지는 APT조성 분석의 신뢰성을 높이는 방법으로 사용된다(Ronsheim et al., 2008; Seol et al., 2010). 따라서, 신뢰성 있는 APT분석을 위해서는 FIB 및 TEM, SIMS를 사용한 종합적 분석이 수행되어야 하며, 이는 특정 국소영역의 3차원 구조 및 조성을 결정하는 유일한 분석기법이라고 할 수 있다.

요 약

본 논문에서는 FIM에서 Conventional APT를 거쳐 Laser Assisted APT까지 발전해온 APT의 원리 및 이론에 대해 간략하게 설명하였고 APT분석법만의 시편 준비법에 대한 내용도 다루었다. 철강재료 등 다양한 금속재료에서 나노 스케일의 미세조직 및 정량분석에 많이 응용 되어왔고 최근에는 femto-second 레이저펄스를 이용해 전계펄스만으로는 분석

이 불가능 하였던 반도체 및 부도체 재료의 분석 또한 가능해짐에 따라 그 활용 범위와 가능성이 크게 확대 되었다. APT가 제공하는 국소영역의 조성정보는 나노구조를 가지는 소재의 분석에 필수불가결한 분석법으로 현재 다양한 분야에서 응용이 이루어지고 있다. 이어지는 APT의 응용편에서는 앞에서 기술한 APT분석법을 반도체, 저차원 소재 및 금속분야에서 적용한 사례들을 소개하고 각각 응용된 분석기법에 대해 설명하고자 한다.

참 고 문 헌

- Blavette D, Deconihout B, Bostel A, Sarrau JM, Bouet M, Menand A: The tomographic atom probe: A quantitative three-dimensional nanoanalytical instrument on an atomic scale. *Rev Sci Instrum* 64 : 2911-2919, 1993.
- Bunton JH, Olson JD, Lenz DR, Kelly TF: Advances in pulsed-laser atom probe: instrument and specimen design for optimum performance. *Microsc Microanal* 13 : 418-427, 2007.
- Cerezo A, Godfrey TJ, Sijbrandij SJ, Smith GDW, Warren PJ: Performance of an energy-compensated three-dimensional atom probe. *Rev Sci Instrum* 69 : 49-58, 1998.
- Cerezo A, Godfrey TJ, Smith GDW: Application of a position-sensitive detector to atom probe microanalysis. *Rev Sci Instrum* 59 : 862-866, 1988.
- Colijn HO, Kelly TF, Ulfing RM, Buchheit RG: Site-Specific FIB preparation of atom probe samples. *Microsc Microanal* 10 : 1150-1151, 2004.
- Deconihout B, Renaud L, Costa GD, Bouet M, Bostel A, Blavette D: Implementation of an optical TAP: preliminary results. *Ultramicroscopy* 73 : 253-260, 1998.
- Färber B, Cadel E, Menand A, Schmitz G, Kirchheim R: Phosphorus segregation in nanocrystalline Ni-3.6 at.% P alloy investigated with the tomographic atom probe (TAP). *Acata Mater* 48 : 789-796, 2000.
- Gault B, Geuser F, Stephenson LT, Moody MP, Muddle BC, Ringer SP: Estimation of the reconstruction parameters for atom probe tomography. *Microsc Microanal* 14 : 296-305, 2008.
- Gault B, Moody MP, Geuser F, Haley D: Origin of the spatial resolution in atom probe microscopy. *Appl Phys Lett* 95 : 034103-043705-3, 2009.
- Gault B, Vurpillot F, Vella A, Gilbert M, Menand A, Blavette D, Deconihout B: Design of a femtosecond laser assisted tomographic atom probe. *Rev Sci Instrum* 77 : 043705-043705-8, 2006.
- Gorman B: Atom probe reconstruction refinements by pre- and post-analysis TEM structure quantification. *Microsc Microanal* 13 : 1616-1617, 2007.
- Gu GH, Park CG, Nam KB: Inhomogeneity of a highly efficient InGa_N based blue LED studied by three-dimensional atom probe tomography. *Phys Status Solidi RRL* 3 : 100-102, 2009.

- Kellogg GL, Tsong TT: Pulsed-laser atom-probe field-ion microscopy. *J Appl Phys* 51 : 1884-1193, 1980.
- Larson DJ, Foord DT, Petford-Long AK, Liew H, Blamire MG, Cerezo A, Smith GDW: Field-ion specimen preparation using focused ion-beam milling. *Ultramicroscopy* 79 : 287-293, 1999.
- Miller MK: *Atom Probe Tomography*, Springer, New York, NY, pp. 1-23, 157-194, 2000.
- Miller MK: Concepts in atom probe designs. *Surf Sci* 246 : 428-433, 1991.
- Müller EW: Field Desorption. *Phys Rev* 102 : 618-624, 1956
- Müller EW: The field ion microscope. *Z phys* 131 : 136-142, 1951.
- Müller EW, Brandon DG: Field ionization of gases at a metal surface and the resolution of the field ion microscope. *Phys Rev* 102 : 624-631, 1956.
- Müller EW, Panitz JA, McLane SB: The atom-probe field ion microscope. *Rev Sci Instrum* 39 : 83-86, 1968.
- Müller EW, Tsong TT: *Field Ion Microscopy Principles and Applications*, Elsevier, New York, pp. 109-127, 1969.
- Portavoce A, Blum I, Mangelinck D, Hoummada K, Chow L, Carron V, Labar JL: Boron clustering in implanted NiSi. *Scripta Mater* 64 : 828-831, 2011.
- Rachbauer R, Stergar E, Massl S, Moser M, Mayrhofer PH: Three-dimensional atom probe investigations of Ti-Al-N thin films. *Scripta Mater* 61 : 725-728, 2009.
- Ronsheim P, Flaitz P, Hatzistergos M, Molella C, Thompson K, Alvis R: Impurity measurements in silicon with D-SIMS and atom probe tomography. *Appl Surf Sci* 255 : 1547-1550, 2008.
- Seol JB, Gu GH, Lim NS, Das S, Park CG: Atomic scale investigation on the distribution of boron in medium carbon steels by atom probe tomography and EELS. *Ultramicroscopy* 110 : 783-788, 2010.
- Takahashi J, Kawakami K, Kobayashi Y, Toshimi T: The first direct observation of hydrogen trapping sites in TiC precipitation-hardening steel through atom probe tomography. *Scripta Mater* 63 : 261-264, 2010.
- Thompson K, Flaitz PL, Ronsheim P, Larson DJ, Kelly TF: Imaging of arsenic Cottrell atmospheres around silicon defects by three-dimensional atom probe tomography. *Science* 317 : 1370-1374, 2007.
- Thompson K, Lawrence D, Larson DJ, Olson JD, Kelly TF, Gorman B: Strategies for fabricating atom probe specimens with a dual beam FIB. *Ultramicroscopy* 102 : 287-298, 2005.
- Tsong TT: *Atom-Probe Field Ion Microscopy*, Cambridge University Press, pp. 31-71, 1990.
- Tsong TT, McLane SB, Kinkus TJ: Pulsed-laser time-of-flight atom-probe field ion microscope. *Rev Sci Instrum* 53 : 1442-1448, 1982.
- Vaumousse D, Cerezo A, Warren PJ: A procedure for quantification of precipitate microstructures from three-dimensional atom probe data. *Ultramicroscopy* 95 : 215-221, 2003.

< 국문초록 >

최근 나노 영역에서의 구조분석과 조성분석의 중요성이 증대되고 있으나, 기존의 분석장비들은 한계에 부딪히고 있다. 최근 개발된 APT는 nm 이하의 공간분해능과 수십 ppm수준의 detection limit으로 원소의 3차원분포와 조성정보를 제공해 주는 분석장비로서, 이러한 기존 분석의 한계를 극복할 수 있는 새로운 분석장비이다. 그러나 국내에는 아직 잘 알려지지 않아 활용이 미미한 실정이다. 따라서, 본 논문에서는 APT에 대한 이해를 돕기 위해 APT분석의 원리와 시편준비에 대해 소개하였다.