

에너지 분산형 미세열량측정에 관한 자료조사

김중현 · 박관순 · 오창섭[†]

한국과학기술정보연구원

(2014년 1월 16일 접수, 2014년 3월 17일 수정, 2014년 3월 17일 채택)

Survey on microcalorimetry about EDS

J.H.Kim, Ryu · K.S.Park · J.C.S.OH[†]

KISTI, ReSEAT Program

(Received 16 January 2014, Revised 17 March 2014, Accepted 17 March 2014)

요 약

본 에너지 분산형 미세열량측정에 관한 자료는 에너지 분산형의 우수한 조작 성능을 유지하면서 파장 분산형과 비슷한 정도의 에너지 분해능을 가질 수 있도록 개선한 것으로 광범위한 에너지의 X선을 검출할 수 있다. X선을 검출하기 위해서 이용되는 파장 분산형은 에너지 분해능이 우수하지만 X선의 파장에 대해 검출 각도를 변화시켜야 하고 검출하고자 하는 특정 X선 종류에 따라 몇 가지의 검출기를 필요로 하고 있다. 그러나 에너지 분산형의 검출기는 한 개의 검출기로 광범위한 X선을 동시에 검출할 수 있으며 조작 방법도 비교적 용이하다. 그러나 에너지 분산형은 에너지 분해능이 우수하지 못 하고 또한 인접한 에너지를 갖는 X선은 그 피크가 중첩되어 구별하기가 어려운 경우도 있다. 에너지 분해능은 파장분산형이 2~20 eV이고 에너지 분산형은 140~180 eV로 상당한 차이가 있다.

주요어 : 미세열량측정, 에너지분산형, 파장분산형, X선검출, 에너지분해능

Abstract - We have surveyed on microcalorimetry which we can treat with energy dispersive spectrometer(EDS) as wavelength dispersive spectrometer(WDS), to be developed in order to make higher energy resolution as to detect X-ray peak as high as wavelength dispersive spectrometer(WDS). When we take into consideration about energy resolution, Wavelength dispersive spectrometer is 2~20eV and energy dispersive spectrometer is 140~180eV.

Key words : microcalorimetry, energy dispersive spectrometer(EDS), wavelength dispersive spectrometer(WDS), X-ray peak, energy resolution.

1. 서 론

X선을 검출하기 위해서는 일반적으로 파장분산형(WDS : Wavelength Dispersive Spectrometer)과 에너지분산형(EDS : Energy Dispersive Spectrometer)의 검출기를 사용한다. 전자의 WDS는 에너지분해능

이 우수하지만, X선의 파장에 대하여 검출각도를 변화시켜야 하는 점과 검출대상의 특성 X선 종류에 대응하는 몇 가지의 검출기를 필요로 하는 등, 조작성에 열악하다. 그러나 후자인 EDS는 1개의 검출기로 광범위한 에너지를 갖는 X선을 동시에 검출할 수 있으며, 조작방법도 비교적 용이하다. 하지만, 에너지분해능이 우수하지 못하며, 인접한 에너지를 갖는 특성 X선은 피크가 중첩되어 식별할 수 없게 되는 경우가 있다. 에너지분해능은 WDS와 EDS에서 각각 2~20

[†]To whom corresponding should be addressed.

KISTI, ReSEAT Program, Daejeon 305-806, KOREA
Tel : 042-869-0767 E-mail : chspoh@daum.net

eV, 140~180 eV로 상당한 차이가 있다.

본 기술해설에서 소개하는 마이크로 칼로리메트리 EDS (Microcalorimetry EDS)는 에너지분산형의 우수한 조작성을 유지하고, 파장분산형에 필적할 정도의 에너지분해능을 개선한 것이다. 즉, 광범위한 에너지의 X선을 약 10 eV의 고에너지분해능으로 동시에 검출을 할 수 있다. 이와 같은 마이크로 칼로리메트리 EDS의 개발을 미국의 NIST (National Institute of Standards and Technology)의 연구그룹이 정열적으로 진행하고 있다[1-11]. 그 밖에도 일본[12,13]이나 독일[14]의 연구그룹이 초고에너지분해능의 X선 검출기의 개발을 진행하고 있지만, 여기에서는 미국 NIST의 그룹이 지금까지 학회[1-7]나 논문[8-11]에 발표된 개발결과를 중심으로 기술한다.

2. 검출기 개요

그림 1은 검출기 전체의 개략도이다. 반도체를 이용한 일반적인 EDS와 유사한 구조를 나타내고 있지만, 마이크로 칼로리메트리 EDS는 100 mK 혹은 그 이하인 극저온에서의 조작을 필요로 하기 때문에 액체질소나 액체수소로 냉각시키는 것과 함께 단열소자 냉각장치 (ADR : Adiabatic Demagnetization Refrigerator)를 사용한다. 검출기는 이와 같은 냉각

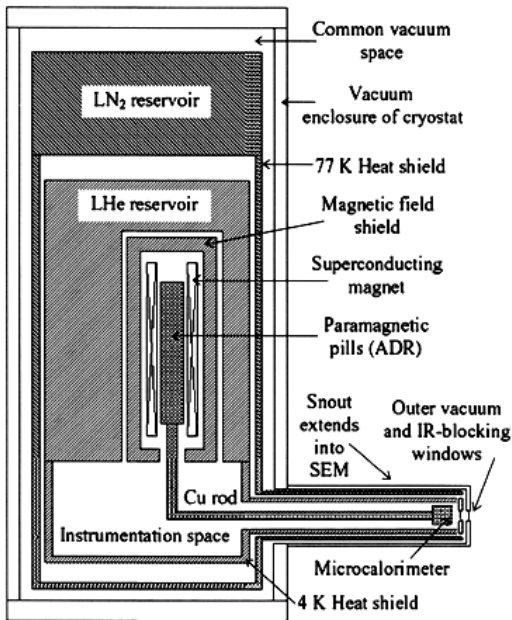


Fig. 1. Microcalorimetry EDS의 개략도

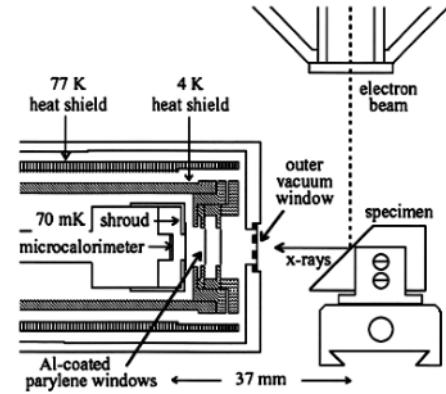


Fig. 2. 검출기 선단부와 시료와의 상대적 위치 관계.

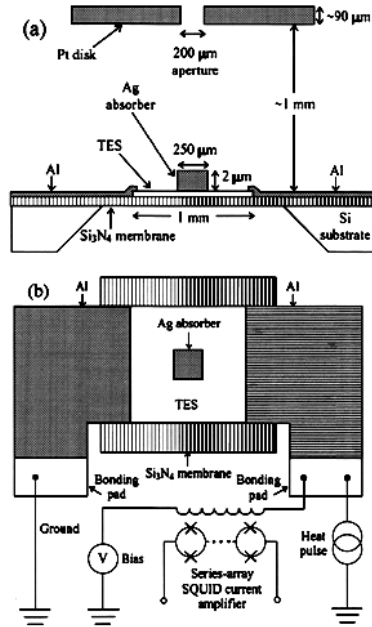


Fig. 3. 검출부 구조의 모식도

시스템을 포함하여 주사전자현미경 (SEM : Scanning Electron Microscope)에 장착할 수 있게 개량되었다. 그림 2에 검출기 선단부와 시료와의 상대적인 위치관계를 모식적으로 나타내었다. 일반적인 반도체 EDS 검출기와 유사하며, 시료에서 발생한 X선은 검출기 창을 통하여 내부로 유도된다. 그림 3은 X선 검출부의 구조를 모식적으로 확대한 것으로, (a)는 X선 진행방향에 평행한 면에서, (b)는 X선 진행방향에 수직인 면에서 본 경우이다.

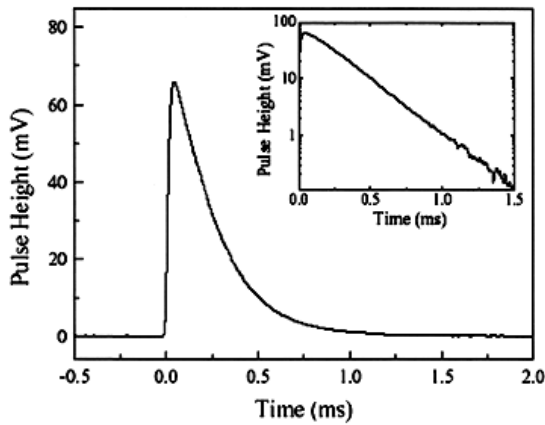


Fig. 4. 5.9 keV MnK α 선에 응답한 펄스 신호

3. X선 검출기구

그림 3(a)에 나타낸 Pt의 aperture를 통과한 X선은 Ag absorber (250×250×2 μ m³)에서 흡수되며, X선 광자 에너지는 열로 변환된다. 이 Ag 흡수체 아래에는 Al막과 Ag막의 2층으로 구성된 초전도 전위단 센서 (TES : Transition-Edge Sensor)라고 하는 박막이 있다. 이 TES의 초전도 전이온도는 Al막의 두께를 105 nm, Ag막의 두께를 45 nm로 하는 것에 의해 100 mK 정도로 조정된다. X선을 흡수하는 것에 따라 온도가 상승된 Ag 흡수체는 TES의 온도를 전이온도 이상으로 상승시켜 전기저항을 증가시킨다. TES에는 바이어스 전압이 걸려 있기 때문에 TES의 전기저항 증가에 따라서 전류값이 감소한다. 이 전류값의 변화를 초전도양자간섭장치 (SQUID : Superconducting Quantum Interference Device)로 증폭하여 측정한다. X선 에너지에 대하여 온도상승량 (즉, 전기저항 증가량)이 다르기 때문에, X선 에너지 (종류)를 식별할 수 있다. 또, 온도변화에 따른 전기저항변화의 회수로 X선 광자수 (강도)를 알 수 있다. 최근에는 이와 같은 Al-Ag계 이외에, Mo-Cu계도 이용되고 있다.

4. 검출기 특성

4.1. 응답속도와 측정속도

TES에서의 전기저항 증가에 따라 자동적으로 주울(Joule) 발열량이 억제되기 때문에, X선에 대한 응답속도는 빠르다. 더구나, ADR (단열소자냉각장치)

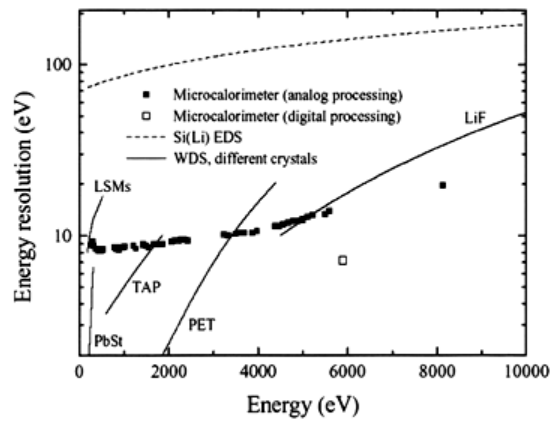


Fig. 5. 에너지분해능과 X선 에너지와의 관계.

에서 초전도 전이온도보다 낮은 온도 (70 mK 정도)로 유지시키면 전이온도 부근에 유지시킨 경우보다도 10배 이상 빠르게 된다. 그림 4에 나타낸 것과 같이, 5.9 keV인 MnK α 선에 대한 펄스신호는 지수함수적으로 감소하며, 1/e의 감쇄량에 대한 응답속도는 215 μ s로 된다.

그러나, 이 마이크로 칼로리메트리 EDS의 응답속도는 WDS나 반도체 EDS에 비해서 빠르지는 않다. 단위 시간당 읽어내는 X선 광자수, 즉, 읽는 속도 (Count Rate)를 서로 비교해 보면, WDS에서는 50,000 s⁻¹이며, 반도체 EDS에서는 3,000~10,000 s⁻¹인 것에 대하여, 마이크로 칼로리메트리 EDS에서는 겨우 500 s⁻¹로 매우 작다. 이와 같은 읽는 속도가 느린 문제를 해결하기 위하여, 최근에는 그림 3에 나타낸 검출 unit을 여러 개 연결하여 사용하는 시도가 진행되고 있다.

4.2. 에너지 분해능

그림 5는 에너지분해능을 X선 에너지의 함수로서 나타낸 것이다. 비교를 하기 위하여 Li dope의 Si 반도체 (Si(Li)EDS)를 이용한 에너지분산형 X선 검출기나 여러 종류의 결정 (LiF : Lithium Fluoride, PET : Pentaerythritol, TAP : Thallium Acid Phthalate, PbSt : Lead Stearate, LSMs : Layered Synthetic Materials)을 사용한 과장분산형 검출기의 에너지분해능이 나타나 있다. 마이크로 칼로리메트리 EDS는 반도체 EDS보다도 10배 이상이나 우수한 에너지분해능을 가지고 있으며, WDS에 필적한다는 것을 알 수 있다. 또, WDS는 과장분산에 이용하는 각 결정마

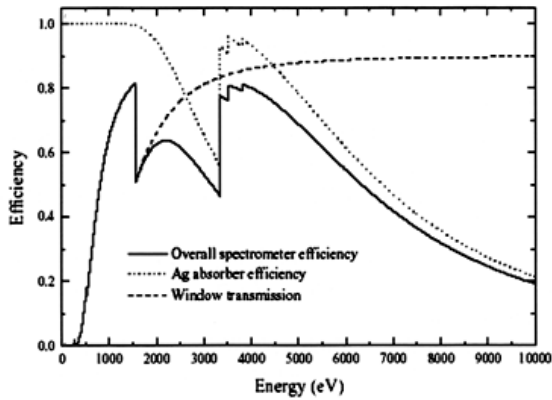


Fig. 6. 검출효율과 X선 에너지와의 관계.

다 에너지분해능이 X선 에너지에 대하여 강하게 의존하는 것에 반하여, 마이크로 칼로리메트리 EDS에서는 완만하기는 하지만, WDS 만큼 강하지는 않다.

4.3. 검출효율

마이크로 칼로리메트리 EDS에서 X선 검출효율을 올리기 위해서는 X선이 가능한한 검출기 창을 통과하여 흡수되지 말아야 할 것, 또, 그림 3에 나타난 Ag 흡수체에서 가능한한 흡수되어 효율 좋게 열로 변환될 것, 등이다.

그림 6은 마이크로 칼로리메트리 EDS의 검출효율을 X선 에너지에 대해서 나타낸 것이다. 파선은 검출기 창을 통과하는 효율, 점선은 Ag 흡수체에서의 흡수효율을 나타내며, 마이크로 칼로리메트리 EDS에 의한 검출효율은 실선으로 나타낸 것과 같이 양쪽의 값을 더한 값으로 나타난다. 이 검출효율은 Ag 흡수체 대신에 두꺼운 Au 흡수체를 사용하면 더욱 개선될 것이라고 사료된다.

4.4. 검출입체각

X선 검출의 입체각 (Solid Angle)은, X선을 검출기 내부로 들어가게 하는 면적과 시료-검출기 사이의 거리로서 결정된다. 큰 입체각일수록 대량의 X선이 들어가게 되어 검출속도가 빨라지게 된다. WDS에서는 8~25 msr이며, 반도체 EDS에서는 25~150 msr인 것에 비하여, 마이크로 칼로리메트리 EDS에서는 0.05 msr로 매우 작다. 검출기 내의 X선 흡수체의 크기를 크게 하던지, 그림 7에 나타낸 것과 같이 시료와 검출기 사이에 X선 렌즈 (Polycapillary)를 장착하

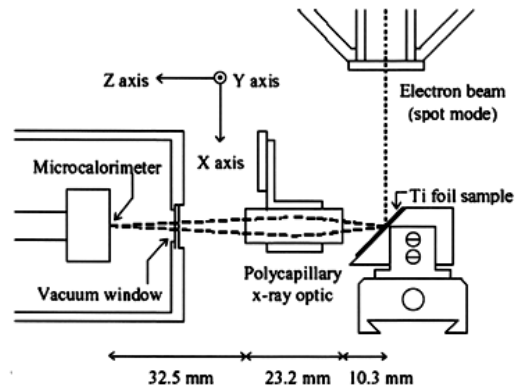


Fig. 7. 시료와 검출기 사이에 X선 렌즈(Polycapillary)를 장착하였을 때의 모식도.

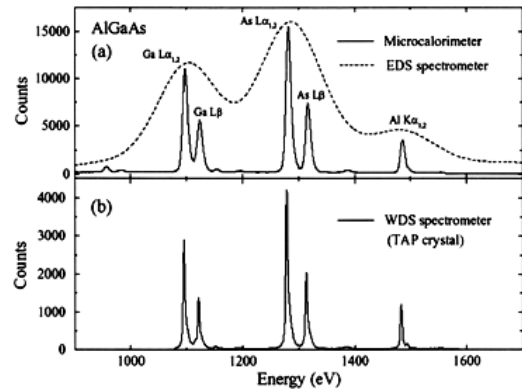


Fig. 8. (a) 반도체 EDS와 microcalorimetry EDS, (b) WDS에 의한 AlGaAs의 X선 스펙트럼.

여 보다 많은 X선이 검출기 내부로 집중되게 하는 시도가 행해져 입체각을 4 msr까지 크게 할 수 있게 되었다.

5. 응용 예

그림 8(a)는 마이크로 칼로리메트리 EDS를 이용하여 구한 AlGaAs의 X선 스펙트럼 (실선)이며, Si(Li) EDS를 이용하여 구한 X선 스펙트럼 (파선)과 중첩시켜 비교한 것이다. 그림 8(b)의 X선 스펙트럼은 동일 시료를 TAP를 사용한 WDS로 검출한 것이다. 마이크로 칼로리메트리 EDS에서는 WDS와 동일하게 Al-K, As-L, Ga-L선의 피크가 La선이나 Lβ선의 차이도 포함하여 명확하게 식별할 수 있는 것을 알 수 있다.

그림 9는 TiN 시료로부터 구한 X선 스펙트럼이다.

Table 1. 반도체 EDS, WDS, Microcalorimetry EDS의 특성 비교.

Spectrometer Type	Energy Resolution (eV)	Maximum Count Rate (s ⁻¹)	Solid Angle (msr)	Collection Efficiency (msr)
EDS (large-area)	175 (at 6keV)	30,000	150	115
	145 (at 6keV)	5,000	150	115
EDS (high-resolution)	130 (at 6keV)	3,000	25	19
WDS	2 to 20	50,000	8 to 25	0.8 to 2.5
TES microcalorimeter	7 to 8	150	0.05	0.03
TES microcalorimeter with polycapillary optics	7 to 8	150	4	2

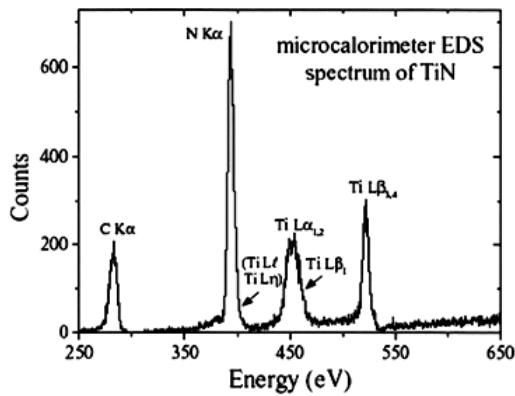


Fig. 9. Microcalorimetry EDS를 이용하여 구한 TiN의 X선 스펙트럼.

Si(Li) 반도체 EDS에서는 식별이 불가능 하였던 N-K선과 Ti-L선의 피크가 정확하게 확인되었다. 또, 측정 중에 생성되었다고 생각되는 contamination으로부터의 C-K선 피크도 다른 X선과 중첩되지 않고 확인할 수 있다.

그림 10(a), (b)는 각각 마이크로 칼로리메트리 EDS와 TAP-WDS를 이용하여 구한 Fe 및 FeO-OH의 Fe-La선과 Fe-Lβ선의 피크이다. Fe와 FeO-OH에서는 결합상태가 다르기 때문에 피크의 위치가 이동하게 된다. TAP-WDS와 동일하게, 마이크로 칼로리메트리 EDS에서도 이와 같은 변화가 충분히 관찰되는 것이 확인되었다.

6. 결 론

표 1은 각 X선 검출기의 특성을 비교한 것이다. 표에서의 수집효율 (Collection Efficiency)은 검출기의

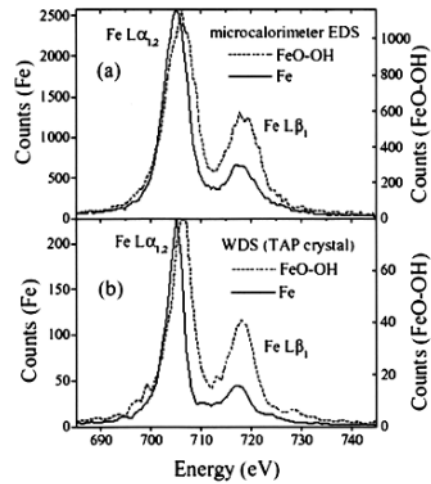


Fig. 10. Fe, Fe-OH의 X선 스펙트럼.

(a) Microcalorimetry EDS, (b) WDS.

입체각에 Si Kα선 (1.7 keV)에서의 검출효율로 정의된다.

X선 렌즈를 조합시킨 마이크로 칼로리메트리 EDS의 수집효율은 WDS와 거의 동일한 정도라는 것을 나타내고 있다. 마이크로 칼로리메트리 EDS의 읽는 속도 (Count Rate)는 다른 검출기에 비해서 느리기 때문에 금후 개선이 요망되는 부분이며, 에너지분해능은 종래의 반도체 EDS에 비해서 10배 이상 높아 WDS와 동일한 정도라는 것은 경이적인 것이며, 그 에너지분해능은 전자손실 에너지 분광법 (EELS : Electron Energy Loss Spectrometry)의 에너지분해능 (~2 eV)에 육박하는 상황이다. 현재까지 피크위치의 중첩에 의해 식별이 불가능 하였던 원소분석이 일거에 해결되었으며, 또한 원소분석뿐만 아니라 화학결합상태도 알 수 있게 된다면, EDS에 의한 X선 분석의 응용도 크게 확대될 것이라고 예상된다. 현재, 마이크로 칼로리메트리 EDS는 모두 SEM을 대상으로

개발되고 있지만, 투과전자현미경 (TEM : Transmission Electron Microscope)에서도 이용할 수 있도록 개발되어야 할 것으로 사료된다.

사사

본 자료는 과학기술진흥기금 및 복권기금에 의한 KISTI ReSEAT 프로그램으로 수행되었습니다.

참고문헌

1. D. A. Wollman, G. C. Hilton, K. D. Irvin, and J. M. Martinis : Proceedings of Microscopy and Microanalysis 1996, (ed. by G. W. Bailey et al.), p.488, San Francisco Press, San Francisco (1996).
2. D. A. Wollman, G. C. Hilton, K. D. Irvin, L. L. Dulcie, D. E. Newbury, and J. M. Martinis : Microscopy and Microanalysis, 3, Suppl. 2, (ed. by G. W. Bailey et al.), p.1073, Springer, New York (1997).
3. D. A. Wollman, C. Jezewski, G. C. Hilton, Q. F. Xiao, K. D. Irvin, L. L. Dulcie, and J. M. Martinis : Microscopy and Microanalysis, 3, Suppl. 2, (ed. by G. W. Bailey et al.), p.1075, Springer, New York (1997).
4. D. A. Wollman, G. C. Hilton, K. D. Irvin, L. L. Dulcie, D. E. Newbury, N. F. Bergren, and J. M. Martinis : Proceedings of the 14th International Conference of Electron Microscopy, (ed. H. A. C. Benavides and M. J. Yacaman), p.573, Institute of Physics Publishing (1998).
5. D. A. Wollman, D. E. Newbury, and S. W. Nam : Microscopy and microanalysis, the official journal of Microscopy Society of America, Microbeam Analysis Society, Microscopical Society of Canada, 6, suppl. 2, p.738, (2000).
6. D. A. Wollman, G. C. Hilton, and K. D. Irvin : Microscopy and microanalysis, the official journal of Microscopy Society of America, Microbeam Analysis Society, Microscopical Society of Canada, 3, suppl. 2, p.1073, (2000).
7. D. A. Wollman, C. Jezewski, and G. C. Hilton : Microscopy and microanalysis, the official journal of Microscopy Society of America, Microbeam Analysis Society, Microscopical Society of Canada, 3, suppl. 2, p.1075, (2000).
8. D. A. Wollman, D. E. Newbury, and G. C. Hilton : Microscopy and microanalysis, the official journal of Microscopy Society of America, Microbeam Analysis Society, Microscopical Society of Canada, 5, suppl. 2, p.304, (1999).
9. S. W. Nam, D. A. Wollman, and G. C. Hilton : Microscopy and microanalysis, the official journal of Microscopy Society of America, Microbeam Analysis Society, Microscopical Society of Canada, 6, suppl. 2, p.742, (2000).
10. C. B. Vartuli, F. A. Stevie, and D. A. Wollman : Microscopy and microanalysis, the official journal of Microscopy Society of America, Microbeam Analysis Society, Microscopical Society of Canada, 6, suppl. 2, p.128, (2000).
11. S. W. Nam, D. A. Wollman, and D. E. Newbury : Microscopy and microanalysis, the official journal of Microscopy Society of America, Microbeam Analysis Society, Microscopical Society of Canada, 7, suppl. 2, p.1050, (2001).
12. M. Terauchi, H. Takahashi, and N. Handa : Journal of electron microscopy, 61, p.1, (2012).
13. M. Terauchi, M. Koike, and K. Fukushima : Journal of electron microscopy, 59, p.251, (2010).
14. D. Redfern, and A. Sandborg : Microscopy and microanalysis, the official journal of Microscopy Society of America, Microbeam Analysis Society, Microscopical Society of Canada, 11, suppl. 2, p.468CD, (2005).