

구리와 코디에라이트와의 접촉점에서 구리에 대한 ESCA 스펙트럼의 에너지 교정

(Energy Calibration of ESCA Spectrum for the Copper in the Interface of Copper and Cordierite)

韓 秉 誠*

(Byoung Sung Han)

要 約

ESCA 통하여 두 물질의 접촉부위에서의 표면원자들의 기본조성이나 결합상태를 알아낼 수 있다. ESCA 스펙트럼의 결합에너지에는 영점오차, 전압측정오차 및 랜덤오차가 있다. 강도에너지 응답기능의 정밀한 분석 및 에너지 눈금의 정밀한 교정은 X-ray 광전자 분광분석기를 사용하는데 필수 요건이다.

구리와 코디에라이트(Mg₂Al₄Si₅O₁₈)의 접촉점에서의 ESCA 스펙트럼의 교정결과는 구리에 대한 오차로써 영점오차 ΔZ는 -3.03eV, 전압측정오차 ΔV는 -197ppm, 랜덤오차 ΔR이 6.9meV이다. 이 교정방법은 다른 ESCA 스펙트럼의 결합에너지 교정에도 적용할 수 있다.

Abstract

Electron Spectroscopy for Chemical Analysis (ESCA) allows the determination of the elemental composition and the bonding state of the surface atoms in the interface between two materials. In the binding energies of ESCA spectrum, there are zero error, voltage scaling error and random error. Accurate analysis of the intensity energy response functions and accurate calibration of the energy scale are essential to use X-ray photoelectron spectrometer.

At the results of the calibration of the ESCA spectra in the copper and cordierite (Mg₂Al₄Si₅O₁₈) interfaces, the errors relative to the copper are -3.03 eV for the zero error ΔZ, -197 ppm for the voltage scaling error ΔV and 6.9 meV for the random error ΔR. The method of the calibration is able to apply for the binding energy calibration of the another ESCA spectra.

I. 서 론

Monoenergetic Al K_α (1486.6eV), Mg K_α (1253.6eV) X선으로 조사된, 시료의 표면으로 부터 방출된 시료

구성원소들의 binding에너지에 따른 전자의 수를 그려서 얻어진 스펙트럼을 통하여, 시료 표면의 화학적 정량분석을 행하는 ESCA (electron spectroscopy for chemical analysis)⁽¹⁾ 혹은 XPS (X-Ray photoelectron spectroscopy)⁽²⁾는 AES (auger electron spectroscopy)와 함께 반도체 및 금속재료의 표면연구에 크게 이용되고 있다.⁽³⁾ Uebbing과 Taylor⁽⁴⁾는 특히 GaAs의 분석에도 이용한 결과 보고서를 발표한 바 있다.

*正會員, 全北大學校 電氣工學科
(Dept. of Electrical Eng., Jeonpook Natl Univ.)
接受時字: 1987年 3月 2日

ESCA 사용시 스펙트로 메타의 응답기능은 시료로부터 방출된 전자의 흐름과 뒤따르는 측정회로의 검출능력에 좌우된다. 실제 측정결과는 사용 기계와 측정 조건에 따라 변화하므로 ESCA나 AES 같은 전자 스펙트로스코프 사용시 그 성패는 에너지 스케일의 정확한 교정에 달려 있다. 이 교정은 많은 사람의 연구 대상이 되어 왔다.^[1-11] 그러나 이들의 교정분석은 시간에 대한 함수로써만 제안되어 왔고 수렴성에 대해서는 언급되어 있지 않다.^[12] 이러한 수렴성의 결핍은 제조회사에 의한 기기들의 교정과 정확한 측정기능을 갖는 전압계의 사용에 의해 보강될 수 있으나 아직 정확한 결과치를 얻지 못하고 있는 실정이다.

ESCA로 binding에너지 측정시 발생하는 문제점 중의 하나는 전압측정의 부정확성에 기인하는 전압측정오차의 발생인데, 최근 ASTM E-42 위원회의 후원아래 1978년 부터 수행된 연구 보고서에서는 random효과에 의해 발생하는 오차로써 정확하게 피크를 고정시킬 수 없고 그리고 불안정한 전자공급에 따른 오차와, 페르미준위 부근에서 영점준위의 부정확한 교정에 의해 발생하는 오차가 존재하고 있음을 보여 주었다.^[13,14] 위에서 언급한 것처럼 ESCA사용시 매 측정시마다 측정조건 변화와 측정 시료의 구성 화합물에 따른 영점준위의 부정확에 의한 오차와 전압측정오차, 피크의 결합에너지에 비례하는 발생전자수의 측정오차가 발생하므로 사용자가 최대의 정확성을 찾기 위해서 교정을 행해야 할 필요성을 알 수 있다.

직접회로에서 금속과 절연체와의 접촉점(interface)에서 발생하는 여러가지 현상은 회로의 신뢰성의 향상과 전자기동에 따른 접촉점 손상이라는 관점에서 볼 때 직접적인 관련성을 갖고 있다.^[15] 높은 주파수 범위에서 유전손실이 적고^[16] 팽창계수가 $40 \times 10^{-7}/\text{degree}$ ($20 \sim 30^\circ\text{C}$)로 적어서, IC제조시 반도체의 코팅재료^[17] 최근 관심을 끌고 있는 합성절연재료($\text{Mg}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}$)와 구리와와의 접촉점에서의 현상을 관찰키 위한 ESCA분석과정에서 얻어진 스펙트럼의 정확한 정량 분석을 위해 영점오차, 전압측정오차 랜덤오차를 계산하여 수정을 해야 할 필요가 있다. 본 논문에서는 $\text{Mg}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}$ 위에 진공증착된 구리의 ESCA스펙트럼의 교정방법과 Cu_{2p} , Cu_{LMM} , $\text{Cu}_{2p_{3/2}}$ 의 binding에너지의 교정된 결과에 대해 고찰하였다. 분석을 위해 ESCA III (vacuum generator社)을 사용하였고 勵起를 위해 사용된 X선원은 $\text{Al}_{K\alpha}$ (1486.6eV)이다.

II. Binding 에너지의 교정

농도에 따른 함수관계 측정이나, 계량 경제학등에서

미지의 변수 θ ($\theta = \theta_1, \theta_2, \dots, \theta_n$)을 갖는 n개의 시료를 고려할 때 그 측정치들은 크기m인 R^m 의 공간간 θ 의 영역에서 그 값을 가질 수 있으며 다음과 같은 형태로 표현될 수 있다.^[18]

$$\begin{aligned} y_1 &= f_1(\theta, \epsilon_1) \\ y_2 &= f_2(\theta, \epsilon_2) \\ y_k &= f_k(\theta, \epsilon_k) \\ y_n &= f_n(\theta, \epsilon_n) \end{aligned} \tag{1}$$

식(1)에서 $f_k(\theta, \epsilon_k)$ 는 변수 θ 의 기지수의 함수이고, ϵ_k 는 k번째 시료의 오차이다.

최소제곱의 원리에 따른 수학적 통계처리인 최소 제곱법에 의해서 식(1)을 변수 θ 의 함수로 표시하면 자승의 합을 최소화한 값 $\hat{\theta}$ 를 다음과 같이 갖게 된다.

$$S(\theta) = \sum_{k=1}^n [y_k - f_k(\theta, \epsilon_k)]^2 \tag{2}$$

식(2)를 다시 표현하면 식(3)이 된다.

$$\begin{aligned} \sum_{k=1}^n [y_k - f_k(\hat{\theta}, \epsilon_k)]^2 &= \hat{\theta}^m \sum_{k=1}^n [y_k - f_k(\theta, \epsilon_k)]^2 \tag{3} \\ \hat{\theta} &: \text{미지수의 } \theta \text{의 최소평균치} \end{aligned}$$

한편 ESCA스펙트럼에서 binding에너지에 따른 함수관계곡선의 이상적인 값과 측정값간의 차를 계산하기 위해 변수x에 따른 y 값을 포물선의 식으로 가정하고, n회 측정에 따른 변수x_i에 의한 y_i ($i=1, 2, \dots, n$) 식(4)처럼 표현할 수 있다.

$$\begin{aligned} y_1 &= a + bx_1 + cx_1^2 \\ y_2 &= a + bx_2 + cx_2^2 \\ &\vdots \\ y_n &= a + bx_n + cx_n^2 \end{aligned} \tag{4}$$

식(4)를 식(3)에 의해 전개한 후 y가 최소로 되는 필요조건하에서 상수값을 얻기위한 正規方程式(5)에 의해 상수(a, b, c) 값을 구한다.^[18]

$$\begin{aligned} \sum y &= na + b \cdot \sum x + c \cdot \sum x^2 \\ \sum x \cdot y &= a \cdot \sum x + b \cdot \sum x^2 + c \cdot \sum x^3 \\ \sum x^2 y &= a \cdot \sum x^2 + b \cdot \sum x^3 + c \cdot \sum x^4 \end{aligned} \tag{5}$$

시료의 표면에 X선 조사시 방출된 전자가 갖는 binding에너지 E₀와 방출된 전자수 N(E)의 함수관계인, 가정된 포물선에서 최소 제곱법에 의해 계산된 점들 (x₁, Y₁)... (x_n, Y_n) [단 Y_n = (y_n - y₁) / (x_n - x₁)]을 지나는 직선의 직선맞춤을 하여 얻어진 식은 다음과 같다.

$$Y = \alpha + \beta x \tag{6}$$

$$\text{단, } \alpha = \frac{\sum Y - \beta \sum x}{N}, \beta = \frac{\sum xy - \frac{\sum x \sum Y}{N}}{\sum x^2 - \frac{(\sum x)^2}{N}}$$

식(6)으로부터 포물선이 최대값을 갖는 점 x_m은 식

(7)과 같다.

$$x_M = -\frac{\alpha}{2\beta} + \frac{x_1}{2} \quad (7)$$

식(7)에 의해 얻어진 3회 반복된 구리의 ESCA 스펙트럼의 binding 에너지의 최대값 x_M 의 평균값과 순수한 구리 박막으로 부터 얻어진 기준값 표1과의(12.8) 편차D를 계산하여 얻어진 각 점들로 부터 기 설명한 방법에 의해 전압측정 오차와 영점오차를 구한다. 이때 正規確率變數 σ_N 를 random오차의 값으로 취한다.

$$\sigma_N = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (D - \bar{D})^2}{N}} \quad (8)$$

binding 에너지 교정을 위한 결과치에서 상호관계계수 $R(R = \beta \sigma_x / \sigma_y)$ 의 값이 거의 1에 접근하는 것($R = 0.9999 \dots$)임을 확인 함으로써 변수(x_1, y_1)의 선정에 따른 오차 존재여부 및 직선맞춤에 의해 얻어진 결과치의 정확도를 확인한다.

표 1. Binding에너지 (eV) (N. P. L. 자료)

Table 1. Binding energies of N. P. L. data on high-purity samples.

level	Al _{Kα}	Mg _{Kα}
Cu _{2p}	75.14 ± 0.02	75.13 ± 0.02
Au _{4f7/2}	83.98 ± 0.02	84.00 ± 0.01
Ag _{3d5/2}	368.27 ± 0.02	368.29 ± 0.01
Cu _{L3MM}	567.97 ± 0.02	334.95 ± 0.01
Cu _{2p3/2}	932.67 ± 0.02	932.67 ± 0.02
Ag _{M4NN}	1128.79 ± 0.02	895.76 ± 0.02

Notes

1. Al_{Kα}-Mg_{Kα} = 233.02eV
2. Au_{4f7/2} Al_{Kα} BE lowered by Au_{4f7/2} tail
3. Ag_{3d5/2} Mg_{Kα} BE raised by Ag_{3d5/2} X-ray satellite.

ESCA에 의해서 측정된 스펙트럼은 X-Y 기록계에 의해 기록함과 동시에 컴퓨터(Minc-II)에 기억시키어 교정, deconvolution, 밀도등을 계산하기 위한 분석자료를 얻을 수 있도록 하였다.

III. ESCA 측정 스펙트럼 및 교정결과

1) 구리와 코디에라이트의 접촉점에서 ESCA 스펙트럼

ESCA의 준비실내에 삽입한 Mg₂Al₂Si₂O₁₀ 기관위에 구리를 평균 50Å의 두께로 진공증착시킨 시료는 (φ=90×90mm) 표면을 깨끗하게 유지하고 ESCA의 표면 측정감도를 최대로 높이기 위해 5·10⁻⁸Torr 정도의 고진공분위기 속에서 측정하였다. 이때 시료 구

성서와 운반시 흡수된 산소등의 불순물을 제거하기 위하여 400~500℃ 정도의 열처리를 동시에 행하였다. 표 2와 같은 상태에서 Ar⁺ 이온 bombardement에 의한 sputtering을 행하면서 구리와 기관사이의 상호 확산현상의 정도를 깊이에 따라 분석하였다.

표 2. 이온 bombardement 조건

Table 2. Condition of ion bombardement.

Argon gas pression	10 ⁻⁸ Torr
Voltage of ion focalisation	2kV
Ion current	5~10μA * cm ⁻²
Time	5~15min (repeat)
Rate of sputtering	1Å/2kV*min*μA

10Å 정도의 1차 sputtering과 50Å 정도의 2차 sputtering 처리후 표면으로 부터 방출된 전자가 갖는 운동에너지가 1500~500 [eV] 사이에서 얻은 ESCA 스펙트럼은 그림 1과 같다. 이 스펙트럼으로 부터 구리가 갖는 전자의 운동에너지의 범위를 정한후 구리 피크의 binding 에너지 교정을 위한 정확한 x_1, y_1 값을 얻기 위하여 Cu_{2p}: 1415.5~1412.5[eV], Cu_{L3MM}: 921.2~920.2[eV], Cu_{2p3/2}: 556~555.1[eV] 범위에서 스펙트럼을 그림 2~4 처럼 확대하여 얻었다.

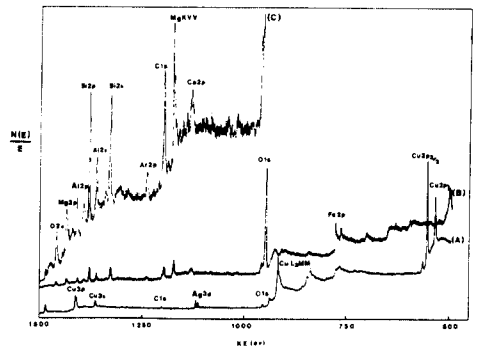


그림 1. 구리와 코디에라이트의 접촉면의 ESCA 스펙트럼

Fig. 1. ESCA spectra of the copper and cordierite interfaces.

- (a) sputter depth : approximately 10Å, sensitivity : 3* 10⁶.
- (b) sputter depth : approximately 10Å, sensitivity : 3* 10⁶.
- (c) sputter depth : approximately 50Å, sensitivity : 3* 10⁶.

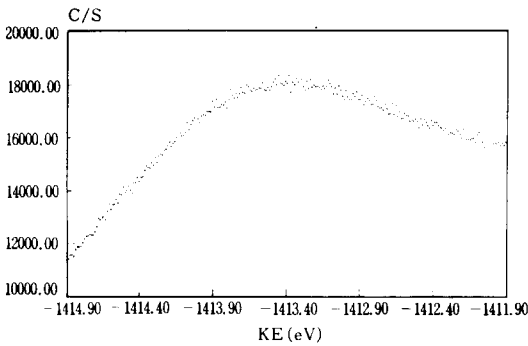


그림 2. Cu_{sp}의 ESCA 스펙트럼
Fig. 2. ESCA spectrum of Cu_{sp}.

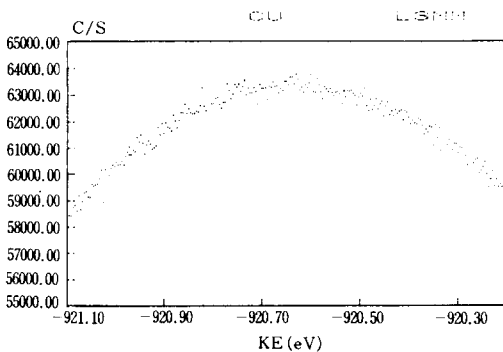


그림 3. Cu_{LSM}의 ESCA 스펙트럼
Fig. 3. ESCA spectrum of Cu_{LSM}.

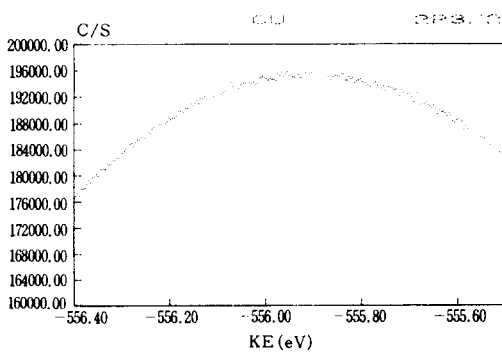


그림 4. Cu_{sp,1/2}의 ESCA 스펙트럼
Fig. 4. ESCA spectrum of Cu_{sp,1/2}.

1 차 sputtering 이후의 ESCA 스펙트럼에서 (그림 1 (a)) Cu_{sp}, Cu_{LSM} (ESCA 스펙트럼내에서의 auger피크), Cu_{sp,1/2}가 강하게 나타나고 기판을 구성하고 있는 원소들의 피크는 거의 볼 수가 없으며, ESCA내의 고

진공 분위기와 측정진 시료의 열처리에 의해 시료표면의 불순물이 거의 제거 되었지만 약간의 산소와 탄소 존재하고 있음이 O_{1s}와 C_{1s} 피크를 통해 알 수 있다. 2 차 sputtering 후는 (그림 1 (b), (c)) 기판을 구성하고 있는 원소들이 모두 강하게 나타나고 있으며 Cu 피크는 크게 감소한다. Cu 피크의 감소비를 보면 Cu_{sp}: 33%, Cu_{LSM}: 44% 이다. 1, 2 차 sputtering에서 벗겨진 Cu의 두께(50Å)는 sputtering 전의 증착된 구리층의 두께로 1, 2 차 sputtering 후 코디에라이트의 표면에 구리가 존재하고 있는 것은 코디에라이트의 결정격자 사이에 구리원소가 확산되어 존재하고 있기 때문이며 특히 Cu 피크의 deconvolution에서 구리원소는 Cu⁺, Cu²⁺의 이온화된 산화구리 상태로 존재하고 있음을 알 수 있었다. 증착된 구리층을 제거한 후 코디에라이트의 표면을 전자현미경으로 관찰한 결과에서도 구리가 코디에라이트의 결정격자 사이에 끼어들어 있음을 재확인 할 수 있었다.

CuO의 코디에라이트 기판내의 높은 용융성은 SiO₂ 기판에서 산화구리의 용융성이 큰 것과 일치한다. Cu와 코디에라이트의 접합면에서 Cu 원소의 코디에라이트의 결정격자 사이로의 확산이 두 물질간의 접합력을 증가시켜 준다. 2 차 sputtering 후의 스펙트럼상에 Ar_{sp} 피크가 존재하는 것은 Ar 이온 bombardement 시 시료내에 끼어든 Ar 원소가 석출된 현상이다.

2) 구리 피크의 binding 에너지 교정

구리 피크의 최대값 발생 binding 에너지와 DMA 보고서가 정한 순수 구리의 binding 에너지 (Al_{Kα} X선원 사용시)와의 편차 D를 구리 피크의 binding 에너지와 함수로 하여 얻어진 오차값은 전압측정 오차: ΔV = 197ppm, 영점오차: ΔZ = -3.03eV, random 오차: ΔR = 6.9meV 이었다. N. P. L. 의 기준값과 각각의 구리

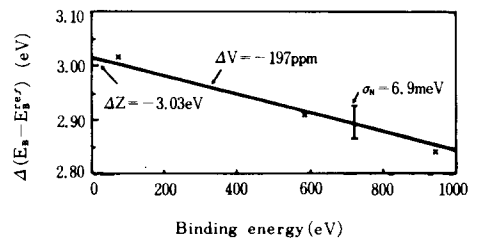


그림 5. N. P. L. 의 표준값과 측정 binding 에너지와의 차를 binding 에너지의 함수로 그린 직선
Fig. 5. The difference Δ(E_B - E_B^{ref}) between the values of reference of N. P. L. and the measured values plotted as a function of the binding energy E_B.

피크의 최대값과의 차를 binding 에너지의 함수로 하여 나타내면 그림 5 와 같다. 얻어진 오차값을 고려한 수정된 Cu_{2P} , Cu_{LMM} , $Cu_{2P_{3/2}}$ 의 binding에너지는 75.11, 567.74, 932.30eV이었다. $Al_{K\alpha}$ X선원을 사용한 경우 순수 구리에 대한 binding에너지와^[11] 비교할 때 Cu_{2P} 는 0.03eV, Cu_{LMM} 은 0.23eV, $Cu_{2P_{3/2}}$ 는 0.37eV 낮았다. 본 실험의 반복을 통해 구리가 갖는 오차범위는 그림 6의 사선 부분의 범위에서 존재하며, 반복된 ESCA 스펙트럼의 binding 에너지 수정결과 스펙트럼의 세기 $N(E)$ 는 측정 시스템의 전 과정을 통해 선형성을 갖고 있음을 알 수 있다. 입력 X선의 입사각의 비대칭성에 의한 오차는 실제 정량분석에서 영향을 크게 미치지 않으므로 오차 계산에서는 고려하지 않아도 된다.

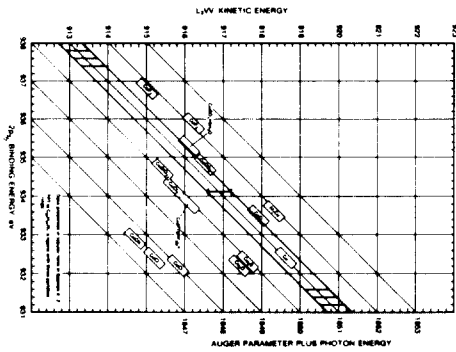


그림 6. 구리에 대한 Auger 파라메타의 도표(빗금친 부분은 본 실험에서 구리에 대한 실제오차 범위)

Fig. 6. Diagram of Auger parameter for copper (Handbook of X-Ray photoelectron spectroscopy). The hatched zone indicates the regions of the real errors for copper at this experiment.

IV. 결 론

시료의 표면으로 부터 방출된 전자의 binding 에너지에 따른 방출된 전자수를 측정하여 시료를 분석하는 ESCA 스펙트럼은 사용기기, 측정조건등에 따라 오차가 발생하고 교정을 통해 이 오차를 수정해야만 한다. 특히 시료 구성 원소들간의 화학적 결합 상태를 알고자 하는 경우 정확한 binding 에너지 값을 찾는 것이 필수요건이다. 도전체의 경우 스펙트럼의 교정은 용이하게 행할 수 있으나 절연체의 경우는 충전효과 등에 의한 binding 에너지 이동등을 고려해야 하는 복잡한 절차가 뒤따른다.

본 실험에서 얻어진 전압 측정오차 197ppm과 영점 오차 -3.03eV에 의해 측정된 구리의 binding 에너지 값의 수정결과와 순수 구리의 binding 에너지와의 차가 0.03~0.37eV 범위에 있었다. 또한 여기에서 얻어진 오차값은 코디에라이트내에서 각 원소들의 충전효과를 고려한 binding 에너지의 교정을 위한 자료로 사용되어진다. 1차 Sputtering 후 Cu_{2P} 피크는 산화구조물^[11] 나타내지 않고 산소 피크가 측정 기간동안 매우적은 것을 볼 때 이 실험과정에서 구리가 산화되지 않았다는 것을 알 수 있다.

최소 제곱법에 의한 ESCA 스펙트럼의 binding 에너지 교정은 매우 정확한 범위에서 측정된 binding 에너지를 수정할 수 있었다.

參 考 文 獻

- [1] K. Siegbahn, C. Nordling, A. Fahlmam, R. Nordberg, K. Hamrin, J. Hedman, G. Johansson, T. Bergmark, S.E. Karlsson, I. Lindgren and B. Lindberg, ESCA: Atomic, Molecular and Solid State Structure Studied by Means of Electron spectroscopy, 1967.
- [2] X-Ray Photoelectron Spectroscopy (ed. T. Carlson) Benchmark Papers in Phys. Chem. and Chem. Phys. 2, 1978.
- [3] G.W. Cullen and C.C. Wang, Heteroepitaxial Semiconductors for Electron Devices, Springer-Verlag; New York Heidelberg Berlin, 202. 1980.
- [4] J.J. Uebbing and N.J. Taylor, *J. Appl. Phys.* 41, 804, 1970.
- [5] G. Schon, *J. Electron Spectrosc.* 1377, 1973.
- [6] K. Asami, *J. Electron Spectrosc.* 99469, 1976.
- [7] G. Johansson, J. Hedman, A. Berndtsson, M. Klasson and R. Nilsson, *J. Electron Spectrosc.* 2295, 11973.
- [8] K. Richter and B. Peplinski, *J. Electron Spectrosc.* 13,69. 1979.
- [9] C.D. Wagner, L.H. Gale and R.H. Raymond, *Anal. Chem.* 51,466, 1979.
- [10] J.J. Vrakking and F. Meyer, *Appl. Phys. Lett.* 18,266, 1971.
- [11] F. Meyer and J.J. Vrakking, *Surf. Sci.* 33,271, 1972.
- [12] M.T. Anthony and M.P. Seah, DMA Report (D) 309, February 1982.

- [13] M.P. Seah, *Vacuum* 36,399, 1986.
- [14] C.J. Powell, N.E. Erickson and T.E. Madey, *J. Electron Spectrosc.* 17, 361, 1979.
- [15] F.M. d'Heurle, *Proc. IEEE*, 59, 1409, 1971.
- [16] Liedermann Karel and Kleinova Marie, *Kniznice Odd. Ved. Spisu. Vys. Uceni Tech. Brne* B, 51, 143, 1974.
- [17] Mueller Gerd, U.S. 4133690 (cl. 106-52: co3c3 104) 09 Jan. 1979.
- [18] V. Koroliouk, N. Portenko, A. Skorokhod and A. Tourbine, *Aide-mémoire de théorie des probabilités et de statistique mathématique*, Editions Mir. Moscou 505, 1983.
- [19] K. Fischbeck, *Logarithmische rechentafeln*, Walter de Gruyter & Co. Berlin, 191. 1962.
- [20] M.P. Seah and M.T. Anthony, DMA Report (D) 310, February 1982.
- [21] G. Schon, *Proc. Kem-Tek 2, Congress*, Copenhagen November 2-4, 1971.
-