

A new laser pulse atom-probe 제작 및 H₂ 가스와 He 가스의 time-of-flight mass spectrum

송순달, 홍남관

한서대학교 물리학과, 서산, 356-820

An extension of new laser pulse atom-probe construction and time-of-flight mass spectrum of H₂ and He gas

Sun-dal Song and Nam-kwan Hong

Department of Physics, Hanseo University, Seosan 356-820, Korea

요 약 본 연구는 전기장에서 광여기 탈착과 이온화에 근거한 표면연구의 새로운 장치를 개발하고 시험한 결과를 보고한다. 실험장치의 분해능을 테스트 하기 위해 텅스텐(110)면에서 흡착기체 H₂ 와 He 가스를 조사하였으며, 팁의 온도는 80 K이었다. 장세기가 10 V/nm 에서 50 V/nm사이에서 사용한 파장은 193 nm이었으며, 텅스텐(110)면에 가스가 흡착되었을때 레이저빔의 전자적인 여기로부터 흡착가스와 팁에서 여러종류의 이온들이 형성되었다(H₂⁺, CO⁺, H₂O⁺, He⁺, W³⁺ 그리고 W²⁺). 전체 mass spectrum의 기록은 Transient recorder가 가능하게 한다.

Abstract An extension of new test methods for surfaces with an apparatus based on photon-induced desorption and ionisation in the electric field, is constructed and tested. It also investigates how to show the efficiency of the arrangement adsorbates H₂ and He on W (110). The field emitter temperature was 80 K. The wavelength of light used was 193 nm with field strengths between 10 and 50 V/nm. Many ion fragments(CO⁺, He⁺, H₂⁺, H₂O⁺, W³⁺ and W²⁺) were produced by an electronic stimulation of the adsorbate with the help of a photon energy of 6.4 eV at He and H₂/W(110). A transient recorder enables the registration of the entire mass spectrum.

1. 서 론

Scanning tunneling microscope (STM)도 원자 분해능의 도구이지만 STM 사진은 팁과 Sample 사이에 전압을 걸어 Fermi level에서의 Local electronic density의 공간분포에 의존하므로 이는 원자표면의 기하구조 설명에는 의미가 약하다. 그러므로 원자의 "real" Image는 STM보다 아직까지는 Field ion microscope (FIM)가 값어치가 있다고 본다.

E.W. Mueller가 1951년 FIM을 개발하여 인류사상 최초로 한 개의 원자를 식별 할 수 있는 업적을 쌓았다[1]. 이 외에 원자분해능을 제공하는 기술로는 STM[2], Transmission electron microscope (TEM)[3]가 있다. 이들 방법보다 FIM의 현저한 장점은 V/Å에 이르는 강한 전기장의 영향아래 Field evaporation을 조작할 수 있어 이상적인 깨끗한 표면을 계속 생산하거나, 불순물을 제거하거나, 팁을 더욱더 뾰족하게 할 수 있는 점이다[4].

원자 분해능은 도체에만 한정된 것이 아니라 반도체나 고온 초전도체에서도 이루어졌다[5]. FIM으로는 격자의 구조적인 정보 이외에도 확산과정에서 개개원자에 대한 표면에서의 양적인 정보도 얻을 수 있다[6]. 인간의 미지에 대한 욕구는 보이는 원자가 어떤 종류의 것인지 증명하고, 또 화학적인 분석도 가능하도록 발전이 이루어졌으며, 이런 목적을 위해서 Mueller는 1967년에 Atom-probe field ion microscope (APFIM)을 발표하였다[7]. 1976년과 1977년 동안에 많은 연구진들이 Si와 같은 반도체의 분석에 흥미를 가져 고전압의 펄스를 Atom-probe에 사용해왔다. 그러나 반도체소자팁의 높은 저항 때문에 ns의 고압펄스는 비효과적이었

으며, Pulsed field evaporation이 일어나지 않았다.

FIM이나 Atom-probe FIM에서는 반도체로 뾰족한 팁을 만들기 힘들고 낮은 전기전도도 때문에 반도체 표면의 상을 높은 분해능으로 얻기는 힘들다. 최근에는 진공문제, 기술 문제들이 해결되어 상당한 발전을 이루었다. Ge표면에 대한 연구는 Ernst에 의해 처음 보고 되었고[8], 최초의 반도체 FIM성공은 Melmed와 Stein에 의해 보고되었다[9]. 반도체에서는 H₂나 Ne를 영상가스로 사용하며, H₂는 Si나 Ge표면에서 초저온(20 K) 하에서도 반응하며 장증발이 이루어진다[10,11]. Mueller에 의한 레이저 실험[12]의 실패후, Melmed는 다른 방향에서 수백 ns의 고압펄스를 사용해서 Si실험에 박차를 가했다[13]. 1980년에야 비로서 Kellogg과 Tsong에 의해 레이저펄스에 의한 발표가 있었고[14], Drachsel, Nishigaki 그리고 Block[15] 등도 Photon-enhanced field ionization mass spectrometer를 개발했다. 처음 시도된 TOF-Atom-probe는 성공하지 못했지만 Si를 이용한 Magnetic-sector atom-probe는 Sakurai에 의해 처음으로 성공적이었다. 이를 개기로 H₂를 이용한 Atom-probe 연구는 확산되었고, Pulsed laser atom-probe (PLAP)는 High voltage의 문제점들을 해결할 수 있는 도구가 되었다. Si에 대한 PLAP연구는 표면에서 증발된 Si의 전하분포 및 Si_n⁺의 형태로 Si에서 Cluster evaporation이 발견된 것이 보고되었다[16,17].

본 실험에서는 반도체 연구에 많은 공헌을 기대할 수 있는 새로운 방법으로 설치한 장치[18]의 분해능을 조사하고, 각각의 원자를 표면에서 분리 분석하는 기계능력을 테스트하여, 원자 척도에서 재료분석의 응용면을 제시하고자 한다.

2. 실험장치

실험장치는 크게 나누어 FIM, Time-of-flight mass spectrometer(TOF-MS), Atom-probe, 에너지를 제공할 광원, 그리고 정보 손실 없는 검출기의 5 부분이 주가 된다. FIM의 구조는 간단하며 고진공관 안에 반경이 수 100Å 범위에 드는 뾰족한 금속 바늘(Tip)이 놓여져 있고, 전극과 팁사이 수 kV의 고압을 걸어줌으로서 전장세기가 V/nm 영역에 도달한다. 팁 표면의 사진은 He 이나 Ne 혹은 H₂ 등 영상가스의 장이온화가 일어나면서 형성된다. Fig. 1은 팁에 가해진 전압 7.5 kV, 팁의 온도 80 K, 그리고 가스 압력 3×10^{-5} mbar 로 얻은 텅스텐 표면(110)의 FIM 사진이다.

Field ionization이 일어나는 과정은 첫째, 팁에 가까이 위치하는 영상가스 원자들이 전장의 영향에 의해 분극화가 일어나고, 두 번째 과정은 가스 원자들이 팁 표면에서 에너지없이 계속충돌을 해 오다가(Ball model), 세 번째로 Protrusion sites에 있는 가스원자는 Tunneling에 의해 이온화가 이루어지면



Fig. 1. Helium field ion image of a tungsten tip, $P(\text{He})=3 \times 10^{-5}$ mbar, $U=7.5$ kV, $T=80$ K.

서 포스포스크린으로 가속된다. Kink-site 원자는 표면에서 약한 결합력을 나타내므로 조그만 열적인 여기에도 Field evaporation이 일어날 수 있고, 레이저를 사용하면 짧은 순간(ns) 동안에 팁의 온도상승을 얻고, 열적인 여기로 장탈착을 이룬다[18]. Laser pulse atom-probe는 Cluster ion 형성이나, 장흡착, 장탈착 등에서 많은 실험결과를 내었다[19-21].

2.1. Pulsed laser time-of-flight atom-probe (PLAP)

PLAP은 Probe-hole을 만든 FIM과 Single ion을 감지할 수 있는 Detector를 결합한 장치이다. Detector는 평행하게 연결한 2 개의 MCP(Chevron)와 Amplifier, 포스포스크린 그리고 날아오는 이온을 정보손실 없이 모두 기록할 수 있는 Transient recorder(TR)를 이용한 복잡한 장치이다.

하나의 MCP의 증폭율이 10^4 에 달하며, Chevron은 10^7 에 이르고, 포스포스크린에 3 kV를 걸어 2차 전자들의 충돌에 의해 형광을 일으키게 하여, 여기에 생성된 전하펄스는 GDP 401과 402를 통하여 30배로 증폭되어, 이 증폭된 신호가 TR(DSA 601)에 기록된다. 작동회로는 Fig. 2에 도면으로 표시되어있다. PLAP장치의 개략 도는 Fig. 3에서 처럼 팁 전면의 FIM-스크린에 3 mm의 Probe-hole을 뚫어 Atom-probe를 만들었다. 그리하여 레이저에 의해 팁에서 Field evaporated된 이온이 대부분은 FIM사진을 만들고, Hole을 관통한 일부분의 이온들은 비행관(TOF)을 계속 등속비행하여 Chevron detector에 도달한다. 레이저펄스가 주어졌을 때의 시각이 Photo-diode에 의해 이온비행의 출발(start)시각을 나타내면, 이온이 긴 비행

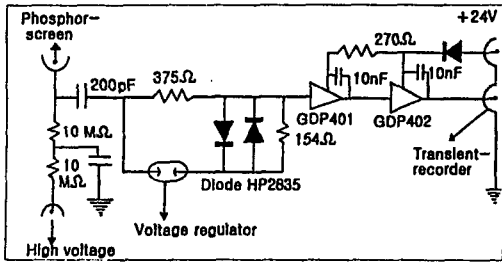


Fig. 2. Circuit diagram of two-stage dc amplifier for Chevron Detector.

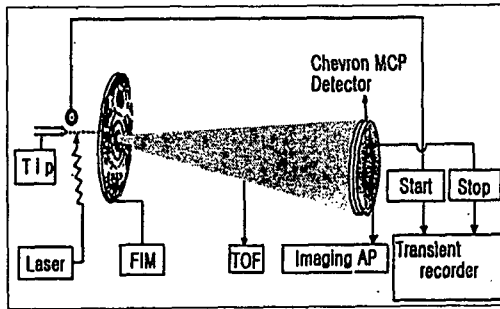


Fig. 3. Simplified diagram of time-of-flight atom-probe for laser stimulated field desorption.

경로(1.3 m)를 따라 검출기에 도달 했을 때, 즉 도착시각(stop)을 읽으면 여러 종류의 이온 비행시간을 TR을 이용해 알 수 있고, 그리하여 그 입자들의 화학적인 특성을 확인할 수 있다.

Atom-probe를 이용하면 표면원자를 하나 하나, 원자층을 하나씩, 하나씩 차례로 분석할 수 있다. 흡착된 원자들은 Substrate층이 증발되기 이전에 대부분 증발된다(Fig. 4 참조). 본 실험장치의 특징은 에너지원을 다양화하고, 다양한 에너지에서 일어나는 상호작용을 정보손실없이 Transient recorder(TR)로 모두 포착하자는 취지를 Atom-probe에 응용하자는데 있으며, 처음 시도되는 복잡정교한 장치의 원리를 Fig. 4에 간단히 도형으로 나타내었다. Laser에서 나온 빔은 수소

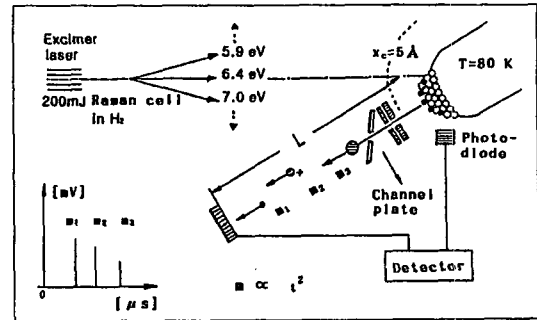


Fig. 4. Pulsed laser time-of-flight atom-probe.

(15 Bar)를 채운 Raman cell에서 Stokes와 Anti-Stokes선으로 에너지가 분리되고, 이 빔중 에너지 값을 알고 있는 선택한 하나의 빔이 온도 80 K의 팁 표면의 흡착물질에 여기를 일으킨다. 표면에서 5 Å 떨어진 거리에 위치하는 영상가스들이 계속 이온화가 이루어지면서 FIM사진이 형성된다. 이온의 운동에너지(E)는 가해진 전압에서 에너지손실(ΔE)을 제한 값이며, 비행시간은 질량의 제곱근에 비례한다. 이온의 운동에너지에 비해 에너지 손실은 무시할 수 있는 정도의 값이므로 다음과 같이 표시할 수 있다.

$$t \propto \sqrt{m}$$

질량이 가벼운 이온은 팁에 가해진 전장에 의해 가속을 많이 받아 빨리 Detector에 도달 하게 되고, 질량의 크기에 따라 차례로 TR에 이온의 비행시간이 기록된다. 여기서 시간을 정확히 계산하면 m을 증명할 수 있다. 이 장치의 분해능 및 신뢰도는 검출기의 효율에 의존되는데, 이온 검출기의 경우 거의 100 %의 검출효율을 가지고 있다. 레이저펄스는 팁에 전자기장 영향을 미치지 않고 또 순식간에 가열이 가능하며, 그로 인한 격자결함등도 조사할 수 있다.

단 한번의 레이저펄스는 팁의 온도를 수백도 증가시킴으로 표면에 흡착된 물질을 완전히 이탈시킬 수도 있다. 이런 레이저 실험 결과는 Substrate의 가열로 인한 Desorption 임이 알려져 있다[22,23]. Electron여기의 Photon-stimulated field desorption(PSFD)실험[24]에서는 Water cluster의 Desorption이 One-photon 여기과정으로 밝혀졌다.

2.2. 실험방법

진공챔버는 각기 다른 벤틸을 사이에 두고 연결되며, Edwards펌프와 3개의 다른 터보펌프(Balzers TPU060, TPC041 and Leybold Turbovac 150 CSV)로 연결되어, 챔버와 TOF관을 200℃로 10시간 정도 가열한 후면 진공도는 10^{-10} mbar에 도달한다. 5개의 UHV-벤틸을 통해서는 가스(He,Ne,Ar,H₂,H₂O, etc)를 흘려보낼 수 있고, 진공챔버는 Ionivac IM51(Leybold)로 압력을 재었다. FIM은 분해능이 좋은 He가스를 넣어서 3 kV 에서 12 kV 사이에서 최고 선명한 사진을 얻게 하고, TOF를 동작 시킬 때는 이온에 미치는 전장효과를 없애기 위해 MCP와 형광 막의 전압을 0에 가해 한다. 텅스텐 팁은 굵기가 0.1 mm, 길이가 7 mm 되는 것을 사용하고 KOH 혹은 KCl용액에 에칭을 해서 팁조정 장치에 견고히 전기 용접해서 붙인다. 레이저 펄스에 의한 팁 주위 물질의 2차적인 전자방출을 줄이기 위해 방출효율이 낮은 그라피드를 팁을 둘러싸고 있는 구리면 위에 접착시켰다. Atom-probe는 팁의 45° 가량에서 레이저 광축에 오도록 하고, 단일 MCP와 포스포스크린과 거울로 FIM사진을 관측할 수 있고, 각 부품에 3 mm 구멍을 뚫어서 이온의 비행이 잘 이루어 지도록 설치

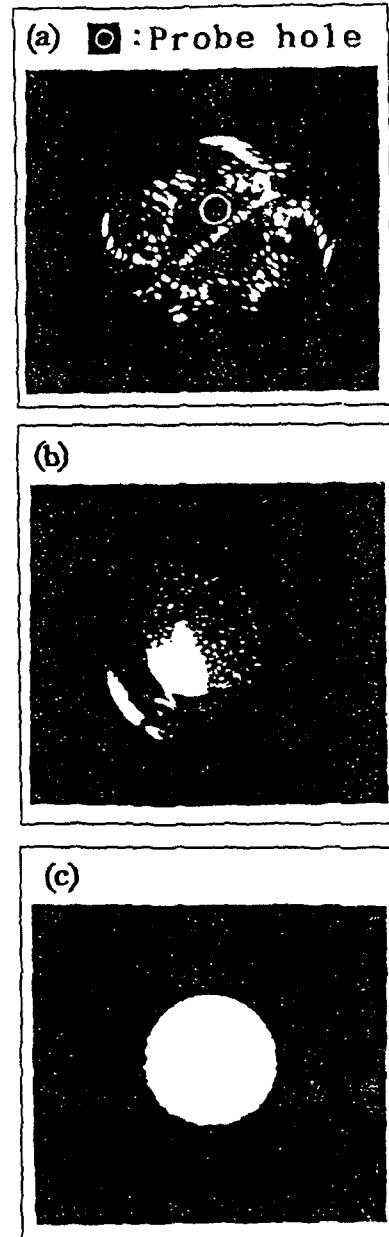


Fig. 5. Field ion micrograph of tungsten, $P(\text{He})=5 \times 10^{-5}$ mbar, $U=7.0$ kV, $T=80$ K a) FIM-Channel plate, He/W(110) b) Focusing power of the electrical lens in Chevron-MCP, $E.L = 2.5$ kV "Bad image" c) Focusing power of the electrical lens in Chevron-MCP, $E.L=0$ k "Best image".

했다. 비행관 끝에는 Chevron과 스크린이 위치해 이온 검출기(TR)에 연결된다.

ArF-엑시머레이저 파장은 193 nm, 펄스 에너지는 최고 250 mJ이었으며, 초기동작 시간 내에서 100 mJ로 실험하고 데이터를 얻었다. 라만셀내의 50 cm 초점거리에서 레이저의 출력은 GW/cm^2 에 달했고, 그 결과 VUV 광학 부품들의 손실이 많이 일어났다. Fig. 5는 이 장치로 얻은 FIM과 TOF사진이다. FIM을 보면서 지름 3 mm의 Probe hole로 텅스텐 표면의 임의의 위치를 선정할 수 있고, TOF의 사진은 Electrical lens의 전장으로 Image를 (b)와 (c)에서 처럼 조절할 수 있지만, 렌즈에 전장을 걸지 않고 조절이 되면 이상적이다. Chevron에 이온이 가장 잘 보이도록 정렬 하기는 쉽지 않으나, TOF⁻형 광 면에 한 개의 이온이 들어오면 울측정계의 음향스피커를 통해 소리강도로서 또는 TR의 시그널로 알 수 있고, 한 개의 원자상 (Fig. 5 (c) "Best image")을 5 cm 지름의 포스포스크린에 뚜렷하게 볼 수 있다.

이러한 광측정열 상태의 실험에서 분해능이 최고에 이르렀다.

3. 실험결과 및 고찰

PLAP의 이온분해능을 테스트하기 위해 H_2 가스압력 $P=4 \times 10^{-5}$ mbar로 전압 6.0 kV 에서 Transient recorder(TR)의 화면을 10 μs 시간간격으로하고, 비행시간에 대한 이온 수를 Fig. 6에 나타내었다. 텅의 온도는 80 K이고, 전장의 세기는 30 V/nm에 달했다. 광자신호(6.4 eV)가 있을 후 500 ns 사이에 Laser에 의한 TR의 전자적인 지장이 발생하지만 수 μs 이후의 실험 결과에는 영향이 없었다. H_2 이온의 비행시간은 1.95 μs ,

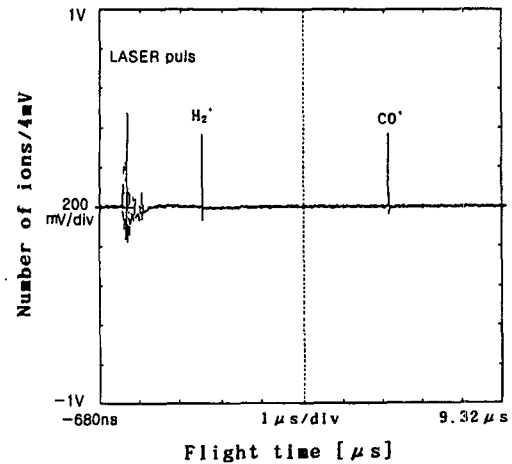


Fig. 6. Mass spectra of CO^+ and H_2^+ ($\text{H}_2^+ = 1.95 \mu\text{s}$, $\text{CO}^+ = 6.42 \mu\text{s}$), $P(\text{H}_2) = 4 \times 10^{-5}$ mbar, $U = 6.0$ kV, $F = 30$ V/nm, $T = 80$ K, $\lambda = 193$ nm, $E = 6.4$ eV.

그리고 CO 이온은 6.42 μs 이었으며, 시간 이동의 정확도는 0.05 % 이하로, 에너지 보존법칙에 의해 비행시간의 제곱은 텅에 가해진 전압에 역비례하였다. 한 이온의 출력은 4 mV에 해당하며, 8 번의 Laser 펄스에 의해 생성된 이온 수는 두이온 모두 각각 대략 190 개에 해당된다. 여기서 CO이온은 고출력레이저에 의해 챔버내의 부품에서 생성된 광화학 불순물로 볼 수 있다.

이 장치의 신뢰성을 확인하기 위해 He 가스로 반복하여 테스트한 결과가 Fig. 7에 나타나 있으며, He 가스 압력 3×10^{-5} mbar, 텅의 온도 80 K에서, 10.50 kV를 걸어 주었다. 그림에서 알 수 있듯이 텅에 가해진 전압에서 He 이온의 비행시간에 대한 의존성을 이론적인 값과 실험 값을 비교해 본 결과 새 실험장치의 분해 능은 거의 100 %에 도달했다. 가해진 전압이 상대적으로 높았으므로 W^{3+} 이온 및 W^{2+} 이온도 검출되었다. 이는 6.4 eV에 의해 Substrate가 Field ionization 되었음을 확인할 수 있다.

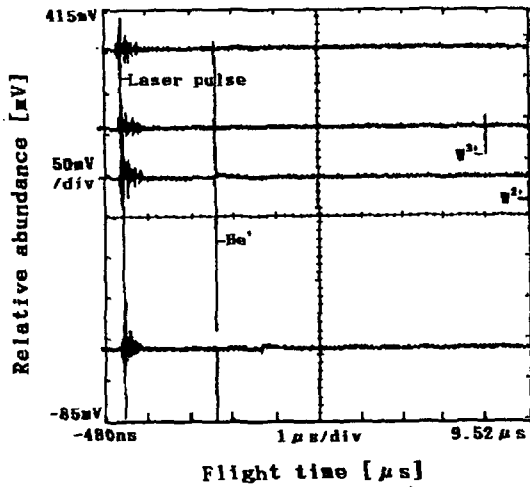


Fig. 7. Mass spectra of He⁺, W²⁺ and W³⁺. P(He)=3×10⁻⁵ mbar, U=10.50 kV, T=80 K, E=6.4 eV.

He 가스의 또 다른 TOF-MS가 Fig. 8에 나타나 있으며, 레이저에너지는 6.4 eV, He의 압력은 4×10⁻⁵ mbar, 전압은 9.0 kV 이었다. 팁의 온도는 80 K, 전장의 세기는 40 V/nm이다. 스펙트럼에서 보는 연속적인 시그널(Fig. 8 a) -e))은 여러 다른 종류의 이온들을 알 수 있으며, a) 에서 e)는 8번의 펄스를 보내서 생성된 각 이온들의 수를 모두 합한 값이다. TOP-MS에서 주로 H₂O⁺, CO⁺ 그리고 W³⁺ 시그널이 기록되었다. 광자에너지 6.4 eV의 Laser 피크가 상대적으로 많이 나타났다. H₂O 이온의 검출은 전번 실험에서 남아 있던 불순물로 보인다.

TOF-MS는 FIM에서 나타난 W(110)면의 흡착된 이물질 들을 원자상태로 서로 비교분석할 수 있는 장점이 있다.

이처럼 흡착과 탈착을 각기 다른 전장세기에서 세밀한 에너지 양으로 FIM을 관찰할 수 있고, 장탈착된 이온의 화학적인 성분도 이해할 수 있다.

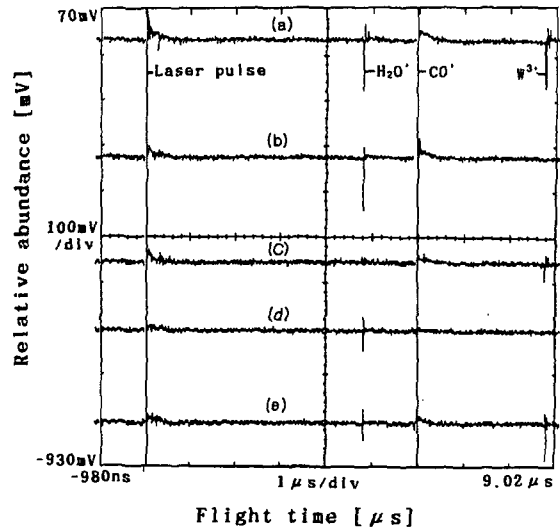


Fig. 8. Mass spectra of H₂O⁺, CO⁺ and W³⁺. P(He)=4×10⁻⁵ mbar, U=9.0 kV, F=40 V/nm, T=80 K, E=6.4 eV.

4. 결 론

PLAP은 근년에 많이 연구된 고체표면 조사방법으로 반도체재료 연구에 응용되고 있으며 본 실험에서는 엑시머 레이저와 Raman-shift를 광원으로 이용해 Atom-probe 와 FIM 그리고 TOF-MS를 복합함으로써 원자분해능을 가진 표면조사를 장흡착이나 장탈착에 응용할 수 있는 새로운 장치들 개발하고 테스트하였으며, 이 장치의 분해능 테스트 과정과 기본적인 실험을 통한 개의 원자측정의 정확성을 신뢰할 수 있었다. He 이온의 비행시간은 팁 6.0 kV 에서 6.42 μs, H₂ 이온은 1.95 μs 였으며 이는 여러 조건을 변경시켜도 오차가 0.05 % 이하였다.

80 K의 W(110)에 흡착된 He가스는 레이저펄스 6.4 eV에 의해 이온화된 흡착이온들과 Substrate까지 표면에서 이탈된다. 여러 종류의 이온들 즉 CO⁺, W²⁺, W³⁺, He⁺, H₂⁺

그리고 H_2O^+ 는 광자여기에 의한 표면에서 생성된 반응물로 이해할 수 있다. 이 장치의 응용면은 반도체나 고온초전도체의 원자상태 구조연구에 기여할 수 있으리라 본다.

감사의 글

본 연구는 프리츠-하버연구소(막스플랑크 연구소재단, 베를린, 독일)의 연구비지원으로 수행되었기에 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- [1] E.W. Mueller. Z. Phys. 3 (1951) 136.
- [2] G. Binning, H. Rohrer, CH. Gerber and E. Weibel. Phys. Rev. Lett. 50 (1983)120.
- [3] D.J. Smith, Chemistry and Physics of Solid Surfaces VI, R. Vanselow and R. Hache, (Springer, Berlin, 1986).
- [4] E.W. Mueller, Phys. Rev. 102 (1956) 618.
- [5] N. Ernst, G. Bozdech, W.A. Schmidt, M. Naschitzki and A.J. Melmed, J. Phys. 50 (1989) C8-471.
- [6] G. Ehrlich, Physics Today. Juni (1981).
- [7] E.W. Mueller, J.A. Panitz and S.B. Mclane. Rev. Sci. Instrum. 39 (1968) 83.
- [8] N. Ernst, Surf. Sci. 32 (1972) 387.
- [9] A.J. Melmed and R.J. Stein, Surf. Sci. 49 (1975) 645.
- [10] T. Sakurai and E.W. Mueller, Appl. Phys. 48 (1977) 2618.
- [11] T. Sakurai, E.W. Mueller, R.J. Culbertson and A.J. Melmed, Phys. Rev. Lett. 39 (1977) 578.
- [12] E.W. Mueller, S.B. Mclane and O. Nishikawa, Proc. 6th Intern. Congr. Electron Microscopy, Kyoto. 1 (1966) 235.
- [13] A.J. Melmed, M. Martinka, T.sakurai and Y. Kuk. Proc. 27th Intern. Field Emission Symp, Tokyo. eds., Y. Yashiro and N. Igata. (1980) 5.
- [14] G.L. Kellogg and T.T. Tsong, J.Appl. Phys. 51 (1990) 1184.
- [15] W. Drachsel. S. Nishigaki and J.H. Block. Int.J.Mass.Spectrum Ion Phys. 32 (1980) 333.
- [16] G.L. Kellogg, Appl. Surf. Sci. 11 (1982) 186.
- [17] G.L. Kellogg, J. Vac. Sci. Technol. A1 (1983) 1125.
- [18] S.D. Song, Ph. D. Thesis, TU-Berlin (1992).
- [19] T.T. Tsong, Appl. Phys. Lett. 45 (1984) 1149.
- [20] T.T. Tsong, Phys. Rev. B30 (1984) 4946.
- [21] T.T. Tsong, Surf. Sci. 140 (1984) 377.
- [22] J. Dirks, M.S. Thesis, FU-Berlin (1988).
- [23] J. Dirks, Ph.D. Thesis, FU-Berlin (1992).
- [24] J. Dirks, W.Drachsel and J.H. Block Colloque de Physique, C8-153. Nov. (1989).