

<연구논문>

고진공, 초고진공, 대기 환경에서의 STS 표면의 오염 정량화

서지근 · 신용현 · 홍승수 · 정광화 · 이상길* · 이규장**

한국표준과학연구원 압력진공구룹, *삼성전자 분석기술실

**한국과학기술원 물리학과

(1995년 7월 4일 접수)

The Quantitative Analysis of STS Contamination Under the Condition of HV, UHV and Air

J. Seo, Y. H. Shin, S. S. Hong, K. H. Chung, S. K. Lee* and K. J. Lee**

Press and Vacuum Group, Korea Research Institute of Standard and Science

*Technical Assurance Team Samsung Electronics Co.

**Department of Physics, Korea Advanced Institute of Science and Technology

(Received July 4, 1995)

요 약 - 대기, 고진공, 초고진공 등 다양한 압력 조건에서 STS 합금 표면의 오염상태를 AES 측정을 통해 살펴보았다. 모든 환경에서 노출 초기에 많은 오염이 이루어지며, 시간이 증가함에 따라 오염 속도는 감소하지만 지속적인 오염이 이루어지는 것을 볼 수 있었다. 장기 노출의 경우 주 오염원은 탄소임을 볼 수 있었다. 오염층의 구조는 표면 위에 산소, 그 위에 CO, 그리고 그 위에 탄소가 놓여 있는 층별 구조 형태로 나타났다.

Abstract - We observed the contamination of the STS alloy surface under the various pressure condition, such as air, high vacuum, ultra high vacuum, through AES measurements. We Found that most of contamination develops in an early stage of exposure and that the contamination persists in the later stage though its rate slows down regardless of container pressure. We determined that the Carbon is the major contaminant in a long-time exposure. The contamination makes the layered structure, that consists of three types layers Oxygen, CO, and Carbon on the surface of STS alloy.

1. 서 론

초고진공 환경에서도 물질 표면에 오염 물질이 흡착된다는 것은 잘 알려져 있다. 그러나 오염 물질과 오염 속도, 오염 두께 등 이러한 물질의 오염 과정에 대한 체계적인 연구는 아직 거의 없다. 초고진공 아래에서의 오염 물질 흡착은 표면 분석 결과에 영향을 미칠 정도로 크다는 것이 알려져 있고, 따라서 이러한 진공 시스템에 의한 오염의 정량화 등 구체적인 이해는 중요한 의미를 가진다[1]. 오염은 시스템 자체의 outgassing 또는 시스템에 남아있는 물질의 outgassing[1], 분석 기기나 진공 기기의 사용에 따른 오염물 방출 등 다양한 요인

에 의해 나타나며, 적당한 사전 처리 등에 의해서 증가하는 것을 둔화시킬 수 있다[2].

본 연구의 목적은 진공 시스템에서의 오염 과정과 오염 양의 영향을 정량화하는 데에 있다. STS 시료를 각각 대기, 고진공(준비실), 초고진공(분석실) 환경에서 노출시켜 노출 시간에 따른 오염 과정을 분석하였다. 대상 물질로는 진공 시스템에 널리 사용되고 있으며 질량의 이차표준으로 사용하는 STS 316을 택하였고, Auger Electron Spectroscopy(AES) 실험을 통하여 오염 과정 정량화를 시도하였다. STS 316 합금의 화학적 조성은 Fe(62~68%), Cr(16~18%), Ni(11~14%)이고, Mn, Mo 이 미량(4~5%) 포함되어 있으며, 이외에 Si, S, P 등이

1% 미만 들어있다.

2. Auger Spectra의 정량 분석

일반적으로 A-원자를 포함하는 물질에서 표면에 수직한 축으로부터 각도 ν 로 나오는 A-원자의 Auger 전자의 세기 $I(A)$ 는

$$I(A) = I_0 \cdot \sigma_a \cdot Y_a \cdot T \cdot D \cdot (1 + r_A) \int_0^\infty x_A \cdot \exp(-z/\lambda_A \cos\theta) dz \quad (1)$$

로 표현된다[3, 4]. 여기서 I_0 는 primary 전자 빔의 전류, σ_a 는 이온화 산란각, Y_a 는 Auger 능률(yield), T 는 투과 효율(transmission efficiency), D 는 검출기의 효율, r_A 는 backscattering Auger율, x_A 는 A-atom의 깊이 z , $z+dz$ 사이에서의 농도비이고 λ 는 전자의 평균 자유 거리이고, ν 는 Auger 전자의 방출각이다. Auger의 정량화에 영향을 미치는 이러한 여러 가지 요소 중에서 I_0 , σ_a , T , D , Y_a 와 같이 장비나 실험 조건에 크게 의존하는 것들은 동일한 기계적 조건이나 입사 전자의 에너지와 전류를 일정하게 유지하는 경우 크게 변화하지 않는 양으로 볼 수 있다. 이들을 상수(Q)로 가정하는 경우 Auger 전자의 세기는

$$I(A) = Q \cdot (1 + r_A) \int_0^\infty x_A \cdot \exp(-z/\lambda_A \cos\theta) dz \quad (2)$$

와 같이 물질의 종류나 분포에 의존하는 요소만으로 표현된다. r_A 나 λ_A 는 물질의 종류나 에너지에 의존하는 양으로, 이 계수들에 대한 기존의 많은 연구들에도 불구하고 논란이 있으며, 현재로는 아직 정확하게 결정할 수 없는 양이다. 이들 계수 값에 따른 분석 결과의 영향을 줄이기 위해 순수한 물질에 대한 Auger 세기인

$$I_0(A) = Q \cdot (1 + r_A) \int_0^\infty \exp(-z/\lambda_A \cos\theta) dz \quad (3)$$

로 재규격화하고, 다른 구성 물질의 Auger 세기와 비교하는 근사 방법을 사용하는 것이 유용하다[3].

여러 가지 물질이 혼합된 물질의 경우에도 순수한 물질에서의 계수(I_0 , σ_a , Y_a , T , D , r_A , λ_A)와 동일하다는 가정과 계수의 에너지에 의존성을 무시하는 근사 아래에서 각 원소의 세기 비로 concentration depth profile을 얻을 수 있다. 여러 가지 물질이 혼합된 덩어리의 Auger 세기는 물질이 모든 층에서 동일한 농도로 균일하게 섞여 있다면, (2)식과 (3)식에 의해

$$I_0(A; A_x, B_x, C_x, \dots) = x_A \cdot Q \cdot (1 + r_A) \cdot \int_0^\infty \exp(-z/\lambda_A \cos\theta) dz \equiv x_A \cdot I_0(A) \quad (4)$$

이고, 여기서 $I_0(A; A_x, B_x, C_x, \dots)$ 는 A, B, C 등의 원자가 농도비가 각각 x_a , x_b , x_c 등으로 균일하게 섞여 있는 혼합물에서 A원자의 Auger 세기를 의미한다. 혼합된 물질에서의 평균 자유 거리나 backscattering factor 등의 계수가 단일한 물질에서의 그것과 동일하다고 가정하면

$$I_0(A; A_x, B_x, \dots) = x_A \cdot I_0(A), \\ I_0(B; A_x, B_x, \dots) = x_B \cdot I_0(B), \dots$$

이고, 순수한 물질에서의 Auger 세기인 $I_0(A)$ 등을 알면 층별 농도 분포를 구할 수 있다. 그러나 일반적으로 순수한 물질의 세기를 동일한 실험 조건에서 구하기는 어렵다. 이러한 경우 Auger 세기와 감도 인수(sensitivity factor)와 비례 관계인

$$S_A/S_B = I_0(A)/I_0(B) \quad (5)$$

와 같은 식을 이용하여 Auger 전자의 상대적인 세기비만을 이용하여 결과를 얻을 수 있다. 이러한 Auger 분석의 정량화 방법은 backscattering factor 등 계수들의 균일한 에너지 가정이나 혼합물 근사에서 오는 정량화에 따른 문제가 있으며, 평균 자유 거리, 감도 인수 값의 부정확함으로부터 층별 농도나 층의 깊이가 부정확해지는 한계를 가지고 있지만[3, 4] 한계 안에서는 표면 근방의 concentration depth profile을 얻을 수 있는 점에서 다른 실험 방법에 비해 장점이 있다.

Auger 전자의 세기는 물질의 종류는 물론 물질의 구성비와 물질이 놓여 있는 위치에도 의존하므로 단순히 Auger 세기만으로 층별 물질의 종류와 농도 분포를 얻기는 어렵고, 결과에 대한 예측을 토대로 한 모형을 통하여 정량화가 가능하다. 정량적 Auger 분석은 이러한 예측 구조를 토대로 한 모형에 크게 의존하고, 정량화한 값의 신뢰성은 모형의 신뢰성을 바탕으로 한다. 여러 물질이 전 영역에서 균일하게 분포되지 않은 층별 구조로 쌓여진 물질의 경우 이러한 층별 구조에 따라 정량화는 크게 달라진다. 실제로 본 연구에서 취급하는 STS 위의 오염 문제의 경우와 같이, A_1 , A_2 , A_3 , ... 등이 각각 농도 x_1 , x_2 , ...로 구성된 substrate가 있고, 그 위에 물질 B와 C가 오염층을 이루며 쌓여 있는 경우를 생각하면, B와 C가 배열하고 방법에 따라 여러 가지 다른 층 구조 모형이 가능하다. Substrate(S) 위에 오염 물질 B-층이 놓

여 있고, 그 위에 C-층이 있는 구조(C/B/S...) 또는 (B/C/S...) 구조, (C/B+C/B/S...) 구조, (B+C/S...) 구조 등 다양한 구조가 예측 가능하며 같은 Auger 세기에 대한 실험 결과에 대해서도 분석 모형에 따라 결과는 달라진다. B-층, C-층 또는 B와 C의 혼합층의 두께를 d_b, d_c, d_{bc} 라 하고, 각각의 평균 자유 거리를 $\lambda_b, \lambda_c, \lambda_{bc}$ 라 하면 각 원소의 Auger 세기 $I(A), I(B), I(C)$ 는 C/B/S 모형의 경우 (2)~(4)식에 의해

$$\begin{aligned} I(A) &= I_0(A; A_x D_{1-x}) \exp(-l_b) \exp(-l_c) \\ I(B) &= I_0(B) [1 - \exp(-l_b)] \\ I(C) &= I_0(C) \exp(-l_b) [1 - \exp(-l_c)] \\ l_b &= d_b / (\lambda_b \cdot \cos\theta), l_c = d_c / (\lambda_c \cdot \cos\theta) \end{aligned} \quad (6)$$

와 같이 쓸 수 있으며, (B+C/S) 모형의 경우는 B와 C가 균일하게 섞여 있는 오염층이 깊이 d_{bc} 만큼 형성되어 있고, 이 혼합 물질의 평균 자유 거리를 λ_{bc} 라 하면 Auger 세기는

$$\begin{aligned} I(A) &= I_0(A; A_x D_{1-x}) \cdot \exp(-l_{BC}) \\ I(B) &= I_0(B; B_x C_x) \cdot [1 - \exp(-l_{BC})] \\ I(C) &= I_0(C; B_x C_x) \cdot [1 - \exp(-l_{BC})] \\ l_{BC} &= d_{BC} / (\lambda_{BC} \cos\theta) \end{aligned} \quad (7)$$

로 쓸 수 있고, 층별 농도 분포는 이들의 세기를 비교한 <모형 C/B/S>

$$\begin{aligned} I(B)/I(A) &= (I_0(B)I_0(A)) \cdot \\ & \quad [(\exp(l_b) - 1)(x_A \cdot \exp(-l_c))] \\ I(C)/I(A) &= (I_0(C)/I_0(A)) \cdot \\ & \quad [(1 - \exp(-l_c))(x_A \cdot \exp(-l_c))] \\ [I(C)S_C]/[I(A)S_A] &= [\exp(l_c) - 1]/x_A \\ (I(B)/S_B)/(I(A)S_A) &= [\exp(l_b) - 1]/[x_A \cdot \exp(-l_c)] \end{aligned} \quad (8)$$

<모형 C+B/S>

$$\begin{aligned} I(B)/I(C) &= [x_B \cdot I_0(B)]/[x_C \cdot I_0(C)] \\ I(B)/I(A) &= x_B/x_A \cdot [I_0(B)I_0(A)] \cdot [\exp(l_{AB}) - 1] \\ I(C)/I(A) &= x_C/x_A \cdot [I_0(C)I_0(A)] \cdot [\exp(l_{AB}) - 1] \end{aligned} \quad (9)$$

$$\begin{aligned} x_B/x_C &= [I(B)/S_B]/[I(C)/S_C] \\ [(I(B)/S_B) + (I(C)/S_C)]/I(A) &= (1/x_A) \cdot [\exp(l_{AB}) - 1] \end{aligned} \quad (10)$$

에 의해서 구할 수 있다. 오염의 층별 분포를 구하기 위해 이와 같은 여러 가지 모형을 이용하여 분석을 수행하였으며, 각기 다른 분석 결과를 보이는 모형과 이에 따른 분석의 신뢰성은 구조에 대한 다른 보완 실험을 통한 검증이나 모형 안에서의 결과의 일치 정도를 통해 확인하였다.

3. 실험방법

STS 316 시료는 봉을 절단하여 얻은 후에 한쪽 면을 경면 연마하였다. 초기 세척은 아세톤, 메탄올, 탈이온수로 행해졌고, 세척된 시료는 고진공인 준비실에서 일정 시간 경과된 뒤 초고진공인 분석실로 옮겨졌다. 분석실에서 시료는 sputtering 과정을 통하여 청정화시켰다. Sputtering은 focused Ar 이온 빔을 이용하였고, 충분한 sputtering을 통하여 표면의 오염층을 거의 제거된 것을 AES를 통하여 확인하였다. 이와 같이 청정화된 STS 316 합금의 표면 근방에서의 조성비는 덩어리에서와 약간 다른 분포인 Fe(69±2%), Cr(15±1%), Ni(7.7±0.8%), Mn(4.8±3%)으로 Fe와 Mn이 표면 근방에 다소 증가된 형태로 나타나는 것을 볼 수 있었다.

시료를 청정화하기 전의 에탄올과 아세톤으로 세척된 초기 시료에 대해서, 그리고 sputtering이 이루어지는 과정 중간에 일정한 시간 간격으로 Auger 분석을 수행했다. AES 측정으로 표면에 다른 불순물들이 보이지 않는 것을 확인된 시료는 진공도에 따른 시료의 오염 측정을 위해 여러 가지 과정을 통해 분석하였다. 분석이 이루어지는 분석실의 진공도는 모든 분석 과정에서 초고진공(1E⁻¹⁰ Torr)이 유지되고 있었으며, 분석될 시료는 고진공(1E⁻¹⁰ Torr)인 준비실을 경유하여 분석실에 놓여져 분석되었다. 대기중, 고진공 그리고 초고진공 환경에서의 오염 과정을 고찰하기 위하여 다음과 같은 과정을 거쳐 실험이 진행되었다.

- (과정 1) (대기에 노출 → 준비실 → 분석) → (···)···
- (과정 2) (대기에 노출 → (준비실 → 분석) → (준비실 → 분석) → (···)···
- (과정 3) (준비실 → 분석) → (준비실 → 분석) → (···)···
-
- (과정 4) (분석실 → 분석) → (···)···

여기서 (과정 2)는 대기 중에서의 오염을 분석할 때 부과되는 분석실에서의 오염 효과를 제거하기 위하여 수행되었고, 시간의 증가에 따른 오염량의 분석은 각 과

정에서 (...) 안의 단계들이 반복적으로 수행됨으로써 이루어졌다.

분석실에서 AES에 의한 측정은 전자 빔의 입사각과 Auger 전자의 방출각(30°)을 고정시키고, 동일한 진공도 아래에서 측정이 이루어진 동일한 조건 아래에서 실시되었고, 이것은 실험 시행 횟수나 시료의 표면 상태와 무관하게 background intensity가 거의 일치하는 것으로도 확인되었다.

대기에 노출된 시료나 고진공이나 초고진공에서 오랜 시간 노출된 시료의 경우 모두 C나 O가 주요한 오염원인 것을 볼 수 있었다. 수분이나 질소 등 초고진공 아래에서 일정한 탈착이 이루어지는 것들에 대한 오염 양을 알 수 없고, 높은 에너지에서 peak이 나타나는 원소에 대한 것도 정확하게 알 수 없었다. 그러나 상대적으로 큰 C나 O의 peak 이외에 다른 물질의 Auger peak은 보이지 않는 것으로 보아 C와 O가 주 오염원인 것을 알 수 있었다.

4. 결 과

Polishing과 에틸렌과 증류수에 의한 세척 과정을 거친 청정화하기 전의 초기 시료에 대한 sputtering 과정에서의 Auger 분석이 수행됐다. sputtering yield가 시간에 대해 균일하지 않고, 표면이 균등하게 sputtering되는 양이 정량화할 수는 없지만 sputtering에 따른 변화를 볼 수 있었다(그림 1). 오랜 시간 대기에 노출되었다가 메탄올 등으로 세척된 시료의 표면은 C, O, N 등에 의해 오염되어 있는 것이 확인되었고, 이들 오염 물질 중에서 N은 초고진공인 분석실 속에서 일정 시간 경유하면서 거의 탈착되는 것이 보인다. Sputtering 과정에서 얻은 결과는 C가 지속적으로 감소하는 반면, O는 일정 sputtering 후에 오히려 크게 증가하다가 다시 감소하는 것을 보여준다(그림 1). 이러한 경향성은 산소가 탄소에 비해 보다 깊은 위치에 흡착된 것을 보여준다. 이를 확인하기 위하여 방출각에 따라 Auger 전자의 분석을 수행하였다. 그림 2에서 보여진 결과와 같이 수직으로 방출되는 Auger 전자의 세기 비(O-peak : C-peak)는 70° 각으로 방출되는 경우에 훨씬 커진 것을 보이고 있다. 여러 가지 각도로 방출된 Auger 전자 세기 비를 보면(표 1) 깊은 곳의 정보가 나오는 수직의 경우에 산소량이 상대적으로 증가하는 것이 보이고 있다[5]. 오염을 취급하는 경우, 깨끗한 물질에서와 달리 Auger 분석상으로 잘 나

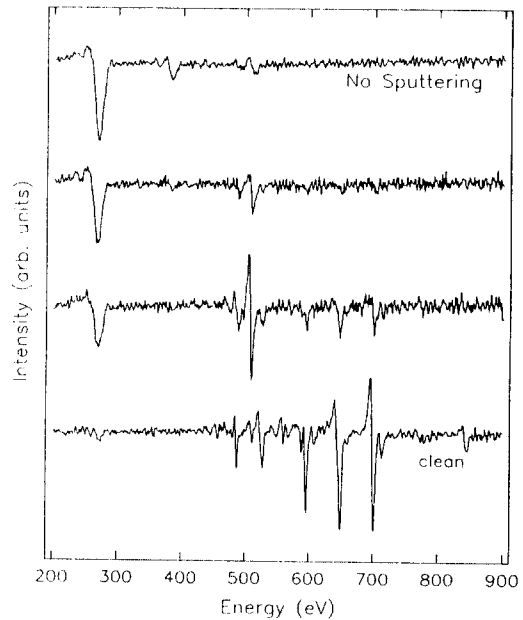


그림 1. 세척과정을 거친 초기 시료의 sputtering과정 중의 AES 세기. 상단부터 각각 sputtering 이전의 시료, 30분 sputtering한 후의 시료, 1시간 sputtering한 후의 시료, 청정화된 시료에 대한 결과이다.

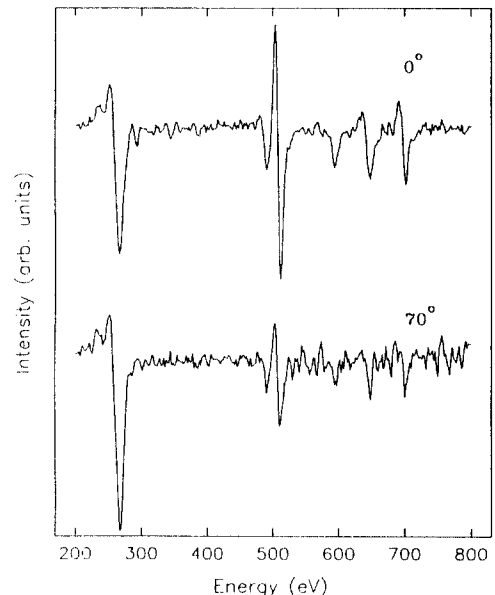


그림 2. 방출각에 따른 AES 세기 변화로 시료는 장기 노출 후 세척 과정만을 거친 것이며, 각각 방출각이 0도(상단), 70도(하단)이다.

표 1. 방출각에 따른 C와 O의 AES 전자의 세기비로 세기는 미분 값을 사용하였고, 대기에서 장기 노출된 후 세척과 정만을 거친 시료에 대한 결과이다

| 방출각 | 세기비(C/O) |
|-----|----------|
| 0도 | 0.67 |
| 10도 | 0.69 |
| 30도 | 0.75 |
| 50도 | 1.01 |
| 70도 | 2.31 |

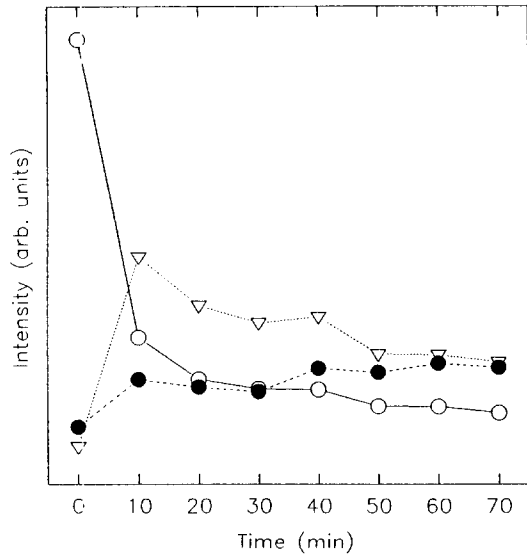


그림 3. 대기에서 10분간 노출시킨 시료의 AES 전자 세기로 Fe(열린원), C(닫힌원), O(역삼각형)에 대한 결과이며, 세기는 dI/dE 를 감도 상수로 나눈 값을 나타냈다.

타나지 않은 여러 오염 물질들의 존재와 표면의 상태에 대한 정보 결여로 방출각에 따른 실험 결과만으로 오염의 구조를 정량화하여 분석할 수는 없었으나, 실험 결과는 O가 STS 표면 근처에 흡착되어 있고 그 위에 C나 C와 O가 혼합된 층들이 놓여져 있음을 보여주고 있다.

4.1. 대기 노출에 의한 오염

위의 (과정 1)에 따라 대기에서 노출시킨 시간을 10분 간격으로 증가시킨 시료에 대한 Auger 세기는 노출되는 시간이 증가함에 따라 Fe peak가 감소하고 O와 C가 증가하였다. 표면 근방을 구성하는 주요 성분(Fe, C, O)의 AES 전자 세기의 크기를 비교하면 그림 3과 같고, 여기서 세기는 미분 값인 $dI(A)/dE$ 에 각 물질의 감도 인수로

표 2. 대기에서 노출된 시료의 AES 실험 결과의 분석 모형에 따른 차이. CO/STS-모형과 C/O/STS-모형으로 분석한 결과로 단위는 ML이다. 사용한 계수는 각각 $S_{Fe}=0.23, S_C=0.16, S_O=0.42, \lambda_C=3, \lambda_O=4.3$ 이다

| 노출시간 | CO/STS 모형 | | C/O/STS 모형 | |
|------|-----------|--------|------------|--------|
| | 탄소(ML) | 산소(ML) | 탄소(ML) | 산소(ML) |
| 10분 | .850 | 1.848 | 1.416 | 2.589 |
| 20분 | 1.057 | 1.954 | 1.461 | 2.773 |
| 30분 | 1.107 | 1.937 | 1.487 | 2.756 |
| 40분 | 1.357 | 1.972 | 1.571 | 2.852 |
| 50분 | 1.597 | 1.860 | 1.702 | 2.727 |
| 60분 | 1.715 | 1.838 | 1.755 | 2.717 |
| 70분 | 1.779 | 1.868 | 1.768 | 2.777 |

나눈 값을 사용했다. 대기에서 노출된 초기 10분간의 결과에 주목하면, I(Fe)가 급격한 감소와 동시에 I(C), I(O)의 급격한 증가를 볼 수 있다. 이것은 대기에서 노출된 초기에 대부분의 오염이 이루어지는 것을 보여준다. 또한 상대적으로 크게 증가된 O peak로 미루어 보아 초기에 O가 C보다 큰 농도로 오염된다는 것을 알 수 있다. 20분 이상 노출된 결과를 보면 다소 둔화된 형태이지만 I(Fe) 값이 계속 감소하는 것을 볼 수 있고, 이것은 오염이 초기보다는 낮은 율이지만 지속적으로 증가하는 것을 볼 수 있다. I(C)가 계속 증가하는 반면 I(O)는 다소 감소하는 경향성을 보여주고 있는데 이는 초기에 산소가 이후에는 탄소가 보다 큰 비율로 오염층을 형성하는 것으로 볼 수 있다. 이러한 오염 물질의 층별 구조는 장기간 대기에서 노출된 시료의 sputtering에 따른 분석이나 방출각에 의존하는 Auger 실험에서 보여준 구조에 대한 결과와 동일한 경향을 나타내고 있다.

오염층을 정량화하기 위해서는 분석을 필요한 구조 모형이 결정되어야 한다. sputtering 과정상의 실험 결과나 방출각에 따른 Auger 세기에 대한 결과로 볼 때, STS 위에 산소층 그 위에 탄소층이 놓여 있는 C/O/STS 형태나 C/CO/STS 또는 C/CO/O/STS 구조가 타당한 모형으로 볼 수 있다. 실험값의 한계로 계산이 불가능한 3개 이상의 복합층 모델을 제외한 C/O/STS 모형과 CO_{1-x}/STS 모형에 따른 분석 결과는 표 2에서 보여진 것과 같다. 모형에 따라 차이를 보이고 있으며, C/O/STS 모형의 경우 산소 오염층과 탄소 오염층의 두께가 전체 오염 두께를 넘어서는 불일치가 나타나며 이것은 모든 산소 오염층이 탄소 오염층 밑에 놓여 있다는 모델은 실험 결과와 일치하지 않음을 알 수 있다. 따라서 STS표면

표 3. 대기에 노출된 시료의 CO/STS-모형에 따른 분석 결과로 오염층의 구성비(%)와 C와 O의 두께를 나타냈고 두께의 단위는 ML이다. 분석에 사용한 계수는 각각 $S_r=0.23$, $S_c=0.16$, $S_o=0.42$, $\lambda_r=3$, $\lambda_o=4.2$ 이다

| 노출시간 | C-비율 | O-비율 | 총두께 (ML) | 탄소 (ML) | 산소 (ML) |
|------|------|------|----------|---------|---------|
| 10분 | 31 | 69 | 2.698 | .850 | 1.848 |
| 20분 | 35 | 65 | 3.010 | 1.057 | 1.954 |
| 30분 | 36 | 64 | 3.043 | 1.107 | 1.937 |
| 40분 | 41 | 59 | 3.329 | 1.357 | 1.972 |
| 50분 | 46 | 54 | 3.458 | 1.597 | 1.860 |
| 60분 | 48 | 52 | 3.553 | 1.715 | 1.838 |
| 70분 | 49 | 51 | 3.647 | 1.779 | 1.868 |
| 2주일 | 85 | 15 | 8.751 | 7.399 | 1.352 |

위에 산소와 탄소가 혼합된 CO 층이 일정한 비율로 섞여 있는 C₂O₂/STS 모형으로 (9), (10)식에 따라 정량화 분석을 했고, 그 결과를 표 3과 그림 4(a)에 나타냈다. 여기서 감도 인수는 Davis 등[6, 7]의 책의 표를 사용하였고, 혼합층의 평균 자유 거리는 각 원소들의 값을 평균하여 사용했다.

대기 노출 처음 10분 동안에 가장 큰 오염이 이루어지는 것을 볼 수 있고, 이때 C와 O의 오염층 두께는 각각 1 ML, 2 ML 근처 값을 보이고 있다. 이후의 대기 노출에 따른 오염 결과는 O가 거의 증가하지 않는 반면 C는 계속 증가하고 있는 것을 볼 수 있다. STS 표면 근처에 산소 농도가 높다는 앞의 결과로 보아, 이 결과는 대기 노출 초기에 STS표면 위의 1 ML의 O층과 그 위 2~3층의 CO 층으로 오염되며 이후의 노출에 따른 오염은 이 CO 층위에 C나 C화합물 층이 계속 오염되는 것으로 해석할 수 있다. 8~9층의 큰 오염층 중에서도 O의 층 두께가 대기에 10분간 노출된 결과와 거의 일치하는 장시간 노출된 시료에서 보이는 결과(표 3)는 이러한 구조에 대한 분석 결과를 뒷받침 해준다.

노출 시간에 따른 오염 속도를 보면 초기에 가장 큰 오염이 나타나는 것이 보이고 이 후 시간 증가에 대해 오염 속도도 점차 줄어드는 경향을 보이고 있다. 초기 이후의 오염층은 탄소나 탄소 화합물로 구성되며 대기 노출 초기 10분 이후 1시간 동안의 평균 오염 속도는 약 1 ML/h이다.

대기에 노출시킨 시료는 Auger 분석 전에 turbo pump로 고진공이 유지되는 준비실(preparation chamber)을 경유하게 된다. 과정 1과 같은 방법으로 대기에 노출하는 시간을 증가시키는 경우 대기에 노출되는 10분에

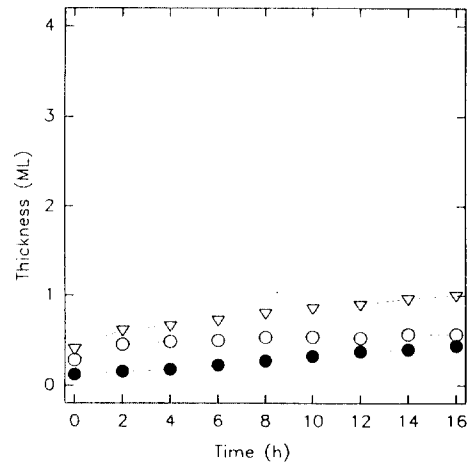
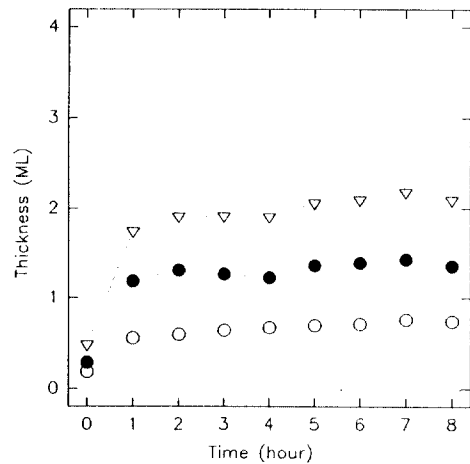
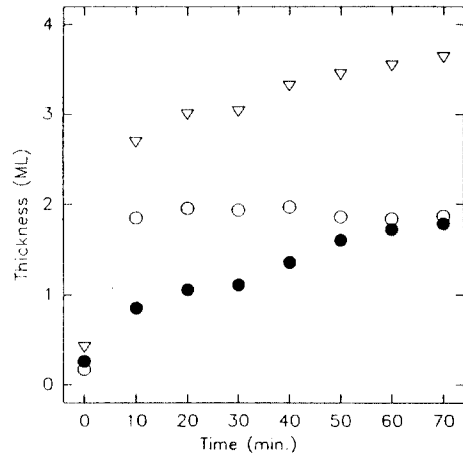


그림 4. STS 합금의 오염을 CO/STS-모형으로 분석한 결과. 노출 시간의 증가에 따른 C에 의한 오염 층의 두께(단원)과 O에 의한 오염 층의 두께(열린원)와 총 오염 층의 두께(역삼각형)를 나타냈고 단위는 ML이다. 노출 환경은 각각 (a) 대기 노출, (B) 고진공, (c) 초고진공 이다.

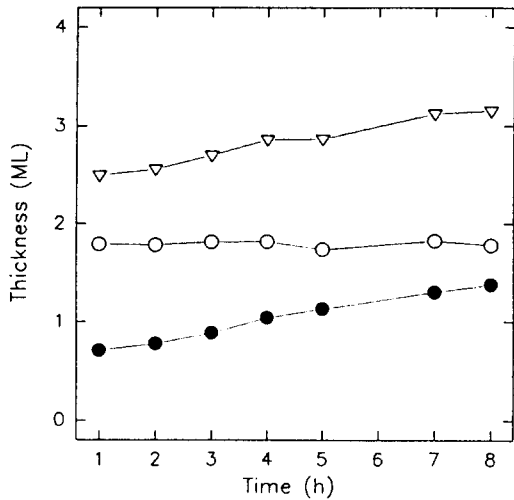


그림 5. 과정-4에 따라 노출된 시료의 오염을 CO/STS-모형으로 분석한 결과로 초기 1시간의 결과는 대기에 10분 노출된 시료를 고진공 속에서 1시간 경과된 것에 대한 결과이고, C에 의한 오염 층의 두께(단원원)과 O에 의한 오염 층의 두께(열린원)와 총 오염층의 두께(역삼각형)를 나타냈고 단위는 ML이다.

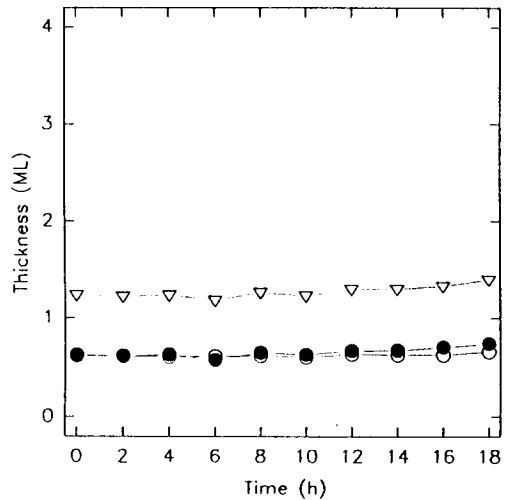


그림 6. 초고진공 속에서 장기간 노출된 시료의 오염층 분석결과. CO/STS모형으로 분석되었으며 C에 의한 오염 층의 두께(단원원)과 O에 의한 오염 층의 두께(열린원)와 총 오염 층의 두께(역삼각형)를 나타냈고 단위는 ML이다.

대해 turbo pump로 유지되는 준비실에서의 노출 시간이 1시간씩 증가하고, 이에 따른 효과의 보정이 필요하다. 이를 위해 대기 중에 10분 노출된 시료에 대해서 과정 2에 따른 실험이 수행되었고 결과는 그림 5과 같다. 대기에 10분간 노출된 시료의 경우, 고진공 환경에서 O 오염층은 거의 증가하지 않는다. 그러나 C 오염층은 계속 증가함을 알 수 있다. 따라서 준비실에서의 추가 오염은 주로 C에 의해서 이루어진다고 할 수 있다. 오염 속도는 0.1 ML/h로 이러한 추가 오염을 보정하면 대기 노출에 의한 오염 속도는 0.4 ML/h이다. 그러나 오염량의 증가에 따라 오염속도가 감소하는 경향으로 보아 대기에 오랫동안 노출된 경우 추가 오염 보정량은 적어져야 하므로 대기 중에서의 실제 오염 속도는 0.4 ML/h보다 클 것으로 추정된다.

4.2. 고진공 속에서의 오염

1E-5 Torr 고진공 환경에서 오염 과정을 조사하기 위해 (과정 3)과 같은 경로를 통해 노출 시간을 증가시킨 시료에 대한 분석 수행하였고 결과는 그림 4(b)에 나타났다. 여기서 분석은 대기 오염의 경우와 같은 (C+O/STS) 모형에 따라 계산되었다. 고진공에 노출된 초기에 많은 양의 오염이 이루어지는 것을 볼 수 있으며, 초기

오염물질 중에서 C가 O에 비해 상대적으로 큰 양으로 부착되는 것을 볼 수 있다(그림 4(b)). 이 결과는 O에 의한 오염이 초기에 크게 나타나는 대기 노출의 경우(그림 4(a))와 차이가 있고, 이것은 대기와 고진공의 환경 차이로부터 기인한 것으로 보인다. 일반적으로 대기에서는 O₂가 큰 비중을 차지하는 반면 고진공에서는 CO나 hydrocarbide 성분이 주요한 구성 물질이다. 이러한 환경에 따른 구성물질의 차이가 초기 오염 물질의 차이로 나타나는 것으로 볼 수 있다.

1시간 이후의 노출에 대한 결과는 오염물은 감소하지만 O와 C가 지속적으로 증가하는 것을 볼 수 있고, 이 결과 역시 O가 증가하지 않는 대기 노출의 경우와 다르다. 1시간 이후의 오염 증가율은 0.063 ML/h로 대기 노출에 비해 상당히 적은 규모로 오염되고 있음을 보여주고 있다. 그러나 고진공 속에서도 3~4시간 안에 2층 이상의 오염층이 형성되는 상당한 규모의 오염이 이루어지는 것을 볼 수 있다.

4.3. 초고진공에서의 오염

여러 가지 측정을 수행하는 초고진공인 분석실에서도 일정 시간이 경과하면 오염이 쌓이는 것으로 알려져 있고, 특히 초고진공 속에서 C에 의한 오염은 표면 분석에 장애 요인으로 관심의 대상이다. 1E⁻¹⁰ Torr 압력을

가지는 초고진공 속에서의 오염을 정량화하기 위해서 분석실에서의 시간을 증가시키는 (과정 4)와 같은 경로를 통하여 실험을 수행하였고 그 결과는 그림 4(c)에 나타내었다. 여기서 정량화 분석 방법은 (C+O/STS)-모형을 사용했다.

초기 2시간 이내에 대부분의 오염이 이루어지는 것이 보이며, 대기 노출의 경우와 같이 초기 오염에서 산소에 의한 오염이 탄소에 비해 크게 나타났다. 그러나 C와 O의 오염층이 노출 시간이 증가함에 따라 계속 증가하는 것이 보인다. 오염 속도로 보면 C는 초기부터 일정한 비율로 계속 증가하며, 반면 O는 노출 초기에 0.5 ML 정도의 큰 오염층이 쌓이고 이후의 노출에 대해서는 미량으로 증가하는 경향을 보여주고 있다. 특히, 이 산소 오염층은 고진공에서의 산소의 오염(그림 4(b))과 비교하면 거의 동일한 경향성과 크기를 보이고 있다.

미량으로 이루어지는 초고진공 속에서의 오염의 경향성을 보기 위해 장기간 노출에 따른 오염을 조사했다. 초고진공속에서 한달간 놓아둔 시료를 시간을 변화시키면서 Auger 측정을 수행하였고, 분석 결과는 그림 6와 같다. 장기간 노출의 경우 탄소에 의한 오염은 계속 증가하는 반면 산소에 의한 오염은 변화하지 않음을 알 수 있다. 초기에 산소에 의한 오염이 크며 장기간노출시 주로 탄소에 의한 오염이 주로 이루어지는 것으로 미루어 초고진공 환경에서 오염 과정 역시 대기의 경우와 마찬가지로 표면 위에 산소 오염층이 그 위에 산소와 탄소 오염층이 그리고 그 위에 탄소 오염층이 형성되는 것으로 추정할 수 있다.

초고진공 속에서 최초 한 시간 동안의 오염량은 약 0.7 ML이며 이후 15시간 동안 0.5 ML 증가한 시간당 0.033 ML/h이다. 한 달간의 오염량 증가는 0.2 ML이고, 한달 이상 경과된 시료의 총 오염 속도는 초기 노출의 경우에 비해 현저히 감소한 0.009 ML/h이다.

Auger 전자 세기는 물질이 분포한 위치에 의존하고, 따라서 세기의 크기를 물질의 양으로 볼 수 없는 한계로 Auger 세기만의 비교로는 정량화할 수 없다. 반면 본 연구의 모형을 가정한 정량화는 분석값이 감도 인수나 평균 자유 거리 등 이용하는 계수에 크게 의존하는 문제가 있다[3]. 예로 오염 층의 두께는 평균자유행로 값의 부정확과 비례하는 오차를 갖게 되며, C와 O의 감도 인수 비에 해당하는 C와 O의 두께 비 오차가 있다. 그러나 아직 값을 정확하게 결정할 수 없는 이러한 계수들에 대한 값의 의존성에 따른 오차에 비해 모형 근사

에 따른 오차나 실험들 사이의 불일치는 상대적으로 적다. 동일한 시료에 대해 반복적인 실험을 행하면, 각 실험들에 따른 오염 층 두께 값은 평균 자유 거리의 1/10 정도의 편차를 보이고 있고, 모형에 따른 오차는 C와 O가 전체의 오염 층에 균질하게 분포하는 것을 가정으로 하는 모형의 경우, 오차가 가장 큰 8 ML의 오염 층을 기준으로 할 때 평균 자유 거리의 30%에 해당하는 오차를 가진다. 따라서 오염 과정이나 오염 구조 그리고 오염 속도에 대한 Auger 정량화는 평균 자유 거리의 $\pm 20\%$ 오차 범위 안에서 신뢰성 있는 결과를 갖는다고 볼 수 있다.

오염 물질로 예상되는 H에 대한 결과를 구할 수 없으며, C나 O의 화합물 형태에 따른 Auger peak의 차이를 실험에서는 얻을 수 없어 화합물들의 형태나 이들의 구성비를 구할 수 없었다. 따라서 농도비는 알 수 없지만 metaloxide 형태의 산소 층위에 형성되는 CO층은 CO 뿐만 아니라 COH를 포함한 층이며, C 층은 다양한 hydrocarbide 형태를 포함한 층으로 보아야 한다.

5. 결 론

모든 압력 조건에서 노출 초기에 가장 큰 오염이 이루어지며, 시간이 증가함에 따라 오염 속도는 감소되는 것을 볼 수 있었다. 오염 물질은 대부분 탄소나 산소로 나타났고, 노출 초기에는 산소에 의한 오염이 크며, 노출 시간이 증가함에 따라 탄소에 의한 오염량이 증가되며, 장기간 노출한 경우 탄소에 의한 오염만이 증가되는 것을 보았다. 진공 정도에 따라서 노출 초기의 오염 속도는 각각 0.4 ML/h(대기 노출), 0.063 ML/h(고진공), 0.033 ML/h(초고진공)로 나타났다. 오염층의 구조는 STS 표면 위에 Oxide, 그 위에 CO층들, 그리고 그 위에 탄소가 쌓인 층별 형태로 나타났다. 이들 오염층들을 구성하는 C나 O의 화합물 형태는 AES로는 얻어내지 못했고, 이를 위한 실험이 추진되고 있다. 이러한 AES에 의한 오염 물질의 정량화는 초고진공 아래에서의 물질의 성장이나 가공, 분석 등에 나타날 수 있는 오염의 영향을 올바르게 고려할 수 있을 것으로 보인다.

참고문헌

1. M. P. Seah, J. H. Qiu, P. J. Cumpson and J. E. Castle, *Metrologia* **31**, 93(1994).

2. Y. H. Shin, S. S. Hong, K. H. Chung, *Study of Outgassing of STS with various surface Treatment*, KRISS report (1994).
3. S. Mroz, *Prog. Surf. Sci.* **46**, 377(1994).
4. D. Briggs and M. P. Seah, *Practical Surface Analysis* (John Willy and Sons, New York, 1984).
5. I. S. Tilinin and W. S. Werner, *Surf. Sci.* **290**, 119 (1993).
6. L. E. Davis, N. C. Macdonald, P. W. Palmberg, G. E. Riach and R. E. Weber, *Handbook of Auger Electron Spectroscopy* (Perkin Elmer, Minnesota, 1976).
7. T. Sekine, Y. Nagasawa, M. Kudoh, Y. Sakai, A. S. Parkes, J. D. Geller, A. Mogami and K. Hirata, *Handbook of Auger Electron Spectroscopy* (JEOL, Tokyo 1982).