

초고진공, 고진공, 대기압에서 SUS 316의 오염 구조와 오염 과정 연구

서지근 · 이규장* · 신용현 · 홍승수 · 정광화

한국표준과학연구원 압력진공그룹 *한국과학기술원 물리학과
(1996년 6월 21일 접수)

Contamination structure and process on SUS 316 under UHV, HV and air

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

Pressure and Vacuum Group, Korea Research Institute of Standards and Science

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

(Received June 21, 1996)

요 약 - SUS 316 합금의 노출 조건에 따른 오염 과정과 구조를 x-ray photoelectron spectroscopy 실험을 통해 보았다. SUS 표면에 부착된 오염 물질은 주로 metal-oxide, metal-H-oxide, CO, COH, 그리고 C,H,임을 보았다. 오염 물질의 층별 형성 구조는 C,H/CO(COH)/metal-H-oxide/metal-oxide 가 SUS 합금 위에 있는 형태이다. 오염 과정은 주로 금속 구성물의 산화와 C,H,의 흡착 과정 두 가지에 의해서 이루어지는 것을 볼 수 있었다. 초고진공 환경에서는, 오염은 주로 산화층 형성에 의한 것으로 노출 시간이 증가함에 따라 산화층의 두께가 계속 증가하였다. 고진공 또는 높은 압력 환경에서는 노출 초기에 대부분의 산화층이 형성되고, 노출 시간의 증가에 대해서는 주로 C,H,에 의한 오염이 계속 증가하였다. 스테인레스 표면 안에 깊이 분포하고 있는 metal-oxide의 농도는 지수형으로 감소하는 형태의 분포를 가지며 그 두께는 대기 노출된 시료의 경우 광전자의 평균자유행로 규모로 형성되는 것을 보았고, 특히 Fe-oxide가 Cr-oxide를 덮고 있는 표면 편석 현상이 보였다.

Abstract - The contamination structure and process on SUS 316 under various exposure conditions were investigated using x-ray photoelectron spectroscopy. The metal-oxide, metal-H-oxides, CO, COH, and C,H, are the main components of contaminants on the SUS surface. The compositional profiles of the contaminants are shown to be C,H, / CO(COH) / metal-oxide on SUS. The contamination proceeds in two steps. The oxidation of the metallic constituents followed by adsorption of hydrocarbons. Under UHV conditions the contamination is mainly due to the oxidation, and, as the exposure time increases, the oxidation continues. In HV or higher pressure, most of the oxides are formed almost immediately after exposure and as the exposure time increases the contamination of hydrocarbons continues to grow. For the SUS sample exposed to atmosphere, the metal oxide is distributed deep inside the surface with an exponentially decreasing concentration, and its thickness is nearly in the order of photoelectron mean free path. It is also seen that the Fe oxide is segregated over Cr oxide in the highly oxidized samples.

1. 서 론

스테인레스 스틸(SUS) 합금은 분동등, 여러 측정용 계기는 물론 진공 재료로 가장 널리 이용되는 물질이다. SUS 합금의 표면에 대해서는 오래 전부터 Fe 합금의 부

식에 대한 관심에서부터 많은 연구가 이루어졌다[1]. 표면에서부터 시작되는 부식 현상에서 가장 중요한 것은 산화 문제로, 노출 환경, 온도 그리고 표면의 상태에 크게 의존하는 것으로 알려져 있다. SUS 합금 산화층은 FeO, Fe₂O₃, Fe₃O₄, Cr₂O₃ 등의 여러 가지 화합물 형태로

구성되어 있으며, 물질의 결정성 또는 노출 압력, 노출 시의 온도에 따라 화합물의 상대적 구성비는 물론 깊이 별 물질의 구성비도 달라지는 것이 관찰되었다[1-7]. 연구 결과들에 의하면, 실험에 따라 노출 압력이나 온도에 있어서는 다소 차이가 있지만, 대기 노출과 같은 높은 압력 조건 아래에서는 산화층의 가장 위쪽에 Fe-oxide가 풍부한 반면 아래쪽은 상대적으로 Cr-oxide가 풍부한 이중구조 형태가 나타나며, 반면 10^5 - 10^7 torr 정도의 낮은 압력에서는 Cr-oxide가 산화 초기부터 산화층의 주요 구성물인 형태의 산화가 이루어진다는 점에 있어서는 대부분 일치하는 결과를 보이고 있다[1,4-5]. 그러나 최근에 Ishikawa 등[6]은 높은 압력 산소 분위기에서 생성된 산화층이 Fe-oxide 밑의 Cr-oxide 형태인 이중구조가 아니라 맨 위에 Cr, Ni 등이 풍부한 얇은 층이 형성되어 있다는 삼중 구조 형태의 산화층의 존재를 주장하고 있다. 산화층의 흡탈착에 대한 영향에 대해서는 일반적으로 산화층이 수소 등의 확산을 막아 탈착율을 감소시킬 뿐 아니라 산화층 위에 부착되는 탄소 화합물들의 부착을 저지시키는 역할을 하는 것으로 보고되고 있다[3-7]. 산화층에 대한 연구들 외에는 최근 Seah 등[8]이 질량 분동의 관점에서 연구한 SUS합금의 세척 및 대기 장기 노출에 따른 오염 연구가 있다. 이들은 XPS(x-ray photoelectron spectroscopy) 방법을 통하여 노출에 따른 오염량을 노출 시간에 대해 화합물 별로 정량화하는 주목할 만한 결과를 얻었으나, 초기오염 과정이나 오염에 있어서 산화층의 역할, 오염 구조에 대해서는 아직 부족하다.

본 연구는 노출 조건과 노출 시간에 따른 SUS 316합금의 오염을 조사함으로써 오염 과정이나 오염의 구조에 대한 정보를 얻고자 한다. 또한 지금까지 정성적으로만 논의되어온 초고진공이나 고진공 환경에서의 오염에 대해 정량적인 정보를 얻고자 한다. 다양한 노출 환경에서의 오염에 대해서 AES(Auger electron spectroscopy) 방법을 통한 결과를 보고한 바 있으나[9], 본 연구에서는 여기서 볼 수 없었던 오염 물질의 화학적 형태나 이들 각각의 오염 과정에서의 역할을 XPS 방법을 사용하여 고찰하였다.

2. 실험 절차

시료는 직경 9 mm인 SUS 316 원통 막대를 절단하여 얻었고, 1 μ sieve 까지 경면 연마하였다. 이 연마된 시

료의 거칠기는 AFM(atomic force microscopy)으로 볼 때 평균 높낮이가 5.3-16.3 nm, rms-거칠기가 1.3-1.6 nm인 상태였고, 시료인 SUS 316 합금은 64%의 Fe, 16-17%의 Cr, 12-13%의 Ni, 이외에 Mn, N, C, Si, S, P 등이 미량으로 포함되어 있는 덩어리(bulk) 구성비를 가진다. 경면 연마된 시료는 아세톤 분위기에서 초음파 세척과 같은 사전 세척 과정을 거친 후 초고진공이 유지되는 분석 챔버에 들어간다. 모든 경우, 최종 청결화는 반복적인 Ar이온 sputtering으로 이루어졌다. 시료의 청결화 여부는 XPS나 AES를 이용하여 확인하였고, 덩어리의 구성비와 비교할 때 오염 물질이나 불순물이 5% 미만일 때까지 sputtering이 반복되었다.

청결화된 시료는 대기(10^3 torr), 고진공(HV2(10^6 torr), HV1(10^7 torr)), 초고진공(10^9 - 10^{10} torr) 4가지 환경에 노출되었고, 노출 시간도 변경하였다. 초고진공 환경은 이온 펌프로 유지되는 분석 챔버 속에서 얻었고, 고진공 환경은 예비 챔버 속에서 펌핑 속도를 조절하여 얻었다. 고진공 환경 중에서 HV2(10^6 torr)는 1시간 동안 압력이 2×10^6 torr 에서 8.5×10^6 torr까지 증가하는 환경이며, HV1(10^7 torr) 환경에서는 노출 1분 후부터 거의 동일한 압력(3.5×10^7 torr)이 유지되었다.

노출된 시료는 초고진공이 유지되는 분석 챔버 안에서 XPS를 통해 관찰하였다. 분석 챔버에 터보 펌프로 고진공이 유지되는 예비 챔버가 부착되어 있어, 시료의 노출 및 분석은 분석 챔버의 진공을 그대로 유지한 상태에서 예비 챔버를 통해 이동되며 이루어 졌다. 대기 노출 환경의 경우, 노출된 시료는 바로 분석 챔버에 들어가지 않고, 사전 진공 처리를 위해 예비 챔버에서 1시간 동안 머무른 후에 분석 챔버에 들어가게 되며, 노출 전에도 고진공 속에서 8분 정도 머무른 후 대기에 노출되는 중간 과정이 있다. 이러한 예비 챔버 체류에 따른 부가적인 오염 효과를 고려하여, 대기에 노출된 시료를 다시 고진공 속에서 노출시키는 실험이 부가적으로 수행됐다. 그러나 대기 노출에 의해 이미 오염된 시료의 고진공 노출에 따른 오염량 증가량은 분석의 오차 범위 안에 들어갈 정도로 적었다.

노출 시간의 증가는 분석 후에 다시 동일시간 동안 노출시키는 노출을 누적시키는 방법이 사용되었다. 매 노출 시간은 UHV 하루씩, HV1과 HV2는 1시간씩, 그리고 대기노출 시는 10분씩으로 하였고 장기 효과를 보기 위해 대기에 2주일 더 노출시켰다. XPS 분석에서 광전자의 탈출각은 따로 언급이 없는 한 20도이고 탈출각

의 변화는 시료를 회전시킴으로써 analyser와 시료 표면 사이의 각을 조정하여 얻었다. 예비 챔버의 압력은 10^{-7} torr로 유지되었으며, AES나 XPS 분석 당시 분석 챔버의 기초 압력은 $5-8 \times 10^{-10}$ torr 이었다. 사용한 장비는 VG사의 CLAM2 analyser, twin anode x-ray이고, x-ray 원은 Al-K α 선이 사용되었다.

3. 결 과

대기에 장기간 노출된 샘플의 wide scan XPS spectra를 그림 1에 보인다. 오염물질은 주로 C, O 임을 알 수 있고 다른 물질은 분석 한계 내에서는 보이지 않았다. 주요 물질인 Fe, Cr, O, C의 주요 peak Fe(2p), Cr(2p), O(1s), 그리고 C(1s) 근처만을 주목하여 보면 그림 2와 같다. 구성 물질인 Fe와 Cr은 순수한 Fe(2p $_{3/2}$, 706 eV), Cr(2p $_{3/2}$, 574.3 eV) 이외에 oxide 형태인 Fe-oxide, Cr-oxide가 존재하는 것을 볼 수 있다(그림 2(a), (b)). O(1s) (그림 2(c)) spectra로부터 산소 화합물의 대부분은 ox-

ide 형태이고 약간의 metal-H-oxide와 CO, 그리고 미량의 H $_2$ O 형태가 존재하는 것을 볼 수 있었고, C(1s)(그림 2(d)) spectra로부터 탄소 화합물의 대부분은 C $_x$ H $_y$ 형태이고, 약간의 CO또는 COH 형태의 오염과 SUS 자체에 포함된 불순물 형태의 carbide를 볼 수 있다. Metal-ox-

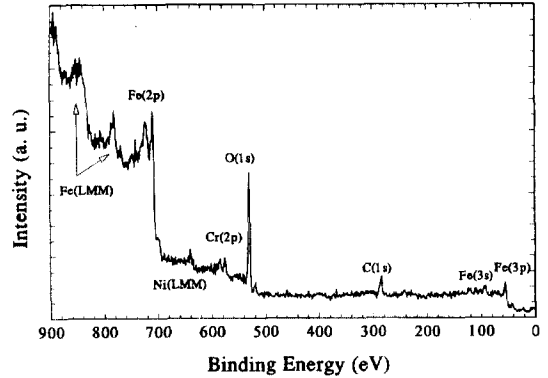


그림 1. 대기에 장기간 오염된 SUS 316 합금의 wide scan XPS spectra. X-ray 원으로는 Al-K α 가 사용되었다.

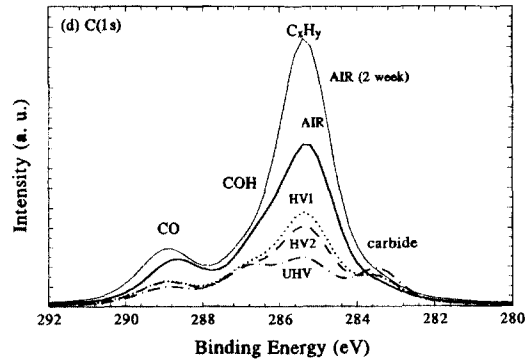
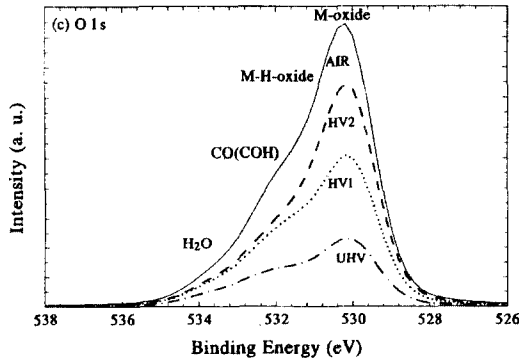
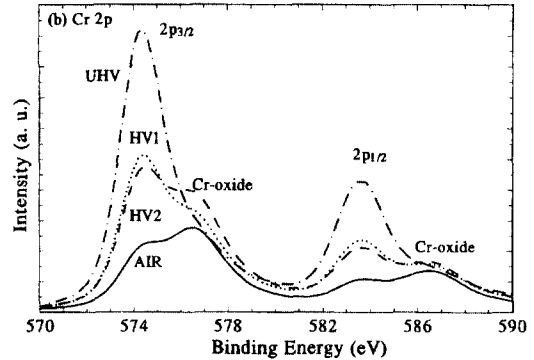
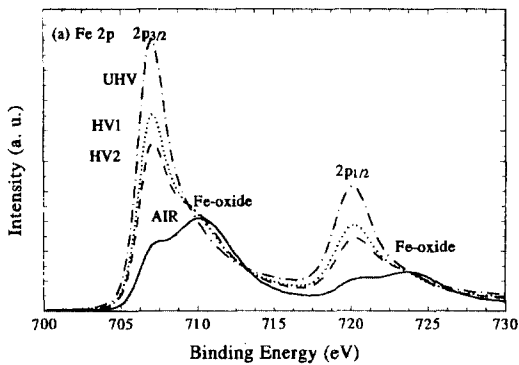


그림 2. 노출 조건에 따른 XPS spectra of (a) Fe(2p), (b) Cr(2p), (c) O(1s), (d) C(1s). 노출 조건은 UHV는 10^{-8} torr에서 2일, HV1은 10^{-7} torr에서 1시간, HV2는 10^{-6} torr에서 1시간, 그리고 AIR는 대기압에서 10분이다. 사용된 x-ray 원은 Al-K α 이다.

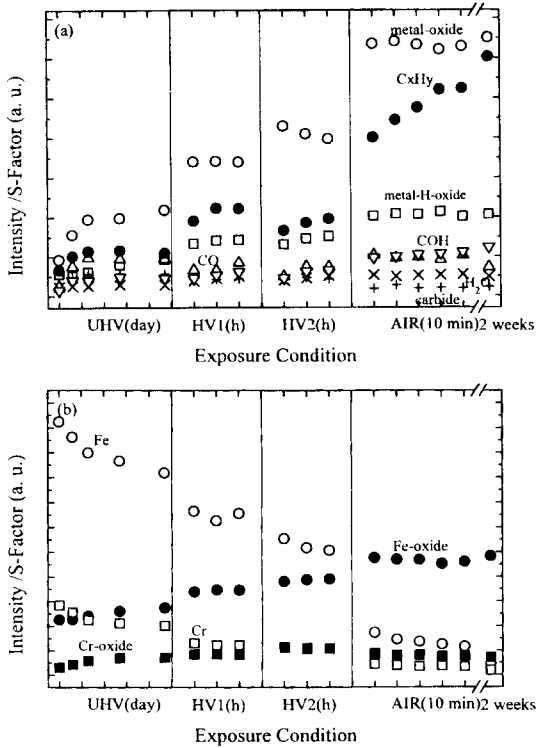


그림 3. 노출 조건에 따른 오염층의 화합물별 상대적 광전자의 세기. 노출 시간의 증가분은 각각 1일(UHV), 1시간(HV1, HV2), 10분(AIR)이다. a) O(1s), C(1s) spectra로부터 얻은 상대적 광전자 세기, b) Fe(2p_{3/2}), Cr(2p_{3/2}) spectra로부터 얻은 상대적 광전자 세기. 사용된 sensitivity factor는 0.711(O), 0.296(C), 2.686(Fe), 2.201(Cr)[12]이다.

ide 형태는 FeO, Fe₂O₃, Fe₃O₄, FeOOH, Cr₂O₃, CrO₂, CrOOH 등의 다양한 형태가 형성되는 것으로 알려져 있으나[1,2], 비슷한 결합 에너지를 갖고 있어[10-12] 본 실험에서는 이들 각각의 존재 여부나 구성비는 확인할 수 없었고, 다만 metal-oxide과 metal-H-oxide의 차이만을 O(1s) spectra의 chemical shift로 분리하여 고찰하였다. 즉 노출에 따른 오염 물질은 C_xH_y, CO, COH, carbide, Fe, Cr, metal-oxide, metal-H-oxide, 그리고 H₂O로 분리하여 고찰하였다.

여러 가지 조건에 따른 XPS spectra에서 보여진 것과 같이 노출 조건과 시간에 따른 오염층의 변화를 볼 수 있다. 노출 압력과 시간에 따라 증가하는 오염 물질의 양에 대한 정보를 얻기 위해 그림 2의 Fe(2p), Cr(2p), O(1s), 그리고 C(1s) spectra를 각 화합물당 광전자 세기로 분석하였다. Fe와 Cr의 경우, 1/E^{1-α} 함수와 Lorentzi-

an 함수를 섞은 Doniach-Sunjiac 함수[11]

$$f(E) = \frac{\Gamma(1-\alpha) \cos[\pi\alpha/2 + (1-\alpha)\tan^{-1}(E/\gamma)]}{(E^2 + \gamma^2)^{(1-\alpha)/2}} \quad (1)$$

γ: Lorentzian FWHM, α: asymmetryfactor

에 Gaussian 함수 (1/β√2π exp^{-x²/2β}, β: Gaussian FWHM)를 섞은 함수를 사용하였고[11], C나 O의 경우 Gaussian과 Lorentzian을 섞은 함수를 사용하였으며, 계수들은 Seah[8] 등의 결과를 이용하였다.

그림 3(a)에 O(1s)와 C(1s) spectra 분석을, 그림 3(b)에 Fe(2p)와 Cr(2p) spectra 분석을 통해 얻은 노출 조건과 노출 시간에 따른 오염 물질 각 구성 성분의 상대 광전자 세기(광전자 세기/sensitivity factor)를 보였다. 사용된 sensitivity factor는 O(1s), C(1s), Fe(2p), 그리고 Cr(2p)에 대해 각각 0.711, 0.296, 2.686, 그리고 2.201[12]이다. Metal-oxide가 크게 증가하는 것을 볼 수 있고, CO, COH 성분도 압력이나 노출 시간에 따라 증가하는 것이 보인다. 물의 경우 거의 증가하지 않는 경향을 보이고 있으나 이것은 분석을 위해 진공을 유지하는 과정에서 물이 탈착되기 때문이다. 최초 노출 시기에 형성된 산화층의 상대적인 광전자 세기는 노출 압력에 따라 각각 11(UHV 1일), 24(HV1, 1시간), 30(HV2, 1시간), 45(대기, 10분)으로, 산화 정도가 노출 시간보다는 압력에 크게 의존하는 것을 보여주고 있다. 동일한 압력 조건 아래에서 노출 시간의 증가에 따라 고진공, 대기 노출의 경우는 산화층에 의한 세기가 거의 증가하지 않거나 감소하는 경향을 보여주고 있으며, 초고진공의 경우만 전체 산화층에 의한 세기가 계속 증가하지만 증가율은 감소하는 형태를 보이고 있다. C_xH_y도 모든 노출 조건에서 노출 초기에 가장 많은 흡착이 이루어지는 것을 볼 수 있고, 대기 노출의 경우 노출 시간의 증가에 따라 지속적으로 증가하는 경향이 보인다. 초고진공 환경에서는 상대적으로 미량이 부착되며, 노출 압력이 커지면 증가하는 것이 보이나, 고진공의 경우(HV1, HV2)는 C_xH_y 화합물에 의한 세기가 노출 압력에 무관하게 비슷한 규모로 나타난다. 동일한 노출 시간에서는 10⁶ torr의 경우가 10⁷ torr의 경우에 비해 오히려 적은 것으로 나타난 이 결과는 비슷한 압력 조건에서는 산화층의 증가가 다른 오염의 증가를 저지하는 것에서 기인한 결과이다 [3,7]. Carbide는 SUS 316 속에 불순물 형태로 남아 있는 물질로 노출 조건에 따라 변화가 없다.

광전자의 짧은 평균 자유 행로 때문에 광전자 세기는

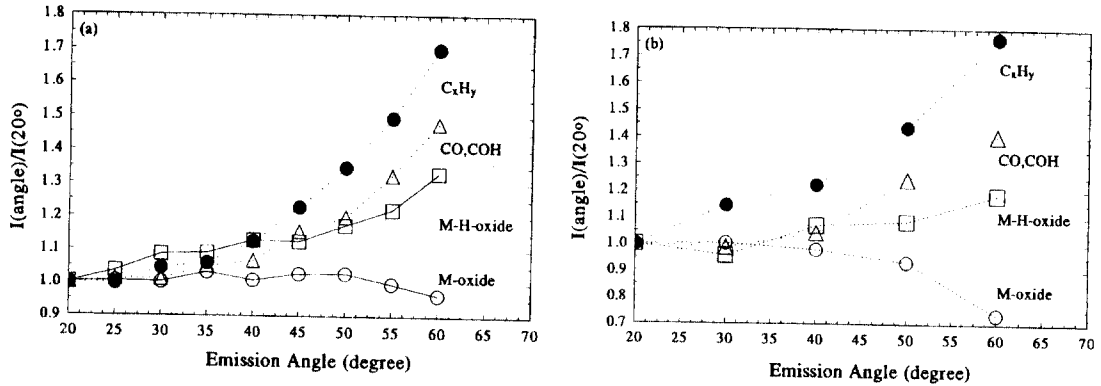


그림 4. 탈출각에 따른 광전자의 세기 변화. (a) HV2에서 2일간 노출. (b) 대기 2주 노출. 각 광전자의 세기는 탈출각 20°에서의 값으로 규격화되었다.

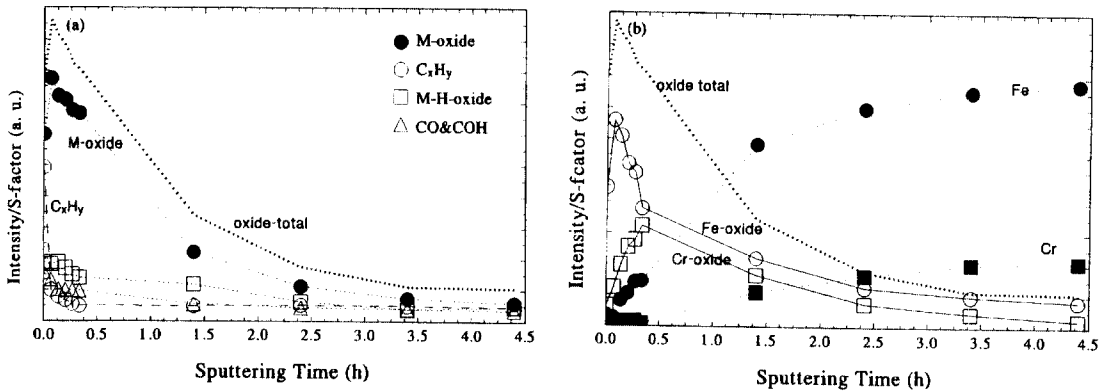


그림 5. 대기에 장기노출된 샘플의 Ar⁺ 이온 sputtering에 의한 깊이별 각 오염 성분의 농도 분포. 이 때의 target current는 0.12 μ A 였다. (a) O(1s), C(1s) spectra, (b) Fe(2p), Cr(2p) spectra로 부터 분석하였다. 사용된 sensitivity factor는 0.711(O), 0.296(C), 2.686(Fe), 2.201(Cr)[12]이다.

표면 근방의 물질의 분포 구조에 크게 의존하며, 따라서 노출 시간의 증가에 따른 oxide에 의한 세기 감소(그림 3(a))를 바로 산화층 크기의 감소로 해석 할 수 없다. 광전자의 세기로부터 오염량에 대한 정보를 얻기 위해서는 오염 구조에 대한 정보가 필요하며, 이를 위하여 광전자의 탈출각을 변화시킨 실험이 수행되었다. 광전자의 세기는

$$I(\theta) \propto \exp(-z/\lambda \cos \theta) \quad (z: \text{깊이}, \lambda: \text{평균자유행로}, \theta: \text{탈출각}) \quad (2)$$

와 같이 주어지고 따라서 광전자의 탈출깊이 즉 실제적 평균자유행로는 $\lambda \cos \theta$ 로 주어지므로 보다 위쪽에 분포하는 물질일수록 glancing 각도에서 세기가 보다 크게 증가하는 경향을 나타낸다[10]. 그림 4는 HV2 환경에서 2일간 노출된 시료(그림 4(a))와 대기에 2주일 노출된 시

료(그림 4(b))의 각도에 따른 성분별 광전자 세기를 나타낸 것이다. 이 결과는 산화층보다 CO, COH가 표면 쪽에 분포되어 있고, CO보다는 C_xH_y가 표면 쪽에 형성되어 있는 것을 나타낸다. 따라서 오염 물질의 구조는 노출조건에 상관없이 C_xH_y/CO,COH/metal-H-oxide/metal-oxide 형태인 구조로 볼 수 있다.

오염 물질 중에서 metal-oxide는 SUS 속으로 깊이 형성되며 체적을 증가시키면서 농도비를 변화시키므로 층별 구조로 형성되지 않는다. 산화층의 깊이별 분포를 보기 위해 sputtering을 수행하면서 주요 물질에 대한 광전자 세기를 보았다. 깎인 두께가 sputtering 시간에 비례한다고 보면 그림 5에서 보이는 결과와 같이 산화층의 농도는 표면에서 깊게 들어 갈 수록 지수형으로 감소한다. 산화층에 대한 결과에서 관심을 주는 것은 Fe-oxide와 Cr-oxide의 깊이별 농도비 차이이다. 그림 5(b)를 보

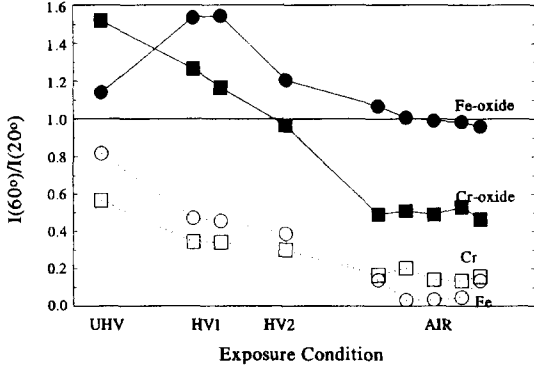


그림 6. Metal과 Metal oxide들의 노출 조건에 따른 탈출각 60°에서의 광전자 세기와 0°에서의 광전자 세기의 비. Fe (2p), Cr(2p) spectra로부터 분석하였다. 노출 조건은 UHV (10⁻⁹ torr, 3일), HV1(10⁻⁷ torr, 2~3시간), HV2(10⁻⁶ torr, 3시간), AIR(10⁻⁵분)이다.

면, Fe-oxide의 광전자 세기는 초기 sputtering 이후에 지속적으로 감소하는 반면 Cr-oxide의 광전자 세기는 초기의 sputtering 과정에서는 증가하다가 이후의 sputtering에 대해 감소하는 것을 볼 수 있다. 최초 sputtering 때의 metal-oxide의 전체적 증가는 그림 5(a)에서 볼 수 있는 것과 같이 oxide 위쪽을 덮고 있는 CxHy의 제거에 따른 것이므로 이후 sputtering 시간에 따른 산화 물질에 의한 세기는 깊이별 구성 물질의 농도비로 볼 수 있고, 이러한 세기 비의 변화는 SUS 표면은 Fe-oxide로 덮여 있고, 그 밑 영역에 Cr-oxide가 다량으로 분포하고 있는 것으로 해석할 수 있다.

Fe-oxide의 표면 편석(segregation) 경향은 광전자의 탈출각에 따른 세기 차이에서도 확인된다. 여러 가지 노출 환경에서 Fe와 Cr의 화합물에 의한 광전자 세기의 탈출각에 따른 비($I(60^\circ)/I(20^\circ)$)를 그림 6에 보였다. 대기 노출의 경우와 같이 산화가 많이 진행된 경우, 표면에 glancing 각도에서의 Cr-oxide 광전자 세기가 표면에 수직인 방향의 광전자 세기에 비해 크게 감소한 것을 볼 수 있고, 이것은 Cr-oxide가 Fe-oxide 밑에 분포하고 있는 것을 의미한다. 노출 조건에 따른 차이를 보면 Fe, Cr의 경우 노출 조건과 무관하게 각도에 따라 비슷한 비를 보이고 있는 반면, 산화물은 대기 노출에서와 같이 산화가 많이 진행된 경우 비율에 큰 차이가 나타난다. 이것은 초기 산화 과정에서는 Cr-oxide가 쉽게 생기며, 이후 계속되는 노출에 의해 산화층이 일정 정도 진행되었을 때는 표면이 Fe-oxide로 덮이는 편석 현상이 나타나는 것을 의미한다. 이러한 결과는 노출 조건에 따른

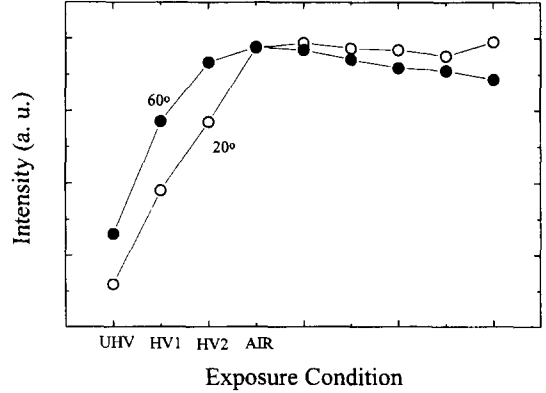


그림 7. O(1s) spectra로부터 분석한 metal oxides의 탈출각 60°(달린원)와 20°(열린원)인 경우의 노출 조건에 따른 광전자 세기 변화. 노출 환경은 각각 UHV(10⁻⁹ torr, 1일), HV 1(10⁻⁷ torr, 1시간), HV2(10⁻⁶ torr, 1시간), AIR(10⁻⁵분 및 2주)이다.

그림 3(b)에 보인 oxide의 광전자의 세기에서도 보여진다. 그림 3(b)에서 Fe-oxide가 노출 압력에 따라 증가하는 반면, Cr-oxide는 대기 노출의 경우에 오히려 감소하는 경향을 보이고 있고, 이것은 대기 노출과 같은 고압력 조건에서 Fe-oxide의 편석 현상이 나타나는 것을 의미한다. 이와 같은 결과는 산소 압력에 따른 SUS 표면의 산화층을 연구한 기존의 연구 결과와 일치하는 경향을 보이고 있고[1,3,4], 금속이 산화될 때 Fe-oxide의 체적이 Cr-oxide에 비해 크게 증가하는 것에서 기인하는 현상으로 보인다.

오염층의 두께에 대한 정보는 탈출각에 따른 oxide에 의한 광전자의 세기변화(그림 7)로부터 간접적으로 얻을 수 있다. 탈출각 20도의 결과를 보면 노출 압력에 따라 oxide의 광전자 세기가 크게 증가하며, 고진공(HV2)에 노출된 시료 보다 10분간 대기 노출 시료의 세기가 크게 증가하는 것을 보여준다. 그러나 60도의 결과는 고진공(HV2; 10⁻⁶ torr)에서 oxide에 의한 광전자 세기가 거의 정점에 이른 것으로 보인다. 이러한 차이는 광전자의 탈출깊이가 탈출각에 따라 0.5λ(60°)와 0.94λ(20°)로 거의 2배 정도의 차이가 있는 것에 기인한 결과이다. 이 결과는 고진공(HV2)에서 노출된 시료의 오염층 두께가 평균자유행로의 반 정도까지 이른 것을 의미한다. 대기 노출이 지속됨에 따라 oxide에 의한 광전자 세기가 감소하는 결과는 산화층이 탈출깊이를 넘어선 크기로 형성되어 있는 위에 CxHx층이 형성되는 것에 기인한다.

가장 위에 분포하는 CxHx의 경우, 광전자의 세기는

오염층의 두께와 비례하는 양으로 볼 수 있다. 광전자의 세기가 물질의 분포 구조에 의존하므로 C_xH_y 의 두께를 정량화 하기 위해서는 이 C_xH_y 밑에 형성된 금속과 metal-oxide 분포에 대한 정보가 필요하다. 산화층은 균질하지 않은 분포를 가지고 있으며, 산화에 따른 체적 변화도 예상된다. 따라서 광전자 세기로부터 오염층에 대한 정보를 얻기 위해서는 물질 분포 구조에 대한 가정이 필요하다. 대기 노출의 경우, 산화층은 광전자의 평균자유행로를 넘어서는 규모로 진행되어 있어, 광전자 세기의 관점에서 볼 때 SUS substrate는 oxide와 금속이 균질하게 섞여 있는 합금으로 볼 수 있다. 따라서 계산 가능한 모형으로 oxide와 금속이 균질하게 섞여 있는 합금 위에 C_xH_y 오염이 층별 형태로 쌓여 있는 근사적인 모형 구조를 택했다. 모형의 합금형 substrate로 대기에 장기 노출된 SUS를 짧은 시간 동안 sputtering하여 탄소 화합물만 제거된 표면 상태를 사용했고, 이것의 Fe 농도는 29%-31%이고 oxide의 농도는 51%-54%이다. 이와 같은 모형구조에서 광전자의 세기와 오염층 두께는 다음 관계식을 만족한다.

$$I_{CH} = K S_{CH} \cdot [1 - e^{-I_0}] \quad (3)$$

$$I_{Fe} = x_{Fe} \cdot K S_{Fe} \cdot e^{-I_0} \quad (4)$$

여기서 K 는 표준물질에서의 광전자 세기이고, S_{CH} , S_{Fe} 는 각각 C_xH_y 와 Fe의 sensitivity factor 이다. $I_{CH} = d_{CH} / \lambda_{CH} \cos \theta$ 이고, λ_{CH} 와 d_{CH} 는 각각 C_xH_y 의 평균자유행로 및 두께이며 x_{Fe} 는 substrate에서 Fe의 농도비이다. 위의 식 (3)과 식 (4)를 정리하면 다음과 같이 되어 C_xH_y 의 두께 d_{CH} 를 구할 수 있다.

$$I_{CH} = \ln \left(1 + x_{Fe} \cdot \frac{I_{CH}/S_{CH}}{I_{Fe}/S_{Fe}} \right) \quad (5)$$

표 1. 대기 노출 시간에 따른 C_xH_y 의 두께. Fe(29-31%)+O(54-50%) 균질한 합금 위에 오염 물질이 부착되는 모형으로 계산한 것이다

노출시간	두께 (29%+54% 모형 31%+50% 모형) 단위 λ_{CH}
10 min	0.132-0.157
20 min	0.153-0.182
30 min	0.165-0.196
40 min	0.187-0.222
50 min	0.189-0.224
2 week	0.281-0.331

계산 결과는 표 1에 열거했다.

SUS 속에 분포하는 oxide의 양은 위에 덮여 있는 오염층에 따른 광전자 감소량을 고려하여야 한다. 광전자의 세기로부터 두께에 대한 정보를 얻기 위해서는 산화층이 SUS substrate 위에 균질하게 두께 d_o 만큼 쌓여 있고, 그리고 이 위에 C_xH_y 오염층이 두께 d_{CH} 만큼 덮여 있는 층별 구조 형태로 분포하고 있다고 가정하면,

$$I_o = e^{-I_0} \cdot K \cdot S_o \cdot [1 - e^{-I_0}] \quad (6)$$

여기서 S_o 는 산화층의 sensitivity factor이고 $I_o = d_o / \lambda_o \cos \theta$ 이며, d_o , λ_o 는 각각 oxide의 두께와 평균자유행로이다. 산화층의 두께 d_o 를 구하기 위해 HV1 1시간 노출에 의해 형성된 oxide 두께를 $0.5 \lambda_o(d_{ref})$ 로 간주하면 이때의 광전자 세기 I_{ref} 는 다음과 같이 주어진다.

$$I_{ref} = e^{-d_{ref}/\lambda_o \cos \theta} \cdot K \cdot S_o \cdot [1 - e^{-d_{ref}/\lambda_o \cos \theta}] \quad (7)$$

여기서 $d_{CH,ref}$ 는 HV2 1시간 노출시에 형성된 C_xH_y 의 두께이다. 위의 식(6)을 식(7)로 나누고 정리하면 다음과 같이 여러 가지 노출조건에서의 산화층의 두께를 구할 수 있다.

$$I_o = -\ln[1 - I_o/I_{ref} \cdot e^{d_{ref}/\lambda_o} (1 - e^{-d_{ref}/\lambda_o})] \quad (8)$$

노출 조건에 따른 오염 두께를 이러한 모형으로 계산한 결과를 그림 8에 나타냈다. 오염 시간 증가에 따른 C_xH_y 에 의한 오염층의 두께가 증가하는 것이 보이며 C_xH_y 에서 전자의 평균자유행로를 9ML 정도로 보면 대기 노출 한시간 동안의 C_xH_y 에 의한 오염 두께는 2 ML 근방이고 이것을 기준으로 비교하면 약 0.6 ML 정도의 CO, COH가 이 층 밑에 형성된 것으로 볼 수 있다. 초기 10분 동안의 오염 속도가 가장 큰 것을 볼 수 있고, 이

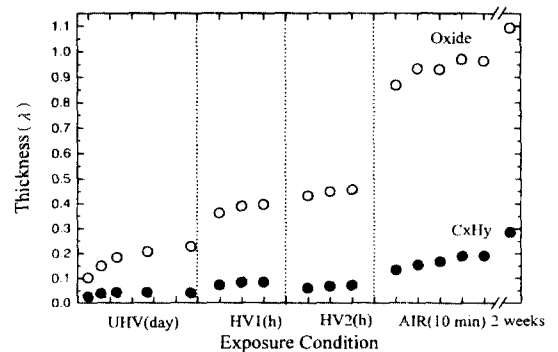


그림 8. 노출환경에 따른 산화층과 C_xH_y 층의 성장.

속도와 비교하면, 이후 1시간 동안의 오염 속도는 초기에 비해 1/16 정도이며, 이후 2주일간은 약 1/2016 정도의 노출 속도를 갖는 즉 노출 시간(t)에 대해 $t^{1/6}$ 형태의 오염 속도를 갖는 것으로 보인다. UHV의 경우 노출 초기에는 시간에 대해 산화층의 두께가 계속 증가하나 시간이 경과함에 따라 그 성장속도는 완만해진다. HV와 대기노출의 경우 초기에 대부분의 오염층이 형성되고 이후에는 성장속도가 많이 둔화됨을 볼 수 있으며 산화층의 두께는 노출 시간보다는 노출 압력에 의해 크게 영향받는 것을 볼 수 있다. 대기 노출 10분의 결과는 산화층과 그 위에 부착된 C_xH_y 층의 두께가 평균자유행로를 넘어서는 것을 보여주고 있다.

4. 결 론

SUS 316 합금의 여러 가지 노출 조건과 노출 시간의 증가에 대한 오염 물질의 구성과 구조를 보았다. 오염 물질은 주로 C와 O의 화합물 형태이며, 화합물 형태는 metal-oxide, metal-H-oxide와, 탄소와 산소가 결합한 CO, COH, 그리고 다양한 형태를 가지는 화합물인 C_xH_y 가 주요 성분이었다.

오염 물질의 구조는 SUS표면으로부터 속으로 깊이 지수형으로 감소하는 농도로 형성된 산화층 위에 1 ML이하의 CO, COH 층이 형성되어 있고, 그 위에 C_xH_y 가 부착되어 있는 형태이다. Oxide 중에서는 metal-H-oxide가 metal-oxide 위쪽에 분포하고 있고, 대기 노출과 같이 산화가 심하게 이루어진 경우는 Fe-oxide가 Cr-oxide를 덮고 있는 편석 현상이 보였다. 초고진공 노출과 같은 초기 산화 과정에서는 표면에서 Cr-oxide가 보나 용이하게 형성되는 것을 볼 수 있었다.

Metal-oxide의 양은 노출 압력이 증가함에 따라 크게 증가하는 반면 동일한 노출 압력에서 노출 시간 증가에 따라 변화가 적은 노출 압력에 크게 의존하는 산화 과정을 확인 할 수 있었으며, 상대적으로 산화량이 적은 UHV 환경에서는 며칠이 지나도 지속적인 산화가 이루어지는 것을 보았다. UHV 환경에서의 오염은 주로 산

화층의 형성에 의한 것으로 양에 있어서 무시할 수 없는 규모인 것을 확인하였다. 대기 노출에 의한 오염은 노출 초기에 광전자의 평균자유행로 규모의 산화층이 급속하게 형성되고, 이 후 노출 시간의 증가에 따라서 주로 C_xH_y 와 oxide의 증가가 완만한 형태로 진행되는 것을 볼 수 있었고, 노출 한시간 동안 2 ML이하의 오염층이 부착되는 것을 알 수 있었다.

참고문헌

1. N. S. McIntyre and T. C. Chan, in *Practical Surface Analysis Vol 1: Auger and X-ray photoelectron spectroscopy*(Eds. D. Briggs and M.P. Seah), p 489, John Wiley and Sons, Chichester(1990), and references there in.
2. M. Langele and G. A. Somorjai, *J. Vac. Sci. Technol.*, **21**, 8581 (1982).
3. Y. Ishikawa and T. Yoshimura, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A13**, 1847 (1995).
4. K. Odaka, Y. Ishikawa, and M. Furuse, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A5**, 2902 (1987).
5. Y. Ishikawa and K. Odaka, *Vacuum*, **41**, 1995 (1990).
6. Y. Ishikawa, S. Ohkido and T. Yoshimura, *J. Vac. Soc. Jpn.*, **37**, 776 (1994).
7. T. P. Perng and C. J. Altstetter, *Acta. Metall.*, **36**, 1251 (1988).
8. M. P. Seah, J. H. Qui, P. J. Cumpson and J. E. Castle, *metrologia*, **31**, 93 (1994).
9. 서지근, 신용현, 정광화, 홍승수, 이규장, 이상길, *한국진공학회지*, **4**, 238 (1995).
10. M. P. Seah, in *Practical Surface Analysis Vol 1: Auger and X-ray photoelectron spectroscopy*(Eds. D. Briggs and M.P. Seah), p 201, John Wiley and Sons, Chichester (1990).
11. G. K. Wertheim and P. H. Citrim, *Photoemission in Solid I: General Principles*(Eds. M. Cardona and L. Lay), p 206, Springer-Verlag, Berlin (1978).
12. J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, and K. D. Bomben, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*(Eds. J. Chastain and R.C. King Jr.), Physical Electronics, Eden Prairie, Minnesota (1995).