가스 클러스터 이온빔 그리고 TOF-SIMS

DOI: 10.3938/PhiT.28.023

최 명 철

Development of Ar Cluster-Ion Beam and Time-of-Flight Secondary-Ion Mass Spectrometer

Myoung Choul CHOI

A cluster-ion beam TOF-SIMS (time-of-flight secondary-ion mass spectrometer) system the first organic sample imaging TOF-SIMS in Korea, has been under development at the Korea Basic Science Institute (KBSI) since 2015. The secondary-ion mass spectrometer (SIMS) is a powerful tool^[1] for in-depth analyses of solid materials. Furthermore, chemical imaging is one of the most important analytical subjects in mass spectrometry. Generally, several different kinds of ionization methods, such as matrix-assisted laser desorption ionization (MALDI), and desorption electrospray ionization (DESI), are used for sample imaging with a mass spectrometer, and the TOF SIMS utilizes various ion beams to analyze samples. Especially, an argon gas cluster-ion beam (GCIB) was reported to be useful for analyzing organic sample, such as polymers and organic light-emitting diodes (OLEDs) and for obtaining their depth profiles. In this paper, a GCIB gun for development and use in a TOF-SIMS are presented.

들어가는 말

한국기초과학지원연구원(KBSI)의 연구장비개발본부를 중심으로 2017년부터 분석장비 개발을 위한 융합연구가 기관의 Big 사업으로 진행되고 있다.

분석장비 시장은 국내에서 해마다 커지고 있고 이를 뒷받침

해줄 국산 분석 장비개발의 필요성이 늘어나고 있다. 대부분의 고가 분석장비가 외국산 장비로 이루어져 있어 장비개발 및 관련산업 육성의 필요성이 대두되고 있기 때문이다.

2003년부터 한국기초과학지원연구원에서는 국내 첫 초고분해능 FTICR 질량분석기 개발, 국내 첫 상용 비행시간형 질량분석기 개발 참여 그리고 이온트랩형 질량분석기와 같은 다양한 질량분석장비를 개발하여 오고 있다. 특히 클러스터(cluster) 이온빔과 TOF-SIMS(비행시간형 이차이온 질량분석기)^[1]의 개발사업이 진행 중이다.

이 글에서는 국내에서 처음으로 개발된 가스 클러스터 이온빔에 대하여 소개한다.

클러스터 이온빔과 이차이온질량분석기

분석할 시료의 화학적 구성 성분 정보는 질량 스펙트럼 분석을 통해 직접 얻을 수 있다. 그리고 질량분석은 전기장과 자기장을 이용하기 때문에 시료를 이온화시키는 과정이 필수적이며 질량분석기에서 가장 중요한 부분 중 하나이다. 이차이온질량분석기(secondary ion mass spectrometer, SIMS)는 시료의 이온화에 이온빔을 사용하며 분석한다. 이온빔을 이용한 시료의 이차이온 발생은 기존의 다른 이온화 방법에 비하여 파괴적이어서 시료의 분자구조가 파괴되는 화학적 변형이 일어나고 측정 감도가 낮은 문제가 있어왔다. 하지만 이런 단점은 다른 측면에선 유일한 장점이 될 수 있었다. 즉, 이온빔이 시료를 뜯어내(sputtering) 그 일부분이 이온화되는 과정을 이용하여 기존의 2차원 분석에서 깊이방향의 층(layer)별 분석이 추가된 3차원 질량분석이 가능해지는 것이다. 물론 측정 감도에 직접적 영향을 주는 이차이온화율도 증가되어야 한다. 위의 장점을 살리며 기존의 문제들의 해결 가능성을 보여준 것이 클러스터 이온빔이다. 클러스터이온빔을 사용하여 시료의 일부분을 매우 얇고 일정한 두께로 뜯어낼 수 있었으며 이차이온화율도 크게 개선된 특성을 보여주어 주목을 받고 있다.^[1]

저자약력

최명철 박사는 2001년 광주대학교에서 물리학 박사를 취득하였으며 원자력의학원을 거쳐 2004년부터 한국 기초과학지원연구원에 재직 중이다. 2004년부터 2007년까지 독일 Ernst Moritz Arndt 대학과 미국의 국립 고자기장연구소(NHMF)에서 방문 연구원을 통해 다양한 질량분석기 개발 연구에 참여해왔다.(cmc@kbsi.re.kr)

REFERENCES

- [1] N. Winograd, Anal. Chem. 77, 125A (2005).

Fig. 1. Schematic diagram of cluster source.

Fig. 2. (a) Sonic nozzle, (b) conical nozzle (c) nozzle and skimmer in the chamber.

특히 아르곤 클러스터 이온빔은 1990년대 초 일본의 Yamada 그룹에 의해 시료 표면의 개질을 위한 목적으로 처음 개발되었다. 2000년대 초반, 아르곤 가스 클러스터 이온빔이 시료의 표면을 매우 부드럽게 가공할 수 있다는 사실이 알려지며 주목을 받게 되었으며 2008년, 교토대학의 Matsuo 그룹에 의해 처음으로 SIMS 분석에서 위에 제시된 문제점들의 해결방법이 될 수 있음을 보여주는 결과가 발표되어 많은 연구자들의 주목을 받게 된다.^[2]

아르곤 가스 클러스터 이온빔(Gas Cluster Ion Beam) 개발

분자 시료를 더 부드럽게 식각하고 더 높은 이온화율을 만들기 위해서 최근 사용되는 이온빔이 아르곤 가스 클러스터 이온빔이다. 클러스터 이온빔을 만들어내는 소스(source)의 구

Fig. 3. Cluster distributions from (a) the conical and (b) sonic nozzle with different nozzle hole size.

조는 기존의 이온빔 소스와 매우 다른 구조를 갖고 있다.

그림 1에서와 같이 2 bar ~ 30 bar 정도의 고압 아르곤 가스를 $\sim 10^{-3}$ Torr 진공인 공간에 노즐을 통해 넣어주는 구조가 아르곤 클러스터를 만든다. 고압의 가스는 “축소-확대”형 노즐을 통해 진공에서 팽창하며 아르곤 기체원자의 급속한 냉각이 일어난다. 이때 주변에 있던 아르곤 원자 간 판데르발스 (Van Der Waals) 힘으로 약하게 결합된 아르곤 클러스터가 발생된다. 그러나 고압의 가스를 진공 챔버로 주입하면서 그 진공도를 유지하기 위해 진공펌프의 용량과 노즐의 모양, 크기 등 적절한 조건을 유지할 수 있도록 해야 한다.

위 그림 2와 같이 “소닉 노즐”은 평판 중앙에 실린더 단면 구멍이 있는 구조이고 “코니컬 노즐”은 한쪽 부분이 코니컬 형태의 단면을 갖는 구조이다. 노즐의 모양에 따라 생성되는 클러스터 크기 분포는 다르다.

위 그림 3에서 보면 노즐 모양이 형성되는 클러스터의 크기

REFERENCES

- [2] K. Ichiki, S. Ninomiya, Y. Nakata, Y. Honda, T. Seki, T. Aoki and J. Matsuo, Appl. Surf. Sci. 255, 1148 (2008).

Fig. 4. The cluster distributions with different injected gas pressure with cone nozzle (hole diameter: 20 μm).

Fig. 5. Schematic diagram of Wien filter.

(질량) 분포에 직접적인 영향이 있음을 확인할 수 있고 상대적으로 코니컬 노즐이 보다 넓고 큰 분포의 클러스터가 형성됨을 볼 수 있다. 또한 가해주는 압력에 따라 생성되는 클러스터의 크기 분포가 조절될 수 있다.

그림 4에서 매우 다양한 크기를 갖는 클러스터가 생성됨을 볼 수 있다. 이 넓은 크기 분포는 클러스터 이온빔의 새로운 특성 조절 인자로 사용될 수 있다. 전체 크기에서 영역별로 선택하여 사용한다면 클러스터를 이루는 아르곤 원자당 평균 에너지가 다르기 때문이다. 이러한 차이는 시료이온화 및 sputtering 특성의 차이로 나타나 주요한 조절인자로 사용될 수 있다. 이렇게 생성된 클러스터는 전기적으로 중성이다. 따라서 가속된 이온빔의 형태로 만들기 위해 클러스터를 이온화시키는 과정이 필요하다. 이온화를 위해 전자 충돌 이온화(electron impact ionization) 방법이 사용된다. 보다 효과적인 전극 구조와 전압 구동 조건 등이 이온화율에 큰 영향을 미친다. 이온화율을 최적화하기 위한 다양한 조건들이 개발될 수 있다. 즉, 전극의 구조와 전압 조건에 따른 전자빔의 경로가 차이남에 클러스터가 들어오는 경로와 평행한 경로를 만들기 위해 구조 및 전압 조건을 최적화해야 한다. 이온화된 클러스터는 가속전

Fig. 6. GCIB (left) phosphor image of cluster beam (right).

압에 의해 클러스터 빔으로 가속된다. 위에서 언급한 대로 가속되어 나오는 클러스터는 넓은 클러스터의 크기 분포를 갖고 있으며 사용하는 응용분야에 따라 원하는 클러스터 크기영역을 선택하여 출력시키는 장치가 필요하게 된다. 일반적으로 사용되고 있는 Wien filter는 일종의 “속도 필터”이며 지나가는 전하의 속도에 따른 선택을 한다.

그림 5에서와 같이 각각의 크기(질량)별 속도 v_{acc} 로 가속된 클러스터가 자기장과 전기장에 의해 통과영역이 정해진다. 아르곤 가스로부터 이온화 및 빔으로 가속된 클러스터들은 질량별로 다양한 속도 v_{acc} 를 갖게 된다. 그림 5와 같이 속도에 수직으로 자기장이 있는 공간을 지날 때 $\vec{F}_B = q(\vec{v}_{acc} \times \vec{B})$ 의 힘을 받으며 속도에 따른 힘의 크기를 받는다. 이 자기장에 의한 힘과 반대방향의 전기장에 의한 힘 $\vec{F}_E = q\vec{E}$ 을 보상력으로 사용하여 원하는 크기영역을 선택할 수 있다.

위 그림 6은 Wien filter를 지난 가스 클러스터 이온빔 출력을 형광막을 사용하여 10 kV로 가속된 평균 Ar_{1000} 크기의 클러스터 빔 출력을 볼 수 있다. 응용을 위하여 이온 옵틱스(ion optics)를 추가하여 다양한 실험에 사용할 수 있는 가스 클러스터 이온빔(Gas Cluster Ion Beam, GCIB)을 구성하였다.

GCIB의 응용

초기 GCIB는 공업적인 목적을 위해 연구 개발되었다. 예를 들어 기존 진공 증착기에서 높은 시료 온도와 증착시킬 필름이 저온 시료에서 클러스터 빔에 의해 고품질로 얻어질 수 있고 이것이 디바이스 제조에서 구별되는 장점을 줄 수 있었기 때문이다.

위와 같은 금속의 클러스터는 시료 표면에 남아 저온 증착층을 형성한다. 만약 불활성 가스를 사용하면 표면에 최소양이 남고 클러스터 빔에 의한 식각만이 남게 된다. 즉, 표면을 부드럽게 식각할 수 있다는 장점으로 표면 가공에 응용한다.

시료의 거친 표면을 처리하는 상용 연마(polish) 장비로 사용된다. 표면과 GCIB 간 물리적인 상호작용이 기존의 atomic 이온빔과 비교해 많이 다르다. 클러스터빔의 표면과의 상호작용에 대한 물리적 특성은 “가스조성”, “클러스터 사이즈”, “클

Fig. 7. Si Al deposition on the surface of Si (Ion Cluster beam, ICB), TEM image (left), computer simulation model (right). (@Jpn. J. Appl. Phys. 32, 2121 (1993))

Fig. 8. Surface smoothing by using GCIB. (@Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 396, 1996)

러스터 사이즈 분포” 그리고 “빔 에너지”에 강하게 의존한다. 아르곤 GCIB가 sub-nano meter level로 표면을 부드럽게 가공할 수 있어 이를 필요로 하는 초고성능 광학 렌즈 개발 같은 다양한 응용이 가능하다.

GCIB의 TOF-SIMS 응용

비행시간형 질량분석기(TOF-SIMS) 장치의 구성은 시료의 일부분을 선택적으로 이온화시키는 이온빔과 이차이온을 분석하는 TOF-MS로 이루어져 있다.^[3]

최근 아르곤 클러스터 빔의 장점 때문에 TOF-SIMS를 포함하여 XPS, AES 등에서 depth profile용 sputter gun으로 널리 사용되고 있다. 특히 기존의 이온빔으로는 시료의 분자 구조가 손상되어 분석할 수 없었던 유기물, 폴리머 및 생체시료들의 분석에 적용되고 있다. 최근 국내 Display 시장에서 차세대 주력 산업으로 여겨지고 있는 OLED는 몇 가지 유기물 분자를 이용한 다층 layer 구조를 가지고 있다. TOF-SIMS의 주

Fig. 9. KBSI TOF-SIMS.

Fig. 10. TOF-SIMS spectrum of OLED sample, parent peak (red), major fragments peaks (blue).

요한 분석 기능인 3D depth-profile 기능을 이용하여 여러 층으로 이루어진 OLED의 화학적 변화를 직접 분석할 수 있다면 OLED 동작 시 나타나는 다양한 조성 변화 및 수명에 대한 문

REFERENCES

- [3] A. Benninghoven, Angew. Chem. 33, 1023 (1994).