

산란-되튐 동시 측정 방법에 의한 박막 중 수소 정량법

이화련 · 음철현 · 최한우 · 김준곤*

한국지질자원연구원 지질특성분석센터
(2006. 8. 22. 접수. 2006. 8. 31. 승인)

Quantitative analysis of hydrogen in thin film by scattering-recoil co-measurement technique

Hwa-Ryun Lee, Chul Hun Eum, Han-Woo Choi and Joonkon Kim*

Geochemical Analysis Center, Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources,
30 Gajung-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-350, Korea

(Received August 22, 2006; Accepted August 31, 2006)

요 약: 탄성되튐검출(Elastic Recoil Detection)법에 의한 박막시료의 수소 정량은 빔전류 측정의 신뢰성을 전제로 유기물 필름을 정량 비교체로 사용하여 이루어진다. 그러나 탄성되튐검출법에서 일반적으로 사용되는 편향각(tilt angle)인 75°에서는 시편에 조사되는 일차 이온빔의 조사량을 정확하게 측정하기 어렵다. 시편의 편향각을 바꿔가며 탄성산란 신호를 비교하면 편향각이 커질수록 단위 조사량 당 산란신호는 감소하며 또한 시편의 표면 물질에 따라 이온빔전류 적산의 효율이 달라진다. 이러한 빔전류 적산과 정의 오류를 제거하여 정량의 신뢰성을 제고하는 방법으로 되튐스펙트럼과 동시에 측정한 산란스펙트럼을 이용하여 빔 조사량을 결정하였다. 산란스펙트럼에 의한 조사량 결정법은 수 10%에 이르는 전류적산 과정의 오차요인을 근본적으로 제거하여 되튐반응에 의한 수소정량의 신뢰성을 향상시켰다. 수소정량의 비교체로 사용해 왔던 폴리이미드 필름과 수소이온주입 시료, 그리고 카본웨이퍼를 대상으로 시험분석하고 기존의 전류적산에 의한 직접정량법과 비교하였다.

Abstract: Hydrogen analysis by elastic recoil detection has been performed utilizing polyimide film as a reference sample of known hydrogen content assuming the soundness of ion beam current integration. However beam current integration at higher incidence angle is not reliable. Scattering yield per unit fluence by current integration which is normalized per unit path length decreases as the sample tilt angle is getting higher. Moreover because beam current integration at high tilt angle is incomplete, hydrogen evaluation is very risky by direct comparison of sequentially collected recoil spectra between reference and target sample. In this study, primary ion beam dose is determined by backscattering spectrum that is collected simultaneously with recoil spectrum instead of ion beam current integration in order to reduce uncertainty arising in the process of current integration and to enhance the reliability of quantitative analysis. Three test samples are selected -7.6 μm polyimide film, hydrogen implanted silicon dioxide and Au deposited carbon wafer- and analyzed by two methods and compared.

Key words: Hydrogen analysis, ERD, Thin film

★ Corresponding author

Phone : +82-(0)42-868-3663 Fax : +82-(0)42-868-3393

E-mail: kimacc@kigam.re.kr

1. 서 론

박막의 수소 정량법으로 이용되는 흡수체이용 탄성 되튐측정법 (elastic recoil detection)은 헬륨이온을 일차 이온으로 사용하여 유도한 수소의 되튐스펙트럼을 해석하여 이루어진다.¹ 산란된 헬륨입자와 되튐수소는 흡수체 필름(absorber foil)에서 저지능(stopping power) 차이로 분별한다.^{1,3} MeV의 헬륨이온에 의하여 유도되는 수소의 탄성되튐 반응단면적(elastic recoil cross-section)은 러더퍼드 후방산란과는 달리 쿨롱력(coulomb force) 만으로 해석되지는 않는다.² 따라서 70년대 초반 L'Ecuyer의 보고³ 이후 조성비가 알려진 비교체(reference sample)⁴와 정량대상 시편에서 얻은 되튐스펙트럼을 직접 비교하여 박막 중 수소 함량을 결정하였다. 이러한 직접비교법은 시편과 비교체의 스펙트럼이 동일한 실험환경(빔에너지, 되튐각과 입체각 그리고 빔 조사량 및 채널-에너지 관계식)에서 얻어진다는 전제로 이루어진다. 특히 전류적산에 의해 이루어지는 조사량 측정의 신뢰성이 정량의 전제가 된다. 현재까지 알려진 가장 효과적인 이온빔전류의 측정 기구는 Faraday 컵이지만 Fig. 1에서 보듯이 전형적인

이온 산란이나 되튐 실험의 기하학적 배치에서는 접근성(accessibility)을 이유로 시편이 Faraday 컵의 내부에 위치할 수 없으므로 이온빔이 조사되는 시편 주위에 전극이나 자석을 설치하거나 시편에 전위를 인가하여 이온빔 조사 중 발생하는 이차전자의 탈출을 억제하여 전류측정의 신뢰성을 확보한다.

한국지질자원연구원에서는 시편지지대의 주변에 원형의 금속 링을 설치하고 약 -500 Volt를 인가함으로써 후방산란 실험 시 발생하는 이차전자의 탈출을 억제하는 방법을 사용해 왔다.⁵ 또한, Fig. 1에서와 같이 탄성되튐 스펙트럼을 얻기 위해서는 되튐 검출기의 위치가 30° 이므로 측정이 가능하려면 적어도 편향각이 60°이상 되어야 하는 기하학적 구조를 가지고 있다. 이러한 구조는 작은 편향각(<40°)의 시료배치에서는 전류적산 기능이 완전하지만 Fig. 2에서와 같이 고편향각(75°)에서는 단위두께 당 산란신호($Y \times \cos\theta$)가 수직입사의 경우에 비하여 70~80% 수준이다. 또한 이차전자를 방출하는 표면물질에 따라 그 비율이 달라지므로 전류적산량을 기준으로 같은 량의 이온빔을 조사하더라도 비교체와 분석대상 시료에 실제 조사된 이온량은 다를 수 있다. 따라서 이 연구에서는 시편에 의존하는 전류적산의 불확실성을 극복하는 방법으로 산란-되튐스펙트럼을 동시에 측정하여 산란스펙트럼으로부터 이온빔 조사량을 결정하고 이를 이용하여

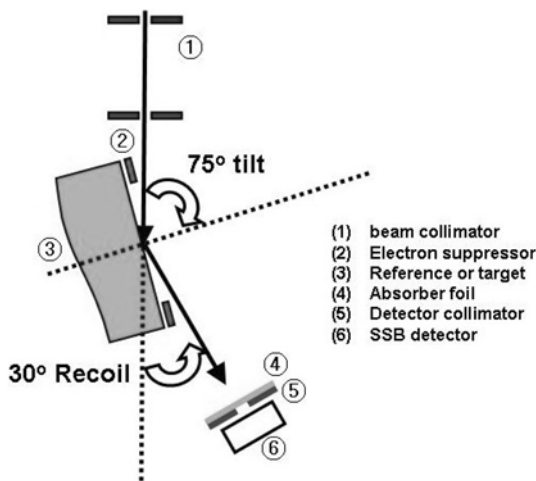


Fig. 1. Layout of typical ERD target chamber with manipulator for precise sample positioning. (1) beam collimator: Slit of 8 mm Hx2 mm W makes a square of 8x8 mm² on the sample surface at 75° tilt angle. (2) electron suppressor: -500 V biased with respect to sample (3) sample: polyimide as a reference or target sample (4) absorber: 9.8 μm Mylar film as an absorber foil for the particle discrimination by the difference of stopping power depending on atomic number. (5) detector collimator: in order to define effective area of recoil detector. (6) SSB detector: PIPS of 300 μm depletion layer.

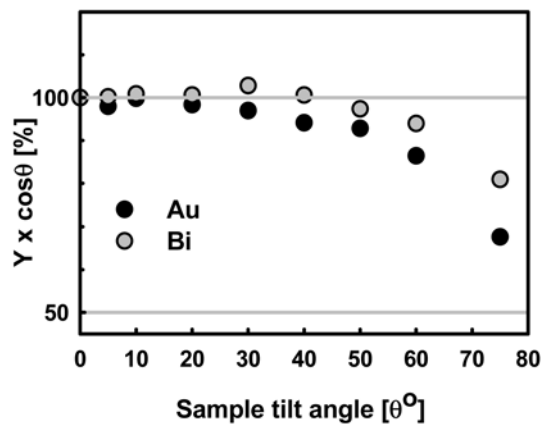


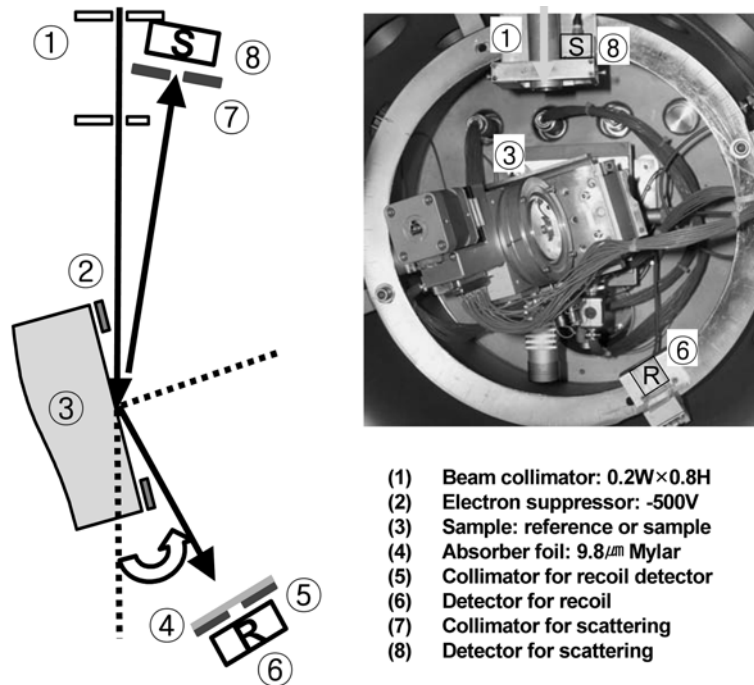
Fig. 2. Scattering yield as a function of tilt angle for the same amount of ion fluence which was measured by beam current integration ($Q = \int_0^t i(t) dt$). Scattering yield(Y) is modified per sample thickness by multiplying geometrical factor of $\cos\theta$ and are normalized with respect to that of normal incidence i.e. $\theta=0^\circ$.

되튐스펙트럼을 해석하는 수소 정량법을 개발하였다.

2. 실험

되튐 스펙트럼과 동시에 산란스펙트럼을 측정하기 위하여 지름 60 cm 인 표적함 내부에 빔 진행 방향에 대해 약 170°에 계측기를 위치시켰다(Fig. 3). 산란계측기의 정확한 산란각은 독립적인 구동이 가능한 3개의 회전축으로 구성된 시료지지대(manipulator)에 부착한 실리콘 조각의 채널링, 블로킹 우물(dip)을 찾아

결정하였다. 실리콘 (100) 축의 채널링 우물을 이용하면 시료지지대의 좌표계로 빔 입사 방향을 찾을 수 있다. 또한 실리콘 (100) 축을 계측기 방향으로 정렬하여 블로킹 우물을 찾아 산란각을 결정하였다. 산란계측기의 입체각과 채널-에너지(channel-energy) 관계식은 공명에너지가 3.043 MeV인 $^{16}\text{O}(\alpha, \alpha)$ 탄성산란 반응을 이용하였다.⁶ 약 3 nm 정도로 알려진 실리콘기판 위에 형성된 자연산화막으로 공명산란반응을 찾아 입사이온빔의 에너지를 고정시킨 후 Bi 표준시료⁷를 사용하여 산란계측기의 입체각과 산란계측 계통의 채



- (1) Beam collimator: 0.2W×0.8H
- (2) Electron suppressor: -500V
- (3) Sample: reference or sample
- (4) Absorber foil: 9.8 μm Mylar
- (5) Collimator for recoil detector
- (6) Detector for recoil
- (7) Collimator for scattering
- (8) Detector for scattering

Fig. 3. Layout of target chamber for the scattering-recoil co-measurement. Scattering(S) and recoil(R) detectors are positioned at 169.1° and 30° with respect to beam streaming direction. Both scattering and recoil spectra are measured simultaneously.

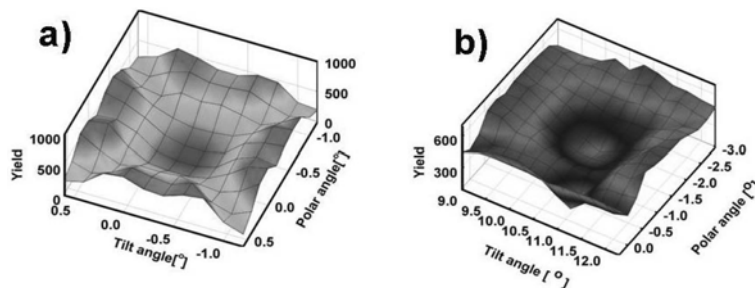


Fig. 4 (a) Channeling dip: silicon (100) axis is aligned with incident beam. (b) Blocking image: (100) silicon is aligned with detector direction.

널-에너지 관계식을 구하였다. 30° 되튐계측기의 입체각은 카본 기판 위에 증착된 얇은 Au의 산란신호를 산란-되튐계측기로 동시에 측정하여 계측기의 입체각과 비교하는 방법으로 결정하였다. 산란 및 되튐계측기의 실험인자(각도, 입체각 및 채널-에너지 관계식)를 결정한 후 산란-되튐스펙트럼의 동시 측정법으로 세 가지 시료를 정량하였다.

3. 결과 및 고찰

이온빔 진행방향과 수직이며 독립적인 2개의 회전축, 즉, 편향각(tilt angle)과 엇각(polar angle)을 조정하여 시료지지대의 회전 좌표계를 기준으로 이온빔의 입사방향을 결정하였다. 실리콘 (100) 결정축을 입사 이온빔 방향과 나란히 정렬하면 산란수율이 저하하는 채널링 우물이 나타난다. 입사이온빔과 정렬된 실리콘 (100)방향을 170° 부근의 산란계측기로 향하게 하여 블로킹 우물을 찾으면 그 방향이 계측기의 산란각이 된다. 빔 입사각은 시료지지대의 회전좌표계를 기준으로 편향각 -0.3°, 엇각 -0.3°이며 계측기의 산란각은 -0.3°, +10.6° 이었다. 따라서 새로 설치한 산란계측기는 이온빔 진행방향에서 169.1°가 된다.

입사이온의 빔 에너지는 잘 알려진 핵반응을 이용하여 확인한다. 헬륨을 사용하는 후방산란 혹은 되튐반응은 일반적으로 1~3 MeV의 에너지를 사용한다. 따라서 공명에너지(E_R)가 3.043 MeV이고 반응의 반폭치(FWHM)가 12 keV로 알려진 $^{16}\text{O}(\alpha, \alpha)^{16}\text{O}$ 탄성공명산란반응을 이용하였다. 헬륨 이온을 공명에너지에 맞춰놓고 Harwell series의 Bi 비교체 시료 중 하나를 사용하여 다중과고분석기(multi-channel analyzer)의 채널-에너지 관계식을 얻었다. Bi 이온의 주입에너지는 30 keV 이므로 실리콘 매질에서의 비정거리(R_p)는 217Å이 된

다. 따라서 표면에 노출된 Si와 O의 에너지는 각각

$$E' = K \cdot E_0 \tag{1}$$

이며 이온주입 된 Bi로부터의 후방산란 에너지는

$$E' = K \cdot E_0 - [S] \cdot R_p \tag{2}$$

가 된다. 여기서 K는 kinematic factor이며 E_0 는 이온의 입사에너지, 그리고 [S]는 에너지손실인자(energy loss factor)이다. Bi 주입량(N_t) 은 4.93×10^{15} Bi/cm² 이며 다음 식으로부터 산란계측기의 입체각이 결정된다.

$$\Omega = \frac{Y \cdot \cos\theta}{Q \cdot \sigma \cdot (N_t)} \tag{3}$$

비교체를 사용하는 직접비교법과 달리 산란-되튐 동시측정법은 30° 산란각에 위치한 되튐계측기에 대한 채널-에너지 관계식과 입체각에 대한 정보가 필요하다. 채널-에너지 관계식은 되튐계측기를 산란계측기 위치에 옮겨 공명에너지의 헬륨 이온빔을 Bi 비교체 시편에 조사하여 결정하였으며 되튐계측기의 입체각은 카본 웨이퍼에 34Å Au가 증착된 시편을 75° 편향각에 놓고 입체각이 알려진 169.1° 산란계측기와 30° 되튐계측기로 동시에 측정하여 산란계측기의 입체각(Ω_S)으로부터 식 (4)를 이용하여 되튐계측기의 입체각(Ω_R)을 결정하였다. 이때 되튐계측기의 상대적 불감시간(dead time)은 0.5% 이하로 유지하였다.

$$\Omega_R = \frac{Y_R}{Y_S} \cdot \frac{\sigma_{169.1}}{\sigma_{30}} \cdot \Omega_S \tag{4}$$

여기서 Y_R , Y_S 는 되튐계측기와 산란계측기에서의 Au 산란신호의 계측수이며 $\sigma_{169.1}$ 및 σ_{30} 은 169.1°와 30°의 산란반응단면적이다. 이러한 방법으로 산란 및 되튐계측기의 실험인자를 얻은 후 수소 이온주입 한 시편을

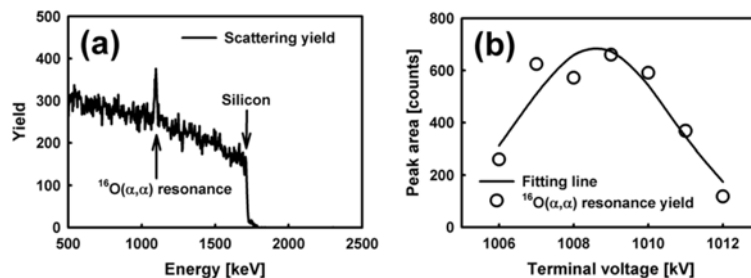


Fig. 5. (a) $^{16}\text{O}(\alpha, \alpha)^{16}\text{O}$ resonance scattering spectrum utilizing naturally forming surface oxide whose thickness is approximately 3 nm on (100) Si substrate. (b) Excitation curve of $^{16}\text{O}(\alpha, \alpha)^{16}\text{O}$ as a function of terminal voltage. Because accelerator of KIGAM is tandem Van de Graaff, ion beam of charge q , has the energy $E_0 = E_p + (1+q) \times T.V.$ where, E_p is pre-acceleration energy at ion source and T.V. is terminal voltage.

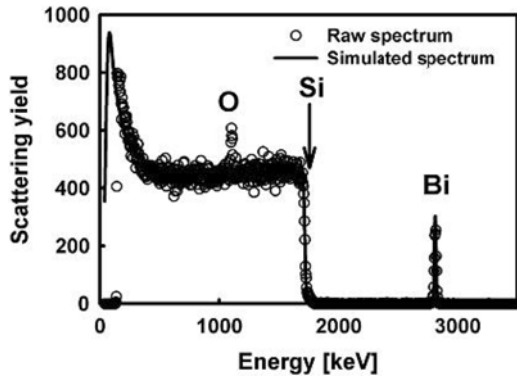


Fig. 6 Scattering spectrum of Bi reference sample measured by 169.1° backscattering detector with beam energy at the resonance reaction of 3.043 MeV.

대상으로 시험분석하였다. 계측기들과 시편은 Fig. 3과 같이 배치되었으며 9.8 μm 의 Mylar를 흡수체로 사용하였다. 이때 측정된 되튐 및 산란스펙트럼은 Fig. 7과 같으며 산란스펙트럼(Fig. 7(b))에서 측정된 스펙트럼 높이와 산란계측기의 실험인자, σ_s , Ω_s , E_1 (산란계측기의 채널 당 에너지 폭)를 이용하여 빔 조사량, Q_{scatt} 를 구한다.

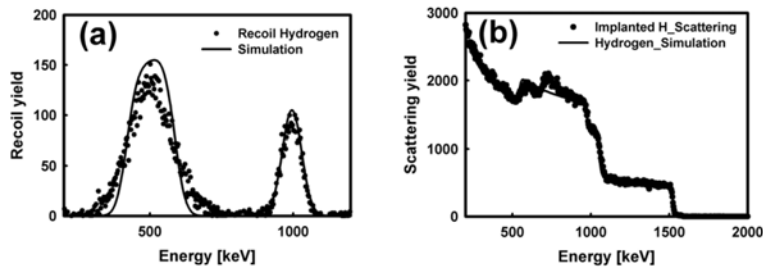


Fig. 7. Recoil and scattering spectra of the sample, 65 keV hydrogen implanted into 400 nm silicon-oxide on silicon substrate. Incident energy(E_0) of He ion is 2.73 MeV and scattering and recoil angles are 169.1° , 30° respectively. Lines are calculated spectra utilizing QUARK⁸. High energy peak around 1000 keV in recoil spectrum (a) is adsorbed or contaminated hydrogen at surface and those peak of lower energy (approximately 500 keV) is recoil signal from buried hydrogen by ion implantation. We used range distribution data calculated by SRIM 2003 for spectrum simulation. (b) Corresponding backscattering spectrum from the sample of recoil spectrum (a).

Table 1. Quantitative results of hydrogen by scattering-recoil co-measurement method. Q_{scatt} and Q_{nom} in second column are ion beam fluence by simulation of scattering spectrum and by ion beam current integration respectively. Smaller value of fluence ratio of Q_{scatt} and Q_{nom} represents incomplete performance of beam current integration.

Sample	$Q_{\text{scatt}}/Q_{\text{nom}}$	H contents determined by two method		Nominal H content
		Charge monitoring by current integrator	Charge monitoring by scattering spectrum	
7.6 μm polyimide film	100%	25.5 at.%	25.5 at.%	25.5 at.%
65 keV H implantation into 400 nm SiO_2 on Si	80%	4.4×10^{16} H/cm ²	5.5×10^{16} H/cm ²	6×10^{16} H/cm ²
3.4 nm Au on C-wafer	73%	0.7 at.%	0.9 at.%	-

$$Q_{\text{scatt}} = H_s \cdot ([\epsilon]_{\text{sample}} \cdot \cos\theta) / (\sigma_s \cdot \Omega_s \cdot E_1) \quad (5)$$

여기서 H_s 는 기판매질의 산란스펙트럼의 높이이며 $[\epsilon]_{\text{sample}}$ 은 저지단면적인자(stopping cross section factor)이다. 산란스펙트럼으로부터 이온조사량(Q_{scatt})이 결정되면 수소의 되튐신호(Y_R)를 이용하여 다음의 관계식으로 수소함량을 결정한다.

$$(Nt)_H = Y_R / (\sigma_R \cdot Q_{\text{scatt}} \cdot \Omega_R) \quad (6)$$

수소를 비롯한 원소조성을 알고 있는 폴리이미드 필름(듀폰사의 Kapton)과 400 nm 열산화막에 수소 이온주입 한 시편 그리고 34 \AA 두께로 Au 증착한 카본 웨이퍼를 시험분석 대상으로 정하고 75° 편향각으로 30° 되튐스펙트럼과 169.1° 산란스펙트럼을 측정하였다. 이와 동시에 전류적산계로 이온빔전류를 적산하여 기존의 방법과 비교하였다.

식 (5)에 의하여 산란스펙트럼의 높이를 이용하여 구한 이온빔 조사량(Q_{scatt})을 전류적산에 의한 이온빔 조사량(Q_{nom})과 비교한 결과는 Table 1의 두 번째 칸과 같다. 7.6 μm 두께의 폴리이미드 필름은 전류적산에 의한 조사량 측정이 산란스펙트럼의 결과와 일치

하지만 그 외 두 가지 시편은 전류적산량과 기관의 산란스펙트럼 높이에 의하여 결정되는 이온조사량이 일치하지 않는다. 기존의 직접 비교법은 수소 함량을 알고 있는 폴리이미드 필름의 수소 되튐 스펙트럼을 측정할 후 시편의 수소 되튐스펙트럼을 직접적으로 비교하여 수소함량을 다음과 같은 식으로 결정하였다.

$$H_{ref} = \sigma_R \cdot Q_{ref} \cdot \Omega_R \cdot E_I / ([\epsilon]_{ref} \cdot \cos\theta_{in}) \cdot (N_H^{ref} / N^{ref}) \quad (7)$$

여기서 H_{ref} 는 비교체인 폴리이미드 필름의 수소 되튐 신호의 높이이며 (N_H^{ref}/N^{ref})는 폴리이미드 내 수소의 원소함량이다. 따라서 조성을 알고 있는 폴리이미드의 되튐스펙트럼을 이용하여 계측계의 되튐반응단면적과 계측기의 입체각의 곱($\sigma_R \times \Omega_R$)을 얻을 수 있다. 이러한 방법으로 구한 반응단면적과 입체각 정보를 이용하여 시편의 수소함량을 결정한다. 그러나 비교체 시료인 폴리이미드의 수소 되튐스펙트럼을 얻을 때 전류적산방법으로 측정된 이온빔 조사량(Q_{ref})과 시편의 되튐스펙트럼을 얻을 때 측정된 이온빔조사량(Q_{sample})은 Fig. 2의 경우처럼 시편에 의존하며 그 차이는 시료에 따라 수십%에 이른다. Table 1의 셋째 칸과 넷째 칸은 기존의 전류적산에 의한 직접비교법과 새로운 산란-되튐스펙트럼 동시 측정법에 의하여 수소를 정량한 결과이다. 마지막 다섯 번째 칸의 알려진 수소 함량과 비교하면 산란-되튐 동시측정법에 의한 효과가 분명하다. 즉, 되튐스펙트럼의 측정 중 이온빔 전류의 적산기능이 완전한 7.6 μm 폴리이미드 필름의 경우에는 기존의 전류적산에 의한 직접비교법도 유효하나 전류적산기능의 신뢰성이 의심스러운 시편의 경우엔 심각한 오류가 발생한다. Table 1에서 보듯이 이온빔의 전류적산이 불완전한 카본 웨이퍼와 수소이온 주입한 시편을 직접비교방법으로 정량하면 산란-되튐 동시측정법의 결과에 비하여 각각 20% 혹은 27%의 수소량이 과소평가된다.

4. 결 론

탄성되튐반응에서 흔히 사용되는 시료 편향각인 75°에서 전류적산에 의한 헬륨의 조사량 측정은 Fig. 2에서와 같이 불완전하다. 이온빔전류의 측정은 편향각이 커질수록 불확실성이 증가하였으며 시편에 따라 그 정도가 다르다. 본 연구에서는 전류적산 방법에 의한 이온빔 조사량 측정의 불확실성을 개선하고자 되튐스펙트럼과 동시에 후방산란스펙트럼을 얻어 산란스펙트럼의 높이로부터 이온빔 조사량을 결정하였다. 산란-되튐 동시측정법은 산란 및 되튐계측기의 실험

인자들(산란각, 입체각 등)을 미리 결정해야 한다는 번거로움이 따르지만 고 편향각에서의 전류적산에 의한 오류는 근본적으로 제거할 수 있다. 산란스펙트럼으로부터 조사량 결정이 가능한 까닭은 일반적으로 후방산란법 혹은 탄성되튐반응을 이용하는 박막시편은 인공적인 구조물이어서 기관물질과 적층구조가 잘 알려져 있으므로 시편의 특정 부위-특히 기관(substrate)-의 산란스펙트럼 높이를 기준으로 이온빔 조사량을 결정할 수 있다. 적층구조와 조성이 알려진 몇 개 시편을 대상으로 산란-되튐 동시측정법을 적용한 결과 Table 1과 같이 폴리이미드의 경우엔 전류적산 값이 이온조사량과 일치하였으나 산화실리콘과 Au 증착한 카본 웨이퍼의 경우에는 이온빔 조사량보다 큰 전류적산 값을 보였다. 이는 시료 표면으로부터 방출되는 이차전자의 탈출을 완전히 억제하지 못하며 이온빔 전류량을 과대평가한 결과이다. 따라서 되튐스펙트럼과 산란스펙트럼의 동시 측정법은 이온빔 조사량측정 과정에서 비롯되는 전류적산의 불확실성을 근본적으로 제거함으로써 박막 내 수소 정량의 신뢰성을 제고하였다.

감사의 글

본 연구는 한국지질자원연구원 기본사업인 2006년도 '지질물질 분석기술 인프라 선진화 및 국제 표준화 연구' 과제의 일환으로 수행되었습니다.

참고문헌

1. J. R. Tesmer and M. Nastasi (Eds.), "Handbook of Modern Ion Beam Materials Analysis", Ch. 12, Material Research Society, Pittsburgh, Pennsylvania, 1995.
2. Chang-Shuk Kim, Suk-Kwon Kim and Hee Dong Choi, *Nucl. Instr. And Meth. B*, **155**, 229-237 (1999).
3. J. L'Ecuyer, C. Brassard, C. Cardinal, J. Chabbal, L. Deschne, J. P. Labrie, B. Terreault, J. G. Martel and R. St.-Jacques, *J. of Appl. Phys.*, **47**, 381-382 (1976).
4. Y. Q. Wang, *Nucl. Instr. And Meth. B*, **219-220**, 115-124 (2004).
5. 김영석, 김낙배, 우형주, 김준곤, 김기동, 최한우, 윤윤열, 심상권, "비파괴표면 분석법 연구", 한국지질연구소 연구보고서, KR-97(C)-42(1997).
6. S. J. Ye, H. I. Bak, J. K. Kim, H. J. Woo and N. B. Kim, "Determination of Parameters in $^{16}\text{O}(\alpha, \alpha)^{16}\text{O}$ Elastic

- Resonance Scattering and Its Application to the Analysis of Thin Oxide Layer", *Korean Applied Physics*, **4**(4), 439-447 (1991).
7. J.A. Davis, T.E. Jackman, H.L. Eschbach, W. Dobma, U.Wtjen and D. Chivers, *Nucl. Instr. And Meth. B*, **15**, 238-240 (1986).
8. <http://publish.uwo.ca/~wlennard/overview.htm>

K C I