

SEMI 사업부 교육 (동탄 사무소)

XRD 기본 및 박막 측정법 이해

(2차: X-선 저각입사 측정법)

2025. 05. 30

김창수 박사 / 고문

응용기술그룹/한국아이티에스 (Korea ITS)

● 내용

SEMI 사업부 교육: XRD 기본 및 박막 측정법 이해

차 수	날짜/시간	제 목	개 요	장 소
1 차	5월 23일 (금) 오후 3:30-5:30	XRD 기본 이해	<ul style="list-style-type: none"> • 결정구조, 밀러 면/방향지수 및 면간거리 • Bragg 법칙 이해 및 계산 • 분말 XRD • 박막 ?, XRD 박막 측정법 	
2 차	5월 30일 (금) 오후 3:30-5:30	X-선 저각입사 측정법: 초박막 측정	<ul style="list-style-type: none"> • X-선 흡수/침투깊이 및 X-선 저각입사 ? • X-선 저각입사 측정법 이해 - GI-XRD, In-plane XRD, XRR 	
3 차	6월 13일 (금) 오후 3:30-5:30	고분해능 XRD (HRXRD)	<ul style="list-style-type: none"> • 고분해능 XRD란? • 에피층의 변형 이해 • 로킹커브, RSM 이해 및 응용 (SiGe) 	동탄사무소 회의실
4 차	6월 20일 (금) 오후 3:30-5:30	교육 보완 및 특별 주제 Q&A, TEST	<ul style="list-style-type: none"> • 교육 보완: 부족 분야 • 특별 주제: 결정립 크기 및 Scherrer Eq. Si 기판 피크 이해: (002) & (311) • 교육 정리: Q&A, TEST 	
파란색: 확정, 붉은색: 잠정				

● 내용

1. 복습

- 분말 XRD 기본

2. 박막 및 X-선 박막 측정

- 박막 구조특성

3. X-선 저각입사 Grazing Incidence (GI)의 이해

- 전반사 (Total External Reflection) 및 임계각 (Critical Angle)

- X-선 침투깊이 (Penetration Depth)

- X-선 발자국 (Footprint)

4. 박막 측정 광학계 (Optics)

- 초점 광학계 (Focusing Optics): BB (Bragg-Brentano) 광학계

- 평행빔 광학계 (Parallel Optics): CBO™ (Cross Beam Optics), X-선 mirror

5. GI 응용 박막 측정법

- Out-of-plane XRD: 대칭회절 및 비대칭회절 측정

- Grazing Incidence XRD: GI-XRD (GID)

- In-plane XRD

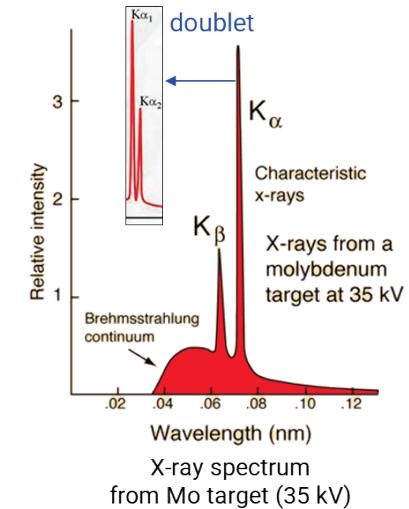
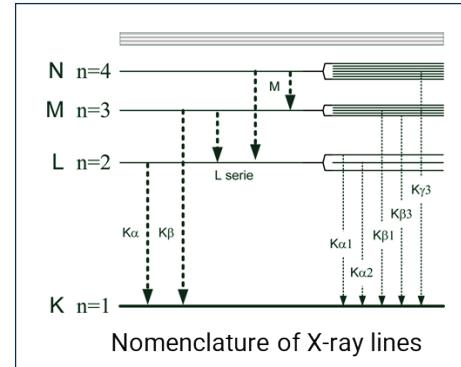
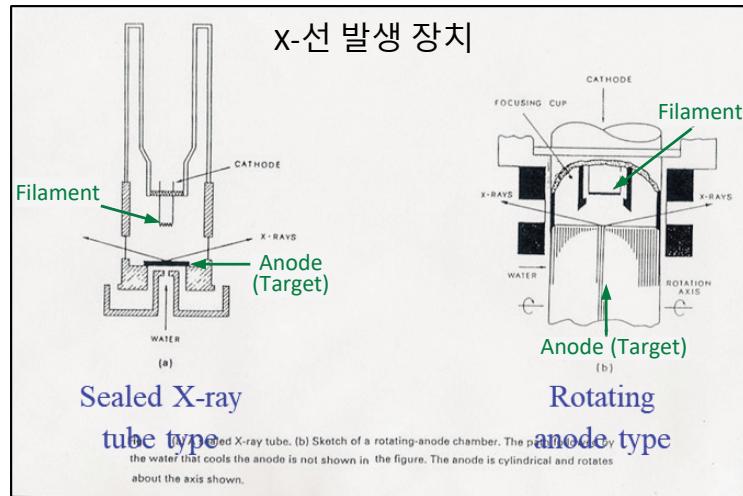
- X-Ray Reflectivity 측정 (XRR)

6. 정리

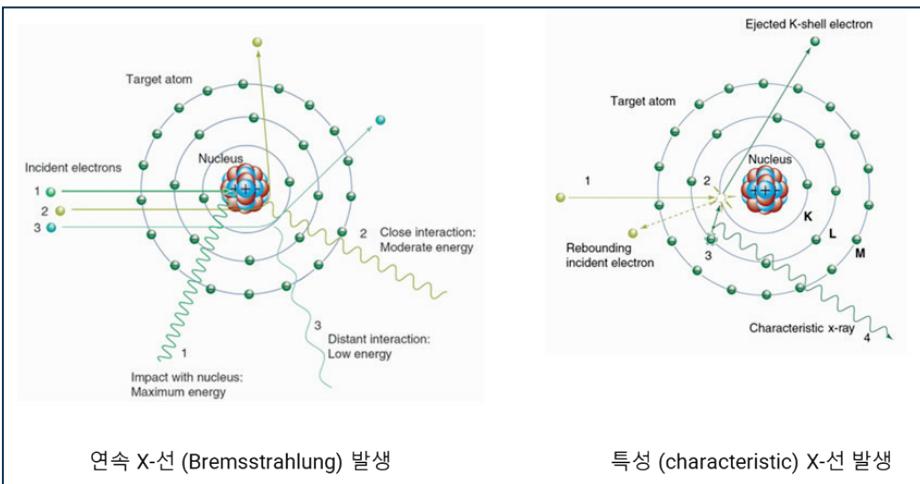
참고 - 가능한 영어/한글 병기 노력, 어색한 한글 명칭은 이해를 바랍니다

● X-선 발생 및 에너지

• X-선 발생 및 에너지



발생 X-선의 명칭



X-선 에너지 (keV) 및 파장 (Å)

Z (at. No.)	Element	Energy and Wavelength					
		$K_{\alpha 1}$ (keV/Å)	$K_{\alpha 2}$ (keV/Å)	K_{α} (keV/Å)	$K_{\beta 1}$ (keV/Å)	$K_{\beta 2}$ (keV/Å)	$K_{\beta 3}$ (keV/Å)
27	Co	6.930	1.789	6.915	1.793	6.925	1.790
29	Cu	8.048	1.541	8.028	1.544	8.041	1.542
42	Mo	17.479	0.709	17.374	0.714	17.445	0.711
47	Ag	22.163	0.559	21.990	0.564	22.106	0.561

(<http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/quantum/xrayc.html>)
 (doi:10.1088/978-0-7503-3059-6ch41)

X-ray 안전(Safety)

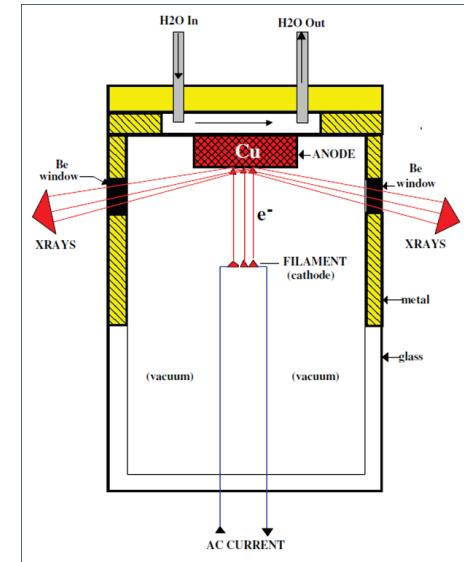
- ▶ 감전(Electric shock) 위험
 - 고압 : cathode 단자, 고압선, 변압기
- ▶ Be 윈도우 물질
 - 암유발, 피부/호흡기/혈관손상 등
- ▶ X-선 방사선 위험(radiation hazard)
 - 인체조직 파괴, burning, sickness : invisible
 - 회절에 이용되는 X-선은 비교적 장파장이므로 인체에 쉽게 흡수되므로 위험요소가 큼



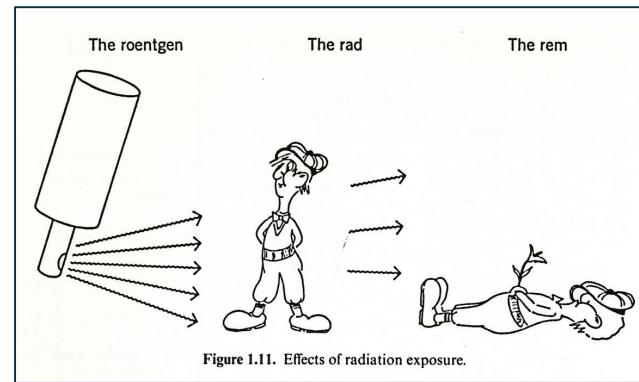
Protection

→ 일정거리 유지, 차폐,
인터락 (interlock),
노출시간 최소화

SAFETY FIRST !

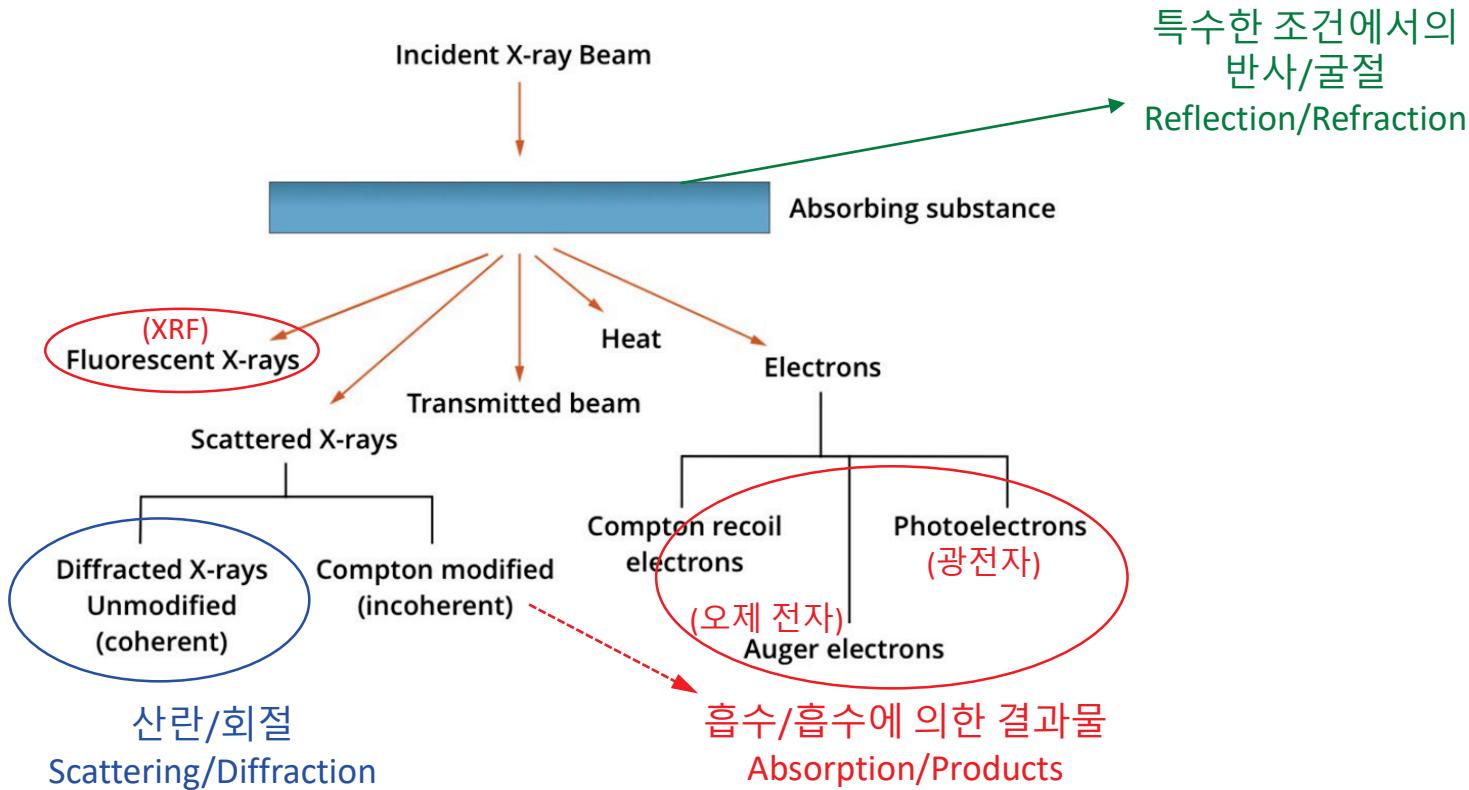


X-선 튜브
(Tube voltage/Tube current)



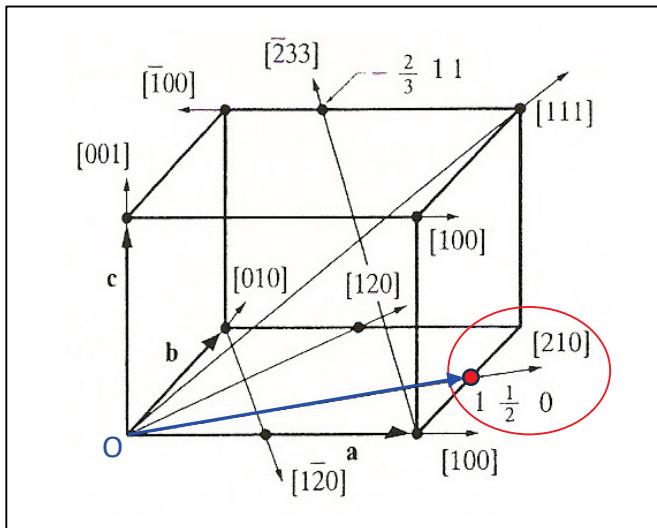
• X-선 – 물질의 상호 작용 (X-ray – Matter Interaction)

Interaction of X-rays with matter



• 결정의 방향지수 및 면지수 – 1 (Cubic system)

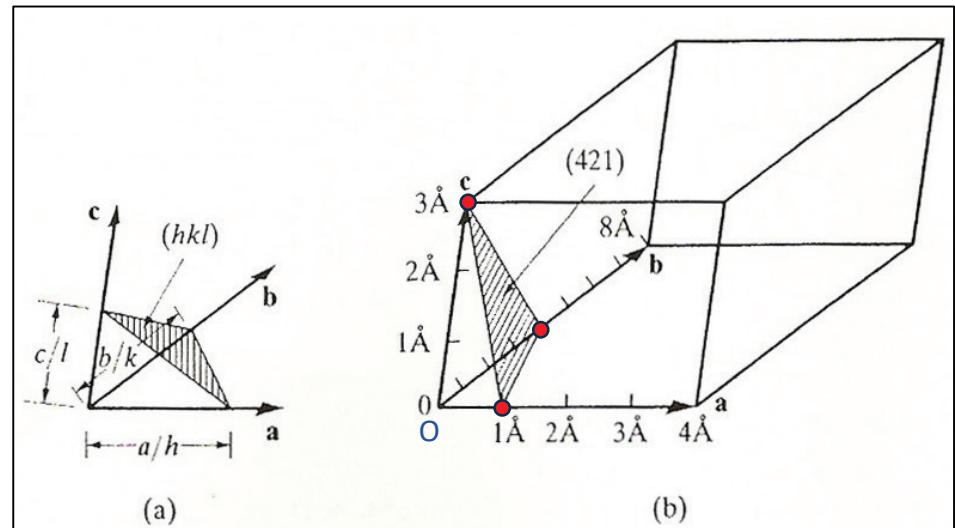
• 밀러지수 (Miller Index)



방향지수 : $[uvw]$

“교점 좌표의 정수화”:
→ 원점을 지나는 방향 벡터

- 1) 교점 좌표 → a 축: 1, b 축: $1/2$, c 축: 0
→ $1, \frac{1}{2}, 0$
- 2) 좌표의 정수화 → 2, 1, 0
- 3) 방향표시화 → [210]



면지수 : (hkl)

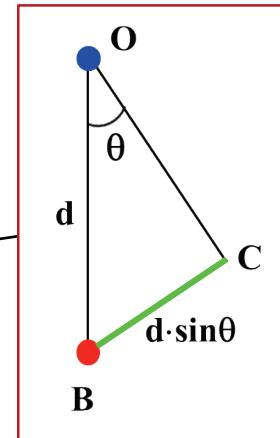
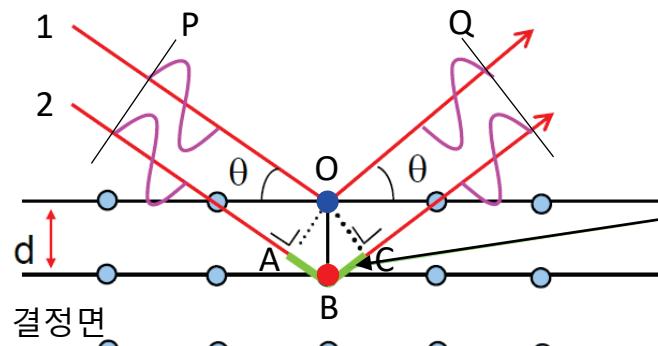
“교점 분수좌표의 역수와 정수화”
→ 결정면이 각 축과 만나는 교점

- 1) 교점의 분수좌표 → a 축: $1/4$, b 축: $4/8$, c 축: $3/3$
→ $\frac{1}{4}, \frac{1}{2}, 1$
- 2) 분수좌표의 역수 → 4, 2, 1
- 3) 정수화 → (이미 정수상태) 4, 2, 1
- 4) 밀러지수 표시화 → (421)

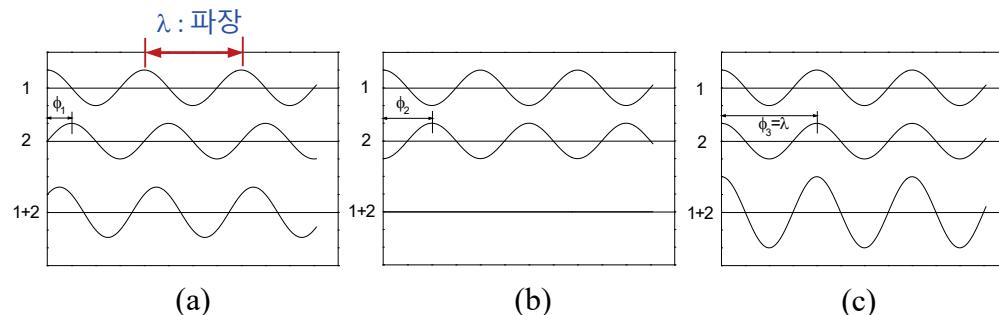
• Bragg 법칙

• Bragg 법칙

- 파동의 보강간섭 현상: 진행 경로차이 = $n\lambda$ 의 위상차이



$$\text{경로차이} = 2 \times d \sin \theta$$



위상차이: $\phi_1 = (n + \frac{1}{4})\lambda$ 위상차이: $\phi_2 = (n + \frac{1}{2})\lambda$
 → 보강/상쇄간섭 → 상쇄(소멸)간섭

위상차이: $\phi_3 = n\lambda$ (n : 정수)
 → 보강간섭

위상차이 = $n\lambda$
 $(n=1, 2, \dots)$

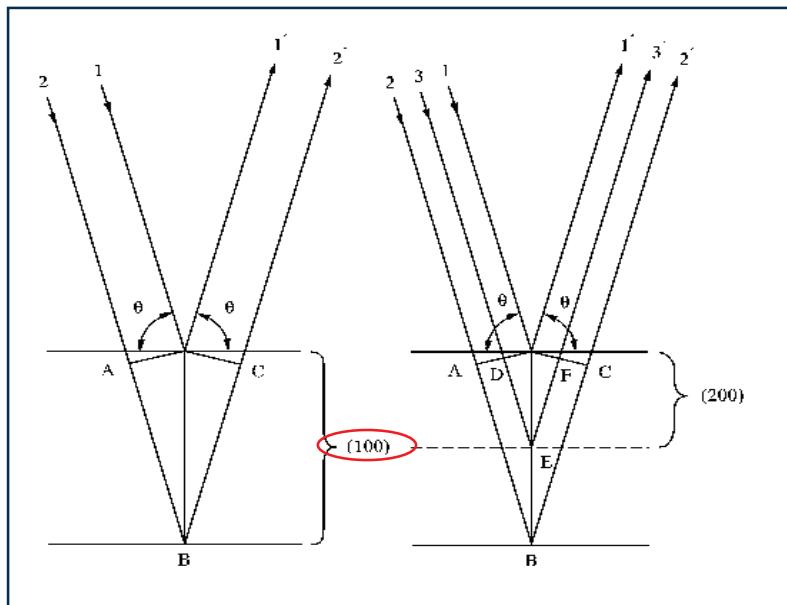
파동의 간섭: 위상차이에 의한 파동의 간섭 및 합성

$$n\lambda = 2d \sin \theta_B$$

λ : X-선 파장
 n : 회절차수 (1, 2, 3, ...)
 d : 면간거리
 θ_B : Bragg 각도

• 회절차수 n 의미: 예

$$n\lambda = 2d \sin \theta_B$$



(100) 2차 회절과 (200) 1차 회절의
동등성 (Equivalence)

$$1 \cdot \lambda = 2d_{100} \sin \theta_{B(100)}$$

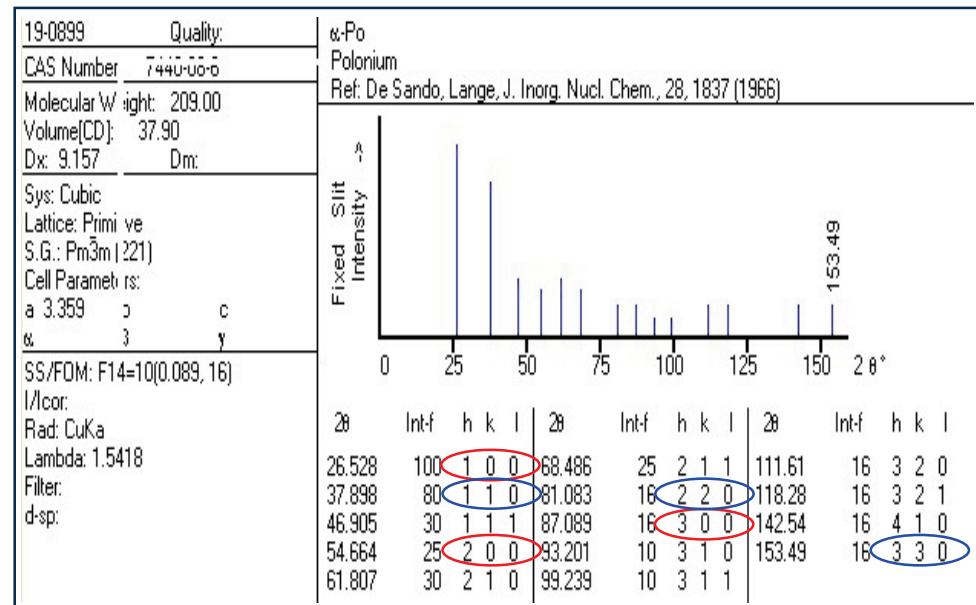
$$n (= 2) \cdot \lambda = 2d_{100} \sin \theta_{B(100(n=2))}$$

\rightarrow (100) 2차 회절

$$1 \cdot \lambda = 2 \frac{d_{100}}{n (= 2)} \sin \theta_{B(100(n=2))}$$

$$= 2d_{200} \sin \theta_{B(200)}$$

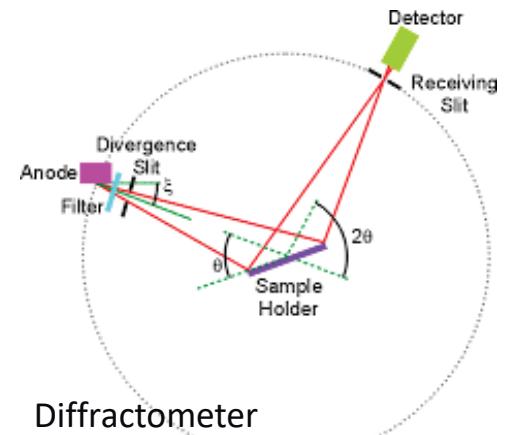
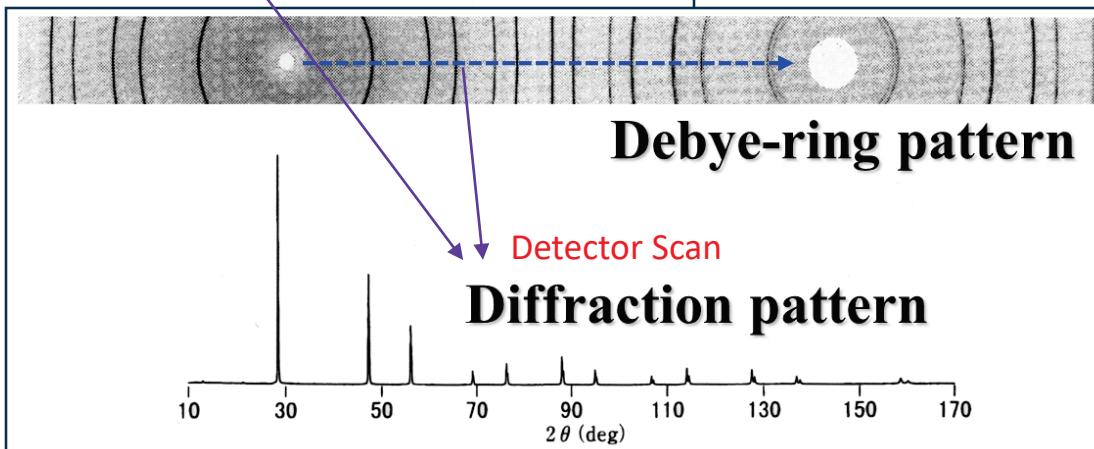
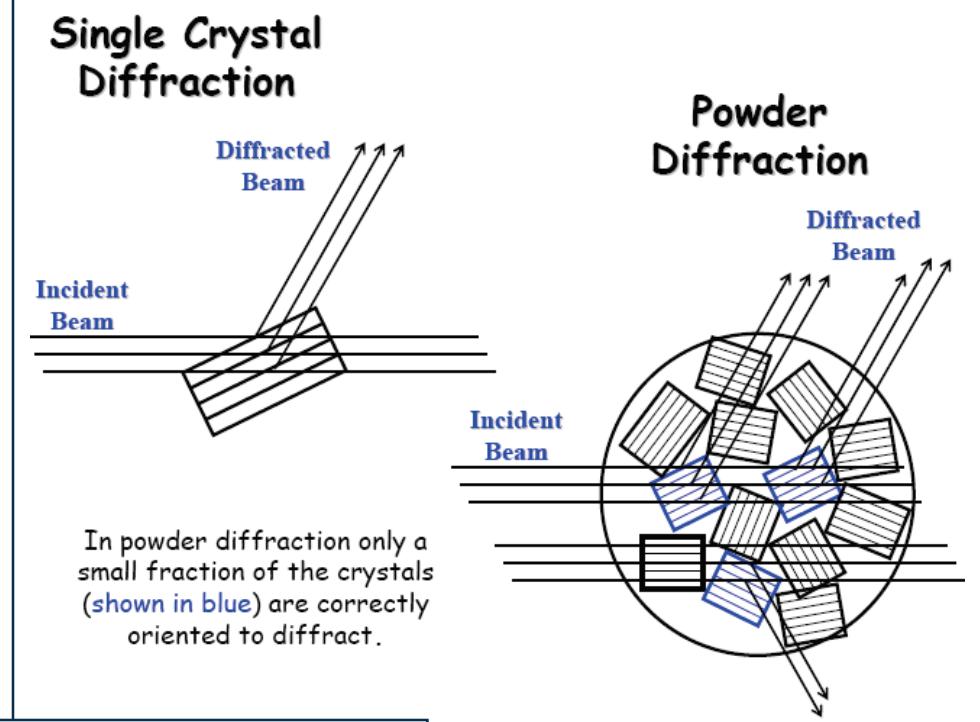
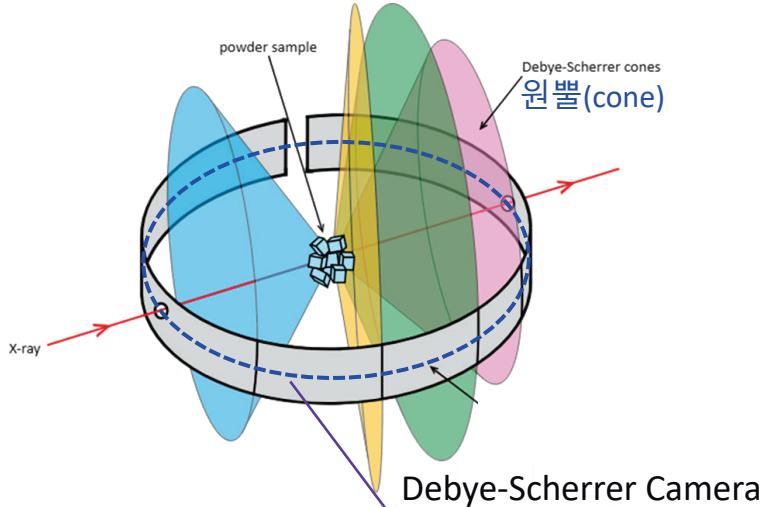
\rightarrow (200) 1차 회절



Polonium에서의 (100) 회절면의 1, 2, 3차 회절 및
(110) 회절면의 1, 2, 3차 회절의 예

• 분말 XRD

- 분말 회절 vs. 단결정 회절



• 회절빔의 강도

- (분말법) 회절빔의 강도 (Intensity of Diffracted X-rays): I

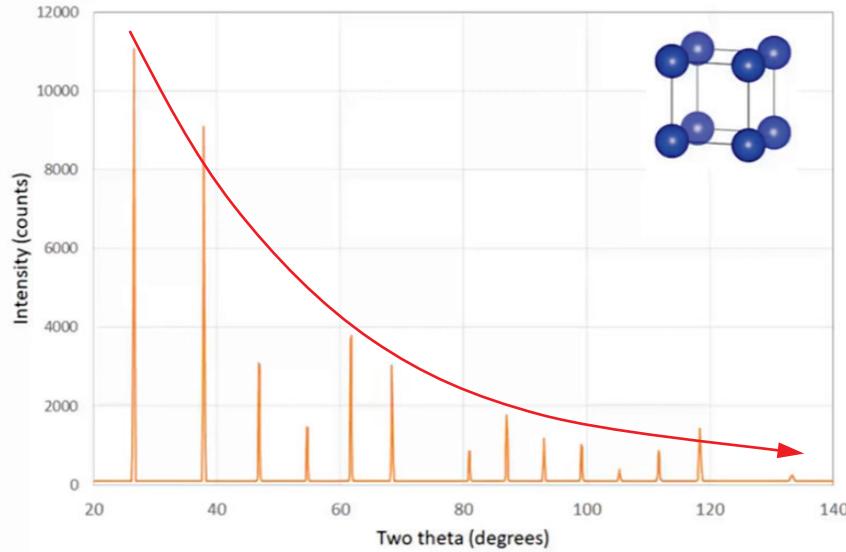
$$I \propto I_0 \cdot |F_{hkl}|^2 \cdot p \cdot A \cdot \frac{(1 + \cos^2 2\theta)}{(\sin^2 \theta \cos \theta)} \cdot e^{-2M}$$

- I_0 : 입사빔의 강도
- F_{hkl} : 구조인자 (structure factor)
- p : 다중도인자 (multiplicity factor)
- A : 흡수인자 (absorption factor)
- $(1 + \cos^2 2\theta)/(\sin^2 \theta \cos \theta)$: Lorenz-Polarization factor
 - Lorenz factor: $1/(\sin^2 \theta \cos \theta)$
 - Polarization factor: $(1 + \cos^2 2\theta)$
- e^{-2M} : 온도인자 (temperature factor)

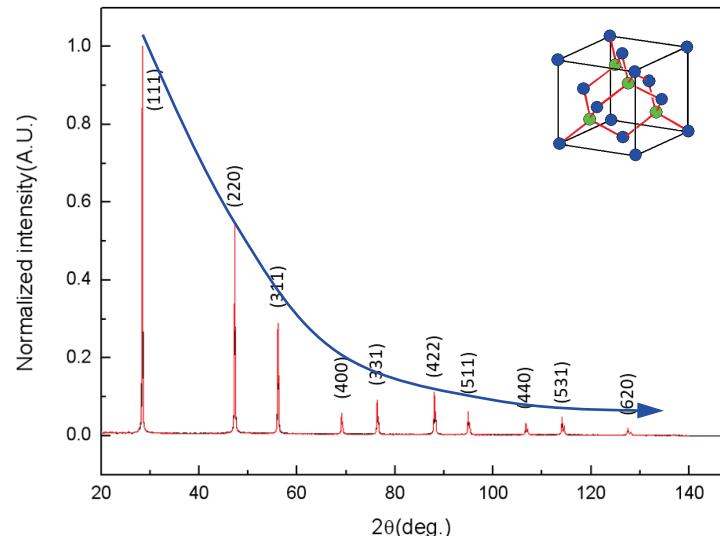
왜 모든 분말 XRD 회절 profiles에서

- 2θ 저각 피크의 강도가 크고
고각으로 갈수록 강도가 낮아질까 ?

X-ray Powder Pattern (simulation):
 α -Po ($z=84$, simple cubic)



X-선 회절패턴: Si 분말 (DC)



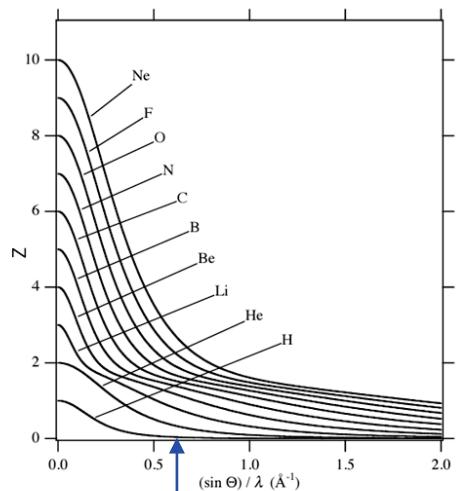
- 원자산란인자 (Atomic scattering factor)의 영향

회절강도 (Intensity): $I \propto |F|^2$

$$F_{hkl} \equiv \sum_1^N f_n e^{2\pi i(hu_n + kv_n + lw_n)}$$

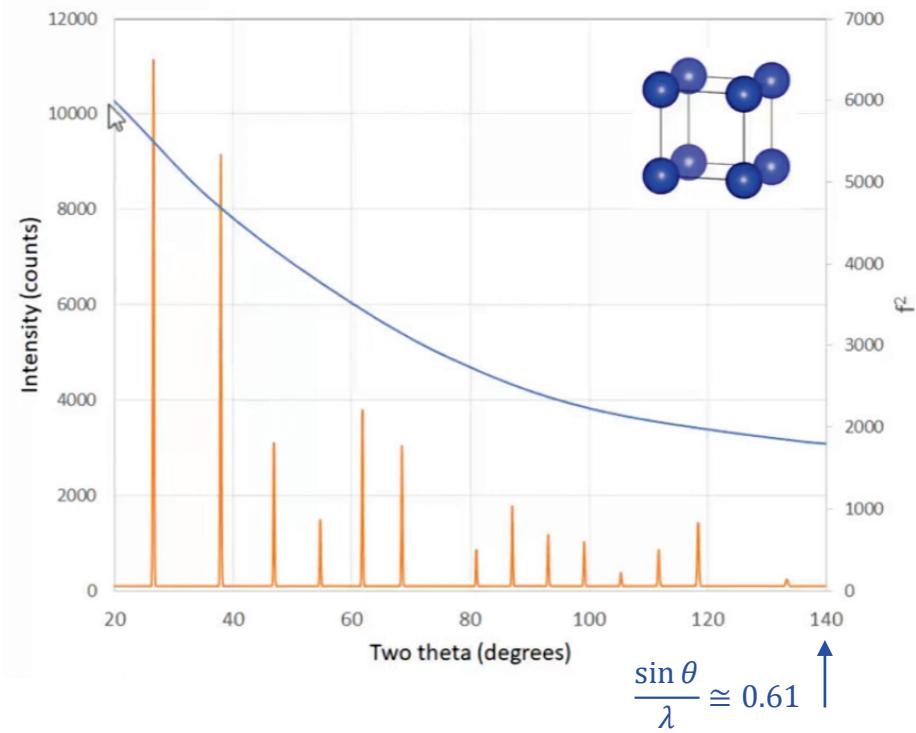
원점에서의 $F_{000} = f$

$$\rightarrow |F_{000}|^2 = f^2$$



경원소 (light elements)의 f_0 vs. $\sin \theta / \lambda$

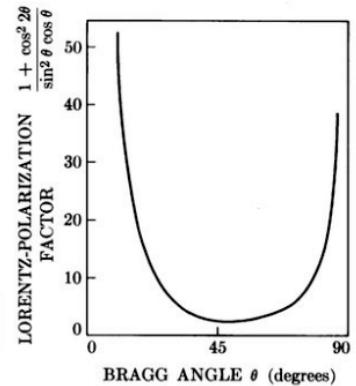
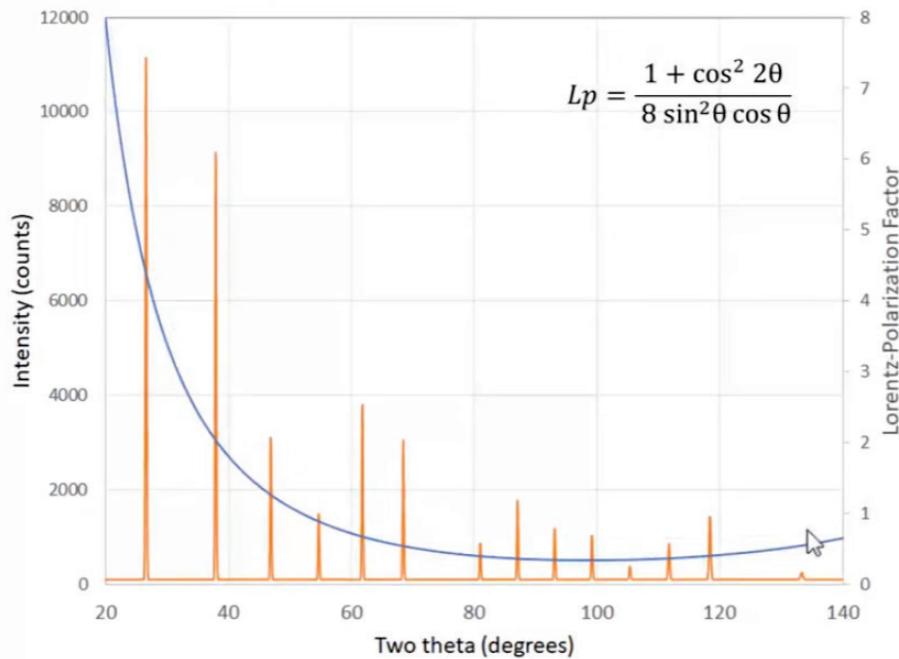
Atomic scattering factor 변화: f^2



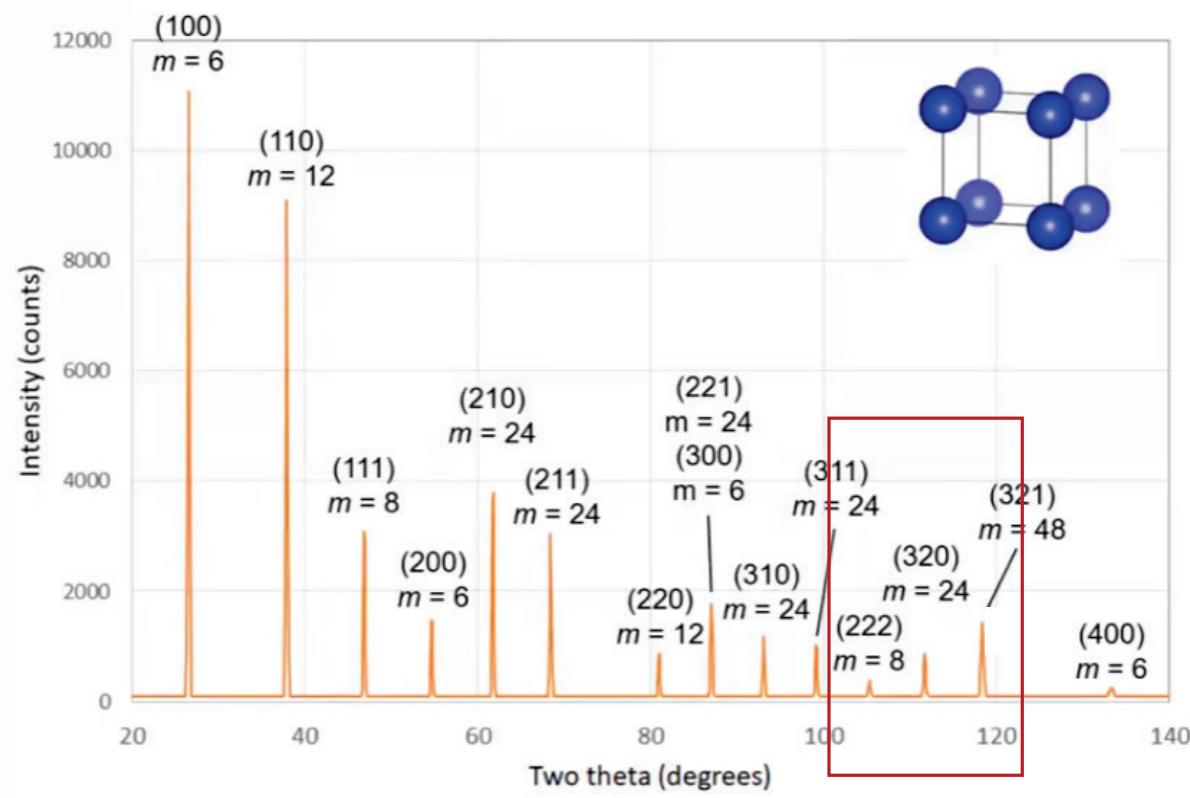
- Lorenz-Polarization Factor (LP) 영향

$$LP = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta}$$

Lorenz-Polarization Factor 변화

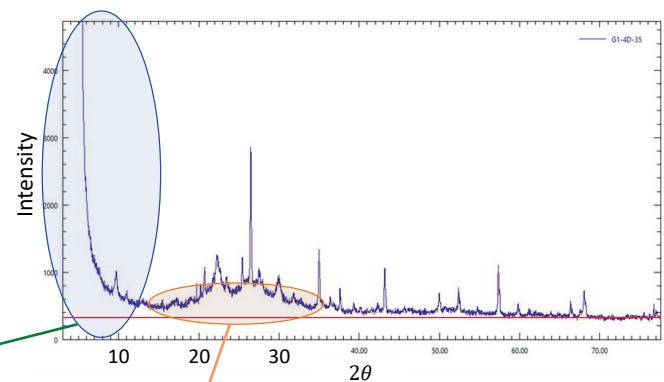
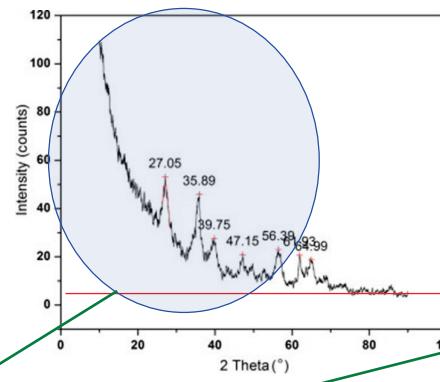
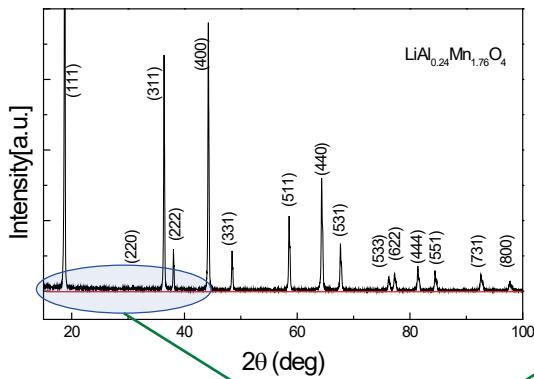


- 다중도 인자 (Multiplicity Factor) 영향: p (or m)



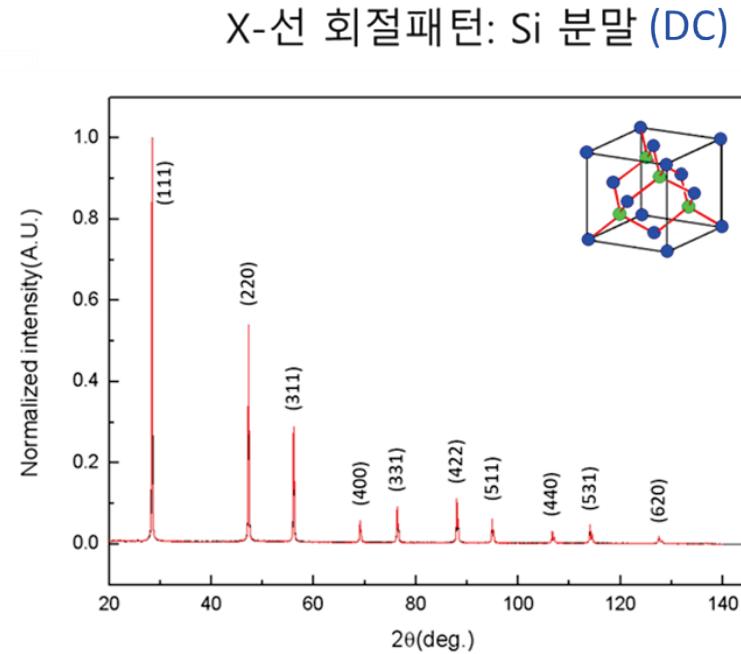
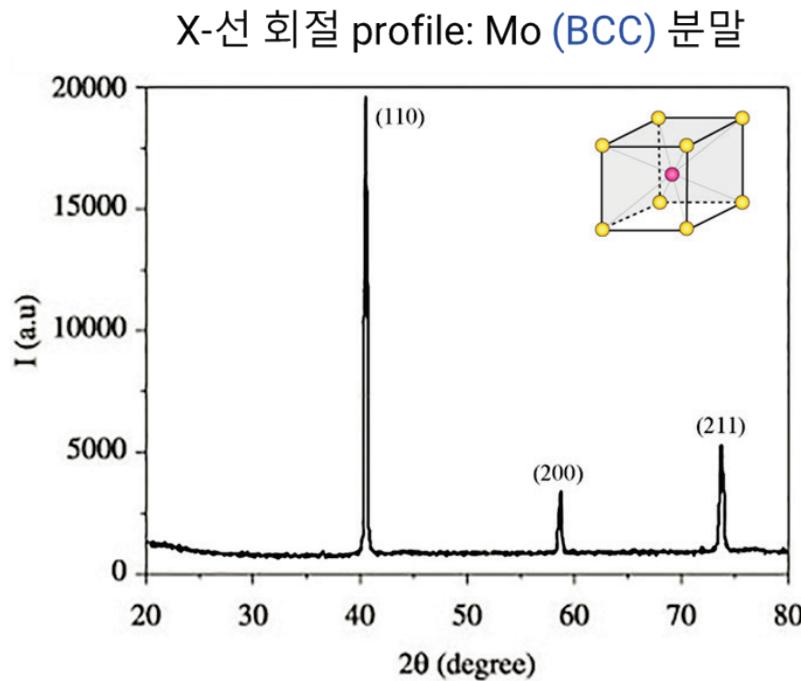
왜 많은 분말 XRD 회절 profiles에서

- 백그라운드 강도 (Background intensity)가
- 2θ 저각에서 강도가 높고
고각으로 갈수록 강도가 낮아질까 ?



왜 물질 구조에 따라 분말 XRD 회절 profiles에서

- 나타나는 피크의 면지수 (밀러 인덱스)가 다른가 ?



• Extinction Rule (소멸 규칙/선택 규칙)

• 나올 수 없는 회절 피크 (Forbidden reflections)에 대한 규칙

- Forbidden reflections (금지된 회절/반사) :

- Bragg 회절조건이 만족되어도 구조인자 (structure factor)가 0 (zero) 가 되어 회절이 소멸

- 정역학 (운동학) 회절 이론 (Kinematical Diffraction Theory) 적용: 분말

$$n\lambda = 2d \sin \theta_B$$

회절강도 (Intensity): $I \propto |F|^2$

구조인자 (structure factor)

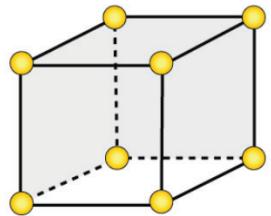
$$\sum_1^N f_n e^{2\pi i(hu_n + kv_n + lw_n)} \equiv F_{hkl}$$

Bravais Lattice	Reflections which <i>may be</i> present	Reflections <i>necessarily</i> absent
Simple	all	None
Body centred	(h + k + l) even	(h + k + l) odd
Face centred	h, k and l unmixed	h, k and l mixed
End centred	h and k unmixed <i>C centred</i>	h and k mixed <i>C centred</i>

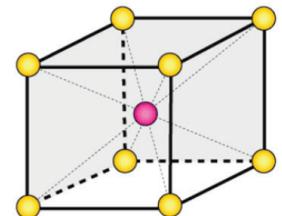
Bravais Lattice	Allowed Reflections
SC	All
BCC	(h + k + l) even
FCC	h, k and l unmixed
DC	h, k and l are all odd 자세하게... all are even (h + k + l) divisible by 4

구조인자에 의한 각 결정구조에서의 Extinction Rule

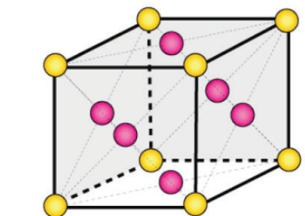
Extinction Rule (소멸 규칙):



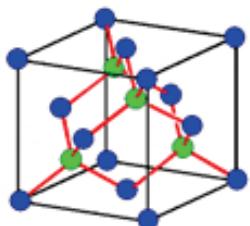
Simple cubic unit cell



Body-centred Cubic Unit Cell (BCC)



Face-centred Cubic Unit Cell (FCC)



Diamond cubic (DC) Structure

Cannot be expressed as $(h^2+k^2+l^2)$

$h^2 + k^2 + l^2$	SC	FCC	BCC	DC
1	100			
2	110		110	
3	111	111		111
4	200	200	200	
5	210			
6	211		211	
7				
8	220	220	220	220
9	300, 221			
10	310		310	
11	311	311		311
12	222	222	222	
13	320			
14	321		321	
15				
16	400	400	400	400
17	410, 322			
18	411, 330		411, 330	
19	331	331		331

구조인자에 의한 각 결정구조에서의 Extinction Rule
- 허용되는 회절면 -

<https://slideplayer.com/slide/3866193/>

• 분말 XRD: Bragg-Brentano 광학계

• 초점 광학계 (Focusing optics)

- Bragg-Brentano (BB) 초점 광학계

• Bragg-Brentano (BB) 초점 광학계

• 기하학적 구조/특징 (그림)

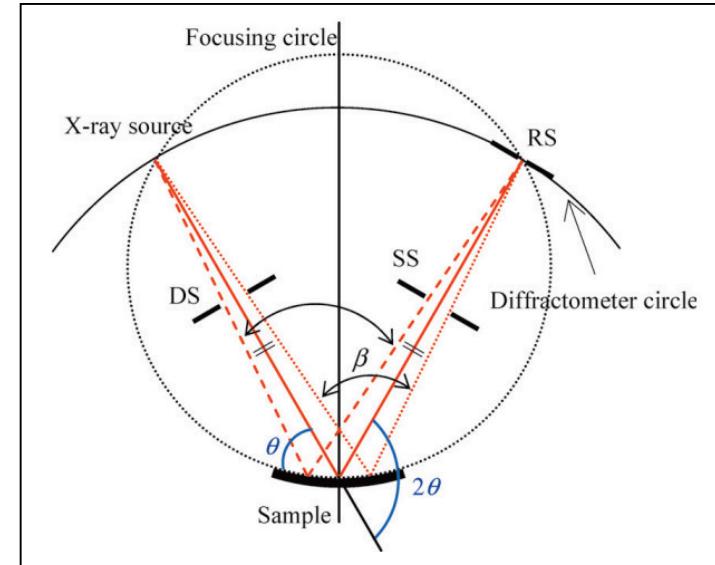
- 샘플은 회절기 circle의 중심에 위치
- X-선 소스 및 RS는 회절기 circle에 위치
- 샘플에서 회절된 분산빔이 RS에서 초점이 맷힘
- X-선 소스, 샘플 및 RS의 위치가 초점원 (focusing circle)을 형성
- 초점원의 반경은 회절각 2θ 에 따라 변함

• BB 광학계에서 DS, SS 두 개의 추가 슬릿 사용

- DS은 입사빔의 분산을 제어, 샘플 내부에 빔이 조사되게 빔크기 제한
- SS는 비회절성 산란빔을 차단하여 RS로 들어감을 방지

• 주로 분말 측정용

- 분산하는 입사빔을 모두 사용 → 높은 강도/높은 분해능 장점
- 일반적으로 $2\theta/\theta$ ($\theta/2\theta$) 측정
→ $\theta : 2\theta = 1 : 2$ 의 각속도 비율 유지
→ 표면에 평행한 대칭회절면 측정



분말 측정용 초점 광학계 (이론적)
(BB focusing optics)

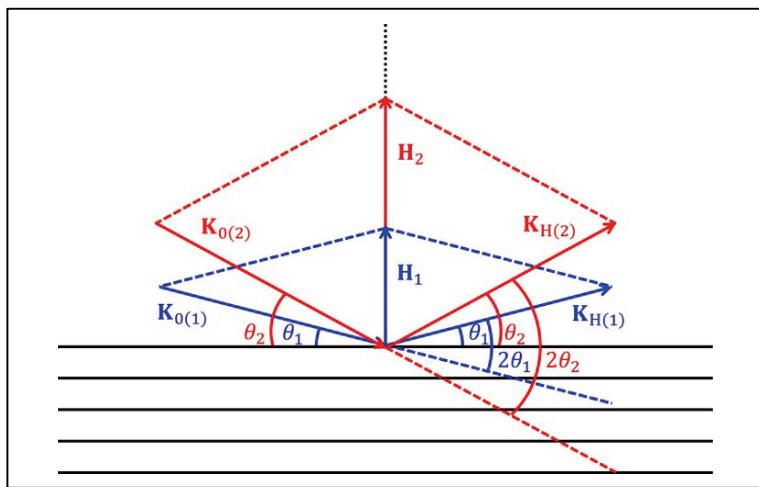
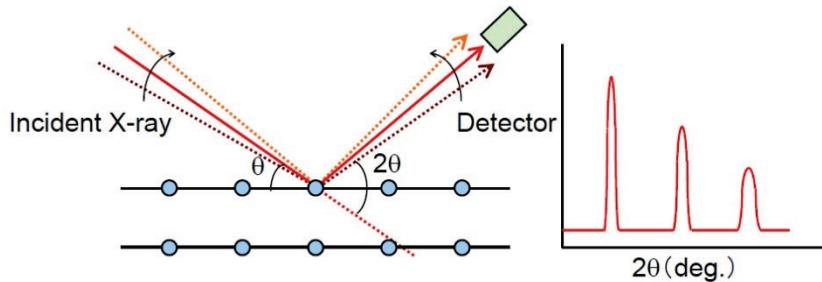
RS: Receiving Slit

DS: Divergence Slit

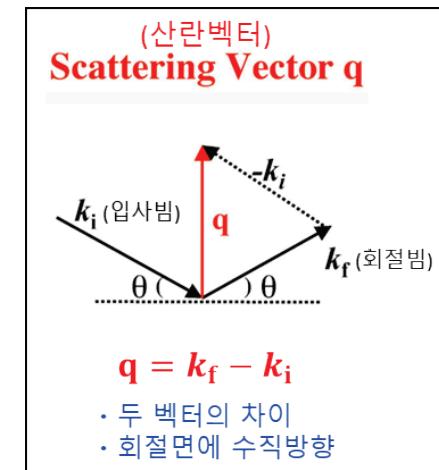
SS: Scattering Slit

• $2\theta/\theta$ (or $\theta/2\theta$) 스캔 (scan)

- $2\theta/\theta$ (or $\theta/2\theta$) 스캔
- X-선 입사각 (θ)과 디텍터 각도 (2θ)를 같은 1: 2의 각속도로 스캔
 - $\Delta\theta : \Delta(2\theta) = 1 : 2$
 - 산란벡터 (scattering vector) $H (= K_H - K_0)$ 는 항상 시료 표면의 수직방향으로 형성
→ 표면에 평행한 대칭회절면 측정

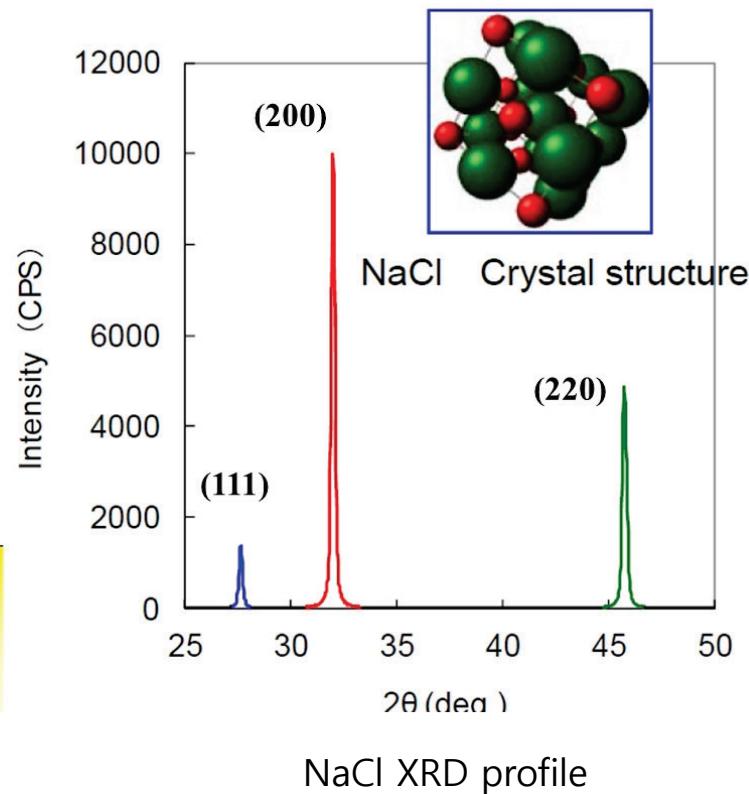
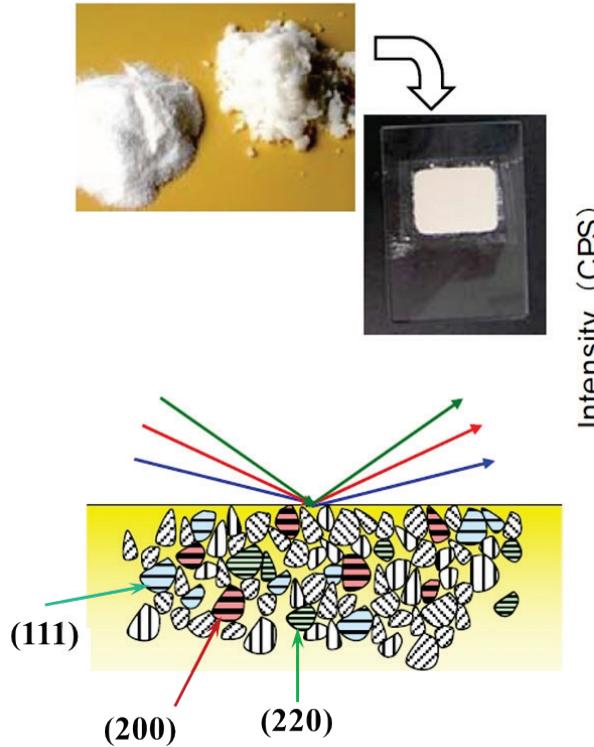


산란벡터 (scattering vector) $H (= K_H - K_0)$



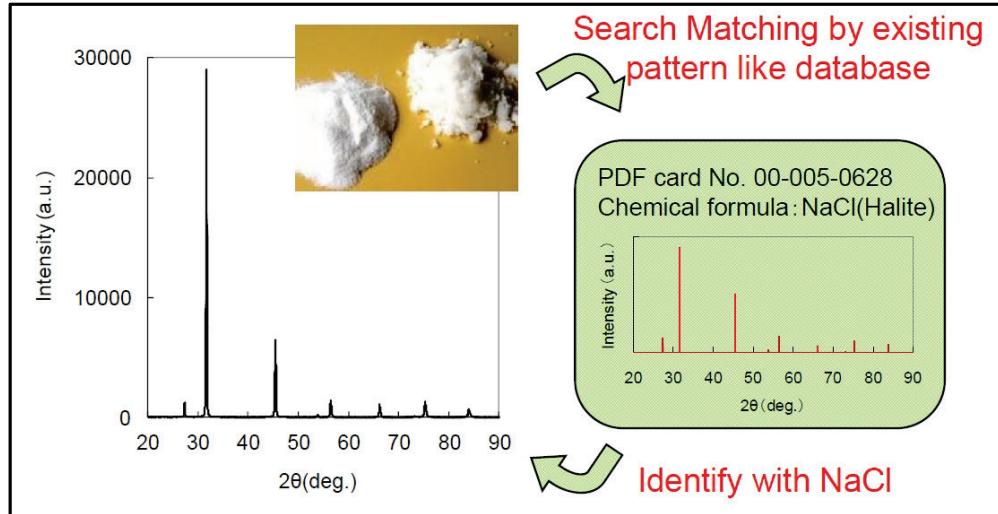
$$\begin{aligned} H &= q \\ k_i &= K_0 \\ k_f &= K_H \end{aligned}$$

- $2\theta/\theta$ (or $\theta/2\theta$) 스캔
- X-선 입사각 (θ)과 디텍터 각도 (2θ)를 같은 1: 2의 각속도로 스캔
 - $\Delta\theta : \Delta(2\theta) = 1 : 2$
 - 산란벡터 (scattering vector) $H (= K_H - K_0)$ 는 항상 시료 표면의 수직방향으로 형성

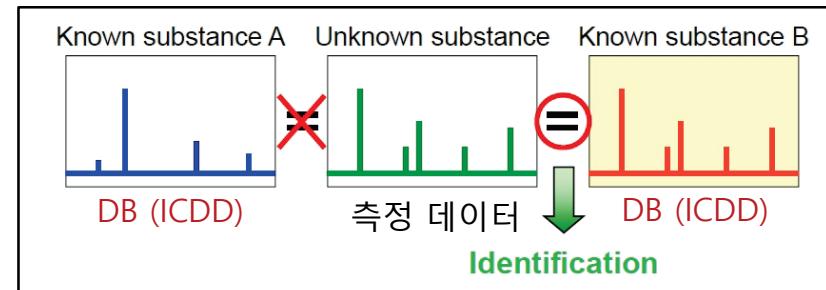


• 상분석 (Phase Identification) - 정성분석

- Phase identification (물질동정): 데이터 베이스와 비교
- 미지 물질의 측정 회절패턴과 데이터베이스 (ICDD)와 비교
 - 회절패턴이 일치하는 물질 선택



Peak search & match



- 분말회절 database: ICDD

ICDD (International Center for Diffraction Data) Card

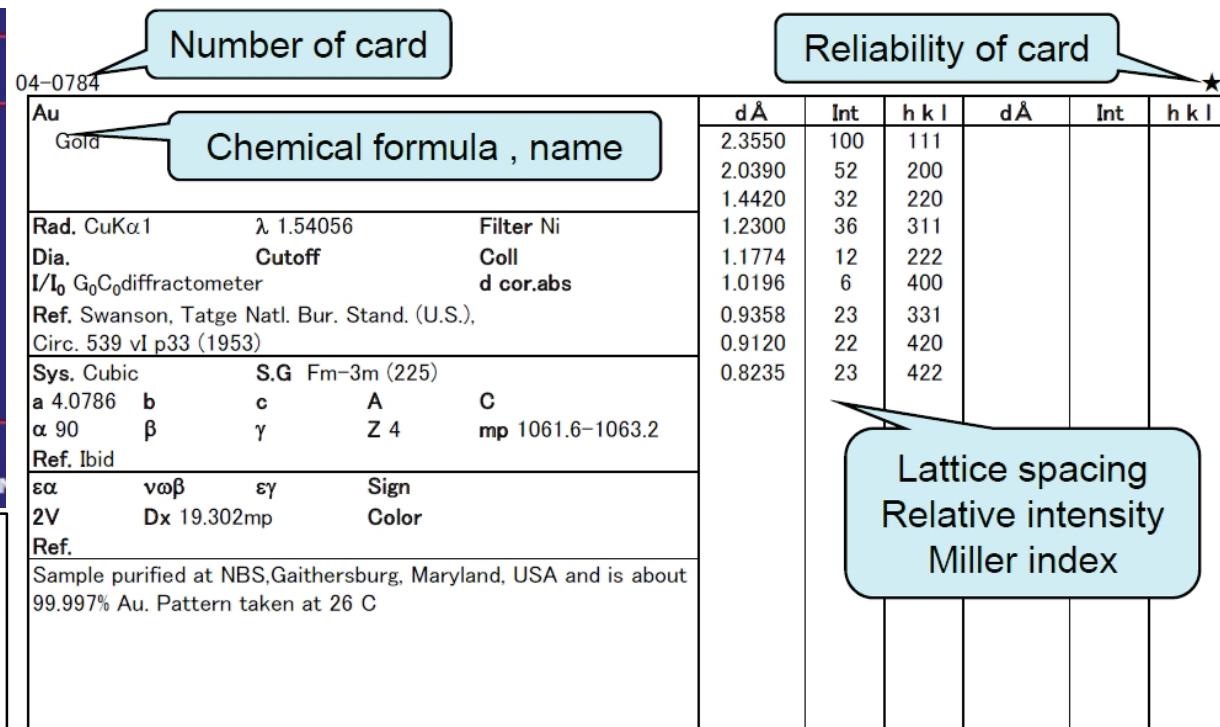
- ICDD is widely used as a standard of powder diffraction data.
 - As for the card of ICDD, crystallographic data, a measurement condition, etc. are indicated on one card about one substance.
 - Reference : ASTM → JCPDS → ICDD
(Joint Committee on Powder Diffraction Standards [JCPDS] Card)

Data Entry Source	PDF-2 Release 2014
00- ICDD	111,864
01- FIZ	152,103
02- CCDC	0
03- NIST	10,067
04- MPDS	0
05- ICDD Crystal Data	409
Total No. of Data Sets	274,443
New Entries	9,316
No. with atomic coordinates	0
Reference Intensity Ratio - I/I _c	178,318
Experimental Digital Patterns	0
Calculated Digital Patterns	0

Table 2

INTERNATIONAL CENTRE FOR DIFFRACTION

- S(★, star) Very high grade reliability data
 - I(Indexed) High grade reliability data
 - O·B Low grade reliability, non-checked data
(Low-Precision)
 - C(Calculated) Calculated data
 - R(Rietveld) Calculated data by Rietveld analysis



● 내용

1. 복습

- 분말 XRD 기본

2. 박막 및 X-선 박막 측정

- 박막 구조특성

3. X-선 저각입사 Grazing Incidence (GI)의 이해

- 전반사 (Total External Reflection) 및 임계각 (Critical Angle)
- X-선 침투깊이 (Penetration Depth)
- X-선 발자국 (Footprint)

4. 박막 측정 광학계 (Optics)

- 초점 광학계 (Focusing Optics): BB (Bragg-Brentano) 광학계
- 평행빔 광학계 (Parallel Optics): CBO™ (Cross Beam Optics), X-선 mirror

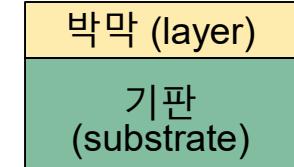
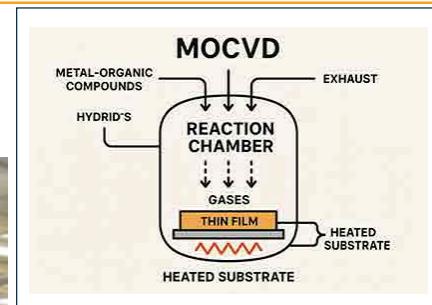
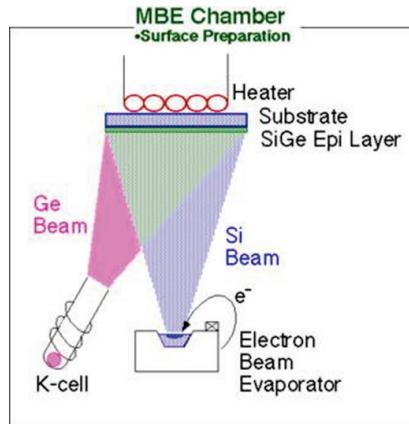
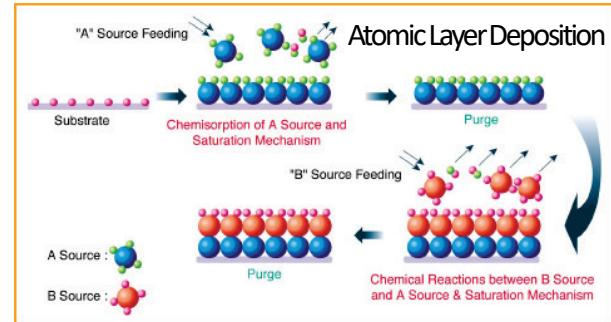
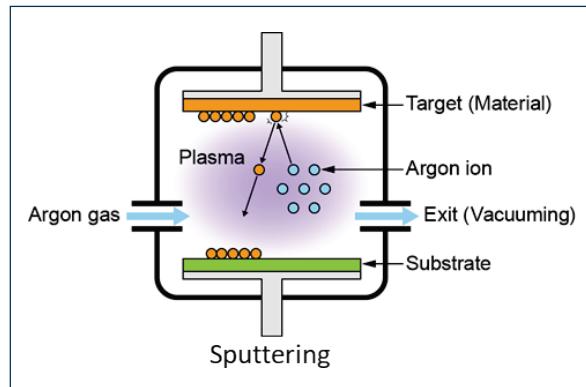
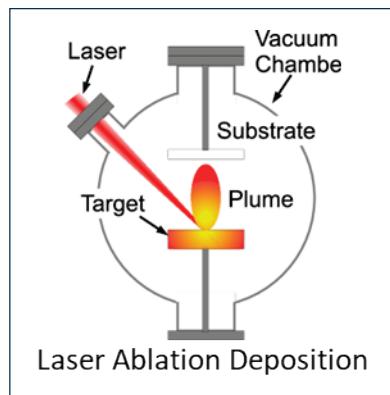
5. GI 응용 박막 측정법

- Out-of-plane XRD: 대칭회절 및 비대칭회절 측정
- Grazing Incidence XRD: GI-XRD (GID)
- In-plane XRD
- X-Ray Reflectivity 측정 (XRR)

6. 정리

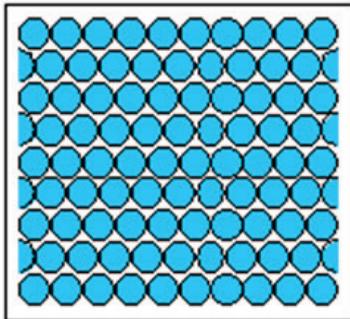
● 박막 성장

박막 성장 (Thin Film Growth)



박막 성장법 (PVD, CVD, ALD, ...)

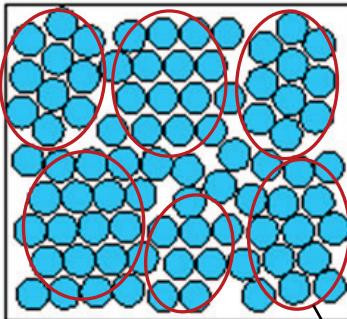
Bulk/박막: 단결정, 다결정 및 비정질



Single crystal

Periodic across the
whole volume.

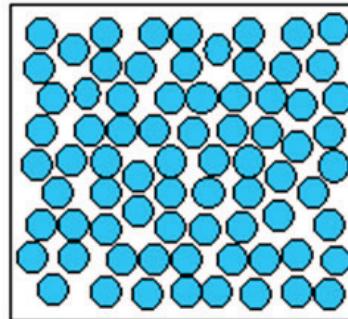
단결정



Polycrystal

Periodic across
each grain.

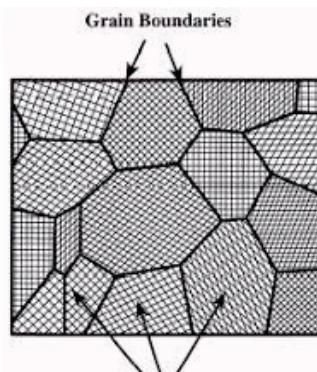
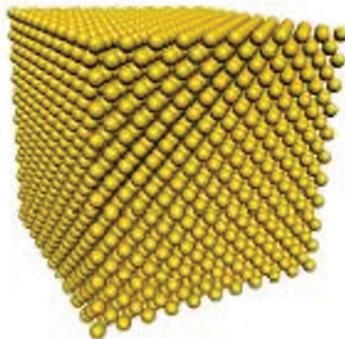
다결정



Amorphous solid

Not periodic.

비정질



crystallite: 단결정의 grain

● 박막 (Thin-film) 분석?

♥ 박막

● 전기전자/광소자를 비롯한 광범위한 소자에 다양하게 사용

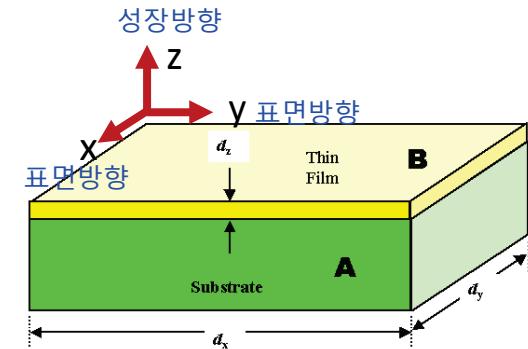
- 소자 물성 평가/향상을 위한 X-선 구조특성 분석 필요
 - 다결정박막: 결정상(phases), 물질조성, 우선방위, 변형(strain), 결정입자 크기, 층상태 (두께, 밀도, 표면/계면거칠기)
 - 에피박막: 격자변형/이완/두께 등의 층변형 상태, 조성, 결정품질
- 수 nm – 수십 nm 두께의 나노박막 평가 필요

● 박막의 특징

- 기판 위에 2D로 성장되는 관계로 기판의 영향에 따라
 - 자연 상태의 물질(bulk) 과는 다른 구조특성
 - 성장 방향 (깊이(z) 방향)과 표면방향 (In-plane(x-y) 방향)으로 구조특성의 이방성 (anisotropy)이 나타날 수 있음
 - 따라서 성장방향 및 표면방향의 양 방향 특성평가 필요
- Bulk, 분말과는 달리 박막에만 나타날 수 있는 특이한 불안정한 결정상(unstable phase) 존재

● 박막의 주요 이방성 구조특성

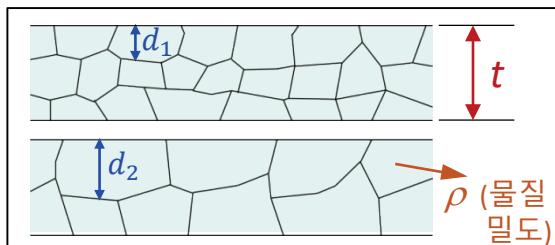
- 결정구조(crystal structure), 결정품질(quality)
 - 다결정박막: 격자상수, 격자변형(strain), 결정방위(orientation), 결정입자 크기, 우선방위(texture)
 - 에피박막: 격자변형/이완(strain/relaxation), 결정품질



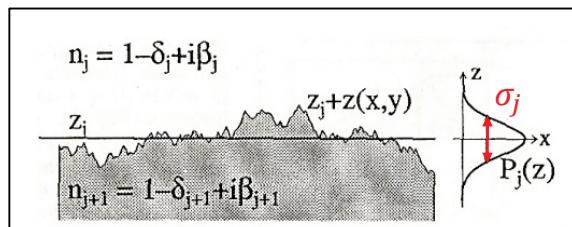
왜 박막의 구조특성
측정/분석이 중요???

광·전기적 물성/소자 성능/생산 수율
↔ 구조특성과의 밀접한 상관관계

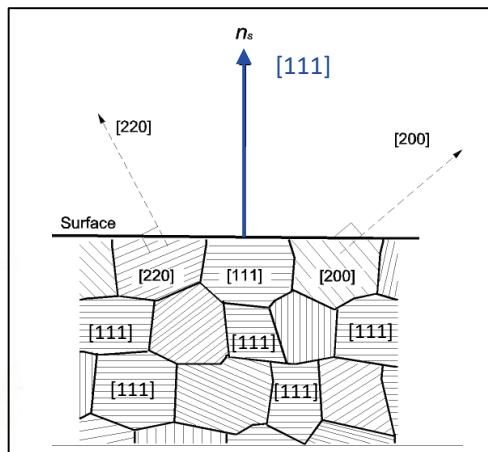
박막 구조특성



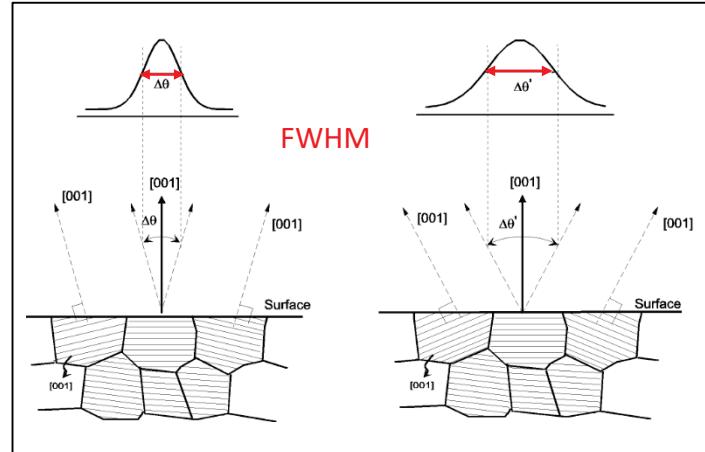
결정립 크기 및 박막 두께



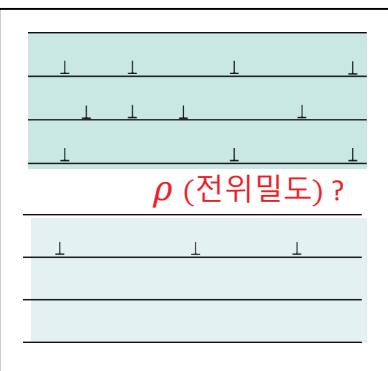
표면 거칠기



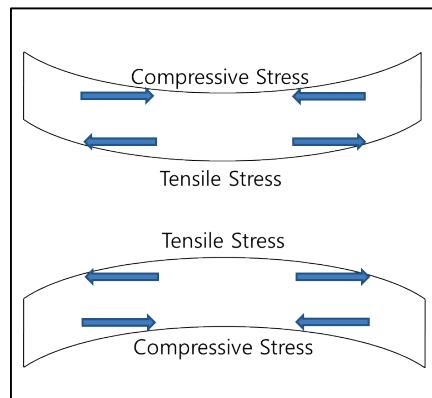
우선방위 / texture



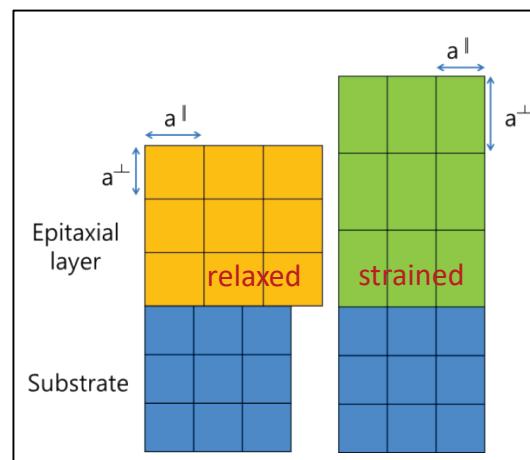
배향도



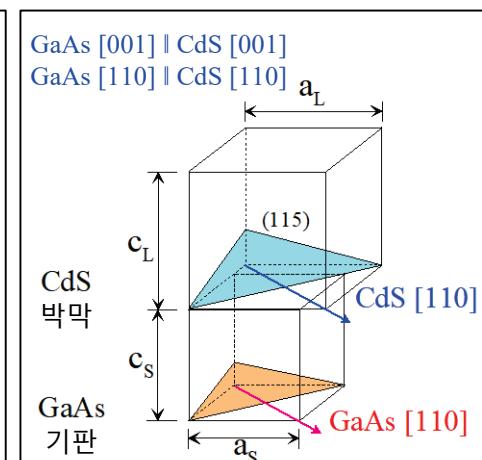
결합 밀도



잔류응력



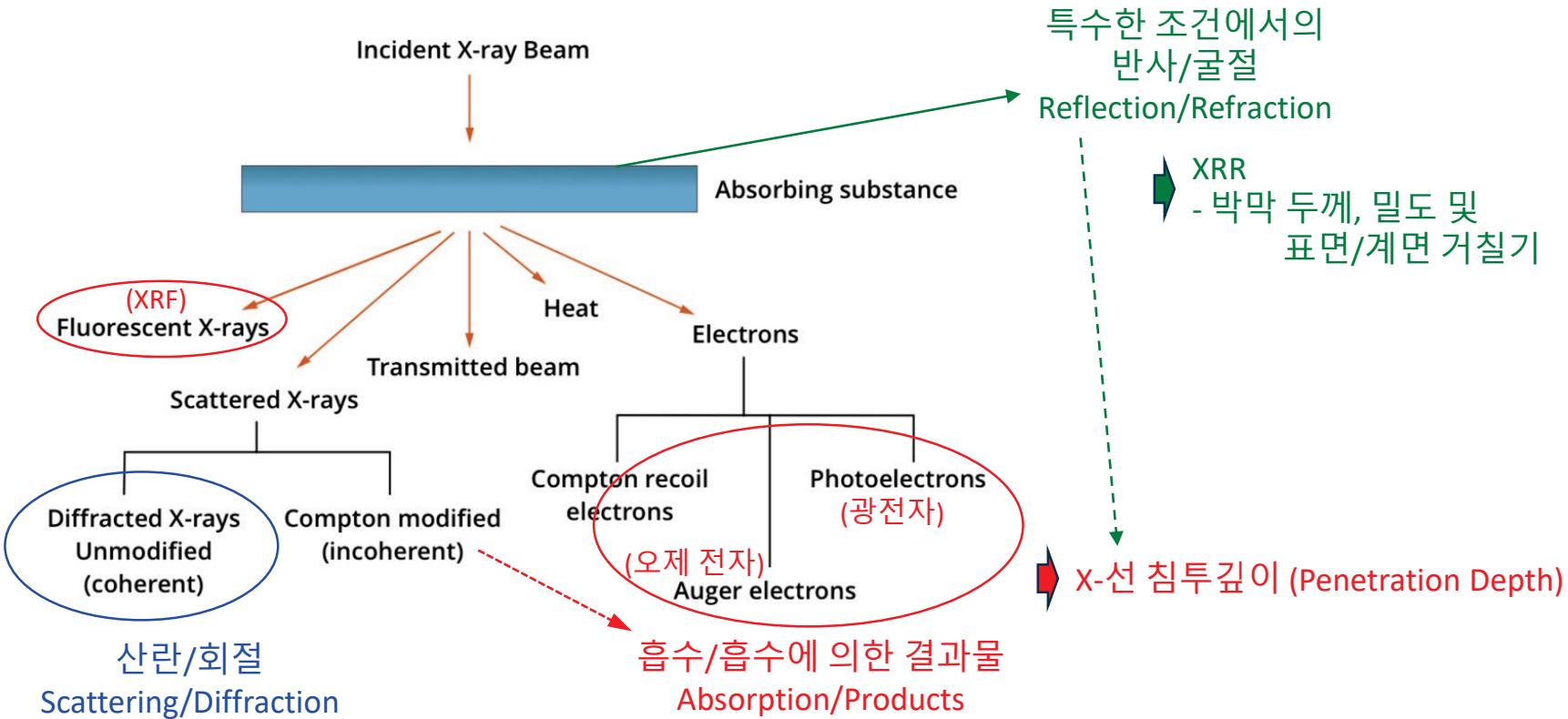
에피층 격자변형/조성



에피택시 관계

• X-선 – 물질의 상호 작용 (X-ray – Matter Interaction)

Interaction of X-rays with matter



X-Ray Diffraction/Scattering
- 원자 배열의 규칙성 (상/phase) 및 구조/구조특성
- 단범위 원자 배열 상태

● 박막 분석을 위한 측정법

X-선 박막 측정법 및 분석 정보

Measurement method	Scan axis	Obtainable information
Out-of-plane measurement	$2\theta/\omega$	Phase identification Crystal structure
Thin film method measurement (GID)	2θ	Phase identification Crystal structure
In-plane measurement	$2\theta\chi/\varphi$ φ	Phase identification Crystal structure
Pole figure measurement	$\chi(\alpha), \varphi(\beta)$	Preferred orientation
Rocking curve measurement	ω, χ, φ	Preferred orientation Crystallinity
Reciprocal space map	$2\theta/\omega, \omega$ $2\theta\chi/\varphi, \varphi$	Crystallinity Epitaxial Orientation Distortion/relaxation of the film
Reflectivity measurement (XRR)	$2\theta/\omega$	Film thickness, density, roughness
Small angle scattering method (SAXS)	$2\theta/\omega$	Particle/pore size

X-선 회절 (Diffraction)

— X-선 반사 (Reflection)

— X-선 산란 (Scattering)

(K. Inaba, Rigaku Journal, 24(1), 2008)

● 박막 분석을 위한 측정법

여러가지 박막에 대한 분석 예

Class	Major material	X-ray diffraction measurement							Reflectivity measurement		Small angle scattering
		Phase ID	crystallite size	orientation	lattece strain	composition (solid solution)	lattice constant, crystallinity	relaxation	thickness, roughness	density	
		poly crystalline ----- single crystalline									
Semiconductor epitaxial film	IV-VI compound	Si, SiGe, SiC...	-	-	△	-	○	○	○	○	-
	III-V compound	GaAs, AlGaAs, InP...	-	-	△	-	○	○	○	○	-
	III-N compound	GaN, AlN, InN, BN...	△	-	○	△	○	○	○	○	-
	II-VI compound	ZnO, ZnSe...	△	-	○	△	△	○	△	△	-
	others	FeSi ₂ ...	△	△	○	△	△	△	△	△	-
semiconductor poly-film	poly-Si, μ c-Si...		-	○	○	○	-	○	-	○	-
semiconductor amorphous film	a-Si, a-SiN...		-	△	-	△	○	-	-	○	-
barrier film	Ta, TaN, Ti, SiN...		○	○	△	○	○	△	-	○	-
electrode -interconnect-	Cu, Al...		△	○	○	○	△	△	-	○	-
electrode	cotact	CoSi ₂ , NiSi, W, Pt, Ir...	○	○	○	○	△	△	○	○	-
	TCO	ITO, ZnO, CdO...	○	○	○	○	△	△	○	○	-
low-k			-	-	-	-	-	-	-	○	○
high-k	ZrO ₂ , HfAlO _x , SiON...		○	○	△	○	○	-	-	○	-
Ferroelectric film	PZT, SBT, BST, AlN...		○	△	○	○	○	△	△	○	-
coating film	DLC...		-	-	-	△	△	-	-	○	-
organic film	small molecular material, polymers		○	○	○	△	-	△	-	○	-
magnetic film	media	Co, CoCrPt...	○	○	○	○	△	○	-	○	-
	next generation	FePt, CoPt, granular...	○	○	○	○	△	○	-	○	○
	head	NiFe/Ta...	○	○	△	○	○	△	-	○	○
	others	MnGaAs, Fe-epi...	△	○	○	○	○	○	○	○	-
piezoelectric material	LN, LT, SiO ₂ , Langasite, AlN, BBO...		△	-	○	○	○	○	-	△	-
super conductor	YBCO, La ₂ CuO ₄ , MgB ₂ ...		○	○	○	○	○	○	○	△	-
substrate	Si, GaAs, Sap, SiC, ZnO, YSZ, STO, LSAT...		△	-	△	○	△	○	-	△	-
bulk	composite subst(ITO/GI), UV window(CaF ₂ , BaF ₂)		△	△	○	-	-	-	-	△	-
nano material	nano particle, phonic material, mesoporous material		-	△	△	△	-	○	-	○	○

Legend symbols: ○ Frequently evaluated, □ often evaluated, △ occasionally evaluated, - seldom evaluated

(K. Inaba, Rigaku Journal, 24(1), 2008)

● 내용

1. 복습

- 분말 XRD 기본

2. 박막 및 X-선 박막 측정

- 박막 구조특성

3. X-선 저각입사 Grazing Incidence (GI)의 이해

- 전반사 (Total External Reflection) 및 임계각 (Critical Angle)

- X-선 침투깊이 (Penetration Depth)

- X-선 발자국 (Footprint)

4. 박막 측정 광학계 (Optics)

- 초점 광학계 (Focusing Optics): BB (Bragg-Brentano) 광학계

- 평행빔 광학계 (Parallel Optics): CBO™ (Cross Beam Optics), X-선 mirror

5. GI 응용 박막 측정법

- Out-of-plane XRD: 대칭회절 및 비대칭회절 측정

- Grazing Incidence XRD: GI-XRD (GID)

- In-plane XRD

- X-Ray Reflectivity 측정 (XRR)

6. 정리

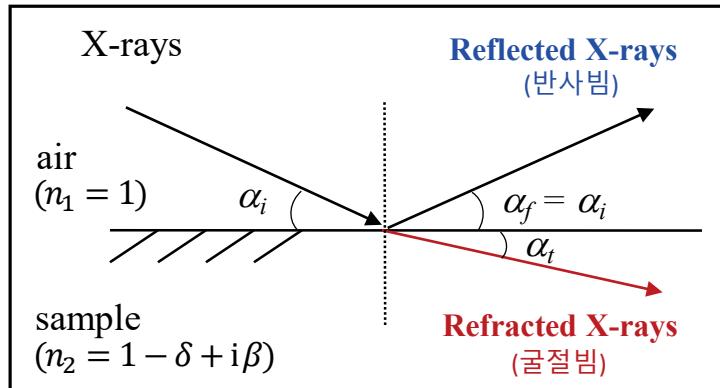
X-선 저각입사 (Grazing Incidence: GI)

- Physics ?
- 왜 사용하는가 ?
- 응용은 ?

• X-Ray Grazing Incidence의 이해 (약간의 physics)

1) X-선의 전반사 및 임계각

- 굴절율 (n)이 서로 다른 두 물질의 경계면에 저각 입사
- X-선의 굴절 (refraction)과 반사 (reflection)



α_i : 입사각

α_f : 거울반사각 (specular reflected angle)

α_t : 굴절각

굴절율(Refractive index) : n

$$n = 1 - \delta + i\beta$$

δ : Energy dispersive term
(에너지 의존 항)

β : Absorption term
(물질 흡수 의존 항)

r_e = 전자반경

ρ_e = 전자밀도

ρ_m = 밀도

μ = 흡수계수

N = Avogadro 상수

Z = 원자번호

A = 원자량

λ = X-선 파장

$$\delta = \frac{\lambda^2}{2\pi} r_e \rho_e = \frac{\lambda^2}{2\pi} r_e \left(\frac{NZ}{A} \right) \rho_m \quad (\text{여기서, } \rho_m = \frac{A}{NZ} \rho_e)$$

$$\beta = \frac{\lambda}{4\pi} \mu$$

- 대부분의 물질에 대하여,

$$\beta \ll \delta \quad (\text{예, Si: } \delta = 7.47 \times 10^{-6}, \beta = 0.18 \times 10^{-6})$$

$$\rightarrow n \cong 1 - \delta \quad (1)$$

또한,

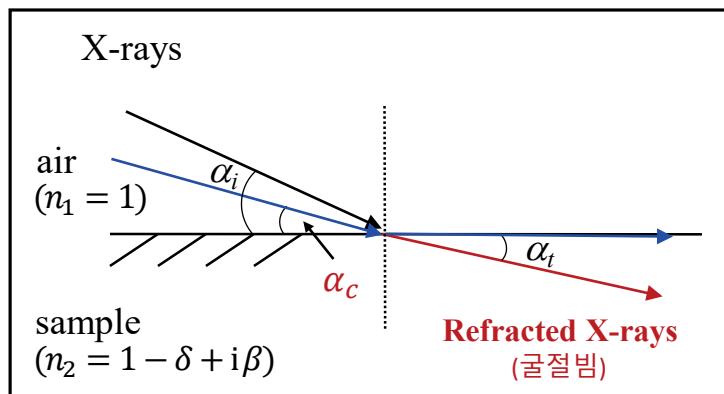
$\delta \approx 10^{-6} \rightarrow n: 1$ 보다 약간 작음
(X-선 에너지 영역)

→ x-선의 (외부) 전반사가 나타남
(전반사 – Total External Reflection: TER)

1) X-선의 전반사 및 임계각

- Snell의 법칙 (Snell's law)

: 굴절률 (n)이 서로 다른 두 물질의 경계면을 지날 때의 굴절의 법칙



α_i : 입사각

α_f : 거울반사각 (specular reflected angle)

α_t : 굴절각, α_c : 임계각

주요 물질의 X-선 전반사 임계각

	Si	GaAs	Cu	Au
ρ (g/cm ³)	2.33	5.32	8.96	19.31
α_c (°)	0.22	0.31	0.41	0.57

Snell의 법칙

$$n_1 \cdot \cos \alpha_i = n_2 \cdot \cos \alpha_t$$

$$1 \cdot \cos \alpha_i \cong (1 - \delta) \cdot \cos \alpha_t \quad (1)$$

$$\text{굴절각 } \alpha_t = 0 \rightarrow \alpha_i = \alpha_c$$

$$\Rightarrow \cos \alpha_c \cong (1 - \delta) \cong n_2 \quad (2)$$

α_c : 전반사 임계각 (critical angle)

→ 입사각이 임계각보다 작을 때 전반사

만약 $n_2 = 1 - \delta > 1$

→ cos 함수 성립 않음 ($|\cos \alpha| \leq 1$)

따라서 전반사가 성립하기 위해서는 $n_2 < 1$

- 우리가 사용하는 X-선 에너지영역에서는 $n_2 < 1$ 이고 따라서 전반사/임계각이 나타남

$$\alpha_c \approx \sqrt{2\delta} = \lambda \sqrt{\frac{r_e \rho_e}{\pi}} = \lambda \sqrt{\frac{NZ r_e}{\pi A} \rho_m} \quad (\text{밀도 } \rho_m = \frac{A}{NZ} \rho_e)$$

2) X-선 침투깊이 (Penetration Depth): 일반적인 경우

- X-선이 물질 속으로 침투하는 깊이

- X-선 흡수 (X-ray absorption)

- Lambert-Beer law

$$I_x = I_0 \cdot e^{-\mu \cdot x}$$

$$(\rightarrow I_x = I_0 \cdot e^{-(\mu/\rho) \cdot \rho x})$$

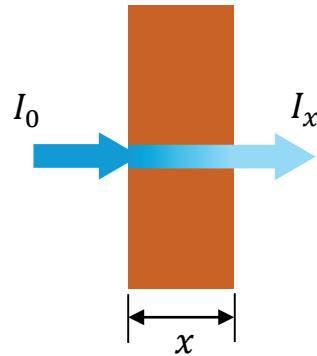
I_0 : 입사빔 강도

I_x : x 진행 후 강도

μ : 선흡수계수 (linear absorption coeff.)

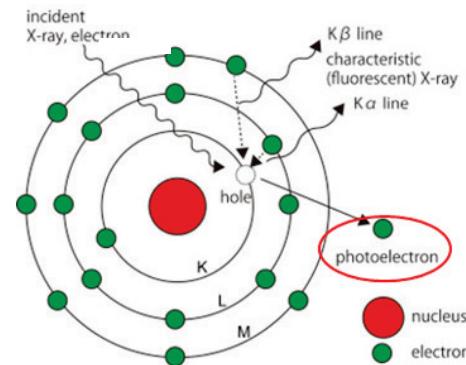
μ/ρ : 질량흡수계수 (mass absorp. coeff.)

ρ : 밀도



X-선 흡수 요인

- Elastic and inelastic scattering (탄성 및 비탄성 산란): ex.) Compton 산란
- Photoelectric effect (광전효과): 광전자 발생으로 X-선 에너지 손실



일부 K shell 전자 kick-off
→ 광전자 발생

⇒ X-선 에너지 손실 → X-선 흡수

2) X-선 침투깊이 (Penetration Depth): 일반적인 경우

- X-선이 물질 속으로 침투하는 깊이

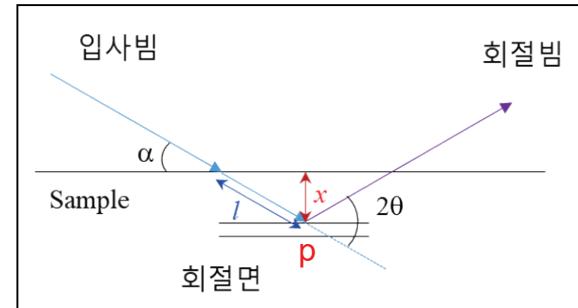
- Lambert-Beer law

$$I = I_0 \cdot e^{-\mu \cdot l} = I_0 \cdot e^{-\mu \cdot \frac{x}{\sin \alpha}}$$

(I_0 : 입사빔 강도, I : l 진행후 강도 μ : 선흡수계수)

$\rightarrow I/I_0 = \frac{1}{e}$ 일 때, 즉, 강도 비율이 약 36.8%일 때의 깊이

$$\rightarrow (1/e) \text{ 침투깊이} : x_t \quad \Rightarrow \quad x_t = \frac{\sin \alpha}{\mu}$$



대칭회절 구조
(α : 입사각, x : 침투깊이, l : 진행길이)

- 일반적으로 침투깊이는

$$x_t = c_1 \cdot \frac{\sin \alpha}{\mu}$$

($c_1 = 0.5 \sim 3$ 정도의 상수로서 침투깊이에 대한 강도비율 (I/I_0)의 정의에 의존
예, $I/I_0 = 36.8\%$, 20%, 10%, 1%, ...)

- 예를 들어, X-선의 입사각도가 45° 일 때 Silicon ($\mu = 141.14/\text{cm}$, Cu K α)에 대한 침투깊이는

$$x_t = 50.1 \mu\text{m} \quad (c_1 = 1) \rightarrow \text{침투깊이 정의: } I/I_0 = 1/e \text{ (36.8%)}$$

$$x_t = 25.1 \mu\text{m} \quad (c_1 = 0.5) \rightarrow \text{표면으로 다시 나와서 감지되어 내부 정보를 갖고 있는 깊이: information depth}$$

$$x_t = 230.7 \mu\text{m} \quad (c_1 \approx 4.6) \rightarrow \text{다른 침투깊이 정의: } I/I_0 = 0.01 \text{ (1%)}$$

● X-Ray Penetration Depth: 예

X-선 에너지: Cu Ka1 (8,048 eV, 0.15406 nm)

- X-선의 입사각도가 45°일 때 Silicon (Si, 원자번호=14, $\mu=140.88 \text{ /cm}$)에 대한 침투깊이는
 $x_t = 50.2 \mu\text{m} (c_1 = 1)$
 $x_t = 25.1 \mu\text{m} (c_1 = 0.5) \rightarrow$ 표면으로 다시 나와서 감지되어 내부 정보를 갖고 있는 깊이: information depth
- 입사각도가 45°일 때 Lead (Pb, Z=82, $\mu=2556.74 \text{ /cm}$)에 대한 침투깊이는
 $x_t = 2.77 \mu\text{m} (c_1 = 1)$



침투깊이는 원자번호, 즉 전자수가 증가할 수록 감소
→ 침투깊이 감소

→ 광전효과에 의한 X-선 흡수 증가

2) X-선 침투깊이 (Penetration Depth): GI 경우

- X-선이 $\alpha_i \sim \alpha_c$, 즉 임계각 근처로 입사(grazing Incidence) 될 때
→ 더 이상 Lambert-Beer 법칙이 적용되지 않고
→ $\alpha_i \sim \alpha_c$ 에서의 침투깊이 :

$$x_t = \frac{\lambda}{\sqrt{2}\pi} \left\{ \sqrt{(\alpha_i^2 - \alpha_c^2)^2 + 4\beta^2} - (\alpha_i^2 - \alpha_c^2) \right\}^{-1/2}$$

- 임계각 부근에서 입사각 변화에 따른 침투깊이는 경계면에서의 X-선 굴절, 반사 및 흡수의 영향으로 급격하게 변화 (그림)

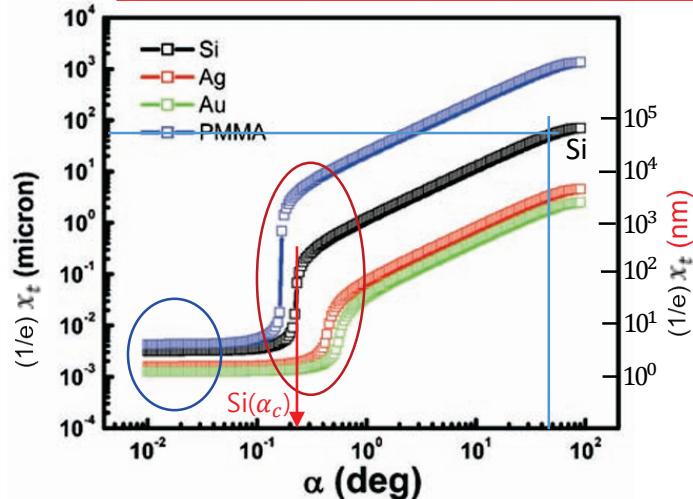
- i) $\alpha_i \leq \alpha_c$: X-선이 내부 깊이 침투하지 못하고 표면에 평행하게 진행
→ “evanescent wave”: 얕은 깊이에서의 표면진행파*
→ $\alpha_i \sim \alpha_c$ 때, Si에서의 침투깊이: 수 nm – 수십 nm

입사각 α_i 가 0 수렴 : $x_t = \lambda/(2\pi\alpha_c) = 1/\sqrt{4\pi r_e \rho}$ 로서
→ 대부분의 물질에 대해 $x_t \sim 5 \text{ nm}$ (수 nm)
→ Near-surface region (표면부근)에서의 X-선 산란

- ii) $\alpha_i > \alpha_c$: 입사각에 따라 침투깊이가 급격히 증가, 흡수계수에 의존
→ Lambert-Beer 법칙에 접근
→ $\alpha_i = 45^\circ$, Si의 X-선 침투깊이는 약 $50 \mu\text{m}$

(*참고: 표면진행파는 evanescent wave의 이해를 돋기 위한 설명이고 정확한 물리 용어가 아님)

For Si, 입사각= $0.223^\circ (\alpha_c)$ 때,
Lambert-Beer 법칙의 침투깊이
 $x_t \cong 275 \text{ nm}$



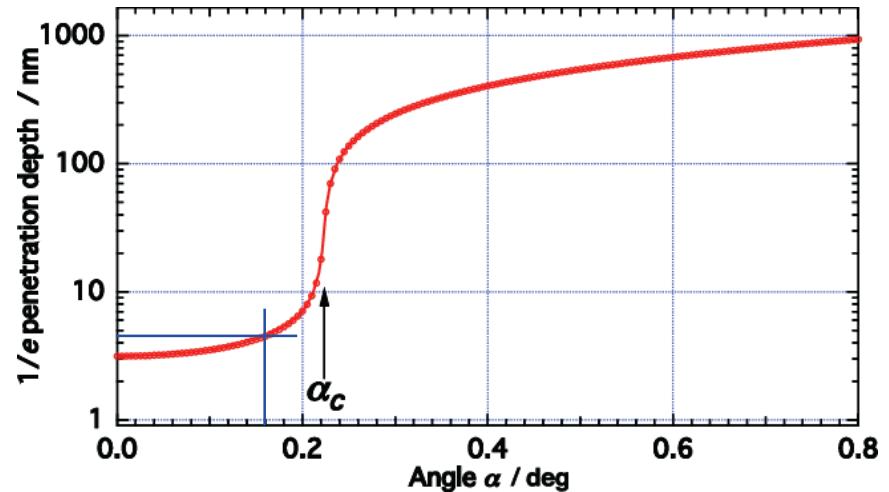
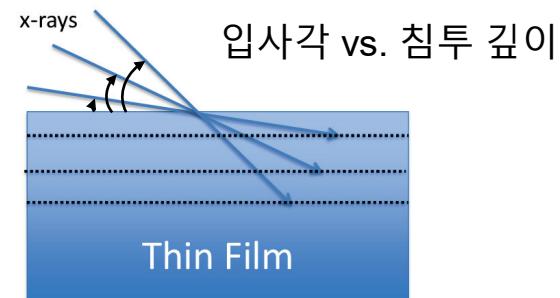
나노두께 영역의 박막 측정에서
Grazing Incidence를 이용하는 원리

→ GID, In-plane, XRR, GI-SAXS
(Surface sensitive X-ray diffraction
& scattering)

X-선 침투깊이 (Penetration Depth)

입사각 α_i 의 변화에 따른 X-선 침투깊이의 변화
→ Silicon 경우 (근사값)

α_i ($^{\circ}$)	x_t (nm)
1.00	1200 (1.2 μm)
0.80	950
0.40	410
0.22	30
0.16	~ 4.5



입사각 α_i vs. X-선 침투깊이($1/e$) (Silicon, Cu K α)

(K. Omote, J. Phys.: Condens. Matter 22 (2010) 474004)

X-선 침투깊이 (Penetration Depth)

- 계산 site (예)
- URL: <https://gixa.ati.tuwien.ac.at/tools/penetrationdepth.xhtml>

Navigation menu:

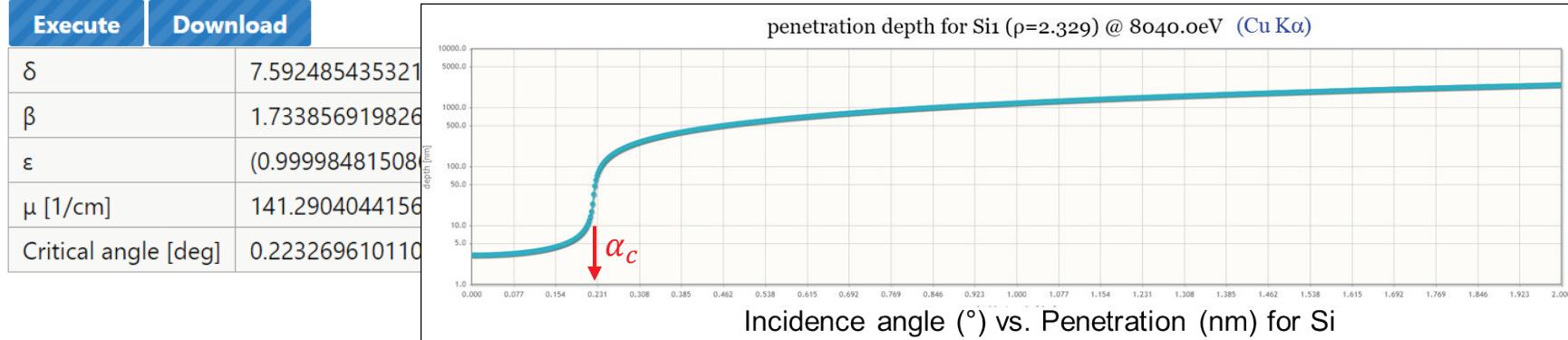
- Overview
- About GIXA
- Publications
- Tools
- Funding
- Contact

Sub-menu for Tools:

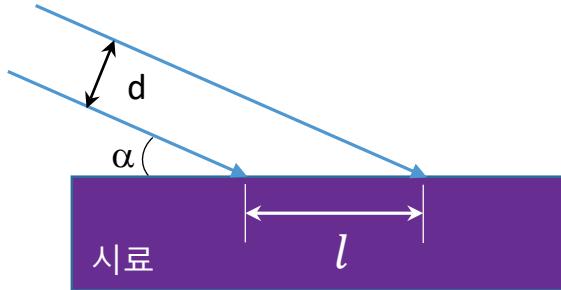
- Tools Index
- Penetration depth
- Refractive index
- Atomic scattering factors
- GIXA 1 layer
- GIXA bi-layer

calculate penetration depth (and optical properties) for X-rays

Formula:	Si1	(e.g.: Si1,Si1O2 or Hf1O2)
Density:	2.329	[g/cm ³]
Energy:	8040	[eV] Cu K α
Angle:	0.0	-5 [deg]



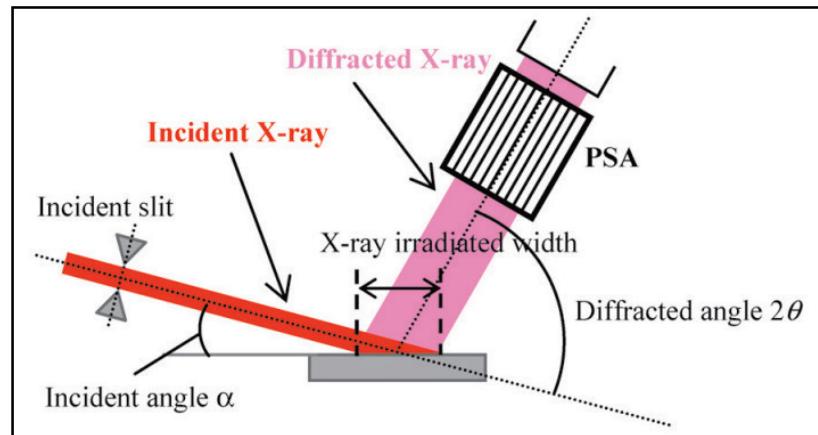
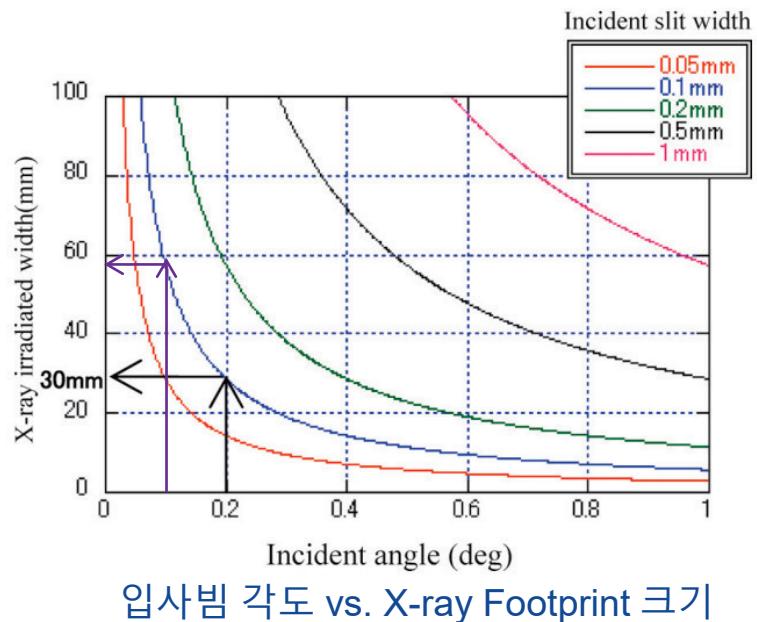
3) Grazing incidence에서의 X-Ray footprint (X-선 발자국)의 크기



$$l = \frac{d}{\sin \alpha}$$

예) $d=0.1 \text{ mm}$, $\alpha=0.2^\circ$ 에서 $l=28.6 \text{ mm}$
 $\alpha=0.1^\circ$ 에서 $l=57.3 \text{ mm}$

- 입사슬릿의 크기를 조절하여
빔의 footprint가 시료표면 내부에 놓이게 함
→ 높은 background noise 방지
(시료를 벗어난 X-ray에 의한 원치 않는 scattering,
또는 시료 훌더에서의 회절강도 등)



비대칭회절 측정의 빔 크기/경로

● 내용

1. 복습

- 분말 XRD 기본

2. 박막 및 X-선 박막 측정

- 박막 구조특성

3. X-선 저각입사 Grazing Incidence (GI)의 이해

- 전반사 (Total External Reflection) 및 임계각 (Critical Angle)

- X-선 침투깊이 (Penetration Depth)

- X-선 발자국 (Footprint)

4. 박막 측정 광학계 (Optics)

- 초점 광학계 (Focusing Optics): BB (Bragg-Brentano) 광학계

- 평행빔 광학계 (Parallel Optics): CBO™ (Cross Beam Optics), X-선 mirror

5. GI 응용 박막 측정법

- Out-of-plane XRD: 대칭회절 및 비대칭회절 측정

- Grazing Incidence XRD: GI-XRD (GID)

- In-plane XRD

- X-Ray Reflectivity 측정 (XRR)

6. 정리

● 박막측정 X-선 광학계 (X-Ray Optics for Thin film meas.)

1) 초점 광학계 (Focusing optics)

- 주로 Bragg-Brentano (BB) 초점 광학계 사용

2) 평행빔 광학계 (Parallel beam (PB) optics)

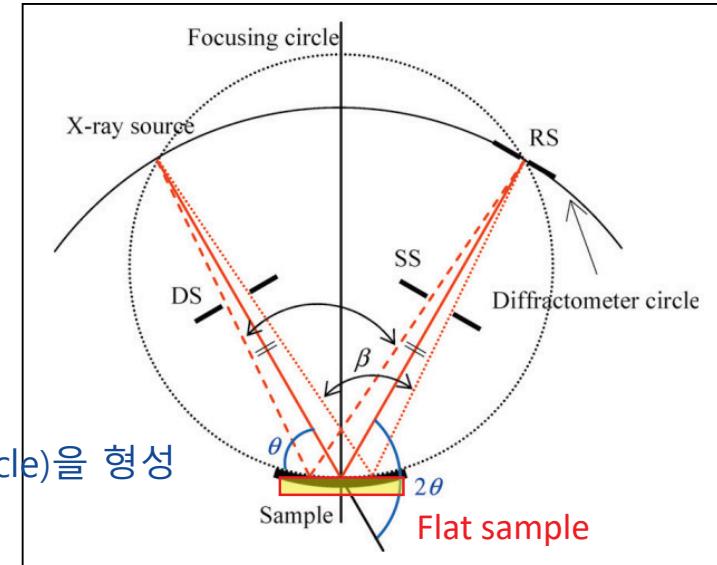
1) Bragg-Brentano (BB) 초점 광학계

- 기하학적 구조/특징 (그림)
 - 샘플은 회절기 circle의 중심에 위치
 - X-선 소스 및 RS는 회절기 circle에 위치
 - 샘플에서 회절된 분산빔이 RS에서 초점이 맷힘
 - X-선 소스, 샘플 및 RS의 위치가 초점원 (focusing circle)을 형성
 - 초점원의 반경은 회절각 2θ 에 따라 변함

- BB 광학계에서 DS, SS 두 개의 추가 슬릿 사용
 - DS은 입사빔의 분산을 제어, 샘플 내부에 빔이 조사되게 빔크기 제한
 - SS는 비회절성 산란빔을 차단하여 RS로 들어감을 방지

- 주로 분말측정용

- 분산하는 입사빔을 모두 사용 → 높은 강도/높은 분해능 장점
- 일반적으로 $2\theta/\theta$ 측정 → $\theta : 2\theta = 1 : 2$ 의 각속도 비율
- 표면에 평행한 대칭회절면 측정에 사용



분말 측정용 초점 광학계
(BB focusing optics)

RS: Receiving Slit
DS: Divergence Slit
SS: Scattering Slit

☞ 박막 샘플을 측정할 때 BB 광학계로 측정 가능한가 ??

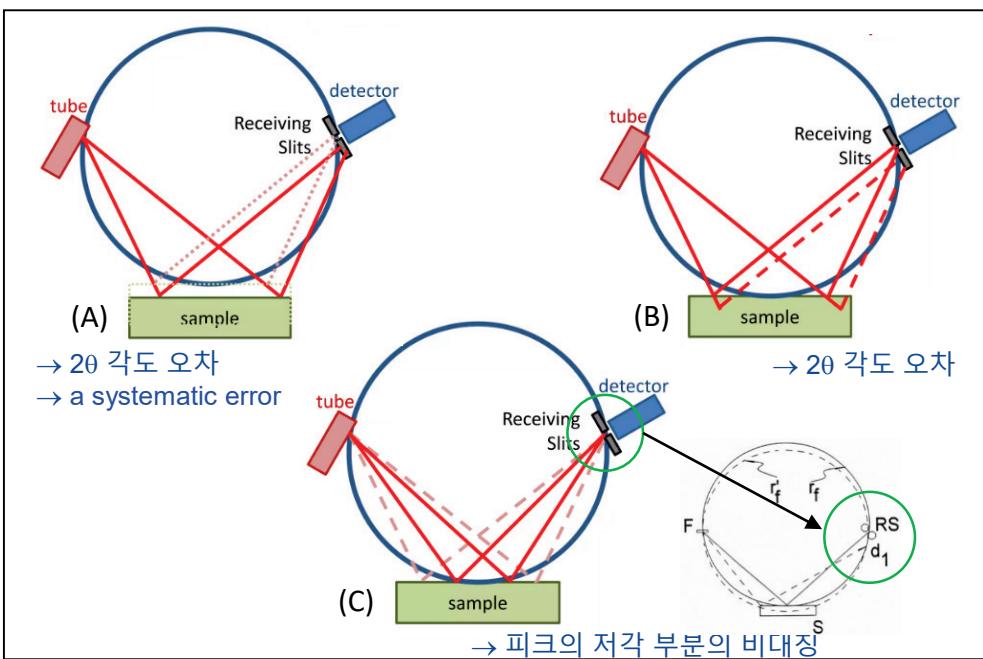
- BB 광학계의 초점 왜곡 현상 (aberrations: 수차)

- BB 광학계는 이론적으로는 시료에 입사되는 모든 X-선을 이용하고 RS에서 정확한 초점이 형성됨으로 회절빔이 고강도 고분해능임
- 그러나 구조적/물리적 초점 왜곡 현상이 나타남
- 따라서, 회절피크의
 - 위치이동 (shift), broadening, 비대칭 profile 등이 나타나고
 - 강도 및 분해능/정밀도가 감소

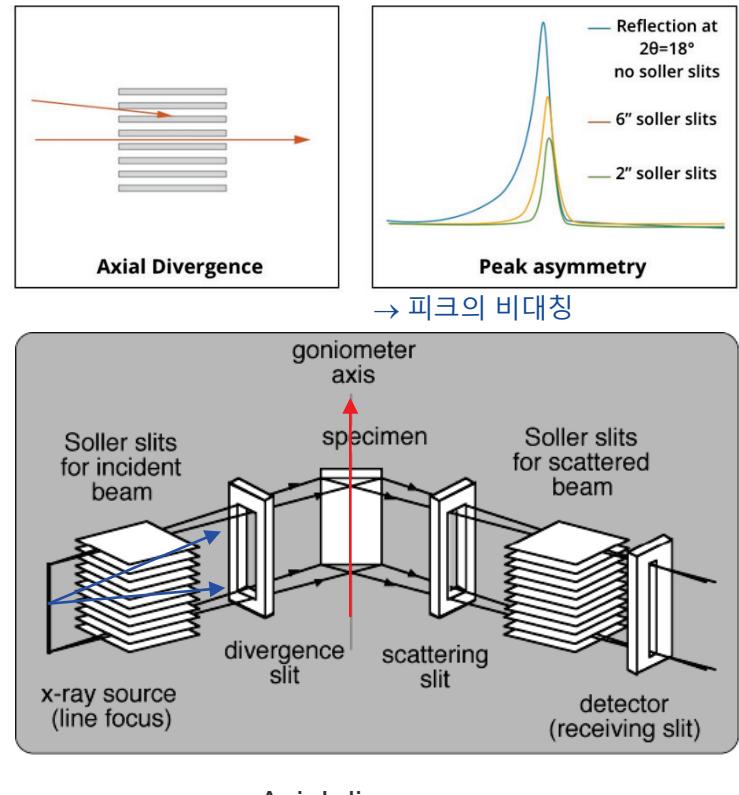
→ 가능하나 박막 측정에 BB 광학계를 사용할 때는 세심한 주의 필요!!!

참고) BB 광학계 초점 왜곡 (aberrations) 요인

- Sample (surface) displacement (샘플 표면 변위)
- Sample transparency (샘플의 X-선 투과성)
- Flat sample (샘플의 평면성)
- Axial divergence (축방향 분산)



(A) Sample displacement error; (B) Sample transparency error and
(C) Flat sample error



● 박막측정 X-선 광학계 (X-Ray Optics for Thin film meas.)

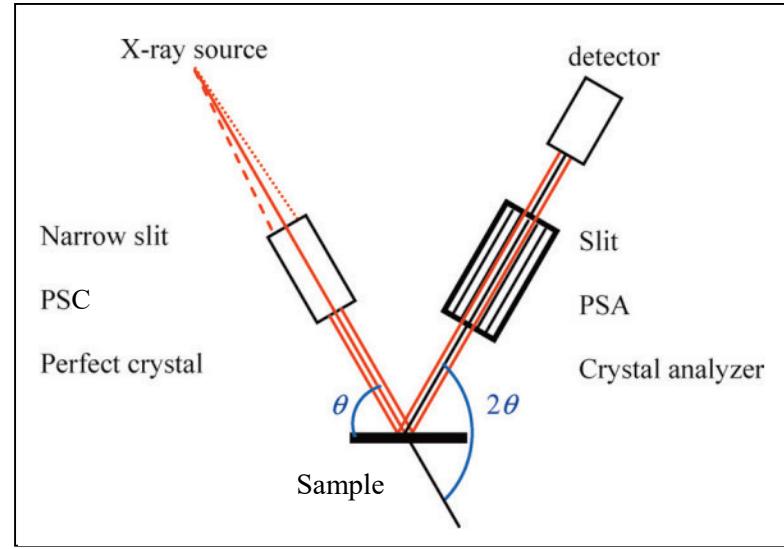
2) 평행빔 광학계 (Parallel beam (PB) optics)

- 평행빔(PB) 광학계

- 샘플 앞에 좁은 슬릿, PSC, 단결정 등을 사용
- 샘플 뒤에도 좁은 슬릿, PSA, 분석단결정 등을 사용
- **분산하는 입사빔에서 평행빔만을 선택 사용**

→ 평행빔 광학계는 BB 광학계와는 달리
초점 왜곡 요인 (aberrations)들이 크게 줄어들어
정확한 회절각도 (accurate diffraction angle)와
양호한 peak profile 얻음

- 대칭회절 측정 뿐 아니라 비대칭회절 측정,
잔류응력 측정에도 사용 가능



평행빔 (PB) 광학계
(PB optics)

PSC: Parallel Slit Collimator
PSA: Parallel Slit Analyser

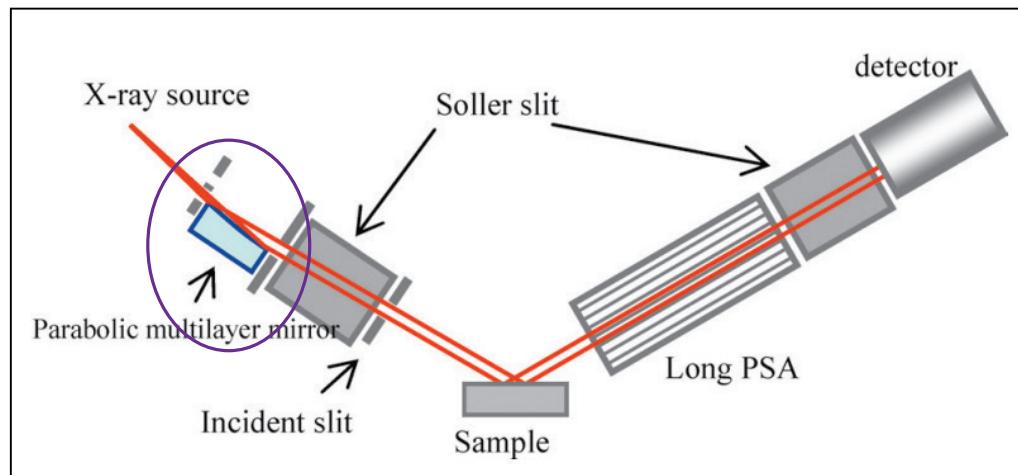
2) 평행빔 광학계 (Parallel beam (PB) optics)

- 평행빔 (PB) 광학계의 Intensity 감소 및 보강

- 좁은 슬릿이나 단결정 collimator 등에 의해 얻은 평행빔(PB)은 분산빔에 비해 강도가 매우 낮고 다결정 박막 또는 분말 샘플을 측정하기에는 부적합 (에피박막이나 강한 우선방위 샘플은 측정 가능)

- 고강도의 평행빔 X-선 mirror 사용

- 분산하는 입사빔을 고강도의 평행빔으로 변환



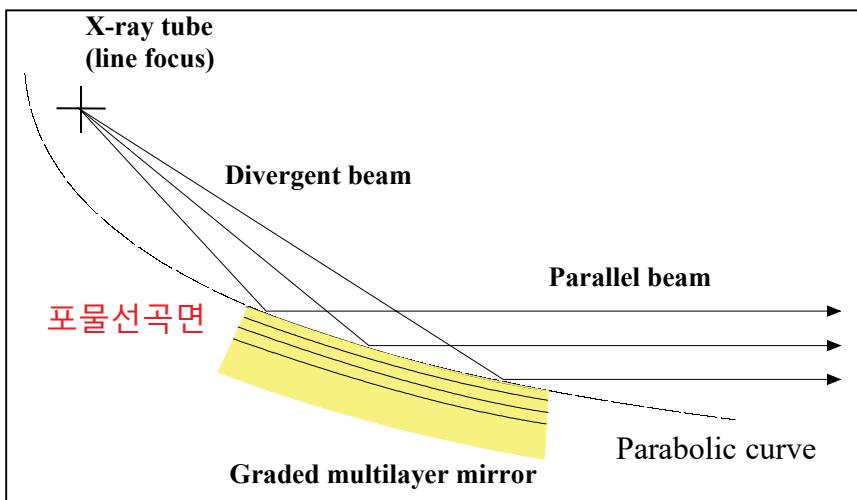
X-선 mirror를 사용하는 고강도 평행빔 (PB) 광학계

T. Mitsunaga, Rigaku J. 25(1), 7 (2009)

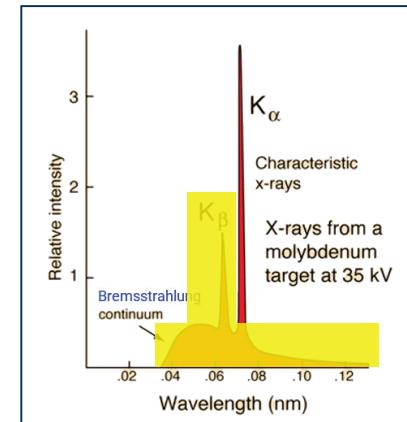
2) 평행빔 광학계 (Parallel beam (PB) optics)

- 평행빔 X-선 mirror
 - Graded multilayer : W/Si, W/C 등
 - Parabolically bent : diffracted parallel beam
 - 분산빔을 평행빔으로 변환 (converting): 고강도 빔
 - 단색화된 $K\alpha_{1,2}$: $K\beta$ 및 연속스펙트럼 제거
(Cu- $K\beta$ 는 Cu- $K\alpha$ 의 약 0.5%)
 - 분해능/분산특성 : $\sim 0.04^\circ$ ($\sim 150''$) 이하

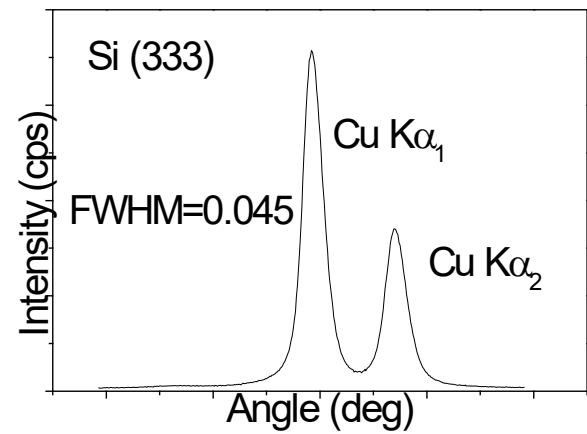
→ 고강도의 평행한 $K\alpha_{1,2}$



평행빔 X-선 mirror의 개념도



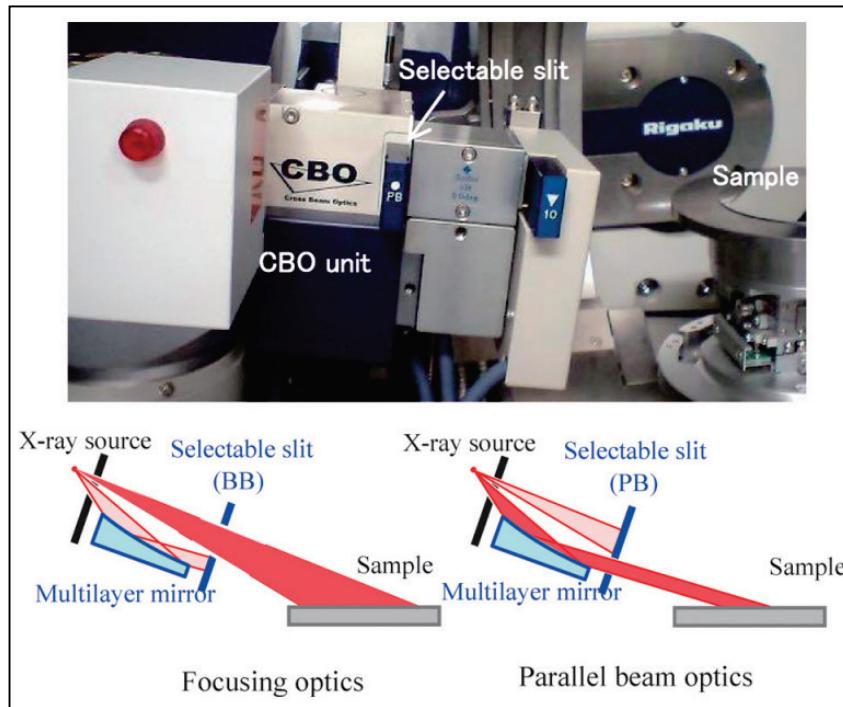
X-선 spectrum



평행빔 X-선 mirror의 빔분산 특성

3) 초점 광학계 및 평행빔 광학계 전환 (SmartLab of RIGAKU)

- 고급 (Advanced) Cross Beam Optics (**CBOTM**) 사용
 - CBO는 분산빔과 평행빔을 동시에 발생하고
 - 선택 슬릿을 이용하여
 - BB 광학계 (분말 측정)와 PB 광학계 (박막 측정)를 손쉽게 전환



CBO를 사용한 구조 개략도 및 BB, PB 광학계 교체 개념도

T. Mitsunaga, Rigaku J. 25(1), 7 (2009)

● 내용

1. 복습

- 분말 XRD 기본

2. 박막 및 X-선 박막 측정

- 박막 구조특성

3. X-선 저각입사 Grazing Incidence (GI)의 이해

- 전반사 (Total External Reflection) 및 임계각 (Critical Angle)

- X-선 침투깊이 (Penetration Depth)

- X-선 발자국 (Footprint)

4. 박막 측정 광학계 (Optics)

- 초점 광학계 (Focusing Optics): BB (Bragg-Brentano) 광학계

- 평행빔 광학계 (Parallel Optics): CBO™ (Cross Beam Optics), X-선 mirror

5. GI 응용 박막 측정법

- Out-of-plane XRD: 대칭회절 및 비대칭회절 측정

- Grazing Incidence XRD: GI-XRD (GID)

- In-plane XRD

- X-Ray Reflectivity 측정 (XRR)

6. 정리

● 박막 측정법: Out-of-plane/In-plane XRD

- Out-of-plane XRD

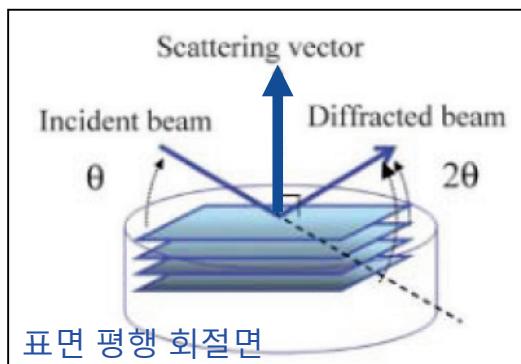
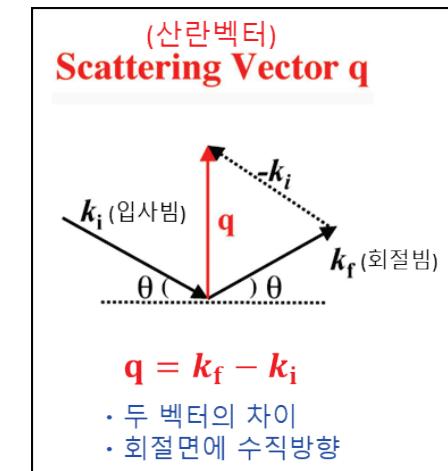
- 분말, Bulk, 박막 등의 측정에서 표면에 평행, 또는 경사진 회절면 측정

- In-plane XRD

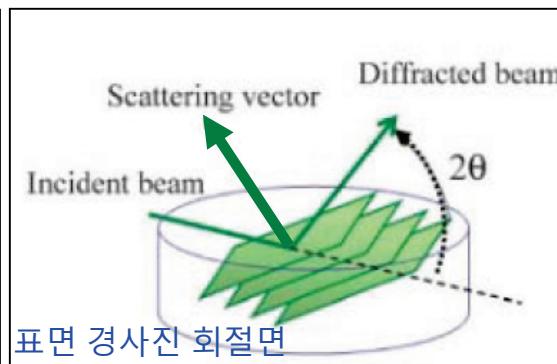
- (초)박막에서 표면에 수직한 회절면 측정

- Out-of-plane 및 In-plane 회절 측정

- 측정면의 수직방향 (scattering vector 방향)이 표면에 포함되는 경우를 In-plane, 그렇지 않은 경우를 Out-of-plane 회절 측정

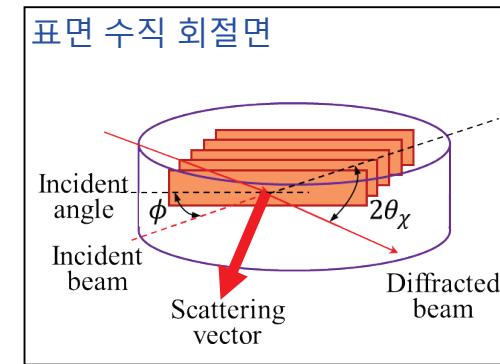


(a) symmetrical reflection



(b) asymmetrical reflection

Out-of-plane XRD



In-plane XRD

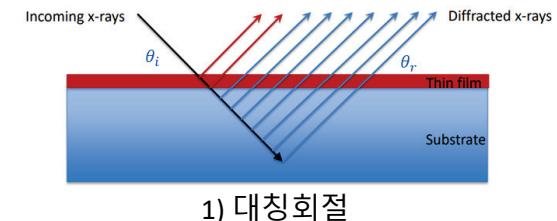
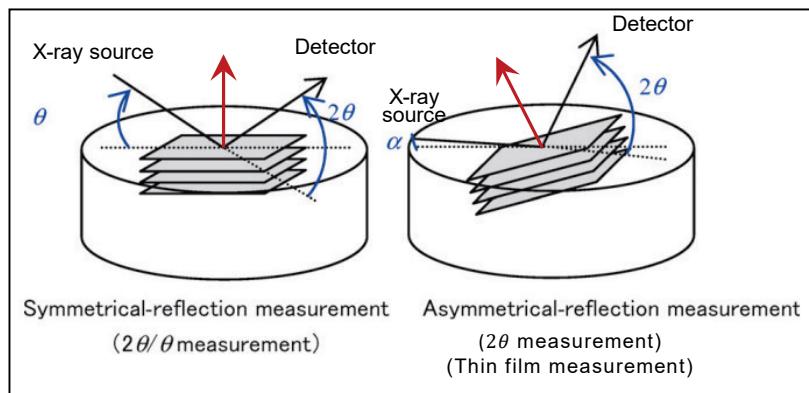
(S. Kobayashi, Rigaku Journal, 26(1), 2010)

• Out-of-plane XRD

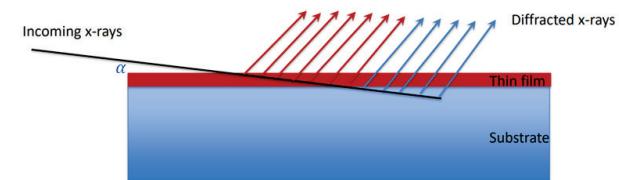
• Out-of-plane Diffraction 측정

1) 대칭회절 측정 (Symmetrical reflection measurement)

- 입사각이 반사각 ($\theta_i = \theta_r$)과 동일한 일반적인 $2\theta/\theta$ 측정
- 표면에 평행한 회절면 측정 → 표면 수직방향 (깊이 방향)의 특성 정보
- θ 가 큰 경우(수십 degree) X-선의 침투깊이는 수십 μm 가 됨
- 따라서 얇은 박막의 경우, 박막두께 (< 수십나노)에 비해 침투깊이가 길어 박막 피크에 비해 기판 피크의 강도가 매우 큼



1) 대칭회절



2) 비대칭회절

↓
GI-XRD

2) 비대칭회절 측정 (Asymmetrical reflection measurement)

- 입사각 α_i 를 저각으로 고정, 2θ 축만 scan
- X-선 침투깊이가 $2\theta/\theta$ 측정에 비하여 크게 낮아지고
박막회절 피크가 상대적으로 증가
- 표면의 경사면 측정 → 경사면에 수직방향의 특성 정보

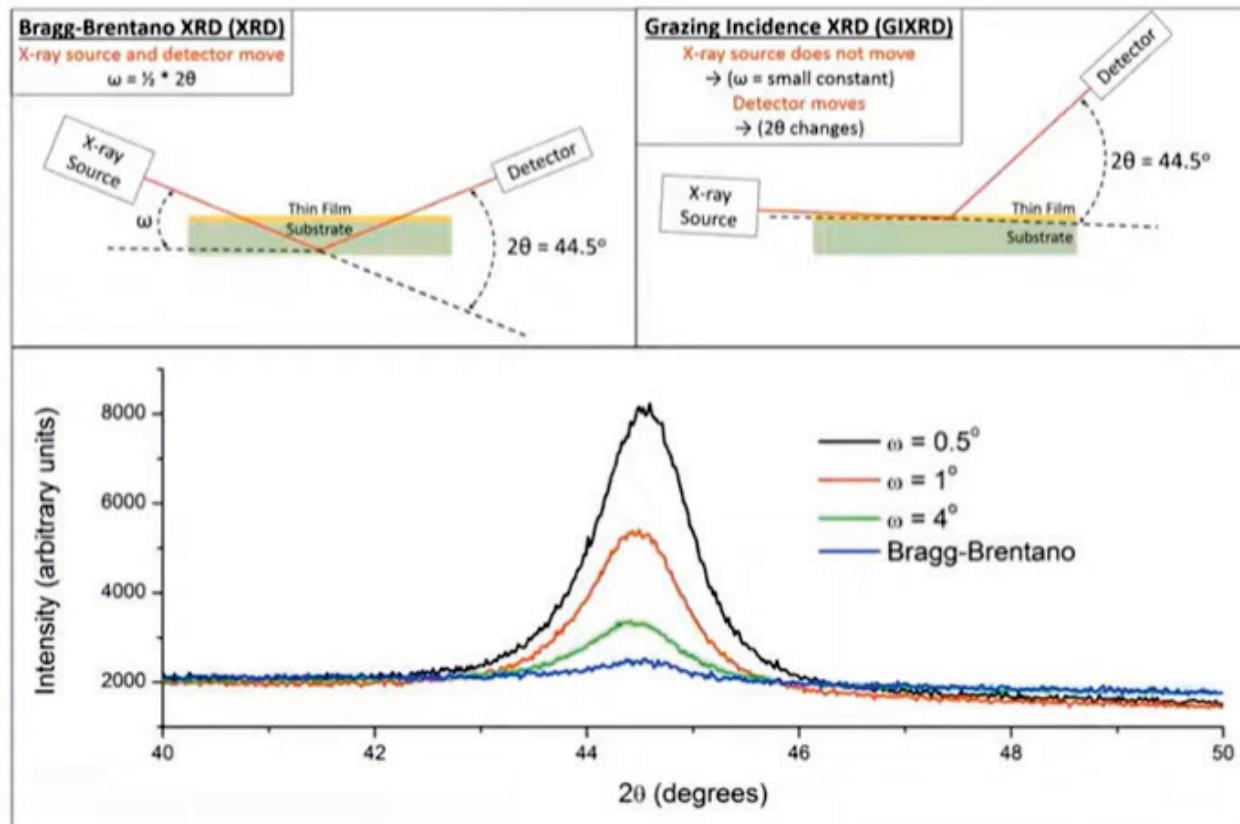
→ GI-XRD, GID, 박막측정 (Thin film measurement) 등 다양한 이름

(입사각 α_i 가 임계각 α_c 와 비슷한 각도영역의 비대칭회절 측정을 특히 GI-XRD라는 문헌이 多)

• GI-XRD (GID)

3) GID/GI-XRD (비대칭회절 측정, 박막 측정)

- 입사각 α_i 를 저각으로 고정, 2θ 축만 scan
- X-선 침투깊이가 $2\theta/\theta$ 측정에 비하여 크게 낮아지고
박막회절 피크가 상대적으로 증가

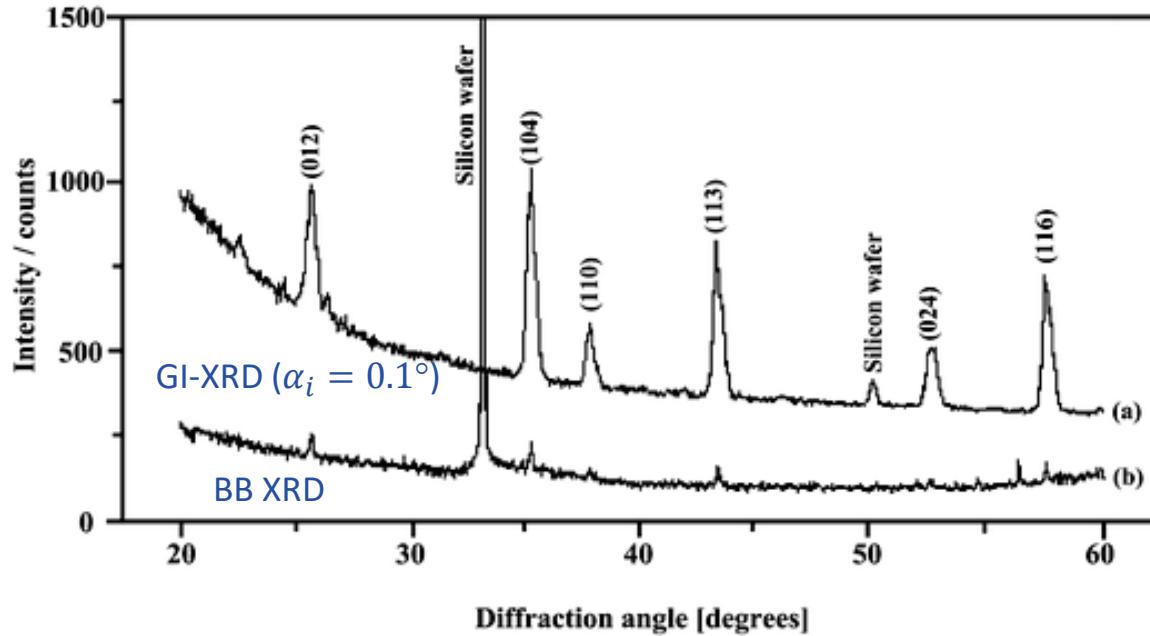


GI-XRD의 설정 입사각 ($\omega=\alpha_i$) 변화에 따른 회절강도 변화

Grazing-incidence XRD (GI-XRD)

- JIAM Diffraction Facility

측정 예:
대칭회절 (BB) 및 GI-XRD 측정



X-ray diffraction pattern of $10 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ of corundum (Al_2O_3) powder on a silicon wafer obtained using GI-XRD (a), and Bragg-Brentano XRD (b)

GI-XRD에서

초박막에 대한

X-선 침투깊이가 $2\theta/\theta$ 측정에 비하여 크게 낮아지고
박막회절 피크의 강도가 상대적으로 증가하면 ?

- 상분석이 용이, 정확도 향상
- 미량의 결정상 분석 정확도 향상
- 결정입자 크기 (crystallite size) 분석 정확도 향상
- 우선방위 (texture) 분석 정확도 향상

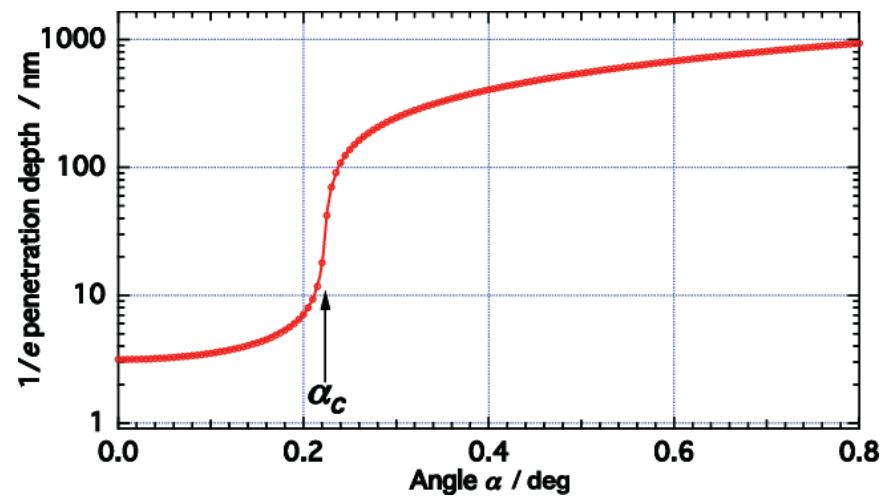


분석 가능/불가능
결과의 신뢰도 향상

4) GID/GI-XRD의 depth profiling

- 입사각 α_i 를 저각으로 고정, 2θ 축만 scan
- 입사각 α_i 에 따라 X-선 침투깊이가 달라지고
- 박막 두께 등을 고려하여
→ 적절한 입사각 α_i 선택 필요

α_i (°)	x_t (nm)
1.00	1200 (1.2 μm)
0.80	950
0.40	410
0.22	30
0.16	~ 4.5



입사각 α_i vs. X-선 침투깊이 ($1/e$) (Silicon, Cu K α)

박막 깊이에 따른 구조특성 분석 (Depth Structural Profiling)
→ 상변화 분석, structure 변화, strain...

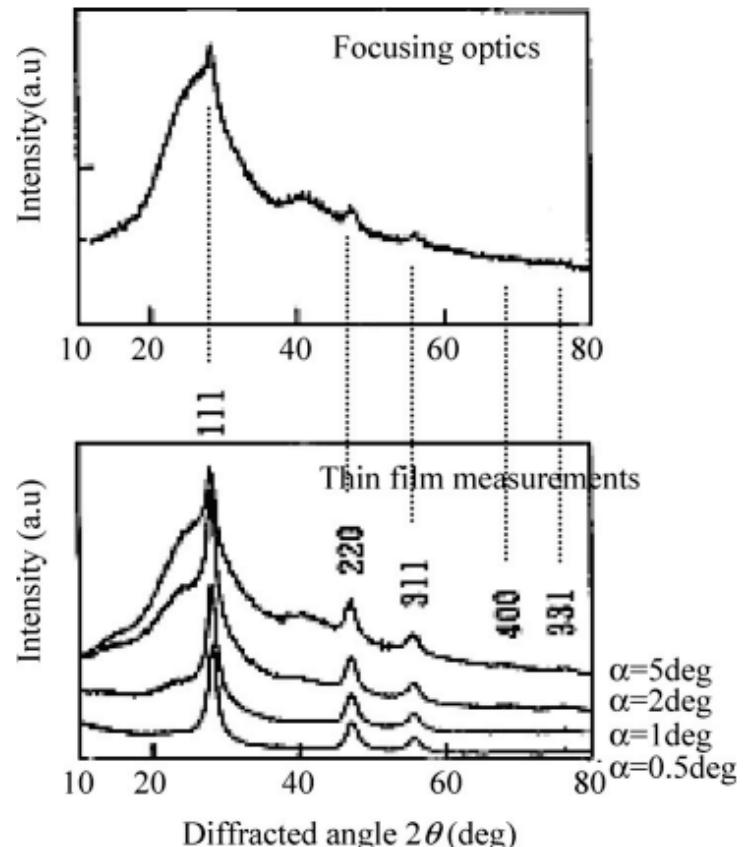
• Out-of-plane XRD: GID/GI-XRD

측정 예:
대칭회절 및 비대칭회절 (GID) 이용



- Poly Si/Glass, 두께=10 nm
- BB/PB 광학계 이용
- 대칭, 비대칭 회절 측정

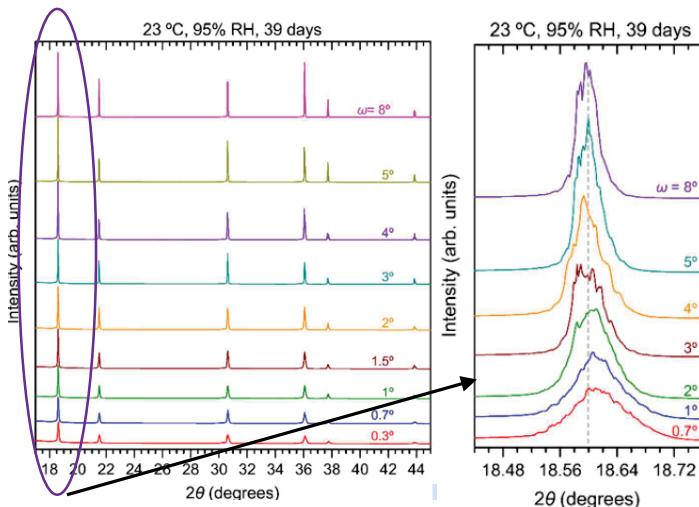
- 그림 위): 대칭회절 측정 ($2\theta/\theta$ 측정)
 - 비정질 유리피크에 의한 강한 background
 - + 다결정 Si의 약한 회절피크가 중첩되어 나타남
- 그림 아래): 비대칭회절 측정 (2θ 측정, GID)
 - 입사각 α 에 따른 측정 결과 비교
 - α 가 작을 수록 비정질 피크의 강도가 줄어들고 다결정 Si 피크가 점점 뚜렷해짐



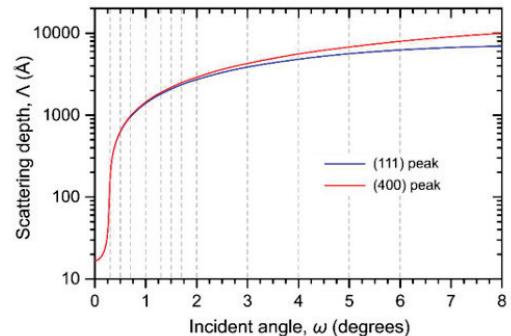
측정 예:
GID / GI-XRD 측정

UO_2

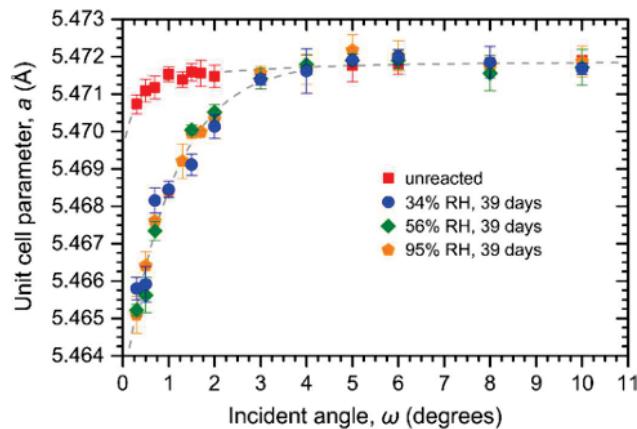
- Bulk UO_2 의 습도/공기 중 산화특성 조사
- 방사광 PB 광학계 이용
- GI-XRD (비대칭 회절) 측정
- 입사각 변화에 따른 회절패턴 얻음



입사각 변화 vs. 회절 패턴



UO_2 의 입사각에 따른 침투깊이의 변화



입사각 vs. 격자상수 변화

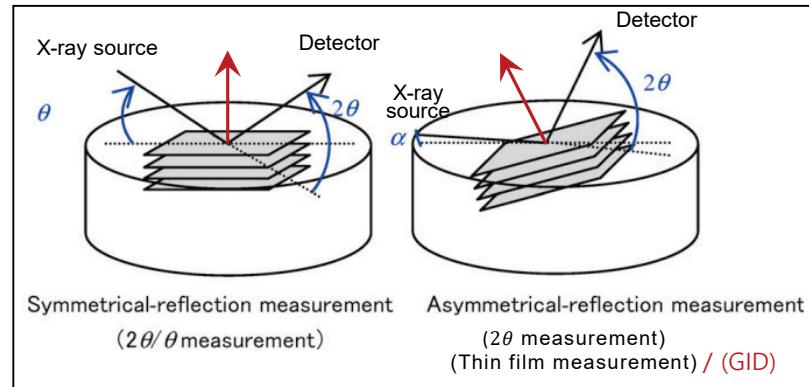
- 입사각의 변화에 따른 surface sensitive GI-XRD 측정
- 입사각에 따른 2θ 피크의 각도 변화 측정
 - 표면에서의 깊이에 따른 격자상수 변화 특성을 분석

C.L. Tracy et. al, J. of Nuclear Materials 502, 68-75 (2018)

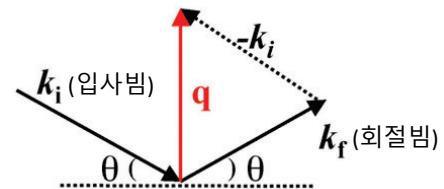
• GID/GI-XRD: 정보 획득 방향

• Out-of-plane XRD 측정

- 2θ 변화에 따른 정보 획득 방향 (산란벡터의 방향)



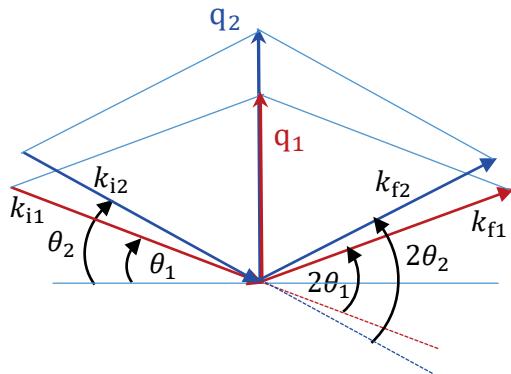
(산란벡터) Scattering Vector \mathbf{q}



$$\mathbf{q} = \mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i$$

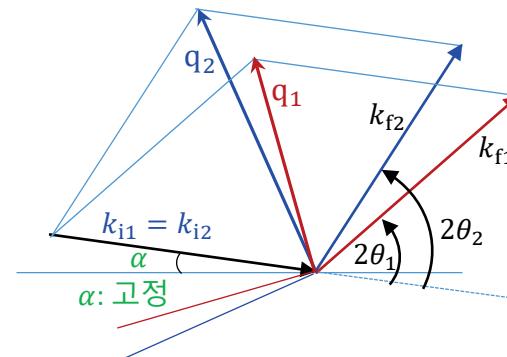
- 두 벡터의 차이
- 회절면에 수직방향

1) 대칭회절 ($2\theta/\theta$ 측정)



2θ 변화에 따른 산란벡터의 방향이 항상 표면 수직,
모든 피크의 회절면이 표면에 평행함

2) 비대칭회절 (2θ 측정, GID)

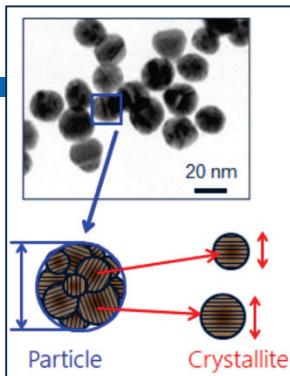


2θ 변화에 따라 산란벡터의 방향이 달라지고
따라서 피크의 회절면들의 표면 경사각이 서로 다름

Crystallite size (t)

- Scherrer equation

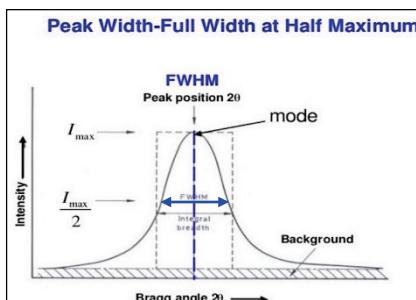
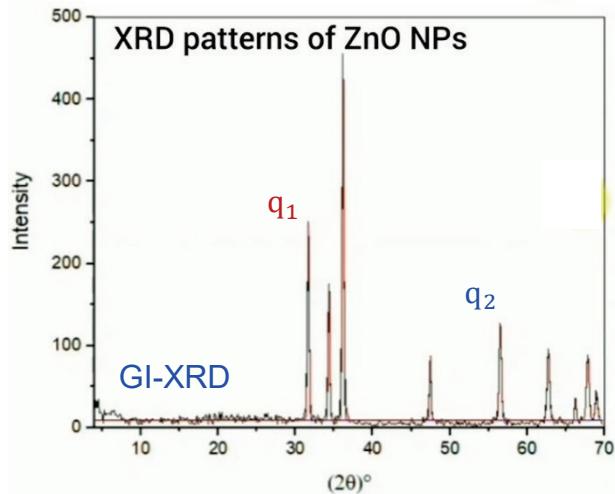
$$t \cong \frac{0.9 \lambda}{\beta \cos \theta_B}$$



t : crystallite size

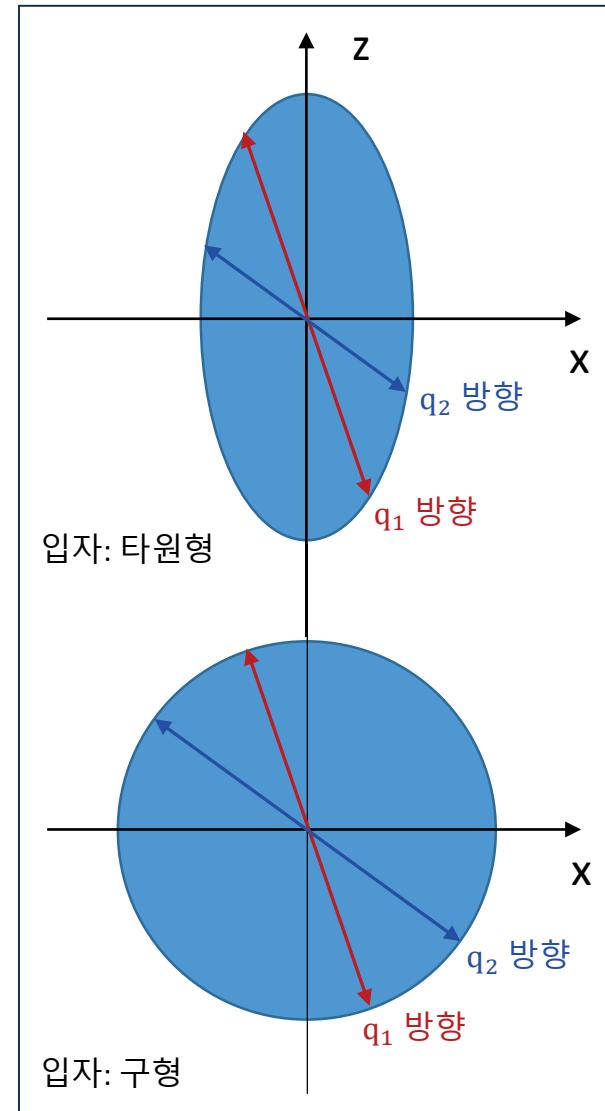
β : 회절피크의 FWHM (2θ)

θ_B : Bragg 회절각도



주의: (GI-XRD 측정시)

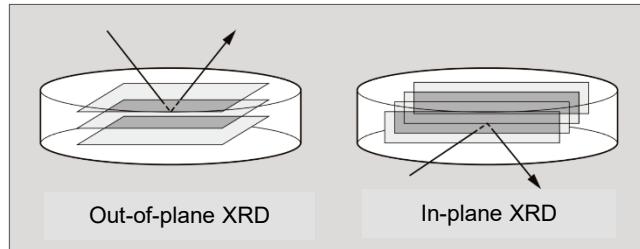
입자 (crystallite)의 크기가 구형이 아닐 때
측정하는 방향에 따른 결과의 차이



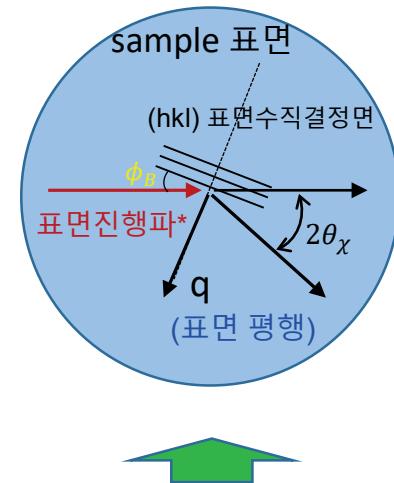
• In-plane XRD

• In-plane XRD

- (초)박막에서 표면에 수직한 회절면 측정

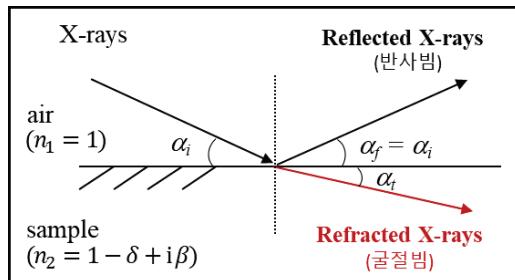


Top view : In-plane에서의 Bragg 회절



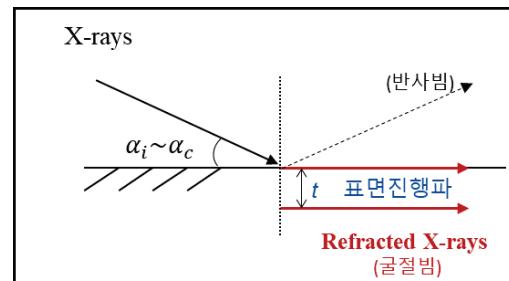
- 표면 수직방향의 결정면에 대한 Bragg 회절을 위해서는 표면에 평행한 X-선빔이 필요
→ 표면 평행빔을 어떻게 만드느냐???

• X-선의 반사와 굴절



입사각이 전반사 임계각 부근일 때

- $\alpha_i \leq \alpha_c$: X-선이 내부 깊이 침투하지 못하고 표면에 평행하게 진행
→ “evanescent wave”: 얕은 깊이에서의 표면진행파*
→ 침투깊이 (t)는 Si 경우 약 수 nm – 수십 nm

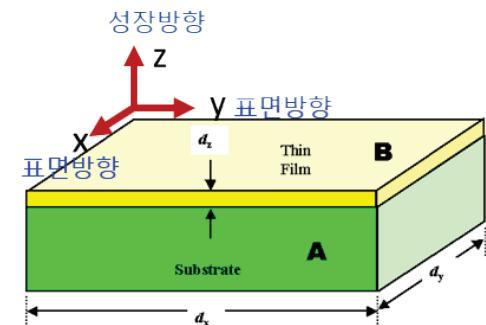


(*참고: 표면진행파는 evanescent wave의 이해를 돋기 위한 설명이고 정확한 물리 용어가 아님)

• In-plane XRD 특성/응용

- 입사각이 전반사 임계각 부근일 때 X-선은 내부 깊이 침투하지 못하고 표면에 평행하게 진행
- 표면에 수직한 결정면에 대해 Bragg 회절을 만족할 때 회절피크가 나타남
- Out-of-plane XRD에서는 산란벡터 (scattering vector)가 표면 외부방향으로 형성되지만
In-plane XRD에서는 산란벡터가 표면에 평행한 방향으로 형성됨
 - 따라서 표면에 평행한 방향의 결정특성을 측정/평가함

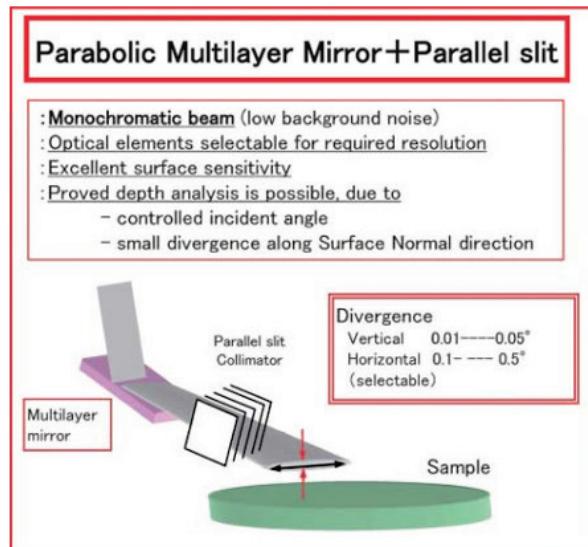
- 극초박막의 회절특성을 측정 가능
- 기판으로부터의 회절과 background 강도를 최소화
- X-선의 입사각도를 조절함으로서 박막의 깊이 방향으로의 비파괴적 분석이 가능 (depth profile analysis)
- In-plane 및 Out-of-plane XRD의 복합적인 측정을 통하여
박막 표면방향 및 성장방향의 3차원적인 구조특성 분석 가능
 - 양방향의 우선방위 분석
 - 양방향에서의 에피층과 기판의 결정 방위관계 및 격자변형 (또는 strain)
 - 양방향의 결정입자 크기의 이방성(anisotropy)



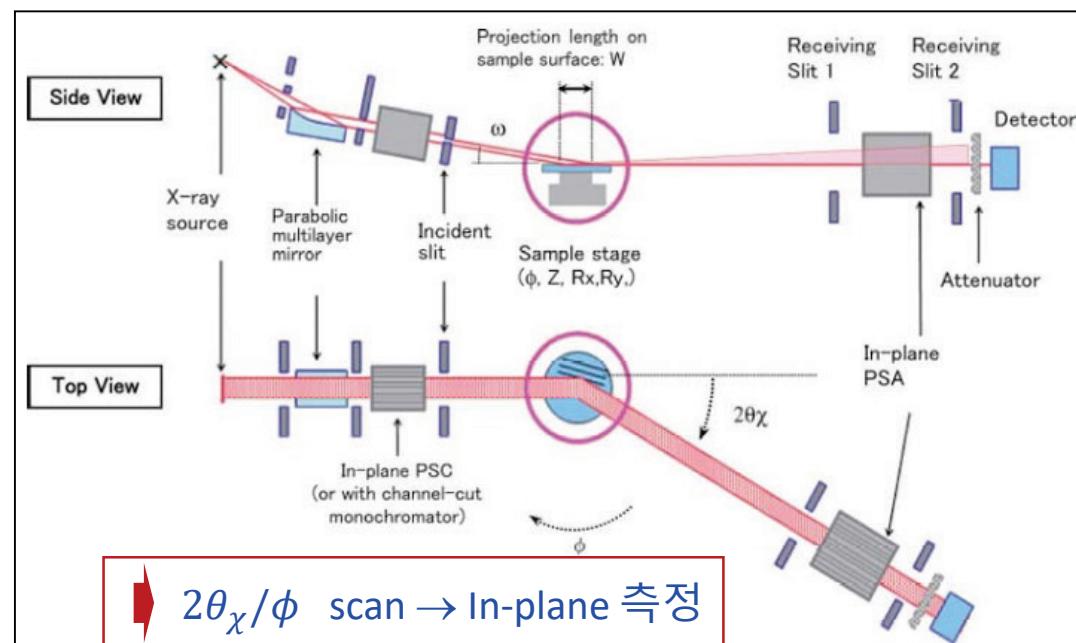
• In-plane XRD에서 사용되는 광학계 (optical system)

• 효과적인 광학계 ("SmartLab"에 적용)

- 입사광학계: "평행빔 X-선 mirror + 평행슬릿 (parallel slits)"으로 구성, 라인빔을 사용
- 그림(왼쪽)과 같이 샘플을 수평으로 위치
- 새로운 In-plane 축 ($2\theta_\chi$)을 수평방향으로 회전하게 설치, 기존의 2θ 축 궤적과는 수직임 (오른쪽 그림)



In-plane XRD의 입사 광학계 (incident optics)



• 빔분산 (divergence) 및 특징

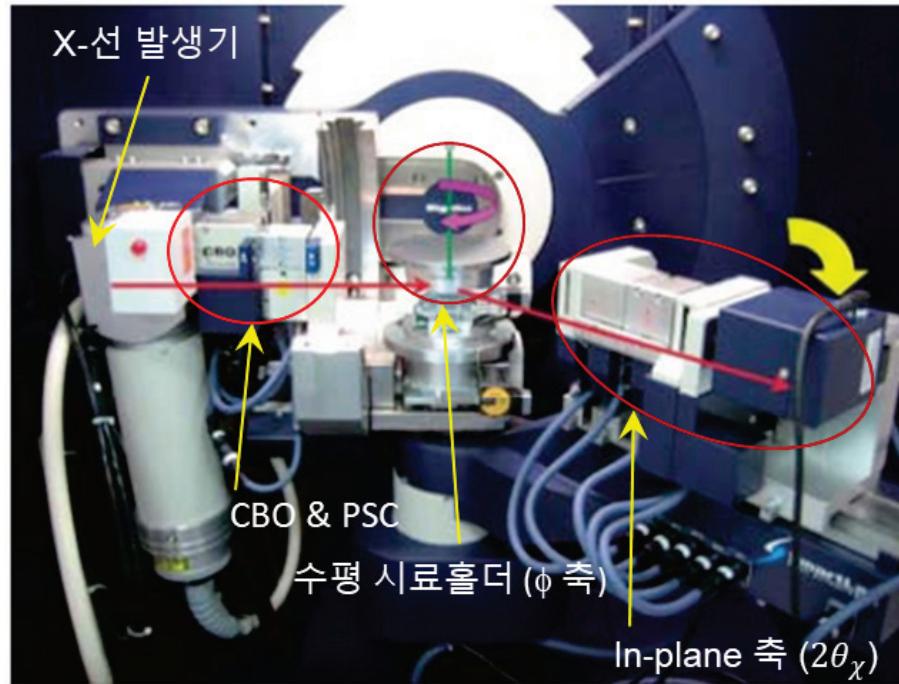
- 수직방향: 평행빔 X-선 mirror 분해능으로 대략 $\leq 0.04^\circ$
- 수평방향: PSC의 선택적 사용으로 $0.1^\circ - 0.5^\circ$
- X-선 mirror 및 PSC 사용으로 단색화 및 collimation

"SmartLab"의 In-plane XRD 구조

(S. Kobayashi, Rigaku Journal, 26(1), 2010)

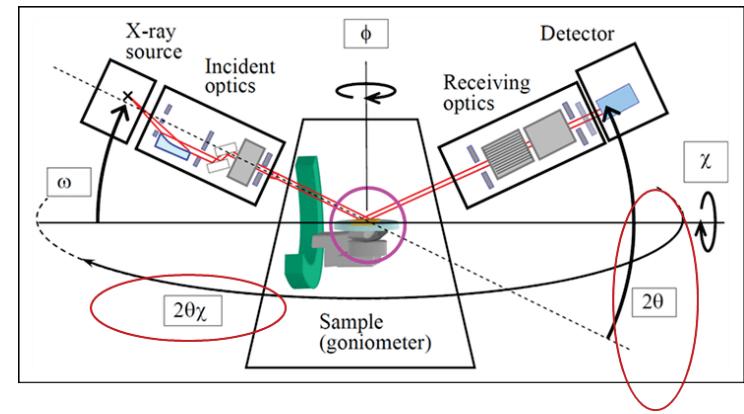
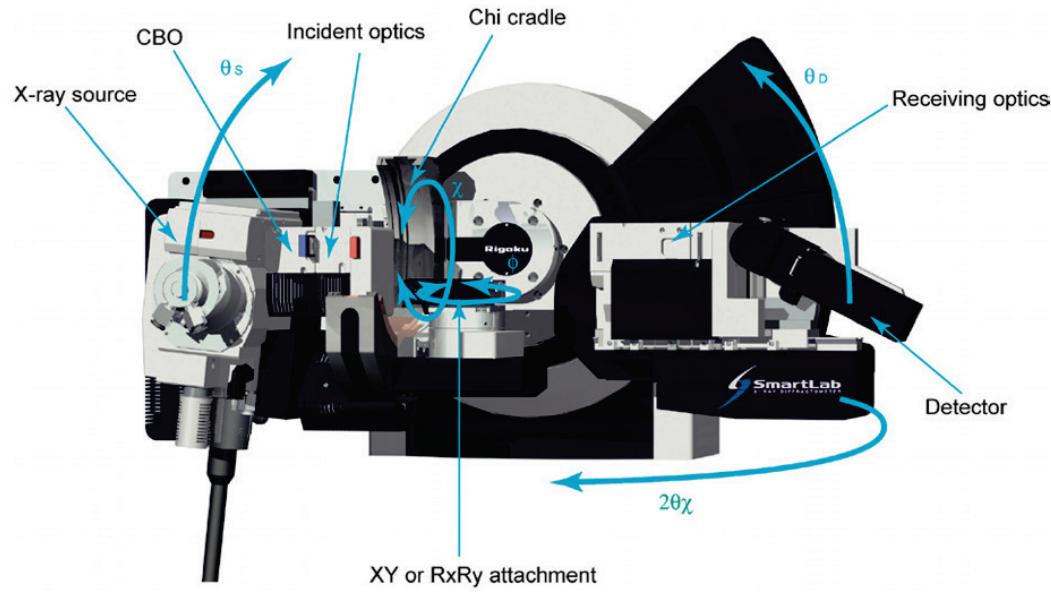
- In-plane XRD ("SmartLab")

In-plane XR



● 박막 XRD: (예: SmartLab)

In-plane 축($2\theta_\chi$)을 겸비한 박막 XRD (“SmartLab”)



“SmartLab” 각 축 움직임 개념도

(Rigaku Journal, 23 (2006), 52-55)

(K. Inaba, Rigaku Journal, 24(1), 2008)

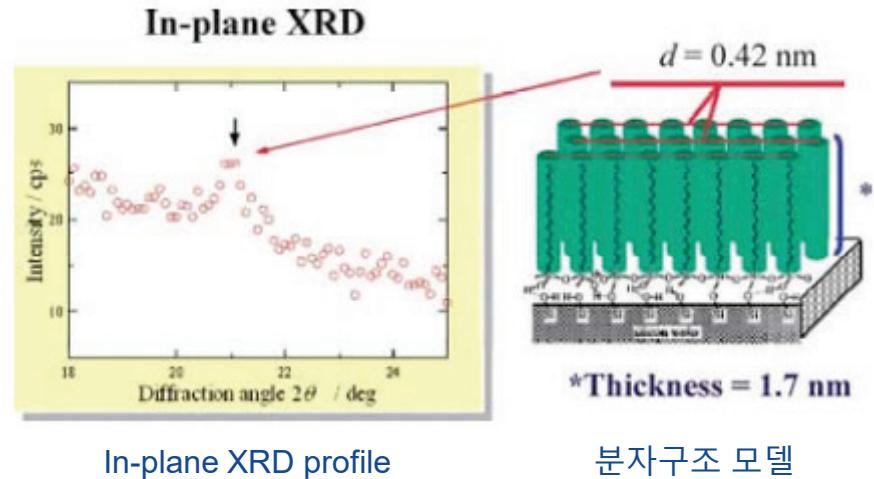
• In-plane XRD

측정 예:

Monolayer 유기박막의 In-plane XRD 분석



- Si 위에 성장한 1.7 nm의 monolayer 두께의 Langmuir-Blodgett (LB) 박막
- XRR 이용 두께 1.7 nm 결정



분자구조 모델



- $2\theta_{\chi} = 21^\circ$ 에서 나타나는 피크의 d-spacing은 0.42 nm
- 본 시료 박막의 honeycomb 구조의 격자상수와 일치
- 1 monolayer 두께의 박막이 잘 성장됨을 평가

(S. Kobayashi, Rigaku Journal, 26(1), 2010)

측정 예:

Si/Glass 박막의 In-plane/Out-of-plane XRD 분석

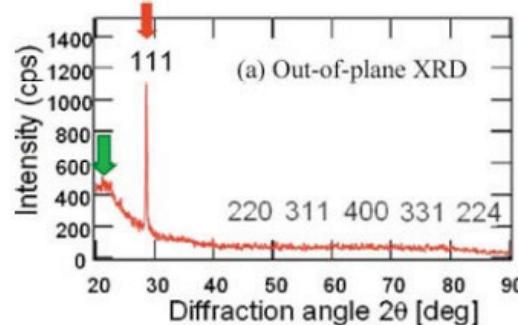


- Glass 기판 위에 성장한 50 nm 두께의 poly-Si

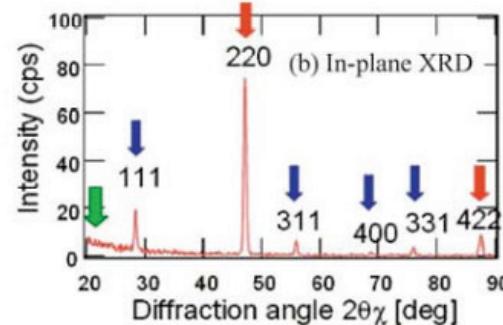
- (a) Out-of plane XRD에서 [111] texture와 강한 background가 나타남
- (b) In-plane에서는 강한 (220) 피크와 (422) 피크
→ $(111) \perp (220), (422)$
- (b) In-plane에서 (111), (311), (400), (331) 등이 고르게 나타남
→ 수직방향의 [111] texture의 배향폭 (tilting breadth)이 제법 크기 때문에 수직방향의 In-plane 측정에서 나타남
- Out-of-plane에서는 강한 비정질 background, In-plane에서는 약한 background가 관찰됨 → 얇은 50 nm 두께의 박막



In-plane 및 Out-of-plane XRD의 복합적인 측정을 통하여
박막 표면방향 및 성장방향의 3차원적인 구조특성 분석 가능



표면 수직 방향 특성



표면 수평 방향 특성

(a) Out-of-plane XRD profile
(b) In-plane XRD profile

측정 예:

PLT/Pt/Si 박막의 입사각 변화에 따른 In-plane XRD 분석

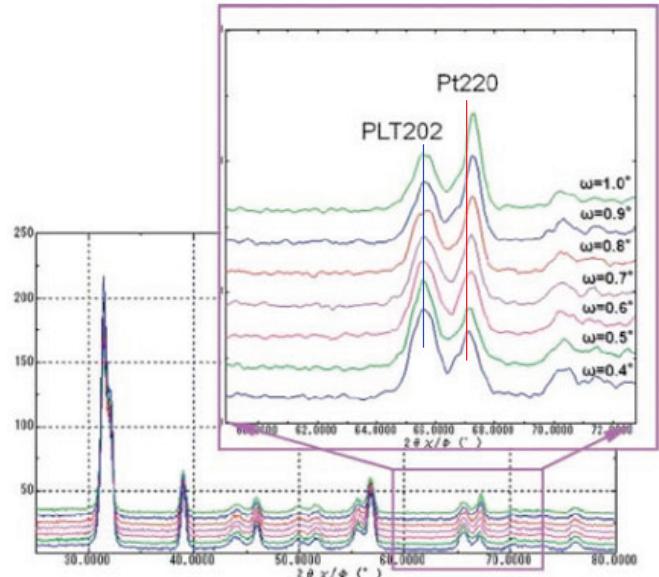


- (Pb, La)TiO₃/Pt on Si substrate
- 입사각을 0.4°-1.0°로 0.1° 간격으로 In-plane XRD 측정

- 입사각이 증가할 수록 X-선의 침투깊이가 증가하고 따라서 Pt 피크의 강도가 증가
- 입사각에 따라 PLT 피크의 각도는 일정하나, Pt 피크의 각도는 증가함, 이것은 Pt 박막의 strain이 기판에 가까울 수록 증가함



입사각도를 조절함으로서 박막의 깊이 방향으로 특성분석이 가능하고 (depth profiling)
시료 내부의 계면과 층에 관한 분석이 가능 (buried interface and layers)



입사각 변화에 따른 In-plane XRD profiles

• X-Ray Reflectivity (XRR)

• XRR

- 앞에서 언급된 X-선 박막 측정기술은 (Out-Of-Plane XRD, GI-XRD, In-plane XRD)
X-선 회절 현상에 근거
- XRR은 grazing incidence X-선을 이용하여 표면에서의 X-선 반사강도 (reflection intensity) 곡선을 측정/분석
- 박막 **두께** (thickness), 밀도 (density) 및 표면/계면거칠기 (roughness) 등을 결정

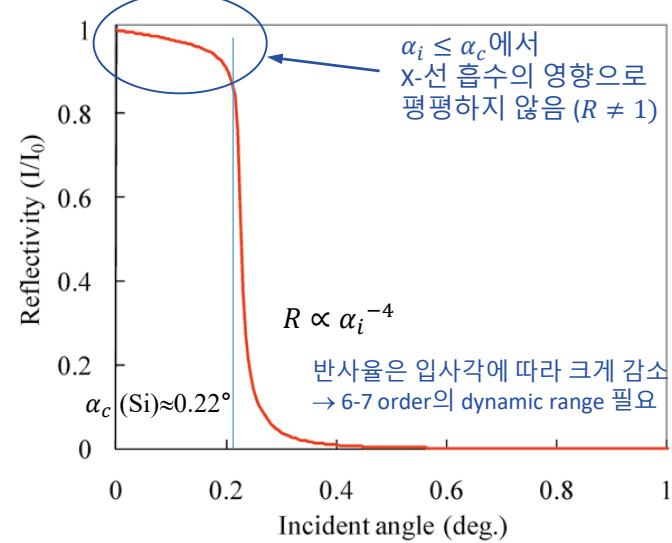
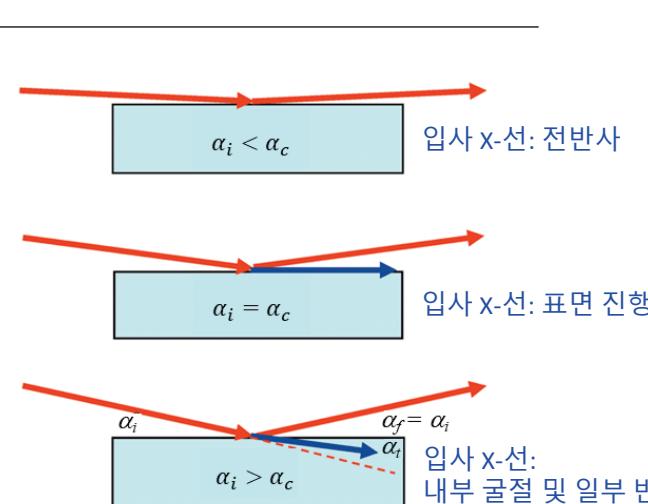
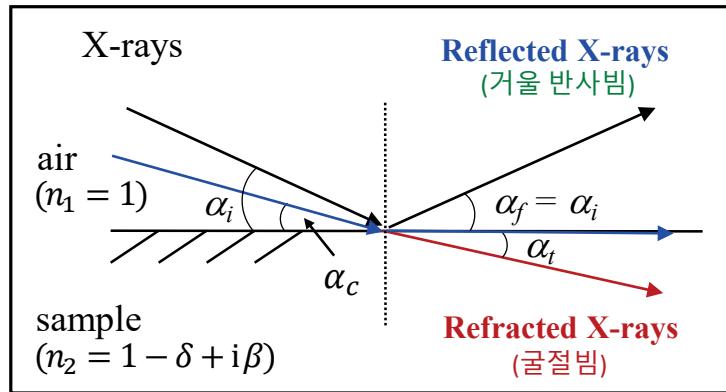
• 특징

- 단결정, 다결정 및 비정질 물질의 반사강도 측정 가능
- 내부 계면 폭 (interface width of **buried layer**)을 비파괴적으로 평가 가능
- (가시광선 영역에서) 투명한/불투명한 박막 측정 가능
- 단일층 박막 또는 다층박막의 구조특성 평가 가능
- 수 nm - 1 μm 영역의 박막 두께 측정 가능



● XRR: 간단 이론

두 물질의 경계면에서의 저각입사 X-선 굴절 및 반사 (단순화)



Bulk 실리콘에 대한 반사율 곡선
(Reflectivity curve: calculated)

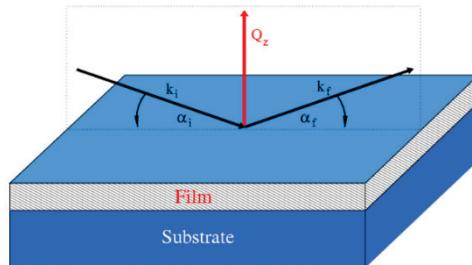
Grazing incidence 각도에 따른 표면에서의 X-선 반사 및 굴절

(M. Yasaka, Rigaku Journal, 26(2), 2010)

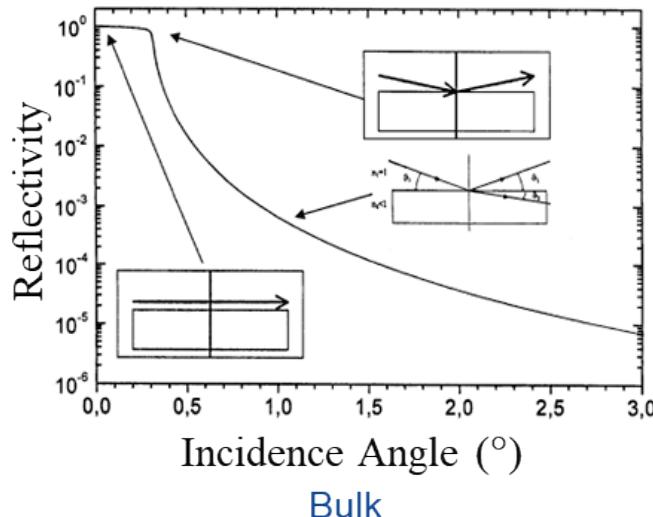
● XRR: 간단 이론

• XRR 원리

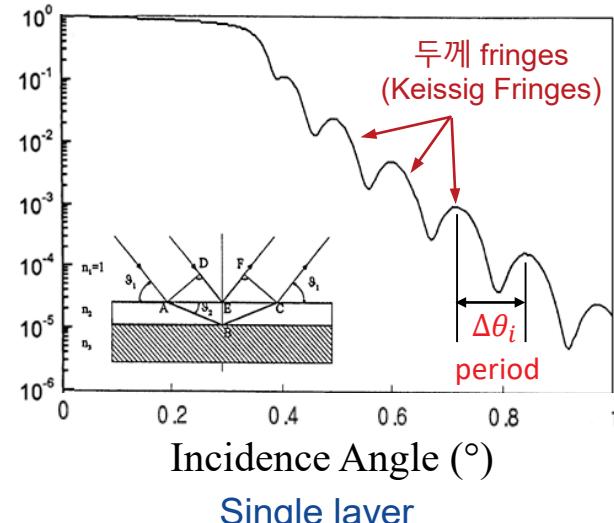
- 거울반사 조건 (specular condition)에서의 반사율 (specular reflection)
- 박막의 두께, 표면/계면의 거칠기(roughness), 밀도 평가
- 결정질, 비정질 박막 모두에 적용



거울반사 조건 ($\alpha_i = \alpha_f$)

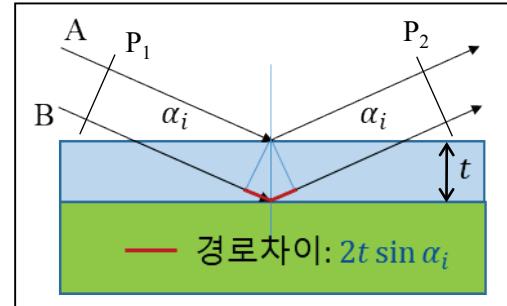
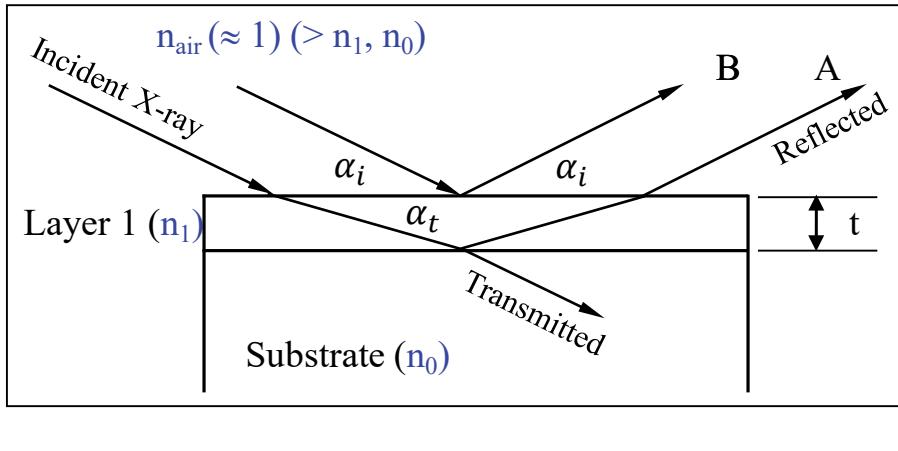


Bulk



Single layer

- 단일층 박막에서의 X-선 반사
 - 두께 fringes (Kiessig fringes) 발달의 정성적 이해

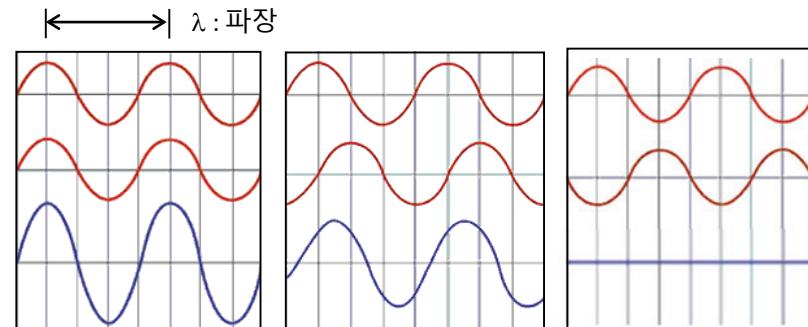


X-선 A, B의 진행 경로차이를 보여주는 단순 도식도
(박막층에서의 X-선 굴절 무시)

- 두께 fringes (Kiessig fringes) 발달
 - 반사 후의 A, B X-선은 진행 경로차이 (path difference)가 발생 ($2t \sin \alpha_i$)
 - 이 경로차이에 해당하는 A, B의 위상차이 (phase difference)로 반사 A, B X-선은 상호 간섭 (interference)을 함
 - XRR 측정으로 입사각 α_i 가 변함에 따라 진행경로가 변하고 이로 인한 연속적인 위상변화에 의한 간섭으로 두께 fringes (oscillations)가 발달함

$$t \approx \frac{\lambda}{2 \cdot \Delta\theta_i}$$

→ 두께 정보



위상차이: $m\lambda$
→ 보강간섭
(m : 정수)

위상차이: $(m + \frac{1}{4})\lambda$
→ 보강/소멸간섭

위상차이: $(m + \frac{1}{2})\lambda$
→ 소멸간섭

- 단일층 박막에서의 X-선 반사 (이론적 배경)

- 측정한 반사율 (measured reflectivity) : R

$$R = R_F \cdot \exp(-2\sigma^2 q_z^2)$$

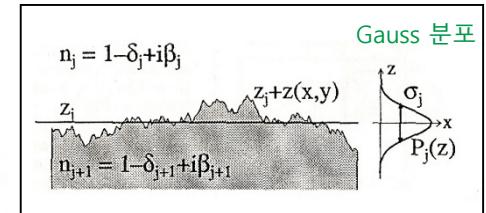
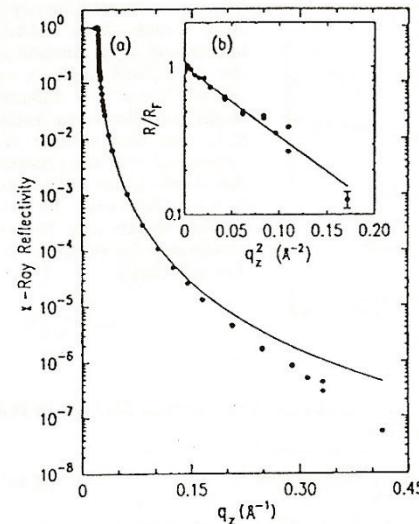
R_F = Fresnel reflectivity
(이론적 반사율)

σ = roughness (rms)

q_z = wave-vector transfer
 $(= 2k_z \sin \alpha_i)$

k_z = vertical component
of wave vector

→ 표면/계면거칠기 정보



- 저각 입사의 경우, Snell의 법칙으로 부터

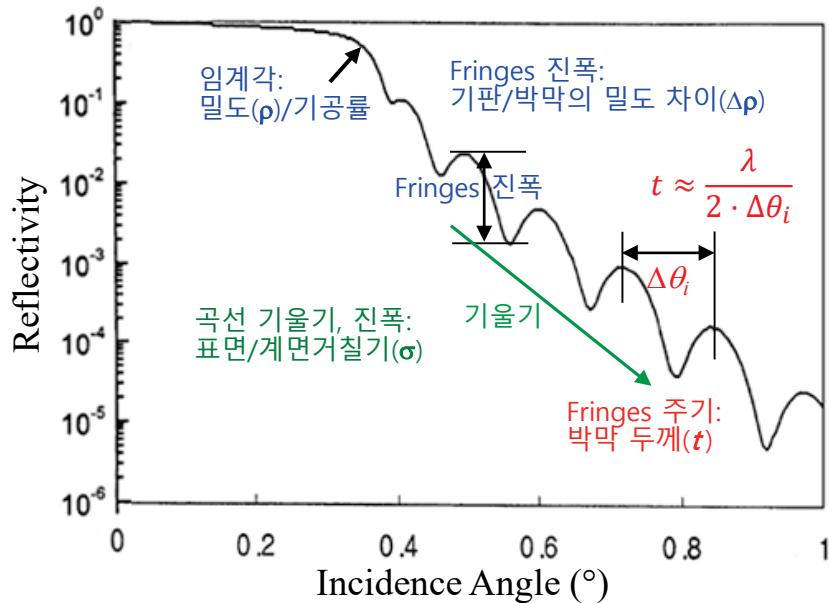
$$\cos \alpha_i = (1 - \delta) \cos \alpha_t$$

→ $\alpha_t = 0$ 일 때, 전반사 임계각, α_c 는

$$\alpha_c \approx \sqrt{2\delta} = \lambda \sqrt{\frac{r_e \rho_e}{\pi}} = \lambda \sqrt{\frac{NZ r_e}{\pi A} \rho_m} \quad (\text{밀도 } \rho_m = \frac{A}{NZ} \rho_e)$$

→ 박막 밀도 정보

- XRR 원리
 - 거울반사 조건 (specular condition)에서의 반사율 (specular reflection)



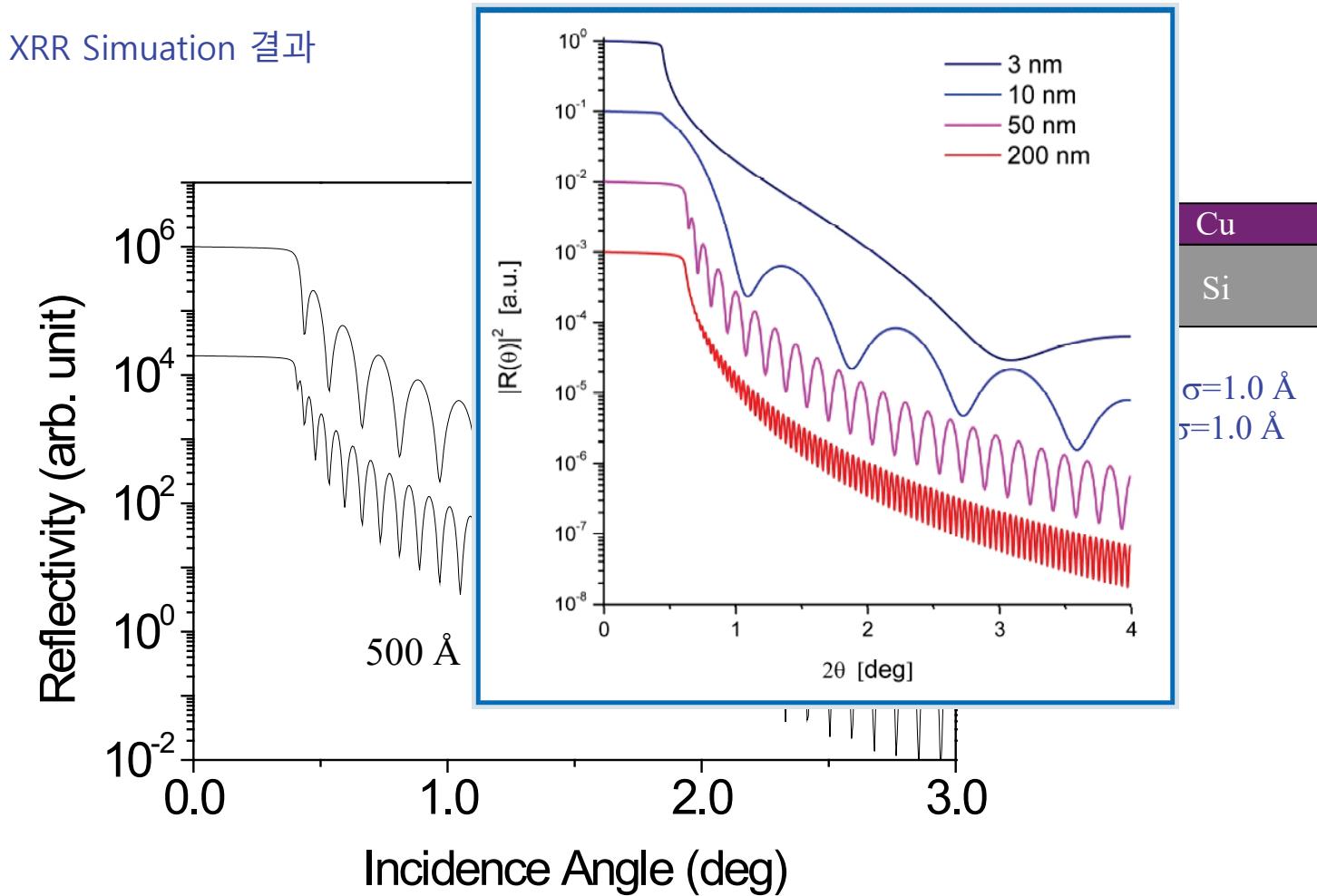
반사율은 박막두께, 표면/계면거칠기, 밀도에 의존

- 전반사에 대한 임계각도는 밀도에 의존
- 반사율 감소 기울기, 진폭은 거칠기에 비례
- Fringes 주기는 두께에 반비례

단일층에서의 일반적인 반사율 곡선 (XRR)
및 각 변수의 영향

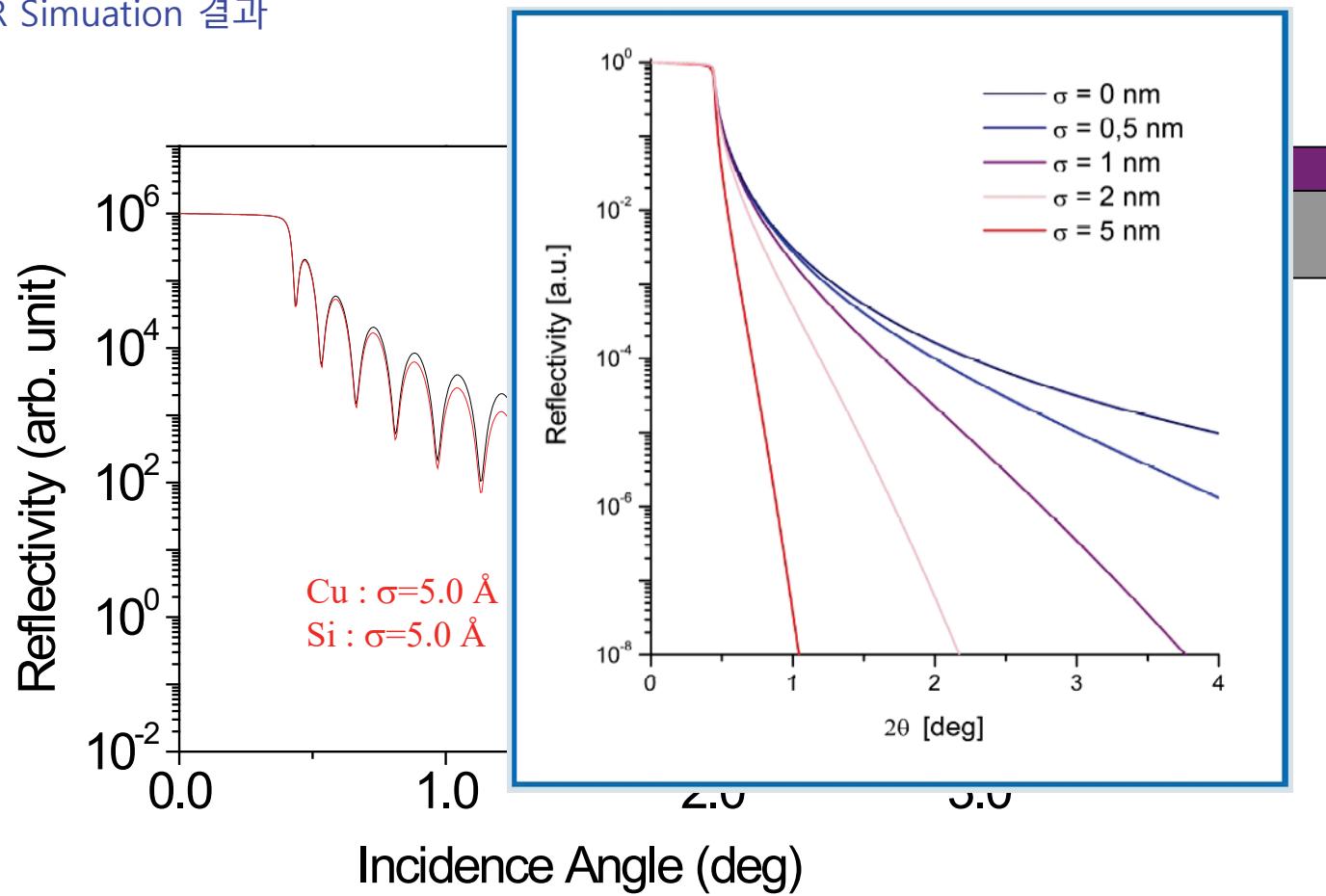
• XRR

- XRR : 두께 변화에 따른 스펙트럼 – 두께 fringes period

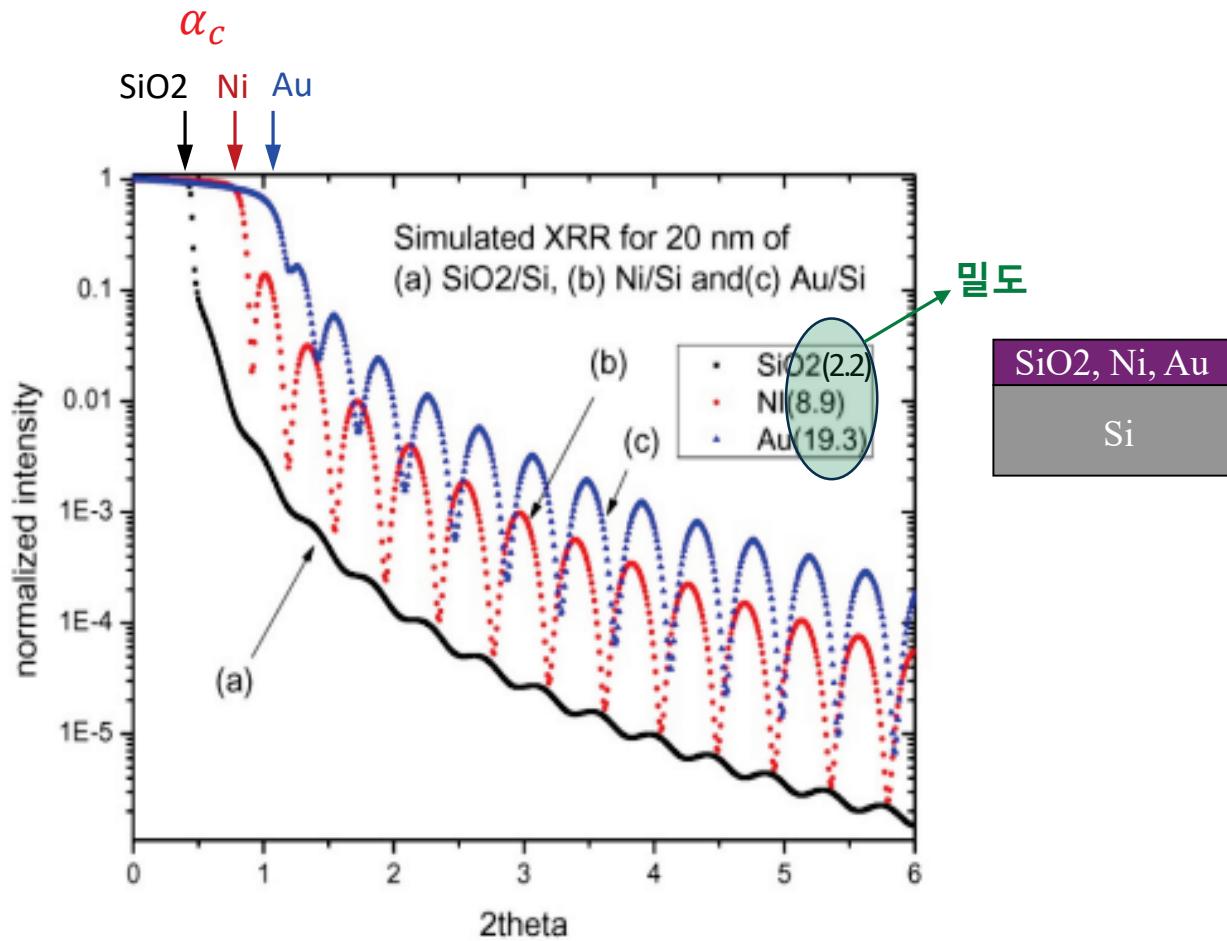


- XRR : 거칠기 변화에 따른 스펙트럼 변화 – profile 기울기, 두께 fringe 진폭

XRR Simulation 결과



- XRR : 밀도 변화에 따른 스펙트럼 변화 – 임계각



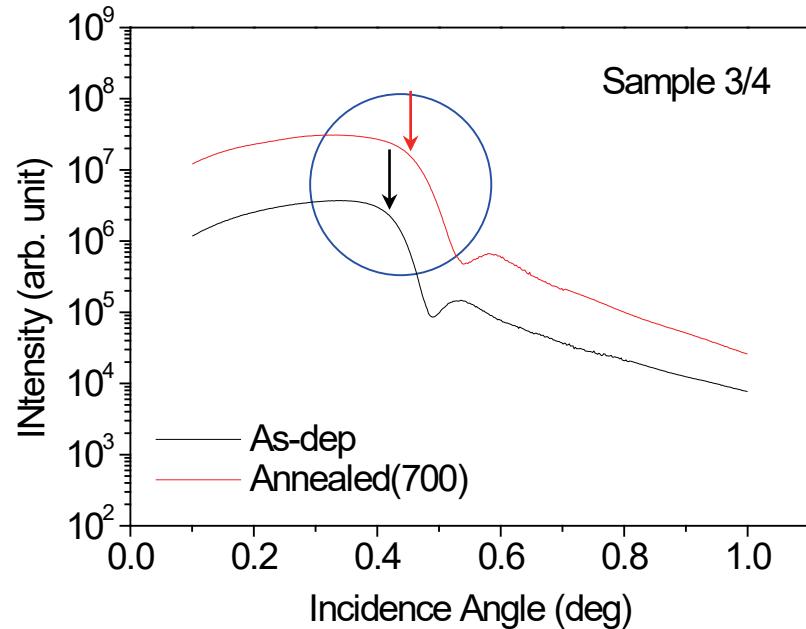
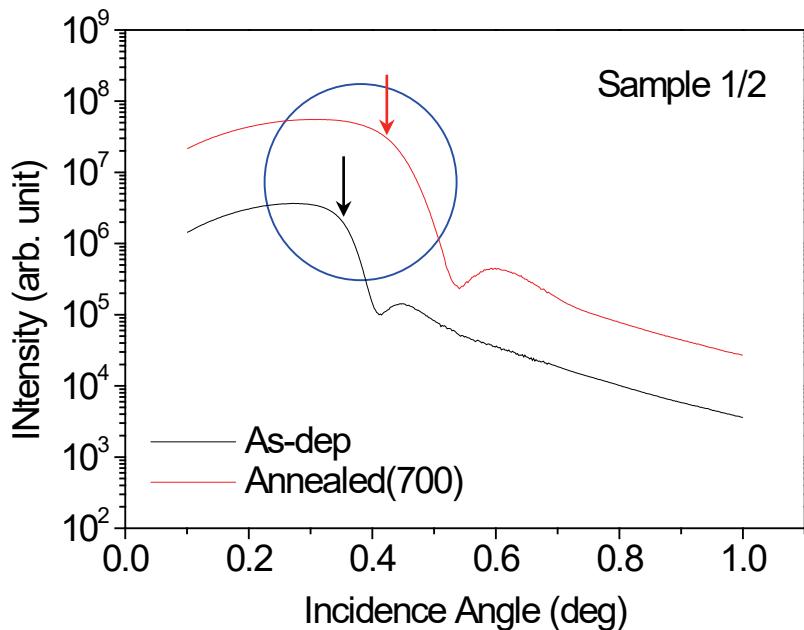
• X-Ray Reflectivity (XRR)

• XRR : 밀도 변화 분석

ALD grown Ru/Si (Ruthenium density: 12.364 g/cm³)

- Annealing 전후의 밀도변화

$$\alpha_c \approx \sqrt{2\delta} = \lambda \sqrt{\frac{r_e \rho_e}{\pi}} \quad (\text{mass density } \rho_m = \frac{\rho_e A}{N Z})$$



	As-dep	Annealed
밀도(g/cm ³)	6.90	9.97

	As-dep	Annealed
밀도(g/cm ³)	9.92	11.2

● XRR: 측정 광학계

• XRR 측정 광학계

• 평행빔 광학계 사용

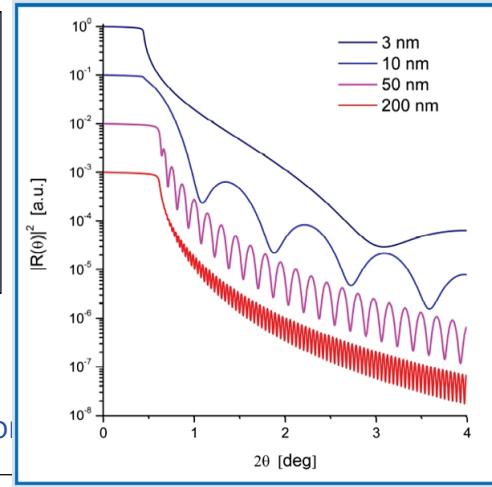
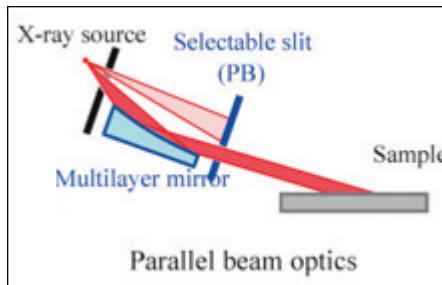
- 입사광학계: 평행빔 X-선 mirror를 기본으로 하여 필요에 따라 조합
- 평행빔 X-선 mirror는 고강도 평행빔을 시료에 입사하여 분해능을 얻을 수 있지만 분해능이 다소 낮음
- 고분해능의 평행빔 광학계는 평행빔 X-선 mirror+입사방법 조합



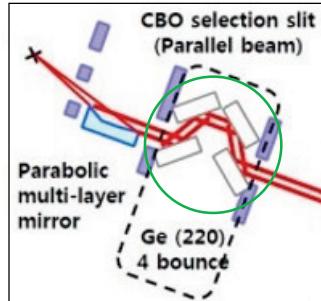
• 광학계 조합 선택기준

→ 두께 fringes 분해를 위해 박막 두께에 근거하여 광학계 선택

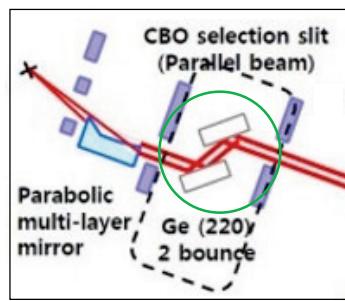
Monochrometer	Multilayer mirror (구조 1)	Ge(220) 2-bounce (구조 2)	Ge(220) 4-bounce (구조 3)
Relative intensity (Reference estimation)	200	10	1
Resolution (Angular divergence)	up to 0.04°	up to 0.02°	up to 0.003°
Wavelength monochromaticity	$K\alpha_1 + K\alpha_2 (+K\beta)$	$K\alpha_1$	Part of $K\alpha_1$
Applicable film thickness	0.5 to 100 nm	50 to 200 nm	200 nm or greater



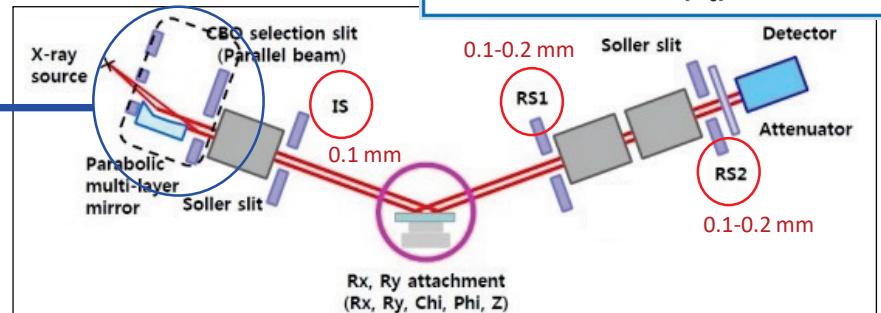
3) 구조 3:
평행빔 X-선 mirror
+ Ge (220)×4B 조합



2) 구조 2:
평행빔 X-선 mirror
+ Ge (220)×2B 조합



1) 구조 1: 평행빔 X-선 mirror



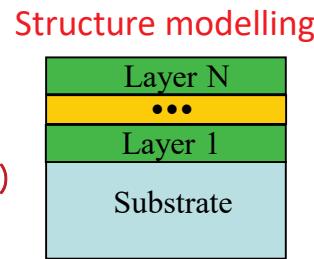
● XRR: Simulation

- XRR 측정 결과 분석 – 일반적으로 simulation and fit 으로 수행

Step 1
입사각에 따른
반사율 곡선 측정

측정 결과
– XRR 곡선

Model
(t_i , ρ_i , σ_i)



Step 2
샘플의 층구조의
모델 설정 및 simulation

Simulation
(계산) 결과

기본적인 background 이론을 이해
→ 합리적인 simulation 결과 도출 가능

Step 3
측정결과와 simulation 결과를
반복 비교 및 재계산으로
가장 좋은 fitting 구함

Data-fitting

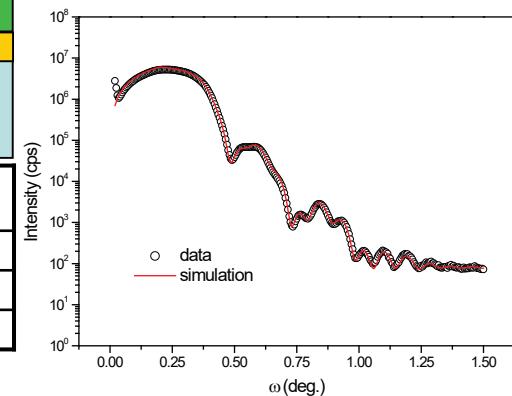
Trial & error method

OK

사용한 fitting 변수를
측정결과로 결정함
(두께, 밀도, 거칠기)

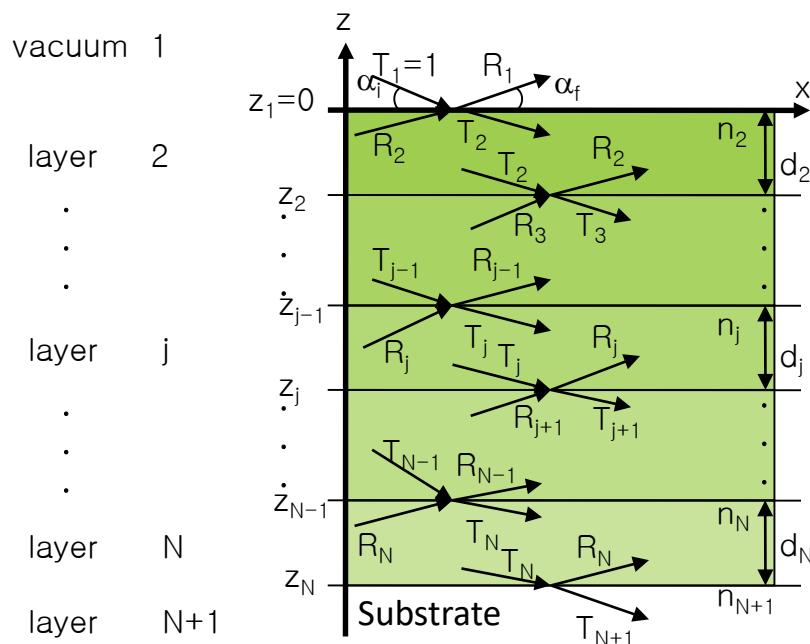
XRR 결과 해석의 예

	thickness (nm)	roughness (nm)	density (g/cm³)
ITO	13.62	1.55	7.13
SiO₂	35.51	1.46	1.97
glass	-	0.10	2.45



• XRR: Simulation

• XRR simulation: 원리



$$X_i = \frac{R_i}{T_i} \quad (\text{Parratt's Recursive Model})$$

$$= \exp(-2ik_{z,j}z_j) \frac{r_{j,j+1} + X_{j+1} \cdot \exp(2ik_{z,j+1}z_j)}{1 + r_{j,j+1} \cdot X_{j+1} \cdot \exp(2ik_{z,j+1}z_j)}$$

$$r_{j,j+1} = \frac{k_{z,j} - k_{z,j+1}}{k_{z,j} + k_{z,j+1}}$$

: Fresnel Reflectivity Coefficient

Reflectivity : R

$$R = |X_1|^2 = |R_1|^2 (T_1 = 1)$$

$$(R_{N+1} = X_{N+1} = 0 \quad \text{from substrate})$$

χ^2 test: χ^2 값의 최소화

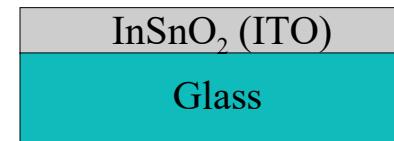
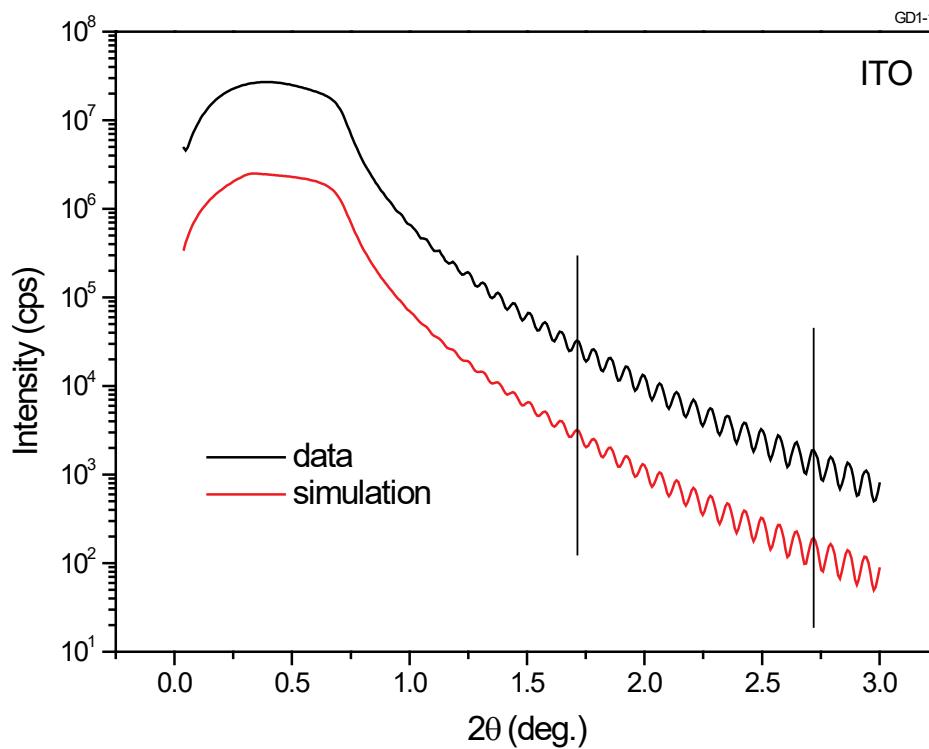
$$\chi^2 = \sum [\log(s \times I_{\text{cal}}) - \log(I_{\text{exp}})]^2$$

Metin Tolan, X-Ray Scattering from Soft-Matter Thin Films, Springer-Berlin (1999)

• XRR: 분석 예

• XRR 분석 결과: 예

ITO(~100nm) / glass

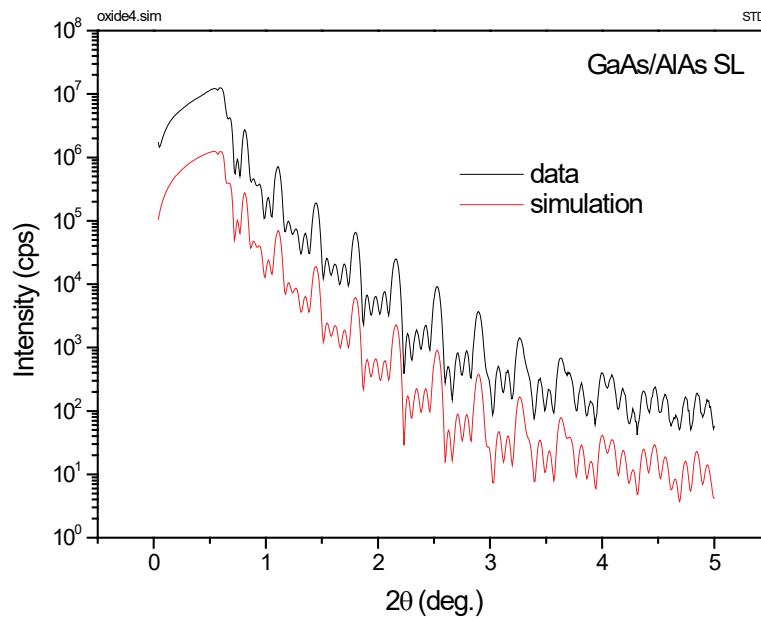


	thickness (nm)	roughness (nm)	density (g/cm ³)
ITO	116.12	0.81	7.01
glass	-	0.10	2.45

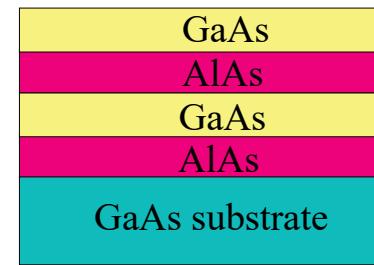
- Fringes 주기 및 반사율의 변화가 서로 잘 일치

● XRR: 분석 예

• XRR 분석 결과: 예



GaAs/AlAs superlattice (MBE)
NMIJ (일본)

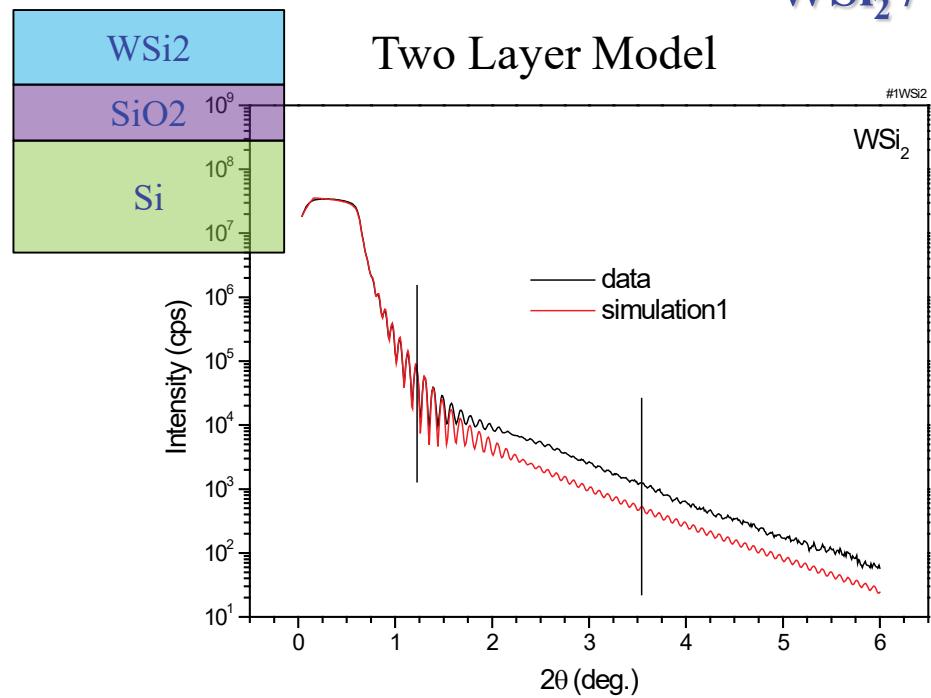


	thickness (nm)	roughness (nm)	density (g/cm ³)	χ^2 (10 ⁻¹)
Oxide	1.41	0.410	3.617	0.15
GaAs	22.71	0.290	5.226	
AlAs	22.97	0.257	3.792	
GaAs	23.29	0.283	5.361	
AlAs	23.12	0.234	3.972	
GaAs	-	-	-	

기관 두께(nm)	NMIJ(일본)	KRISS
Oxide layer	1.182	1.409
GaAs	23.178	22.711
AlAs	22.988	22.970
GaAs	23.287	23.290
AlAs	23.124	23.122
Total thickness	93.759	93.502

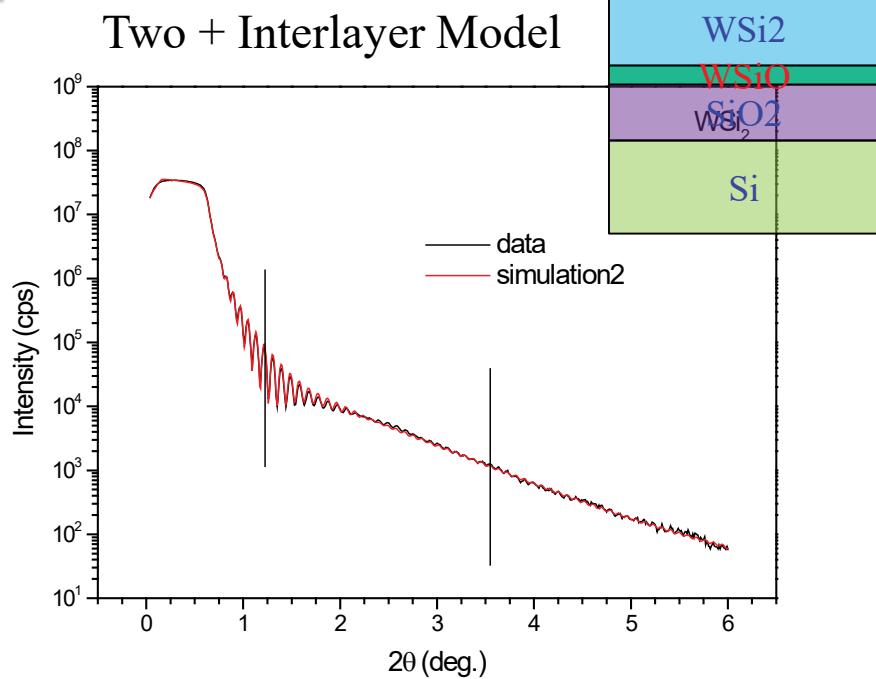
- XRR 분석 결과: 예

WSi₂ / SiO₂ / Si



	thickness (nm)	roughness (nm)	density (g/cm ³)
WSi ₂	85.50	1.79	7.50
SiO ₂	99.25	0.30	2.10
Si	-	0.20	2.33

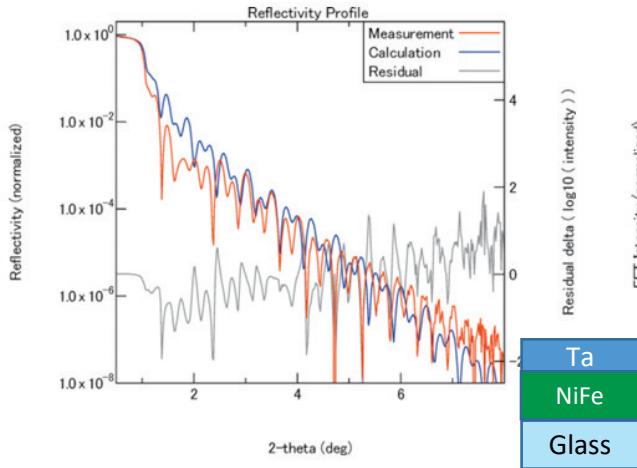
- WSiO의 중간층을 고려했을 때가 합리적임



	thickness (nm)	roughness (nm)	density (g/cm ³)
WSi ₂	83.80	1.86	7.51
(WSiO)	1.45	0.51	9.04
SiO ₂	99.22	0.25	2.11
Si	-	0.29	2.33

• XRR 분석 결과: 예

- 유리 기판 위에 성장한 magnetic Ta/NiFe
 - Nominal 두께: Ta – 20 nm, NiFe – 15 nm
 - “GlobalFit” 사용



Ta/NiFe 두 층 모델의 simulation & fit

Fourier 변환 프로파일
→3rd 층을 보여줌

A 경우가 best fitting을 보여주는 것으로 보아
얇은 층은 Ta 층 위에 있는 것으로 보이며 이것은
Ta이 산화된 Tantalum oxide인 것으로 보여짐



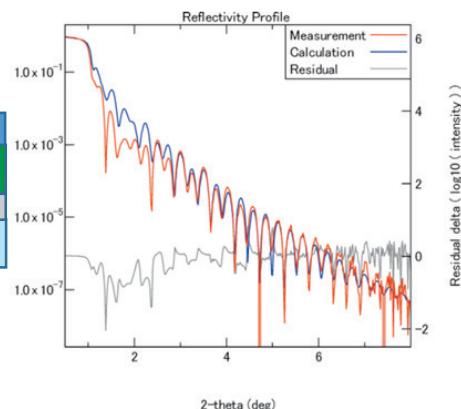
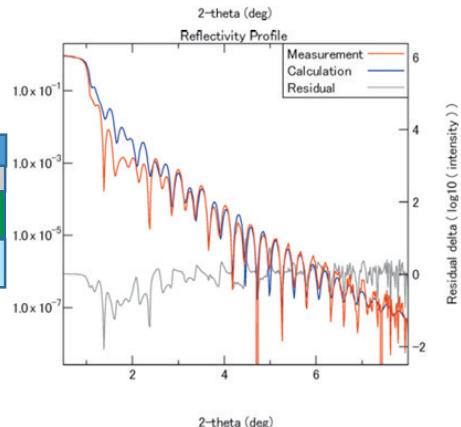
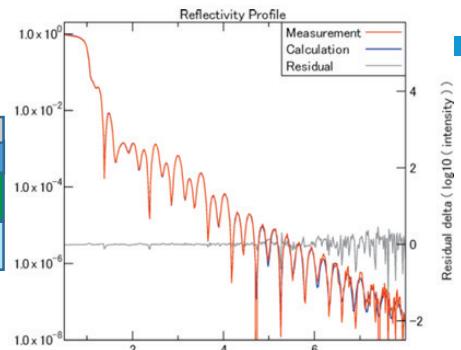
A



B



C



● 내용

1. 복습

- 분말 XRD 기본

2. 박막 및 X-선 박막 측정

- 박막 구조특성

3. X-선 저각입사 Grazing Incidence (GI)의 이해

- 전반사 (Total External Reflection) 및 임계각 (Critical Angle)

- X-선 침투깊이 (Penetration Depth)

- X-선 발자국 (Footprint)

4. 박막 측정 광학계 (Optics)

- 초점 광학계 (Focusing Optics): BB (Bragg-Brentano) 광학계

- 평행빔 광학계 (Parallel Optics): CBO™ (Cross Beam Optics), X-선 mirror

5. GI 응용 박막 측정법

- Out-of-plane XRD: 대칭회절 및 비대칭회절 측정

- Grazing Incidence XRD: GI-XRD (GID)

- In-plane XRD

- X-Ray Reflectivity 측정 (XRR)

6. 정리

THANK YOU
FOR YOUR ATTENTION !

Korea I.T.S. Co., Ltd.
Application Group

김창수 박사/고문

010-5545-5323
changsoo.kim@koreaits.com