

# 박막 XRD 집중 교육 (KAIST 중앙분석센터: KARA)

## Session 1. 다결정 박막/초박막 측정/분석법 이해

A. X-선 기초 및 분말 XRD

3

B. 다결정 박막 XRD

## Session 2. 단결정/에피층 박막 측정/분석법 이해

A. 고분해능 XRD

B. 에피층 변형

C. 로킹커브 (Rocking Curve) & RSM (Reciprocal Space Map) 측정/분석

E. . Si (001) 기판에서 나오는 XRD 피크 의문들?

박막 XRD 집중 교육 (KAIST 중앙분석센터: KARA)

- Session 1 -

# 다결정 (초)박막 측정/분석법 이해 ( $2\theta/\omega$ , GI-XRD, In-Plane XRD, XRR)

2025. 09. 04

김창수 고문/박사

(✉ changsoo.kim@koreaits.com; 🌐 drchangsookim.github.io)

응용기술그룹/한국아이티에스 (Korea ITS)

## ● 내용

### Session 1. 다결정 박막/초박막 측정/분석법 이해

#### A. X-선 기초 및 분말 XRD

- X-선 및 x-선 안전
- 결정 기하학 및 Bragg 회절 법칙
- 분말 XRD

#### B. 다결정 박막 XRD

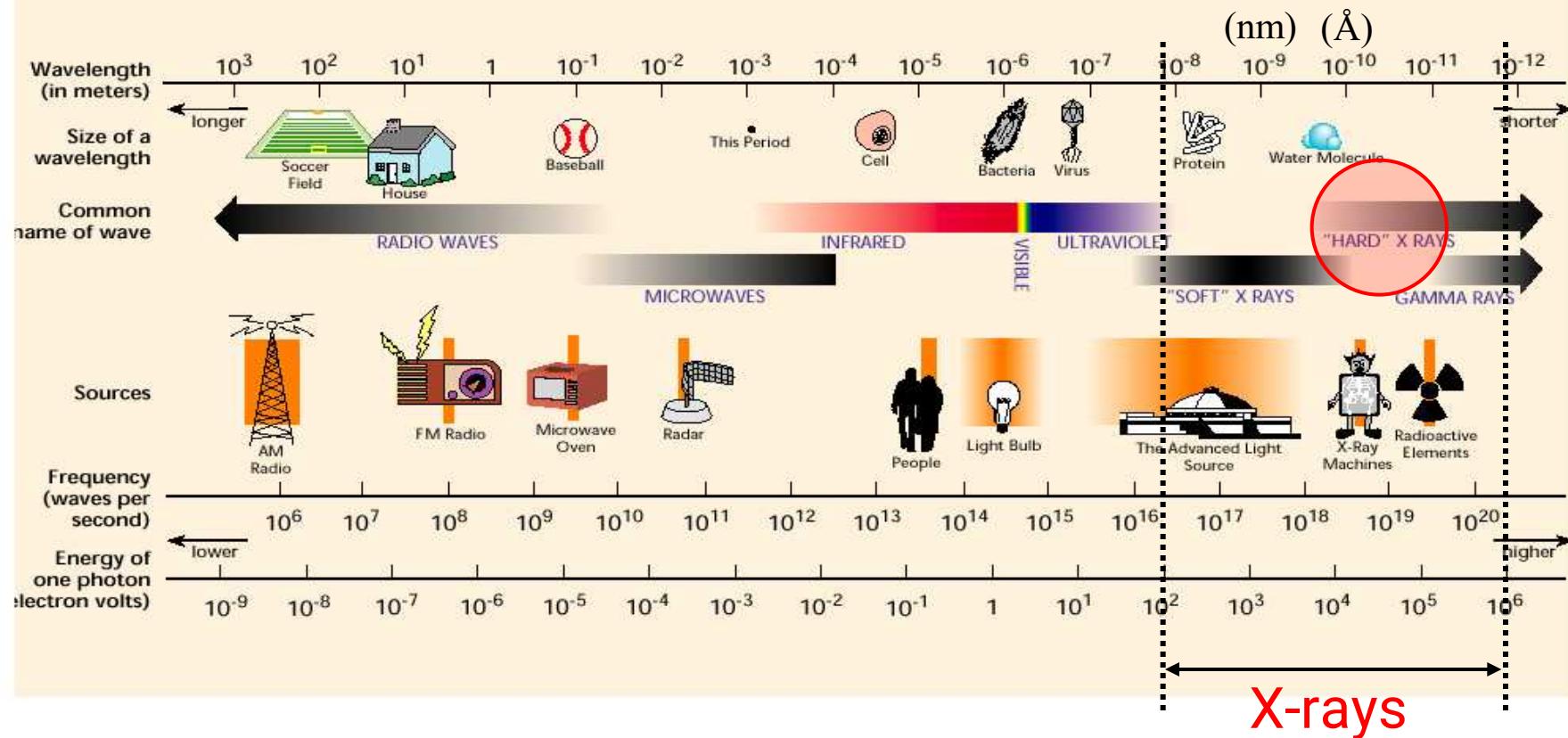
- $2\theta/\omega$  측정
- X-선 저각입사 측정법
  - GI-XRD
  - In-Plane XRD
  - XRR

왜 결정학 또는 결정구조 해석학 (crystallography)에  
X-선이 이용되나 ??? → X-ray Crystallography

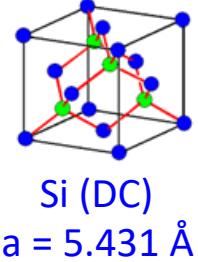
X-선: 전자기파 (Electromagnetic Wave)

- 파장 ( $\lambda$ ) = 0.01 – 10 nm (0.1 – 100 Å)
- 에너지 (E) = 0.125 – 125 keV

# THE ELECTROMAGNETIC SPECTRUM



## 왜 결정학 또는 결정구조 해석학 (crystallography)에 X-선이 이용되나 ??? → X-ray Crystallography

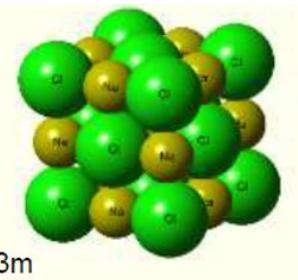


X-선: 전자기파 (Electromagnetic Wave)

- 파장 ( $\lambda$ ) = 0.01 – 10 nm (0.1 – 100 Å)
- 에너지 (E) = 0.125 – 125 keV



NaCl  
Space group 225, Fm-3m  
 $a = 0.562 \text{ nm} (5.62 \text{ \AA})$



x-선의 파장이



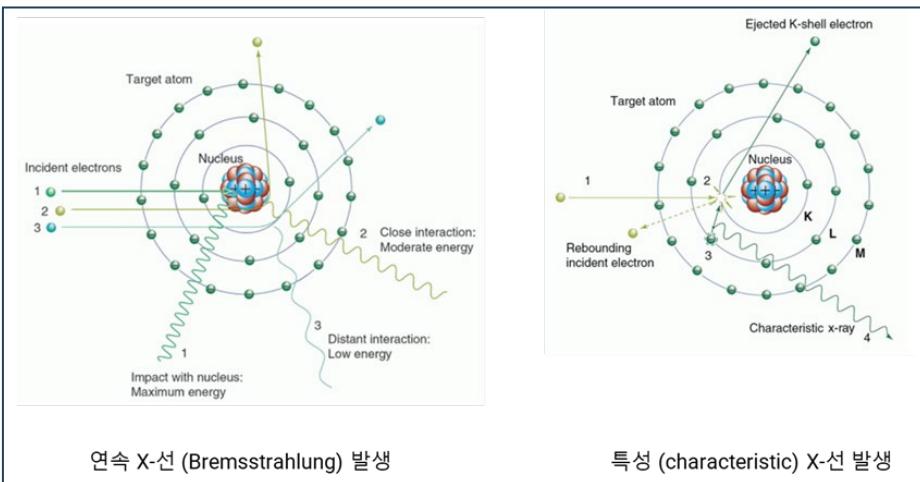
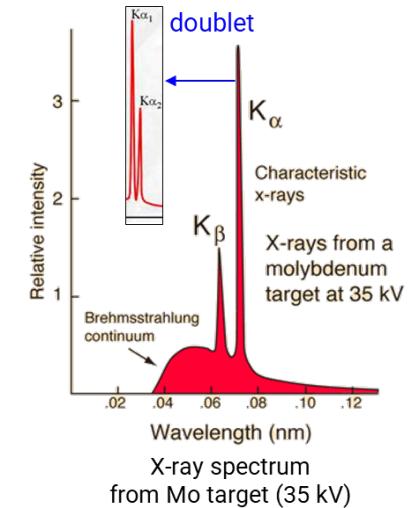
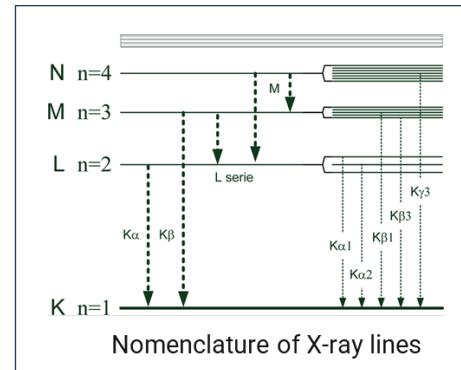
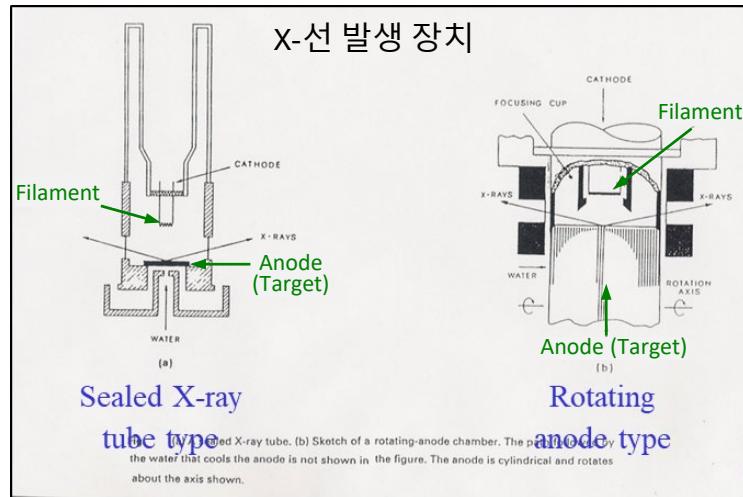
- 결정 (crystal)의 원자간 거리 (interatomic distance)와 비슷하므로

결정에 의하여 x-선의 간섭 (interference)과 회절 (diffraction)이 일어나기 때문

→ 회절 pattern은 결정의 원자 배열에 관한 정보를 제공

# • X-선 발생 및 에너지

## • X-선 발생 및 에너지



## X-선 에너지 (keV) 및 파장 (Å)

Z (at. No.)	Element	Energy and Wavelength					
		Kα1 (keV/Å)	Kα2 (keV/Å)	Kα (keV/Å)	Kβ1 (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
						19.608	0.632
						24.942	0.497

(<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)

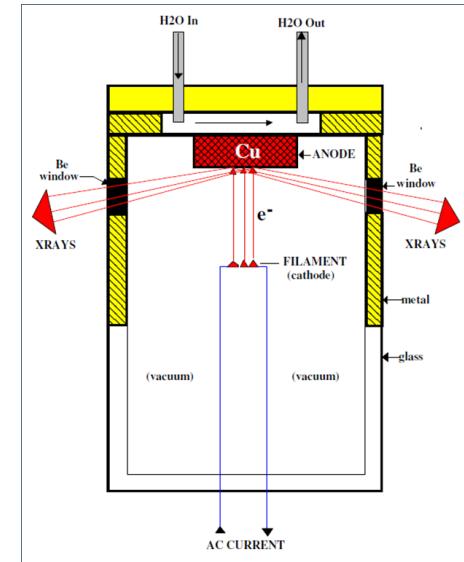
- 인체조직 파괴, burning, sickness : invisible
  - 회절에 이용되는 X-선은 비교적 장파장이므로 인체에 쉽게 흡수되므로 위험요소가 큼



## Protection

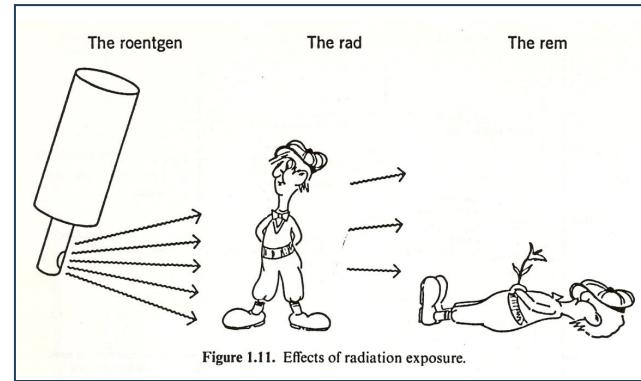
- 일정거리 유지, 차폐,  
인터락 (interlock),  
노출시간 최소화

**SAFETY FIRST !**



X-선 튜브

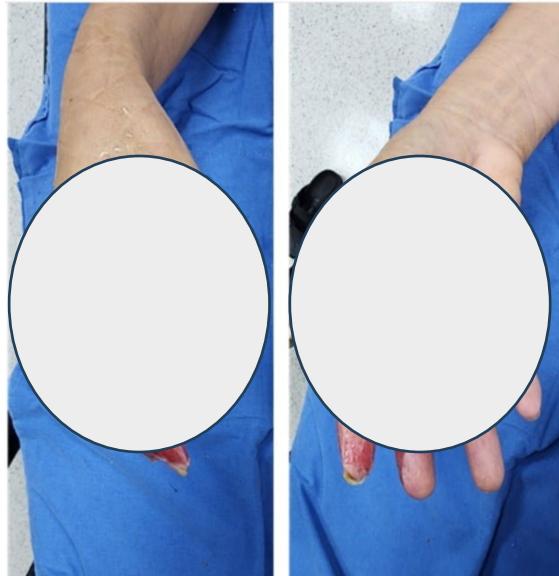
(Tube voltage/Tube current)



2024. 5

## S 전자의 방사선 피폭 사고

- XRF 정비 중
- 인터락 개조: **안전장치 (interlock) 미작동**



(일요주간 · 2024. 9. 9)

# • 결정 구조

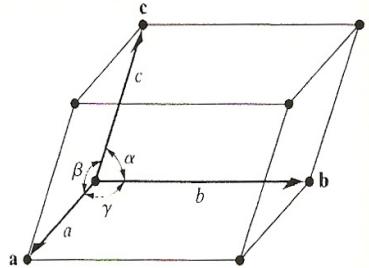
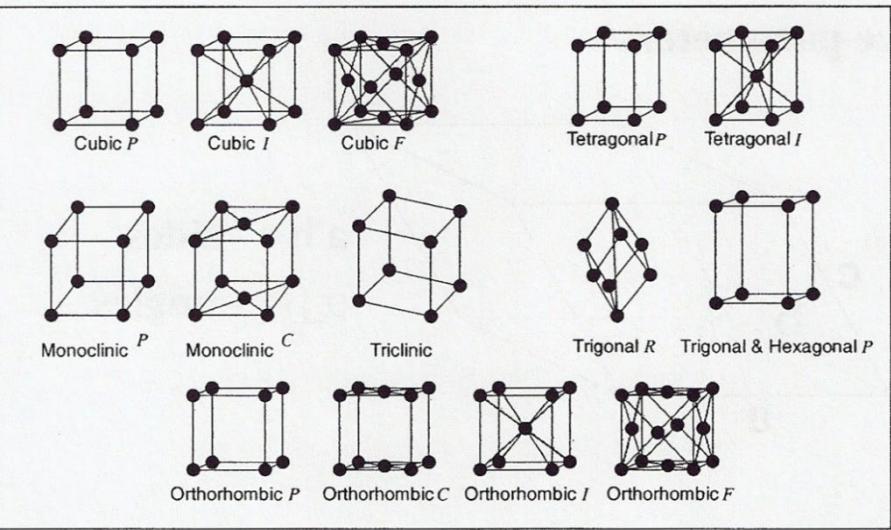


Figure 2-2 (a) Illustration of lattice vector and interaxial angle designations.

격자상수 -  $a, b, c$  : sides  
-  $\alpha, \beta, \gamma$  : angles



The 14 Bravais Lattices

## Crystal Systems (결정계)

TABLE 2.2 CRYSTAL SYSTEMS AND BRAVAIS LATTICES

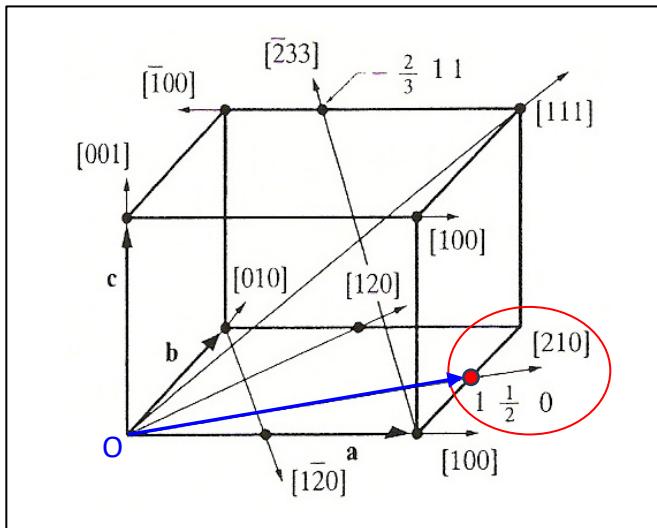
(The symbol ≠ means that equity is not required by symmetry. Accidental equality may occur, as shown by an example in Sec. 2-4.)

System	Axial lengths and angles	Bravais lattice	Lattice symbol
Cubic (입방정계)	Three equal axes at right angles $a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Simple Body-centered Face-centered	P I F
Tetragonal (정방정계)	Three axes at right angles, two equal $a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Si, Ge, diamond (DC) Cu, Al, Ag, Au (FCC) Cr, Mo, ... (BCC)	P I
Orthorhombic (사방정계)	Three unequal axes at right angles $a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Simple Body-centered Base-centered Face-centered	I C F
Rhombohedral* (능면정계)	Three equal axes, equally inclined $a = b = c, \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	Simple	R
Hexagonal (육방정계)	Two equal coplanar axes at $120^\circ$ , third axis at right angles $a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ (\gamma = 120^\circ)$	SiC, GaN, ZnS, Ti, Zr, Mg, Zn, ...	P P C
Monoclinic (단사정계)	Three unequal axes, one pair not at right angles $a \neq b \neq c, \alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	Base-centered	
Triclinic (삼사정계)	Three unequal axes, unequally inclined and none at right angles $a \neq b \neq c, (\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ)$	Simple	P

\* Also called trigonal. (삼방정계)

# • 결정의 방향지수 및 면지수 – 1 (Cubic system)

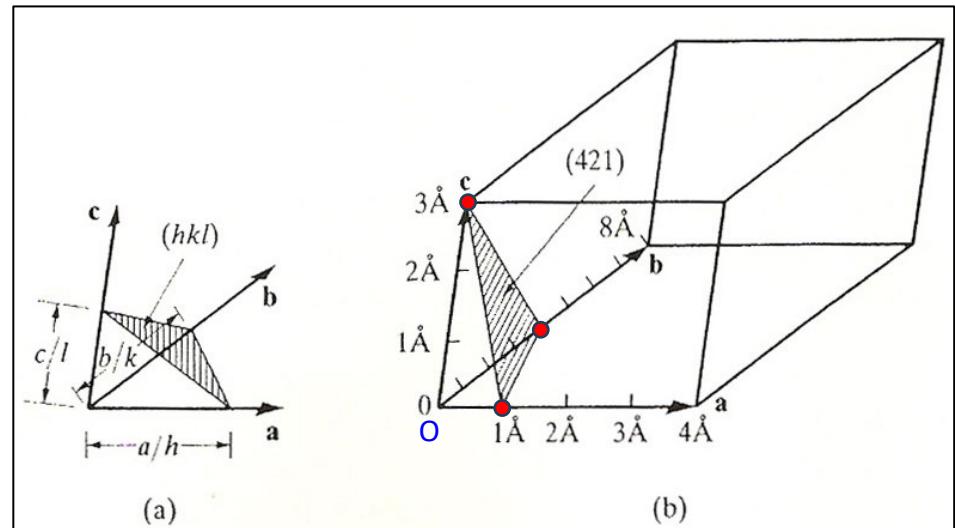
## • 밀러지수 (Miller Index)



방향지수 :  $[uvw]$

“교점 좌표의 정수화”:  
→ 원점을 지나는 방향 벡터

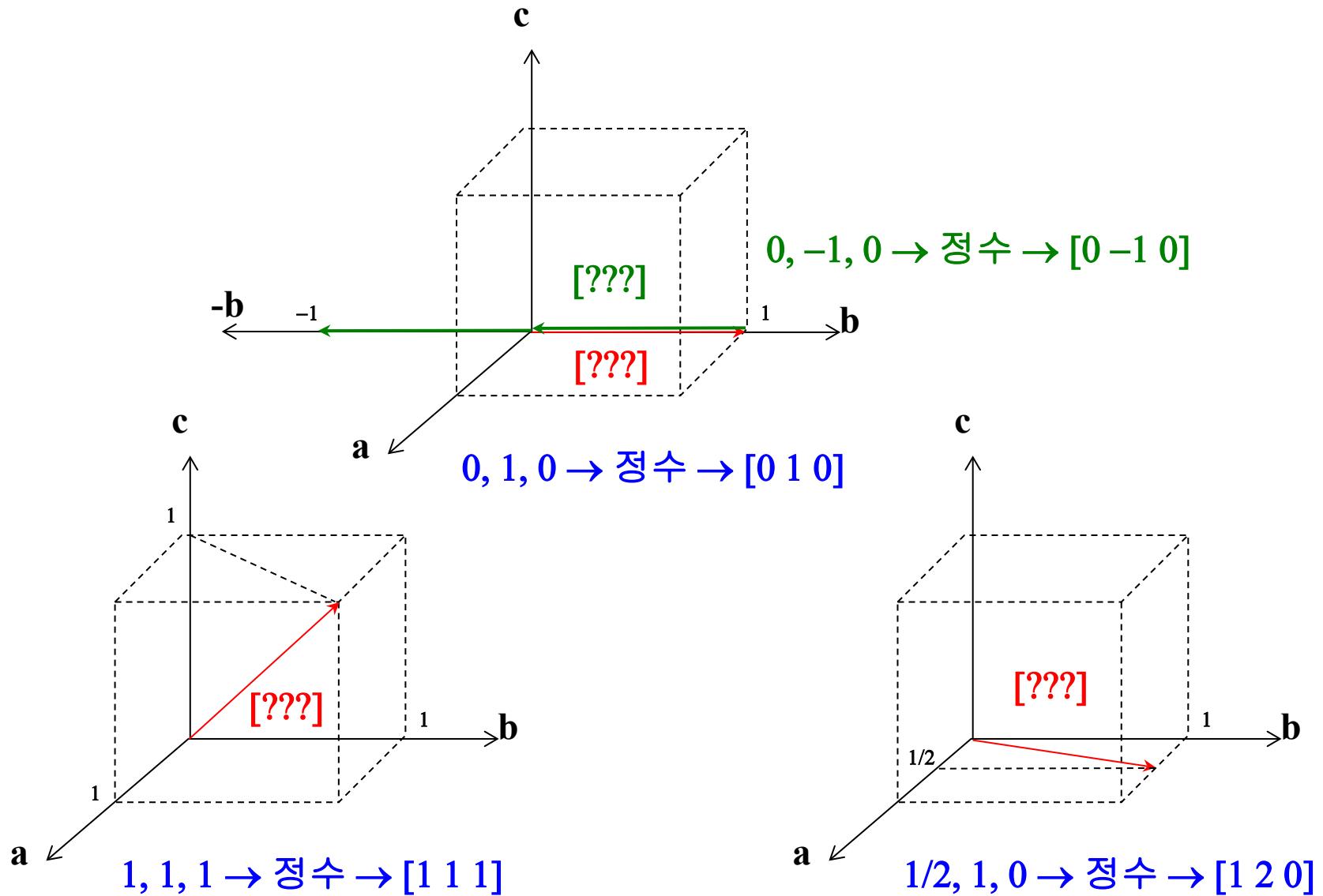
- 1) 교점 좌표 →  $a$ 축: 1,  $b$ 축:  $1/2$ ,  $c$ 축: 0  
→  $1, \frac{1}{2}, 0$
- 2) 좌표의 정수화 → 2, 1, 0
- 3) 방향표시화 →  $[210]$

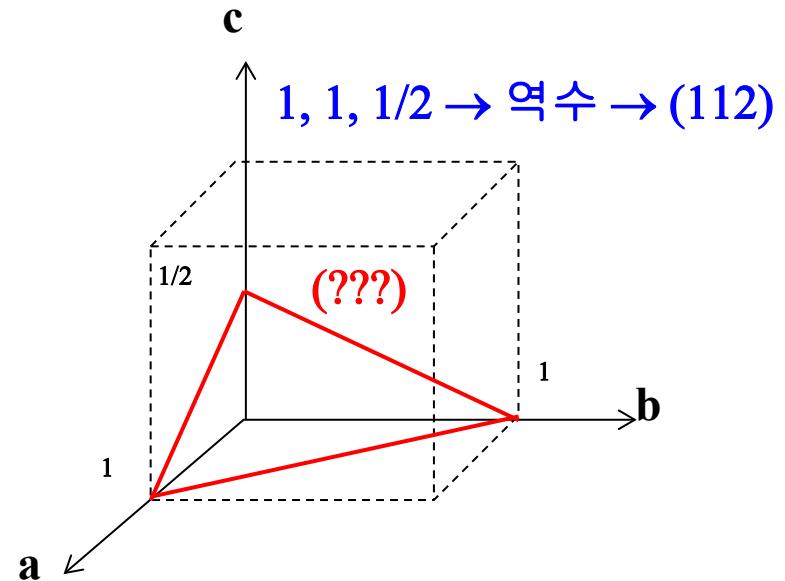
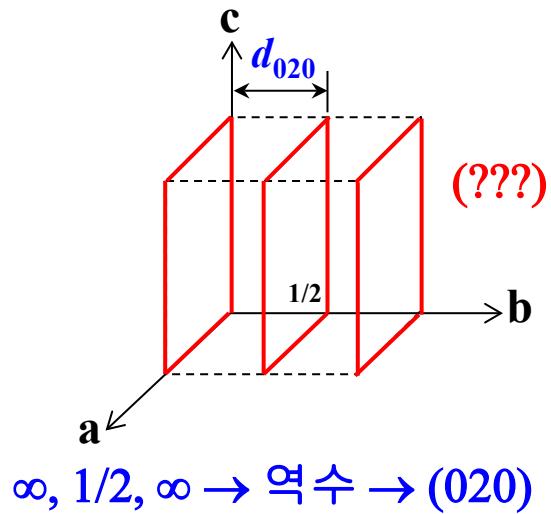
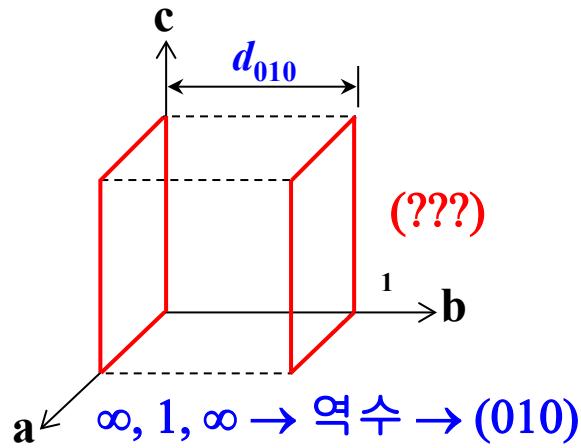


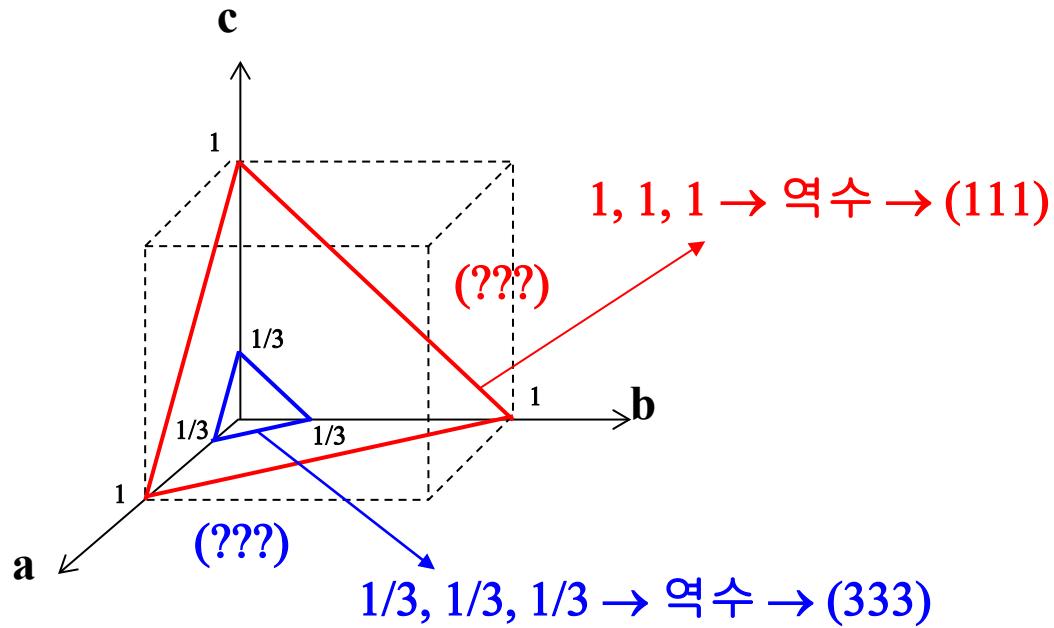
면지수 :  $(hkl)$

“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 →  $(421)$

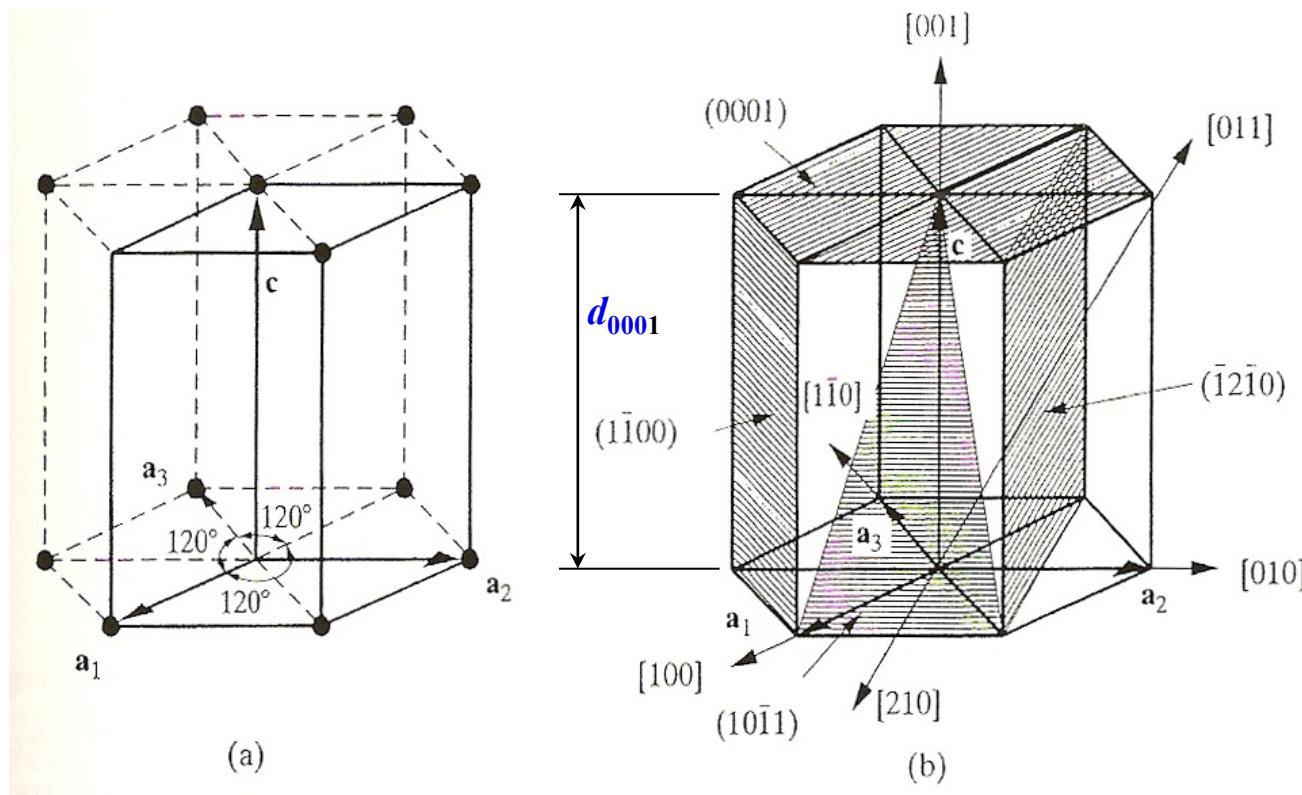






(111) 면과 (333) 면의 상관관계는 ???

## • 결정의 방향지수 및 면지수 – 2 (Hexagonal system)



**Miller indices of directions :**  
 $[uvw]$  or  $[Uvw]$

**Miller-Bravais indices of planes :**  
 $(hkil)$  or  $(hk\cdot l)$  or  $(hkl)$   $\rightarrow h + k = -i$

Hexagonal에서의 방향 및 면지수

## • 면간거리 ( $d_{hkl}$ )

Cubic     $\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$

Tetragonal     $\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$

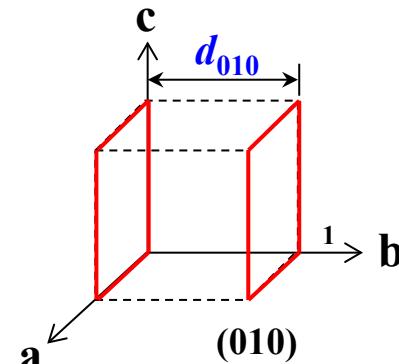
Orthorhombic     $\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$

Hexagonal     $\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left( \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2}$

Monoclinic     $\frac{1}{d^2} = \frac{1}{\sin^2 \beta} \left( \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2 \sin^2 \beta}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} - \frac{2hl \cos \beta}{ac} \right)$

Triclinic    
$$\begin{aligned} \frac{1}{d^2} = & \frac{1}{V^2} [h^2 b^2 c^2 \sin^2 \alpha + k^2 a^2 c^2 \sin^2 \beta \\ & + l^2 a^2 b^2 \sin^2 \gamma + 2hkabc^2 (\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma) \\ & + 2kla^2 bc (\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha) + 2hlab^2 c (\cos \alpha \cos \gamma - \cos \beta)] \end{aligned}$$

Where,  $V$  is the cell volume.



Cubic  $\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$

(002) 의 면간거리 ?

Tetragonal  $\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$

$$\frac{1}{d^2} = \frac{0^2 + 0^2 + 2^2}{a^2} = \frac{4}{a^2} \rightarrow d = \frac{a}{2}$$

Orthorhombic  $\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$

Hexagonal  $\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left( \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2}$

(0002) 의 면간거리 ?

Monoclinic  $\frac{1}{d^2} = \frac{1}{\sin^2 \beta} \left( \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2 \sin^2 \beta}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} - \frac{2hl \cos \beta}{ac} \right)$

Triclinic 
$$\begin{aligned} \frac{1}{d^2} = & \frac{1}{V^2} [h^2 b^2 c^2 \sin^2 \alpha + k^2 a^2 c^2 \sin^2 \beta \\ & + l^2 a^2 b^2 \sin^2 \gamma + 2hkabc^2 (\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma) \\ & + 2kla^2 bc (\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha) + 2hlab^2 c (\cos \alpha \cos \gamma - \cos \beta)] \end{aligned}$$

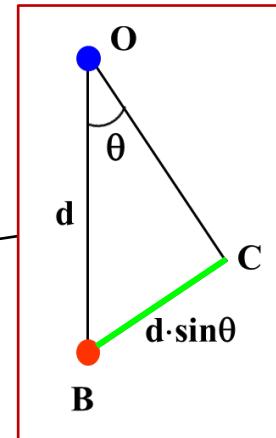
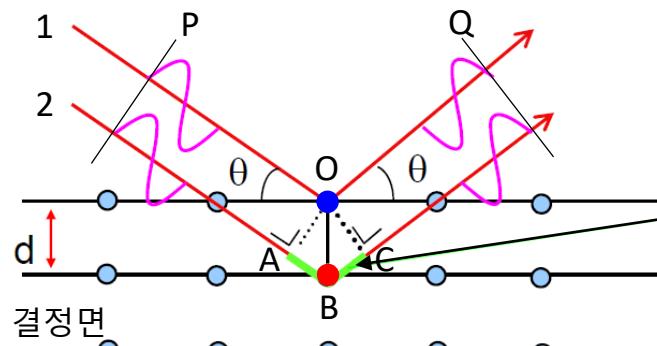
Where,  $V$  is the cell volume.

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left( \frac{0^2 + 0 + 0^2}{a^2} \right) + \frac{2^2}{c^2} = \frac{4}{c^2} \rightarrow d = \frac{c}{2}$$

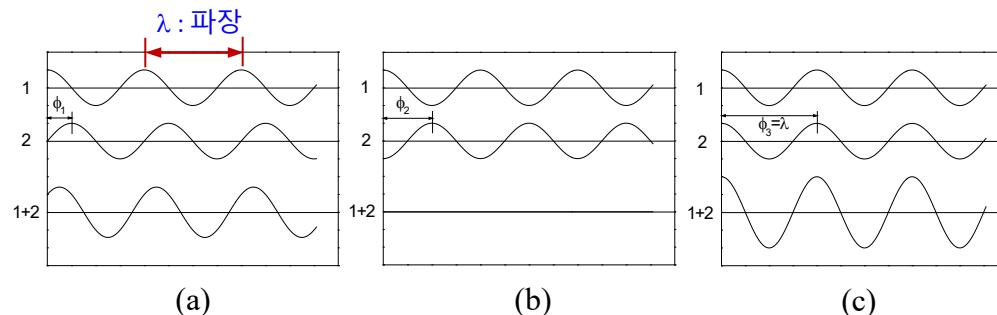
# • Bragg 법칙

## • 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

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

$\lambda$  : X-선 파장  
 $n$  : 회절차수 (1,2,3,...)  
 $d$  : 면간거리  
 $\theta_B$  : Bragg 각도

- Bragg 법칙

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

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

$$\lambda = 2 \frac{d}{n} \sin \theta_{B(n)}$$

- $n$  (1, 2, 3, ...)의 의미?
  - 회절차수?

- 면간거리가  $d_1$ 인 회절면에 대하여,

- $n=1$  경우,  $d_1$ 의 1차 회절  $\rightarrow 1 \cdot \lambda = 2d_1 \sin \theta_{B(n=1)}$

- $n=3$  경우,  $d_1$ 의 3차 회절  $\rightarrow 3 \cdot \lambda = 2d_1 \sin \theta_{B(n=3)}$   
 $\rightarrow 1 \cdot \lambda = 2(d_1/3) \sin \theta_{B(n=3)} \rightarrow d_1/3$  의 1차 회절

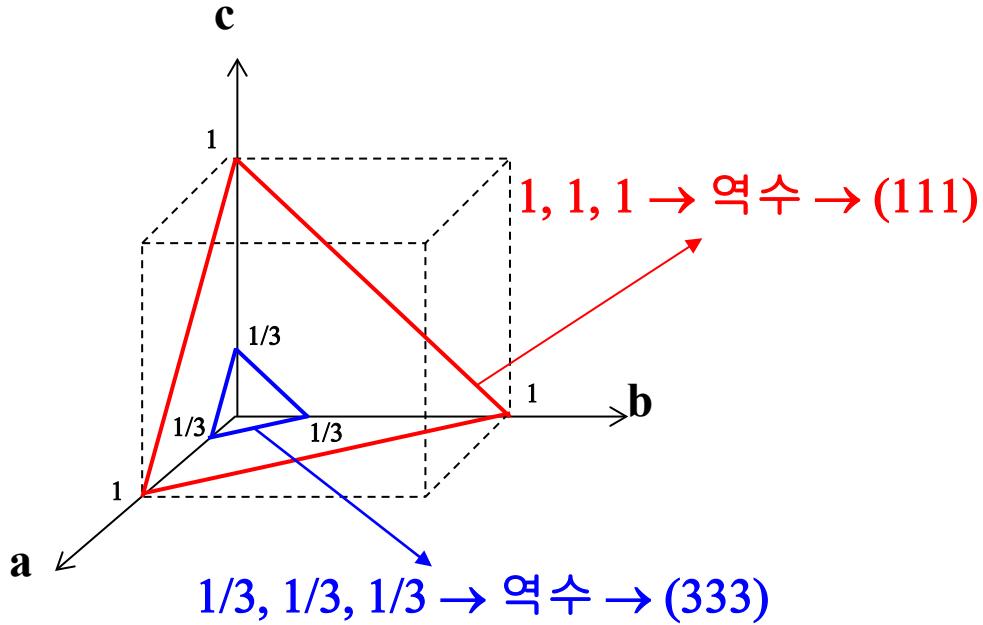
즉,  $d_1$ 의 3차 회절 ( $n=3$ )은 면간거리  $d_1/3$ , Bragg 각도가  $\theta_{B(n=3)}$  인 회절면의 1차 회절!

$d_3 \equiv d_1/3$  라고 두면

  $d_3 \equiv d_1/3$  ???

$d_3$  의 1차 회절에 해당하는 회절면임

• 회절차수  $n$  의 의미



(111) 면과 (333) 면의 상관관계는 ???

- Cubic 결정에서의 면간거리

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$$

- (111) & (333) 면의 면간거리?

$$d_{111}^2 = \frac{a^2}{1^2+1^2+1^2} = \frac{a^2}{3}, \quad d_{111} = \frac{a}{\sqrt{3}}$$

$$d_{333}^2 = \frac{a^2}{3^2+3^2+3^2} = \frac{a^2}{27}, \quad d_{333} = \frac{a}{3\sqrt{3}}$$

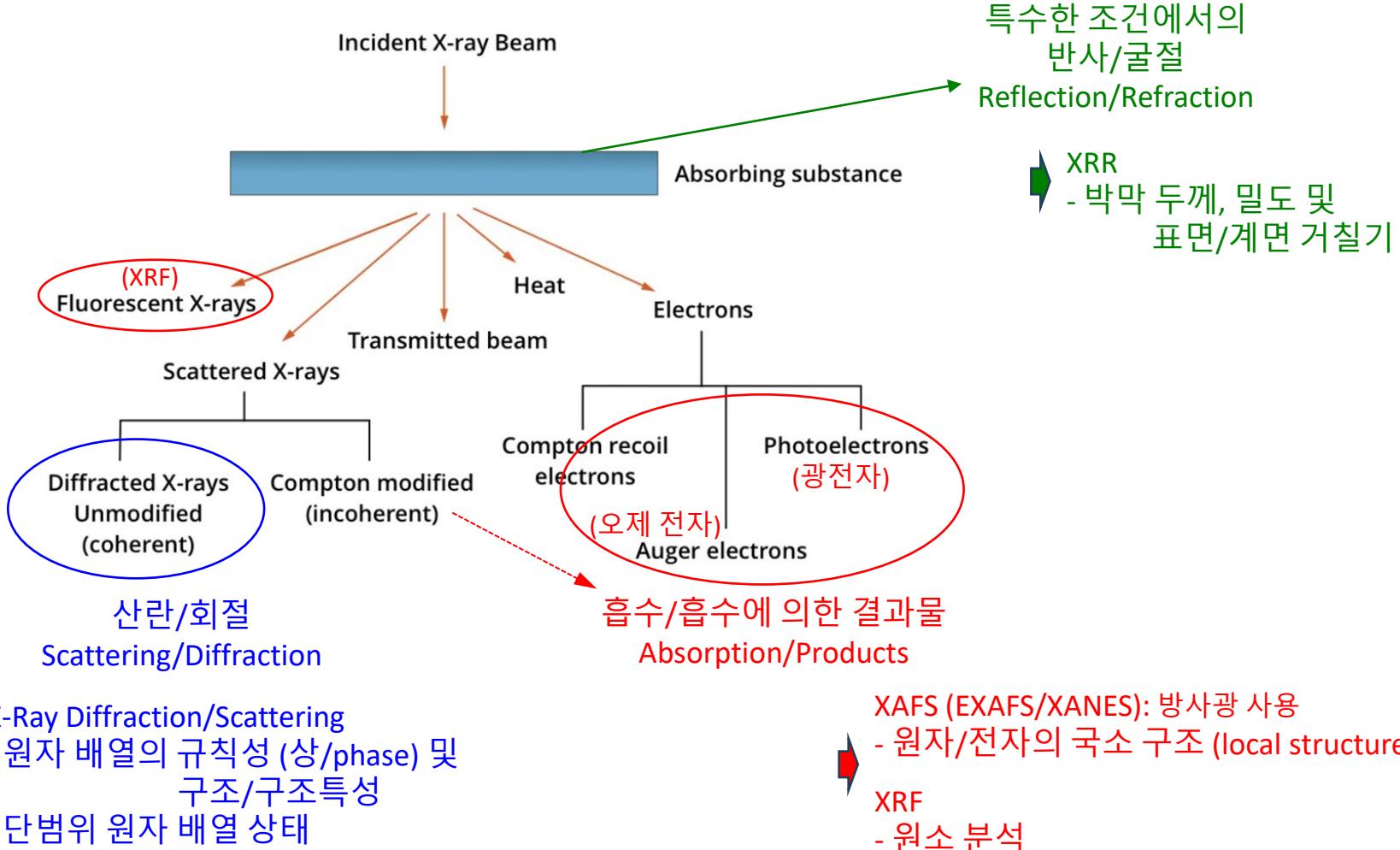
따라서,

$$d_{333} = \frac{d_{111}}{3}$$

(333) 회절은 (333) 회절의 1차 회절  
(111) 회절의 3차 회절

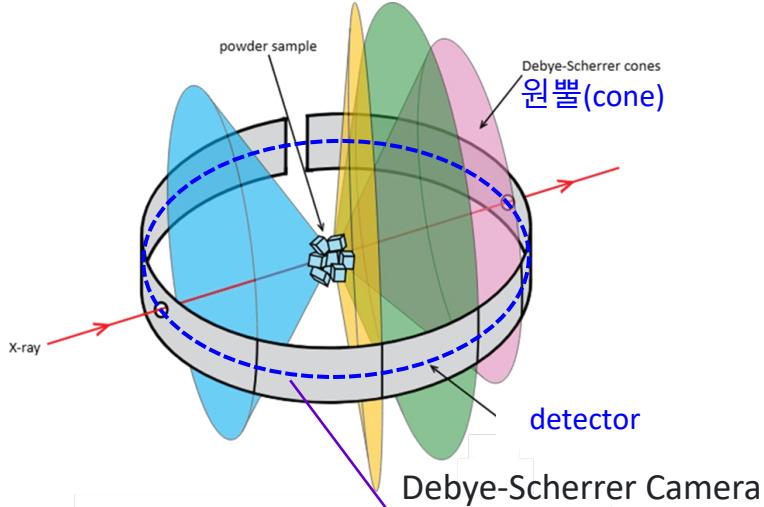
# • X-선 – 물질의 상호 작용 (X-ray – Matter Interaction)

Interaction of X-rays with matter

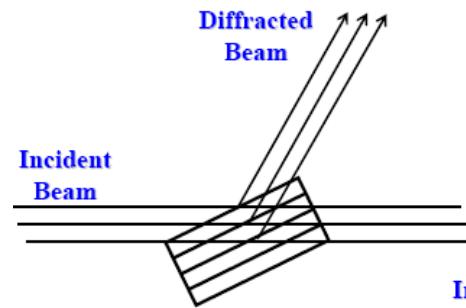


# • 분말 XRD

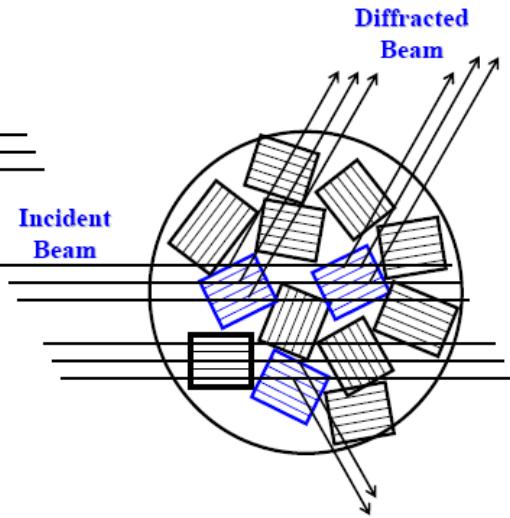
- 분말 회절 vs. 단결정 회절



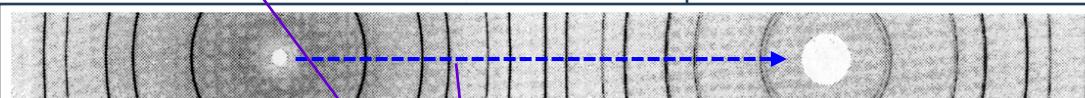
## Single Crystal Diffraction



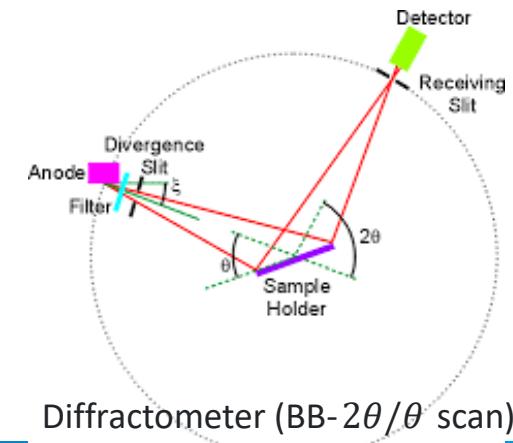
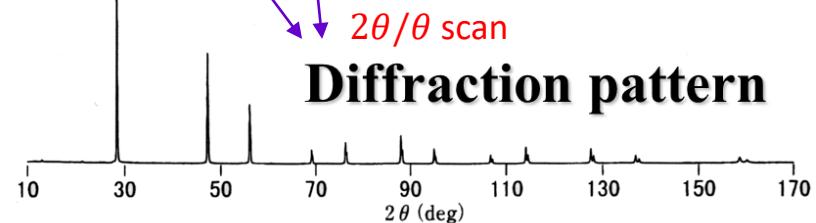
## Powder Diffraction



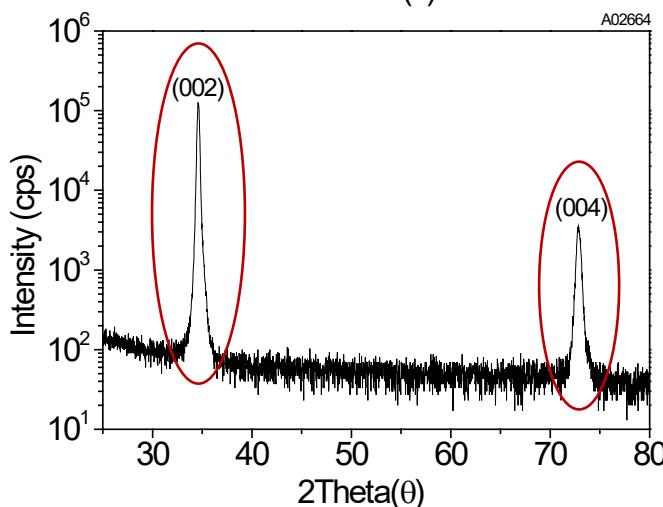
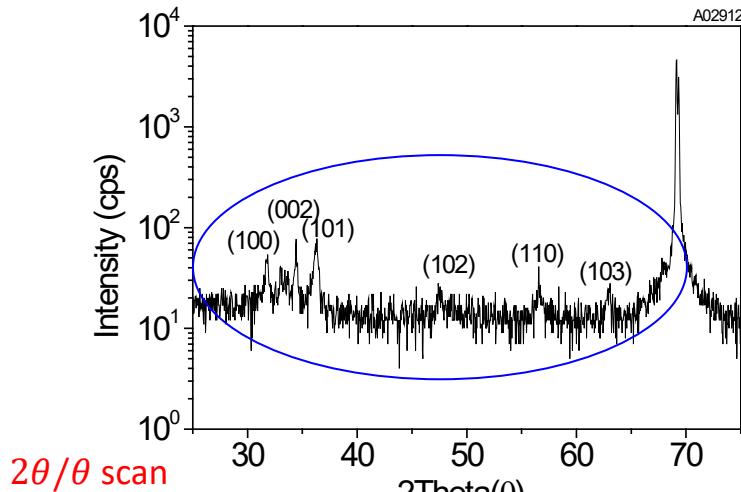
In powder diffraction only a small fraction of the crystals (shown in blue) are correctly oriented to diffract.



**Debye-ring pattern**



• 분말 회절 vs. 단결정 회절: ZnO 박막



PDF # 361451, Wavelength = 1.540598 (Å)									
ZnO									
Zinc Oxide									
Ref: McMurtrie, H et al., Powder Diffraction, 1, 76 (1986)									
Fixed Slit	Intensity								
0	25	50	75	100	125	142.92	2 5°		
2 $\theta$	Int-f	h	k	l	2 $\theta$	Int-f	h	k	l
31.770	57	1	0	0	72.562	2	0	0	4
34.422	44	0	0	2	6.955	4	2	0	2
36.253	100	1	0	1	81.370	1	1	0	4
47.539	13	1	0	2	89.607	7	2	0	3
56.603	32	1	1	0	92.784	3	2	1	0
62.864	29	1	0	3	95.304	6	2	1	1
66.380	4	2	0	0	98.613	4	1	1	4
67.963	23	1	1	2	102.94	2	2	1	2
69.100	11	2	0	1	104.13	5	1	0	5

ZnO

ceramic

증착 방법 : 초음파 화학법

- 다결정 박막으로 성장

ZnO

glass

증착 방법 : RF Sputter

- 강한 Texture를 갖고 성장  
: (00l)

## • 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)

# • 분말 XRD: Bragg-Brentano 광학계

## • 초점 광학계 (Focusing optics)

### - Bragg-Brentano (BB) 초점 광학계

#### • Bragg-Brentano (BB) 초점 광학계

##### • 기하학적 구조/특징 (그림)

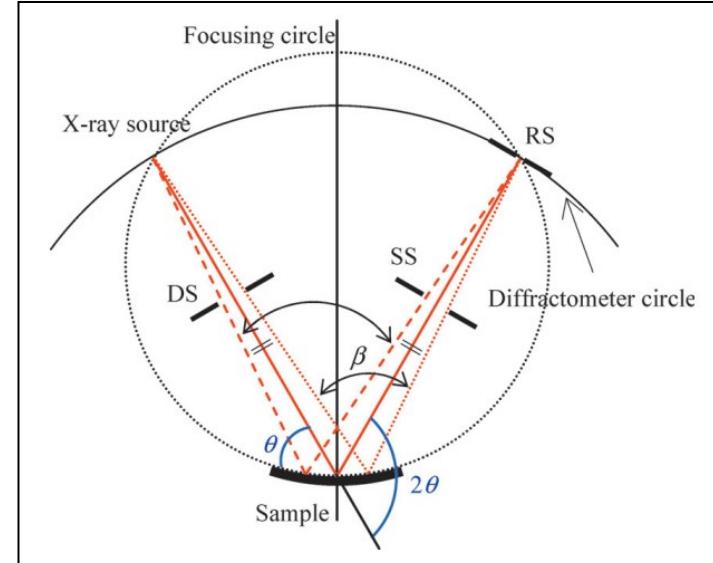
- 샘플은 회절기 circle의 중심에 위치
- X-선 소스 및 RS는 회절기 circle에 위치
- 샘플에서 회절된 분산빔이 RS에서 초점이 맷힘
- X-선 소스, 샘플 및 RS의 위치가 초점원 (focusing circle)을 형성
- 초점원의 반경은 회절각  $2\theta$ 에 따라 변함

##### • 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

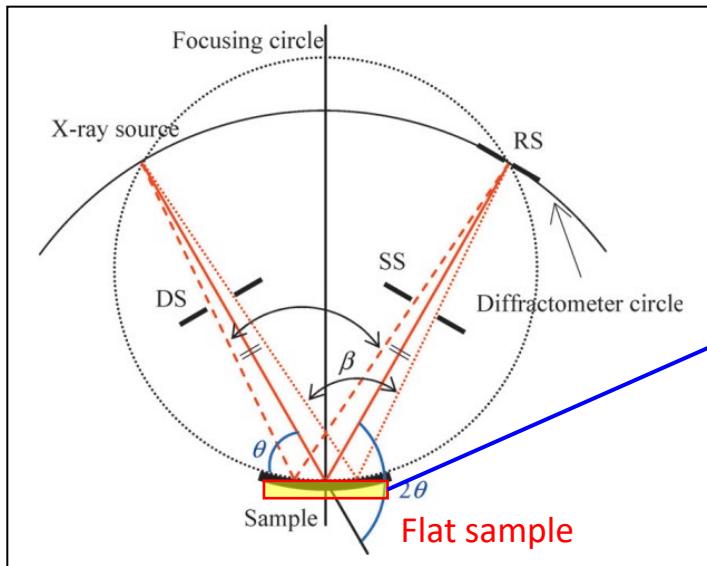
- 분산하는 입사빔을 모두 사용 → 높은 강도/높은 분해능 장점
- 일반적으로  $2\theta/\theta$  ( $\theta/2\theta$ ) 측정  
→  $\theta : 2\theta = 1 : 2$  의 각속도 비율 유지  
→ 표면에 평행한 대칭회절면 측정



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

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

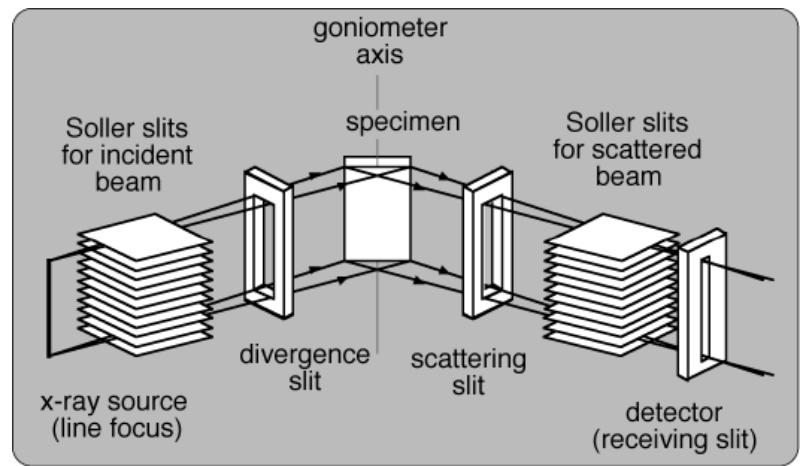
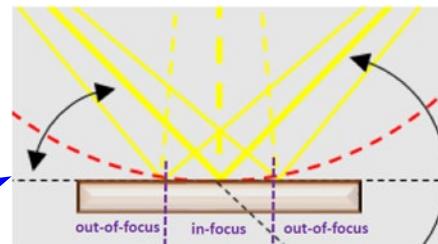
## • Bragg-Brentano (BB) Parafoocusing 광학계



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

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

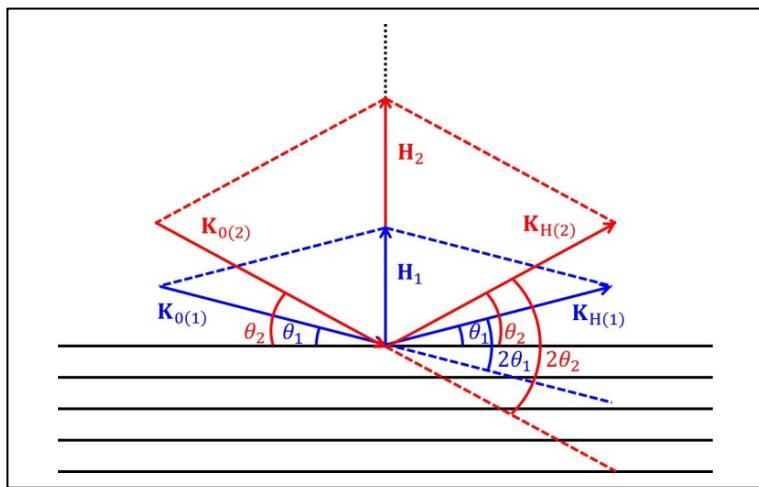
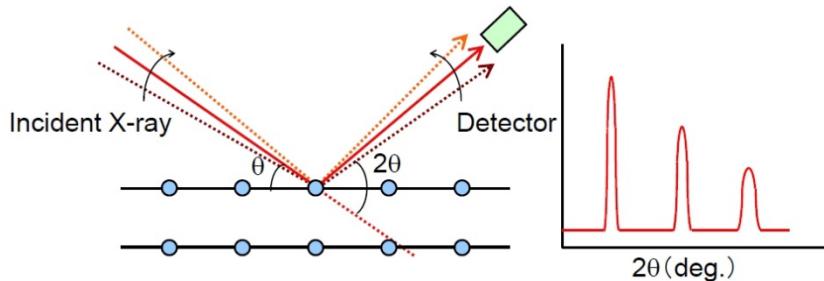
Para-focusing geometry (para- : similar to)



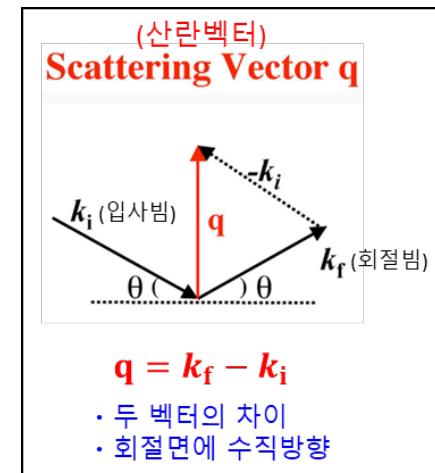
BB Para-focusing Geometry 도식도

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

- $2\theta/\theta$  (or  $\theta/2\theta$ ) 스캔
- X-선 입사각 ( $\theta$ )과 디텍터 각도 ( $2\theta$ )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

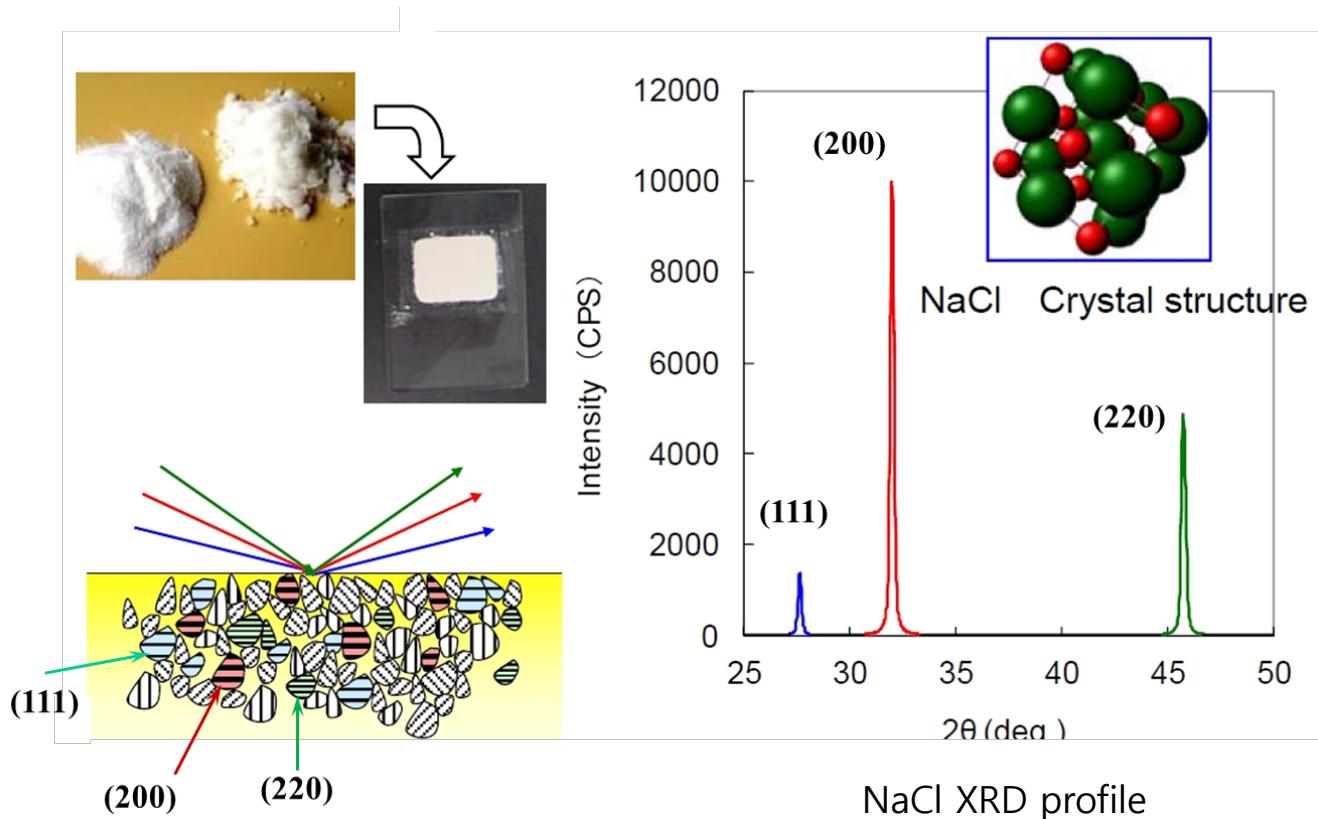


산란벡터 (scattering vector)  $H (= K_H - K_0)$



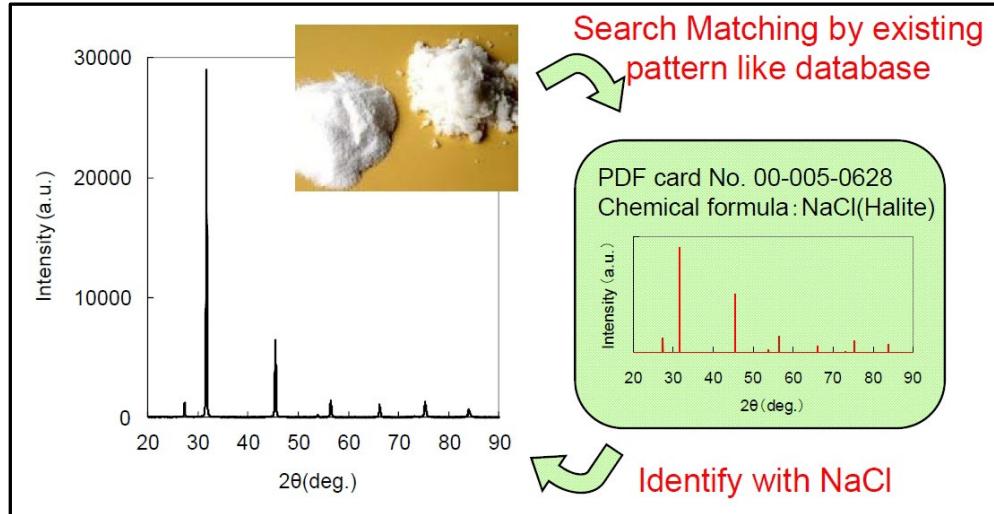
$$\begin{aligned} H &= q \\ k_i &= K_0 \\ k_f &= K_H \end{aligned}$$

- $2\theta/\theta$  (or  $\theta/2\theta$ ) 스캔
- X-선 입사각 ( $\theta$ )과 디텍터 각도 ( $2\theta$ )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

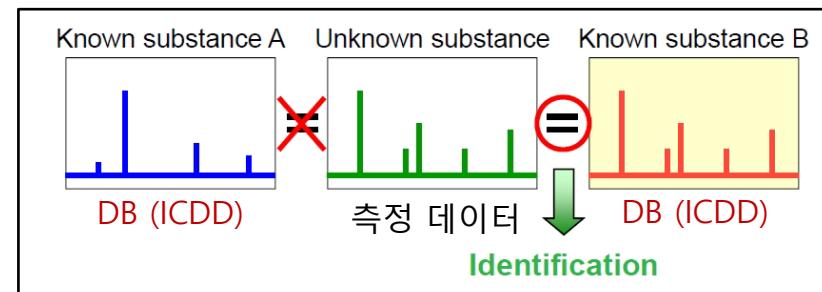


# • 상분석 (Phase Identification) - 정성분석

- 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

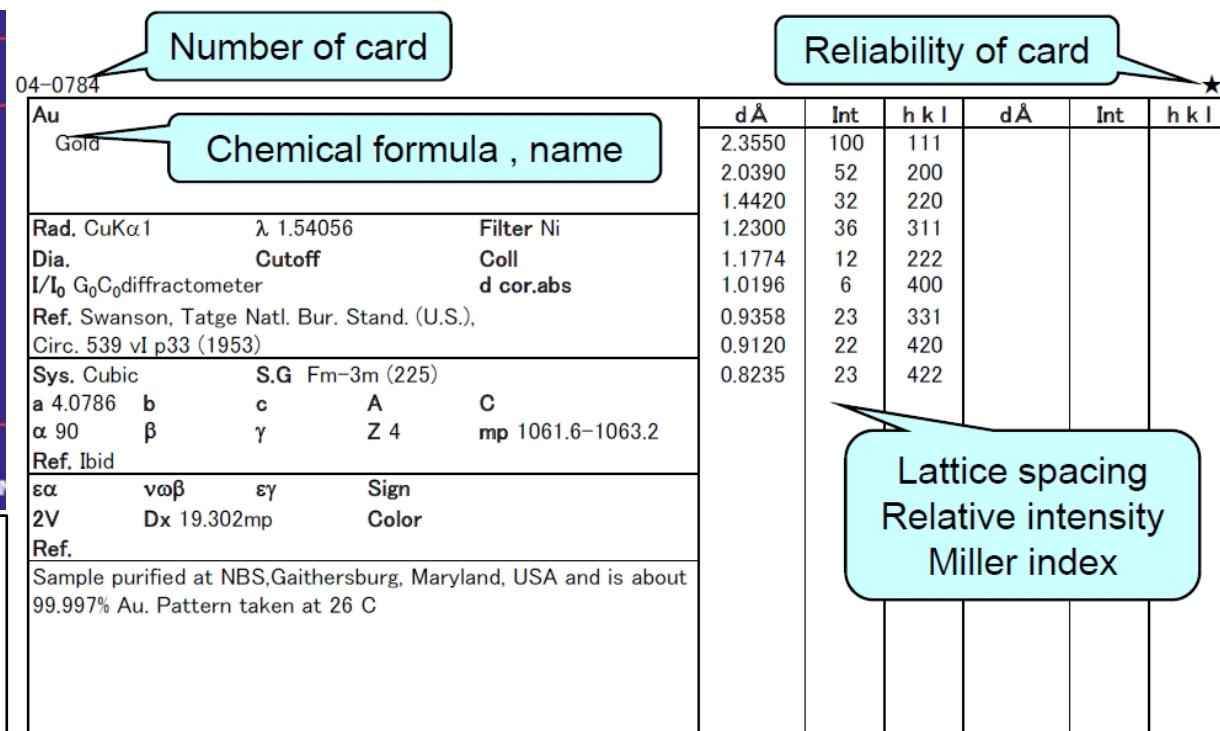
- ICDD is widely used as a standard of powder diffraction data.
  - As for the card of ICDD, crystallographic data, a measurement condition, etc. are indicated on one card about one substance.
  - Reference : ASTM → JCPDS → ICDD  
(Joint Committee on Powder Diffraction Standards [JCPDS] Card)

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
<b>Total No. of Data Sets</b>	<b>274,443</b>
New Entries	9,316
No. with atomic coordinates	0
Reference Intensity Ratio - I/I <sub>c</sub>	178,318
Experimental Digital Patterns	0
Calculated Digital Patterns	0

**Table 2.**

**INTERNATIONAL CENTRE FOR DIFFRACTION**

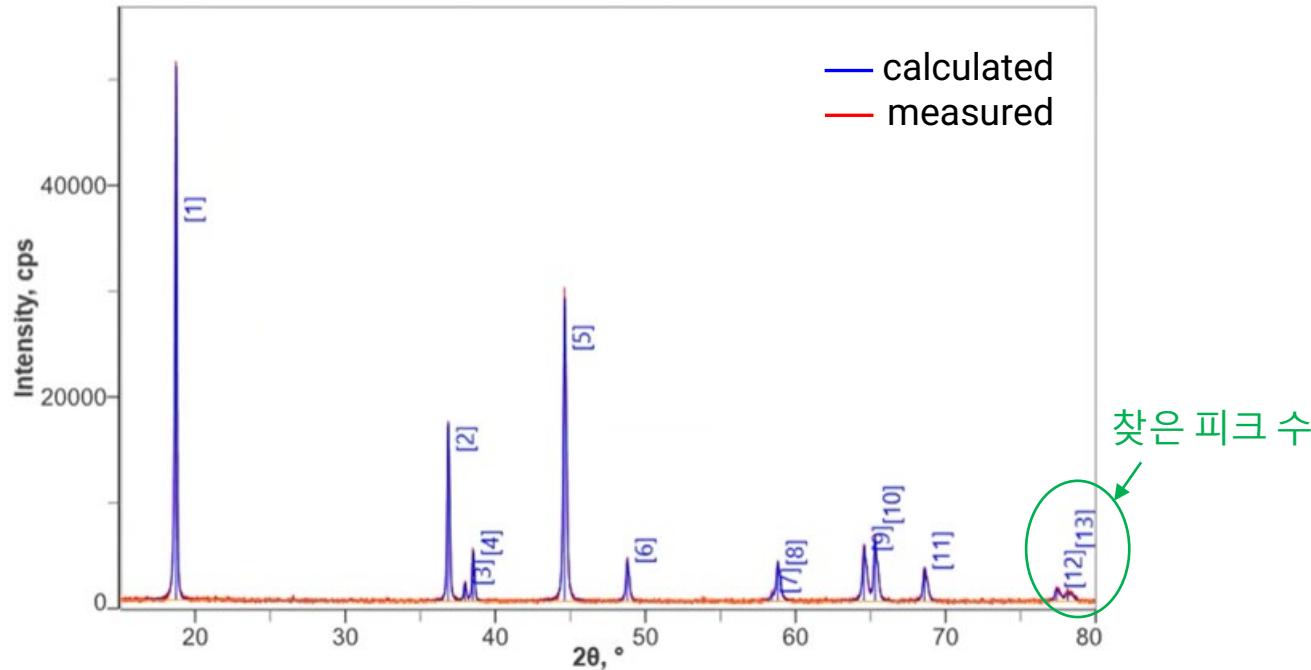
● S(★, star)	Very high grade reliability data
● I(Indexed)	High grade reliability data
● O·B	Low grade reliability, non-checked data (Low-Precision)
● C(Calculated)	Calculated data
● R(Rietveld)	Calculated data by Rietveld analysis



## • 분말 XRD 측정/분석

### A. 상분석 (Phase identification)

- Peak search: profile fitting

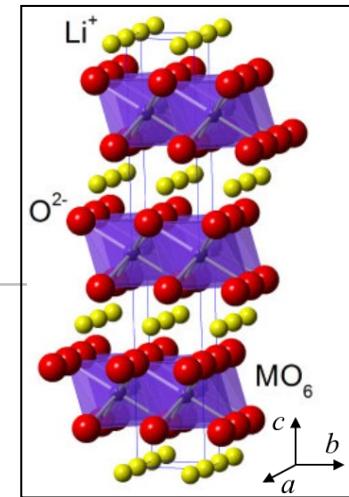
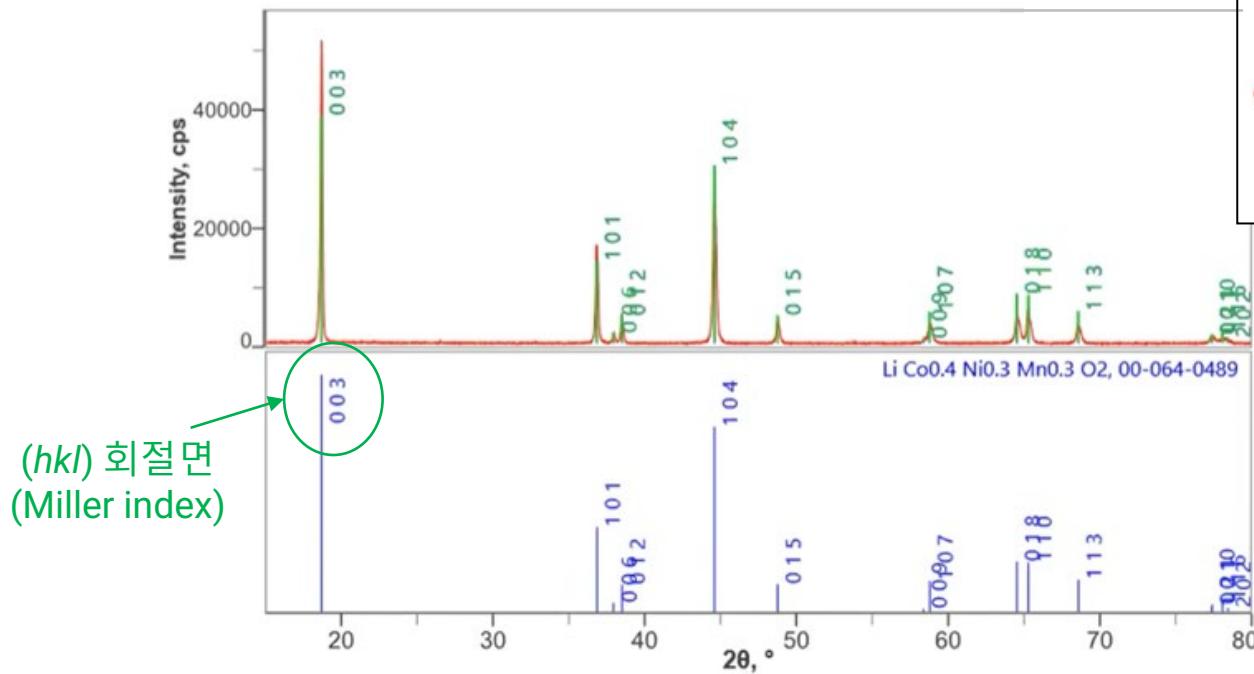


$2\theta$  vs. 회절강도 (Diffraction intensity)

Peak information 확인: peak intensity, peak position ( $2\theta$ )

## 상분석 (Phase identification)

- 피크 정보를 비교: Comparison to XRD database (ICDD)
  - Peak match: 피크 intensity 및 각도 위치 ( $2\theta$ )



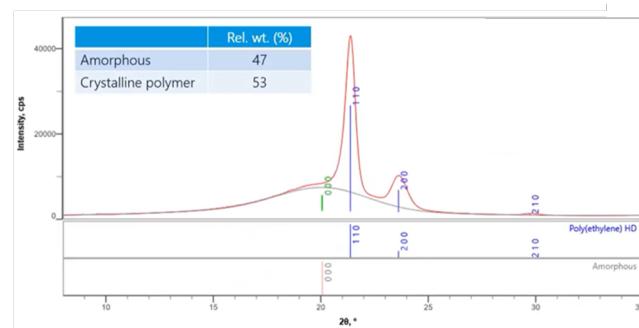
상 결정/확인 (Li-NMC 111 – 조성 약 Ni 1: Mn 1: Co 1)

## B. Rietveld 분석

- 결정구조 (crystal structure) 분석
- Calculation of diffraction pattern  
→ Profile fitting to data
- $a, b, c$  &  $\alpha, \beta, \gamma$  등 구조 결정

## C. 결정성 (Crystallinity) 분석

- 결정 및 비정질의 상대적인 양 (%) 결정

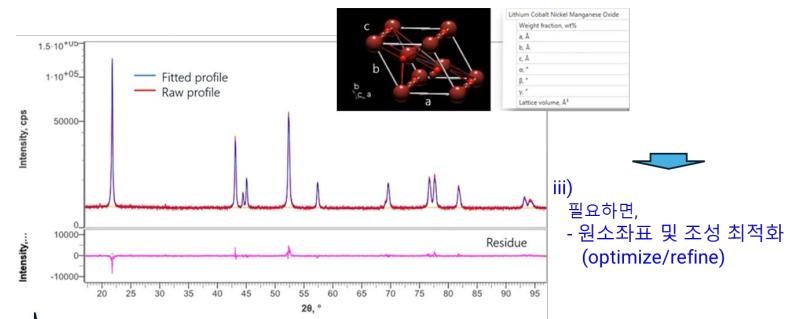


Polymer의 XRD diagram:  $2\theta$  vs. 회절강도 (Diffraction intensity)

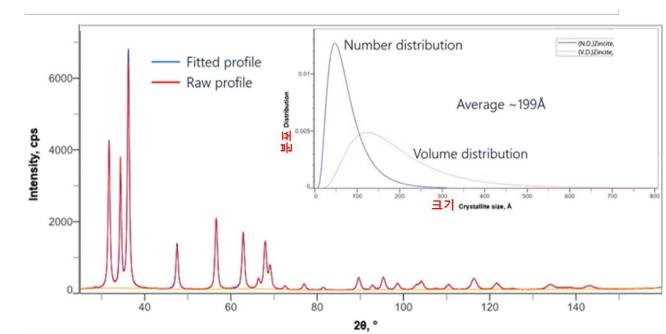
피크의 적분강도 (integrated intensity)는 그 물질상의 상대적인 양에 해당

## D. 결정입자 (Crystallite) 크기 및 분포

- Rietveld 분석 이용



ii)  
회절 pattern 계산 및 profile fitting to measured data  
→ Best fit 이용 구조 결정



ZnO 시료의 XRD diagram:  $2\theta$  vs. 회절강도 (Diffraction intensity)

iii) Rietveld 해석: structure refinement  
→ 회절 pattern 계산 및 profile fitting to measured data  
→ Best fit 결정

# ● 내용

## Session 1. 다결정 박막/초박막 측정/분석법 이해

### A. X-선 기초 및 분말 XRD

- X-선 및 X-선 안전
- 결정 기하학 및 Bragg 회절 법칙
- 분말 XRD

3

### B. 다결정 박막 XRD

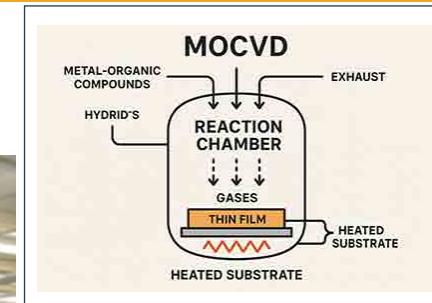
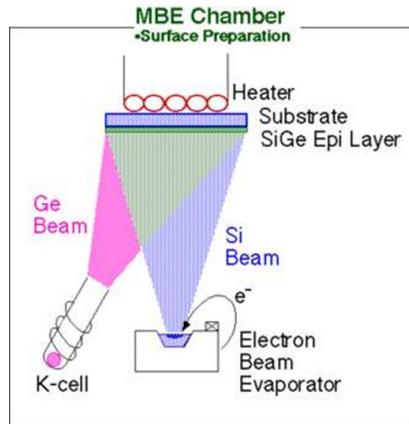
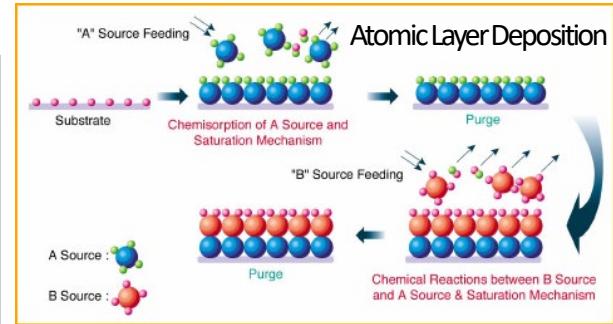
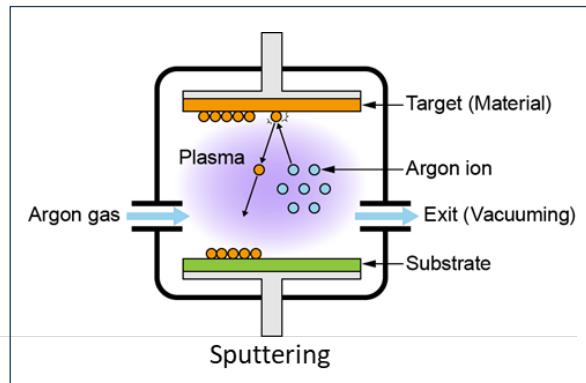
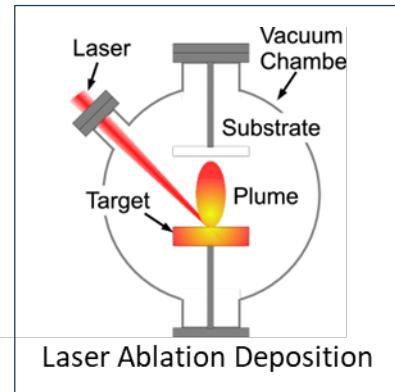
- $2\theta/\omega$  측정
- X-선 저각입사 측정법
  - GI-XRD
  - In-Plane XRD
  - XRR

### X-선 저각입사 (Grazing Incidence: GI)

- 무엇인가 ?
- 왜 사용하는가 ?
- 응용은 ?

# ● 박막

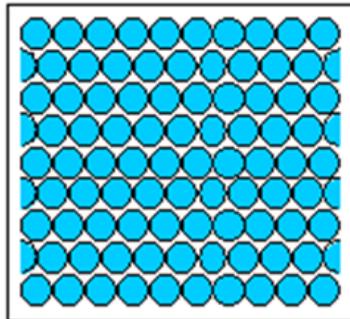
## 박막 성장 (Thin Film Growth)



박막 (layer)
기판 (substrate)

박막 성장법 (PVD, CVD, ALD, ...)

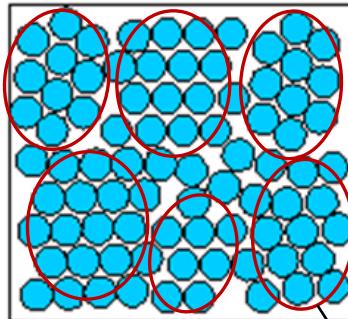
## 박막: 단결정(에피), 다결정 및 비정질 박막



Single crystal

Periodic across the  
whole volume.

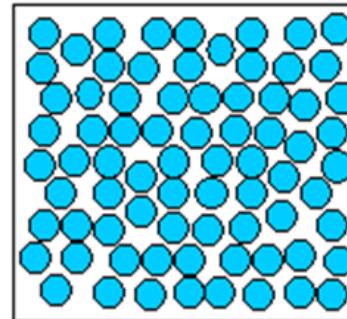
단결정 박막



Polycrystal

Periodic across  
each grain.

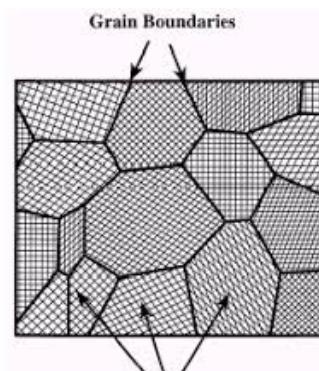
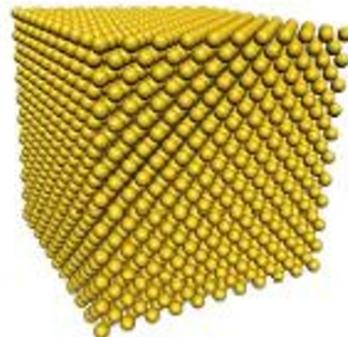
다결정 박막



Amorphous solid

Not periodic.

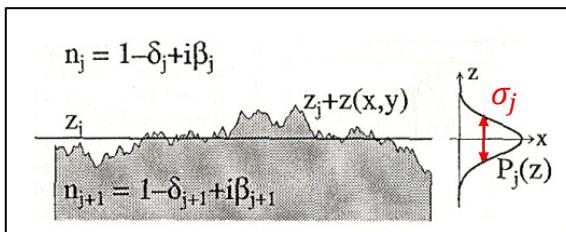
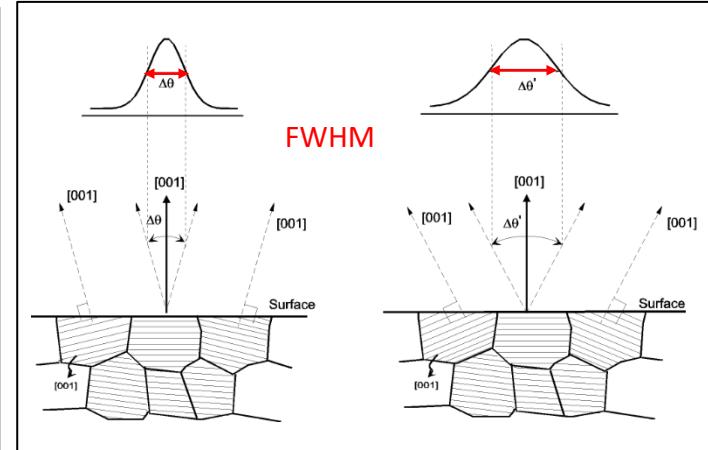
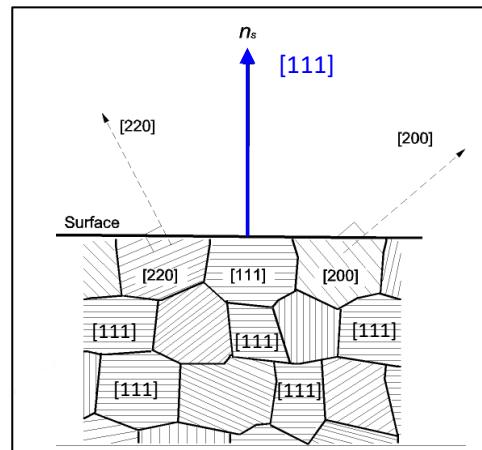
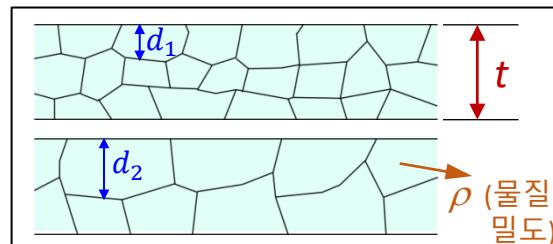
비정질 박막



"Grains"  
(Differently Oriented Crystals)

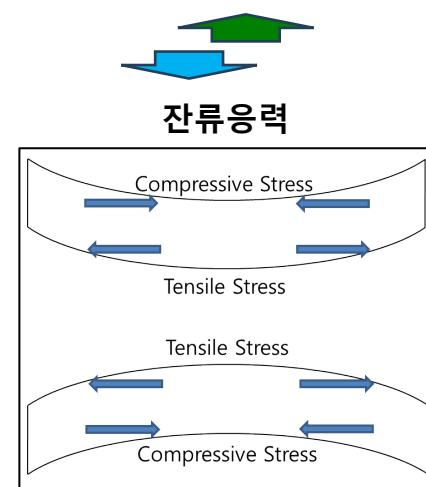
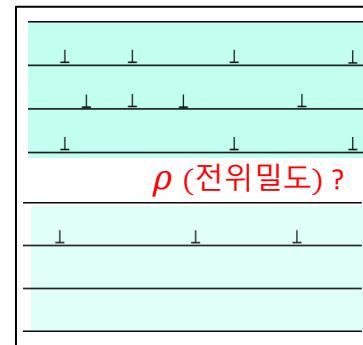
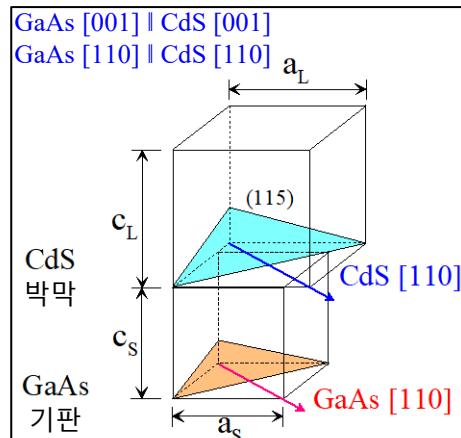
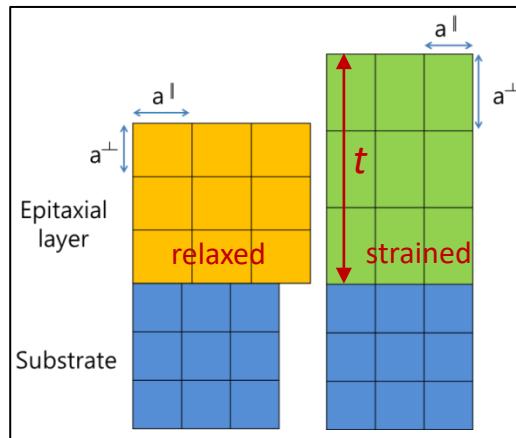
crystallite: 단결정의 grain

# ● 박막 구조 특성



단결정(에피) 박막

다결정 박막



# ● 박막 (Thin-film) 분석?

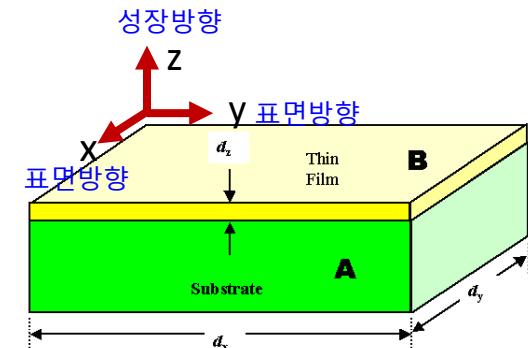
## ♥ 박막

- 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 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 (GI-XRD)	$2\theta$	Phase identification Crystal structure
In-plane measurement (In-Plane XRD)	$2\theta/\chi/\phi$ $\phi$	Phase identification Crystal structure
Pole figure measurement	$\chi(\alpha), \phi(\beta)$	Preferred orientation
Rocking curve measurement (RC)	$\omega, \chi, \phi$	Preferred orientation Crystallinity
Reciprocal space map (RSM)	$2\theta/\omega, \omega$ $2\theta/\chi/\phi, \phi$	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)

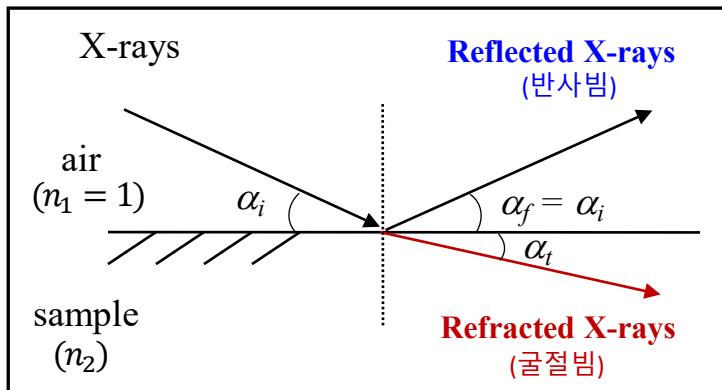
— X-선 산란 (Scattering)

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

# ● X-Ray Grazing Incidence의 이해

## 1) X-선의 전반사 및 임계각

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



$\alpha_i$ : 입사각

$\alpha_f$ : 거울 반사각 (specular reflected angle)

$\alpha_t$ : 굴절각

굴절율 (Refractive index) :  $n$

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

$\delta$ : Energy dispersive term  
(에너지 의존 항)

$\beta$ : Absorption term  
(물질 흡수 의존 항)

$r_e$  = 전자반경

$\rho_e$  = 전자밀도

$\rho_m$  = 물질밀도

$\mu$  = 흡수계수

$N$  = Avogadro 상수

$Z$  = 원자번호

$A$  = 원자량

$\lambda$  = X-선 파장

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

$$\beta = g(\mu) \quad \left( = \frac{\lambda}{4\pi} \mu \right)$$

- 대부분의 물질에 대하여 (X-선 에너지 영역),

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

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

또한,

$$\delta \approx 10^{-6} \rightarrow n: 1 \text{ 보다 (약간) 작음}$$

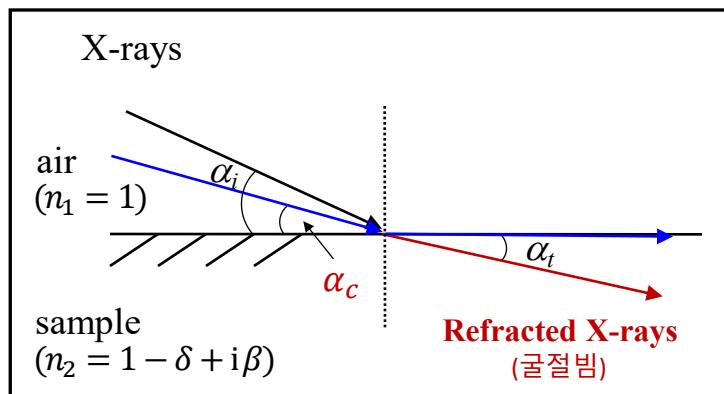
→ x-선의 (외부) 전반사가 나타남

(외부 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



$\alpha_i$ : 입사각

$\alpha_f$ : 거울반사각 (specular reflected angle)

$\alpha_t$ : 굴절각,  $\alpha_c$ : 임계각

### 주요 물질의 X-선 전반사 임계각

	Si	GaAs	Cu	Au
$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	2.33	5.32	8.96	19.31
$\alpha_c$ (°)	0.22	0.31	0.41	0.57

Snell의 법칙

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

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

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

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

$\alpha_c$  : 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

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

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

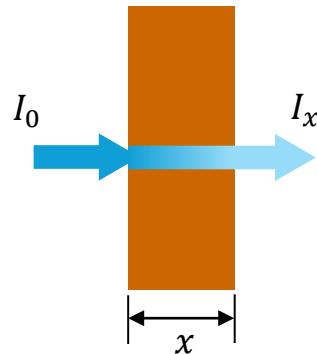
$I_0$ : 입사빔 강도

$I_x$ :  $x$  진행 후 강도

$\mu$ : 선흡수계수 (linear absorption coeff.)

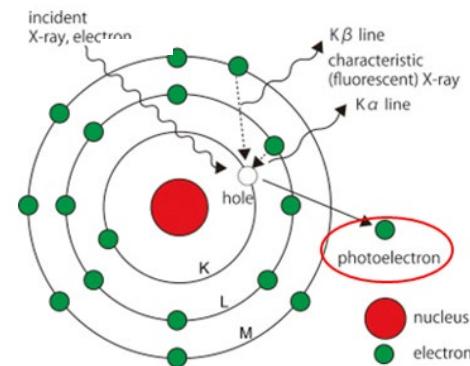
$\mu/\rho$ : 질량흡수계수 (mass absorp. coeff.)

$\rho$ : 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

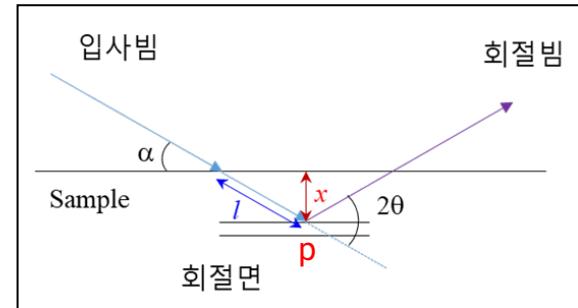
- Lambert-Beer law

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

( $I_0$ : 입사빔 강도,  $I$ :  $l$  진행후 강도  $\mu$  : 선흡수계수)

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

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



대칭회절 구조  
( $\alpha$  : 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  $45^\circ$ 일 때 Silicon ( $\mu = 141.14/\text{cm}$ , Cu K $\alpha$ )에 대한 침투깊이는

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

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

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

## 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
  - 침투깊이 :

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

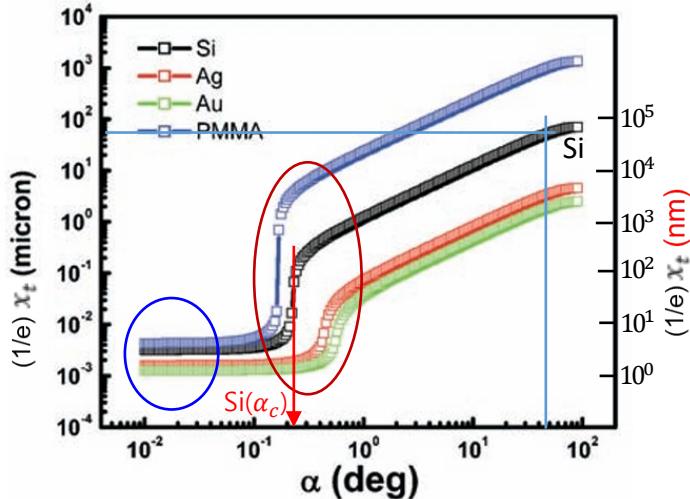
- 임계각 부근에서 입사각 변화에 따른 침투깊이는 경계면에서의 X-선 굴절, 반사 및 흡수의 영향으로 급격하게 변화 (그림)

- 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  $\alpha_i$ 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  $50 \mu\text{m}$

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

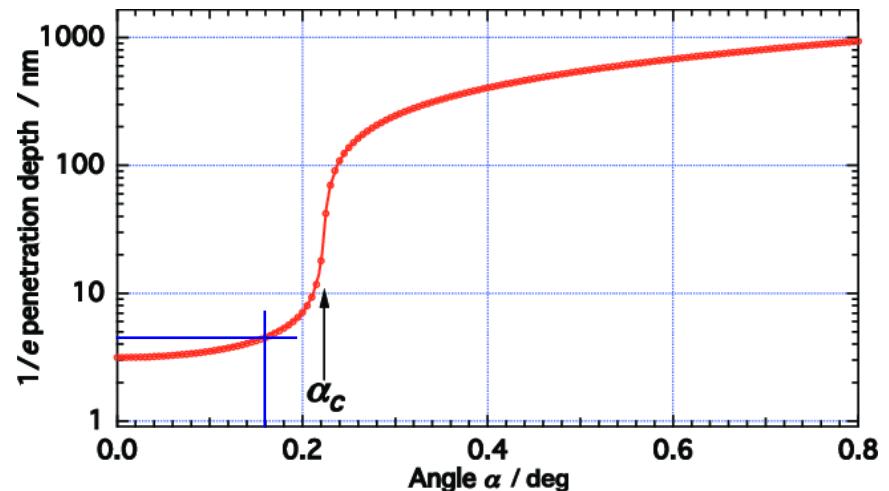
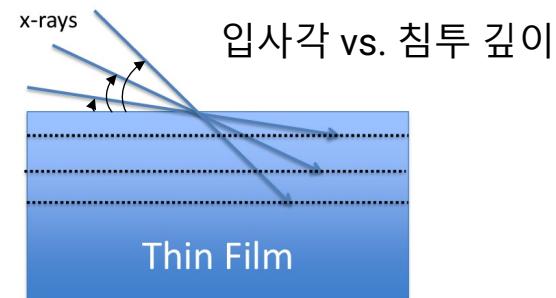
→ GI-XRD, In-plane, XRR  
 (Surface sensitive X-ray diffraction  
 & scattering)

→ TXRF (Total reflection XRF)  
 AD-TXRF, GI-SAXS

## X-선 침투깊이 (Penetration Depth)

입사각  $\alpha_i$ 의 변화에 따른 X-선 침투깊이의 변화  
→ Silicon 경우 (근사값)

$\alpha_i$ (°)	$x_t$ (nm)
1.00	1200 (1.2 $\mu\text{m}$ )
0.80	950
0.40	410
0.22	30
0.16	~ 4.5



입사각  $\alpha_i$  vs. X-선 침투깊이( $1/e$ ) (Silicon, Cu K $\alpha$ )

(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:

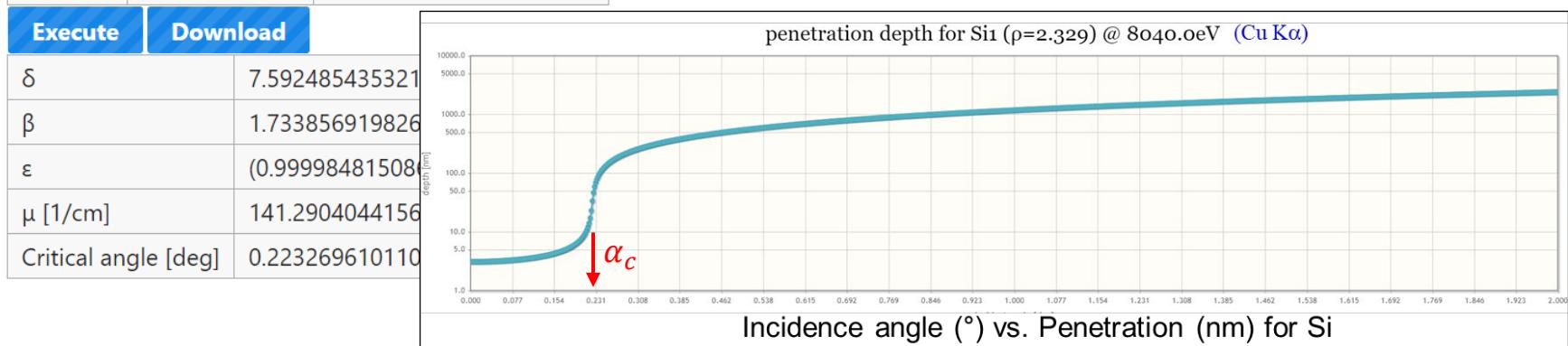
- Overview
- About GIXA
- Publications
- Tools
- Funding
- Contact

Tools sub-menu:

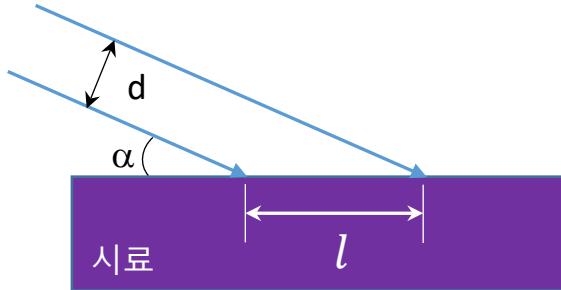
- Tools Index
- Penetration depth
- Refractive index
- Atomic scattering factors
- GIXA 1 layer
- GIXA bi-layer

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

Formula:	<input type="text" value="Si1"/>	(e.g.: Si1,Si1O2 or Hf1O2)
Density:	<input type="text" value="2.329"/>	[g/cm <sup>3</sup> ]
Energy:	<input type="text" value="8040"/>	[eV] Cu K $\alpha$
Angle:	<input type="text" value="0.0"/> - <input type="text" value="5"/>	[deg]



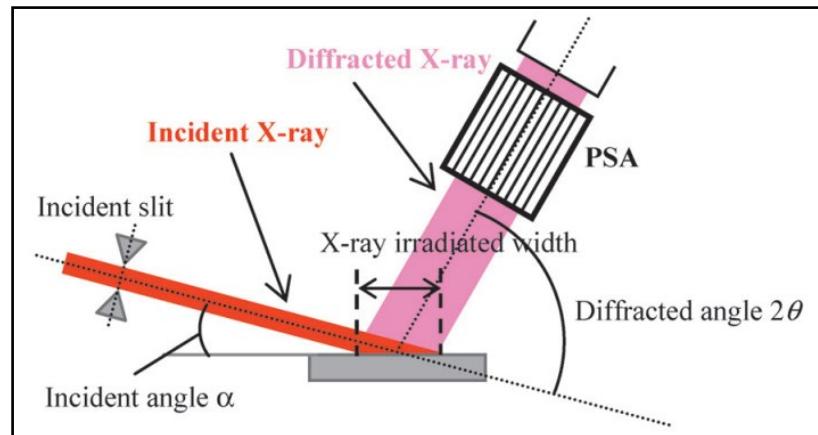
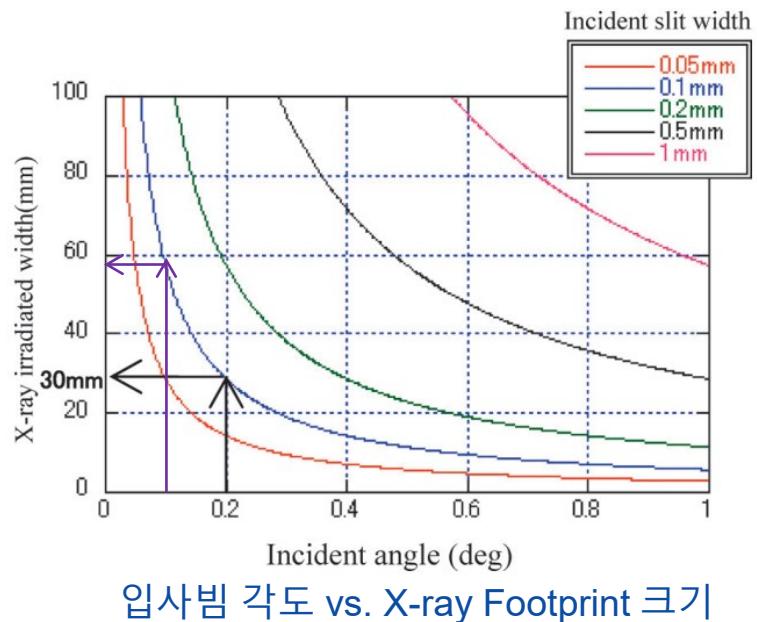
### 3) Grazing incidence에서의 X-Ray footprint (X-선 발자국)의 크기



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

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

# ● 박막측정 X-선 광학계

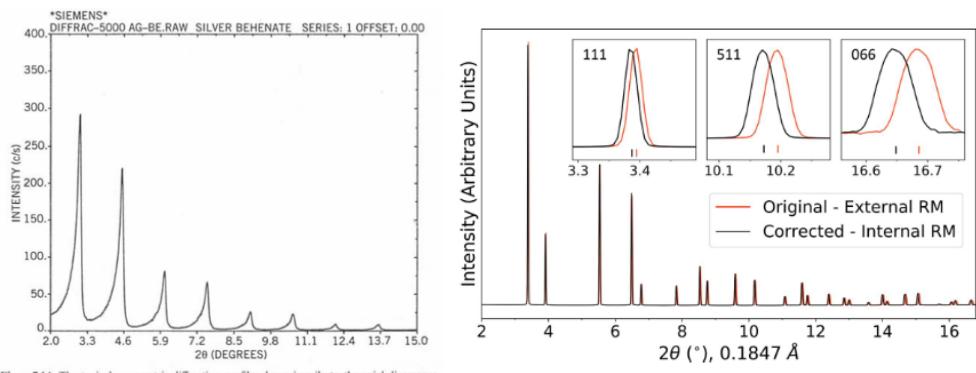
## ● 평행빔 광학계 (Parallel beam (PB) optics)

### • 평행빔(PB) 광학계

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

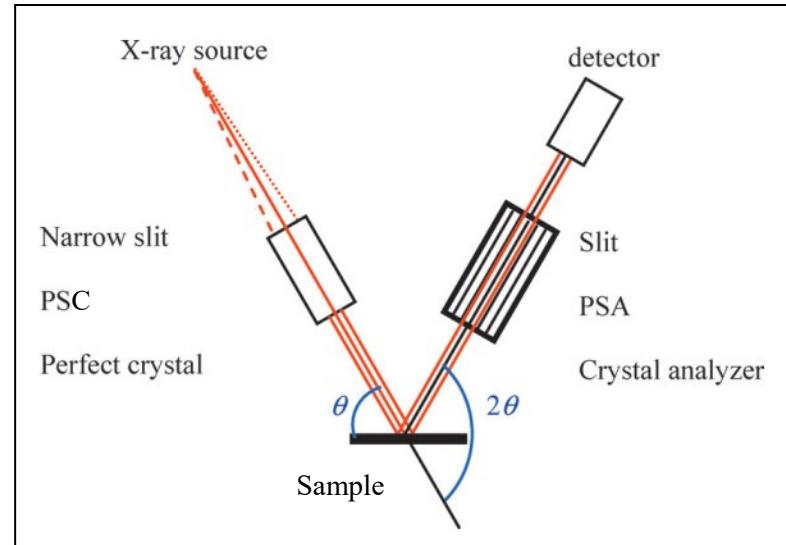
→ 평행빔 광학계는 BB 광학계와는 달리  
**초점 왜곡 요인 (aberrations)**들이 크게 줄어들어  
정확한 회절각도 (accurate diffraction angle)와  
양호한 peak profile 얻음

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

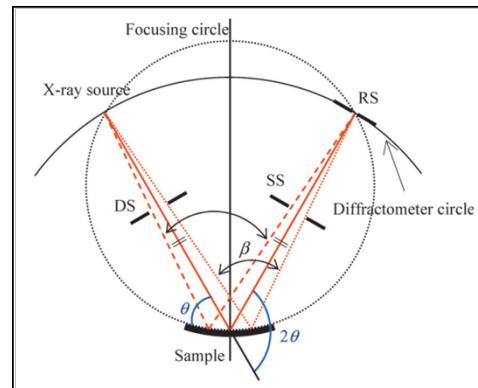


### 평행빔 (PB) 광학계

PSC: Parallel Slit Collimator  
PSA: Parallel Slit Analyser



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



분말 측정용 초점 광학계  
(BB focusing optics)

KITS  
(주)한국이이티에스  
Korea I.T.S. Co., Ltd.

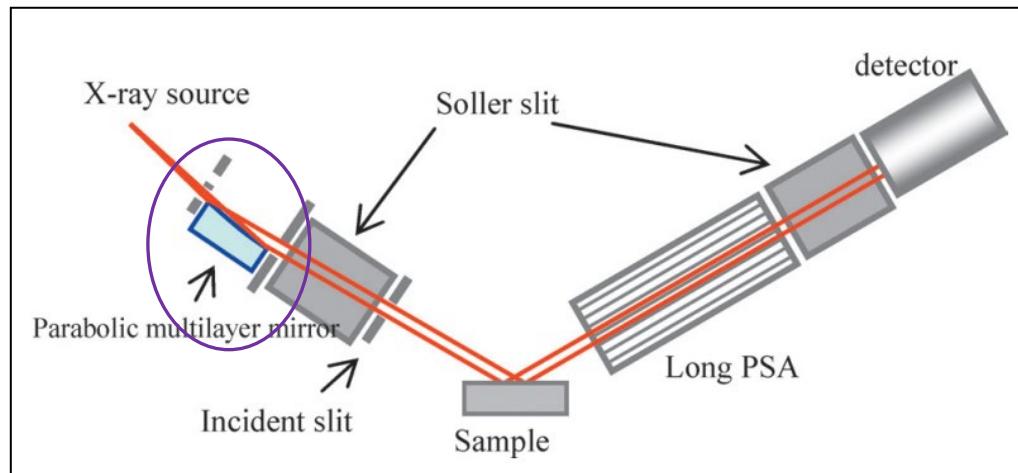
- 평행빔 광학계 (Parallel beam (PB) optics)

- 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

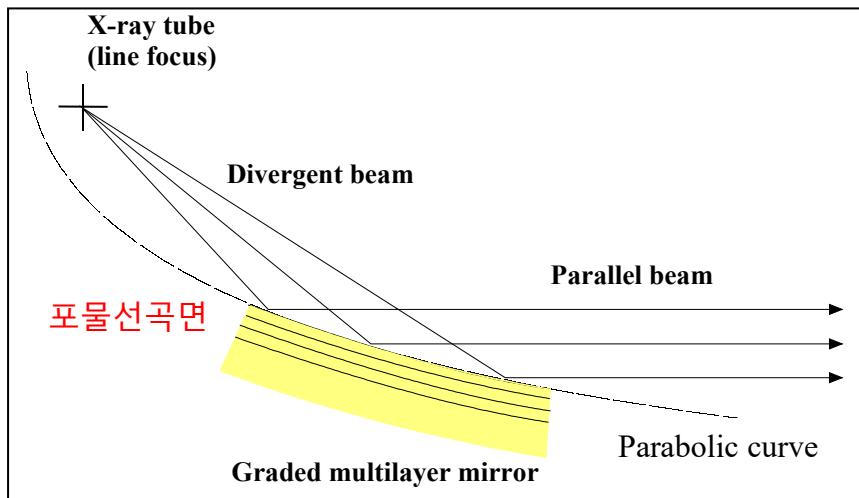
T. Mitsunaga, Rigaku J. 25(1), 7 (2009)

## • 평행빔 광학계 (Parallel beam (PB) optics)

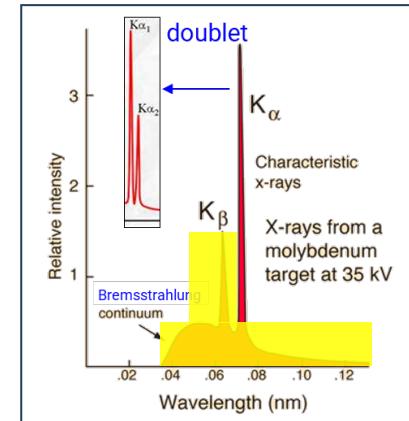
### • 평행빔 X-선 mirror

- 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

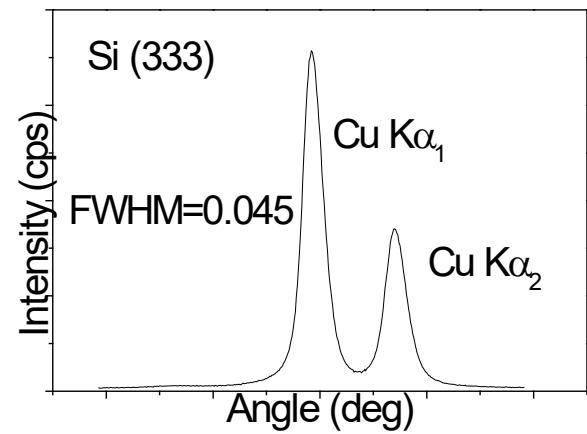
→ 고강도의 평행한  $K\alpha_{1,2}$



평행빔 X-선 mirror의 개념도



X-선 spectrum

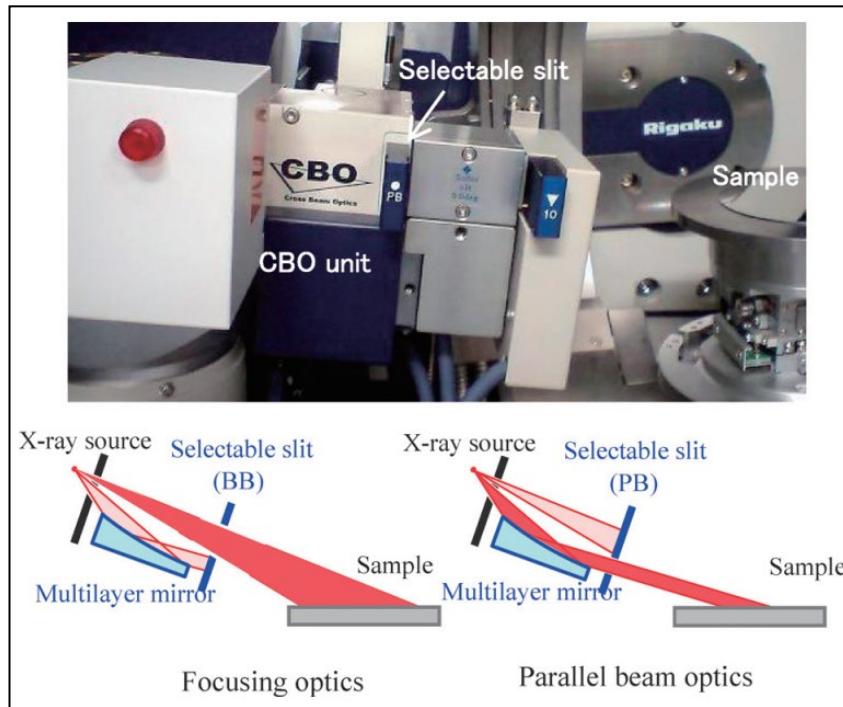


평행빔 X-선 mirror의 빔분산 특성

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

- 고급 (Advanced) Cross Beam Optics (CBO<sup>TM</sup>) 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)

# ● 박막 측정법: Out-of-plane/In-plane XRD

- Out-of-plane XRD

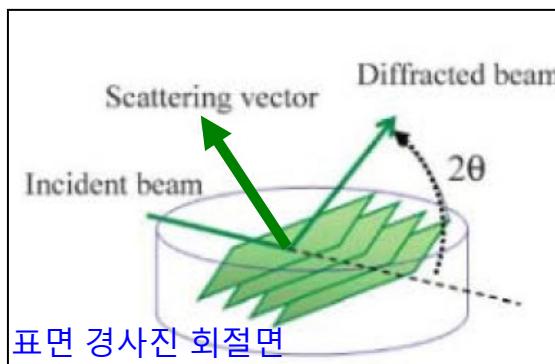
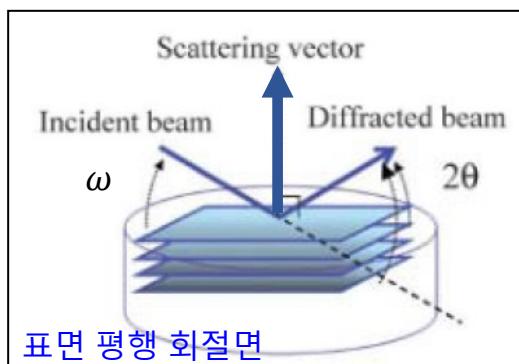
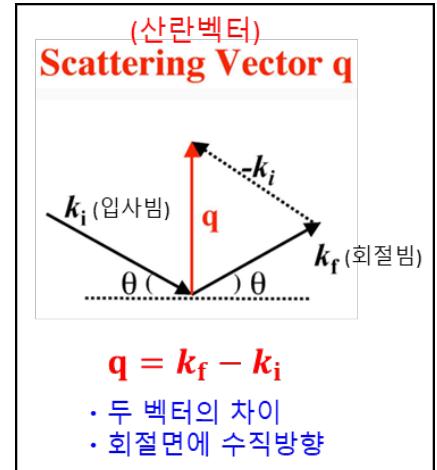
- 표면에 평행, 또는 경사진 회절면 측정 (분말, 박막)

- In-plane XRD

- 박막에서 표면에 수직한 회절면 측정

- Out-of-plane 및 In-plane 회절 측정

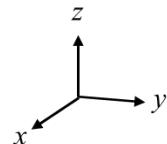
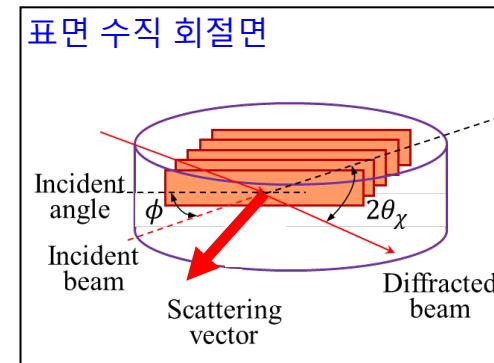
- Scattering vector가 표면에 평행한 경우를 In-plane,  
그렇지 않은 경우를 Out-of-plane 회절 측정



(a)  $2\theta/\omega$  측정 (대칭 회절)

(b)  $2\theta$  측정 (비대칭 회절)

Out-of-plane XRD



In-plane XRD

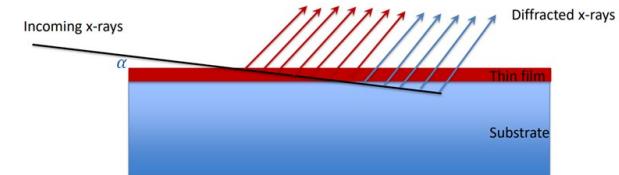
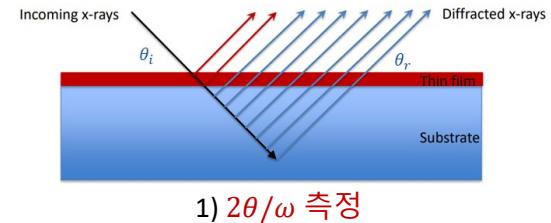
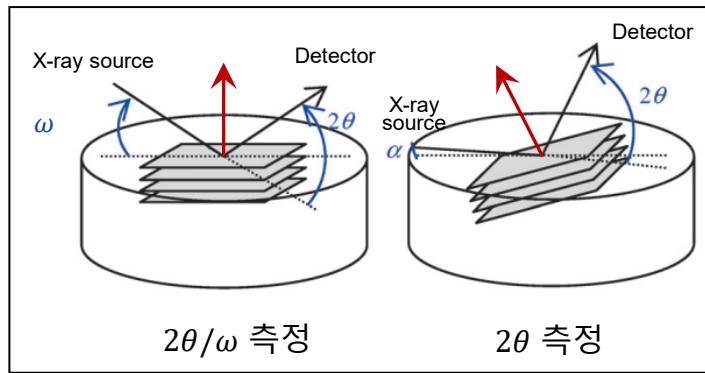
(S. Kobayashi, Rigaku Journal, 26(1), 2010)

# • Out-of-plane XRD

## • Out-of-plane Diffraction 측정

### 1) $2\theta/\omega$ 측정 (대칭회절 측정) ← 분말 측정법 ( $2\theta/\theta$ )

- 입사각이 반사각 ( $\theta_i = \theta_r$ )과 동일,  $\omega : 2\theta = 1 : 2$  의 각속도 비율로 회전
- 표면에 평행한 회절면 측정 → 표면 수직방향 (깊이 방향)의 특성 정보
- 입사각  $\omega$ 가 큰 경우 X-선의 침투깊이는 수-수십  $\mu\text{m}$ 가 됨  
→ 두꺼운 박막 (후막) 측정에 적합
- 따라서 얇은 박막 (< 수십 나노)의 경우, X-선 침투깊이가 깊어 기판 피크 강도가 지배적임



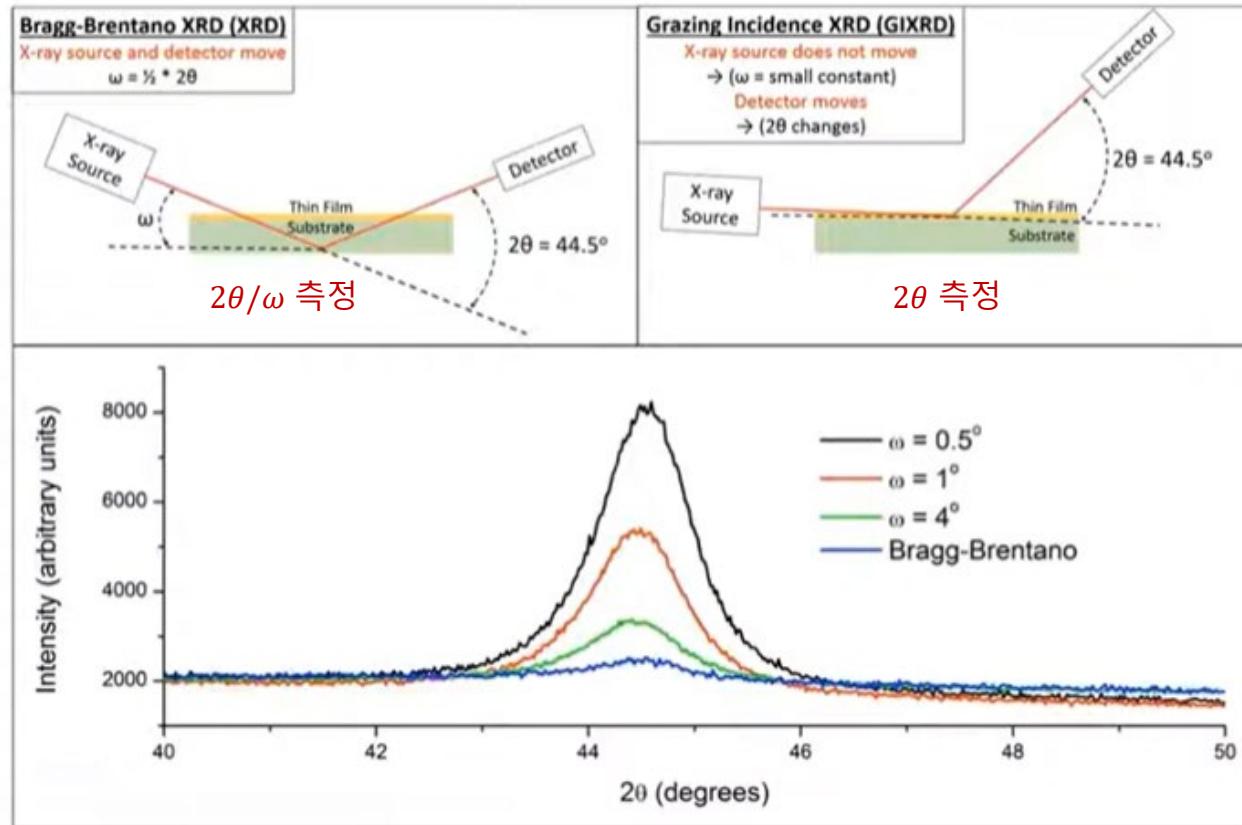
### 2) $2\theta$ 측정 (비대칭회절 측정)

- 입사각  $\alpha_i$ 를 저각 (GI)으로 고정,  $2\theta$  축만 scan
- X-선 침투깊이가  $2\theta/\omega$  측정에 비하여 크게 낮아지고 박막회절 피크가 상대적으로 증가
- 표면 경사진 면 측정 → 경사면에 수직방향의 특성 정보

→ GI-XRD 또는 GID

# • GI-XRD (GID)

- GI-XRD/GID (비대칭회절 측정): 예
  - 입사각  $\alpha_i$ 를 저각으로 고정,  $2\theta$  축만 scan



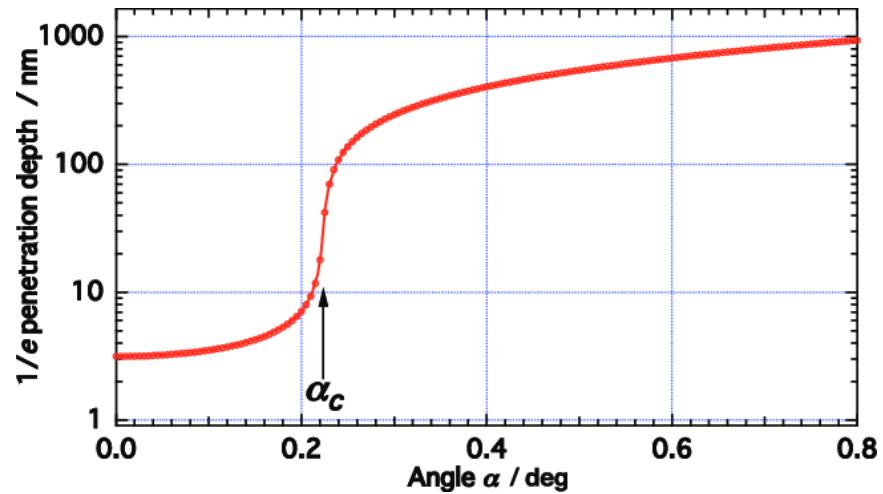
GI-XRD의 설정 입사각 ( $\omega=\alpha_i$ ) 변화에 따른 회절강도 변화

Grazing-incidence XRD (GI-XRD)  
- JIAM Diffraction Facility

- GI-XRD/GID

- 입사각  $\alpha_i$ 에 따라 X-선 침투깊이가 달라지고
- 박막 두께 등을 고려하여  
→ 적절한 입사각  $\alpha_i$  선택 필요

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

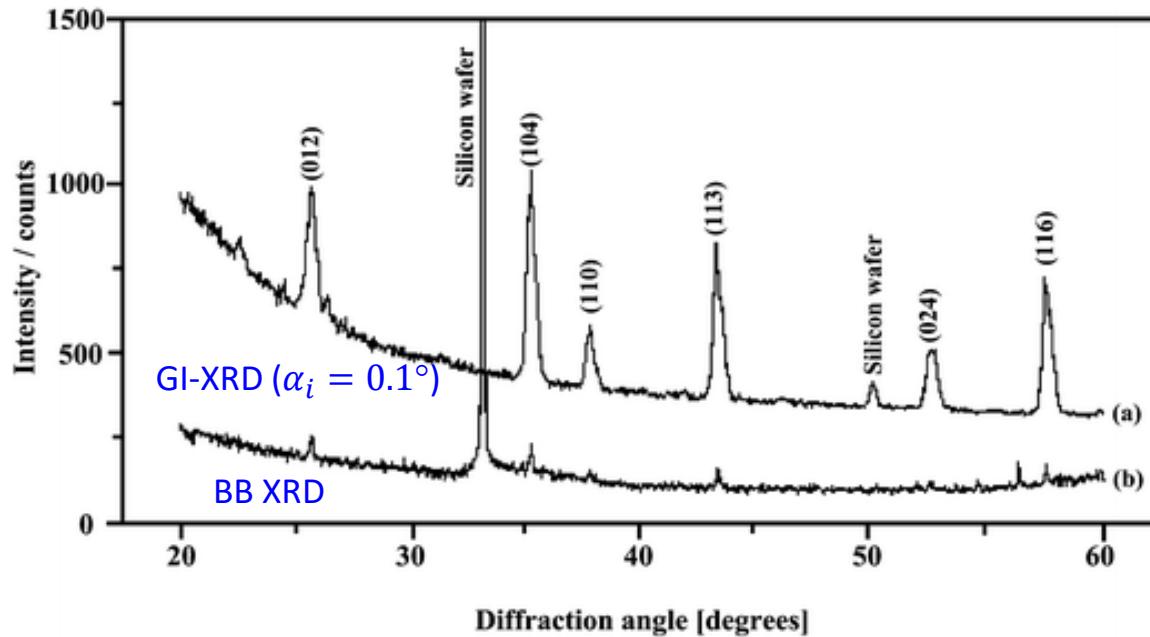


입사각  $\alpha_i$  vs. X-선 침투깊이 ( $1/e$ ) (Silicon, Cu K $\alpha$ )

박막 깊이에 따른 구조특성 분석 (Depth Structural Profiling)

→ 상변화 분석, structure 변화, strain...

측정 예:  
대칭회절 (BB) 및 GI-XRD 측정



X-ray diffraction pattern of  $10 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  of corundum ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) powder on a silicon wafer obtained using GI-XRD (a), and Bragg-Brentano XRD (b)

## GI-XRD ( $2\theta$ scan)에서

초박막에 대한

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

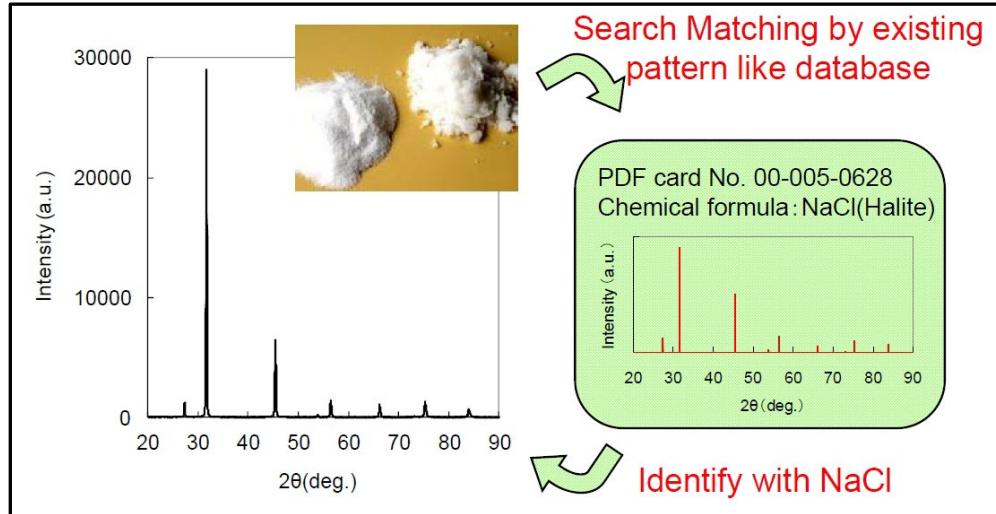
- 상분석이 용이, 정확도 향상
- 미량의 결정상 분석 정확도 향상
- 결정입자 크기 (crystallite size) 분석 정확도 향상
- 우선방위 (texture) 분석 정확도 향상



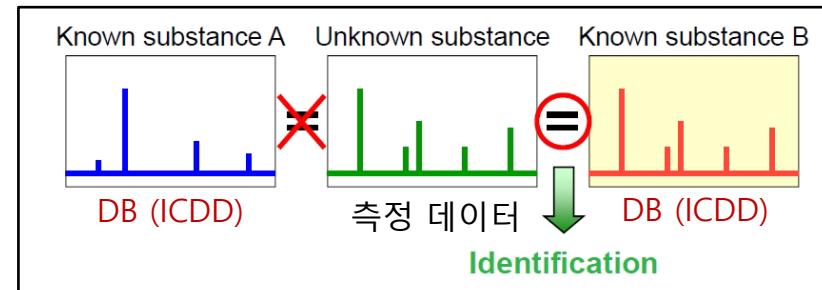
분석 가능/불가능  
결과의 신뢰도 향상

## • 상분석 (Phase Identification) - 정성분석

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

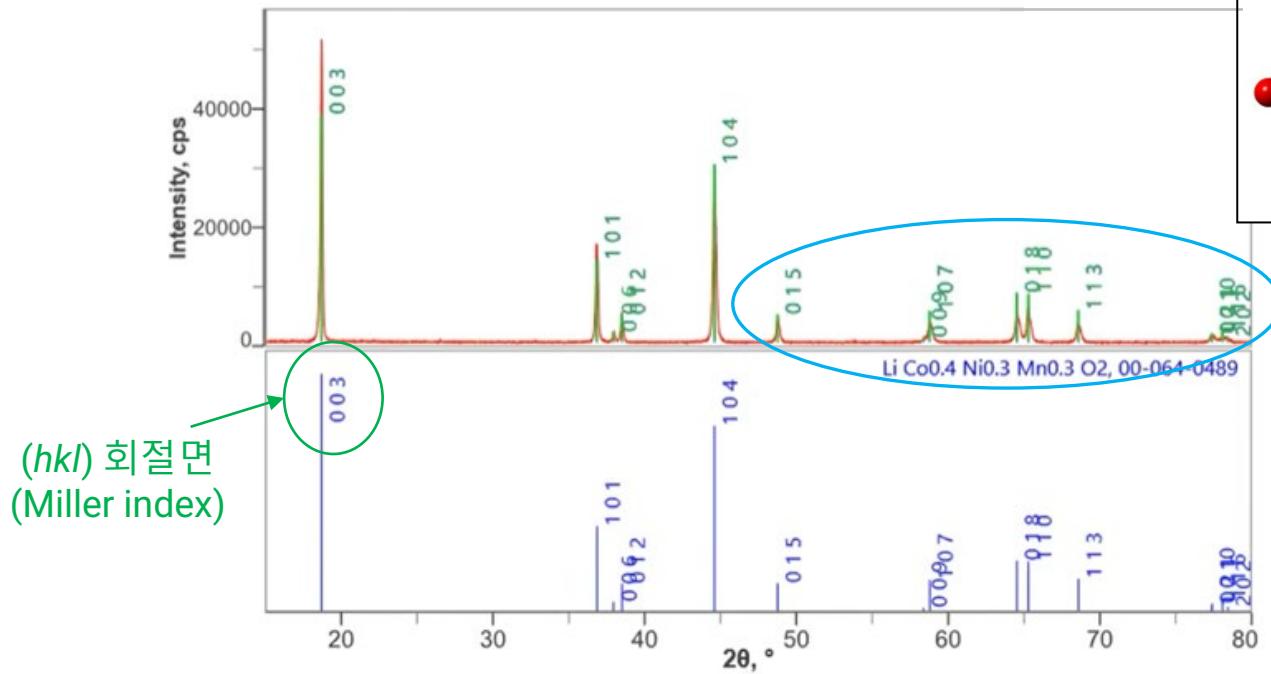


Peak search & match



## 상분석 (Phase identification)

- 피크 정보를 비교: Comparison to XRD database (ICDD)
- Peak search & match: 피크 intensity 및 각도 위치 ( $2\theta$ )



( $hkl$ ) 회절면  
(Miller index)

상 결정/확인 (Li-NMC 111 – 조성 약 Ni 1: Mn 1: Co 1)

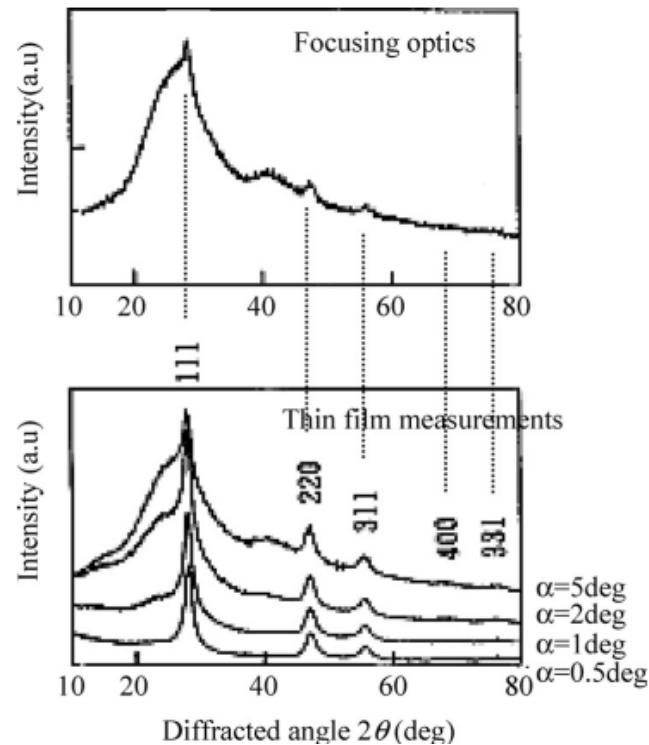
## • GI-XRD/GID

측정 예:  
대칭회절 및 비대칭회절 (GID) 이용



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

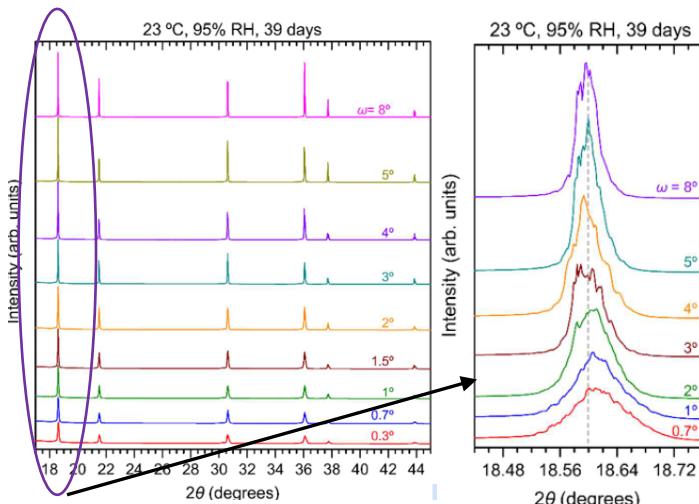
- 그림 위):  $2\theta/\theta$  측정
  - 비정질 유리피크에 의한 강한 background
    - + 다결정 Si의 약한 회절피크가 중첩되어 나타남
- 그림 아래): GI-XRD 측정 ( $2\theta$  측정)
  - 입사각  $\alpha$ 에 따른 측정 결과 비교
  - $\alpha$ 가 작을 수록 비정질 피크의 강도가 줄어들고 다결정 Si 피크가 점점 뚜렷해짐



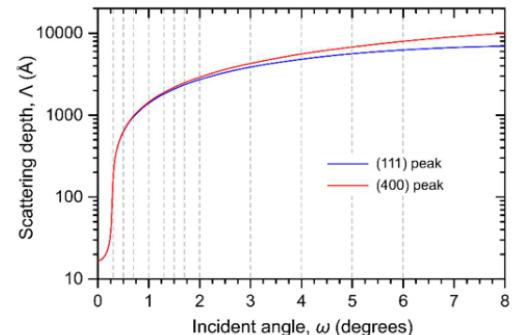
## 측정 예: GI-XRD/GID 측정

$\text{UO}_2$

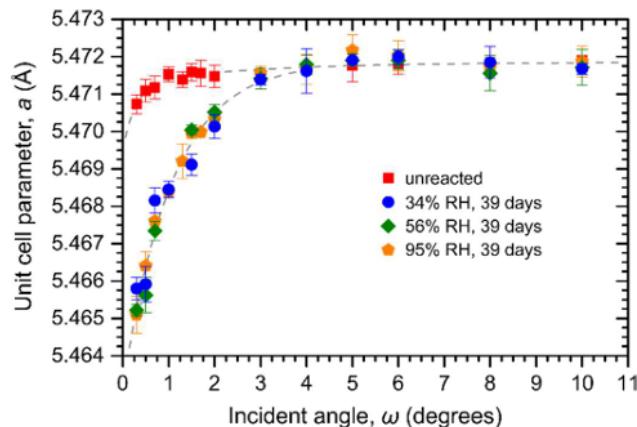
- Bulk  $\text{UO}_2$  의 습도/공기 중 산화특성 조사
- 방사광 PB 광학계 이용
- GI-XRD (비대칭 회절) 측정
- 입사각 변화에 따른 회절패턴 얻음



입사각 변화 vs. 회절 패턴



$\text{UO}_2$ 의 입사각에 따른 침투깊이의 변화



입사각 vs. 격자상수 변화



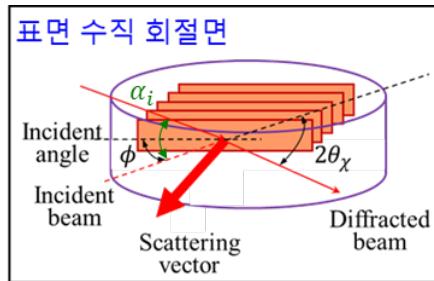
- 입사각의 변화에 따른 surface sensitive GI-XRD 측정
  - 입사각에 따른  $2\theta$  피크의 각도 변화 측정
  - 표면에서의 깊이에 따른 격자상수 변화 특성을 분석

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

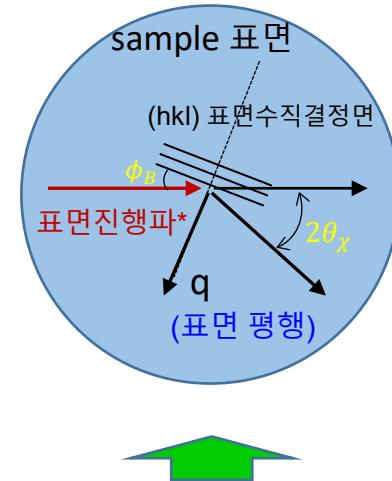
## • In-plane XRD

### • In-plane XRD

- (초)박막에서 표면에 수직한 회절면 측정

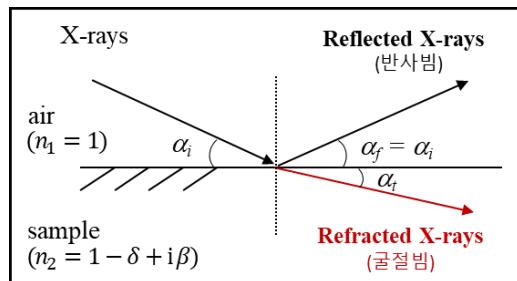


Top view : In-plane에서의 Bragg 회절



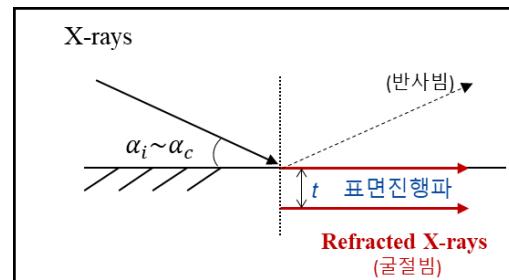
- 표면 수직방향의 결정면에 대한 Bragg 회절을 위해서는  
표면에 평행한 X-선빔이 필요  
→ 표면 평행빔을 어떻게 만드느냐???

#### • 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



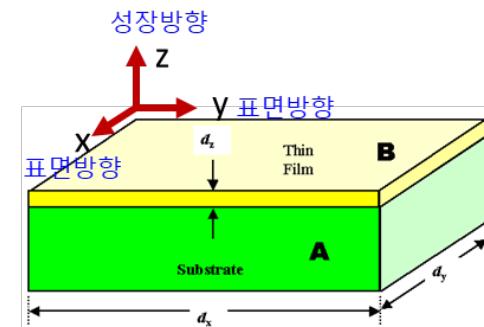
(\*참고: 표면진행파는 evanescent wave의 이해를 돋기 위한 설명이고 정확한 물리 용어가 아님)

## • In-plane XRD

- 입사각이 전반사 임계각 부근일 때의 표면에 평행한 X-선 이용
- 표면에 수직한 결정면의 Bragg 회절 측정
  - 산란벡터 (scattering vector)가 표면에 평행한 방향으로 형성
  - 따라서 표면에 평행한 방향의 결정특성을 측정/평가함  
(Out-of-plane XRD에서는 산란벡터 (scattering vector)가 표면 외부방향으로 형성)

## • 특징/응용

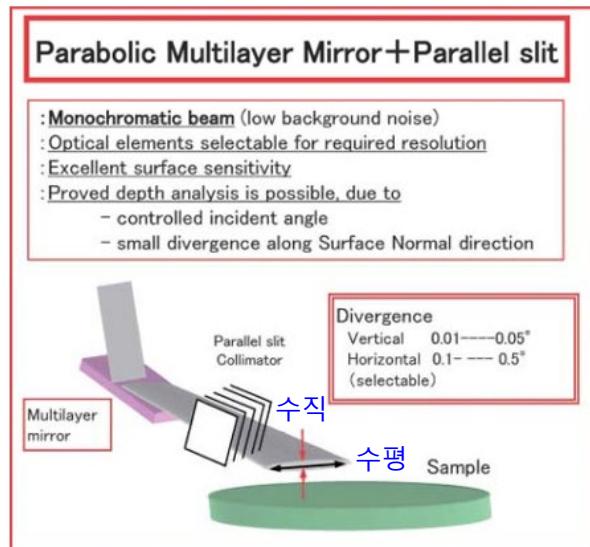
- 극초박막의 회절 특성을 측정
- X-선의 입사각도를 조절함으로서 박막의 깊이 방향으로의 비파괴적 분석이 가능 (depth profile analysis)
- In-plane 및 Out-of-plane XRD의 복합적인 측정을 통하여  
박막 표면방향 및 성장방향의 3차원적인 구조특성 분석 가능
  - 양방향의 결정 우선방위, 결정입자 크기 등의 이방성 (anisotropy)
  - 양방향에서의 에피층과 기판의 결정 방위관계, strain  
및 에피층 품질 (quality)
  - 등 ...



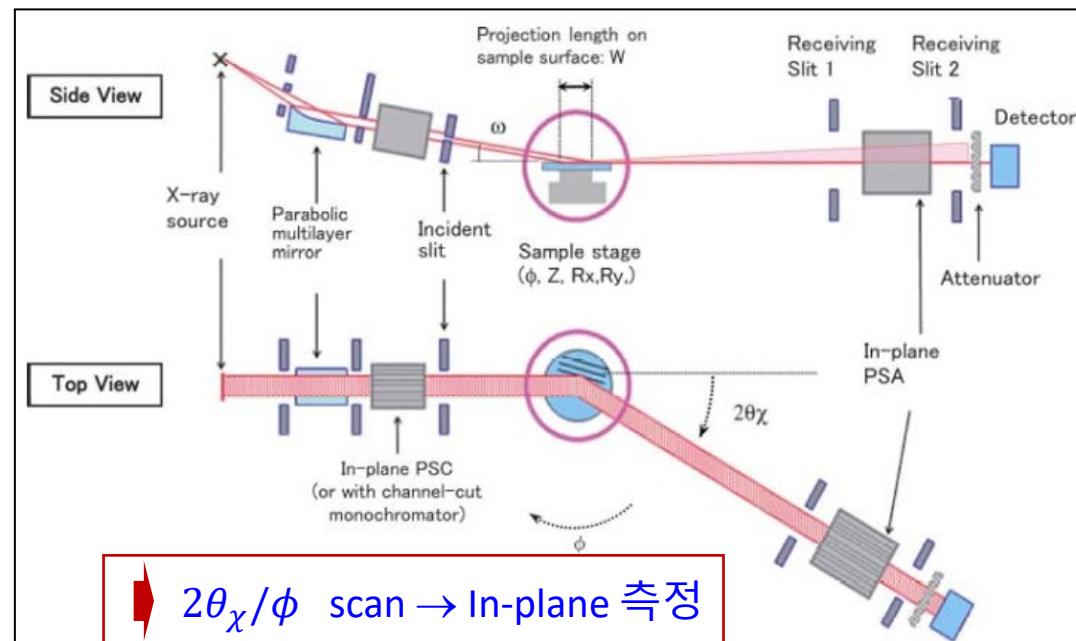
## • In-plane XRD에서 사용되는 광학계 (optical system)

### • (ML mirror + Parallel slits) 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  $2\theta$  축 궤적과는 수직임 (오른쪽 그림)



In-plane XRD의 입사 광학계 (incident optics)



### • 빔분산 (divergence) 및 특징

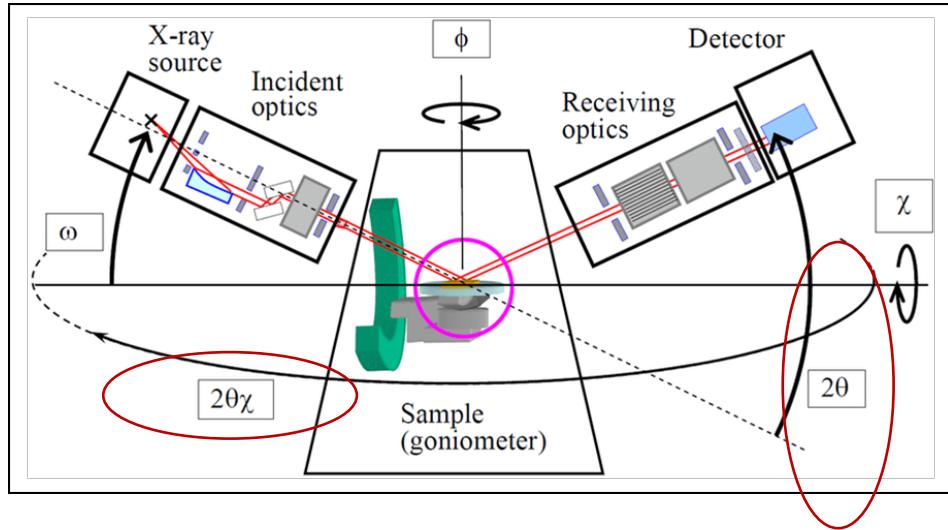
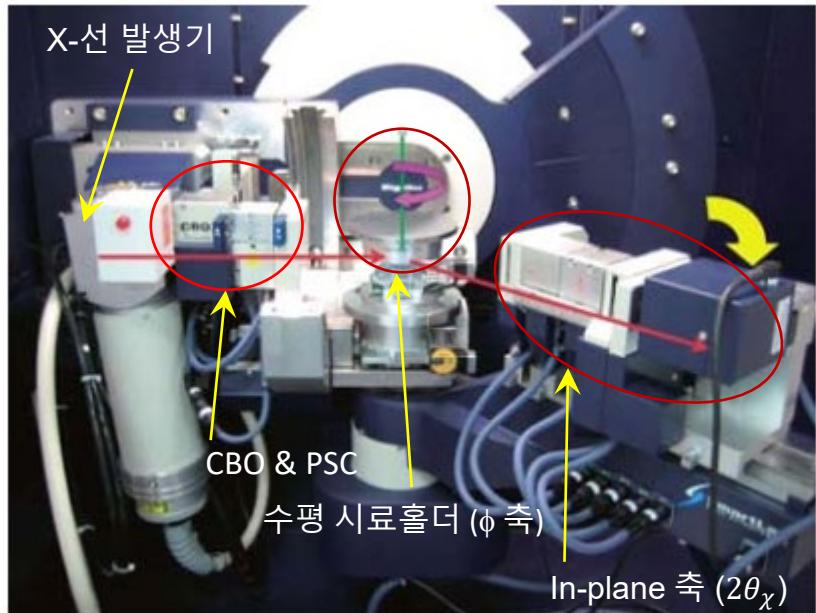
- 수직방향: 평행빔 X-선 mirror, 분해능 대략  $\leq 0.04^\circ$
- 수평방향: In-plane PSC의 선택 사용으로  $0.1^\circ - 0.5^\circ$
- X-선 mirror 및 PSC 사용으로 단색화 및 collimation

“SmartLab”的 In-plane XRD 구조

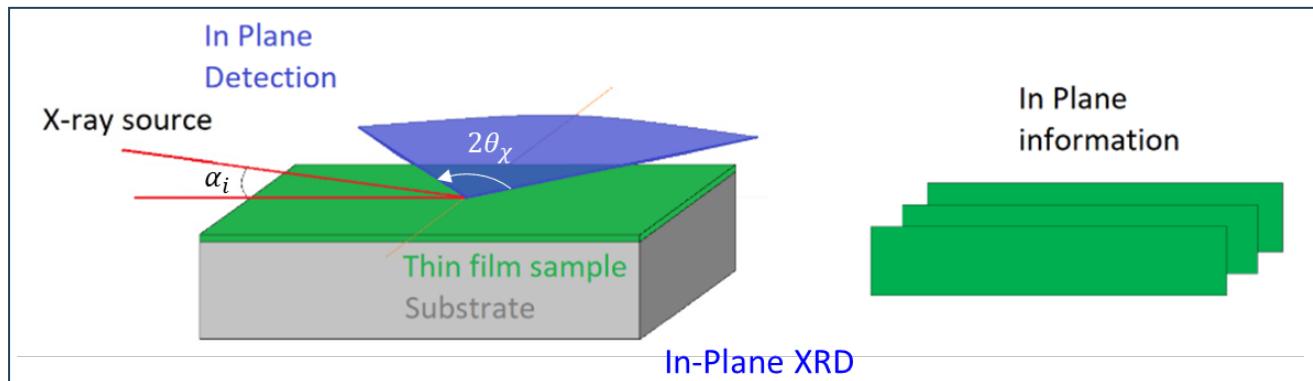
(S. Kobayashi, Rigaku Journal, 26(1), 2010)

- In-plane XRD ("SmartLab")

In-plane 축( $2\theta_\chi$ )을 사용하는 In-plane XRD 측정



"SmartLab" 각 축 움직임 개념도

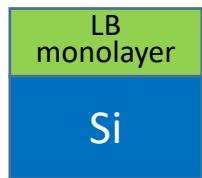


<https://wiki.aalto.fi/display/SSC/Grazing+incidence+XRD#cite-summary-10-1>

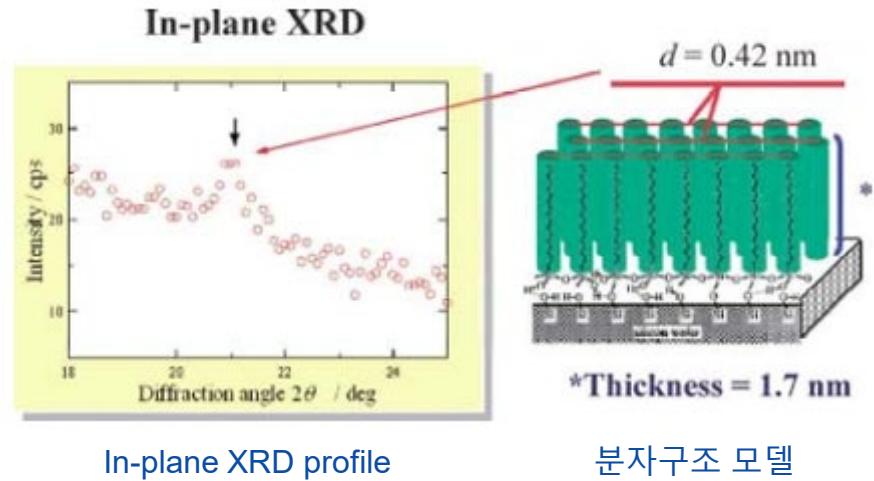
## • In-plane XRD

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



- $2\theta_{\chi} = 21^\circ$ 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

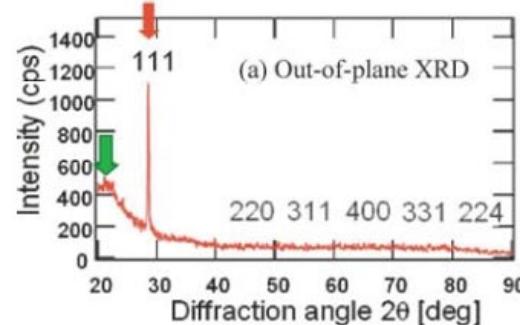


- Glass 기판 위에 성장한 50 nm 두께의 poly-Si

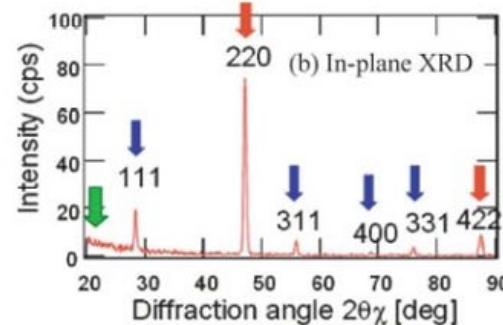
- (a) Out-of plane XRD에서 [111] texture와 강한 background가 나타남
- (b) In-plane에서는 강한 (220) 피크와 (422) 피크  
→  $(111) \perp (220), (422)$
- (b) In-plane에서 (111), (311), (400), (331) 등이 고르게 나타남  
→ 수직방향의 [111] texture의 배향폭 (tilting breadth)이 제법 크기 때문에 수직방향의 In-plane 측정에서 나타남
- Out-of-plane에서는 강한 비정질 background,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

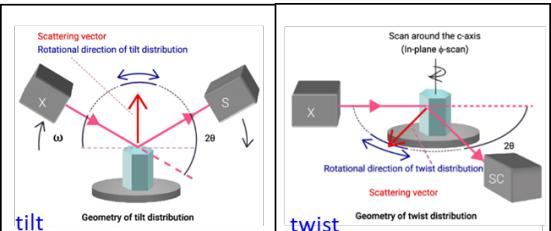
# • In-plane XRD 응용: 전력반도체 소재 (Al,In)GaN계 에피층

## • GaN계 물질의 구조특성 분석 : Wurtzite (육방정) 구조

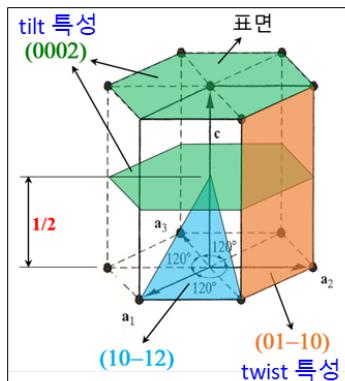
### • (수직/수평 양방향) 결정품질 분석

→ Out-of-plane 특성 (표면 수직방향): 결정의 tilt 특성 ← Screw dislocation

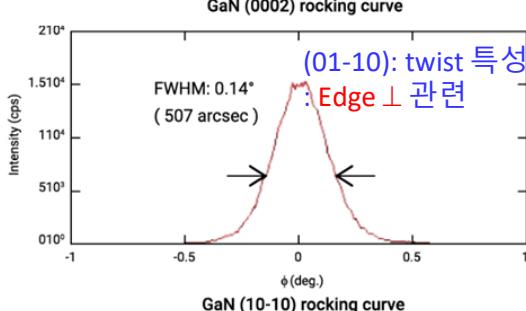
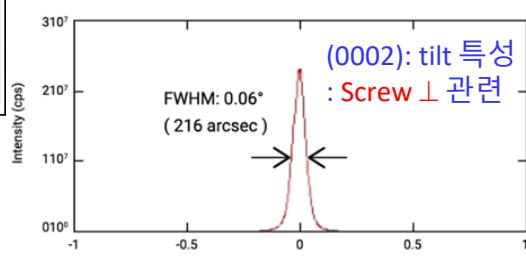
→ In-plane 특성 (표면 수평방향): 결정의 twist 특성 ← Edge dislocation



모자익 구조의 tilt 및 twist 분포 측정  
(tilt :  $\omega$  축 회전, twist :  $\phi$ 축 회전)



(0001) Wurtzite (육방정) 구조의 주요 RC 측정면



(0002) 및 (10-10) 회절면의 로킹커브

Hirsch's Model

$$\rho = \frac{\beta^2}{9b^2}$$

$\rho$ : 전위밀도  
 $\beta$ : RC의 FWHM (rad)  
 $b$ : Burgers 벡터 (cm)

전위 밀도 ( $\leftarrow$  Hirsch's model)

For GaN (00·2), FWHM=0.06 (deg), SD: dominant

$$|b| = c = 5.1851 (\text{\AA}) = 5.1851 \times 10^{-8} (\text{cm})$$

$$\rightarrow \rho = \frac{(0.060 \times \frac{\pi}{180})^2}{9 \times (5.1851 \times 10^{-8})^2} = 4.53 \times 10^7 (\text{/cm}^2)$$

For GaN (10·0), FWHM=0.141 (deg), ED: dominant

$$|b| = a = 3.1893 (\text{\AA}) = 3.1893 \times 10^{-8} (\text{cm})$$

$$\rightarrow \rho = 6.60 \times 10^8 (\text{/cm}^2)$$

## • X-Ray Reflectivity 측정 (XRR)

### • XRR

- Out-of-Plane XRD, GI-XRD, In-plane XRD 등의 X-선 박막 측정기술은 X-선 회절 현상에 근거
- Grazing Incidence X-선 이용, 표면에서의 X-선 반사 강도 (reflection intensity) 곡선을 측정
- 박막의 두께 (thickness), 밀도 (density) 및 표면/계면거칠기 (roughness) 등을 결정

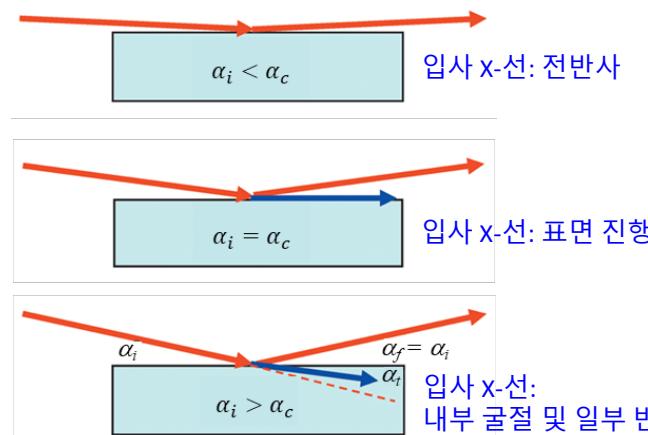
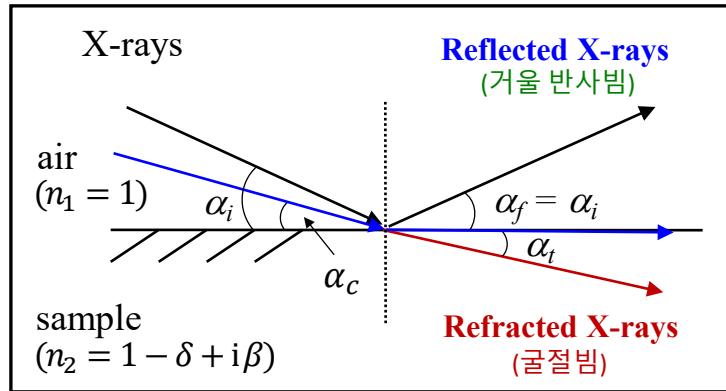
### • 특징

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

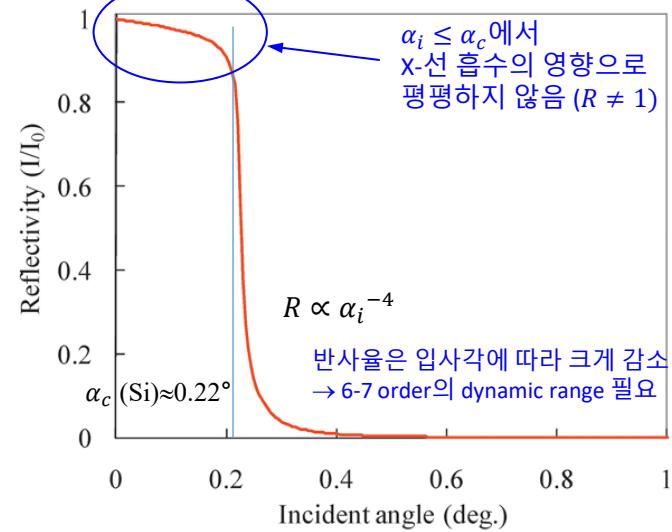


## ● XRR: 간단 이론

두 물질의 경계면에서의 저각입사 X-선 굴절 및 반사 (단순화)



Grazing incidence 각도에 따른 표면에서의 X-선 반사 및 굴절

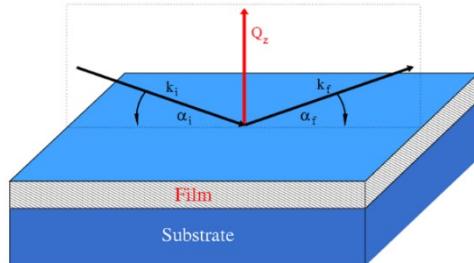


Bulk 실리콘에 대한 반사율 곡선  
(Reflectivity curve: calculated)

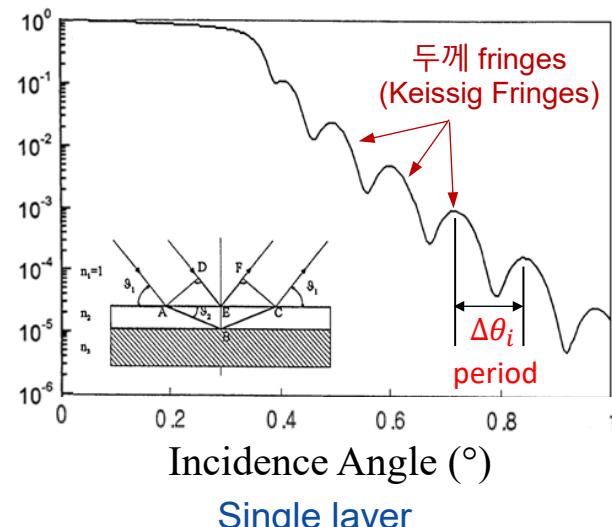
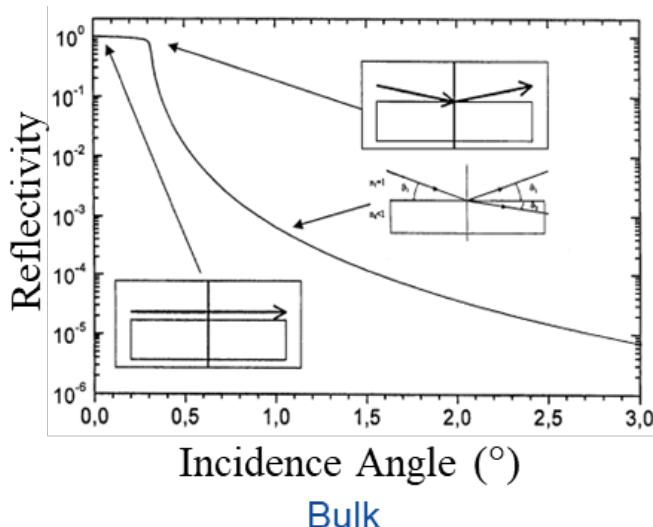
(M. Yasaka, Rigaku Journal, 26(2), 2010)

- XRR 원리

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

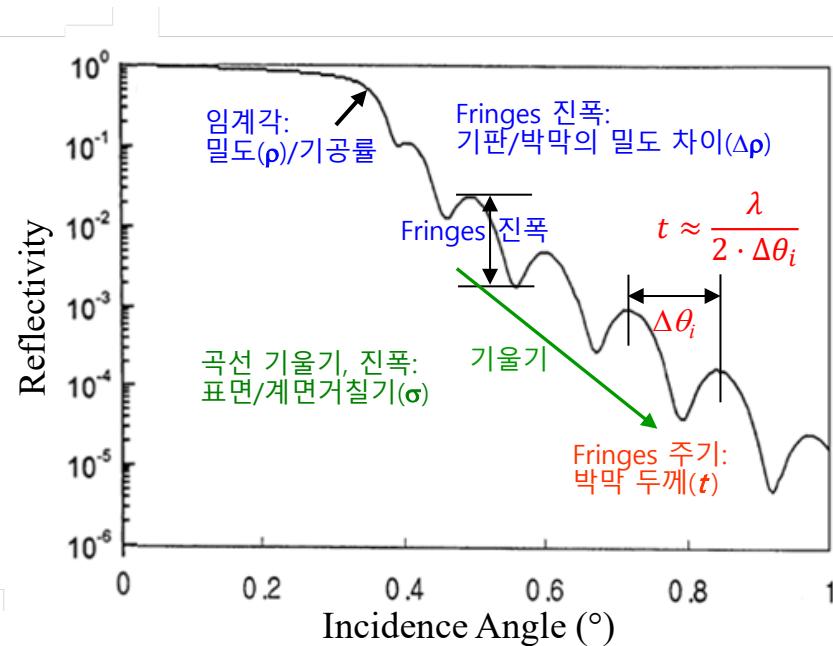


거울반사 조건 ( $\alpha_i = \alpha_f$ )



- XRR 원리

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



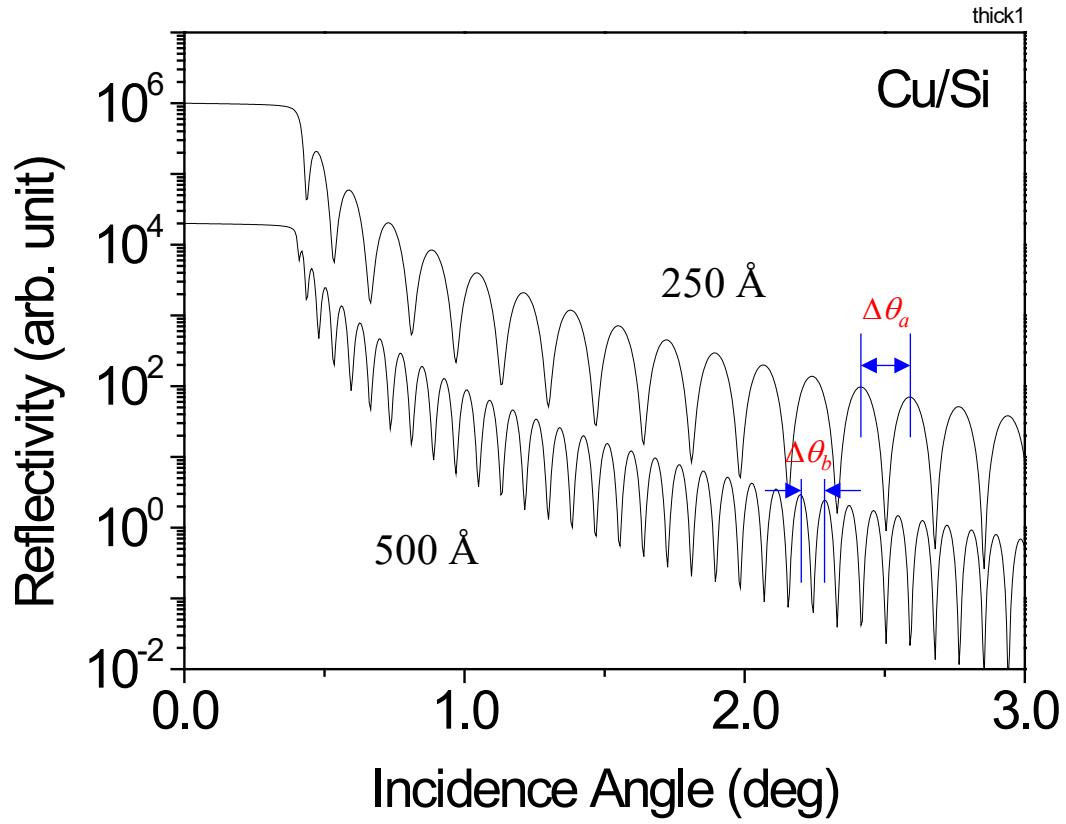
반사율은 박막두께, 표면/계면거칠기, 밀도에 의존

- 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 : 두께 변화에 따른 스펙트럼 – 두께 fringes period

XRR Simulation 결과



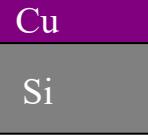
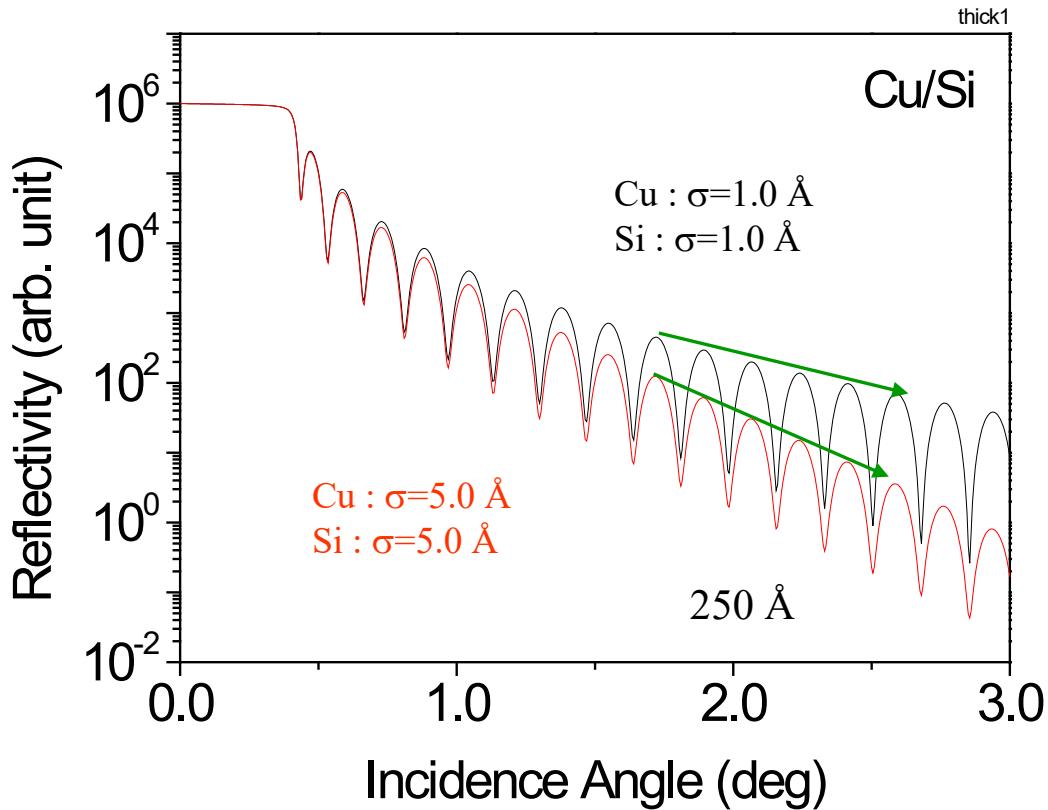
Cu :  $\sigma=1.0 \text{ \AA}$   
Si :  $\sigma=1.0 \text{ \AA}$

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

두께 ↑  
: 두께 fringes 주기 ↓

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

XRR Simulation 결과



• 측정한 반사율: R

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

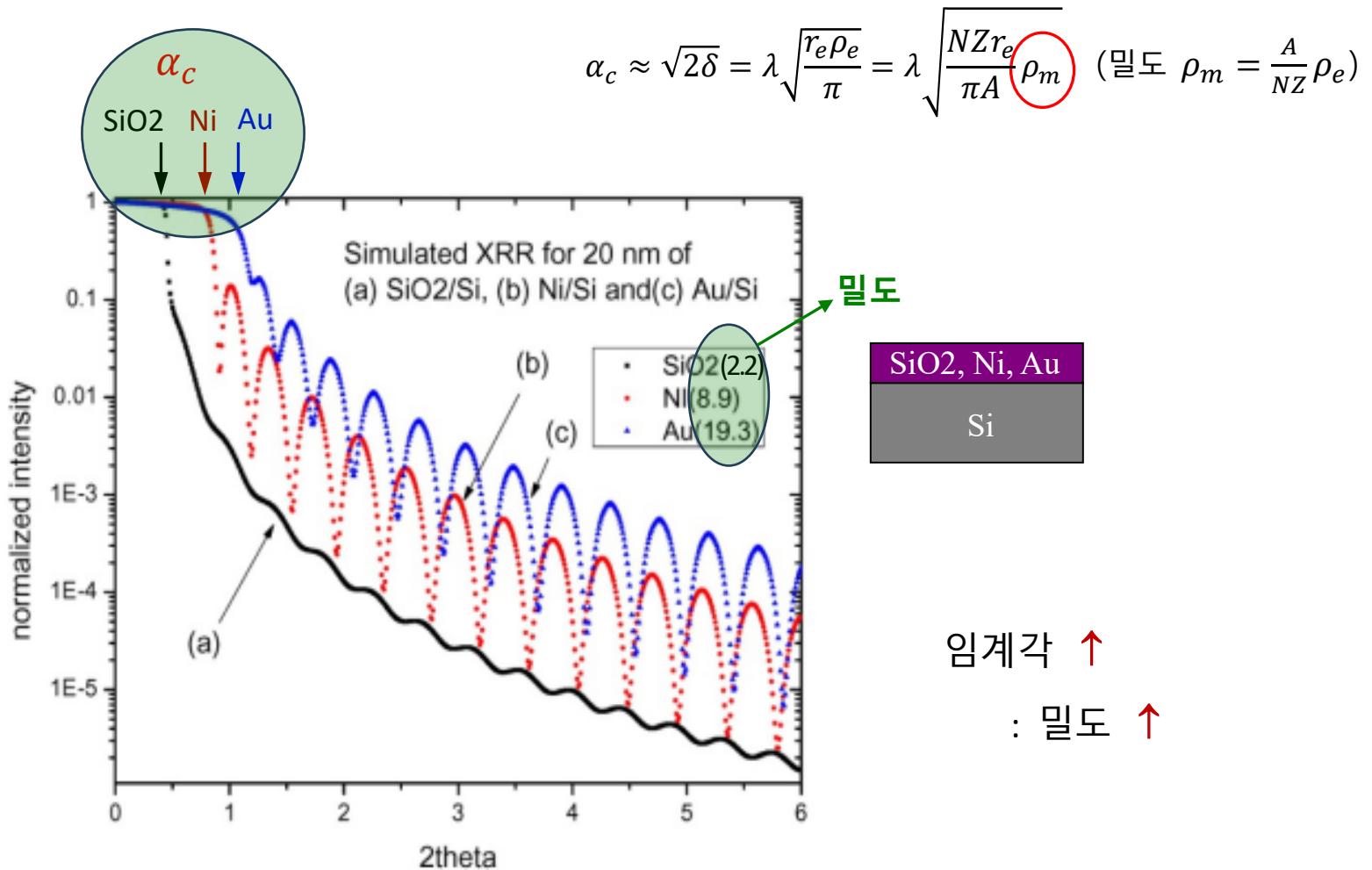
$R_F$  = Fresnel reflectivity  
 (이론적 반사율)

$\sigma$  = roughness (rms)  
 $q_z$  = wave-vector transfer  
 (=  $2k_z \sin \alpha_i$ )  
 $k_z$  = vertical component  
 of wave vector

거칠기 ↑

: 기울기 ↑

- XRR : 밀도 변화에 따른 스펙트럼 변화 – 임계각

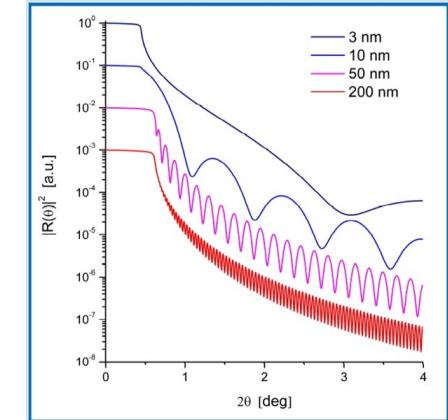
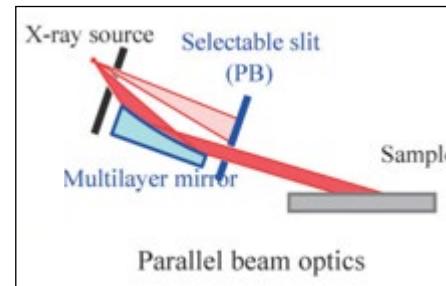


# ● XRR: 측정 광학계

## • XRR 측정 광학계

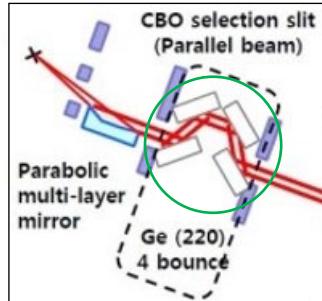
### • 평행빔 광학계 사용

- 입사광학계: 평행빔 X-선 mirror를 기본으로 하여 필요에 따라 입사빔 monochromator를 추가
- 평행빔 X-선 mirror는 고강도 평행빔을 시료에 입사하여 넓은 dynamic range를 갖는 XRR 곡선을 얻을 수 있지만 분해능이 다소 낮음
- 고분해능의 평행빔 광학계는 평행빔 X-선 mirror+입사빔 monochromator 조합으로 사용

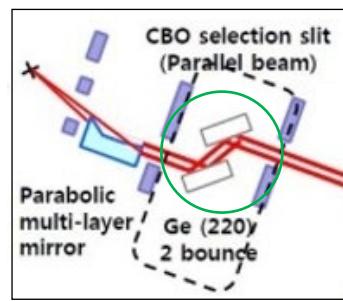


평행빔 광학계 사용

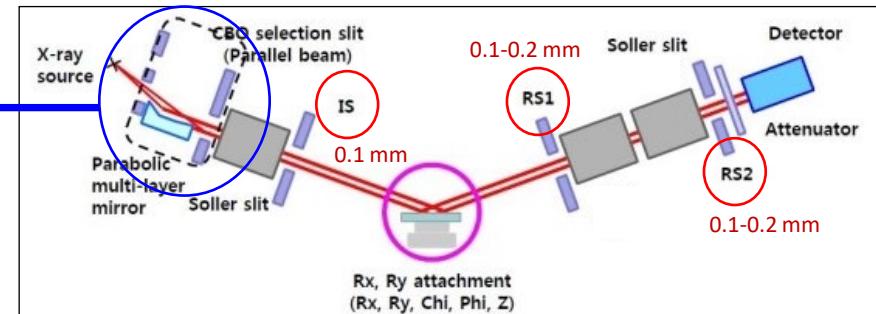
3) 구조 3:  
평행빔 X-선 mirror  
+ Ge (220)×4B 조합



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



1) 구조 1: 평행빔 X-선 mirror만을 사용



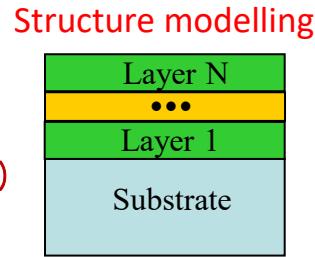
## ● XRR: Simulation

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

Step 1  
입사각에 따른  
반사율 곡선 측정

측정 결과  
– XRR 곡선

Model  
( $t_i$ ,  $\rho_i$ ,  $\sigma_i$ )



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

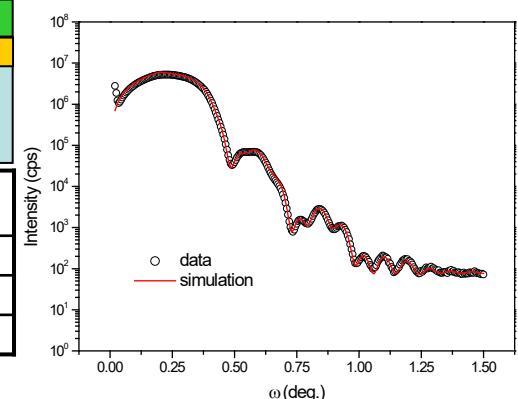
OK

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



	thickness (nm)	roughness (nm)	density (g/cm <sup>3</sup> )
ITO	13.62	1.55	7.13
SiO <sub>2</sub>	35.51	1.46	1.97
glass	-	0.10	2.45

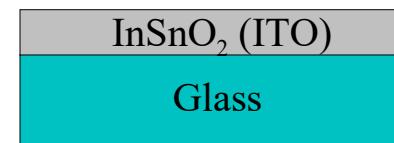
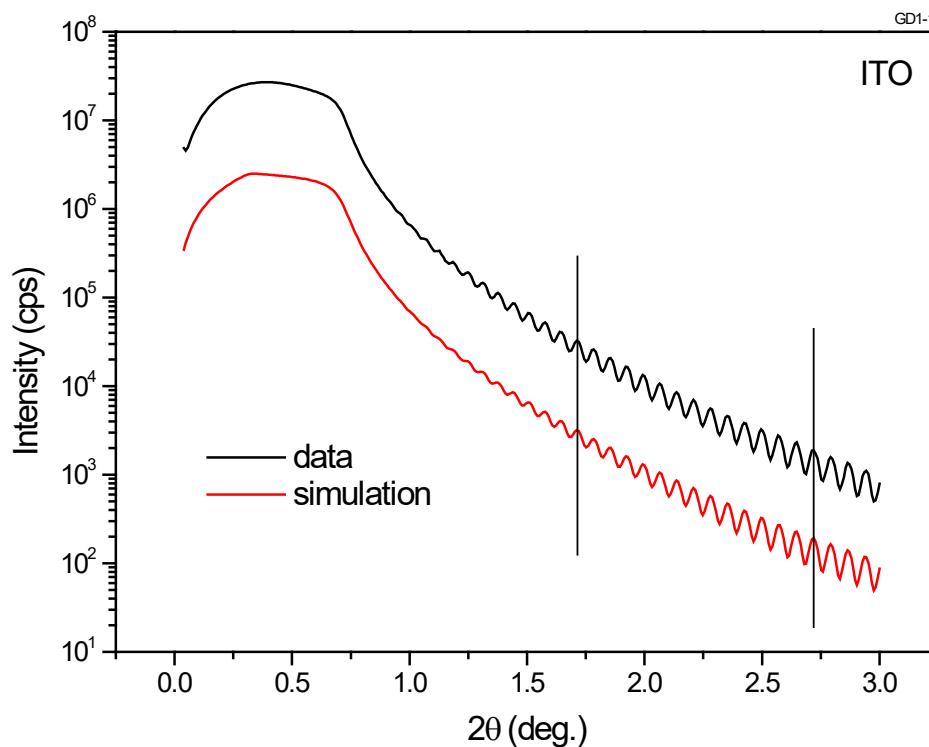
XRR 결과 해석의 예



## • XRR: 분석 예

### • XRR 분석 결과: 예

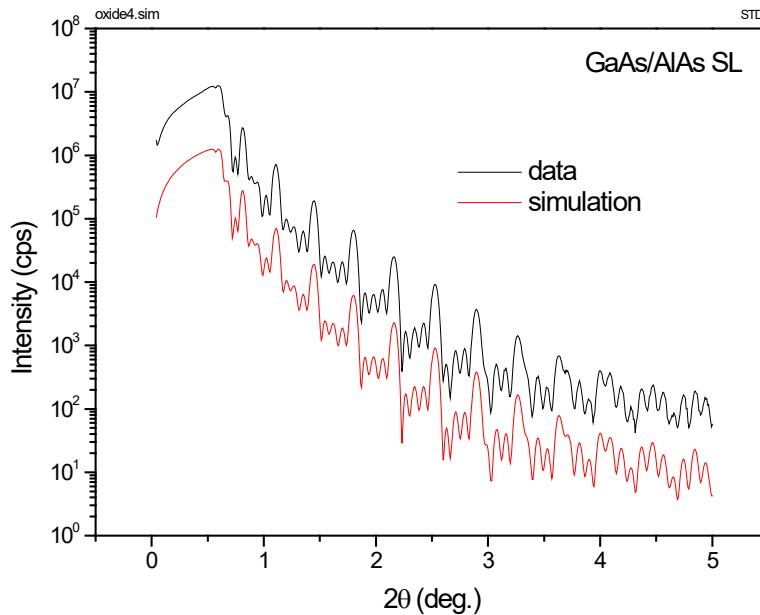
ITO(~100nm) / glass



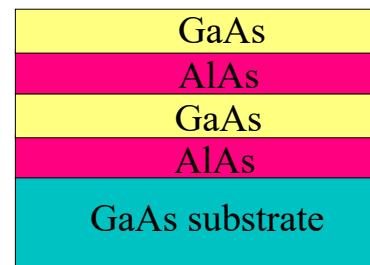
	thickness (nm)	roughness (nm)	density (g/cm <sup>3</sup> )
ITO	116.12	0.81	7.01
glass	-	0.10	2.45

- Fringes 주기 및 반사율의 변화가 서로 잘 일치

- XRR 분석 결과: 예



GaAs/AlAs superlattice (MBE)  
NMIJ (일본)

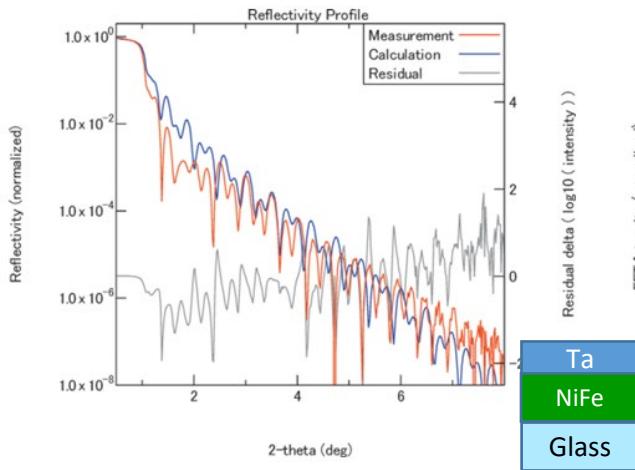


	thickness (nm)	roughness (nm)	density (g/cm <sup>3</sup> )	$\chi^2$ (10 <sup>-1</sup> )
Oxide	1.41	0.410	3.617	0.15
GaAs	22.71	0.290	5.226	
AlAs	22.97	0.257	3.792	
GaAs	23.29	0.283	5.361	
AlAs	23.12	0.234	3.972	
GaAs	-	-	-	

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

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



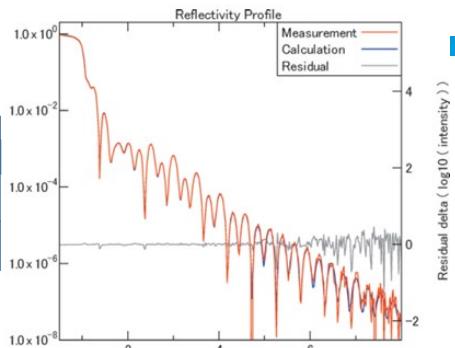
Ta/NiFe 두 층 모델의 simulation & fit

Fourier 변환 프로파일  
→3<sup>rd</sup> 층을 보여줌

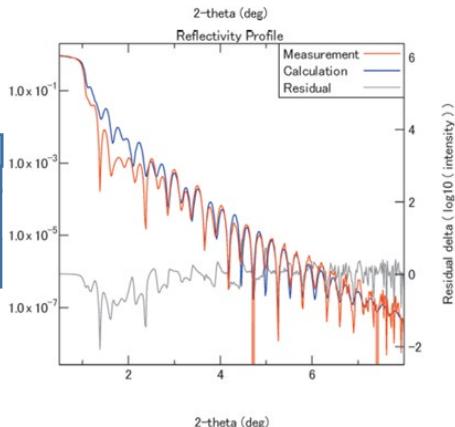
A 경우가 best fitting을 보여주는 것으로 보아  
얇은 층은 Ta 층 위에 있는 것으로 보이며 이것은  
Ta이 산화된 Tantalum oxide인 것으로 보여짐



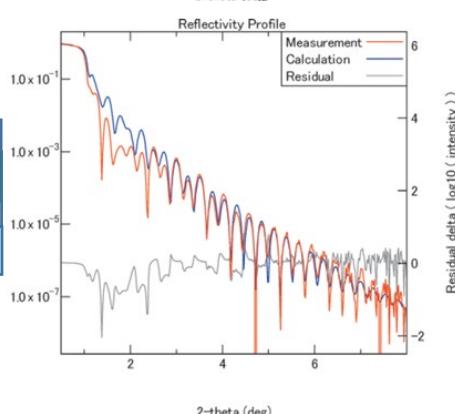
A



B



C



# ● 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 <sub>2</sub> ...	△	△	○	△	△	△	△	△	-
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 <sub>2</sub> , NiSi, W, Pt, Ir...	○	○	○	○	△	△	○	○	-
	TCO	ITO, ZnO, CdO...	○	○	○	○	△	△	○	○	-
low-k			-	-	-	-	-	-	-	○	○
high-k	ZrO <sub>2</sub> , HfAlO <sub>x</sub> , 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 <sub>2</sub> , Langasite, AlN, BBO...		△	-	○	○	○	○	-	△	-
super conductor	YBCO, La <sub>2</sub> CuO <sub>4</sub> , MgB <sub>2</sub> ...		○	○	○	○	○	○	○	△	-
substrate	Si, GaAs, Sap, SiC, ZnO, YSZ, STO, LSAT...		△	-	△	○	△	○	-	△	-
bulk	composite subst(ITO/GI), UV window(CaF <sub>2</sub> , BaF <sub>2</sub> )		△	△	○	-	-	-	-	△	-
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)

## • 정리

- (초)박막 XRD 측정/분석
  - X-ray Grazing Incidence 측정법에 대해 살펴 봄
  - X-선 Grazing Incidence 물리적 의미 및 관련 간단한 background physics 이해
  - Out-of-plane XRD ( $2\theta/\omega$  scan), GI-XRD ( $2\theta$  scan), In-plane XRD, XRR 측정법
- 단결정 (에피) 박막 XRD 측정/분석
  - 동역학 회절을 통한 고분해능 XRD 이해
  - 에피층 변형
  - 로킹커브 (Rocking Curve), RSM (Reciprocal Space Map) 측정 및 분석 이해
  - Si (001) 기판의 XRD 피크 의문들?

• 더 깊이 있는 이해/도움이 필요하신 분은  
KARA 또는 Korea ITS (대전)와  
상의해 주시기 바랍니다.



(주)한국아이티에스  
Korea I.T.S. Co., Ltd.

"Korea ITS, Best Partner Ever"  
We're improving today for a better tomorrow.

"고객의 발전이 우리의 발전"

늘 성실한 자세로 우수한 제품을 공급하고 최고의 기술지원으로 보답하겠습니다.



# Korea Information Technology Service

(주)한국아이티에스는 1987년 창사 이래 고객의 곁에서 한결같은 모습으로  
x-선 분석장비와 관련 분야 최고 기술의 장비를 국내에 소개하고 있습니다.  
또한, 고객과 함께 고민하고 호흡하며, 고객의 연구 발전 및 산업 기술 발전에  
기여하고 있습니다.

앞으로도 모든 임직원은 미래지향적 사고와 성실한 자세로 최선을 다하여  
우수한 제품의 공급과 한 차원 높은 분석기술을 지원하는 소임을 다하겠습니다.  
또한, 고객이 주신 신뢰의 무게를 알고, 책임감 있는 회사로 나아가겠으며  
아울러 앞으로의 30년을 먼저 생각하는 젊은 회사로 거듭나겠습니다.



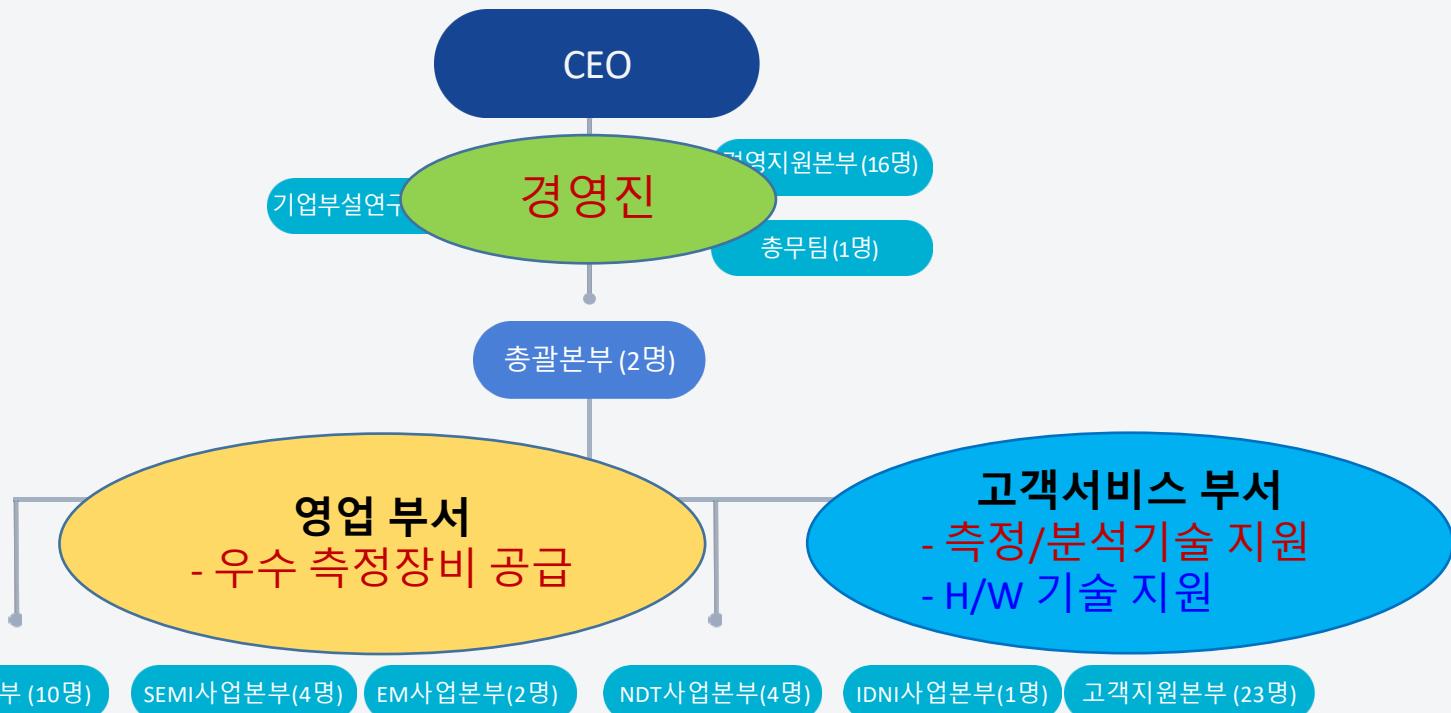
# 사업분야

KITS Main Line Up



# 조직

KITS Organization



직원 수: 69명 (2024년 7월 현재)

# Lab & 교육센터

KITS Lab & Training Cener

국내 유일하게 데모랩, 실험실, 교육센터를 갖추고  
고객 여러분을 위한 효율적인 지원을 제공하고 있습니다.

## LAB's Vision

고객중심 · 최고분석기술 · 전문교육



정기교육

기술지원 및 공동연구

응용 및 트레이닝

세미나 및 워크샵

데모 및 테스트

연간 정기  
사용자교육 진행

최신 기술지원  
다양한 시료측정 지원  
및 공동연구

최신 응용기술 소개  
장비관련 교육

비정기 세미나  
및 워크샵 진행  
시료테스트  
및 최신 기기 데모



(주)한국아이티에스  
Korea I.T.S. Co., Ltd.



우수 측정장비 공급과 최상의 고객서비스  
를 위해 최선을 다하고 있습니다.

# THANK YOU SO MUCH FOR YOUR ATTENTION !

---

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

김창수 박사/고문

 010-5545-5323

 changsoo.kim@koreaits.com

 drchangsookim.github.io