

## WDS로 측정된 다성분계 박막 조성의 이론적인 보정

변 경 문 · 이 원 중

한국과학기술원 재료공학과

### Theoretical Calibration of the Composition of Multicomponent Thin Film Obtained by Wavelength Dispersive Spectroscopy

Kyung-Mun Byun and Won-Jong Lee

Dept. of Materials Science and Engineering, KAIST, Taejeon 305-701

(1997년 4월 29일 받음, 1997년 5월 28일 최종수정본 받음)

**초 록** 파장분산 분광분석기(Wavelength Dispersive Spectroscopy, WDS)는 다른 분석 방법에 비해 분해능이 좋고 측정 시간이 적게 걸리며, 또한 비음면에서 경제적이고 정량분석도 가능하다는 장점을 가지고 있다. 그러나, 측정 박막의 두께가 측정하려는 원소의 X선 발생 깊이보다 작을 경우 조성값이 실제값과 다르게 측정될 수 있다. 즉, 다성분계 박막에 있어서 X선 발생 깊이가 작은 원소의 경우 X선 발생 깊이가 큰 원소에 비해 조성값이 과장되어 측정된다. PZT박막의 경우에도 WDS로 측정된 조성은 박막의 두께에 따른 정확한 보정이 필요하다. 본 연구에서는 WDS를 이용하여 PZT박막의 조성을 측정할 때, 얇은 박막의 경우에도 조성을 정확하게 알아낼 수 있도록 박막의 두께에 따른 조성의 보정법을 제시하였다. 또한, 박막의 두께를 직접 측정하는 과정 없이 WDS분석 결과로 얻는 각 원소들의  $[ZAF]^k$ 의 합으로부터 박막의 두께를 이론적으로 구하였으며, 이를 실험값과 비교하였다.

**Abstract** The composition analysis using WDS (Wavelength Dispersive Spectroscopy) has advantages in the aspects of spectral resolution, lateral resolution, analysis time, cost, and the ability of quantitative analysis. However, the composition obtained by WDS deviates from the real value, if the thickness of the thin film is less than the X-ray generation range of the elements measured. For instance, in multicomponent films, the measured concentration of the element with shallow X-ray generation range is overestimated compared with that of the element with deep X-ray generation range. In the case of PZT films, the deviation of the measured composition ratio  $Pb/(Zr+Ti)$  from the real value becomes more serious as the films become thinner. Accordingly, the composition measured by WDS needs to be calibrated with the film thickness. In this study, composition correction factors were derived theoretically as a function of film thickness to calibrate the composition of thin PZT films measured by WDS. The thicknesses of the films were calculated from the sum of  $[ZAF]^k$  of each element obtained by WDS, and those were compared with the experimental results.

### 1. 서 론

$Pb(Zr,Ti)O_3$  (PZT)박막은 강유전체 박막의 대표적인 것으로서 강유전체 비휘발성 기억소자(FRAM) 등을 비롯한 다양한 소자에 응용되고 있으며, 새로운 응용을 위한 연구 개발 또한 매우 활발하게 진행되고 있다<sup>1,2)</sup>. 최근 반도체 소자의 고집적도가 점차 높아지게 됨에 따라 PZT박막을 고집적소자에 응용하기 위해 요구되는 박막의 두께는 매우 얇아지고 있는 추세이다. PZT박막의 전기적 특성 및 결정 구조는 박막의 조성에 크게 영향을 받으므로 증착된 박막의 조성을 정확히 측정하고 조절하는 것은 매우 중요하다. 높은 에너지의 전자빔을 시편 표면에 입사시켜 발생하는 각 원소의 특성 X-선을 분석함으로써 시편의 조성을 분석하는 파장분산 분광분석기(Wavelength Dispersive Spectroscopy, WDS)는 다른 조성 측정 방법에 비하여 측정 속도가 빠르고 경제적이며 정량 분석도 가능하다는 장점을 가지고 있어서 많은 연구자들이 WDS를 이용하여 PZT박막

의 조성을 측정하고 있다. 현재 WDS를 이용한 어떤 원소의 정량 분석은 그 원소의 특성 X-선의 강도와 표준시편내의 그 원소의 특성 X-선 강도를 비교함으로써 이루어지는데 실제적으로 거의 전 계산과정은 컴퓨터에 의해 행해지고 있다. 그런데 컴퓨터는 측정시편을 벌크(bulk)로 가정한 상태에서 분석을 하기 때문에 측정하려는 원소들의 특성 X-선 발생깊이( $z_c$ )보다 측정 박막의 두께가 더 얇을 경우에는 실제 조성과 WDS측정치 사이에 오차가 발생하게 된다. PZT박막의 WDS분석시 측정하는 특성 X-선으로서  $Pb\ M\alpha$ ,  $Zr\ L\alpha$ , 그리고  $Ti\ K\alpha$ 를 주로 선택하는데 이 경우  $Pb\ M\alpha$ 와  $Zr\ L\alpha$ 의 문턱 이온화 에너지(critical ionization energy)는 각각 2.502keV, 2.223keV로서 서로 비슷하나  $Ti\ K\alpha$ 의 그것은 4.965keV로  $Pb\ M\alpha$  및  $Zr\ L\alpha$ 보다 약 2배 정도 되므로  $Ti$ 의 특성 X-선 발생 깊이는  $Pb$ 나  $Zr$ 보다 작다. 따라서 PZT박막의 두께가  $Pb$ 나  $Zr$ 의 특성 X-선 발생 깊이보다 작을 경우 WDS조성 분석시  $Ti$ 의 조성은  $Pb$ 나  $Zr$ 의 조성에 비해 상대적으로 과장되어 측정된다. 즉,

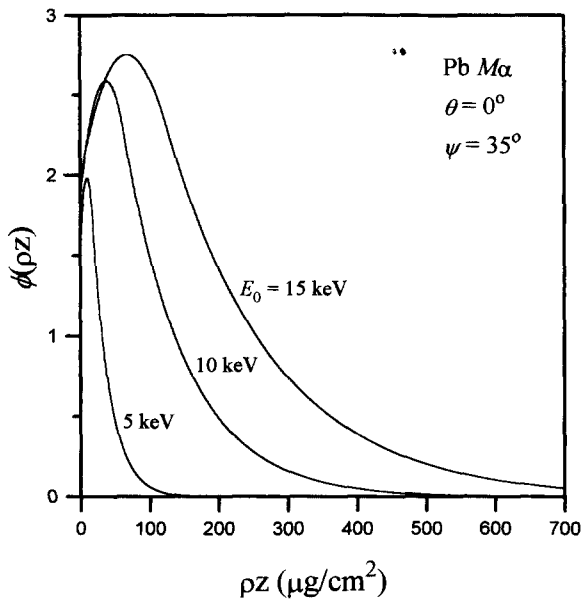


Fig. 1.  $\phi(\rho z)$  curves for Pb  $M\alpha$  in  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$  at various incidence beam energies.

Pb/(Zr + Ti) 조성비가 실제값보다 과소측정된다. 또한, 이 과소측정되는 정도는 박막의 두께가 얇아질수록 점차 커지게 된다. 그러므로 WDS로 PZT박막을 분석할 경우에 올바른 조성을 얻기 위해서는 WDS분석으로 얻은 조성값을 박막 두께에 따라 보정해 줄 필요가 있다.

PZT박막은 페로브스카이트(perovskite) 핵생성이 용이하고 좋은 누설전류 특성의 계면을 형성하는 Pt 기판위에서 대개 증착이 이루어진다. Pt기판위에 증착된 PZT박막의 두께는 ellipsometry로 측정하는 것이 어려우므로 일반적으로 surface profilometer( $\alpha$ -step)로 두께를 측정하거나 시편을 파괴한 후 그 단면을 고분해능 SEM으로 관찰하여 두께를 측정한다. Surface profilometer에 의한 두께 측정은 시편에 계단(step)을 형성시키는 과정이 요구되며, SEM에 의한 측정은 단면 시편을 제작해야 하는데 이 때 Pt의 연성이 좋아서 파괴된 시편 단면의 Pt층과 PZT층 사이의 계면이 명확하게 나타나지 않는 경우가 많다. 따라서 이러한 방법들에 의한 두께 측정 방법은 그 과정이 번거롭고 또한 측정상의 오차가 발생하기 쉽다. 그러나, WDS분석 결과에서 얻을 수 있는 각 원소들의  $[ZAF]k$ 의 합(즉  $\sum[ZAF]k$ )은 박막의 두께와 관련이 있으므로 이들 사이의 관계식을 구하면 박막의 두께를 별도로 측정하지 않고도 계산해낼 수 있다.

본 연구에서는  $\sum[ZAF]k$ 와 PZT박막의 두께와 상관식을 이론적으로 구하였으며 이를 실측치와 비교하여 검증하였다. 또한 얇은 두께를 가진 PZT박막의 조성값을 보정하기 위한 두께에 따른 각 원소의 WDS보정함수(correction factor)를 이론적으로 구하였다.

## 2. 결과 및 고찰

### 2.1 이론적 배경

입사된 전자빔에 의해 발생하는 X-선의 강도를 시편의

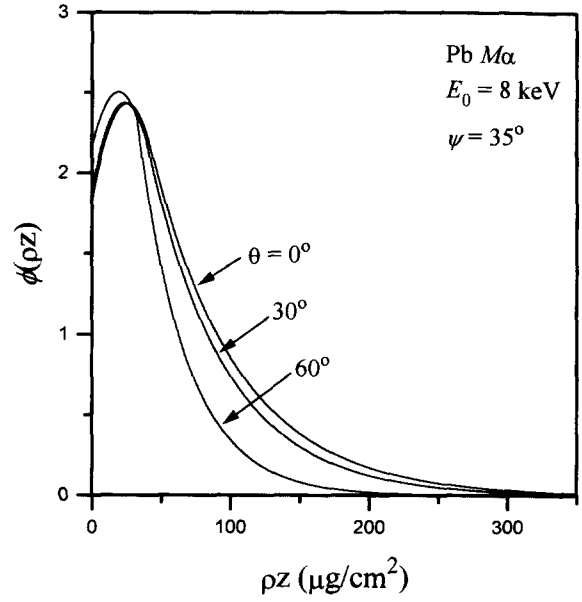


Fig. 2.  $\phi(\rho z)$  curves for Pb  $M\alpha$  in  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$  at various tilt angles.

밀도( $\rho$ )와 깊이( $z$ )를 동시에 고려한 시편의 질량깊이(mass thickness,  $\rho z$ )의 함수로 나타난 것이 X-선 발생 곡선  $\phi(\rho z)$ 이다. 이  $\phi(\rho z)$  함수에 대한 모델은 많은 연구자들에 의해 제시되어 왔는데<sup>3)</sup>, 그 중 대표적인 것으로는 Yakowitz-Newbury 모델<sup>4)</sup>, Packwood-Brown 모델<sup>5)</sup>, 그리고 Pouchou-Pichoir에 의한 PAP 모델<sup>6)</sup>과 XPP 모델<sup>7)</sup> 등이 있다. 본 논문에서는 Yakowitz-Newbury 모델에 의한  $\phi(\rho z)$ 에 기초하여 이론적인 계산을 하였다. 그들의 모델에 의하면  $0 \leq \rho z \leq 1.5h$ 인 범위에서  $\phi(\rho z)$ 는  $\rho z=0$ 에서  $\phi_0$ 값을 가지며  $\rho z=h$ 일 때 최대값  $k$ 를 갖는, 즉 꼭지점이  $(h, k)$ 인 포물선으로 표현되며,  $\rho z \geq 1.5h$ 에서는 시편깊이에 따라 지수적으로 감소하는 함수로 표현된다.

$$\phi(\rho z)_{\rho z \leq 1.5h} = h^{-2}(\rho z - h)^2(\phi_0 - k) + k \quad (1-1)$$

$$\begin{aligned} \phi(\rho z)_{\rho z \geq 1.5h} \\ = 0.25(\phi_0 + 3k) \exp\left[\frac{3h \sec \theta}{\rho z_r - 1.5h}\right] \exp\left[-\frac{2\rho z \sec \theta}{\rho z_r - 1.5h}\right] \end{aligned} \quad (1-2)$$

여기서  $\theta$ 는 시편표면의 수직축을 기준으로 한 전자빔의 입사각도이며(실제측정시는 시편을 입사전자빔에 대해  $\theta$ 의 각도로 기울이므로 시편경사각(tilt angle)이라고 함) 그 밖의 여러 파라미터들은 다음과 같다. 먼저  $\rho z=0$ 에서의  $\phi(\rho z)$ 의 값인  $\phi_0$ 는 아래 식으로 표현된다<sup>8)</sup>.

$$\phi_0 = 1 + 2.8\eta [1 - 0.9(E_i/E_0)] \quad (2)$$

여기서  $\eta$ 는 후방산란계수(backscattering coefficient)로서 입사각에 대하여

$$\eta = 1 / (1 + \cos \theta)^P \quad (3)$$

로 표현되며 이 때  $P = 9/\sqrt{Z}$  이고  $Z$ 는 원자번호를 나타낸

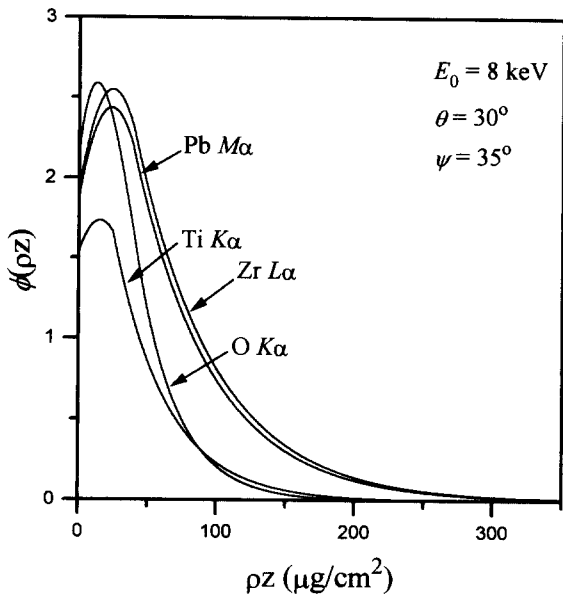


Fig. 3.  $\phi(\rho z)$  curves for Pb  $Ma$ , Zr  $La$ , Ti  $K\alpha$ , and O  $K\alpha$  in Pb ( $Zr_{0.5}Ti_{0.5}$ ) $O_3$ .

다<sup>9)</sup>. 화합물의 경우 후방산란계수는

$$\eta = \sum C_j \eta_j \quad (4)$$

와 같이 각 원소의 무게분율과 후방산란계수의 곱의 합으로 주어진다. 각 원소의 X-선 발생 깊이 ( $\rho z_i$ )는 Heinrich 등에 의한 식<sup>10)</sup>으로써 아래와 같이 표현된다.

$$\rho z_i = 0.007 (E_0^{1.65} - E_c^{1.65}) [\text{mg}/\text{cm}^2] \quad (5)$$

$E_0$ 는 전자빔의 에너지를,  $E_c$ 는 문턱 이온화에너지를 각각 나타내며 keV의 단위를 갖는다. 또한,  $h$ 와  $k$ 값은 각각 아래와 같이 표현된다.

$$h = \rho z_i (0.49 - 1.6\eta + 2.4\eta^2 - 1.3\eta^3) \quad (6)$$

$$k = \phi_0 (1 + 0.35 \cos \theta \ln U) \quad (7)$$

여기서는  $U$ 는 과전압(overvoltage)으로서  $U = E_0/E_c$ 으로 계산된다.

Fig. 1과 Fig. 2는 각각 전자빔의 에너지( $E_0$ )와 전자빔의 입사각도( $\theta$ )에 따른 Pb  $Ma$ 의  $\phi(\rho z)$ 함수의 변화를 도시한 것이다. 입사빔의 에너지가 커질수록 전자가 재료내부로 들어가 원자들과의 상호 작용하는 범위가 증가하므로  $\phi(\rho z)$  값이 전체적으로 증가하는 경향을 보인다. 또한, 입사각도가 커지면 전자가 통과하는 깊이는 감소하지만 표면에서의 후방산란효과의 증가로 표면부근에서의  $\phi(\rho z)$ 값이 커지는 것을 볼 수 있다. Fig. 3은  $E_0=8\text{keV}$ 일 때 PZT물질내의 각 원소들의  $\phi(\rho z)$ 함수를 나타낸 것이다.

물질 내부에서 발생된 X-선은 물질 내부를 지나면서 흡수가 일어나기 때문에 방출되는 X-선의  $\phi(\rho z)$ 함수는 이러한 흡수 효과를 고려하여 다음과 같이 표현된다.

$$\phi[\text{emitted}] = \phi(\rho z) \exp[-(\frac{\mu}{\rho}) \text{csc} \psi (\rho z)] \quad (8)$$

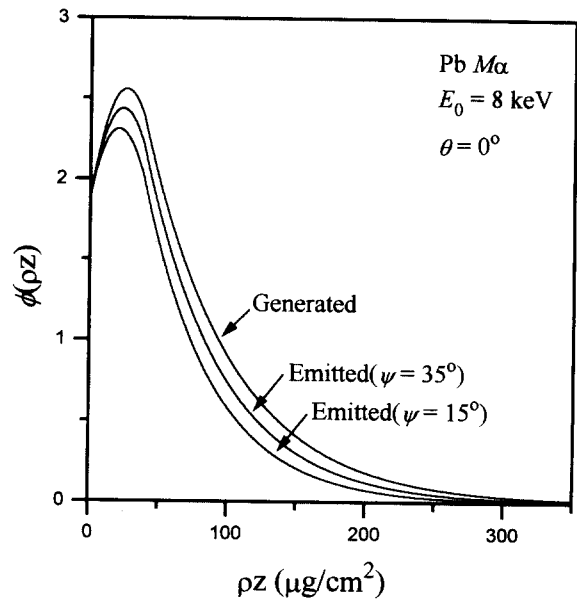


Fig. 4. Generated and emitted  $\phi(\rho z)$  curves for Pb  $Ma$  in Pb ( $Zr_{0.5}Ti_{0.5}$ ) $O_3$

여기서( $\mu/\rho$ )는 질량흡수계수(mass absorption coefficient)를 나타내고,  $\psi$ 는 시편표면을 기준으로 한 이륙 각도(take-off angle)를 의미한다. 화합물의 경우 원소  $i$ 의 질량흡수계수는 다음과 같이 각 원소의 무게분율과 계수의 곱의 합으로 주어진다.

$$\left[ \frac{\mu}{\rho} \right]_{\text{compound}}^i = \sum_j \left[ \frac{\mu}{\rho} \right]_j^i C_j \quad (9)$$

여기서 ( $\mu/\rho$ )<sub>j</sub><sup>i</sup>는 화합물내의 원소  $j$ 에 흡수되는 원소  $i$ 에 대한 질량흡수계수이고,  $C_j$ 는 원소  $j$ 의 무게분율이다. Fig. 4는 PZT벌크내에서 발생하는 Pb  $Ma$ 의  $\phi(\rho z)$ 함수와 방출되는 Pb  $Ma$ 의  $\phi(\rho z)$ 함수를 비교하여 나타낸 것이다. 표면으로부터 물질 내부로 깊어질수록, 그리고  $\psi$ 가 작아질수록 흡수에 의한 효과가 증가하여  $\phi(\rho z)$ 값이 작아지는 것을 볼 수 있다. 분석하는 시편이 벌크일 경우에 방출되는 X선의 총량은 식(8)의 흡수 효과를 고려하여 다음과 같이 주어진다.

$$I(\text{bulk}) = \int_0^{\infty} \phi(\rho z) \exp[-(\frac{\mu}{\rho}) \text{csc} \psi (\rho z)] d(\rho z) \quad (10)$$

박막의 경우에는 벌크에 대한 후방산란계수( $\eta$ )를 박막에 대한 후방산란계수( $\eta_f$ )로 대체하여야 한다. 박막의 후방산란계수( $\eta_f$ )는 박막 물질 자체의 후방산란외에도 하부 기판에 의한 영향도 함께 고려해야 한다.  $\eta_f$ 는 박막이 매우 얇아짐에 따라 기판의 후방산란계수( $\eta_{ss}$ )의 영향을 크게 받게 되고, 박막이 두꺼울 때는 박막 자체의 후방산란계수( $\eta_b$ )와 같게 될 것이다. 본 논문에서는 PZT박막의 두께  $t$ 가 0부터 전자 침투 깊이(electron range)인  $R$ 로 변함에 따라  $\eta_f$ 가  $\eta_{ss}$ 로부터  $\eta_b$ 로 선형적인 형태로 변화한다고 가정하였다.

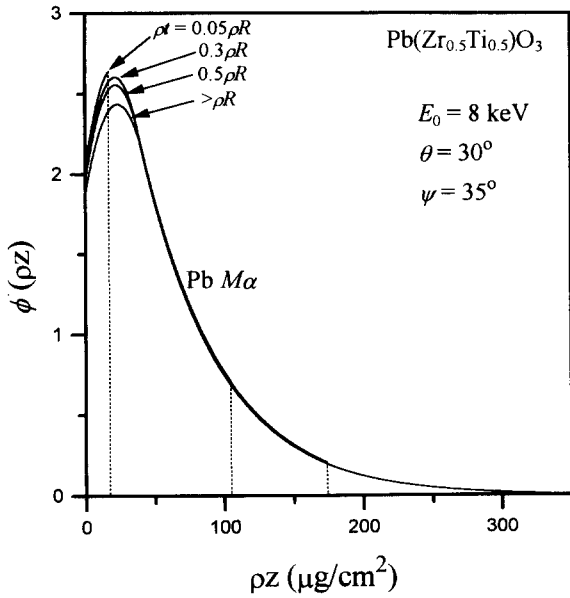


Fig. 5. Change of  $\phi^*(\rho z)$  curves for Pb  $M\alpha$  with the mass thickness of  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$  film on a Pt substrate.

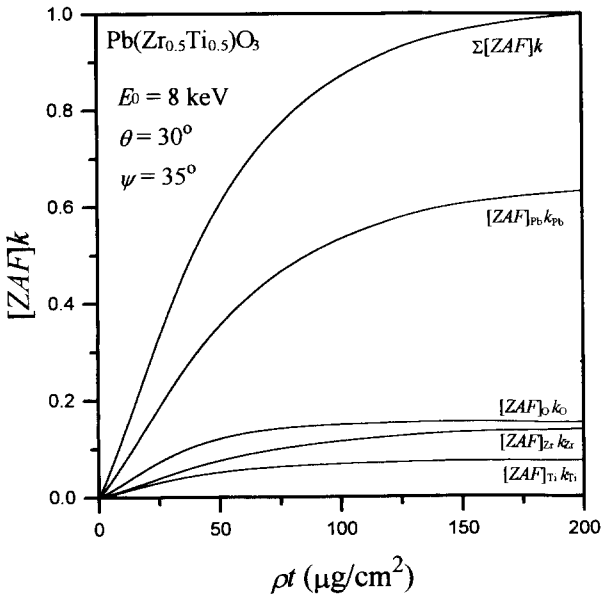


Fig. 6.  $[ZAF]k$  of each element in  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$  films and the total sum of  $[ZAF]k$  values as a function of mass thickness.

$$\eta_f = \frac{\eta_b - \eta_{ss}}{\rho R} \rho t + \eta_{ss} \quad \text{when } 0 \leq \rho t \leq \rho R \quad (11-1)$$

$$\eta_f = \eta_b \quad \text{when } \rho R \leq \rho t \quad (11-2)$$

$R$ 은 Kanaya-Okayama<sup>11)</sup>의 전자침투깊이로서 시료내로 입사된 전자가 진행하는 최대 깊이를 의미하여 다음과 같이 표현된다. 아래에서  $A$ 는 시편의 평균 원자량을 나타낸다.

$$\rho R = 0.0276 \frac{E_0^{1.67} A}{Z^{0.889}} \quad (12)$$

박막의 후방산란계수가 선형적으로 변한다는 위의 가정의 토대로 계산한 박막에 대한 X-선 발생함수를  $\phi^*(\rho z)$ 라 하자. Fig. 5는 Pt기판위에 증착한 PZT박막 두께에 따

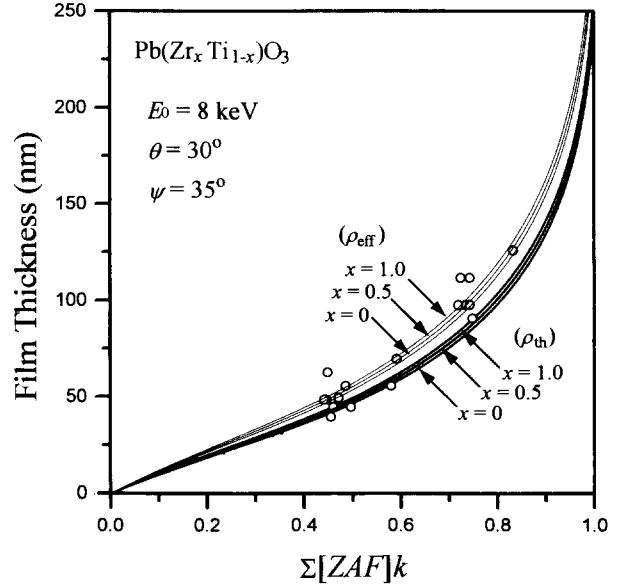


Fig. 7. The curves show the theoretical relation between the film thickness and  $\Sigma[ZAF]k$  in  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ . The curves of heavy lines are obtained with the film density  $\rho_{th}$  calculated theoretically from the lattice parameter of an ideal PZT crystal and the curves of fine lines are obtained with the effective film density  $\rho_{eff}$  ( $=0.87\rho_{th}$ ). Experimental values are denoted by open circles.

른 Pb  $M\alpha$ 의  $\phi^*(\rho z)$  함수를 나타낸 것이다. Pt기판의 후방산란계수( $\eta_{ss}=0.530$ )가 PZT박막자체의 계수( $\eta_b=0.444$ )보다 더 크므로 박막이 얇아질수록 기판에 의한 후방산란효과의 증가로  $\phi^*(\rho z)$  값이 커지는 것을 볼 수 있다. 두께  $t$ 인 박막의 경우 방출되는 X선의 총량  $I^*$ 는 다음과 같이 표현된다.

$$I^* = \int_0^{\rho t} \phi^*(\rho z) \exp\left[-\left(\frac{\mu}{\rho}\right) \text{csc}\psi(\rho z)\right] d(\rho z) \quad (13)$$

### 2.2 이론적인 두께 계산

WDS분석시 측정시편내의 어떤 원소  $i$ 의 특성 X-선의 강도( $I^*$ )와 표준시편내의 그 원소의 특성 X-선 강도( $I_s$ )의 비에 표준시편내의 원소  $i$ 의 무게분율( $C_i$ , compound factor)을 곱한 것을 그 원소의  $k$ -ratio라 한다. 이 때 표준시편이 측정시편과 다른 물질일 경우에는 atomic number 효과 ( $Z$ ), absorption효과 ( $A$ ), fluorescence효과 ( $F$ )에 의한 보정, 즉 ZAF보정을 해주어야 한다. 따라서, WDS로 측정된 원소  $i$ 의 무게분율  $C_i$ 는 다음과 같이 구해진다.

$$C_i = \alpha_i [ZAF]k_i \quad (14)$$

여기서  $\alpha_i$ 는 정규화 상수(normalization constant)로서 박막 두께에 대한 함수이며  $\rho t \geq \rho R$ 일 때는  $\alpha_i \approx 1$ 이다. 표준시편은 분석자가 적절히 선택할 수 있는데 표준시편을 어떠한 물질로 선택하든지 그에 따른 정확한 ZAF보정만 해준다면 측정시편의 조성은 표준시편에 관계없이 같은 결과가 나오게 된다. 따라서, 본 연구에서의 이론적 계산에서는 표준시편을 측정시편과 같은 물질이지만 두께가 무한인 벌크

Table 1. The example of results obtained from WDS analysis<sup>1)</sup>

	$I^*$ (sample)	$I$ (standard)	$I^*/I$	$C_{ij}$ <sup>2)</sup>	$k$ <sup>3)</sup>	$Z$ <sup>4)</sup>	$A$ <sup>5)</sup>	$F$ <sup>6)</sup>	$[ZAF]k$	normalized wt. % (C <sup>w</sup> )	atomic % (A <sup>w</sup> )	atomic % (A <sup>8)</sup> )
O	120.53	479.1	0.2516	0.21222	0.0534	0.7027	2.4320	1.0000	0.0913	18.3	65.2	56.1
Zr	354.72	4825.4	0.0735	...	0.0735	0.8840	1.0450	0.9998	0.0679	13.6	8.5	11.8
Pb	970.37	1974.4	0.4915	0.58895	0.2895	1.0210	1.0192	1.0000	0.2991	59.9	16.4	22.2
Ti	517.77	8790.2	0.0589	...	0.0589	0.6532	1.0708	1.0000	0.0412	8.24	9.8	9.9
									0.4995 <sup>7)</sup>			

1) WDS analysis conditions :  $E_0=8\text{keV}$ ,  $\theta=30^\circ$ , standard samples :  $\text{CaSiO}_3$  for O, Zr(metal) for Zr, Pb Te for Pb and Ti(metal) for Ti.  
 2) compound factor(the weight fraction of the element in the standard). 3)  $k=(I^*/I)C_{ij}$ . 4) atomic number effect. 5) absorption effect.  
 6) fluorescence effect. 7)  $\sum[ZAF]k$ . 8) calibrated atomic percent.

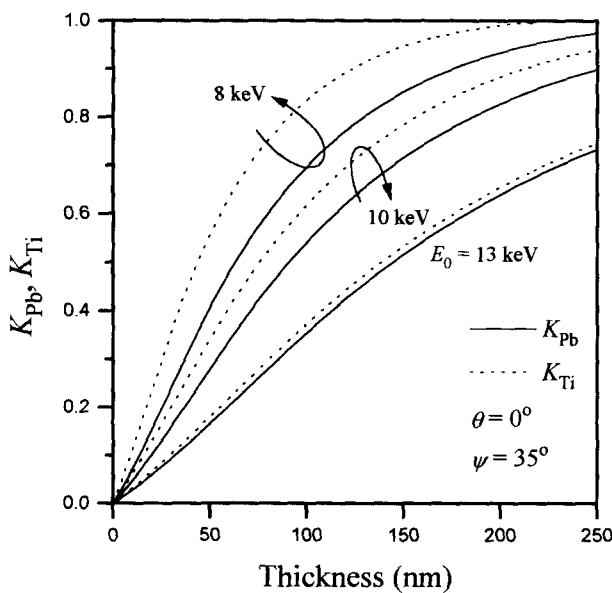


Fig. 8. Correction factors of Pb and Ti in  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$  films at various incidence beam energies.

로 놓았다. 단, fluorescence 효과는 일반적으로 매우 적으므로 본 연구의 이론적 계산에서는 고려하지 않았다.

두께가  $t$ 인 측정 박막 시편에서 원소  $i$ 의  $[ZAF]k_i$  즉  $[ZAF]k_i$ 를 앞에서 다룬  $\phi(\rho z)$ 로 표현하면 다음과 같다.

$$[ZAF]k_i(\rho t) = C_{(i)} \times \frac{\int_0^{\rho t} \phi^*(\rho z) \exp[-(\frac{\mu}{\rho}) \csc \psi(\rho z)] d(\rho z)}{\int_0^{\infty} \phi(\rho z) \exp[-(\frac{\mu}{\rho}) \csc \psi(\rho z)] d(\rho z)} \quad (15)$$

앞에서도 언급하였듯이  $\phi^*(\rho z)$ 는 박막에 대한 X-선 발생 함수이고,  $\phi(\rho z)$ 는 벌크 표준시편에 대한 함수이다. Fig. 6은  $E_0=8\text{keV}$ 이고  $\theta=30^\circ$ 인 조건으로  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ 를 WDS로 분석할 경우 각 원소들의  $[ZAF]k$ 값들을 박막의 시편길이  $\rho t$ 에 따라 나타낸 것으로서 각 원소의  $k$ 값의 합  $\sum[ZAF]k_i$ 는 박막 두께에 대한 함수임을 알 수 있다.

Fig. 7에 PZT박막의 두께에 따른  $\sum[ZAF]k$ 의 이론적인 곡선을 나타내었다.  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ 박막에서  $x$ 값이 0에서 1로, 즉  $\text{PbTiO}_3$ 에서  $\text{PbZrO}_3$ 로 조성이 변하여도  $\sum$

$[ZAF]k$ 의 곡선의 차이가 매우 적음을 볼 수 있다. 또한, 이론적으로 구한  $\sum[ZAF]k$ 와 두께와의 관계가 실제 실험을 통해 얻은 측정치와 비교적 잘 일치하는 것을 볼 수 있다. 실험 측정치는 ECR PECVD법으로  $450\sim 490^\circ\text{C}$ 에서 Pt/ $\text{SiO}_2$ 기판위에 증착된 PZT박막<sup>12)</sup>으로부터 실제 WDS분석을 통하여 얻은  $\sum[ZAF]k$ 값과 SEM으로 단면시편을 관찰하여 측정된 박막의 두께를 구하여 얻은 것이다. 좀 더 엄밀하게 살펴보면, 이론적으로 구한 박막의 두께가 실험치에 비해 다소 적은 것으로 나타남을 볼 수 있다. 본 연구에서 이론적인 상관 곡선을 계산할 때 PZT박막의 밀도를 PZT의 격자상수로부터 구하였는데(즉, 공공과 결합, 경원소의 불순물 등이 없는 이상적인 결정이라 가정) 실제 박막의 밀도는 이론적으로 구한 밀도보다 작기 때문에 위와 같은 편차가 나타난 것이라 생각된다. 또한, Pt기판위에 증착된 PZT박막의 경우 기판과 박막사이의 계면에 Pb가 결핍된 계면층이 형성되는 경우가 많은데<sup>13,14)</sup> 이러한 현상도 역시 실험치가 이론적으로 구한 값에 비해 더 크게 나타나는 데에 일부 기여한 것으로 보여진다.

따라서, 실제로  $\sum[ZAF]k$ 값으로부터 정확한 박막의 두께를 구하고자 할 경우에는 박막의 유효 밀도(effective density,  $\rho_{\text{eff}}$ )를 적용하는 것이 필요하다. 예를 들어, Fig. 7의 경우 PZT박막의 유효 밀도를 이론적으로 구한 밀도  $\rho_{\text{th}}$ 의 87%로 놓고 계산하였을 때(즉  $\rho_{\text{eff}}=0.87\rho_{\text{th}}$ ) 실험치와 잘 일치되었다. 본 연구실에서는 이러한 방법을 통해서  $\sum[ZAF]k$ 값으로부터 Pt기판위에 증착한 PZT박막의 두께를 구할 경우  $\alpha$ -step이나 SEM으로 구할 경우에 비해 보다 재현성과 신뢰성이 있는 결과를 얻을 수 있었다.

Table 1은 위에서 언급한 실험조건에서 증착된 PZT박막을 WDS로 측정하였을 때 출력되는 결과의 예를 나타낸 것이다. 여기서 원소들의 무게분율의 합인  $\sum[ZAF]k$ 에 해당하는 값이 0.4995이므로 Fig. 7에서  $\rho_{\text{eff}}$ 를 적용하여 구한 곡선을 통해 구한 이 박막의 두께는 56nm이다.

### 2.3 이론적인 조성 보정

WDS로 측정된 PZT박막의 조성을 보정해 주기 위한 성분  $i$ 의 이론적인 보정함수  $K_i(\rho t)$ 는 식(15)의  $[ZAF]k_i$ 를 이용하여 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$K_i(\rho t) = \frac{[ZAF]k_i(\rho t)}{[ZAF]k_i(\rho t = \infty)} \quad (16)$$

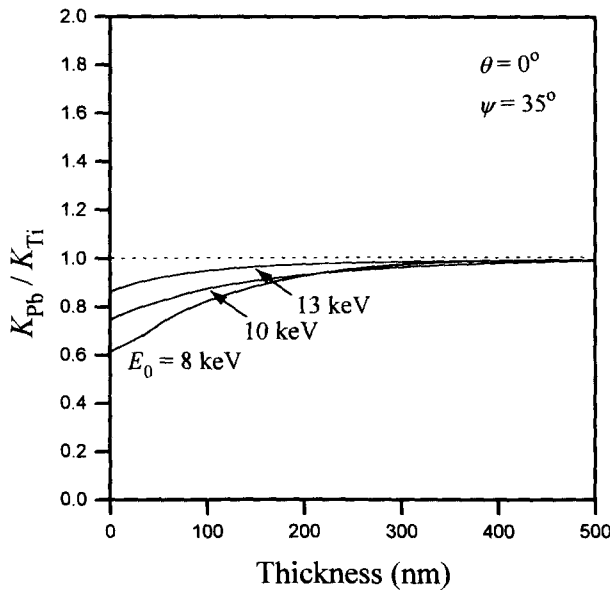


Fig. 9. Relative correction factors of Pb to Ti in  $Pb(Zr_{0.5}Ti_{0.5})O_3$  films at various incidence beam energies.

Fig. 8은 PZT에서의 Pb 및 Ti에 대한 보정 함수  $K_{Pb}$ ,  $K_{Ti}$ 를 입사빔의 에너지에 따라 각각 나타낸 것이다. 박막 두께는 앞에서 언급한 유효 밀도  $\rho_{eff}$ 를 이용하여 시편깊이  $\rho t$ 로부터 환산하여 구하였다. 입사빔의 에너지가 클수록 보정이 요구되는 박막의 두께 범위가 증가됨을 볼 수 있다.

$A_i^w$ 가 WDS로 측정된 원소  $i$ 의 무게분율로부터 환산된 원자분율이라 할 때 원소  $i$ 의 보정된 원자분율  $A_i$ 는 다음과 같다.

$$A_i = \frac{A_i^w / K_i}{\sum_j A_j^w / K_j} \quad (17)$$

또한, 양이온의 조성비는 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$\frac{A_{Pb}}{A_{Ti}} = \frac{A_{Pb}^w / A_{Ti}^w}{K_{Pb} / K_{Ti}} \quad (18-1)$$

$$\frac{A_{Zr}}{A_{Ti}} = \frac{A_{Zr}^w / A_{Ti}^w}{K_{Zr} / K_{Ti}} \quad (18-2)$$

Fig. 9는  $Pb(Zr_{0.5}Ti_{0.5})O_3$ 의 경우 여러 입사빔의 에너지에서 Ti에 대한 Pb의 보정함수인 비인  $K_{Pb}/K_{Ti}$ 를 박막 두께의 함수로 나타낸 것이다. 박막의 두께가 얇아질수록  $K_{Pb}/K_{Ti}$ 의 비가 1보다 작아지는 것으로 보아 Ti에 비해 Pb의 조성이 과소평가된다는 것을 확인할 수 있다. 입사 에너지가 작을수록 보정해 주어야 하는 박막 두께의 범위가 적은 반면 그 보정 정도가 크고, 입사 에너지가 클 경우에는 보정이 필요한 박막 두께의 범위가 크지만 그 보정 정도가 작음을 볼 수 있다. 따라서, 측정하고자 하는 PZT박막의 두께에 따라 적절한  $E_0$ 값을 선택할 필요가 있다. 물론  $E_0$ 값은 과전압  $E_0/E_c$ 에 따른 이온화율 등도 고려하여 적절히 결정해야 한다. 한편, PZT박막의 전극 재료로 많이 쓰이는 Pt층 밑에 접착력을 향상시키기 위한 glue layer로써 Ti층을 도입하는 경우가 많은데, 이 경우  $E_0$ 값이 너무 크면 Pt층 밑

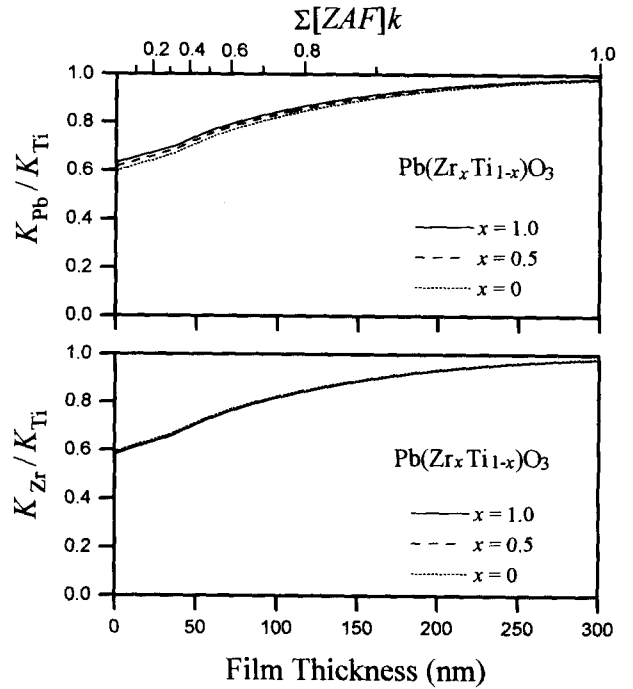


Fig. 10. Relative correction factors of Pb and Zr to Ti in  $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$  films ( $E_0=8keV$ ,  $\theta=0^\circ$ ,  $\psi=35^\circ$ )

의 Ti까지 측정되어 박막 조성 분석시 오류가 발생할 수도 있으므로 유의해야 한다.

식(17)을 이용하여 보정된 조성값을 구할 때, 먼저 이론적인 표준시편의 조성을 정한 후 그에 따른 보정함수를 구하여  $A_i^w$ 로부터  $A_i$ 를 구한다. 정확한 계산을 위해서는 이렇게 구한 조성을 표준시편의 조성으로 놓고 다시 그에 따른 보정함수를 구하여 위의 계산을 반복하는 과정(iteration process)을 거쳐야 한다. 이와 같은 과정을 반복 수행하여 얻은 수렴값이 최종 조성값이 된다. Fig. 10은 입사빔의 에너지가 8keV인 조건하에서  $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ 의 경우 Ti에 대한 Pb와 Zr의 보정함수의 비를 나타낸 것으로서  $x$ 값의 변화, 즉 Zr/Ti의 조성비에 거의 무관한 것을 볼 수 있다. 따라서, 이론적인 표준시편의 Zr/Ti의 조성비는 PZT박막 내의 양이온들의 조성 보정에 크게 영향을 끼치지 않는다. 즉,  $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ 에서의  $x(0 \leq x \leq 1)$ 를 어떠한 값으로 놓아도 보정 결과는 큰 차이가 나타나지 않는다. 따라서 위에서 언급한 반복 과정없이도 식(17)로부터 거의 정확한 최종값을 구할 수 있다.

본 연구에서 증착한 PZT박막은 페로브스카이트 단일상을 이루고 있으므로  $Pb/(Zr+Ti)$ 의 조성비가 1 또는 1에 매우 근접한 값을 가질 것으로 예상된다. Table 1에서의 PZT박막의 경우 WDS로 측정된 원자분율( $A_i^w$ )로부터 계산된  $Pb/(Zr+Ti)$ 값은 0.90으로 1보다 작은 결과가 나왔다. 이것은 앞에서 언급하였던 것처럼 얇은 PZT박막의 WDS분석시 Ti에 대한 Pb와 Zr의 조성이 과소 측정되었기 때문이다. 위의 이론적인 보정 방법을 실제로 적용하여 이 박막내의 각 원소들의 보정된 조성( $A_i$ )으로부터  $Pb/(Zr+Ti)$ 값을 계산해 보면 1.02로서 페로브스카이트의 화

학양론비(stoichiometry)를 잘 만족하고 있음을 알 수 있다. PZT의 경우 그 전기적 특성이 Zr과 Ti의 비에 크게 좌우되는데 보정 후의 Zr/Ti의 비는 1.20으로서 보정 전의 Zr/Ti값이 0.87과 큰 차이가 있음을 알 수 있다. O의 보정된 조성은 완전히 신뢰하기가 어려운데, 이것은 O 등의 경원소의 경우 X-선 fluorescence yield가 매우 작고 시편 및 분석기 창에서의 흡수가 커서 실제로 검출되는 X-선의 강도가 감소하여 측정치 자체의 부정확도가 매우 크기 때문이다.

### 3. 결 론

WDS는 다른 분석 방법에 비해 분석 속도와 비용면에서 앞선다는 장점을 가지고 있지만 두께가 얇은 박막의 경우 WDS로 측정된 조성은 두께에 따라 보정해 주어야 한다. 본 논문에서는 Yakowitz-Newbury모델에 기초한 이론적인 접근을 시도하여 WDS분석으로 얻을 수 있는 각 원소들의  $\sum[ZAF]k$ 의 함으로부터 박막의 두께를 예측할 수 있었으며, 얇은 PZT박막내의 원소들의 조성비를 보정하기 위한 각 원소들의 두께에 따른 보정 함수를 이론적으로 구하였다. 본 논문의 방법을 이용하면 PZT외의 다른 다성분계 박막의 경우에도 조성 보정과 두께 측정이 가능하다.

### 감사의 글

본 연구는 한국과학재단 '96 특정기초연구 지원사업(No. 96-0300-19-01-3)의 지원으로 수행되었습니다.

### 참 조 문 헌

1. R. Takayama and Y. Tomita : J. Appl. Phys., **65**, 15 (1989)
2. Y. Ohya, T. Tanaka and Y. Takahashi : Jpn. J.

- Appl. Phys., **32**, 4163 (1993)
3. A. Riveros and G. Castellano : Proc. 12th Int. Cong. Electron Microscopy, pp. 192, San Francisco Press, San Francisco, CA (1990)
4. H. Yakowitz and D.E. Newbury : Proc. 9th Annual SEM Symposium, pp. 151, IIT Res. Inst., Chicago, Illinois (1976)
5. H. Packwood and J.D. Brown : X-ray Spectrom., **10**, 138 (1981)
6. J.L. Pouchou and F. Pichoir : Proc. 11th Int. Cong. on X-ray Optics and Microanalysis, pp. 249, Univ. of Western ontario Press, Chanada (1987)
7. J.L. Pouchou, F. Pichoir and D. Bolvin : Proc. 12th Int. Cong. on X-ray Optics and Microanalysis, pp. 52, Krakow, Poland (1989)
8. W. Reuter : Proc. 6th Int. Cong. on X-ray Optics and Microanalysis, pp. 121, Univ. of Tokyo Press, Tokyo (1972)
9. F. Arnal, P. Verdier and P-D. Vincinsini : C.R. Acad. Sci. Paris, **268**, 1526 (1969)
10. K.F.J. Heinrich, D.E. Newbury and H. Yakowitz : Natl. Bur. Stand. Tech. Note 521 (1976)
11. K. Kanaya and S. Okayama : J. Phys. D : Appl. Phys., **5**, 43 (1972)
12. J.W. Kim, Y.I. Kim, D.M. Wee and W.J. Lee : to be published in Kor. J. Mater Res.
13. S.O. Chung, J.W. Kim, C.O. Park and W.J. Lee : Jpn. J. Appl. Phys., **36**, 114 (1997)
14. T. Hase, T. Sakuma, Y. Miyasaka, K. Hirata and N. Hosokawa : Jph. J. Appl. Phys. **32**, 4061 (1993)