

<연구논문>

## 공명 핵반응을 이용한 수소적층 분석

김영석 · 김준곤 · 홍 완 · 김덕경 · 조수영 · 우형주 · 김낙배

한국자원연구소 방사화분석연구그룹  
(1993년 11월 25일 접수)

### Hydrogen Depth Profiling by Nuclear Resonance Reaction

Y. S. Kim, J. K. Kim, W. Hong, D. K. Kim, S. Y. Cho,  
H. J. Woo and N. B. Kim

Korea Institute of Geology, Mining and Materials, Gajeong-Dong 30,  
Yuseong-Ku, Daejeon

(Received December 25, 1993)

**요 약** -  $H(^{19}F, \alpha\gamma)$  공명 핵반응을 이용하여 박막시료내 수소의 깊이 방향 분포를 측정하였다. 6.5 MeV  $^{19}F$  이온 생산에는 Cesium Sputtering 이온원과 1.7 MV 직렬형 반데그라프 가속기를 이용하였으며, 반응 생성물인  $\gamma$ 선은 3"×3" NaI 검출기와 6"×8" NaI 검출기로 측정하였다. Si wafer 표면의 수소 오염층,  $Si_3N_4(H)$  및  $Zr(O)/a-Si/Si$ 내의 수소 정량 및 적층분석을 시험적으로 수행하여 실제 적용가능성, 검출한계 및 신뢰성 등을 확인하였다.

**Abstract** - Hydrogen depth profiling was performed by  $H(^{19}F, \alpha\gamma)$  nuclear resonance reaction. A cesium sputtering ion source and 1.7 MV Tandem Van de Graaff accelerator was used for the production of 6.5 MeV  $^{19}F$  ion. The  $\gamma$  rays produced by the reaction were measured by 3"×3" and 6"×8" NaI detectors. A test measurement was done for hydrogen contamination layer of a bare silicon wafer,  $Si_3N_4(H)$  and  $Zr(O)/a-Si/Si$  for the purpose of verifying the applicability, detection limit and the reliability of the method.

### 1. 서 론

일반적으로 반도체 소재, 초전도체 및 표면경화재 등에 잔존하는 수소는 그 소재들의 전기, 화학 및 물리적 특성에 큰 영향을 주는데도 현재까지 국내에서는 정확한 정량분석법이 확립되어 있지 않은 상태이다. 이러한 수소의 정량분석은 1973년 Leich 등이 공명 핵반응인  $H(^{19}F, \alpha\gamma)$  반응을 이용하여 처음 시도한 후[1] 최근에는 이 반응 외에  $H(^{15}N, \alpha\gamma)$  반응[2] 혹은 탄성 반동입자계측법(Elastic Recoil Detection)[3]을 이용하는 등 핵물리적인 방법이 급속히 각광을 받고 있다. 본 연구에서는 이 핵반응을 이용한 수소의 적층 및 정량분석의 처음 단계로  $H(^{19}F, \alpha\gamma)$  반응을 실제 시료에 적용시켜 정량성, 신뢰성 및 검출한계

등을 확인하였다.

공명 핵반응이란 주로 쿨롱장벽 이하의 운동에너지를 가진 입사입자를 표적핵에 입사시켰을 때 입사입자와 핵이 복합핵 혹은 중간핵(compound nucleus)을 형성하게 되는데 이때 이 복합 핵의 에너지 준위에 따라 특정한 입사입자의 에너지에서 반응 단면적이 급격히 증가하는 현상이다. 이 반응 단면적은 본질적으로 Breit-Wigner 형태[4]를 따르며, 각각의 에너지 준위에 따라 그 최고치( $\sigma_0$ )와 폭( $\Gamma$ )이 다르다. 한편 시료에 하전입자를 조사시키면 그 입자는 시료를 침투해 들어 가면서 거리에 따라 그 에너지를 잃게 되므로, 입사입자의 초기에너지를 목적 핵종과의 공명 핵반응 에너지로부터 조금씩 증가시키면서 핵반응으로부터의 산물( $\gamma$ , n, 기타 하전입자)을 측정하면 그

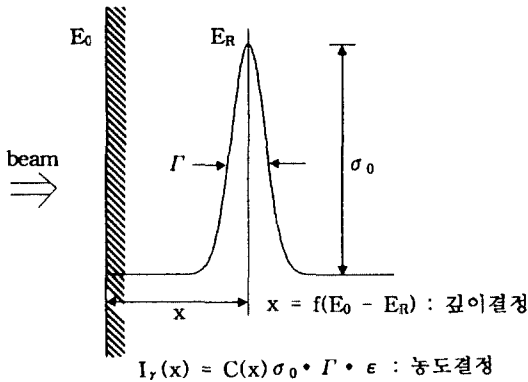


Fig. 1. Illustration of nuclear resonance reaction analysis.

목적 핵종의 표면으로부터의 깊이방향(적층) 분포를 구할 수 있게 된다. Fig. 1에 상기한 공명 핵반응을 이용한 적층분석의 원리를 개념적으로 나타내었다. 이러한 방법으로 공명 핵반응을 특정원소의 적층분석에 이용하려면 일반적으로 다음과 같은 조건이 만족되어야 한다.

1) 핵반응 단면적이 충분히 클 것: 대체적으로 공명 핵반응의 세기(strength)는 공명 에너지에서의 반응 단면적( $\sigma_0$ )과 여기함수의 반폭치( $\Gamma$ )의 곱  $\sigma_0\Gamma$ 로 나타낼 수 있는데  $\sigma_0\Gamma$ 의 값이 클수록 계측이 유리하며  $\sigma_0\Gamma$ 가 대략 수백  $\text{mb}\cdot\text{keV}$  이상이어야 한다.

2)  $\gamma$ 선 수율이 클 것: 대개의 공명반응의 경우 핵반응 산물 중  $\gamma$ 선을 계측하므로 측정하고자 하는  $\gamma$ 선의 수율이 높아야 한다.

3) 여기함수의 반폭치가 작을 것(적층분석의 경우): 여기함수의 반폭치는 적층분석시 깊이 분해능에 가장 직접적인 영향을 준다. 따라서 이 반폭치는 원하는 분해능과 비슷하거나 작아야 한다.

4) 이용하려는 공명반응 피이크가 다른 에너지에서의 공명반응 피이크들로부터 고립되어야 하며(특히 적층분석의 경우), 또한 공명반응 피이크 주변의 반응단면적이 상대적으로 작아야 한다.

## 2. 원 리

### 2.1. $H(^{19}\text{F}, \alpha\gamma)$ 공명 핵반응

$H(^{19}\text{F}, \alpha\gamma)$  공명 핵반응은 일반적으로 가속기의 에너지 교정에 많이 사용되는  $^{19}\text{F}(p, \alpha\gamma)$  반응에서 입

Table 1.  $H(^{19}\text{F}, \alpha\gamma)$  resonances

Resonance energy (Lab.) [MeV]	Width ( $\Gamma$ ) [keV]	Cross section ( $\sigma_0$ ) [mb]	$\sigma_0\Gamma$ [mb·keV]
4.192	18.85	1	18.85
*6.418	44	88	3870
9.115	17	102	1730
11.253	565	7	3958
12.667	113	57	6446
15.740	123	19	2328
16.44	86	440	37800

\*Candidate resonance for hydrogen profiling.

사입자와 표적 핵이 바뀐 경우로서, Table 1에서 보는 바와 같이 몇 개의 공명반응(resonance reaction)을 갖고 있다. 이 중 서론에서 거론된 조건을 가장 잘 만족시키는 것이 6.418 MeV 공명반응이다. 이 공명의 반응폭( $\Gamma$ ) 44 keV는 Si의 경우 저지능(stopping power)을 고려할 때 약 230 Å에 해당한다. 다시 말해서 이 반응을 적층분석에 이용할 때 깊이 분해능은 230 Å 정도이다. 일반적으로는 깊이 분해능 평가시 공명 반응폭 이외에 가속입자빔의 에너지 떨림, 입자빔의 시료 침투에 따른 빔에너지 흐트러짐 및 도플러 효과 등이 고려되어야 하나  $^{19}\text{F}$  공명 핵반응의 경우 이러한 요소들은 공명 반응폭에 비해 매우 작기 때문에 무시할 수 있다.

### 2.2. 정량 방법

공명 핵반응을 이용하여 핵종의 함량을 결정하는 계산방법으로는 절대정량법과 상대정량법이 있다. 절대정량법의 경우 핵자료의 불확실성과 계측효율의 불확실성 등의 요인으로 그 정확도가 수십 % 이상이므로 정량분석에 적합치 않아 여기서는 상대정량법을 소개한다. 상대정량이란 그 목적원소의 조성비가 잘 알려져 있는 시료를 표준시료로 사용하여 얻은  $\gamma$ 선의 계측수를 목적시료의 그것과 비교하여 정량하는 방법이다. 단, 이 경우라도 매질의 저지능은 핵자료로 입력되어야 한다. 시료내 목적원소의 분포두께가 공명 핵반응폭보다 훨씬 큰 경우(두꺼운 시료)는 아래 2.2.1. 방법과 같이, 반대로 분포두께가 공명 핵반응폭보다 작은 경우(얇은 시료)는 아래의 2.2.2. 방법과 같이 정량할 수 있다.

### 2.2.1. 두꺼운 시료의 정량

핵반응 결과 발생하는  $\gamma$ 선의 계측수( $Y$ )는 다음과 같다.

$$Y = \int \sigma(E) \cdot N(t) \cdot Q \cdot K \cdot dt \quad (1)$$

여기에서  $\sigma(E)$ 는 반응단면적,  $N(t)$ 는 반응핵종으로 구성된 원자의 원자밀도이며  $Q$ 는 빔조사량,  $K$ 는 계측효율이다.  $\epsilon_{mat}$ 를 시료의 stopping cross section이라 하면 윌 식은

$$dt = \frac{dE}{dE/dt} = \frac{dE}{N_{mat} \cdot \epsilon_{mat}}$$

이므로

$$Y = \int \frac{\sigma(E) \cdot N_{target} \cdot Q \cdot K}{N_{mat} \cdot \epsilon_{mat}} dE \quad (2)$$

가 된다. Kapton 등 균일한 조성분포의 두꺼운 시료일 경우에는  $N_{mat}$ ,  $N_{target}$ 은 상수이고 일반적으로 공명폭 내에서는  $\epsilon_{mat}$  변화량이 1% 이하이므로[5] 상수로 취급가능하다. 그러므로  $Y$ 는 다음과 같이 정리된다.

$$Y = \frac{N_{target} \cdot Q \cdot K}{N_{mat} \cdot \epsilon_{mat}} \cdot \int \sigma(E) dE \quad (3)$$

$\sigma(E)$ 는 Breit-Wigner 형태를 따르며 입사에너지( $E_0$ )가 공명에너지( $E_R$ )보다 크면( $E_0 - E_R < 3\Gamma$ ) 윌 식의 적분값은 단순히 Lorentzian의 면적이 된다.

$$\begin{aligned} Y &= \frac{N_{target} \cdot Q \cdot K}{N_{mat} \cdot \epsilon_{mat}} \int \frac{\sigma_0(\Gamma/2)^2}{(E - E_R)^2 + (\Gamma/2)^2} dE \\ &= \frac{N_{target} \cdot Q \cdot K}{N_{mat} \cdot \epsilon_{mat}} \cdot (\pi/2) \cdot \sigma_0 \cdot \Gamma \end{aligned} \quad (4)$$

따라서  $X_t$ 를 시료내 목적원소의 개수 조성비( $N_{target}/N_{mat}$ )라 할 때 계측효율과 적분반응 단면적을 포함하는 비례상수  $K'$ 는

$$\begin{aligned} K' &= \frac{\pi}{2} K \sigma_0 \Gamma = \frac{Y \cdot N_{mat} \cdot \epsilon_{mat}}{N_{target} \cdot Q} \\ &= \frac{Y}{Q} \cdot \frac{N_{mat}}{N_{target}} \cdot \epsilon_{mat} = \frac{Y}{Q} \cdot \frac{1}{X_t} \cdot \epsilon_{mat} \end{aligned} \quad (5)$$

로 표현된다. 이 비례상수  $K'$ 는  $X_t$ 가 잘 알려진 표준 시료를 측정함으로써 구할 수 있으며 이를 이용하여 다음과 같이 미지시료의 목적원소 조성비( $X_H$ )를 얻을

수 있다.

$$X_H = \frac{N_{target}}{N_{mat}} = \frac{Y}{Q} \cdot \epsilon_{mat} \cdot \frac{1}{K'} \quad (6)$$

한편  $\epsilon_{mat}$ 는 Bragg 법칙에 따라 다음과 같이 조성비의 함수로 나타낼 수 있다.

$$\epsilon_{mat} = X_H \epsilon_H + (1 - X_H) \epsilon_{others} \quad (7)$$

여기서  $\epsilon_{others}$ 는 매질 중 목적원소 외 원소들의 평균 저지능 단면적이다. 따라서 식 (6)과 식 (7)로부터

$$X_H = \frac{Y \epsilon_{others}}{Q K' + Y (\epsilon_{others} - \epsilon_H)} \quad (8)$$

가 된다.

### 2.2.2. 얇은 시료의 정량

표면흡착된 상태와 같이 시료 중 목적원소의 분포가 delta 함수에 가까울 때는 두꺼운 시료와는 정량방법이 달라진다. 수율은  $Y = \int \sigma(E) \cdot N(t) \cdot \delta(0) \cdot Q \cdot K dt$ 가 되고  $Y_{max}$ 는  $E_R$ 가  $t=0$ 의 위치에 일치할 때 생긴다. 그러므로 수율이 최대인 상태에서 계측을 하였을 때 목적원소의 면밀도( $N_{areal density}$ )는

$$\begin{aligned} N_{areal density} &= \frac{Y_{max}}{Q} \cdot \frac{1}{\sigma_0 \cdot K} \\ &= \frac{Y_{max}}{Q} \cdot \frac{\pi}{2} \cdot \frac{\Gamma}{K'} \end{aligned} \quad (9)$$

가 된다. 여기서  $\Gamma$ 는 반응의 자연반응폭(natural width) 뿐 아니라 도플러 효과와 빔에너지의 분포 폭도 포함된 값이므로 측정값을 사용하는 것이 정확하나, 6.418 MeV H( $^{19}\text{F}$ ,  $\alpha\gamma$ ) 공명반응의 경우와 같이 자연반응폭이 다른 효과에 비해 우세할 경우는 핵자료의  $\Gamma_{natural}$ 을 사용하여도 무방하다. 표면의 핵반응에서 반응폭에 기여하는 요인은 자연반응폭과 도플러효과, 빔에너지퍼짐 등이 있으나 도플러효과는 상온에서 10 keV 정도[2]이며 빔에너지퍼짐은  $^{27}\text{Al}(p, \gamma)$ ,  $^{32}\text{S}(p, p'\gamma)$  반응에 의한 검정결과 4.5 keV였다[12].

## 3. 실험

$^{19}\text{F}$  이온빔은 sputtering 이온원의 전극으로 LiF를 이용하여 생성시켰다. 이렇게 생성된 빔을 가속전압 1.3 MV로 가속시키면 6.5 MeV 정도의  $\text{F}^{+}$  빔을 얻을

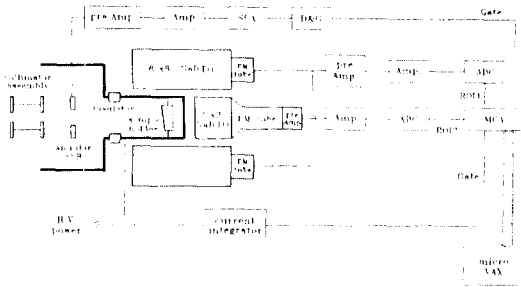
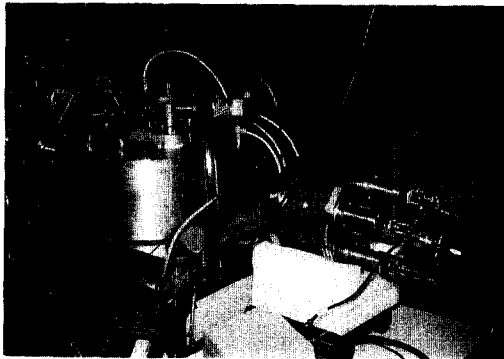


Fig. 2. KIGAM NRA end station and detection system.

수 있게 된다. 적층분석은 에너지 분석용 자석(analyzing magnet)의 자장을 조정하고 slit에 걸리는 신호를 되먹임하여 가속전압을 미세변화시키면서 수행하였으며, 시료에 조사한 빔의 양은 20~30 nA 정도였다. H( $^{19}\text{F}, \alpha\gamma$ ) 반응의 산물인  $\gamma$ 선 계측을 위하여 Fig. 2와 같은 계측 시스템을 구성하였다. 우선 시료지지대는 시료가 결정구조를 가진 경우 channeling 현상을 일으키면 저지능이 현격히 달라져 정량시 오차를 유발하므로 이를 피하기 위하여 빔방향에 대하여  $5^\circ$ 로 편향되게 하였다. 시료에 조사된 빔의 양은 전류적산기에 의하여 측정하였다. 또한 빔에너지의 미세조정이 가속전압의 조정으로 불가능할 경우를 위하여 시료에 전압을 인가할 수 있도록 시료지지대를 절연하였다. 이때 빔조사량은 시료내의 핵과 충돌하여 후방산란되는 입자를 확형 PIPS(Passivated Implanted Planar Silicon) 검출기로 계측하여 간접적으로 계산할 수 있게 하였다.  $\gamma$ 선 계측부분은  $3''\times 3''$  NaI 검출기와  $6''\times 8''$  NaI 검출기를 조합하여 시료를 우물형으로 감싸 최대의 계측효율을 갖도록 구성하였다. 일반적으로  $3''\times 3''$  NaI 계측기는  $6''\times 8''$  계측기보다 에너지

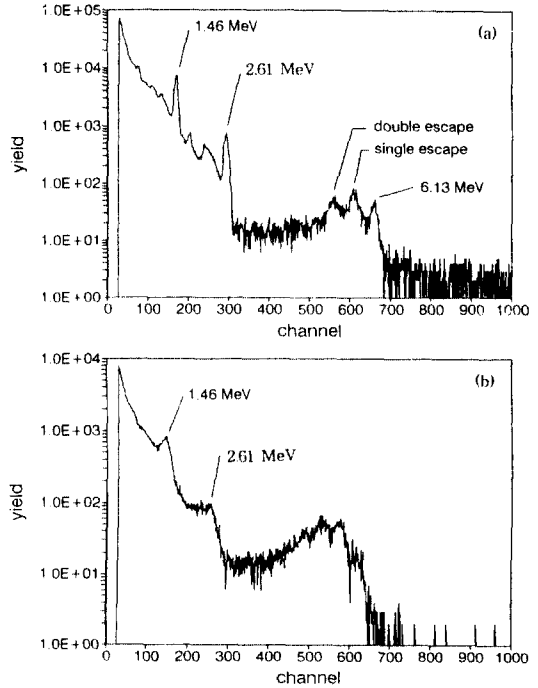


Fig. 3.  $\gamma$ -ray spectra from H( $^{19}\text{F}, \alpha\gamma$ ) reaction at  $E_k = 6.42$  MeV. (a) Measured by  $3''\times 3''$  NaI detector, (b) Measured by  $6''\times 8''$  NaI detector.

분해능이 뛰어나기 때문에 원하는  $\gamma$ 선의 확인을 위하여 필연적으로 사용되어야 한다. 그러나 실제 계측에 들어가면 대개의 경우는 계측수만이 문제가 되기 때문에 검출효율이 뛰어난  $6''\times 8''$  계측기만 사용하여 계측하여도 무방하다.

H( $^{19}\text{F}, \alpha\gamma$ ) 반응에 의한  $\gamma$ 선은 6.13 MeV이나 이  $\gamma$ 선을 검출기로 검출할 때는 Fig. 3에서와 같이 5.62 MeV의 single escape 피이크와 5.11 MeV의 double escape 피이크가 스펙트럼상에 나타난다. 검출기의 크기가 작을 경우 일반적으로 이 에너지 영역에서는 single escape 피이크가 가장 크게 나타나게 된다. Fig. 3(a)에 나타난 것과 같이  $3''\times 3''$  NaI 검출기로 계측할 경우 3개의 피이크가 잘 분리된다. 그러나  $6''\times 8''$  검출기의 경우 서로 다른 4개의 PM tube를 사용하고 그 이득을 조절하여 하나의 증폭기로 신호를 모으기 때문에 Fig. 3(b)에서와 같이 3개 피이크의 분해능이 현격히 저하됨을 볼 수 있다. 그러나 백그라운드  $\gamma$ 선은 에너지가 큰 것이 2.61 MeV( $^{208}\text{Tl}$ )로 목적  $\gamma$ 선과 잘 분리되므로 계측수를 결정하는데 별 어려움을 주지

않는다. 단지 우주선에 의한 백그라운드만이 계측수에 소량 기여하게 된다.

시험분석을 위해 다음의 4가지 시료를 사용하였다.

- 1) 7.6  $\mu\text{m}$  Kapton film coated with 150  $\text{\AA}$  Au
- 2) Bare silicon wafer
- 3)  $\text{Si}_3\text{N}_4(\text{H})$  on silicon wafer
- 4) Zr/a-Si/Si-crystal

시료 1)은 수소의 함량이 정확히 알려져 있으므로 (25%) 다른 시료들의 수소함량을 결정하는 표준시료로서, 열손상을 줄이고 시료의 전하집적을 피하기 위하여 Au를 150  $\text{\AA}$  두께로 진공증착하여 사용하였다. 시료 2)는 일반적으로 bare silicon wafer의 표면은 항상 유기물 및 수분에 의하여 그 표면에 약  $10^{16}$ 개/ $\text{cm}^2$ 의 농도로 수소가 흡착되어 있다는 사실을 확인하기 위한 것으로서, 흔히 구할 수 있는  $n$ 형 {111} wafer를 사용하였다. 이러한 표면흡착 수소층은 공명반응폭과 빔에너지 퍼짐, 그리고 도플러 퍼짐효과를 포함한 표면에서의 깊이 분해능을 계량하는데 흔히 쓰인다[6]. 시료 3)은 수소화 비정질 질화실리콘( $\text{Si}_3\text{N}_4(\text{H})$ ; hydrogenated amorphous silicon nitride)으로 수소층의 두께를 시험분석하기 위한 시료로 사용하였으며, 시료 4)는 Si 기판 위에 e-beam deposition에 의하여 비정질 Si를 형성시키고 그 위에 다시 Zr막을 만든 시료이다.

#### 4. 결과 및 논의

수소 함유 시료를 정량하기 위하여 두께 7.6  $\mu\text{m}$ 인 Kapton film을 표준시료[7]로 사용하였다. Table 2에 이 표준시료의 계측 조건을 나타내었으며 그 조건은 목적시료의 계측시에도 항상 일정하게 유지하였다. 시료의 수소 함량은 Table 2에 표시된 ROI내에 계측되는 표준시료의 계측수를 목적시료의 그것과 비교하므로써 이루어진다. Kapton의  $\gamma$ 선 수율로부터 식 (5)에 의해 비례상수  $K'$ 를 구하면

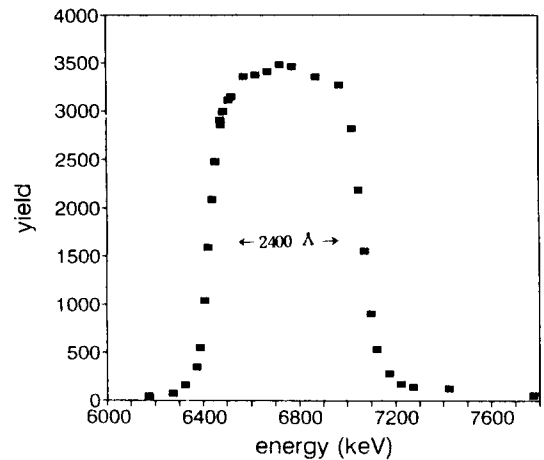
$$\begin{aligned} K' &= (2310 \text{ counts}/\mu\text{C}) \cdot (39/10) \cdot (199.15 \\ &\quad \times 10^{-15} \text{ eV} \cdot \text{cm}^2) \\ &= 1.79 \times 10^{-9} \text{ eV} \cdot \text{cm}^2/\mu\text{C} \end{aligned}$$

이 된다.

##### 4.1. $\text{Si}_3\text{N}_4(\text{H})$ 내의 수소 정량(두꺼운 시료)

**Table 2.**  $\gamma$ -ray yield from thick Kapton film. Target: Kapton.  $E_0=6.525 \text{ MeV}$

	Sec	Count		Dose	ROI
		3"×3"	6"×8"		
R.G. target	400	47	339	—	3"×3" : 4317~6556 keV
	135.8	669	7337	3 $\mu\text{C}$	6"×8" : 4183~7023 keV
	135.9	702	7034		
	141.9	675	6771		
Avg.	138	682	7047		2310 counts/ $\mu\text{C}$ for 6"×8"



**Fig. 4.** Hydrogen profile of  $\text{Si}_3\text{N}_4(\text{H})$ .

Fig. 4에  $\text{Si}_3\text{N}_4(\text{H})$  시료에 대한 수소적층 분석결과를 나타내었다. 표면부분(6413 keV)에서의 꼬리는 분해능에 의한 것으로 실제 수소의 적층분포가 분해능인 44 keV(깊이 분해능 약 230  $\text{\AA}$ )만큼 과장되어 있다. 계면부분 역시 분해능만큼 과장되어 있는데,  $^{19}\text{F}$  이온이 시료를 통과하면서 에너지 흐트러짐 현상이 일어나 분해능이 약간 더 나빠져 있는 것을 알 수 있다. 한편 표면과 계면 부분을 제외하면 수소의 농도가 분해능에 의해 과장되지 않으므로 수소함량을 식 (8)에 의하여 결정하여  $X_H=26.3\%$ ,  $\epsilon_{\text{Si}_3\text{N}_4(\text{H})}=2.59 \times 10^{-13} \text{ eV} \cdot \text{cm}^2$ 의 결과를 얻었다. 이  $X_H$ 값은 이 시료가 함유할 수 있는 수소의 포화함량인 27%[8]와 잘 일치한다.  $\text{Si}_3\text{N}_4(\text{H})$  박막의 두께는 여기곡선의 반폭치로부터 다음과 같이 계산된다.

$$\Delta E = (Nt) \cdot \epsilon_{\text{Si}_3\text{N}_4(\text{H})}$$

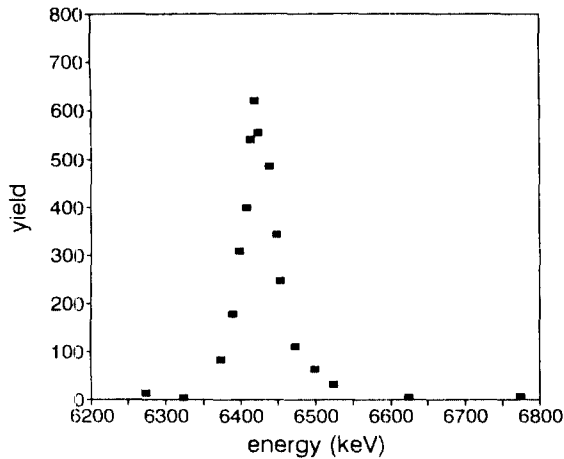


Fig. 5. Hydrogen profile of a bare Si wafer.

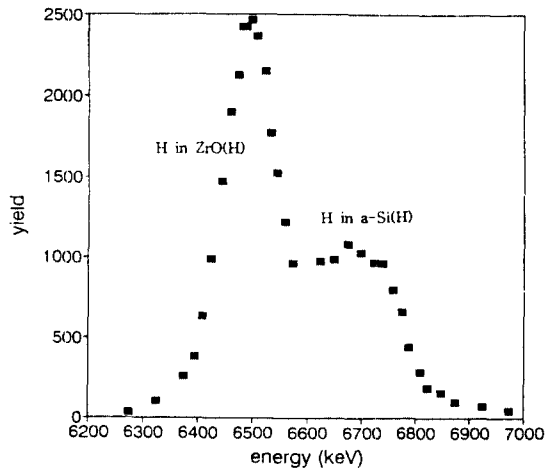


Fig. 6. Hydrogen profile of Zr(O)/a-Si/Si-crystal.

따라서

$$\begin{aligned} (Nt) &= \Delta E / \varepsilon_{\text{Si}_3\text{N}_4}(\text{H}) \\ &= 2.51 \times 10^{18} \text{ atoms/cm}^2 \end{aligned}$$

이며 이것은 약 2,400 Å에 해당한다.

#### 4.2. Si 표면의 수소 정량(얇은 시료)

얇은 시료의 정량시료로 사용된 silicon wafer의 표면에 오염된 수소층을 적층분석한 결과는 Fig. 5와 같다. 오염된 수소층의 두께는 분해능인 230 Å보다 매우 작으므로 측정 결과인 Fig. 5는 도플러

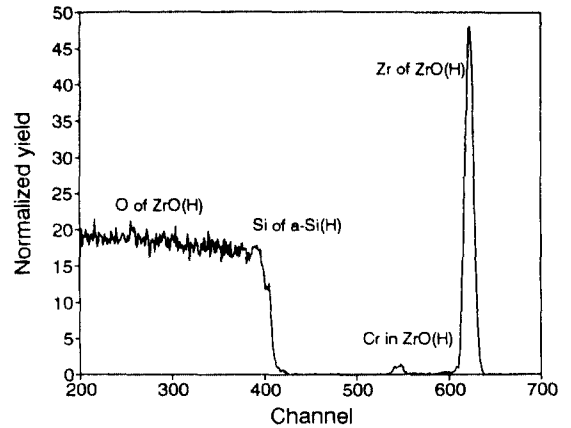


Fig. 7. RBS spectrum of Zr(O)/a-Si/Si-crystal.

효과를 무시하면  $\text{H}(^{19}\text{F}, \alpha\gamma)$  반응의 여기곡선으로 해석할 수 있다. 식 (9)를 이용하여 Fig. 5의 결과를 계산해 보면

$$\begin{aligned} N_{\text{areal density}} &= \frac{650}{1.8 \mu\text{C}} \cdot \frac{\pi}{2} \cdot \frac{4.8 \times 10^4 \text{ eV}}{1.79 \times 10^{-9} \text{ eV} \cdot \text{cm}^2 / \mu\text{C}} \\ &= 1.52 \times 10^{16} \text{ atoms/cm}^2 \end{aligned}$$

이다. 이 계산에서 사용된 반폭치  $\Gamma$ 는 자연반응폭이 아닌 실험치이다. 이 반폭치 48 keV 중 자연반응폭 44 keV를 Amsel의 방법[6]에 의하여 제하면 순수한 도플러 퍼짐은 12.2 keV이고 이를 Donhowe의 모델[9]로 계산하면  $^{19}\text{F}$  빔조사시 조사표면의 온도가 380 °K 정도로 상승함을 알 수 있다.

#### 4.3. 다층 박막내의 수소 분석

Fig. 6은 silicon wafer 위에 Zr/a-Si층을 300 Å과 600 Å 두께로 e-beam deposition한 시료의 측정 결과이다. 일반적으로 진공증착조의 진공도가 불량할 때는 증착과정에서 잔류 기체가 증착층에 함께 함유되는 것이 보통이므로 그 중 수소의 양을 정량하여 본 것이다. Zr 및 비정질 silicon의 수소 이외의 원소함량은 Fig. 7과 같이 RBS 분석으로 확인한 결과 Zr층은 ZrO 상태이며 비정질 silicon 역시 많은 양의 산소를 함유하고 있었다.  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 의 정량방법과 마찬가지로 Kapton과의 상대 비교법에 의한 분석결과 ZrO층에서는 27%, 비정질 silicon층에서는 12%의 원자비로 수소가

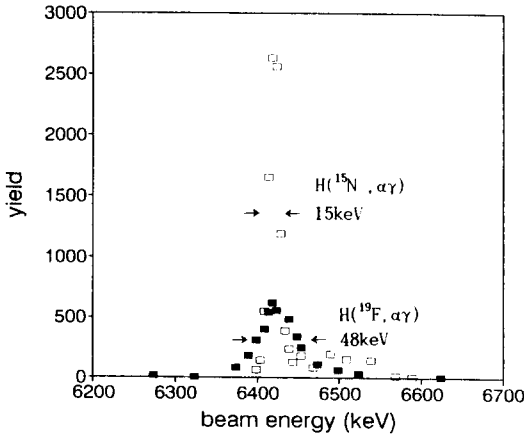


Fig. 8. Depth profiles of H of a bare Si wafer by <sup>15</sup>N and <sup>19</sup>F.

존재하고 있다는 것을 확인하였다.

4.4. <sup>19</sup>F와 <sup>15</sup>N를 이용한 수소 적층분석의 비교

수소를 적층분석하는 경우 어떠한 공명 핵반응을 이용하는 것이 바람직한가에 대하여 앞에서 언급한 바가 있다. 여기서는 Si 표면의 수소를 측정하기 위하여 <sup>19</sup>F와 <sup>15</sup>N를 이용한 결과를 Fig. 8에 나타냈다. 이 중 <sup>15</sup>N는 미국 SUNY ALBANY의 4 MV Van de Graaff 가속기를 이용하여 측정한 결과이다. 예상대로 수소의 분포가 극히 좁은 영역에 제한되어 있는 시료의 경우 적층분해능이 뛰어난 <sup>15</sup>N가 유리함을 알 수 있다. 그러나 시료내의 수소층의 위치를 확인할 때에는 오히려 <sup>15</sup>N가 불리할 수도 있으며 따라서 실제 시료에 대하여는 처음에는 <sup>19</sup>F로 그 위치를 확인하고 뒤이어 <sup>15</sup>N로 적층분석을 수행하는 방법이 바람직하다.

4.5. 검출한계

분석시의 검출한계는 신호계측수(signal counts)가 취해지는 위치에서의 백그라운드 계측수로 결정된다. Curie의 방법[10]에 의하면 1σ 신뢰수준에서의 신호 계측한계 S<sub>D</sub>는 다음과 같다.

$$S_D = 3\sqrt{B} \tag{10}$$

여기서 B는 백그라운드 계측수이다. 백그라운드 계수율을 A라 하고 빔전류 I에서 조사량 Q의 조건으로

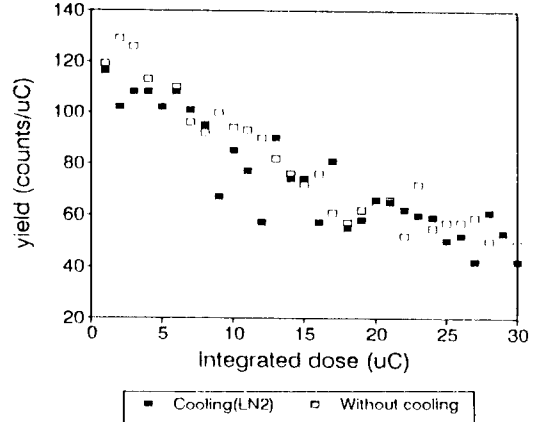


Fig. 9. Change of hydrogen content in a Kapton film as a function of irradiation dose.

스펙트럼을 취하였을 때 백그라운드 계측수는 B=A·Q/I가 된다. 따라서 신호계측한계는

$$S_D = 3\sqrt{A \cdot \frac{Q}{I}} \tag{11}$$

가 된다. 그러므로 검출한계 X<sub>LLD</sub>는 식 (8)로부터

$$\begin{aligned} X_{LLD} &= \frac{S_D \epsilon_{others}}{QK' + S_D(\epsilon_{others} - \epsilon_H)} \\ &= \frac{\epsilon_{others}}{\frac{K'}{3} \sqrt{\frac{QI}{A}} + (\epsilon_{others} - \epsilon_H)} \end{aligned} \tag{12}$$

이고, 일반적으로 K'√(QI/A) ≫ (ε<sub>others</sub> - ε<sub>H</sub>)이므로 X<sub>LLD</sub>는 근사적으로 다음과 같이 된다.

$$X_{LLD} = 3\sqrt{\frac{A}{QI}} \cdot \frac{1}{K'} \cdot \epsilon_{others} \tag{13}$$

따라서 매질이 실리콘인 경우와 질화실리콘인 경우 4.317~6.556 MeV 구간의 백그라운드 계수율 (A)은 Table 2와 같이 0.85 counts/sec이므로 윗 식으로부터 수소검출한계는 I=200 nA, Q=20 μC에서 각각 900 ppm 및 800 ppm 정도이다.

4.6. 시료 파괴효과 측정

시료에 빔을 조사시켰을 때의 파괴효과를 검증하고

온도에 따른 파괴효과를 보기 위하여 6420 keV의  $^{19}\text{F}$  이온을 Kapton film에 조사시키면서  $\gamma$ 선 계측수의 빔조사량에 따른 변화를 측정하였다. Fig. 9에서 □ 표시는 상온에서, ■ 표시는 시료의 온도를 액체질소를 사용하여  $-55^\circ\text{C}$  정도로 유지하며 측정된 결과이다. Fig. 9에서 보는 바와 같이 시료를  $-55^\circ\text{C}$  정도로 냉각해서는 수소의 손실을 막을 수 없는 것으로 나타났다 따라서 유기시료의 경우 시료의 측정시간을 줄이고 빔의 크기를 늘이는 방법을 사용하여야 정확한 정량이 가능하다는 것을 알 수 있다. 반면  $\text{Si}_3\text{N}_4(\text{H})$  시료의 경우 조사량이 수십  $\mu\text{C}$ 에 달하여도 오차범위 내에서 별 변화가 없는 것으로 나타났다. 그러나 Briere와 Braeunig의 보고에 의하면  $\text{Al}/\text{SiO}_2$  시료의 경우 조사량이 수백  $\mu\text{C}$  정도가 되면 수십 %의 수소가 이동하게 되며 대개는 계면쪽으로 모이게 된다고 한다.[11] 따라서 유기시료와 같이 계측 중 시료의 손상이 우려되는 경우는 전류밀도를  $\text{nA}/\text{cm}^2$  이하로 조절하고 rotating tube 방식과 같이 조사면적을 증가시켜 수소손실을 방지하기도 한다.[13]

## 5. 결 론

$\text{H}(^{19}\text{F}, \alpha\gamma)$  공명 핵반응을 이용하여 박막 시료내의 수소를 정량하였다. 두꺼운 시료와 얇은 시료에 대한 정량 분석 방법을 개발하였으며 시료의 파괴 효과를 측정하였다. 몇 가지 시료에 대하여 분석을 수행한 결과 반도체 및 특수박막시료 표면부근의 수소를 정량 및 적층분석하는데 매우 적합한 것을 확인하였다. 단 유기시료 및 기타 수소의 손실이 우려되는 시료의 경우 빔전류 및 단면적을 조정하는 등 주의가 요구된다. 본 실험방법에 의한 수소의 검출한계는 수백 ppm 정도이나, 검출기에 계측되는 자연방사능을 효과적으로 차폐할 경우 수십 ppm 정도로 낮출 수도 있을 것이다. 이 공명 핵반응 이외에 공명폭이 매우

작은  $\text{H}(^{15}\text{N}, \alpha\gamma)$  반응을 이용하면 깊이 분해능을 수십 Å 정도로 향상시킬 수 있을 것이다.

## 감사의 글

이 연구는 1993년도 과학기술처 특정연구과제의 일환으로 수행되었다.

## 참고문헌

1. D. A. Leich and T. A. Tombrello, *Nucl. Instr. and Meth.* **108**, 67 (1973).
2. W. A. Lanford, *Nucl. Instr. and Meth.* **B66**, 65 (1992).
3. B. L. Cohen, C. L. Fink and J. H. Degnan, *J. Appl. Phys.* **43**, 19 (1972).
4. G. Breit and E. P. Wigner, *Phys. Rev.* **49**, 642 (1936).
5. L. C. Northcliffe and R. F. Schilling, *Nucl. Data and Tables* **A7**, 233 (1970).
6. G. Amsel and B. Maurel, *Nucl. Instr. and Meth.* **218**, 183 (1983).
7. W. Rudolph, C. Bauer, K. Brankoff, D. Grambole, R. Grotzschel, C. Heiser and F. Herrmann, *Nucl. Instr. and Meth.* **B15**, 508 (1986).
8. S. H. Lee, J. W. Lee, K. S. Suh, H. H. Park, H. H. Kim and K. I. Cho, to be published in *Nucl. Instr. and Meth.* (1994).
9. J. M. Donhowe, J. A. Mourad and R. G. Herb, *Nucl. Phys.* **A102**, 383 (1967).
10. L. A. Curie, *Anal. Chem.* **40**, 568 (1968).
11. M. A. Briere and D. Braeunig, *IEEE Tran. on Nucl. Sci.* **37**, 1658 (1990).
12. 김영석 등, 핵반응을 이용한 경원소분석법 연구(한국자원연구소, KR-93(T)-20, 1993).
13. W. Rudolph, C. Bauer, K. Brankoff, D. Grambole, R. Grotzschel, C. Heiser and F. Herrmann, *Nucl. Instr. and Meth.* **B15**, 508 (1986).