

표면 조성분석의 정량화를 위한 Pt-Co 합금박막 표준시료의 개발 및 공동분석

김경중¹ · 문대원¹ · 한명섭² · 강희재³ · 김준곤⁴ · 한승희⁵ · 이종환⁶ · 윤선진⁷ · 신광수⁸,
김차연⁹ · 김태형⁹ · 이동석¹⁰ · 김영남¹¹ · 최홍민¹² · 김경원¹² · 홍태은¹³

¹한국표준과학연구원 표면분석그룹, ²한국표준과학연구원 무기분석그룹, ³충북대학교 물리학과,
⁴한국자원연구소 분석연구부, ⁵한국과학기술연구원 특성분석센터, ⁶케이백
⁷한국전자통신연구원 재료기술연구소, ⁸포항산업과학연구원 특성분석팀, ⁹LG전자기술원 물성연구소
¹⁰삼성종합기술원 분석연구소, ¹¹삼성반도체 분석기술팀, ¹²LG반도체 초정밀분석그룹,
¹³현대전자 반도체생산본부 품질분석부
(1998년 5월 1일 접수)

Development and Round Robin Test of Pt-Co Alloy Thin Film Standard Materials for the Quantification of Surface Compositional Analysis

K. J. Kim¹, D. W. Moon¹, M. S. Han², H. J. Kang³, J. K. Kim⁴, S. H. Han⁵,
J. H. Lee⁶, S. J. Yun⁷, K. S. Shin⁸, C. Y. Kim⁹, T. H. Kim⁹, D. S. Lee¹⁰,
Y. N. Kim¹¹, H. M. Choi¹², K. Y. Kim¹², T. E. Hong¹³

¹Surface Analysis Group, KRISS, Yusong P. O. Box 102, Taejeon 305-600

²Inorganic Analytical Chemistry Group, KRISS, Yusong P. O. Box 102, Taejeon 305-600

³Department of Physics, Chung-buk National University, Chongju 360-763

⁴Analytical Chemistry Division, KIGAM, 30 Kajung, Yusong, Taejeon 305-350

⁵⁻¹³Participants in the Round Robin Test for Surface Composition Analysis

(Received May 1, 1998)

요 약 - Si 기판 위에 3종의 Pt-Co 합금박막 (Pt66-Co34, Pt40-Co60, Pt18-Co82)과 순수한 Pt, Co 박막 시료를 제작하여 표면 조성분석의 정량화 및 표준화를 위한 표준시료로 제안하였다. *in-situ* X-ray photoelectron spectroscopy(XPS) 분석에 의해 증착된 이원 합금박막의 조성이 정확히 조절되었으며, 합금박막의 실제 조성은 유도결합플라즈마-원자방출분광법 (inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy: ICP-AES)과 러더퍼드 후방산란분광법 (Rutherford back-scattering spectrometry: RBS)에 의해 결정되었다. *in-situ* XPS 결과와 ICP에 의한 조성을 비교한 결과 배질 효과를 고려하면 비교적 정확한 조성을 구할 수 있음이 확인되었다. 이 시료를 이용한 XPS와 Auger electron spectroscopy(AES)에 의한 국내 공동분석 결과는 약 4% 내외의 큰 편차를 보이고 있지만, 평균 조성 값은 약 1%의 오차 범위 내에서 두 방법에 의한 결과가 서로 잘 일치하였다. 이온빔 스퍼터링에 의해 Pt 조성이 증가된 표면층이 형성되어 정확한 조성분석을 위해서는 선택스퍼터링에 의한 표면 변형을 정량적으로 이해하여야 함을 알았다.

Abstract - Pure Pt, Co and their alloy thin films with three different compositions (Pt66-Co34, Pt40-Co60 and Pt18-Co82) were deposited on Si(100) wafers and proposed as a set of certified reference materials (CRM) for the quantification and standardization of surface compositional analysis. The compositions of the binary alloy thin films were controlled by *in-situ* XPS analyses and the certified compositions of the films have been determined by ICP-AES and RBS analyses after thin film growth. Through comparison of the compositions determined by *in-situ* XPS with those by ICP, relatively accurate compositions could be obtained with a matrix effect correction. Standard deviations of XPS and AES round robin tests with the Pt-Co alloy thin films were large up to about 4%. On the other hand, the average compositions of the Pt-Co alloy thin films by two methods were in a good agreement within 1%. The formation of a Pt rich surface layer by ion beam sputtering indicates that the surface modification by preferential sputtering must be understood for a better compositional analysis.

1. 서 론

표면 분석의 표준화를 위해서는 잘 정의된 표준시료의 제작, 데이터 해석 방법의 표준화 및 분석 데이터의 상호 비교가 필요하다. 표면의 조성을 분석하기 위한 대표적인 표면 분석 장비로서 XPS(x-ray photoelectron spectroscopy) 및 AES(Auger electron spectroscopy)가 광범위하게 이용되고 있지만 아직도 절대적인 조성 값을 줄 수 있는 표면 분석 방법은 없으며 이에 따라 정확한 조성이 알려진 합금박막 시료의 제작이 절실하게 요구되고 있다. 이러한 표면 분석 표준시료는 표면 분석의 신뢰성을 높이기 위해 또는 서로 다른 연구 기관이나 서로 다른 분석 장비에서 얻어지는 데이터의 상호 비교의 목적으로 매우 필요하다. XPS 및 AES 표면 분석용 표준 물질은, (1) 분석 장비의 에너지 교정, (2) 에너지 분해능의 교정, (3) 신호 세기 교정, (4) 정량 분석에 관한 보정법의 타당성 교정, (5) 표면 화학 상태의 확인 등에 사용될 수 있다.

대부분의 표면 분석이 초고진공 하에서 이루어지기 때문에 표면 분석용 표준시료는 표면을 깨끗하게 하기가 용이해야 하고 초고진공 내에서 알려진 조성의 표면을 쉽게 만들 수 있어야 하며 그러한 표면이 안정하여야 한다. 초고진공 표면 분석 장비 내에서 깨끗한 표면을 얻기 위한 방법에는 시료를 가열하는 방법, 시료를 쪼개는 방법, 시료 표면을 긁어내는 방법 및 가속 이온빔으로 스퍼터링해내는 방법 등이 있으나 일반적으로 가장 널리 사용되는 방법은 가속 이온빔에 의한 스퍼터링이다. 그러나 가속 이온빔을 이용한 에칭에 의해 표면의 산화층이나 흡착층을 제거한 후에 표면을 분석하면 다성분계 시료의 경우 표면 조성과 시료 내부의 조성이 달라질 수가 있다. 이와 같이 시료 구성 원소의 스퍼터링율(sputtering yield)이 서로 다르기 때문에 시료 표면의 화학 조성이 본래의 조성과 달라지는 선택스퍼터링은 표면 화학 조성의 정량 분석에 큰 문제점이다[1]. 더구나 최근에 많이 연구되고 있는 합금 시료의 경우 가속이온빔에 의한 스퍼터링에 의하여 결합에너지가 낮은 원소가 표면으로 편석되어 최외각 원자층에 그 원소의 농도가 증가하는 표면 편석이 보고되어 조성의 정량 분석을 위한 표면 분석용 표준시료는 선택스퍼터링과 이온빔에 의한 표면 편석(surface segregation)이 일어나지 않아야 한다[2,3].

이러한 조건을 만족시키는 합금 시료로 Au-Cu와

Co-Ni이 국제 공동분석을 통하여 많이 연구되었다[4-6]. Au-Cu 합금은 가속이온빔에 의하여 조성이 거의 변하지 않는 것으로 알려져 있으며 ASTM(American Society for Testing Materials)-E42 위원회에 의하여 표면 분석용 표준시료로 사용될 수 있는지 공동 연구를 통하여 연구되기도 하였다. 그러나 보다 표면에 민감한 표면 분석법인 이온 산란 분광법(ion scattering spectroscopy: ISS)에 의하면 Au-Cu 합금의 표면층은 이온빔에 의한 스퍼터링에 의하여 Au가 표면층에 석출되어 최외각 원자층에는 Au의 농도가 증가하고 그 다음 층들에서는 그 농도가 감소되는 조성의 분포를 보여주었다[7]. 따라서 이러한 스퍼터링에 의한 표면 조성의 변화가 없는 표준시료로 Co-Ni 합금시료가 선택되어 많은 연구가 진행되어 왔다. 이 Co-Ni 합금은 Co와 Ni의 물리적 및 화학적 성질이 매우 비슷하고 잘 혼합되는 성질을 보여주고 있다. 또한 Co-Ni 합금 시료에 대한 AES와 ISS 분석에 의하면, 이 합금박막의 표면은 표면 석출이나 선택 스퍼터링에 의해 그 조성이 거의 변하지 않는다는 것이 보고된 바 있다[6]. 본 연구그룹에서도 이미 Au-Cu와 Co-Ni 합금에 대하여 XPS와 이차이온질량분석법(secondary ion mass spectrometry: SIMS)을 사용하여 표면 분석 정량화에 관한 연구를 수행한 바 있다.[8] 그러나 보다 중요한 것은 스퍼터링에 의해 표면 조성이 변하는 합금의 조성분석이다. 이러한 합금 시료의 정확한 조성 측정을 위해서는 이온빔에 의한 표면의 농도 변화를 정확하게 보정해 주어야 한다. 이들의 정량화를 위해서는 분석하고자 하는 합금 시료와 같은 조성의 합금 표준시료가 가장 유리하며 차선책으로 검량선을 얻을 수 있는 여러 조성의 합금 표준시료가 필요하다.

현재까지 제작된 대부분의 조성분석용 표면분석 표준시료는 박판(foil)의 형태로 이러한 시료가 표준시료로 사용되기 위해서는 분석 전에 반드시 물리적인 표면 연마 과정을 거쳐야 하는데 이 과정에서 표면의 조성이 변할 수 있다. 또한 연마 조건에 따라 표면의 거칠기가 달라질 수 있고 이는 표면 조성에 영향을 미치므로 동일한 표면 상태를 유지해야 하는 표면 분석의 표준화에 문제가 된다. 이러한 단점을 보완하기 위해 본 연구에서는 표면이 매우 평탄한 단결정(100) 실리콘 표면 위에 여러 조성의 합금박막을 증착하여 여러 가지 용도에 쓰일 수 있는 표면 분석 표준시료로 제안하고자 한다. 즉 이러한 합금박막 표준시료는 조성분석용으로 사용될 수 있고 스퍼터링 및 계면분해능에 관한 정보를 얻기 위

한 깊이분포도 측정용 표준시료로도 이용될 수 있다.

본 연구에서는 이온빔에 의한 표면 세정시 표면의 조성 변화가 예상되는 Pt-Co 합금박막 시료를 조성분석용 표준시료로 제작하고 국내 표면 공동분석을 통하여 표준시료로서의 응용 가능성을 연구하였다. 이 표준시료는 질량차가 크므로 RBS와 MEIS(medium energy ion scattering spectrometry) 등의 이온산란법을 위한 표준시료로 매우 적당할 것으로 기대되며 공동분석을 통하여 표면 분석 장비의 성능 향상이나 표준 유지에도 유용하게 응용될 것이다.

2. 박막 제작 및 표면 분석 장치

본 연구에 사용된 전체 장비의 구성은 Fig. 1에 나타난 바와 같이 박막 증착을 위한 이온빔 보조 스퍼터 증착 시스템(ion beam assisted sputter deposition: IBAD)을 고진공 터널을 통해 대표적인 표면분석 방법인 SIMS, AES 및 XPS 분석이 동시에 가능한 다목적 표면 분석 장비에 연결하여 제작된 박막 표준시료의 조성 및 화학 상태를 대기 중에 노출시키지 않고 정확히 분석할 수 있도록 하였다. 박막 증착 장비는 Fig. 2에 나타난 바와 같이 타겟을 스퍼터링 시키기 위한 DC 아르곤 이온총 및 기판 위에 성장하는 박막 표면을 보조적으로 조사하기 위한 RF 이온총, 시편 이송 시스템 및 타겟고정기 등

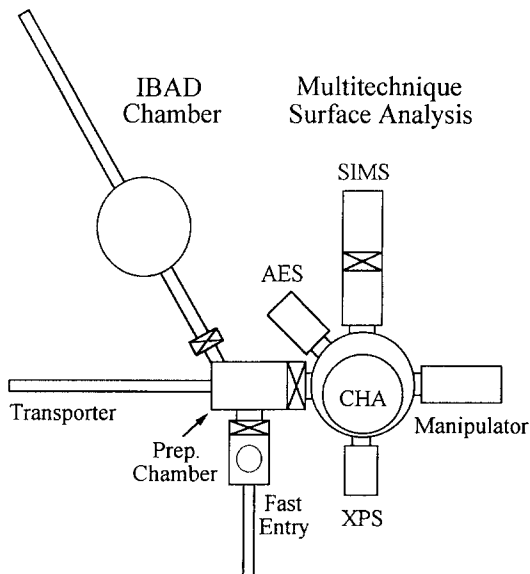


Fig. 1. 박막 증착 및 동시 표면분석 시스템의 개략도.

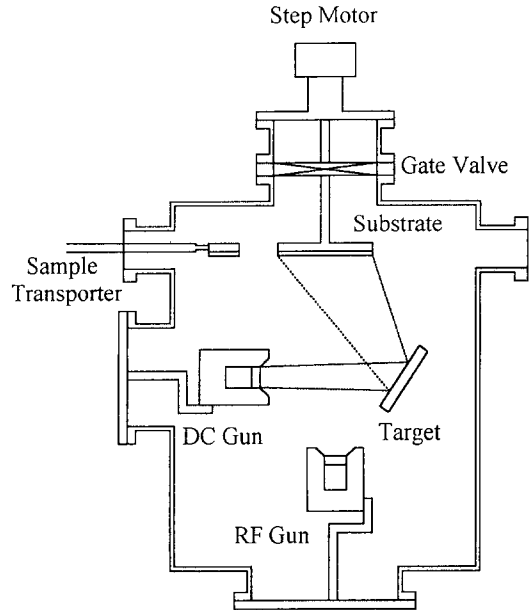


Fig. 2. 이온빔 스퍼터 증착 시스템.

으로 구성되어 있다. 다층 박막 및 합금박막을 증착시킬 수 있도록 특별히 제작되어진 회전 및 직선 이동이 가능한 타겟고정기는 이온빔의 스퍼터링에 의해서 온도가 올라가지 않도록 냉각수에 의해 냉각되며 앞뒤에 2개씩 모두 4종류의 타겟을 고정할 수 있다. 5인치 실리콘 기판 위에 균질한 박막을 증착할 수 있도록 기판을 전기적으로 회전시킬 수 있다. 타겟에서의 이온빔의 크기는 약 3~4 cm 정도이어서 타겟이외의 부분의 스퍼터링에 의한 오염은 별로 문제가 되지 않는다. 박막의 두께를 측정하기 위해서 Inficon 사의 deposition monitor XTM/2를 장착하였으며, 이 장치는 crystal에 증착되는 박막의 밀도($Ta_2O_5 = 8.2 \text{ gm/cc}$)를 입력하고 두께에 따라 진동수의 변화를 측정하여 증착 속도와 두께를 정확히 측정할 수 있다. 그러나 증착 조건이 일정할 경우에는 박막의 성장 속도가 일정하게 유지된다는 사실이 확인되었기 때문에 현재에는 박막의 두께를 증착 시간을 기준으로 하여 결정한다. 즉 일정한 시간 동안 증착하여 얻어진 시료를 SEM(scanning electron microscopy)이나 TEM(transmission electron microscopy)으로 측정하여 증착속도를 결정한 다음 그 값을 기준으로 박막의 두께를 결정한다. 챔버의 진공도는 Balzers사의 500 l/s 용량의 turbo molecular pump를 이용하여 1×10^{-9} torr 정도로 유지한다.

타겟을 스퍼터링시키기 위해서 사용한 이온총은 Ion Tech사의 model 3.0-1500-100 이온총으로서 플라즈마를 발생시키는 방전관과 가속 장치로 구성되어 있다. Ar^+ 이온의 에너지는 최고 1200 eV까지 가능하고 전류밀도는 최고 10 mA/cm^2 의 성능을 가지고 있지만 통상적인 실험에서는 1000 eV로서 1 mA/cm^2 정도의 전류 밀도를 사용한다. RF 이온총은 Ion Tech사 제품(3RF-1200-100)으로서 증착되는 박막 표면에 산소, 질소, 혹은 아르곤 이온빔을 보조적으로 조사하여 에너지를 전달하거나 화학적 반응을 야기시켜 산화물 박막, 질화물 박막 등을 증착하거나 표면의 미세구조 등을 조절하기 위해 이용된다. 이 이온총은 특히 불안정상인 cubic-BN 등을 증착할 때 필수적이다.

표면 분석에 사용된 장비는 영국의 Vacuum Science Workshop (VSW) 사에서 제작된 다목적 표면 분석장비로서 XPS, AES 및 SIMS가 동시에 가능하다. 증착되는 합금박막의 조성은 XPS에 의해 측정되었다. X-ray source는 1486.6 eV의 $Al K_{\alpha}$ 와 1253.6 eV의 $Mg K_{\alpha}$ line이 가능한 dual anode type이었으며, 튀어나오는 광전자의 결합에너지는 통상 $Au 4f_{7/2}$ 의 84.0 eV를 기준으로 하여 조정되었다. 전자 에너지 분석기는 반구형 분석기(concentric hemispherical analyzer: CHA)로 통과에너지를 22 eV로 일정하게 유지하는 fixed analyzer transmittance(FAT) mode를 이용하여 특정 피크의 XPS 스펙트럼을 얻었다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1 Pt-Co 합금박막 시료의 제작

Pt-Co 합금박막은 앞에서 설명한 이온빔 스퍼터 증착법에 의하여 증착되었으며 그 조성분석은 in-situ XPS에 의하여 이루어졌다. 사용한 타겟은 미국 Atomergic Chemicals사의 Pt 및 Co 금속 타겟이며 순도는 99.99%이다. Pt-Co 합금박막을 증착하기 위해 Fig. 3과 같이 Pt와 Co 타겟을 타겟고정기 한 면에 이웃하게 고정시킨 후 이온 총의 수직 방향으로 이동시키면서 박막을 증착하면 상대적인 조성이 변하는 합금박막을 제작할 수 있다. 즉 이온빔이 충돌하는 각 타겟 물질의 상대적인 면적에 따라 합금박막의 조성이 달라지게 된다. 만일 원하는 조성의 합금과 다른 조성값이 나오면 타겟을 원하는 방향으로 약간 이동시켜 다시 증착하여 분석하며 원하는 조성이 얻어질 때까지 이 과정을 반복한다. 일단 원

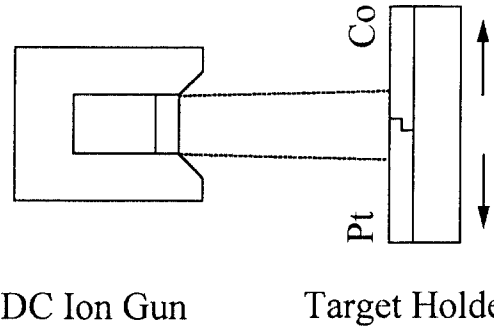


Fig. 3. 이동성 타겟고정기를 이용한 합금박막 제작법.

하는 조성의 합금박막이 성장되는 조건이 얻어지면 동일한 조건에서 3인치 실리콘 웨이퍼에 박막을 성장시킨다. 증착 전에 기판 표면에 있는 산화물층 및 불순물 입자들은 HF수용액으로 제거되었다. 박막 증착시 균질도를 향상시키기 위하여 약 30 RPM의 속도로 시료를 회전시키며 제작하였다.

3.2 Pt-Co 합금박막 시료의 분석

Fig. 4는 제작된 5종의 합금박막 표준시료에 대한 XPS 스펙트럼으로 다른 금속 및 산소나 탄소 등의 불순물이 전혀 검출되지 않았다. 사용된 X-ray source는 1253.6 eV의 $Mg K_{\alpha}$ line으로 전력량은 200W였으며 광전자의 방출각(take-off angle)은 10° 이었다. Pt 4f 및 Co 2p를 포함한 모든 피크를 비롯하여 기저신호(background signal)까지도 정량적으로 변하는 것을 볼 수 있다. 조성분석은 Fig. 5에 나타난 바와 같이 Pt 4f와 Co 2p core level 피크의 면적으로부터 구하였다. 기저신호의 제거는 Shirley 방법으로 하였으며 면적 계산을 위한 에너지 구간은 Pt의 경우 $4f_{7/2}$, $4f_{5/2}$ 피크가 모두 포함되도록 Pt의 $4f_{5/2}$ 피크의 결합에너지(E_b)를 기준으로 하여 E_b-3 에서 E_b+9 까지, Co의 경우 $2p_{3/2}$ 피크의 결합에너지를 기준으로 하여 E_b-5 에서 E_b+9 까지 적분하였다.

3.2.1 in-situ XPS에 의한 조성분석: 매질효과를 고려하지 않음

XPS에 의한 가장 간단한 정량분석법은 단순히 각 원소의 상대감도인자(relative sensitivity factor)만을 고려하는 것이다. 본 연구에서는 순수한 Pt와 Co의 피크면적을 기준으로 하여 상대감도를 구하고 이로부터 다음과 같은 간단한 식에 의해 합금박막의 조성을 구하였다[9].

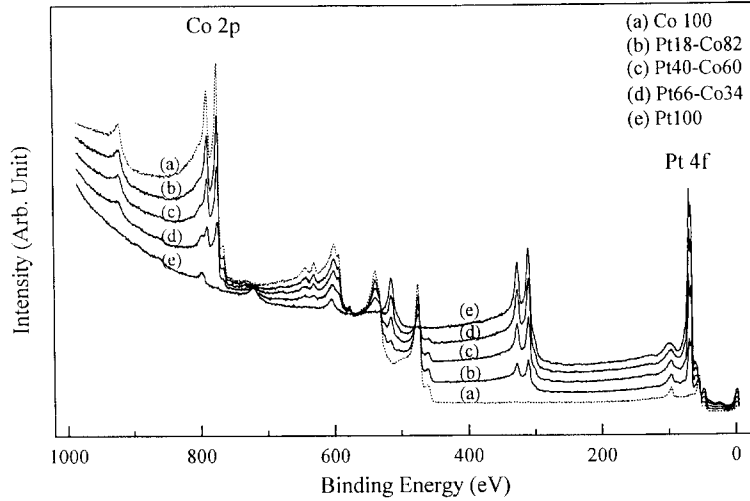


Fig. 4. Pt-Co 합금박막 표준시료의 *in-situ* XPS survey 스펙트럼.

$$X_j = \frac{I_j^{unk}/\alpha_j}{\sum_{i=1}^N I_i^{unk}/\alpha_i}$$

여기서 I_j^{unk} 는 합금 시료의 XPS 피크 세기이며 α 는 각 원소의 상대감도인자로서 순수한 시료를 동일한 측정 조건에서 분석하여 피크 세기를 구한 후, 이를 어떤 기

준이 되는 원소의 피크 세기로 나눈 값을 의미한다. *in-situ* XPS 분석에 의해 얻어진 합금 시료의 조성은 Table 1과 같다.

3.2.2 *in-situ* XPS에 의한 합금박막의 조성분석: 매질 효과를 고려

앞 절에서와 같이 매질효과를 고려하지 않고 단순히 상대감도인자에 의해서만 구한 조성은 실제의 값과 상당히 다르다. 합금 시료에서 원소의 상대감도는 매질의 조성에 크게 의존한다. 즉 상대감도는 그 원소가 포함되어 있는 매질에 의해 변하는데 이를 매질효과라 한다. 이와 같은 매질효과는 다음과 같은 식에 의하여 보정된다[9].

$$I_i^{unk}/I_i^{std} = K_i,$$

$$X_j = \frac{K_j}{\sum_{i=1}^N K_i} = \frac{I_j^{unk}/I_j^{std}}{\sum_{i=1}^N I_i^{unk}/I_i^{std}},$$

$$C_j = \frac{F_j^{unk}K_j}{\sum_{i=1}^N F_i^{unk}K_i} = \frac{F_j^{unk}(I_j^{unk}/I_j^{std})}{\sum_{i=1}^N F_i^{unk}(I_i^{unk}/I_i^{std})}.$$

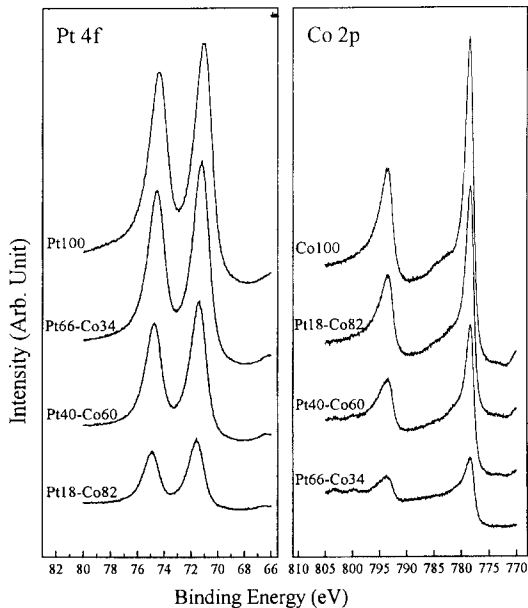


Fig. 5. Pt-Co 합금박막 표준시료의 *in-situ* XPS Pt 4f, Co 2p 스펙트럼.

Table 1. *in-situ* XPS 분석에 의한 Pt-Co 합금박막 시료의 조성

합금박막	피크면적		조성(Pt%)	
	Pt	Co	무보정(X)	매질효과보정(C)
Pt100	51.49			
Pt66Co34	38.37	8.31	75.4	66.7
Pt40Co60	26.01	16.99	50.3	37.0
Pt18Co82	12.39	24.37	25.2	14.7
Co100		34.15		

여기서 I_i^{std} 와 I_i^{unk} 는 각각 순수한 금속 시료와 분석하고자 하는 합금 시료로부터 얻어진 특성 XPS 또는 AES 피크의 면적이다. X_i 는 보정을 하지 않고 얻어진 조성을 나타내고 C_j 는 매질효과를 보정한 조성을 나타내는데 그 보정함수인 F_i 는 다음과 같이 표현된다.

$$F_i = \frac{(n_i^{std})}{n_i^{unk}} \left(\frac{R_i^{std}}{R_i^{unk}} \right) \left(\frac{\lambda_i^{std}}{\lambda_i^{unk}} \right).$$

여기서 n_i , R_i , 및 λ_i 는 각각 원자밀도(atoms/nm³), 배면산란인자(backscattering factor), 전자탈출깊이(escape depth)를 나타낸다. 고체 내에서 전자의 평균자유행로(mean free path)는 전자의 에너지와 물질의 종류에 의존한다. 따라서 분석 깊이는 전자탈출깊이에 의존하고 이는 검출되는 전자의 에너지와 물질의 종류에 따라 달라진다.

광전자의 생성량은 단위 체적당 포함된 원자의 개수에 비례한다. 합금과 같은 다원소물질의 원자밀도는 구성원소의 원자농도와 순수한 원소의 원자밀도로부터 다음과 같이 근사적으로 구해진다.

$$n = \sum_{i=1}^N X_i n_i^{std}.$$

배면산란계수는 고체 내에서 산란되어 나오는 에너지의 전자에 의해 시료 원자가 다시 이온화되는 부가적인 효과를 보정하기 위한 것으로 매질의 종류와 입사 전자빔의 입사각에 크게 의존한다. 따라서 이는 전자빔을 사용하는 AES에 의한 정량분석에서는 매우 중요하나 XPS의 경우에는 적용되지 않는다. AES에 이용하는 10 keV 이하의 저에너지 일차전자빔에 대해서는 몬테 카를로 전산모사법(Monte Carlo simulation)에 의해 여러 물질의 배면산란계수가 구해져 있으며[10-12] 이를 기본으로 하여 얻은 반경험식이 주로 사용되고 있다. 일차전자빔이 수직으로 입사할 경우, 원자번호가 Z 인 시료에서의 배면산란계수는 다음과 같은 식으로 주어진다.

$$R = 1 + (2.34 - 2.10Z^{0.14})U^{-0.35} + 2.58Z^{0.14} - 2.98.$$

여기서 U 는 over-voltage ratio라 부르며 $U = E_p/E_c$ 이다. E_p 는 일차전자빔의 에너지, E_c 는 내각 전자의 여기 에너지이다. 다원소계의 경우에는 평균원자번호 Z 를 다음과 같이 정의하여 Z 대신에 를 사용하여 단원소의 경우와 동등하게 배면산란계수를 구할 수 있다.

$$\bar{Z} = \sum_{i=1}^N X_i Z_i.$$

전자의 비탄성자유행로(inelastic mean free path: IMFP)를 구하기 위한 여러 가지의 식이 개발되어 왔으나 최근에는 Tanuma 등에 의한 TPP-2M식이 가장 많이 이용되고 있다[13, 14]. 이 식에 의하면 원소 i 에 대해 전자의 운동에너지를 E_i 라 하면 매질 j 에서 전자의 비탄성 자유행로는 다음과 같이 구해진다.

$$\lambda_i^j = \frac{E_i}{E_{pl}^2(\beta \ln(\gamma E_i) - C/E_i + D/E_i^2)} \text{ (nm)}.$$

$$\beta = -0.10 + \frac{0.944}{(E_{pl}^2 + E_c^2)^{1/2}} + 0.069\rho^{0.1},$$

$$E_{pl} = 28.8 \left(\frac{N_v \rho}{A_w} \right)^{1/2},$$

$$\gamma = 0.191\rho^{-0.50},$$

$$C = 1.97 - 0.94U_i,$$

$$D = 53.4 - 20.8U_i,$$

$$U_i = \frac{V_v \rho}{A_w} = \frac{E_{pl}^2}{829.4}.$$

E_p (eV)는 매질의 자유전자 플라즈몬 에너지이고 N_v , ρ , A_w 는 각각 원자(혹은 분자)당 가전자수, 밀도(g/cm³) 및 원자량(혹은 분자량)을 나타낸다. E_g 는 띠틈(band gap)에너지로서 도전성물질일 경우는 0, 반도체의 경우는 약 5 eV, 부도체의 경우는 약 10 eV에 해당되며 β 와 γ 는 매질의 고유한 값이다. 또한 다원소계에서의 IMFP는 각 원소가 그 농도에 비례하여 기여한다고 하면 다음과 같아진다.

$$\frac{1}{\lambda_i} = \sum_{j=1}^N \frac{X_j}{\lambda_j^i}.$$

이와 같이 매질효과를 보정하여 *in-situ* XPS에 의해 구해진 합금의 농도가 보정하지 않고 구한 결과와 함께 Table 1에 나타나 있다. 매질효과를 보정하여 조성을 계산한 경우 보정하지 않은 경우에 비해 약 10% 내외의 Pt가 부족한 조성을 보여주고 있다. 이 결과는 ICP나 RBS에 의한 박막 본래의 조성과 비교적 잘 일치하므로 정확한 조성을 얻기 위해서는 반드시 매질효과를 고려해 주어야 한다.

3.2.3 제작된 Pt-Co 합금박막 시료의 분석

제작된 Pt-Co 합금박막의 화학적 조성은 대표적인 정량분석법인 ICP-AES와 RBS를 이용하여 측정하였다. 일정한 크기(1 cm×1 cm)의 합금박막을 용액에 녹여 ICP-AES로 분석하면 각 성분 원소의 상대적인 물농도를 구

Table 2. ICP-AES에 의한 Pt-Co 합금박막의 표준시료의 조성분석

합금박막	상대적 몰농도에 의한 조성		
	M _{Pt}	M _{Co}	Pt at %
Pt100	0.0579		
Pt66Co34	0.0421	0.0214	66.3
Pt40Co60	0.0274	0.0414	39.8
Pt18Co82	0.0146	0.0650	18.3
Co100		0.0898	

할 수 있다. 이 농도가 비록 절대적인 값은 아니지만 두 성분이 균질하게 분포되어 있으면 그 상대적인 농도는 매우 정확하다고 할 수 있다. 다음과 같은 식에 의하여 조성을 결정하였으며 그 값은 Table 2에 나타나 있다.

$$C_j = \frac{M_j}{\sum_{i=1}^N M_i}$$

제작된 합금박막 시료의 조성을 확인하기 위한 또 하나의 대표적인 방법이 RBS이다. 특히 질량 차가 크고 박막의 두께가 충분히 얇아서 두 성분 피크가 완전히 분리되는 경우에는 보다 간단하고 정확한 조성을 구할 수 있다. 이 경우 각 성분 피크의 면적을 각 원소의 산란

Table 3. RBS에 의한 Pt-Co 합금박막 표준시료의 조성분석

합금박막	RBS 피크면적에 의한 농도		
	A _{Pt}	A _{Co}	Pt %
Pt100	73,468		
Pt66Co34	50,563	3,019	66.6
Pt40Co60	32,919	5,832	40.3
Pt18Co82	16,747	9,460	17.5
Co100		13,111	

단면적 (scattering cross section)으로 나누어 준 후 얻어지는 값을 정규화 시키면 상대적인 조성이 얻어진다. 이때 산란단면적이 각 원소의 원자번호의 제곱에 비례하므로 간단하게 구할 수 있다. Fig. 6에 Pt-Co 합금박막의 RBS 스펙트럼을 나타내었고 Table 3에 RBS에 의한 조성분석 결과를 나타내었다. 비록 in-situ XPS에 의한 조성 결과는 다소 차이를 보여주고 있으나 ICP-AES에 의한 조성 결과와 매우 유사한 결과를 보여주고 있다.

3.3 Pt-Co 합금박막의 XPS와 AES에 의한 공동분석

3.3.1 XPS에 의한 공동분석

제작된 3종의 Pt-Co 합금박막과 순수한 Pt 및 Co 박막을 이용하여 국내 표면 분석 정량화를 위한 XPS 공동 분석을 시행하였다. 이번 공동분석의 주요 목적은 동일한 합금 시료를 국내에 도입되어 활용되고 있는 다양한 XPS를 통해 분석함으로써 각 장비의 표면 분석 정량성을 상호 비교하는데 있다. 또한 이 결과를 박막 증착시 얻은 in-situ XPS에 의한 조성 결과와 제작 후에 구해진 매질의 조성을 비교함으로써 이온빔 스퍼터링에 의한 표면 조성의 변화를 예측하거나 정량화하는 것도 중요한 목적의 하나이다. 이러한 공동분석이 의미 있게 진행하려면 대부분의 분석 조건이 동일하게 유지되어야 하나 국내의 XPS 장비수가 절대적으로 부족하고 또한 각 장비의 제조업체가 서로 다르기 때문에 어려움이 많았다. 이 XPS 공동분석에는 여섯 기관이 참여하였으며 그 기관명, 장비명 및 실험 조건들을 Table 4에 나타내었다. 표에서 알 수 있듯이 공동분석에 사용된 장비와 실험 조건들이 서로 달라서 정량화에 어려움이 많았다.

조성분석은 in-situ XPS에서와 마찬가지로 기저신호의 제거는 Shirley 방법으로 하였으며 면적 계산을 위한 에너지 구간은 Pt의 경우 Pt의 4f_{5/2} 피크의 결합에너지 (E_b)를 기준으로 하여 E_b-3에서 E_b+9까지, Co의 경우 2p_{3/2} 피크의 결합에너지를 기준으로 하여 E_b-5에서 E_b+9까지로 하여 제2절에 명시된 방법대로 매질 효과를 고

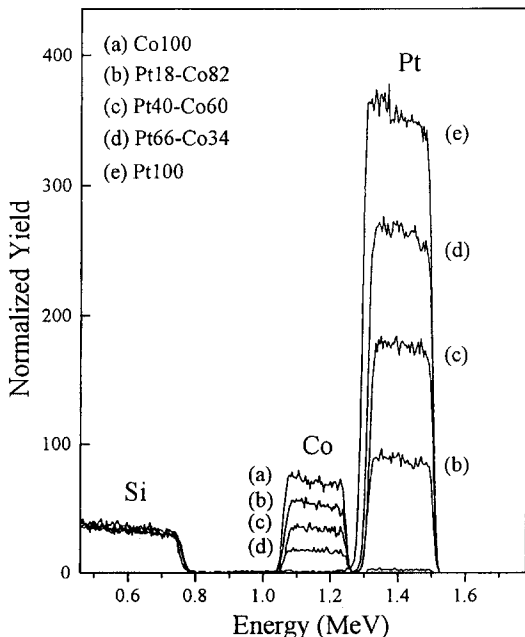


Fig. 6. Pt-Co 합금박막 표준시료의 RBS 스펙트럼.

Table 4. XPS 공동분석에 참여한 연구기관 및 분석 조건

연구기관	장비명	스퍼터링 조건			분석 조건		
		이온종	에너지	입사각	X선	전자 방출각	Power
삼성종합기술원	PHI 5100	Ar	3 keV	45°	Al	45°	300 W
LG전자기술원	PHI 5400	Ar	3 keV	45°	Mg	45°	400 W
		Ar	3 keV	45°	Al	45°	350 W
충북대학교	ESCALAB-210	Ar	3 keV	45°	Mg	45°	350 W
산업과학기술연	PHI 5400	Ar	3.5 keV	45°	Al	-	-
한국전자동차신연	ESCALAB-200	Ar	5 keV	60°	Al	0°	300 W
삼성반도체	ESCALAB-200	Ar	3 keV	-	Al	0°	260 W

Table 5. XPS 공동분석에 의한 매질효과를 고려한 합금박막 표준시료의 조성

합금박막	스퍼터링 후의 Pt 조성 (Pt at. %)							평균농도	표준편차
	1	2	3	4	5	6	7		
Pt66Co34	67.5	72.3	74.7	73.4	73.3	76.1	69.5	72.4	3.00
Pt40Co60	36.5	44.6	46.2	48.4	45.9	46.9	40.6	44.2	4.20
Pt18Co82	13.1	18.6	20.1	19.9	19.4	20.3	18.5	18.6	2.54

려하여 조성을 계산하였다. 각 기관으로부터 분석된 결과는 모두 모아져서 그 결과를 Table 5에 명시하였으며 Fig. 7에 도시하였다. 그림에 가장 평균적인 값을 보여주는 기관과 가장 벗어난 값을 주는 기관을 특별히 표시하였는데(●, ◆) 한 두 기관을 제외하고는 거의 비슷한 조성을 보여주고 있다. 또한 그러한 값들이 서로 비

례적으로 매질 본래의 농도에 비례하여 크거나 작은데 이는 상대감도인자를 제대로 구하지 못한데서 오는 결과라고 할 수 있다. 특히 평균값으로부터 크게 벗어난 두 기관의 조성 값들은 전체적으로 Pt가 부족한 결과를 나타내는데 이 역시 정확한 상대감도인자를 구하지 못한데서 오는 결과라고 생각된다. 즉 정확한 상대감도인자를 구하려면 순수한 Pt와 Co 금속 박막을 모든 분석 조건이 동일한 상태에서 얻어야 하며 몇 번의 실험을 반복하여 평균값을 취하면 보다 정확하게 구할 수 있다. 실제로 각 피크의 면적 계산 방법을 동일하게 하였음에도 각 기관에서 얻어진 상대감도인자는 상당히 큰 차이를 보여주고 있어서 이것이 정량적인 조성을 얻는데 매우 어려운 문제중의 하나임을 알 수 있다.

또 한 가지 지적해야 할 결과는 이온빔 스퍼터링에 의해 Pt가 풍부한 합금 조성이 표면에 형성된다는 점으로 이는 선택 스퍼터링과 표면 편석에 의한 결과인데 보다 정량적으로 그 효과가 해석되어야 한다.

3.3.2 AES에 의한 공동분석

XPS와 동일한 방식으로 AES 공동분석을 시행하였다. AES 공동분석에 여섯 기관이 참여하였으며 기관 및 장비의 명칭과 각각의 실험 조건들을 Table 6에 표시하였다. Fig. 8은 순수한 Pt, Co 및 합금박막들의 AES 스펙트럼으로서 충북대학교에 설치되어 있는 VG ESCALAB-210을 이용하여 얻어진 것으로 분석 전에 시

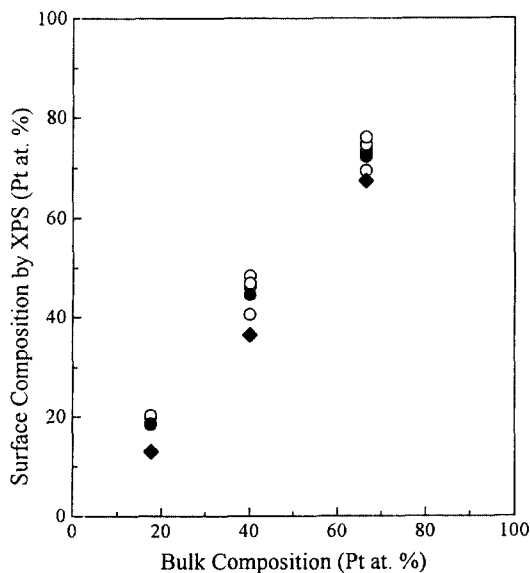
**Fig. 7.** Pt-Co 합금박막 표준시료의 XPS 공동분석 결과.

Table 6. AES 공동분석에 참여한 연구 기관 및 분석 조건

참여연구기관	장비명	스퍼터링 조건			분석조건(전자빔)	
		이온종	에너지	입사각	에너지	전 류
LG반도체	PHI 670	Ar	3 keV	60°	5 keV	10 nA
한국과학기술연	PHI 670	Ar	4 keV	50°	5 keV	40 nA
현대전자	PHI 670	Ar	3.5 keV	30°	5 keV	50 nA
충북대학교	ESCALAB-210	Ar	3 keV	55°	5 keV	51 nA
LG전자기술원	PHI 4300	Ar	3 keV	30°	5 keV	51 nA
한국전자통신연	MICROLAB 310D	Ar	3 keV	60°	5 keV	50 nA

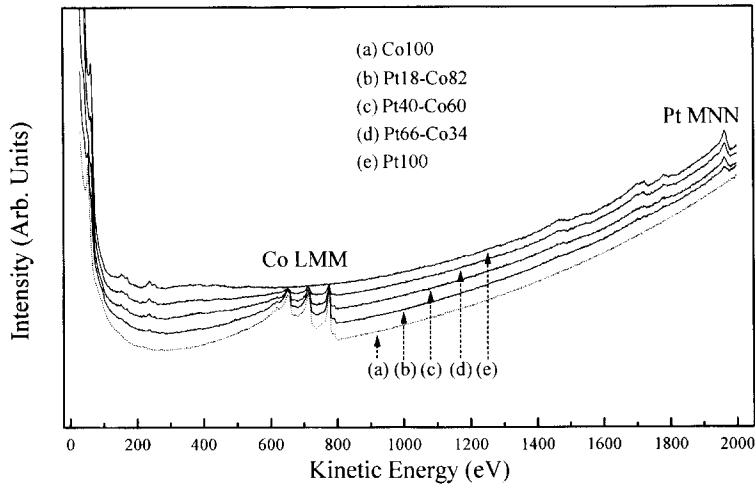


Fig. 8. Pt-Co 합금박막 표준시료의 적분형 AES 스펙트럼.

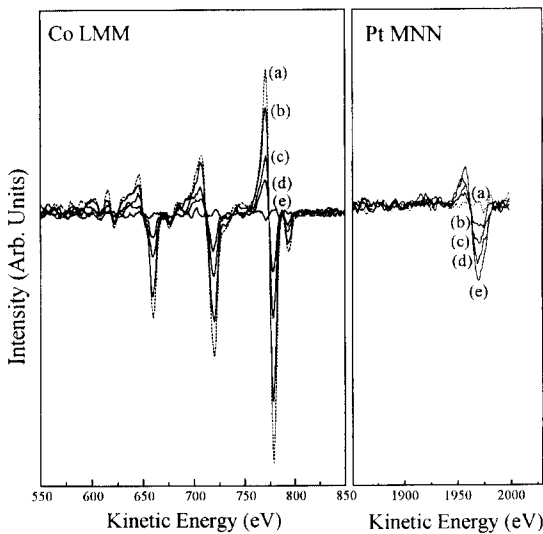


Fig. 9. Pt-Co 합금박막 표준시료의 Co LMM과 Pt MNN 미분형 AES 스펙트럼. (a) Co100, (b) Pt18-Co82, (c) Pt40-Co60, (d) Pt66-Co34, (e) Pt100.

표 표면을 55° 입사각의 3 keV 아르곤 빔으로 스퍼터링하여 불순물을 제거하였다. AES에 의한 조성은 Fig. 9에 나타낸 바와 같이 Co LMM (771 eV)와 Pt MNN (1960 eV) 피크의 미분형으로부터 peak-to-peak 세기를 이용하여 구하여졌다. AES의 경우도 XPS와 마찬가지로 각 기관으로부터 분석한 결과를 모두 모아서 제 2절에 명시된 방법대로 매질 효과를 고려하여 조성을 구하였다. 특히 AES의 경우에는 입사된 전자빔이 산란되어 나오면서 분석 깊이 내의 원소를 여기시키는 배면산란

Table 7. AES 공동분석에 의한 매질효과를 고려한 합금박막 표준시료의 조성

합금박막	스퍼터링후의 Pt 조성(Pt at. %)						평균 표준 농도 편차	
	1	2	3	4	5	6		
Pt66Co34	75.4	72.8	72.7	73.2	73.1	74.5	73.6	1.09
Pt40Co60	37.2	45.3	48.6	44.0	44.8	43.3	43.9	3.74
Pt18Co82	18.4	19.7	22.1	18.3	19.3	14.6	18.7	2.45

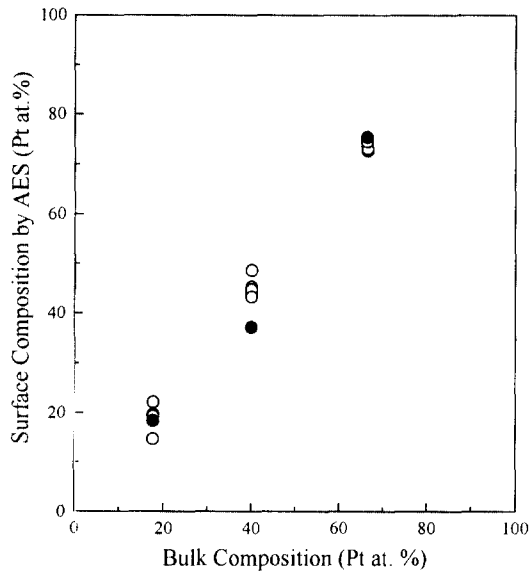


Fig. 10. Pt-Co 합금박막 표준시료의 AES 공동분석 결과.

인자까지도 고려하여 조성을 구하였다. AES를 이용한 공동분석 결과를 Table 7에 명시하였으며 Fig. 10에 도시하였다. 표면조성의 평균값의 차원에서 보면 이 결과들은 XPS 공동분석 결과와 거의 비슷한 조성 값을 보여 주고 있다.

또한 XPS의 경우 조성 값들이 매질 본래의 농도에 비례하여 크거나 작는데 반해 AES의 경우에는 이러한 경향이 없다. 예를 들어 한 기관의 경우(●), Pt66-Co34 시료에서 Pt의 농도는 가장 크나 Pt40-Co60에서는 가장 작다. 이는 RSF 측정 시 생기는 오차보다는 Pt의 피크 세기가 너무 작은데서 비롯되는 실험적인 오차라고 할 수 있다. XPS와 AES에 의한 공동분석을 통하여 얻은 Pt-Co 합금박막의 조성은 각각의 경우 비교적 큰 편차를 보이고 있는데 조성의 평균값은 약 1%의 오차 범위 내에서 비슷하여 두 공동분석 결과가 서로 잘 일치하고 있다. 따라서 앞으로 보다 많은 연구 기관이 참여하고 잘 일치된 실험 조건에서 공동분석이 이루어진다면 보다 정량적인 결과를 얻을 수 있을 것이다.

3.3.3 스퍼터링에 의한 표면의 농도 변화

공동분석에 의한 합금 농도의 평균값과 in-situ XPS에 의한 표면 농도를 비교하면 이온빔 스퍼터링에 의한 표면 농도의 변화를 알 수 있다. 결과적으로 이온빔 스퍼터링에 의해 4~7% 정도로 Pt가 풍부한 표면이 형성되는데 각 원소의 표면 편석에 의한 영향과 Pt와 Co의 질

량차가 크기 때문에 일어나는 선택적 스퍼터링에 기인한다고 할 수 있다. 이와 같이 스퍼터링에 의해 Pt가 풍부한 표면 층이 형성되면 정량적인 해석이 매우 까다로워진다. 이러한 측면에서 in-situ XPS를 이용하여 합금박막의 초기 농도를 정확히 알고 입사 이온빔의 종류, 이온 에너지 및 입사각 등의 스퍼터링 조건에 따른 표면 농도의 변화를 정확히 측정하며 이론적인 해석이 뒷받침되면 그 농도 변화를 이해할 수 있고 나아가 이온빔에 의해 변화된 표면 농도로부터 매질 본래의 농도를 유추해낼 수 있을 것이다.

4. 결 론

본 연구에서는 조성분석을 위한 표준시료로 Si 기판 위에 3종의 Pt-Co 합금박막(Pt66-Co34, Pt40-Co60, Pt18-Co82)과 순수한 Pt, Co 박막 시료를 제작하여 그 조성비를 기준으로 합금박막의 조성을 결정하였다. 대기 중에 노출되지 않고 박막 증착과 동시에 분석된 결과가므로 실제의 박막 조성이라고 할 수 있고 ICP-AES 및 RBS 실험을 통하여 얻어진 결과와 in-situ XPS를 비교한 결과 매질효과를 보정해 주어야 보다 정확한 조성을 구할 수 있음을 알았다. 결과적으로 이온빔 스퍼터 증착법에 의해 이원합금박막의 조성비를 정확히 조절할 수 있음을 확인하였다.

XPS와 AES에 의한 국내 공동분석 결과 각각의 경우 Pt-Co 합금박막의 농도는 매우 큰 편차를 보이고 있는데 반해 평균 농도의 관점에서 보면 약 1%의 오차 범위 내에서 서로 잘 일치하고 있다. 앞으로 보다 많은 연구 기관이 참여하고 잘 일치된 실험 조건에서 공동분석이 이루어진다면 보다 정량적인 결과를 얻을 수 있을 것이다. 이온빔 스퍼터링에 의해 표면에 Pt가 풍부한 표면층이 형성되는 것을 확인하였으며 이로부터 이 시료가 이온빔에 의한 표면 변화를 연구하기 위한 표준시료로 매우 적합함을 알 수 있었다.

참고문헌

1. G. Betz and G. K. Wehner, "Sputtering by Particle Bombardment II", edited by R. Behrisch(Springer-Verlag, Heidelberg, 1983) Chap. 2.
2. R. Shimizu, *Nucl. Instrum. Methods* **B18**, 486 (1987).
3. H. J. Kang, J. H. Kim, K. S. Kim, D. W. Moon, and R. Shimizu, *Surf. Sci.* **226**, 93 (1990).

4. D. Fujita, A. Tanaka, K. Koto, and T. Homma, *Surf. Interface Anal.* **16**, 183 (1990).
5. C. Jansson and P. Morgen, *Surf. Interface Anal.* **16**, 1 (1990)
6. A. Kurokawa, R. Shimizu, Y. Kubota, and H. J. Kang, *Surf. Interface Anal.* **14**, 388 (1989).
7. H. J. Kang, R. Shimizu and T. Okutani, *Surf. Sci.* **116**, L173 (1982).
8. K. J. Kim, D. W. Moon, and K. W. Lee, *J. Kor. Vacuum Soc.* **1**, 106 (1992).
9. M. P. Seah, "Practical Surface Analysis II", edited by D. Briggs and M. P. Seah (John Wiley & Sons, 1992) p. 717.
10. R. Shimizu and S. Ichimura, "Quantitative Analysis by Auger Electron Spectroscopy", Toyota Foundation Research Report I-006 No 76-0175 (1981).
11. S. Ichimura and R. Shimizu, *Surf. Sci.* **124**, L49 (1983).
12. R. Shimizu, *Jpn. J. Appl. Phys.* **22**, 1631 (1983).
13. S. Tanuma, C. J. Powell and D. R. Penn, *Surf. Interface Anal.* **20**, 77 (1993).
14. S. Tanuma, C. J. Powell and D. R. Penn, *Surf. Interface Anal.* **25**, 25 (1997).