

## 표면분석용 인증표준물질의 개발 I: 표면조성분석용 합금박막 표준물질

김경중 · 박용섭 · 문대원

한국표준과학연구원 물질량표준부 표면분석그룹  
(1999년 2월 24일 접수)

### Development of certified reference material (CRM)s for surface analysis I: alloy thin film for surface compositional analysis

Kyung Joong Kim, Yongsup Park and Dae Won Moon

Surface Analysis Group, KRISS, Taejon 305-600  
(Received February 24, 1999)

**요 약** - 다성분으로 이루어진 물질의 정량적인 표면조성분석을 위해서는 매트릭스효과와 이온빔 스퍼터링에 의한 표면 농도 변화를 보정하는 정량화 알고리즘과 그 조성이 정확히 인증된 표준물질이 요구된다. 이러한 인증표준물질은 장비의 성능 평가, 실험실간의 상호 비교 및 표면분석의 정량성 향상을 위해 필요하다. 한국표준과학연구원 표면분석그룹에서는 이온빔 스퍼터증착법과 동시분석에 의해 합금박막의 조성을 자유로이 조절할 수 있는 장비를 개발하여 다양한 합금박막 표준물질을 제작하고 공급할 수 있도록 하였다. 제작된 합금박막 표준물질의 조성은 대표적인 화학분석법인 유도결합플라즈마 원자방출분광법에 의해 인증되었다.

**Abstract** - For the quantitative surface analysis of multicomponent materials, algorithms for the compensation of the matrix effect and surface compositional change by ion beam sputtering must be established and reference materials having certified compositions are necessary. These certified reference material (CRM)s are needed for the improvement of instrument performance, inter-laboratory comparison and quantitative surface analysis. Surface analysis group of KRISS developed alloy thin film CRMs by an ion beam sputter deposition system and *in-situ* surface analysis system to control the composition of alloy thin films. The real compositions of the CRMs were certified by inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy (ICP-AES).

## 1. 서 론

오늘날 반도체를 비롯한 첨단 소재 과학의 발전에 따라 재료의 표면 조성, 화학적 상태 및 깊이 분포 등을 평가하는 표면분석법이 광범위하게 이용되고 있다. 그러나 오제전자분광법(Auger electron spectroscopy: AES), X선광전자분광법(X-ray photoelectron spectroscopy: XPS) 및 이차이온질량분석법(secondary ion mass spectrometry: SIMS)과 같은 표면분석법은 높은 감도를 요구할 뿐만 아니라 표면에 존재하는 원자가 그 분석 대상이어서 시료 표면 처리 방법 및 분석 조건에 따라 상이한 결과를

출 수 있다. 또한 데이터의 해석 및 분석에 많은 불확실성 요인이 존재하므로 아직까지도 전세계적인 표준화가 이루어지지 못하고 있다. 이로 인해 제품 개발, 판매, 기술 이전 및 기술 분쟁 시 분석 결과에 대한 상호 신뢰도가 부족하여 문제 해결이 힘든 경우가 많다.

표면 분석의 표준화를 위해서는 표준절차(reference procedure)의 확립, 잘 정의된 표준물질(reference material)의 공급 및 표준데이터(reference data)의 확보 등이 필요하며 공동분석을 통해 표준화된 데이터 처리법 및 해석 알고리즘의 확립이 요구된다[1]. 표준절차는 기기 운영 중에 생길 수 있는 여러 가지 오차 요인을 피하여 효율

적이고 신뢰성 있는 분석을 위하여 필요하며, 표준물질은 기기의 단위(예를 들어 AES 및 XPS를 위한 에너지 및 세기, 깊이분포도 측정에서의 깊이의 단위)의 검정, 성능평가 및 정량성 향상 등을 위하여 필요하다. 또, 표준데이터는 원소의 감도인자, 스펙트럼의 피크 모양이나 세기 등을 확인하기 위해 필요하다.

AES나 XPS로 정량분석을 행할 경우에 통상적으로 장비제조업체가 제공하는 상대감도인자(relative sensitivity factor: RSF)를 이용하여 간단한 정규화법에 의해 조성을 구한다. 그러나 이 값은 장비의 사양이나 측정 조건에 따라 다를 수가 있으므로 이 값을 사용하여 얻을 수 있는 표면 조성의 정확성에는 한계가 있다. 따라서 상대감도인자를 이용하여 보다 정확한 분석을 행하기 위해서는 자신의 장비를 사용하여 표준물질의 스펙트럼을 측정하여 상대감도인자를 정확히 알 필요가 있다. 그러나 이렇게 해도 XPS 및 AES에 의한 주성분의 표면정량 분석법에 대한 데이터 해석 알고리즘이 확립되어 있지 않아 정량분석에는 여전히 많은 어려움이 뒤따른다. 즉 순수한 시료를 표준물질로 하여 정량분석을 하기 위해서는 매트릭스효과(matrix effect)를 보정해 주어야 하는데 이를 위해서는 가장 중요한 요소인 전자의 비탄성자유행로(inelastic mean free path: IMFP)의 정확한 측정이 필수적이다[2-4]. 그러나 이에 대한 많은 실험과 이론적 계산에도 불구하고 아직까지 보완되어야 할 점이 많은 형편이다.

일반적으로 표면분석법은 시료의 표면으로부터 수 나노미터의 깊이 영역을 취급하므로 표면의 흡착 및 산화가 커다란 문제가 된다. 따라서 표면 정량 분석을 위해서는 표면오염층을 제거해야 하는데 이를 위해 보통 가속 이온빔에 의한 스퍼터링이 이용된다. 그러나 가속 이온빔을 이용하여 다성분 시료의 표면을 스퍼터링할 경우 선택스퍼터링(preferential sputtering)이 일어나서 표면 조성은 본체(bulk)의 조성과 달라져 버린다. 또한 합금의 경우 이온빔 스퍼터링에 의하여 결합에너지가 낮은 원소가 표면으로 나와 최외각 원자층에 그 원소의 농도가 증가하는 표면 편석이 보고되고 있다[5].

이와 같이 매트릭스효과와 영향이나 스퍼터링에 의한 표면 조성의 변화를 이론적으로 정확히 보정하기 어렵기 때문에 실제의 합금의 조성을 측정에서는 표준물질을 이용하는 간접적 방법을 사용하고 있다. 현재 이원합금의 조성분석에 있어서 가장 좋은 방법은 분석하고자 하는 시료와 동일한 조성을 가진 표준시료를 이용하는 방

법이며 차선책으로 일련의 조성이 다른 합금시료에 의한 검량법을 이용하는 방법이다. 그러나 적절한 합금조합의 선택 및 제작상의 문제 등으로 인해 이러한 용도의 표준 시료가 제대로 공급되지 않고 있는 점이 큰 문제점이다.

본 논문에서는 먼저 표면조성분석에 대한 국제 표준화 현황 및 관련 표준물질에 대해 알아보고 한국표준과 학연구원에서 개발한 이원합금박막 표준물질의 제작법 및 현재 시판되고 있는 표면 조성 분석용 합금박막 CRM의 종류, 내용 및 구입 방법 등을 기술하여 표준물질을 구입하고자 하는 표면분석자들에게 실질적인 도움이 되도록 하겠다.

## 2. 표면조성분석 국제표준화 및 표준물질 현황

표면분석 표준화의 중요성은 신소재의 개발 연구와 깊이 관련된다. 즉 신소재가 고도의 제어 기술을 사용하여 제작되고 있기 때문에 그 평가 또한 정밀하게 이루어져야 하게 되었으며 이를 반영하여 1982년 베르세이유 정상회담에서 선진국수뇌들에 의해 신소재 평가법의 표준화가 제창되었고, 국제협력연구인 VAMAS(Versailles project on Advanced Materials and Standards) 프로젝트가 발족되었다. 이 활동의 한 분야로 표면화학분석(surface chemical analysis: SCA)분과가 설치되어 XPS, AES 및 SIMS에 대한 국제표준화 연구가 시작되었는데 이것이 표면분석 국제표준화 연구의 시초라 할 수 있다. 그러나 단편적인 각 국가의 표준화 노력이나 VAMAS-SCA를 통한 선진 7개국만의 표준화 연구가 제한적일 수밖에 없어, 1993년부터 모든 국가들이 참여하는 국제표준화 기구(International Organization for Standardization: ISO)가 결성되었으며 이 중 표면분석 분야인 ISO/TC201에는 Terminology, General Procedure, Data Management and Treatment, Depth Profiling, AES, SIMS 및 XPS의 7개 전문위원회가 구성되어 다양한 표준안을 제정하고 있다[6].

이러한 활발한 연구에도 불구하고 표면 조성 분석과 관련된 국제표준화 분야의 주된 내용은 표준절차에 그치고 있으며 표준시료를 이용한 정량화 부분의 커다란 진척은 이루어지지 않고 있는데 이는 인증표준물질의 공급상황과 관련된다. 인증표준물질(certified reference material: CRM)은 특정 분석의 목적에 필요한 특성치를

공신력 있는 인증기관으로부터 인증받아 소급성(traceability)을 갖는 물질을 의미한다[1]. 그러나 표면분석 국제 표준화 분야에서 CRM 개발에는 상업성이 배제되어야 하고 소진될 경우 다시 제작하여 보급해야 하는 등의 엄격한 요구 조건이 뒤따른다. 현재 표면조성분석용 CRM으로 제작되어 공급되고 있는 합금 박막 시료는 없으며 다만 선진국간의 신소재 평가법 표준화기구로 1982년에 제창된 국제협력연구인 VAMAS 프로젝트의 한 분과인 VAMAS-SCA Japan working party는 XPS 및 AES의 의한 합금의 정량화라는 주제를 가지고 컨소시엄을 형성하여 Co-Ni 및 Au-Cu 합금을 제작하여 여러 기관에 배포하였으며 이를 공동분석하여 검량법에 의한 표면분석 표준화를 시도한 정도이다[7-10]. Fig. 1은 두 경우의 합금에 대해 순수한 금속을 이용하여 정량한 결과로써( $\Delta$ ,  $\circ$ ) Co-Ni 합금의 경우에는[8] 매질효과 및

선택스퍼터링 효과가 적어 실제조성과 XPS에 의한 표면조성이 거의 비례하지만 Au-Cu 합금의 경우에는 표면에 Au의 농도가 풍부해지는 것을 알 수 있다[10]. 그러나 이러한 경우에도 합금시료(Au100, Au75-Cu25, Au50-Cu50, Au25-Cu75, Cu100)를 이용한 검량선법을 이용하면( $\bullet$ ) 비교적 정량적인 결과를 얻을 수 있다[10].

표면분석 표준화와 관련된 국내 상황은 대부분의 표면분석 표준물질을 외국에서 구입하여야 하는 실정인데 반도체 및 신소재 분야의 비약적인 발전에 따라 국내에서도 독자적인 표면분석용 표준물질의 개발 및 표면분석 표준화에 대한 공동 연구의 필요성이 인식되고 있다. 한국표준과학연구원 표면분석그룹에서는 Co-Ni 및 Au-Cu 합금을 이용한 국제표준화 연구를 진행하여 왔다. 이 과정에서 표면분석용 CRM 제작의 필요성을 절감하여 다양한 박막을 제작할 수 있는 스퍼터증착 장비를 제작하였으며 이를 이용하여 표면 정량을 위한 합금박막 CRM 및 깊이분포도를 위한 다층박막 CRM 등을 제작하여 공급하고 있다.

### 3. 스퍼터증착 장비 및 합금박막 제작 방법

합금박막 인증표준물질 제작에 사용된 이온빔 스퍼터 증착 시스템은 고진공 터널을 통해 SIMS, AES 및 XPS 분석이 가능한 다목적 표면 분석 장비에 연결되어 있어, 제작된 박막의 조성 및 화학 상태를 고진공 상태를 유지하면서 정확히 분석할 수 있다[11,12]. 박막 증착 장비는 Fig. 2와 같이 타겟을 스퍼터링 시키기 위한 DC 아르곤 이온총 및 기판 위에 성장하는 박막 표면을 보조적으로 조사하기 위한 RF 이온총, 시편 이송 시스템 및 타겟고정기 등으로 구성되어 있다. 다층 박막 및 합금박막을 증착시킬 수 있도록 특별히 제작되어 회전 및 직선 이동이 가능한 타겟고정기는 이온빔의 스퍼터링에 의한 온도 상승을 방지하기 위해 흐르는 물에 의해 냉각되며, 앞뒤에 2개씩 모두 4종류의 타겟을 고정할 수 있다.

이 장비를 이용하면 타겟 형태로 만들 수 있는 대부분의 금속 박막을 증착할 수 있고, Fig. 3(a)와 같이 두 타겟 A, B를 타겟고정기 한 면에 이웃하게 배치한 후 이온총의 수직 방향으로 이동시키면서 박막을 증착하면 상대적인 조성이 변하는 합금박막을 제작할 수 있다. 즉 이온빔이 충돌하는 각 타겟 물질의 상대적인 면적에 따라 합금박막의 조성이 달라지게 되어 원하는 조성의 박막을 손쉽게 얻을 수 있는 것이다. 일단 원하는 조성의

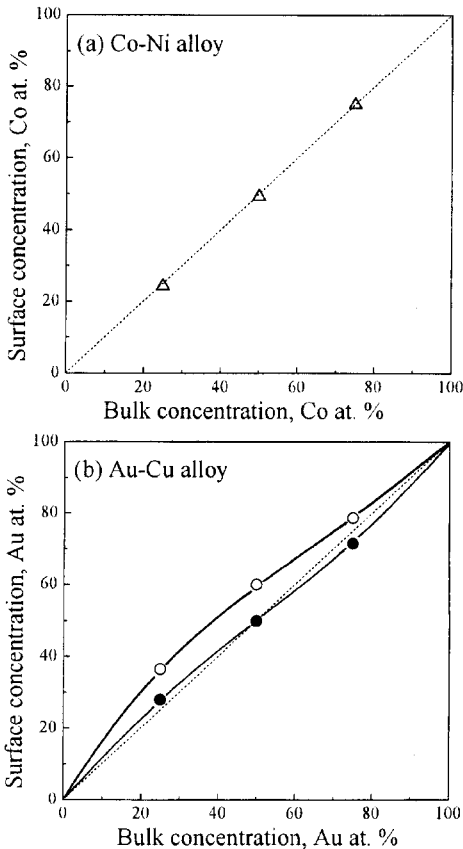


Fig. 1. Co-Ni(a) 및 Au-Cu(b) 합금의 XPS에 의한 표면조성;  $\Delta$ ,  $\circ$ : 순수한 금속을 기준으로 한 경우,  $\bullet$ : 합금을 기준으로 한 경우.

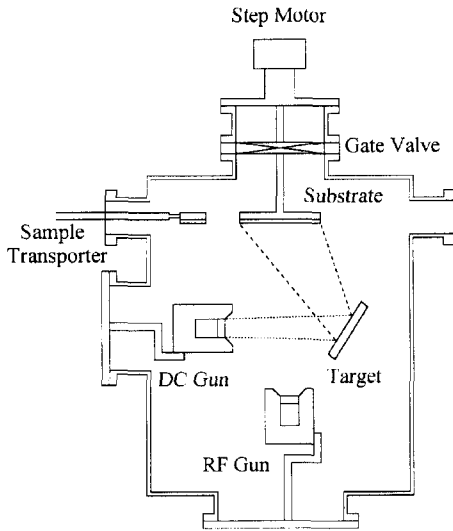


Fig. 2. 이온빔 스퍼터 증착시스템의 개략도.

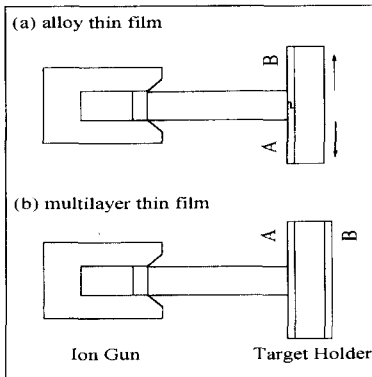


Fig. 3. 합금박막(a) 및 다층박막(b) 증착을 위한 타겟구조.

합금박막이 성장되는 조건이 얻어진다면 이 조건에서 5인치 실리콘 웨이퍼에 박막을 성장시킨다. 이 과정에서 한 성분의 조성을 극히 적게 하면 미량성분의 정량을 위한 불순물 도핑 박막을 제작할 수 있다. 또한 Fig. 3(b)와 같이 두 타겟 A, B를 타겟고정기 양 면에 고정시킨 후 타겟고정기를 180° 회전시키면서 교대로 하여 박막을 증착하면 두 물질로 이루어진 다층박막을 간단히 제작할 수 있다.

박막은 주로 5인치 실리콘 기판 위에 성장되는데 균질성을 확보하기 위해 스텝모터를 이용하여 기판을 회전시킨다. 이렇게 증착된 박막 CRM은 10 mm×10 mm의 크기로 절단되어 공급되는데 하나의 5" 웨이퍼로

부터 가운데 및 바깥 부분을 제외한 약 80개의 시편을 얻을 수 있으며 특성 분석에 일부를 사용하면 약 60개 정도의 시편을 CRM으로 공급할 수 있다.

#### 4. 표면정량용 합금박막 CRM

합금박막 CRM은 앞에서 설명한 이온빔 스퍼터 증착법에 의하여 증착되었다. 즉 1 keV 아르곤 이온빔으로 타겟 물질을 스퍼터링시켜 기판 위에 증착시켰으며 증착된 박막의 조성은 *in-situ* XPS에 의하여 측정하였다. 서론에 기술된 바와 같이 XPS나 AES에 의한 이원합금의 정량분석으로 현재 표준물질에 의한 검량법이 주로 이용되고 있는데 이를 위하여 일련의 조성을 갖는 합금 표준물질이 필요하다. 따라서 표면정량을 위해 제작되는 합금박막 CRM은 몇 단계 조성의 합금박막으로 이루어진다. 그러나 잘 알려진 바와 같이 XPS에 의한 표면 조성 분석은 여러 가지 인자의 영향으로 인해 정량성이 떨어지므로 최종적으로 제작된 합금박막 CRM의 조성은 가장 정량적인 화학조성분석법으로 알려진 유도결합 플라즈마 원자발출분광법(ICP-AES)에 의해 인증된다. 본 CRM은 특히 *in-situ* XPS에 의한 조성과 ICP-AES에 의한 조성을 함께 제공하기 때문에 이온빔 스퍼터링에 의한 표면 조성 변화 등을 연구하기에 매우 유용하다. 이러한 박막형의 합금 CRM은 Si 기판 위에 성장시킨 것으로 표면이 평탄하여 분석 전에 기계적인 연마가 필요 없고 박막의 두께가 알려져 있으므로 깊이분포도 측정용으로도 사용이 가능하다.

##### 4.1. KRISST CRM 0304-200: Pt-Co 합금박막 CRM[11]

Pt-Co 합금은 자성박막재료로 널리 연구되어지고 있는 한편 이온빔에 의한 표면 세정시 표면의 조성 변화가 예상되므로 표면조성분석 정량화 및 표준화를 위한 표준물질로 매우 적당할 것으로 기대된다. 따라서 한국표준과학연구원에서는 Pt-Co 합금박막을 조성분석용 표준물질로 제작하고 국내 표면 공동분석을 통하여 응용 가능성을 연구하였다. 이 표준물질은 한 세트가 순수한 Pt, Co와 3종의 합금박막 등, 5개의 시료로 구성되어 있다.

Fig. 4는 순수한 Pt, Co와 3종의 Pt-Co 합금박막 CRM의 *in-situ* XPS 스펙트럼이다. XPS에 의한 가장 간단한 정량분석법은 단순히 각 원소의 상대감도인자만을 고려하는 것이다. 이 경우에 순수한 원소의 피크 세기를 정확히 측정하여야 하며 실험 조건이 동일하게 유지되어

야 한다. 이를 위해 순수한 Pt와 Co 박막을 증착하여 각기 5번씩 XPS 실험을 행하여 얻은 평균값을 기준으로 상대감도를 구하고 이로부터 다음과 같은 간단한 식에 의해 합금 박막의 조성을 구하였으며 그 결과를 ICP-AES에 의한 결과와 함께 Table 1에 나타내었다. 즉 상대감도계수법에 의한 합금박막의 정량분석법에서 성분 원소  $j$ 의 조성은[13]

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

이며 여기서  $I_i^{std}$ ,  $I_i^{unk}$ 는 순수한 금속과 합금 시료에서 성분  $i$ 의 XPS 피크 세기이며  $N$ 은 각 원소의 상대감도인자로서 순수한 시료를 동일한 측정 조건에서 분석하여 피크 세기를 구한 후, 이를 어떤 기준이 되는 원소의 피크 세기로 나눈 값을 의미한다. 그러나 이와같이 단순한 상대감도계수법에 의한 조성 계산은 Table 1에서와 같이 많은 오차를 유발하며 보다 정확한 조성을 얻기 위해서는 매질효과를 보정해 주어야 하며 이를 위해 원자밀도 및 전자의 탈출깊이를 고려해 주어야한다[2, 11].

이 시료를 이용한 공동분석의 결과로서 표면 스퍼터링 후 얻어진 합금의 농도와 *in-situ* XPS에 의한 표면 농도의 비교에 의해 이온빔 스퍼터링으로 인해 4~7% 정도로 Pt가 증가된 표면이 형성되는데 이는 각 원소의 표

면 편석에 의한 영향과 Pt와 Co의 질량차가 크기 때문에 일어나는 선택적 스퍼터링에 기인한다고 할 수 있다 [11]. 이와 같이 스퍼터링에 의해 Pt가 풍부해진 표면 층이 형성되면 정량적인 해석이 매우 까다로워진다.

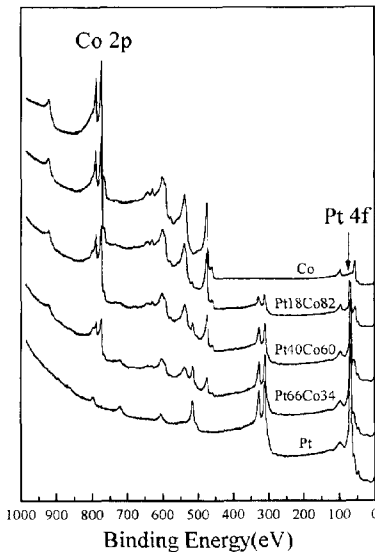
이러한 측면에서 *in-situ* XPS를 이용하여 합금박막의 초기 농도를 정확히 알고 입사 이온빔의 종류, 이온 에너지 및 입사각 등의 스퍼터링 조건에 따른 표면 농도의 변화를 정확히 측정하고 이론적인 해석이 뒷받침되면 스퍼터링에 의한 표면 농도 변화를 이해할 수 있을 것이고, 궁극적으로 이온빔에 의해 변화된 표면 농도로부터 매질 본래의 농도를 유추해낼 수 있을 것이다.

이 시료는 두 성분의 질량차가 커서 이온빔 스퍼터링에 의한 표면 세정 시 선택스퍼터링으로 인하여 표면 조성이 심하게 변하기 때문에 Pt-Co 합금의 정량분석에 필수적이다. 또한 이 시료는 RBS 분석 시 두 피크가 완전히 분리될 수 있기 때문에 RBS의 에너지 및 피크 세기를 검정하는 용도로도 쓰일 수 있으며 나아가 공동분석을 통한 표면 분석 장비의 성능 향상이나 표준 유지에도 유용하게 응용될 것이다.

**4.2 KRISS CRM 0304-201 : Fe-Ni 합금박막 CRM**

Fig. 5는 순수한 Fe, Ni과 3종의 합금박막을 포함한 5개의 시료가 한 세트르 구성된 Fe-Ni 합금박막 CRM의 *in-situ* XPS 스펙트럼이며 조성은 Fe 2*p*와 Ni 2*p* core level 피크의 면적으로부터 구하였다. 기저신호의 제거는 Shirley 방법으로 하였으며 면적 계산을 위한 에너지 구간은 Fe의 경우 2*p*<sub>3/2</sub> 피크의 결합에너지( $E_b$ )를 기준으로 하여  $E_b+9$ 에서  $E_b-5$  eV까지, Ni의 경우 2*p*<sub>3/2</sub> 피크의 결합에너지를 기준으로 하여  $E_b+11$ 에서  $E_b-5$  eV까지 적분하였다.

제작된 Fe-Ni 합금박막의 화학적 조성은 대표적인 정량분석법인 ICP-AES를 이용하여 측정하였다. ICP-AES에 의한 정량분석에서 중요한 점은 성분 원소의 상대적인 감도를 정확히 보정하는 것이다. ICP 세기는 표준용액에 의한 농도의 함수로 보정되었으며 넓은 농도



**Fig. 4.** 순수한 Pt, Co와 3종의 Pt-Co 합금박막의 *in-situ* XPS 스펙트럼.

**Table 1.** ICP-AES에 의한 Pt-Co 합금 CRM의 조성

합금박막시료	상대 조성(Pt at %)	
	<i>in-situ</i> XPS	ICP-AES
Pt66-Co34	75.4	66.3
Pt40-Co60	50.3	39.8
Pt18-Co82	25.2	18.3

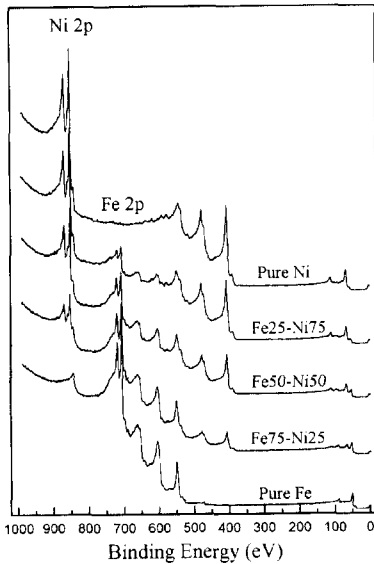


Fig. 5. 순수한 Fe, Ni와 3종의 Fe-Ni 합금박막의 *in-situ* XPS 스펙트럼.

범위에서 좋은 직선성을 보여주고 있다. 본 실험에서는 일정한 크기(1 cm×2 cm)의 합금박막을 4 ml HNO<sub>3</sub>와 6 ml HCl 혼합 용액을 50 ml로 희석한 용액에 증류수에 녹여 ICP-AES로 분석하였다. 이 농도가 비록 절대적인 값은 아니지만 두 성분이 균질하게 분포되어 있으면 그 상대적인 농도는 매우 정확하다고 할 수 있다. 이 결과를 매질효과를 보정하여 얻은 *in-situ* XPS에 의한 조성 과 함께 Table 2에 나타내었는데 두 결과가 비교적 잘 일치함을 알 수 있다.

#### 4.3 KRIS CRM 0304-202 : W silicide 박막 CRM

XPS에 의한 표면 조성 분석은 여러 가지 인자의 영향으로 인해 정확성이 떨어지므로 텅스텐 실리사이드 제작 시에는 상대 조성의 조절을 위해 유도결합 플라즈마 원자방출분광법에 의한 검량법을 사용하였다. 즉 *in-situ* XPS에 의해 조성이 조절되어 제작된 예비 합금 박막시료를 유도결합 플라즈마 원자방출분광법으로 검량하여 검량선을 얻으면 원하는 조성의 박막을 *in-situ* XPS 분석으로 조절하여 성장시킬 수 있다. ICP-AES로 조성을 인증하기 위해 Si(100) 기판과 폴리에스터 기판에 동시에 박막을 증착하였으며 폴리에스터 기판에 증착된 박막을 녹여 ICP-AES로 조성을 측정하였다. 즉 실리콘이 포함되어 있지 않은 폴리에스터 고분자 기판 위

Table 2. ICP-AES에 의한 Fe-Ni 합금 CRM의 조성

합금박막시료	상대 조성(Fe at.%)	
	<i>in-situ</i> XPS	ICP-AES
Fe75-Ni25	75.3	77.7
Fe50-Ni50	48.4	50.6
Fe25-Ni75	25.8	27.6

에 성장된 합금박막을 일정한 크기(45 mm×20 mm)로 잘라서 2 ml HNO<sub>3</sub>+2 ml HF 용액에 녹여 50.0 g으로 희석한 다음 ICP-AES로 분석하였다. 이 실험에서 얻고자 하는 것은 W와 Si의 정확한 상대농도이기 때문에 분석한 시료의 크기가 약간 달라도 큰 문제가 되지 않았다.

Fig. 6은 최종적으로 제작된 3종의 텅스텐 실리사이드 박막 표준시료 및 W와 Si에 대한 XPS 스펙트럼으로 다른 금속 및 산소나 탄소 등의 불순물이 전혀 검출되지 않았다. 조성분석은 W 4f와 Si 2p core level 피크의 면적으로부터 구하였다. 기저신호의 제거는 Shirley 방법으로 하였으며 면적 계산을 위한 에너지 구간은 W의 경우 4f<sub>7/2</sub>, 4f<sub>5/2</sub> 피크가 모두 포함되도록 41 eV에서 28 eV까지, Si의 경우 104 eV에서 96 eV까지 적분하였다. 각 원소의 상대감도인자를 정확하게 측정하기 위해 순수한 W와 Si 박막을 증착하여 각기 9번씩 XPS 실험을 행하였으며 이중 가장 높은 2개의 값 및 가장 낮은 2개의 값을 제거한 나머지 5개의 평균값을 기준으로 상대

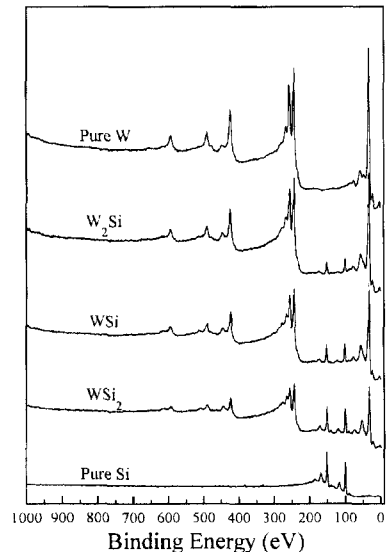


Fig. 6. 텅스텐 실리사이드 박막 표준물질의 *in-situ* XPS 스펙트럼.

**Table 3.** ICP-AES에 의한 W Silicide 박막 CRM의 조성

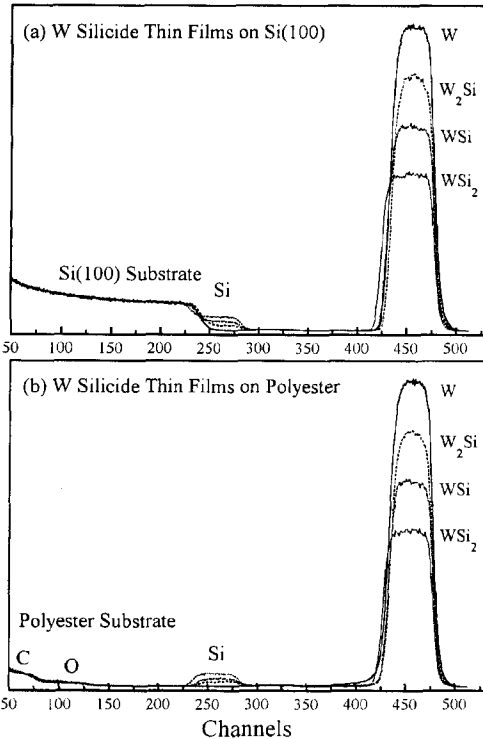
합금박막시료	상대 조성(W At.%)		
	in-situ XPS	ICP-AES	RBS
W <sub>2</sub> Si	61.3	66.8	66.1
WSi	46.7	50.5	48.6
WSi <sub>2</sub>	31.3	32.6	31.2

**5. 맺는말**

신소재 분야의 비약적인 발전에 비해 표면분석 정량화 및 표준화 분야는 큰 진전을 이루지 못하고 있는데 이는 기술적인 어려움뿐만 아니라 표준물질의 공급이 미비하고 각 국가간의 이해관계가 얽혀 있기 때문이기도 하다. 그러나 최근 들어 국제표준화기구인 ISO/TC-201을 통해 표면분석법 표준화를 위한 표준절차가 표준안으로 제정되고 있는 만큼 그에 따른 표준물질의 요구가 높아질 것으로 기대되며 이를 이용하여 표면분석의 정확도가 향상될 것으로 생각된다. 한국표준과학연구원에서는 최근 새로운 방법에 의해 표면분석용 박막 표준물질 제작법을 확립하여 다양한 용도의 표준인증물질을 공급할 수 있게 되었으며 이에 따라 국제표준화에 능동적으로 대처해 나갈 수 있는 기틀을 마련하였다. 앞으로 표준화 및 정량화 알고리즘을 확립하면 표면분석 정량화의 정확성을 한 단계 높일 수 있을 것이다.

**참고문헌**

- [1] J. T. Grant, P. Williams, J. Fine and C. J. Powell, *Surf. Interface Anal.* **13**, 46 (1988).
- [2] M. P. Seah, "Practical Surface Analysis I", edited by D. Briggs and M. P. Seah Chap. 5 (John Wiley & Sons, 1992).
- [3] S. Tanuma, C. J. Powell and D. R. Penn, *Surf. Interface Anal.* **20**, 77 (1993).
- [4] S. Tanuma, C. J. Powell and D. R. Penn, *Surf. Interface Anal.* **25**, 25 (1997).
- [5] H. J. Kang, R. Shimizu and T. Okutani, *Surf. Sci.* **116**, L173 (1982).
- [6] C. J. Powell and R. Shimizu, *Surf. Interface Anal.* **25**, 860 (1997).
- [7] D. Fujita, A. Tanaka, K. Koto and T. Homma, *Surf. Interface Anal.* **16**, 183 (1990).
- [8] K. J. Kim, D. W. Moon and K. W. Lee, *J. Kor. Vac. Soc.* **1**, 106 (1992).
- [9] A. Kurokawa, R. Shimizu, Y. Kubota and H. J. Kang, *Surf. Interface Anal.* **14**, 388 (1989).
- [10] M. Yoshitake, K. Yoshihara et. al., *Surf. Interface Anal.* **17**, 711 (1989).
- [11] K. J. Kim, D. W. Moon et. al., *J. Kor. Vac. Soc.* **7**, 176 (1998).
- [12] K. J. Kim and D. W. Moon, *Surf. Interface Anal.* **26**, 9 (1998).



**Fig. 7.** 텅스텐 실리사이드 박막 표준물질에 대한 RBS 스펙트럼.

감도를 구하고 이로부터 Table 3과 같이 합금 박막의 조성을 구하였다[10].

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 정확하게 조성을 구할 수 있다. Fig. 7에 텅스텐 실리사이드 박막 CRM의 RBS 스펙트럼을 나타내었고 그 조성 분석 결과를 표 3에 나타내었다. ICP-AES 결과에 대해 W의 조성이 약 1~2% 정도의 범위 내에서 비교적 잘 일치하고 있음을 보여주고 있다.