

X-선 회절 장비의 기계적 오차 수정을 통한 분석 정확도 향상

최두호
동익대학교 신소재공학부

Improvement of Measurement Accuracy by Correcting Systematic Error Associated with the X-ray Diffractometer

Dooho Choi

Division of Advanced Materials Engineering, Dong-Eui University

요 약 X-선 회절기(X-ray diffractometer)는 시편에서 회절되는 회절빔을 이용하여 재료의 상 (phase), 집합조직 (texture), 격자상수 (lattice constant), 잔류응력 (residual stress) 등 다양한 재료물성을 분석하는 데 광범위하게 사용되는 장치이다. X-선을 이용한 정량적인 분석은 회절빔의 피크 위치를 바탕으로 수행되는 데, 장시간 X-선 회절기를 사용하게 되면 필연적으로 장치 부품에 미세 변형이 발생하게 되고, 이러한 기계적인 오차가 발생하면 정량적인 분석의 정확도가 떨어지게 된다. 본 연구에서는 미국 표준기술연구소 (National Institute of Standards and Technology, NIST)에서 제공된 잔류응력이 없는 Si 파우더를 이용하여 2θ 를 기준으로 약 30~90도 사이 구간에 대해 X-선 회절 실험을 수행하였고, NIST에서 제공된 회절빔의 피크 위치와의 비교를 통하여 X-선 회절기의 계통오차를 파악하였으며, 이러한 오차 교정이 진격자상수 (true lattice constant) 측정 등 정량적인 분석에 미치는 영향을 확인하기 위하여 잔류응력이 존재하는 180 nm 두께의 텅스텐 박막에 대한 X-선 회절 분석을 수행하였다.

Abstract X-ray diffractometers are used to characterize material properties, such as the phase, texture, lattice constant and residual stress, based on the diffracted beams obtained from specimens. Quantitative analyses using X-rays are typically conducted by measuring the peak positions of the diffracted beams. However, the long-term use of the diffractometer, like any other machine, results in errors associated with the mechanical parts, which can deteriorate the accuracy of the quantitative analyses. In this study, the process of correcting systematic errors in the 2θ range of 30~90° is discussed, for which strain-free Si powders from NIST were used as the standard specimens. For the evaluation of the impact of such error correction, we conducted a quantitative analysis of the true lattice constant for tungsten thin films.

Keywords : diffraction, lattice constant, residual stress, systematic error, x-ray diffractometer

1. 서론

X-선 회절기 (X-ray diffractometer)은 재료의 상 (phase), 집합조직 (texture), 격자상수 (lattice constant), 잔류응력 (residual stress) 등 다양한 재료의 물성을 분석하는 데 광범위하게 사용되는 장치이다. 투과형, 반사형 등 여러 가지 형태의 회절기가 개발이 되어 상용화가

되었으나 가장 흔한 구조의 형태는 Bragg-Brentano 장치이다[1-3]. Bragg-Brentano 장치는 시편 표면과 θ 의 각을 가지고 X-선이 입사하며 회절되는 X-선은 입사각과 2θ 의 각을 가지게 되어 흔히 θ - 2θ 회절법이라고도 부른다. 이러한 장치를 이용하여 정확한 재료 분석을 하기 위해서는 X-선 회절기의 측정 오차를 최소화하는 것이 필요하다. 예를 들어, 측정된 면간 거리 측정에 오차

본 연구는 교육부 주관 한국연구재단 이공학 개인기초연구지원사업(과제번호: NRF-2016R1D1A1B03931866)의 연구비 지원으로 수행되었습니다.

*Corresponding Author : Dooho Choi(Dong-Eui University)

Tel: +82-10-2851-8592 email: dhchoi@deu.ac.kr

Received August 14, 2017

Revised (1st September 5, 2017, 2nd September 15, 2017)

Accepted October 13, 2017

Published October 31, 2017

가 발생한다면 잔류응력의 크기 뿐만 아니라 부호 (압축 또는 인장)가 바뀔 수도 있고, 진격자상수 (true lattice constant) 값 역시 오차가 발생하게 된다. 따라서 정량적인 분석을 위해서 장비의 오차 수정은 반드시 필요하다. 하지만 X-선 회절기는 어느 장비와 다름없이 장시간 사용에 따라 장비의 노후화나 장치 부품의 기계적 미세 변형에 의해 측정 오차가 증가할 수 밖에 없지만 전문인력의 도움 없이 장비의 오차를 기계적으로 수정하는 것은 현실적으로 매우 어려운 실정이다.

장비의 오차는 우연오차 (random error)와 계통오차 (systematic error)로 분류할 수 있다[2]. 우연오차는 반복적인 측정 시 특정한 패턴 없이 평균값에 무작위로 벗어나는 오차라고 할 수 있으며, 계통오차는 반복 측정 시 일정한 패턴을 가지고 평균값에 벗어나는 오차라 할 수 있다. 우연오차는 장비 본연의 특성에 기인하는 것이라 수정이 불가능하지만 계통오차의 경우는 오차의 패턴을 분석하여 데이터의 후처리 과정을 통하여 교정할 수 있다.

X-선 회절기의 계통오차를 수정하기 위해서는 회절 각도가 알려진 표준 시편이 필요하다. 본 연구에서는 미국 표준 기술 연구소 (National Institute of Standards and Technology, NIST) 에서 제작된 Si powder를 이용하여 회절기의 계통적 오류의 패턴을 분석하였고, 이를 이용하여 계통오차를 수정하였다. 아울러, 스퍼터 공법으로 증착된 텅스텐 박막의 진격자상수를 측정하는 데 있어 계통오차를 수정하기 전과 후에 분석결과가 어떻게 바뀌는 지에 논하겠다.

2. 실험방법

본 연구에 사용된 회절기는 Bragg-Brentano 형태의 구조를 가진 PANalytical PW 3040/60이다. Cu K- α (파장: 0.154 nm) X-선을 사용하여 측정 각도 (2θ)에 따른 회절법의 강도를 측정하였다. 니켈 필터 (Ni filter)를 사용하여 입사하는 Cu K- β X-선의 강도를 현저히 줄였다.

잔류변형률이 없는 시편은 NIST에서 제조한 Si 파우더를 콜로이드 (colloid) 용액 내에서 응고하여 제조하였다. 시편의 표면적 $2 \times 5 \text{ cm}^2$ 은 X-ray beam 입사범위의 크기보다 크며 시편의 두께 또한 1 cm로 Si의 흡수 두께보다 크다. 2θ 각도 기준으로 약 $30 \sim 90^\circ$ 사이의 회절 피

크를 조사하였으며, 각각의 회절면에 대하여 7번의 반복 측정을 하였다.

DC 매그네트론 스퍼터링 시스템을 이용하여 텅스텐 박막을 형성한 후, X-선 회절기의 오차를 수정하기 전과 후의 잔류응력과 진격자상수를 측정결과를 비교하였다. 텅스텐 박막은 SiO_2/Si 기판 위에 250 W의 전력을 사용하여 상온에서 180 nm의 두께로 제작을 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Si Powder 특성

NIST에 제조되는 표준 Si 파우더는 $1 \sim 10 \mu\text{m}$ 의 크기를 가지며 상온에서 격자상수가 0.357 nm 이며 잔류응력이 없는 상태로 존재한다. NIST에서는 Table 1에서와 같이 Cu K- α X-선을 사용할 때 측정되는 2θ 피크 위치를 함께 제공한다.

Table 1. Peak positions (2θ) for the interplanar spacings of the Si powder using Cu K- α radiation. Miller indices are given in the form of (h k l) to specify crystallographic planes.

h	k	l	2θ (degree)
1	1	1	28.411
2	2	0	47.300
3	1	1	56.119
4	0	0	69.126
3	3	1	76.371
4	2	2	88.024

3.2 X-선 회절기

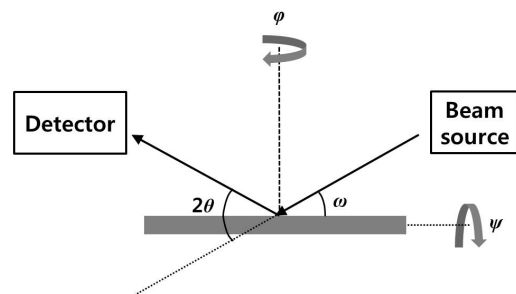


Fig. 1. Definition of rotating axes for the X-ray diffractometer.

Fig. 1은 본 연구를 수행한 X-선 회절기의 여러 회전

측에 대해 나타낸 것이다[4-5]. 잔류응력이 없는 파우더 형태의 시편은 전체적으로 무작위 결정성 (random orientation) 을 가지게 될 것으로 예측이 되며, 이러한 특성에 대한 확인을 위하여 Fig. 2는 (400) 면의 회절피크에 대하여 ψ 스캔을 실시하였다. Fig. 2에서와 같이 약 40° 까지 일정한 회절 강도를 보이는 것으로 볼 때 Si 파우더 시편은 무작위 결정성을 가지는 것으로 확인되었다. 40° 이상에서 피크의 강도가 약해지는 것은 회절빔의 탈초점 효과 (defocusing effect) 때문에 기인하게 된다[6].

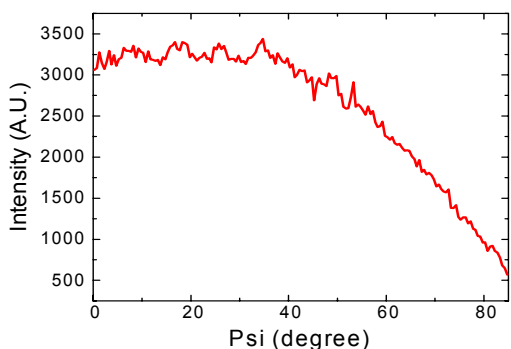


Fig. 2. ψ -scan for the (400) diffracting planes of the Si powder.

3.3 장비의 계통오차

Fig. 3(a)은 본 연구에서 사용한 X-선 회절기를 이용한 θ -2 θ 스캔결과이며, Table 1에 해당하는 결정면에서 회절빔이 관찰되었다. 각각의 회절빔의 피크 위치를 측정하여 NIST에서 제공한 피크 값과 비교 후 그 차이값을 Fig 3(b)에 나타내었다.

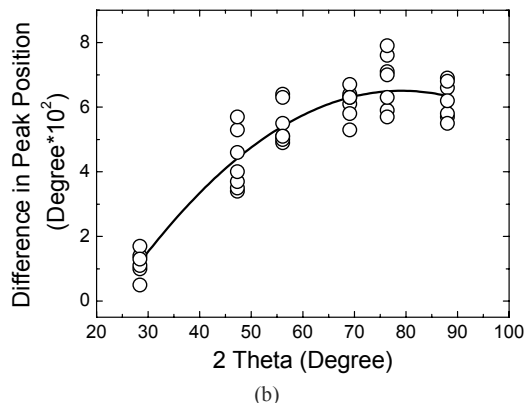
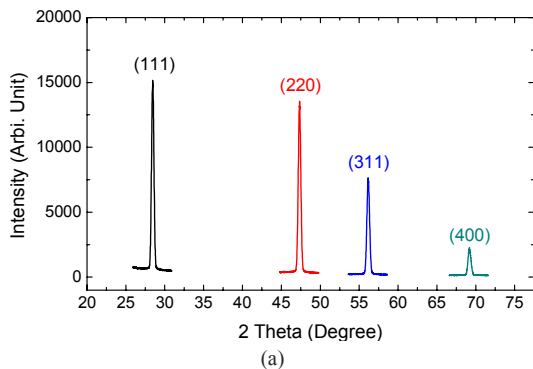


Fig. 3. (a) Measured diffracted beam intensity as a function of 2 θ . (b) The difference between the diffracted beam peak positions in this study and the peak positions provided by NIST.

Fig. 3(b)에서 보듯이 회절 장비는 저각 (low angle) 부터 고각 (high angle)에 이르기까지 지속적으로 오차를 가지고 있으며, Fig. 3에서 보듯이 이 오차는 규칙적인 패턴을 가지고 있다. Fig. 3(b)의 측정값을 이차 다항식을 이용하여 피팅(fitting)한 결과 아래 식이 도출이 되었다.

$$y = -0.00002x^2 + 0.0033x - 0.0656 \quad (1)$$

특히 2 θ 각이 50° 이상으로 커지면 X-선 회절기의 오차 값 또한 상대적으로 크기 때문에 이를 교정하지 않는 경우 잔류 응력이나 잔류응력 등 회절 피크를 이용한 정량적 분석 시 그 오차가 커져 분석결과에 신뢰성에 심각한 문제가 발생할 수 있다.

3.4 잔류응력 측정 오차 수정

물질의 정량적 특성을 평가할 때 X-선 회절 장치의 오차 수정 효과를 실제 시편의 측정 결과를 바탕으로 논하겠다. Fig. 1에서 정의한 ψ 측을 변화시키며 측정된 회절 피크의 위치와 물질의 특성과의 관계식은 다음과 같이 나타낼 수 있다[7-8].

$$d_\psi = \frac{1+\nu}{E} \sigma_m d_0 \sin^2 \psi + d_0 - \frac{2\nu}{E} \sigma_m d_0 \quad (2)$$

여기서 d_ψ 은 Fig. 1에서 정의한 각도에서의 면간 거리,

d_0 는 변형이 없는 상태에서의 면간 거리, 그리고 ν 는 포아송 비(Poisson ratio), E 는 영의 계수(Young's modulus)이고, σ_m 는 박막의 면 상에 작용하는 응력 (in-plane stress)가 된다. 이 식을 d_ψ 와 $\sin^2\psi$ 의 관계 (" d_ψ vs $\sin^2\psi$ ")에 대해 그래프를 작성하면 그 일차 함수의 기울기는 우변 첫 항의 계수와 일치하게 되어 이를 통해 면상에 작용하는 잔류응력을 측정할 수 있다. 또한 위 일차 함수 그래프의 y-축 절편 ($d_{\psi=0}$)은 수식 (2) 우변의 두 번째와 세 번째 항에 해당하므로 이를 이용하여 d_0 를 구할 수 있으며, 아래 수식을 사용하여 진격자상수 또한 측정이 가능하다.

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (3)$$

a 는 격자상수이며, h, k, l 은 면지수이다.

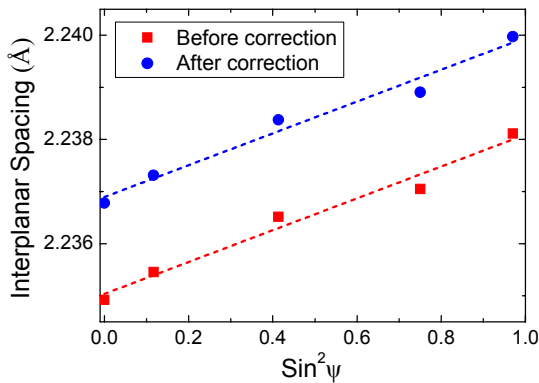


Fig. 4. Interplanar spacing (d) as a function of $\sin^2\psi$. Red and blue data points correspond to the results before and after error correction.

Fig. 4는 잔류응력이 존재하는 텅스텐 박막 시편에 대한 d_ψ vs $\sin^2\psi$ 결과를 나타내었다. 그래프에서 보듯이 오차 수정 전후 데이터의 선형 피팅의 기울기 차이는 드러나지 않지만 Y축 절편은 확연하게 수직적인 차이가 발생하게 되는 것을 알 수 있으며, 이러한 차이는 진격자상수를 측정하는 데 직접적인 영향을 미치게 된다. Table 2에는 Fig. 4의 데이터 (오차 수정 전후)를 수식 (2)와 (3)을 이용하여 구한 잔류응력과 진격자상수를 정리하였다. 측정된 잔류응력 값에는 거의 차이가 발생하지 않으나 진격자상수에는 Fig. 4에서처럼 확연한 차이가 발생하였다.

진격자상수의 측정은 실용화 연구 뿐만 아니라 과학적인 측면에서의 중요성을 가진다. 특히, 박막의 경우는 증착 방법에 따른 불순물과 조성차이, 계면 반응 등에 의해 벌크 값과 상당히 큰 차이가 날 수 있으며, 어떤 물질은 박막의 형태로만 존재하기 때문에 알려진 벌크 값이 존재하지 않는 경우도 있으며, 온도에 따라 격자상수가 변하기 때문에[9]정확한 측정을 위해 X-선 회절기의 오차가 수정하여야 한다. X-선 회절기의 측정 오차는 진격자상수를 측정하는 데 직접적인 영향을 미치게 되므로 본 연구와 같이 X-선 회절기의 계통오차를 파악하고 이를 반영하여 측정의 신뢰성을 향상시키는 것이 중요하다.

Table 2. Summary of the residual stress and true lattice constant depending on the correction of the X-ray diffractometer. Poisson ratio and Young's modulus for this computation are 0.32 and 352 GPa, respectively.

Correction	Poisson ratio [10]	Young's modulus (GPa) [11]	Residual stress (MPa)	True lattice constant (Å)
Y	0.32	352	-77.0	3.1685
N			-73.6	3.1711

4. 결론

X-선 회절 장치는 단색광 입사빔이 재료의 원자면에 의해 회절되는 현상을 이용하여 재료의 상, 집합조직, 격자상수, 잔류 응력 등 다양한 재료물성을 측정하는 데 있어 광범위하게 사용된다. 특히, X-선을 이용한 정량적 분석은 회절법의 피크 위치에 의존하기 되는 데, 필연적으로 발생하는 X-선 회절 장치의 계통오차를 복잡한 기계적인 교정 절차 대신 표준시편의 회절 피크값을 이용하여 장비의 계통오차를 파악하고 이를 보정하여 정량적인 분석의 정확도를 높이는 방법에 대해 논하였다. 이 연구를 위하여 미국 표준기술연구소 (NIST)에서 제공된 잔류응력이 없는 Si 파우더를 표준 시편으로 사용하였으며, 2 θ 각도 30~90° 구간의 회절피크 위치 차이에 대한 2차 다항식 피팅을 통하여 장치의 계통오차를 보정하였다. 이러한 오차 보정이 정량적인 분석에 미치는 효과를 파악하기 위하여, 잔류응력이 존재하는 180 nm 두께의

텅스텐 박막에 대하여 X-선 회절기의 오차 수정 전후 진격자상수를 측정값의 차이를 비교한 결과 약 0.8%의 오차가 존재하는 것을 확인하였다. 이 결과에서 나타나듯이 x-선 장치를 활용한 정교한 정량적 물성 분석을 실시할 때는 반드시 장치의 오차를 보정하는 절차가 필요하며, 본 연구에서 시연한 보정방법을 통하여 산·학·연의 다양한 분야에서 수월하게 오차 보정을 하는 데 기여할 수 있을 것으로 판단된다.

References

- [1] B. E. Warren, "X-ray Diffraction," Dover 1990.
- [2] B. D. Cullity and S. R. Stock, "Elements of X-ray Diffraction (3rd Edition)," Pearson 2001.
- [3] C. Suryanarayana and M. G. Norton, "X-ray Diffraction: A Practical Approach," Springer, 1998.
DOI: <https://doi.org/10.1007/978-1-4899-0148-4>
- [4] C.-H. Ma, J.-H. Huang and H. Chen, "Residual stress measurement in textured thin film by grazing-incidence X-ray diffraction," *Thin Solid Films*, vol. 418, pp. 73-78, 2002.
DOI: [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(02\)00680-6](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(02)00680-6)
- [5] X. Zheng, J. Li and Y. Zhou, "X-ray diffraction measurement of residual stress in PZT thin films prepared by pulsed laser deposition," *Acta Mater*, vol. 52, pp. 3313-3322, 2004.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2004.02.047>
- [6] M. Muntwiler, W. Auwarter, F. Baumberger, M. Hoesch, T. Greber and J. Osterwalder, "Determining adsorbate structures from substrate emission X-ray photoelectron diffraction," *Surf. Sci.* vol. 472, pp. 125-132, 2001.
DOI: [https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(00\)00928-6](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(00)00928-6)
- [7] I. C. Noyan and J. B. Cohen, "An X-ray diffraction study of the residual stress-strain distributions in shot-peened two-phase brass," *Mater. Sci. & Eng.* vol. 75, pp. 179-193, 1985.
DOI: [https://doi.org/10.1016/0025-5416\(85\)90188-0](https://doi.org/10.1016/0025-5416(85)90188-0)
- [8] A. Bensely, S. Venkatesh, D. M. Lal, G. Nagarajan, A. Rajadurai and K. Junil, "Effect of cryogenic treatment on distribution of residual stress in case carburized En 353 steel," *Mater. Sci. & Eng. A*, vol. 479, pp. 229-235, 2008.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.msea.2007.07.035>
- [9] G. Cornella, S.-H. Lee, W. D. Nix and J. C. Bravman, "An analysis technique for extraction of thin film stresses from x-ray data," *Appl. Phys. Lett.* vol. 71, pp. 2949-2951, 1997.
DOI: <https://doi.org/10.1063/1.120225>
- [10] P.-O. Renault, K. F. Badawi, L. Bimbault, Ph. Goudeau, E. Elkaim and J. P. Lauriat, "Poisson's ratio measurement in tungsten thin films combining an x-ray diffractometer with in situ tensile tester," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 73, pp. 1952-1954, 1998.
DOI: <https://doi.org/10.1063/1.122332>
- [11] Y.-W. Zhao, Y.-J. Wang, X.-Y. Jin, P. Jia, L. Chen, Y. Zhou, G.-M. Song, J.-P. Li, Z.-H. Feng, "Microstructure and properties of ZrC-W composite fabricated by reactive infiltration of Zr₂Cu into WC/W preform," *Mater. Chem. & Phys.*, vol. 153, pp. 17-22, 2015.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2014.12.029>

최 두 호(Doocho Choi)

[정회원]



- 2003년 2월 : 부산대학교 재료공학과 (재료공학학사)
- 2005년 8월 : 광주과학기술원 신소재공학과 (재료공학석사)
- 2011년 12월 : Carnegie Mellon University 재료공학과 (재료공학박사)
- 2017년 2월 ~ 현재 : 동의대학교 신소재공학부 교수

<관심분야>

Thin Film Deposition, Plasma Processing, Transparent Electrode for Optoelectronic Applications, Semiconductor Interconnects, Nano-electronic Solid-state Devices, Nanofabrications and Characterizations, Surface Treatments, Carrier transport and Scattering Phenomena in Nano-scale Conductors