

ESCA(XPS)를 이용한 표면 분석

김 영 만

한국과학기술연구원 특성분석센터

1. 서 론

전자분광 화학분석법(Electron Spectroscopy for Chemical Analysis : ESCA)은 20여년 전까지만 해도 화학분야보다는 물리학이나 금속재료과학의 연구에 많이 활용되었다. 그러나 최근 10여년 동안 ESCA는 화학분야, 특히 고체 표면과 계면의 구성원소나 그의 화학결합상태를 밝혀 내는 전자분광법의 하나로 금속, 촉매, 반도체 소자재료, 세라믹스, 박막, 고분자피막 등의 연구에 널리 이용되면서 새로운 연구분야로 각광받고 있다. 이 분석법은 X-선을 이용한 광전자분광법(X-ray Photoelectron Spectroscopy: XPS)이라고도 부른다.

XPS의 최초 개발은 1950년대에 시작되었고, 1960년대부터 많은 응용연구가 여러 분야에서 시작되었다. 특히 최근의 고분해능을 가진 광전자분광학은 1967년에 스웨덴 Uppsala 대학의 물리학자인 Kai Siegbahn에 의해 개발된 이래 표면분석의 최신 장비로 이용되어 왔다. 그는 이 공로로 인하여 노벨상까지 수상하였다.

XPS는 광원으로 X-선을 사용하여 내부전자로부터 광전자를 방출시켜 광전자의 운동에너지를 측정함으로써 아주 적은 차이의 chemical shift를 가지고 표면의 구성원소와 그의 화학적 결합상태까지도 알아낼 수 있다.

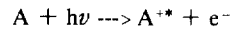
본 총설에서는 XPS의 원리 및 이론, 장치를 설명하고 분석응용에 대한 몇 가지를 소개하고자 한다.

2. 원리 및 이론

2.1. 원자에너지 준위와 전자방출 과정

일정한 에너지의 광자(광자로는 주로 soft X-ray인

Al K α 1486.6 eV과 Mg K α 1253.6 eV를 사용한다)를 원자나 분자에 쏘이면 들뜬이온과 광전자가 발생한다.



위 식에서 A는 원자나 분자이고, $h\nu$ 는 X-선 광자의 특성 에너지이며, A^{*+} 는 들뜬 이온이고, e^{-} 는 광전자이다. 이때 방출된 광전자의 운동에너지는 분석기와 검출기에서 정확히 측정된다. 방출된 광전자의 운동에너지 E_k 는 X-선 광자의 특성에너지 $h\nu$ 에서 core 준위의 결합에너지 E_b 와 분광기의 일함수 ϕ 를 뺀 값이 된다.

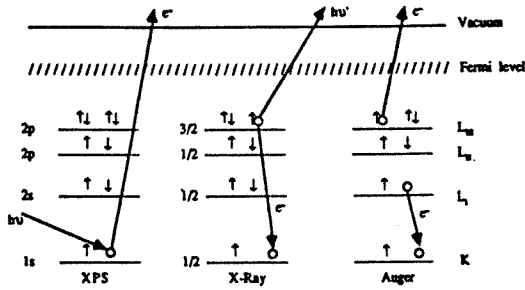
$$E_k = h\nu - E_b - \phi$$

조사된 광전자의 에너지가 일정하기 때문에 원자내에서의 전자의 결합에너지(E_b)가 계산된다. 이 결합에너지는 원자의 고유한 값(예: Cls전자 284 eV, Ols전자 532 eV 등)을 갖기 때문에 표면에서 방출되는 광전자의 스펙트럼을 관측함으로써 표면의 조성, 화학적 결합상태 및 구성원소를 정량분석할 수 있다.

Fig. 1에 XPS, X-ray, Auger전자의 방출과정을 비교하여 나타냈다. Fig. 1에서 보면 XPS 전자는 제일차 광이온화에서 오는데 비해 Auger 전자의 방출은 최소한 3개 이상의 전자가 있어야만 가능하다. 즉, L_1 준위에 있던 전자가 K 준위의 빈 곳을 채우면서 안정화될 때 L_2 준위에 있던 전자가 Auger 전자로 방출된다. 그러므로 Auger 분석에서는 원자번호 3번 이상의 원소만을 분석할 수 있다.

2.2. 위성 선(Satellite lines)

XPS 스펙트럼에서는 수 개의 satellite라고 하는 부속



XPS : $E_k = h\nu - E_b(1s)$
 X-Ray : $h\nu' = E_b(1s) - E_b(2p)$
 Auger : $E_k = E_b(1s) - E_b(2s) - E_b'(2p)$ KL₁L_{III}

Fig. 1. Diagram of XPS, X-ray, and Auger processes.

피이크가 나타날 때가 있다. 이는 shake-off와 shake-up, $\pi-\pi^*$ energy loss, X-ray satellite lines, Auger 전자 등으로 구분되고 있다. 이러한 위성선들이 분석하고자 하는 원소의 피이크와 겹치거나 다른 원소로 판독될 때도 있으므로 세심한 주의를 요한다.

Shake-up 및 shake-off: 들뜬광에 의하여 내각전자가 방출되는 과정에서 최외각 전자가 들뜨거나 또는 연속적으로 다른 전자가 방출되거나 한다. 이때 前者를 shake-up, 後者를 shake-off라고 부른다. Fig. 2, 3에 정상적인 광이온화와 shake-up, shake-off 들을 비교하였다.

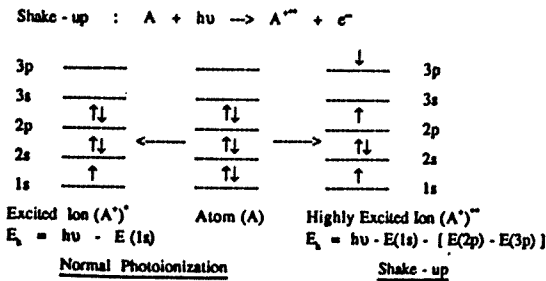


Fig. 2. Diagram of shake-up processes.

Fig. 2의 shake-up 과정을 보면 1s 준위에서 광전자가 방출됨과 동시에 2p 준위에 있던 전자 하나가 3p 준위로 들뜨 올라가는 현상이다.

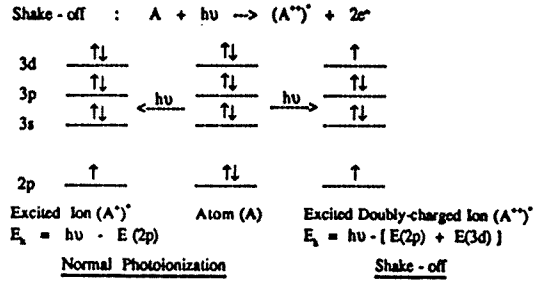
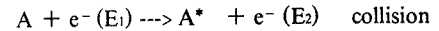
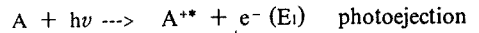


Fig. 3. Diagram of shake-off processes.

Fig. 3의 shake-off 과정은 2p 준위에서 광전자가 방출되면서 동시에 3d 준위에서도 하나의 광전자가 방출되는 현상이다.

위에서 보는 바와 같이 shake-up, shake-off의 운동에너지는 정상적인 광이온화의 운동에너지보다 항상 작은 쪽에 위치하여 나타난다.

Energy loss(plasmon) lines : Energy loss lines은 XPS와 Auger spectra 모두에서 일어나는 광원으로, 광원에 의해 방출된 광전자가 분자 또는 원자들과 비탄성 충돌할 때 생긴다.



$E_1 > E_2$

Auger lines : X-선에 의하여 내각 전자가 광전자로 뛰어나가고 생긴 hole을 에너지 준위가 높은 외각전자가 떨어져 메꾸면서 안정될 때 안정화된 에너지가 1차 X-선으로 방출되지 않고 Fig. 1에서 보는 바와 같이 L_{III} 준위에 있던 제3의 전자를 때려서 원자영역을 벗어나게 한다. 이렇게 방출된 전자를 Auger 전자라 하며 X-ray에 비해 경원소에서 많이 일어난다 (Fig. 4). 그러므로 경원소 분석에 많이 이용할 수 있다. 또한 Auger 전자의 운동 에너지는 excitation source(hν)에 무관하다.

Auger 전위의 표기는 다음과 같이 한다.

- ① 모든 전위는 대문자로 표시한다. KL₁M
- ② 왼쪽 첫번째 문자 K는 내각의 initial vacancy를 표

시한다.

- ③ 중앙 문자 L은 내각 hole을 채운 에너지 준위를 나타낸다.
- ④ 오른쪽 문자 M은 Auger 전자를 방출한 에너지 준위를 나타낸다.
- ⑤ 하첨자 I는 특정 준위를 가리킨다.

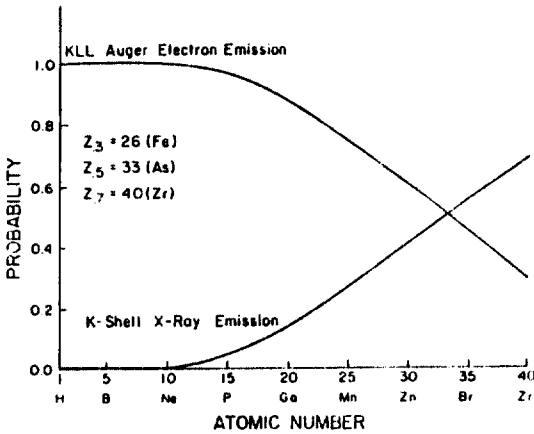


Fig. 4. Competition between Auger electron emission and X-ray emission.

3. 장 치

XPS 장치는 시료 처리실과 측정실로 구성되어 있으며, 대략적인 장치의 기본 구성은 Fig. 5와 같다.

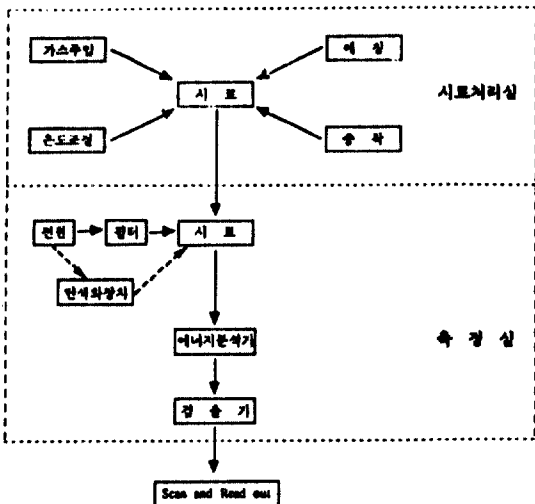


Fig. 5. XPS 장비의 구성도

시료 처리실에서는 피이크 위치를 보정하기 위한 표 준물질의 증착, 오염된 고체표면의 커팅, 깊이 방향의 조성변화를 조사하기 위한 이온 에칭, 온도변화에 대한 반응 메카니즘 규명을 위한 온도제어, 가스처리 등이 행하여진다. 측정실에는 시료를 들뜨게 하는 전원, 시료로부터 방출되는 광전자의 에너지를 분별하는 에너지 분석기, 전자검출기 등으로 되어 있다. 시료에서 방출되는 광전자는 에너지 분석기로 선별되어 검출기에 도달하고 증폭되어 XY기록기에 기록된다. 시료처리실에서는 일반적으로 10^{-7} torr의 진공도를 유지해야 하고, 측정실에서는 10^{-9} torr이하의 진공도를 유지해야 한다. 진공 배기 장치로는 roughing pump (10^{-2} torr), turbo molecular pump(10^{-7} torr), ion pump (10^{-11} torr), cryo pump(10^{-11} torr)들을 조합해서 사용함으로써 기름 오염이 없고, 초고진공을 얻기 쉬우며 가스 종류에 의해 배기 정도의 변화가 적다. 표면에 오염된 10층을 형성하는 시간은 다음 식으로 나타낸다.

$$t = \frac{10^{-7}}{p} s$$

위 식에서 t는 표면의 life time, p는 압력, s는 시간이다. 실제 10^{-7} torr의 압력에서 시료 표면에 한 분자층을 형성하는 데 1초밖에 걸리지 않는다. 진공도가 낮으면 시료 처리실이나 측정실에 존재하는 반응성 기체들이 시료 표면에 막을 형성하거나 광전자와 충돌한 후 산란되어 스펙트럼 강도가 저하되거나 X-선관이 손상된다.

3.1. X-선원 (X-ray source)

이상적인 전원으로는 monoenergetic, high intensity, narrow energy spread 등의 요건을 갖춘 Si, Zr, Mg, Al, Ag, Ti 등이 있으나 보통 Mg과 Al을 각기 사용하거나 서로 교체하면서 사용할 수 있는 복수 X-선관이 많이 사용된다(Fig. 6). Table 1에서 보면 MgK α 와 AlK α 의 X-선 선폭은 다른 원소에 비해 좁기 때문에 많이 사용되나 전자의 결합에너지가 MgK α 1253.6eV, AlK α 1486.6eV보다 크다면 에너지가 높은 다른 X-선원을 사용해야 한다. 그러나 이들은 X-선 선폭이 넓고 감도가 약한 X-선을 내므로 분해능과 감도면에서 Al K α 나 Mg K α 보다 좋지 못하다.

Table 1. Energies and widths of some characteristic soft X-ray lines

Line	Energy, eV	Width, eV
Ti $L\alpha$	395.3	3.0
Cr $L\alpha$	572.8	3.0
Ni $L\alpha$	851.5	2.5
Cu $L\alpha$	929.7	3.8
Mg $K\alpha$	1253.6	0.7
Al $K\alpha$	1486.6	0.85
Si $K\alpha$	1739.5	1.0
Y $L\alpha$	1922.6	1.5
Zr $L\alpha$	2042.4	1.7
Mo $L\alpha$	2293.2	1.9
Ag $L\alpha$	2984.3	2.6
Ti $K\alpha$	4510.0	2.0
Cr $K\alpha$	5417.0	2.1
Cu $K\alpha$	8048.0	2.6

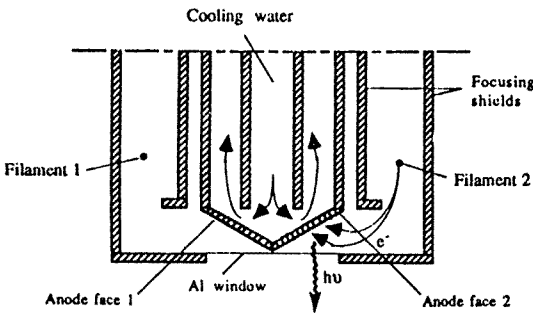


Fig. 6. Diagram of dual anode X-ray tube.

X-선 단색화 장치 : 보통 석영으로 된 단색화장치 (Fig. 7)를 사용함으로써 satellite lines, background radiation(bremsstrahlung) 등을 제거할 수 있다. X-선 발생장치에서 생성된 일정 파장의 X-선이 Bragg 관계식 $n\lambda = 2d \sin \theta$ 에 따라 단결정에 의해 회절되면서 X-선의 에너지들이 분산된다. 이 결과로 X-선의 선폭도 줄일 수 있다(Fig. 8). 예를 들면 석영 단색화 장치의 경우 Al $K\alpha$ 의 X-선 선폭이 0.85eV에서 0.4eV로, Ag $L\alpha$ 의 X-선 선폭이 2.6eV에서 1.2eV로 줄일 수 있어 감도는 감소하나 분해능을 크게 향상시킬 수 있다.

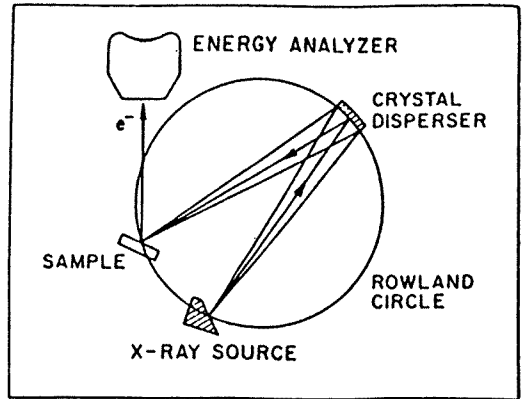


Fig. 7. Diagram of X-ray monochromator.

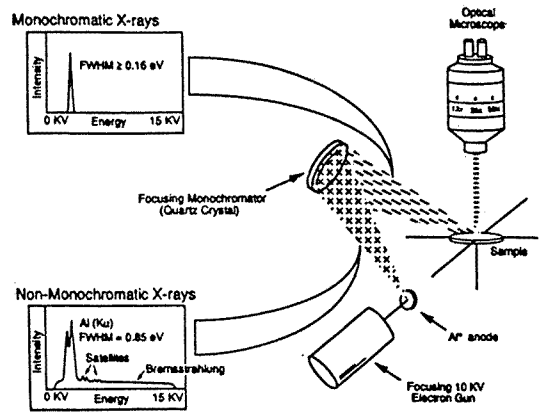


Fig. 8. Schematic of an X-ray monochromatization system.

Synchrotron radiation : Synchrotron radiation은 보통 광원보다 강도가 강해서 분석 시간을 단축하고 검출한계를 낮게 할 수 있으며, $h\nu$ 를 변화시킬 수 있으므로 다음과 같은 이점이 있다. ① E_k 를 변화시킬 수 있어 표면과피 없이 깊이 방향의 분석이 가능하다. ② 물질 표면에 타 금속이 증착되어 있을 때 $h\nu$ 를 적당히 조절 선택함으로써 목적하는 원소의 signal-to-noise비를 크게 할 수 있다. ③ 빔의 크기가 적어 국부분석이 가능하다. 이와 같은 여러 가지 이점이 있으나 전원의 교체가 어렵고 고가이기 때문에 경제적인 분석에서는 이용되지 못한다. 이보다는 못하지만 X-선원을 바꾸어 가면서 원하는 결과를 얻을 수 있다. 예를 들면 Mg 1s선을 검출하기 위하여 Al관, Si 1s선을 검출하기 위해 Zr

관, Cl 1s선을 검출하기 위해 Ag관, Ca 1s선을 검출하기 위해 Ti관을 사용하면 효과적이다.

3.2. 전자에너지 분석기와 검출기

전자에너지 분석기는 방출되는 광전자를 운동에너지의 크기에 따라 분리한다. 분석기의 형태로는 retarding grid를 사용하는 감속전압 방식과 magnetic type, electrostatic type을 이용하는 분산 방법이 있다. 여러 가지의 전자에너지 분석기가 개발되었으나 가장 널리 사용되는 것은 Cyindrical Mirror Analyzer(CMA, Fig. 9)와 Concentric Hemispherical Analyzer(CHA, Fig. 10)이다.

이들은 모두 정전기형으로서 전장에 의하여 전자의 운동 경로를 바꿈으로써 일정한 에너지를 갖는 전자들만이 검출기에 도달하게 한다.

고분해능의 스펙트럼을 얻기 위해서는 분석기를 외부 자장으로부터 보호해야 한다. 이러한 자기장을 줄이기 위해서 회로부와 철원소로 된 μ -metal의 합금으로 분석기 부분을 감싸 주어야 한다.

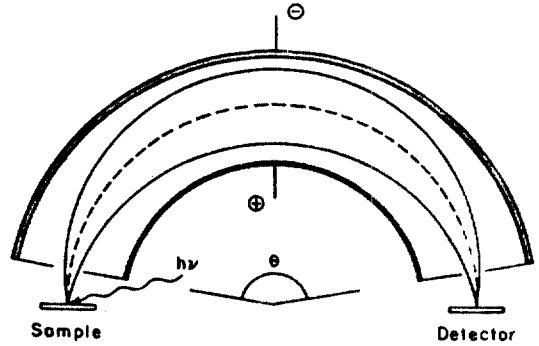


Fig. 10. Cross section of the CHA.

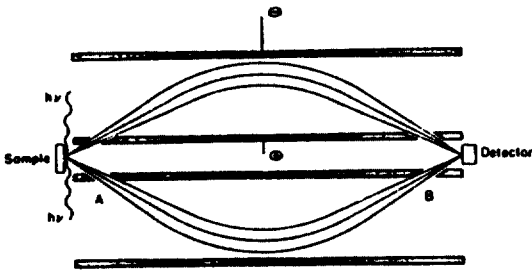


Fig. 9. Cross section of the CMA.

CMA는 분산형의 분석장치로서 두 개의 실린더형으로 되어 있다. 여기전원($h\nu$ 또는 e)이 시료를 들뜨게 하여 나오는 전자의 운동에너지 E 인 값을 가지는 전자들의 갯수를 측정한다. CMA의 단점을 보완하면서 감도와 분해능을 높이기 위하여 고안된 것이 전장을 두번 통과시킨 후 측정할 수 있는 double pass cylindrical mirror analyzer이다(Fig. 11).

Fig. 10의 CHA는 spherical sector analyzer, 또는 spherical deflection analyzer라고도 부른다. 이 분석기는 pass energy를 분석기의 앞 부분에 설치한 감속전극(retarding grid)으로 일정하게 변화시키면서 분해능을

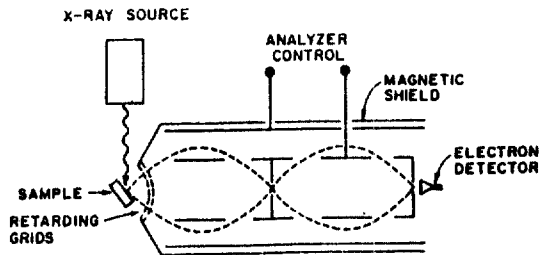


Fig. 11. Cross section of a double pass cylindrical mirror analyzer(CMA).

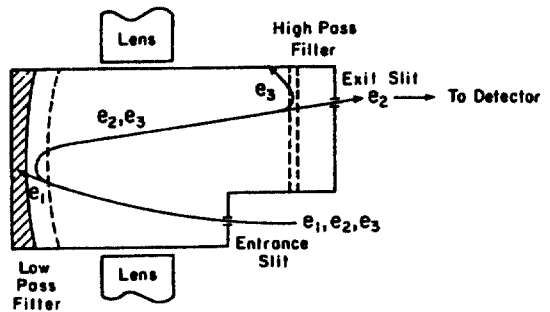


Fig. 12. Diagram of an energy filter analyzer.

조절할 수 있으며, 스펙트럼의 전 영역에 걸쳐 분해능이 좋다.

에너지 필터 분석기(Fig. 12)는 비분산형이기 때문에 스펙트럼의 세기가 커서 측정시간을 단축할 수 있으나

다른 분석기보다 분해능이 떨어진다. 시료에서 방출된 광전자는 Fig. 12의 low pass filter에 가해진 전위보다 높은 운동에너지를 갖는 광전자들만을 grid를 통과하여 벽면에서 흡수되지만 낮은 에너지를 갖는 광전자들은 반사되어 high pass filter로 향한다. High pass filter에서는 가해진 전위보다 높은 에너지의 광전자만이 통과하여 검출기에 도달한다.

검출기로는 discrete dynode형이나 channel형의 전자 증배관(Fig. 13)을 많이 사용한다. 최근에는 감도를 증가시키기 위하여 다중채널 검출기나 2차적인 배열을 한 position sensitive 검출기들을 많이 사용한다. 특히 단색화장치를 사용하거나 면적이 좁은 시료를 분석할 경우 감도가 저하되므로 감도가 좋은 검출기를 사용하는 것은 중요하다.

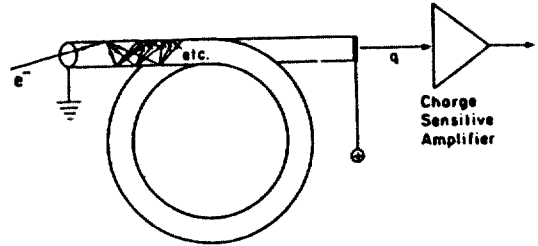


Fig. 13. Diagram of a continuous channel electron multiplier.

3.3. 시료 준비

XPS에서 분석할 수 있는 시료 형태로는 고체, 액체, 기체들이나 진공 문제 때문에 사용되고 있는 대부분이 고체

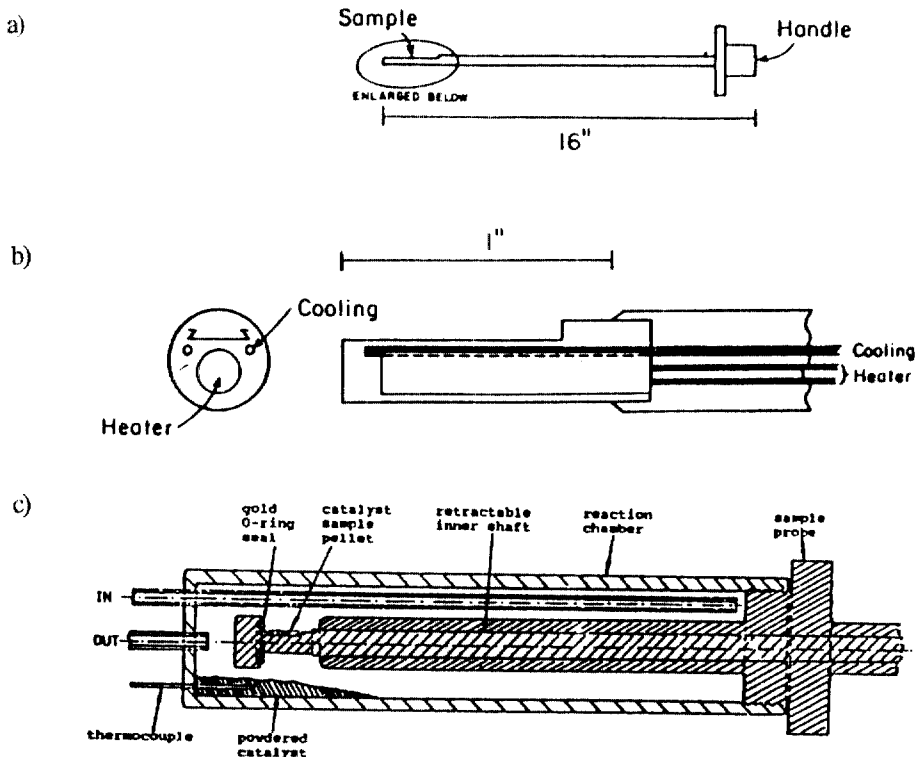


Fig. 14. Typical XPS probe :

a) and b) probe for solid samples, c) probe for air sensitive samples

시료이다. 시료 준비는 청결한 실험실에서 장갑을 끼고 작업을 해야 하며 항상 초고진공 유지를 위하여 신경을 써야 한다.

- ① 시료가 고체이면 block, 판상, 분말의 어느 것이라도 가능하다. 시료로부터 기름때를 아세톤, isopropanol 등을 사용하여 제거한 후 건조시키고, 분말인 경우는 grinding하여 200 mesh 정도로 분쇄한 후 양면테이프를 사용하여 시료대(Fig. 14-a)에 부착하여 사용한다.
- ② 시료의 측정온도는 10^{-9} torr의 고진공에서 측정하므로 시료실에 주입하기 전 수분 등의 휘발성물질들은 diffusion 펌프 등으로 제거하는 것이 바람직하다.
- ③ X-선의 조사에 의한 가열로 분해되기 쉬운 물질의 경우는 시료대에 액체 질소를 유입시키면서 저온에서 측정해야 한다(Fig. 14-b).
- ④ 흡습성 화합물이나 공기산화되기 쉬운 물질은 공기, 습기, 빛 등에 의해 그 성질이 변화되므로 유리앰플이나 seal probe(Fig. 14-c)에 봉입하여 분석한다.

4. 분석 및 응용

4.1. 원소분석

원소의 확인 위해서는 보통 0~1100eV 에너지 영역을 scan한다(Fig. 15). 이때 구성원소들은 고유한 광전자선(Table 2)을 나타내므로 수소와 헬륨을 포함한 모든 원소의 분석이 가능하다. 시료에 따라서 광전자의

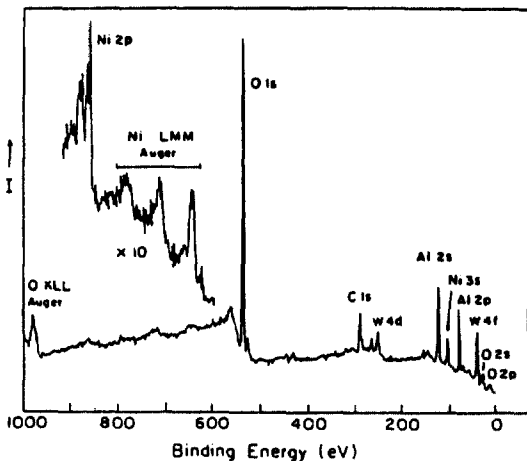


Fig. 15. XPS spectrum of Ni-W-Al₂O₃ catalyst.

방출에 의한 전자부족으로 하전현상이 일어나 피이크들이 조금씩 이동하는 수가 있다. 이러한 때는 공기 오염에 의한 Cls 피이크 위치(284.6eV)나, 기준 피이크인 Au 4f_{7/2} 피이크위치(83.8 eV), 또는 Cu 2p_{3/2} 피이크위치(932.4 eV)를 이용하여 보정한 후 원소 확인을 해야 한다. 원자 내각전자의 결합 에너지는 고유한 값을 가지므로 구성원소를 분석할 수 있다. 보통 시료 중에 함유하는 원소에 대해서는 예측이 가능하므로 이것을 전제조건으로 하고 있다. 함유 원소가 전혀 미지일 때는 결합에너지 값과 비슷한 값을 갖는 원소가 있기 때문에 원소분석이 복잡해진다. 이럴 때는 다른 분석기기와 상호 보완적으로 사용해야 한다.

4.2. 상태 분석

결합에너지는 화학적 환경에 따라 다르다. 즉, 원자의 화학결합상태가 다르면 결합에너지의 값은 보통 수 eV가 변화하므로 이 변화된 값(chemical shift)에서 화학결합상태와 원자가 전자의 상태를 확인할 수 있다.

5% MoO₃/TiO₂ 촉매에 수소를 불어 넣어 주면 온도를 변화시키면 Mo의 환원상태를 볼 수 있다. 이때 Mo의 산화수는 +6에서 0까지 변화함을 볼 수 있다 (Table 3, Fig. 16).

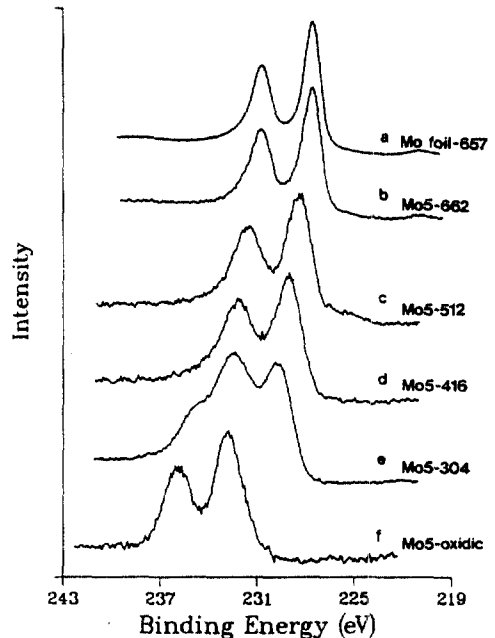


Fig. 16. XPS spectra of the Mo 3d spectral region : (a) Mo metal foil-657, (b) Mo5-662, (c) Mo5-512, (d) Mo5-416, (e) Mo5-304, (f) Mo5-oxidic.

Table 2. XPS Binding Energies (eV)

Atomic Number Element	1s	2s	2p		3s	3p		3d	
			1 2	3 2		1 2	3 2	3 2	5 2
1 H	14								
2 He	25								
3 Li	55								
4 Be	111								
5 B	188			5					
6 C	284			7					
7 N	399			9					
8 O	532	24		7					
9 F	686	31		9					
10 Ne	867	45		18					
11 Na	1072	63		31	1				
12 Mg	1305	89		52	2				
13 Al		118	74	73	1				
14 Si		149	100	99	8	3			
15 P		189	136	135	16	10			
16 S		229	165	164	16	8			
17 Cl		270	202	200	18	7			
18 Ar		320	247	245	25	12			
19 K		377	297	294	34	18			
20 Ca		438	350	347	44	26		5	
21 Sc		500	407	402	54	32		7	
22 Ti		564	461	455	59	34		3	
23 V		628	520	513	66	38		2	
24 Cr		695	584	575	74	43		2	
25 Mn		769	652	641	84	49		4	
26 Fe		846	723	710	95	56		6	
27 Co		926	794	779	101	60		3	
28 Ni		1008	872	855	112	68		4	
29 Cu		1096	951	931	120	74		2	
30 n		1194	1044	1021	137	87		9	
31 Ga		1298	1143	1116	158	107	103	18	
32 Ge		1413	1249	1217	181	129	122	29	
33 As			1359	1323	204	147	141	41	
34 Se			1476	1436	232	168	162	57	

Atomic Number/ Element	3s	3p		3d		4s	4p		4d		5s	5p	
		1/2	3/2	3/2	5/2		1/2	3/2	3/2	5/2		1/2	3/2
35 Br	257	189	182	70	69	27	5						
36 Kr	289	223	214	89		24	11						
37 Rb	322	248	239	112	111	30	15	14					
38 Sr	358	280	269	135	133	38	20						
39 Y	395	313	301	160	158	46	26						
40 Zr	431	345	331	183	180	52	29						
41 Nb	469	379	363	208	205	58	34						
42 Mo	505	410	393	230	227	62	35						
43 Te	544	445	425	257	253	68	39						
44 Ru	585	483	461	284	279	75	43						
45 Rh	627	521	496	312	307	81	48						
46 Pd	670	559	531	340	335	86	51		1				
47 Ag	717	602	571	373	367	95	62	56	3				
48 Cd	770	651	617	411	404	108	67		9			2	
49 In	826	702	664	451	443	122	77		16			1	
50 Sn	884	757	715	494	485	137	89		24	1		1	
51 Sb	944	812	766	537	528	152	99		32	7		2	
52 Te	1006	870	819	582	572	168	110		40	12		2	
53 I	1072	931	875	631	620	186	123		50	14		3	
54 Xe	1145	999	937	685	672	208	147		63	18		7	
55 Cs	1217	1065	998	740	726	231	172	162	79	77	23	13	12
56 Ba	1293	1137	1063	796	781	253	192	180	93	90	40	17	15
57 La	1362	1205	1124	849	832	271	206	192	99	33		15	
58 Ce	1435	1273	1186	902	884	290	224	208	111	38		20	
59 Pr		1338	1243	951	931	305	237	218	114	38		23	
60 Nd		1403	1298	1000	978	316	244	225	118	38		22	
61 Pm		1472	1357	1052	1027	331	255	237	121	38		22	
62 Sm			1421	1107	1081	347	267	249	130	39		22	
63 Eu			1481	1161	1131	360	284	257	134	32		22	
64 Gd				1218	1186	376	289	271	141	36		21	
65 Tb				1276	1242	398	311	286	148	40		26	
66 Dy				1332	1295	416	332	293	154	63		26	
67 Ho				1391	1351	436	343	306	161	51		20	
68 Er				1453	1409	449	366	320	177	168	60	29	
69 Tm					1468	472	386	337	180	53		32	
70 Yb						487	396	343	197	184	53	23	

Atomic Number/ Element	4s	4p		4d		4f		5s	5p		5d		6s	6p	
		1/2	3/2	3/2	5/2	5/2	7/2		1/2	3/2	3/2	5/2		1/2	3/2
71 Lu	506	410	359	205	195			57	28		5				
72 Hf	538	437	380	224	214	19	18	65	38	31	7				
73 Ta	566	465	405	242	230	27	25	71	45	37	6				
74 W	595	492	426	259	246	37	34	77	47	37	6				
75 Re	625	518	445	274	260	47	45	83	46	35	4				
76 Os	655	547	469	290	273	52	50	84	58	46	0				
77 Ir	690	577	495	312	295	63	60	96	63	51	4				
78 Pt	724	608	519	331	314	74	70	102	66	51	2				
79 Au	759	644	546	352	334	87	83	108	72	54	3				
80 Hg	800	677	571	379	360	103	99	120	81	58	7				
81 Tl	846	722	609	407	386	122	118	137	100	76	16	13			
82 Pb	894	764	645	435	413	143	138	148	105	86	22	20	3	1	
83 Bi	939	806	679	464	440	163	158	160	117	93	27	25	8	3	
84 Po	995	851	705	500	473		184	177	132	104		31	12	5	
85 At	1042	886	740	533	507		210	195	148	115		40	18	8	
86 Rn	1097	929	768	567	541		238	214	164	127		48	26	11	
87 Fr	1153	980	810	603	577		268	234	182	140		58	34	15	
88 Ra	1208	1058	879	636	603		299	254	200	153		68	44	19	
89 Ac	1269	1080	890	675	639		319	272	215	167		80			
90 Th	1330	1168	968	714	677	344	335	290	229	182	95	88	60	49	43

Table 3. XPS parameters derived from curve fitting the Mo 3d envelope of Mo5 after various treatments

	binding energy, eV			fwhm, eV		
	doublet	Mo 3d _{3/2}	Mo 3d _{5/2}	assignt	Mo 3d _{3/2}	Mo 3d _{5/2}
A	235.9	232.7		Mo ⁺⁶	2.07	2.07
B	234.6	231.4		Mo ⁺⁵	1.98	1.98
C	232.8	229.6		Mo ⁺⁴	1.87	1.87
D	232.0	228.8		Mo ⁺³	1.63	1.63
E	231.4	228.2		Mo ⁺²	1.53	1.53
F	230.8	227.6		Mo ⁰	1.41	1.23

Fig. 16에서 보면 662°C에서 XPS의 결과는 Mo foil과 동일한 스펙트럼을 나타내고 있는 것으로 보아 Mo⁰로만 존재함을 알 수 있다. 304°C에서 처리한 MoO₃/TiO₂

측매 중의 XPS 스펙트럼을 Gaussian-Lorentzian curve fitting으로써 구성 피크들을 분리해 본결과 Mo의 산화수는 +6, +5, +4로서 존재함을 알 수 있다(Fig 17).

Table 4. Chemical shifts of lead oxides

Oxidation state	E _b (Pb 4f _{7/2})	Chemical shift
Pb metal(0)	138.1 eV	0 eV
PbO (+2)	139.7	1.6
PbCl ₂ (+2)	140.2	2.1

Table 4에서 보는 바와 같이 Pb의 경우 Pb 4f_{7/2} 준위의 전자 피크는 순수한 금속의 결합에너지 138.1 eV이지만 산화되어 PbO가 되면 피크위치는 139.

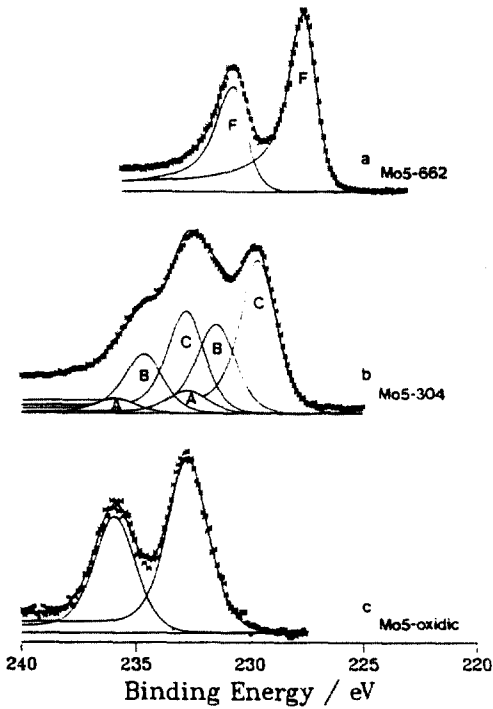


Fig. 17. Curve-fitted Mo 3d spectra of Mo5 in the oxidic form and after two reduction treatments : (a) Mo5-662, (b) Mo5-304, (c) Mo5-oxidic. Doublets A, B, C and F refer to Mo oxidation states +6, +5, +4 and 0, respectively.

7eV로 변화하며, 같은 2가 Pb라도 PbCl₂에서는 140.2eV에 피크가 나타난다. 이는 산소가 염소보다 전기 음성도가 낮기 때문이다. 즉 원자가 전자를 분자로부터 제거하면 결합에너지가 큰 값을 갖고 원자가 전자를 얻으면 결합에너지는 작은 값을 갖게 된다. 위에서 설명한 화학적 이동은 원자가 전자와 전기 음성도에 의한 것이고 이외에 분자전위(molecular potential), 전자 이완(electronic relaxation) 등의 요인에도 의존한다. 분자내의 한 전자의 추정 결합에너지(E_B)는 다음 식으로 나타낼 수 있다.

$$(E_B)_i = k_i q_i + V_{ij} + (E_i)_i + L$$

위 식에서 k_i는 상수이고, q_i는 원자가전자이며, V_{ij}는 분자전위이고, (E_i)_i는 이완에너지이며, L는 표준에너지이다.

4.3. 정량분석

시편의 표면에서 나오는 광전자 피크의 면적이나 높이를 이용하여 구성원소의 조성비나, 원소를 정량할 수 있다. XPS의 정량분석에는 두 가지 방법이 있는데, 하나는 상대감도계수 또는 표준시료에 의한 점정곡선법이고 다른 하나는 세기인자를 가정하여 원소농도를 구하는 방법이다. 그러나 아래와 같은 여러 조건이 있어 정량분석은 일반적으로 어렵다고 알려져 있다. ① 각 원소의 광전자 피크의 상대 세기가 다르다. ② 어떤 원소의 표면농도는 같아도 시료의 형태에 따라 방출되는 광전자의 양이 다르다. ③ 장치를 사용함에 따라 X-선관이나 측정실이 오염되어 X-선의 세기가 시간에 따라 감소한다. 따라서 한 개 시료에 포함되는 몇 개 원소의 피크를 연속적으로 측정하는 경우나 한 개 원소에 대하여 원소 피크와 shift한 피크를 얻을 경우만이 이들 피크의 면적비, 또는 전체를 100%로 규격화(normalization)하여 상호 비교할 수 있는 자료를 얻을 수 있다.

한 원자로부터 나오는 하나의 광전자 피크에 대하여 1초당 얻어지는 특성광전자의 갯수(I)는 다음 식과 같다.

$$I = n f \sigma \theta y \lambda A T$$

여기서 n은 시편의 1cm³당 원자의 갯수, f는 단위 시간당 X-선의 입사량(photons/cm²-sec), σ는 특정한 에너지준위의 광이온화에 대한 원자당 단면적, θ는 시료와 전자수집 각도에 따르는 각도보정 인자, y는 광전효과의 효율, λ는 시료내에서 광전자의 평균자유행로(mean free path), A는 분석면적, T는 분석기의 전자에 대한 감지효율로서 고유한 값이다.

따라서 원소의 농도 n은 n = I / fσθyλAT로 쓸 수 있고 분모를 원자감도상수(F)로 정의하면 n = I / F이다. 원소 i에 대해서는 n_i = I_i / F_i이고 여러 원소들이 시료에 들어 있는 경우에는 전체에 대한 농도 C_i는 아래와 같다.

$$C_i \text{ atomic \%} = (I_i / F_i) / \sum (I_i / F_i) \times 100$$

그러므로 시료로부터 나오는 각 원소의 광전자 피크의 면적을 측정하고 모든 원소에 대한 상대적인 F값이 알려져 있으므로 위 식을 이용하면 원소의 농도를 계산할 수 있다.

(mean free path)에 의하여 결정된다(Fig. 19).

고체내에서의 전자의 평균자유행로는 극히 짧아 100eV의 운동에너지를 갖는 전자의 평균자유행로는 금속 중에서 5~20 Å, 산화물 중에서 15~40 Å이다.

XPS는 빔의 반사각도에 의한 영향이 중요하게 이용된다. 반사각도를 변화시킴으로써 수십 Å 이내 극표면 분석도 가능하다. Beer-Lambert식에 의하여 take-off angle이 작아질수록, 즉 광전자의 sampling depth가 얇아질수록 Fig. 20에서의 d값은 짧아지고 분석 표면적은 넓어진다.

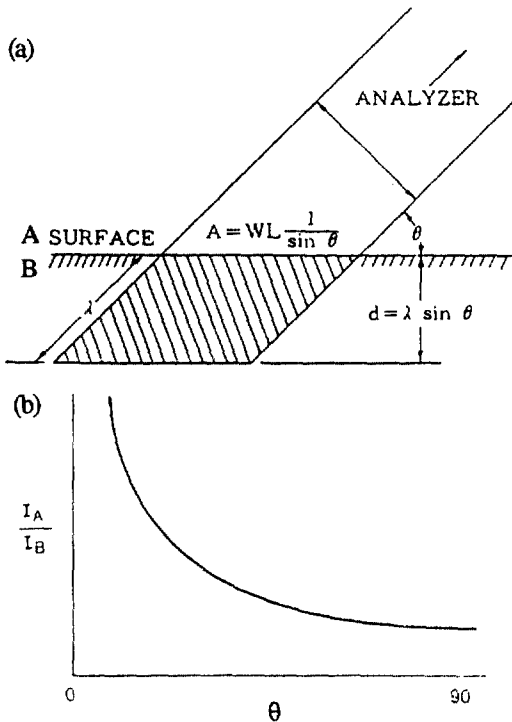


Fig. 20. Angular electron emission.

(a) Sampling depth as a function of electron take-off angle(θ)

(b) Substrate B/overlayer A and intensity versus θ .

기판 B에서 방출되는 광전자의 escape depth d보다 overlayer A가 있는 시편인 경우 각도에 따른 피크강도의 변화는 다음 식으로 나타난다.

$$I_B^d = I_B \exp [-d/\lambda \sin \theta]$$

$$I_A^d = I_A \exp [1 - d/\lambda \sin \theta]$$

여기서 d는 escape depth이고 I_A , I_B 는 각각 순수한 overlayer 및 순수한 기판만이 존재할 때의 세기이다. 위 식을 이용하여 overlayer가 있을 때와 없을 때의 세기를 비교하여 박막의 두께를 구할 수 있다.

Si 기판에 SiO₂를 약 한 층 입힌 시료에 take-off angle을 15°와 90°로 변경하면서 Si 2p 피크를 얻었다 (Fig. 21). 이때 take-off angle을 15°로 하였을 때는 SiO₂ monolayer로부터 Si 2p 피크를 볼 수 있었으나 90°일 때는 보이지 않았다.

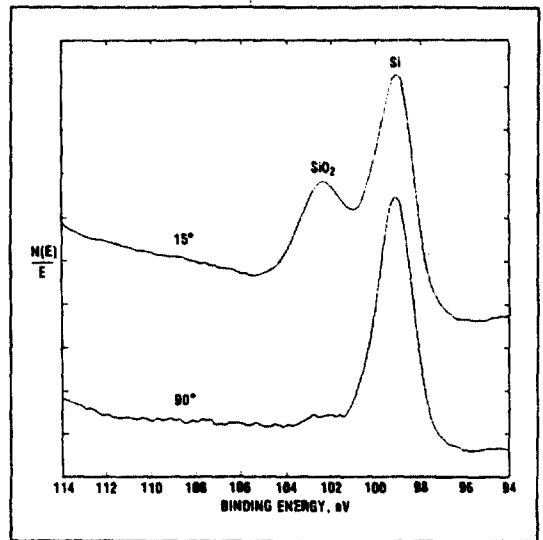


Fig. 21. Use of different electron escape angles to determine depth distribution (Si 2p line from silicon sample with approximately one monolayer SiO₂ overlayer). Angles indicated are electron take-off angles relative to specimen surface.

4.6. 절연물질의 분석

분석대상 시료가 절연체(세라믹스, 유리, 고무, 고분자 등)일 경우 광전자의 방출에 의한 전자부족으로 하전현상(charging effect)이 일어나서 광전자선이 높은 결합에너지 방향으로 이동하는 수가 있다. 이런 경우에는 시료 중에 잘 알려진 원소의 정확한 에너지(Cis:284.6 eV, Au 4f_{7/2}:83.8 eV, Ag 3d_{5/2}:367.9 eV)를 이용하여 보정해 주어야 한다.

이러한 하전현상을 중화시키기 위하여서는 electron flood gun을 사용하여 전자를 시료 표면에 조사시켜

전하를 상쇄시키는 방법과 시료 표면에서 1~2mm 위에 charge control metal screen(Fig. 22)을 씌워 주면 하전현상을 없애 줄 수 있다.

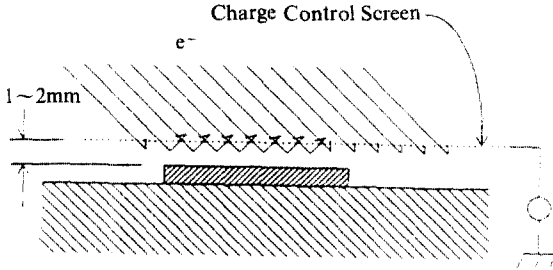


Fig. 22. The charge control metal screen.

하전현상이 생기면 보통 피이크의 위치는 결합에너지가 높은 쪽으로 이동한다. Fig. 23에서처럼 flood gun에 걸어 주는 전압을 높일수록 결합에너지가 높은 쪽에서 낮은 쪽으로 많이 이동한다. 또한 좋은 분해능을 얻기 위하여서는 metal screen을 씌운 후 flood gun을 함께 사용하면 flood gun에 걸어 주는 에너지가 달라져도 피이크폭이 좁고 일정한 분해능을 가지는 스펙트럼을 얻을 수 있다(Fig. 24).

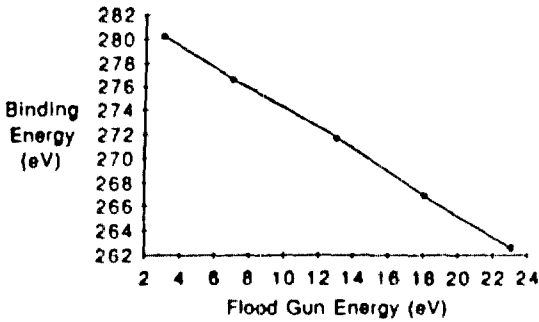


Fig. 23. Polypropylene C(1s) peak position as a function of flood gun beam energy.

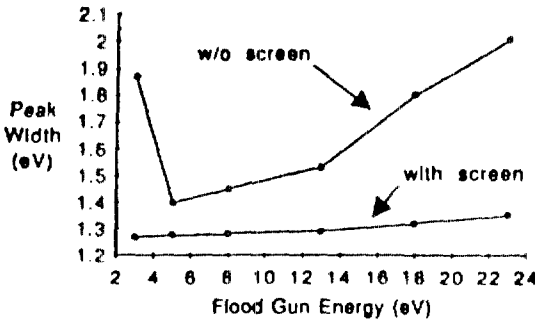


Fig. 24. Polypropylene C(1s) peak width as a function of flood gun beam energy.

4.7. 유기화합물의 분석

유기화합물의 XPS 스펙트럼을 IR, NMR과 같이 보완하면서 해석하면 많은 정보를 얻을 수 있다. Fig. 25의 poly-hydroxybutyrate의 스펙트럼을 보면 Cls 전자의 피이크가 크게 네 가지로 나타난다. Poly-hydroxybutyrate의 구조를 보면 화학적 환경이 다른 탄소가 네 가지가 있음을 알 수 있다.

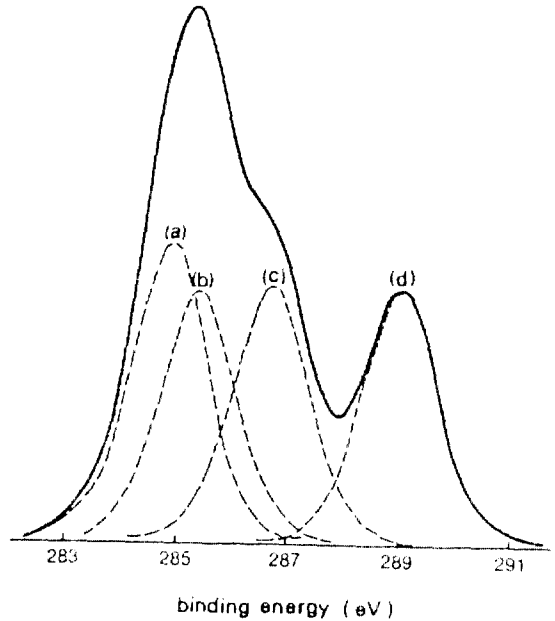
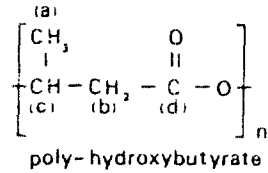
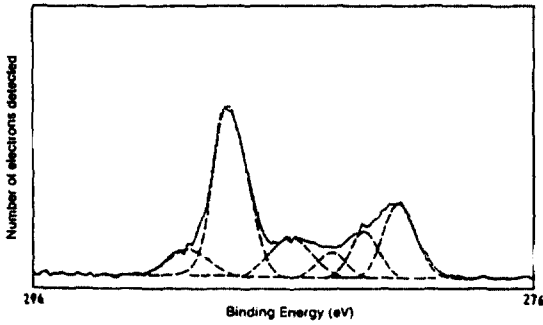


Fig. 25. Curve fitting of Cls spectrum of poly-hydroxybutyrate.

즉, 카복실기의 탄소는 원자가 전자를 가장 많이 빼앗긴 상태여서 이 탄소의 1s 결합에너지가 가장 크고 -CH-, -CH2-, -CH3순으로 결합에너지가 작아진다.

Teflon 시료에 단색화된 X-ray를 24시간 조사한 후 얻은 Cls 스펙트럼은 Fig. 26과 같다. 80% Gaussian /20% Lorentzian 구성비로 curve fitting해본 결과 아래와 같이 6개의 결합에너지를 가지는 화합물로 규명된다.



Binding energy (eV)	chemical binding state assignment
284.6	C - C
286.0	C - CF ₂
287.3	CF - C
288.9	CF - CF ₂
291.2	CF ₂ - CF ₂
292.9	-CF ₃

Fig. 26. Curve deconvolution of the C (1 s) spectrum of Teflon exposed for 24 h to monochromatic X-rays.

위와 같은 방법으로 유기물의 구조해석, 원소정량, 원자의 결합, 원자의 성질을 규명할 수 있으며 또한 고분자 피막현상, 분해 메카니즘 규명도 알아볼 수 있다.

알루미늄 표면으로부터 중합체의 제거에 대한 XPS 스펙트럼(Fig. 27)를 보면 스펙트럼 A의 선 3, 5는 알루미늄 금속 자체에서 온 Al선이고, 선 2는 금속 세척시 오염에 의한 것으로 볼 수 있다. 스펙트럼 B의 선 1과 4는 규소에서 온 것으로 중합체에 규소가 포함되어 있음을 알 수 있다. 스펙트럼 C는 금속으로부터 중합체를 제거한 후 알루미늄 표면에 대한 것으로 5개의 선들이 그대로 남아 있다. 이 결과로부터 아직도 중합체의 찌꺼기들이 남아 있음을 알 수 있다.

4.8. 기타 응용

이밖에도 많은 응용분야가 있지만 대표적인 것은 아래와 같다.

- ① 금속재료의 표면 산화상태, 부식상태, 부동태피막, 내식성, 도장성, 밀착성 등의 구조 해석.
- ② 반도체 기술 개발을 위한 여러 가지 실험조건에 의한 표면, 계면상태 규명.

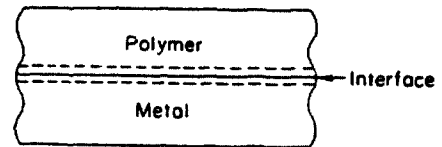
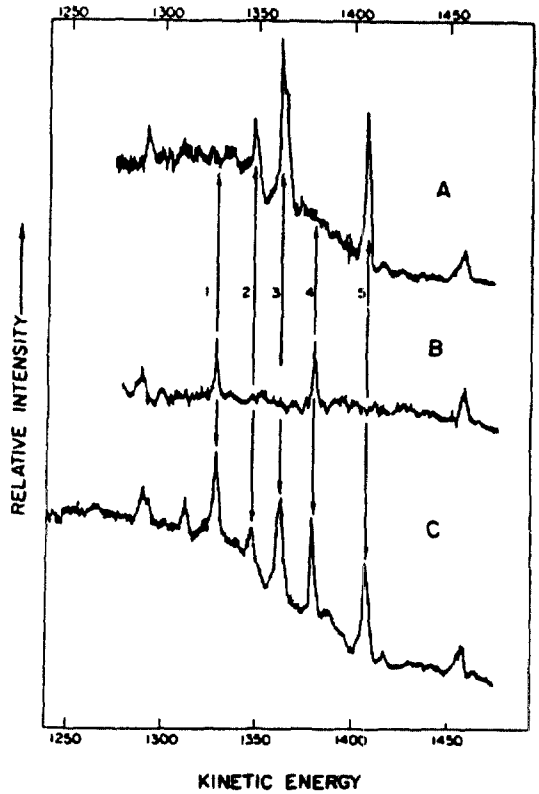


Fig. 27. (a) XPS spectra of an aluminum-polymer system. A, clean Al surface before bonding to polymer ; B, bulk polymer ; C, Al surface after stripping of the polymer.

Lines : 1=Si 2s, 2=P 2p, 3=Al 2s, 4=Si 2p, 5=Al 2p. (b) diagram of polymer-metal interface.

- ③ 무기산화물, 촉매, 세라믹스 등의 산화상태 및 distribution of species 결정.
- ④ 고분자 복합재료 연구.
- ⑤ 금속 표면에서 가스의 흡착 및 탈착연구.

이상에서 설명한 바와 같이 XPS는 매우 유용한 분석기술이지만 어느 정도의 한계점은 있다. 이러한 한계는 Table 6에 열거한 다른 표면 분석 방법이나 다른 분석 방법과 상호 보완해 사용하면 극복할 수 있다.

Table 6. Survey of the more popular techniques for surface and interface analysis

Technique	Incident radiation	Emitted radiation	Monitored	Elements detectable	Sensitivity	Depth of analysis	Spatial resolution	Information E elemental C chemical
XPS	X-ray	e	energy	all	0.1	3nm	50 m	E,C
AES	e	e	energy	Li	0.1	3nm	50nm	E(C)
EDX	e	X-ray	energy	C	100ppm	1 m	1 m	E
ISS	ion	ion	energy	Li	100ppm	1nm	1mm	E
SIMS	ion	ion	mass	all	1ppb	1.5nm	1mm	C(E)
RBS	H, He	ion	energy	Li	1ppm	1 m	1mm	E
LAMMA	laser	ion	mass	all	1ppm	0.5 m	1 m	E,C

Table 6에 사용한 약어는 아래와 같다.

AES : Auger Electron Spectroscopy
 EDX : Energy Dispersive X-ray analysis
 ISS : Ion Scattering Spectroscopy
 SIMS : Secondary Ion Mass Spectroscopy
 RBS : Rutherford Backscattering Spectroscopy
 LAMMA : Laser Ablation Microprobe Mass Analyzer

참 고 문 헌

- D. Briggs and M. P. Seah, "Practical Surface Analysis", second edition, Vol. 1, John Wiley & Sons, New York, 1990.
- D. M. Hercules and S. H. Hercules, *J. Chem. Educ.*, **61**, 483(1984).
- D. M. Hercules and S. H. Hercules, *J. Chem. Educ.*, **61**, 402(1984).
- C. D. Wagner, W. M. Riggs, L. E. Davis, J. F. Moulder, G. E. Muilenberg, "Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy", Perkin-Elmer Corporation, 1979.
- J. F. Watts, "An Introduction to Surface Analysis by Electron Spectroscopy", Oxford University Press, 1990.
- R. Chaney and G. Barth, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **329**, 143(1987).
- C. W. Lee, "A Study on the Technical Trend of Chemical Analysis", KIST Report, 1991.
- M. A. Ray, G. E. McGuirl, I. H. Musselman, R. J. Nemanich, and D. R. Chopra, *Anal. Chem.*, **63**(12), 99(1991).
- D. M. Hercules, "ESCA and Auger Spectroscopy", The American Chemical Society Audio Courses, Washington, D. C., 1979.
- R. L. Chaney, *Surface and Interface Analysis*, **10**, 36 (1987).
- Kazuaki Hachiya, Minoru Sasaki, Yuji Saruta, Naoki Mikami, and Tatsuya Yasunaga, *J. Phys. Chem.*, **88**, 23(1984).
- B. J. Tyler, D. G. Castner, and B. D. Ratner, *J. Vac. Sci. Technol.*, **7**, 1646(1989).
- L. C. Feldman and J. W. Mayer, "Fundamentals of Surface and Thin Film Analysis", Elsevier Science, New York, 1986.
- D. R. Penn, *J. of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, **9**, 29(1976).
- F. P. J. M. Kerckhof and J. A. Moulijn, *J. of Physical Chemistry*, **83**, 1612(1979).
- G. Barth, R. Linder and C. Bryson, *Surface and Interface Analysis*, **11**, 307(1988).
- N. H. Tumer, *Anal. Chem.*, **62**, 113(1990).
- Roger B. Quincy, Marwan Houalla, Andrew Proctor, and David M. Hercules, *J. of Physical Chemistry*, **94**, 1520(1990).
- Jeffrey S. Ledford, Marwan Houalla, Andrew Proctor, and David M. Hercules, *J. of Physical Chemistry*, **93**, 6770(1989).
- Yaoming Xie and Peter M. A. Sherwood, *Applied Spectroscopy*, **44**(10), 1621(1990).
- Charles E. Bryson, *Surface Science*, 50(1987).
- Jeffrey S. Ledford, Young-Man Kim, Marwan Houalla, Andrew Proctor, and David M. Hercules, *Analyst*, **117**, 323(1992).