

ESCA를 이용한 고분자 물질의 표면분석

김 영 만

표면분석의 특성

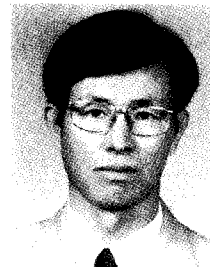
최근 고분자, 반도체, 금속 세라믹 등 여러 분야의 산업이 발전하면서 재료의 표면 측정 및 분석이 큰 비중을 차지하고 있다. 그 이유로는 물질의 표면이 외부와 항상 접하고 있으므로 화학적, 물리적인 반응이 내부보다 먼저 일어나는 곳이므로 내부의 물질 자체의 성질이 전체를 대표하기 때문이다.

표면이란 일반적으로 다른 상과의 계면을 이루는 한상의 경계면을 말한다. 화학분야에서 자주 다루는 대부분의 표면은 고체-기체 또는 액체-고체의 계면이고 보통은 진공 문제로 고체 부분을 주로 다루고 있다. 일반적으로 표면은 한 개의 원자단 두께보다 더 많은 원자단으로 생각할 수 있는데, 그 이유는 표면영역을 시료를 취하는 만큼의 부피로 정의하고 있기 때문이다. 따라서 다른 측정장치로 같은 물질을 보았다더라도 실제적으로는 시료의 다른 표면을 측정하는 것으로 볼 수 있다.

표면의 분광학적 장치의 방법은 하나의 빔(일차빔 또는 입사광)이 표면에 입사되고 표면층 내에 얼마간의 깊이를 통과한 빔(이차빔 또는 반사광)이 분광계에 의해 측정, 분석되므로 이루어진다. 표 1은 그러한 입사광(beams-in)과 반사광(측정신호: beams-out)이 광자(photon: X-Ray 포함), 전자(electron), 이온(ion)과 같이 그 종류와 조합에 따라 다양한 표면 분광학 장치가 있음을 보여주고 있다.

매우 낮은 에너지 전자는 높은 에너지 전자와 마찬가지로 큰 탈출경로를 갖고 있으나 100 eV 정도의

에너지를 갖고 있는 전자는 가장 낮은 탈출경로를 갖게 된다. 따라서 높은 에너지나 아주 낮은 에너지를 사용하는 분광법은 표면에 대해 민감하지 않아 실용성이 없으나 AES와 ESCA에서는 측정된 전자가 보통 100-1,000 eV 범위이므로 10-20 Å 정도의 탈출경로를 갖게 되어 표면에 민감하므로 표면분석에 이용될 수 있다. 즉 물질(material)을 강하게 산란시키고 작은 탈출경로의 낮은 에너지를 가진 전자의 분석법은 표면 위의 몇 안되는 원자층의 정보를 얻을 수 있다고 할 수 있다. 표 1에 열거한 표면 분석 방법 중 가장 널리 사용되는 방법은 X-ray Photoelectron Spectroscopy(XPS), Auger Electron Spectroscopy(AES) 및 Secondary Ion Mass Spectroscopy(SIMS)이다. 보통 표면 분석은 금속같이 단단한 물질의 경우 표면에서부터 20 Å, 유기물이나 고분자 물질의 경우 100 Å 정도의 깊이까지 표면과 계면의 구성원소 및 화학적 결합상태, 에너지 준위 등을 알아내는 기술로서 모든 첨단재료의 연구에 중요한 역할을 하는 분석 방법이다.



김영만

1973 한남대학교 화학과(이학사)
 1976 고려대학교 화학과(이학석사)
 1988 성균관대학교 화학과(이학박사)
 1990 미국 University of Pittsburgh, Surface Lab. (Post Doc.)
 현재 한국과학기술연구원 특성분석센터 센터장

Electron Spectroscopy for Chemical Analysis and Its Application to Polymers

한국과학기술연구원 특성분석센터(Youngman Kim, Advanced Analysis Center, KIST, Seoul 130-650, Korea)

표 1. 대표적인 표면분석 방법의 비교

기술/장비	입사광	측정 신호	분석 깊이	최소 분석면적	감도	분석 원소	원리	취득 정보
XPS	특성 X-선	광전자	1-10 nm	10 μm	0.1 at%	All	광전자의 측정으로 에너지 준위결정	화학결합상태, 원소분석
UPS	자외선	광전자	1-10 nm	100 μm	0.1 at%	All	광전자의 측정으로 에너지 준위결정	진동주파수, 화학결합상태
AES	전자	Auger 전자	1-6 nm	10 nm	0.1 at%	Li-	오제이전자의 측정에 의한 원소분석	표면 원소 분석
SIMS	이온	2차 이온	10-30 nm	1 μm	1 ppb	All	2차이온에 의한 질량분석	미량 원소 분석
ISS	이온	산란이온	1 nm	1 mm	100 ppm	Li-	일정각도로 산란된 이온의 측정	표면 원소 분석
SEM	전자	2차 전자, X-선	10 nm	1 nm	100 ppm	B-	가속전자에 대한 2차전자나 X-선	표면의 형상, 원소조성
TEM	전자	투과전자	10 nm	1 nm	100 ppm	B-	투과전자의 세기에 따른 명암 영상	격자구조, 결합의 관찰
STEM	전자	투과전자, X-선	1 nm	3 Å	100 ppm	B-	투과전자와 방출 X-선의 영상	미소영역의 화학조성
RBS	He,H 입자	산란이온	30 nm	1 mm	10 ppm	Li-	후방산란된 이온의 세기 측정	정성, 정량 분석
LEED	전자	산란전자	수원자층	수백 μm	1/100원자층	All	표면 2차원 격자에 의한 산란	표면구조, 흡착원자 배열
EPMA	전자	X-선	1 μm	1 μm	50 ppm	B-	특성 X-선에 의한 원소 분포	원소 정량
SAM	전자	Auger전자	10 nm	0.1 μm	0.1 at%	Li-	방출된 auger전자로 영상구성	화학성분 분포 측정

UPS: UV-Photoelectron Spectroscopy, RBS: Rutherford Backscattering Spectroscopy, ISS: Ion Scattering Spectroscopy, LEED: Low Energy Electron Diffraction, SEM: Scanning Electron Microscopy, EPMA: Electron Probe X-ray Micro Analyzer, TEM: Transmission Electron Microscopy, SAM: Scanning Auger Electron Microscopy, STEM: Scanning Transmission Electron Microscopy.

본 강좌에서는 표면의 성분 결합상태 및 원소의 정량분석을 할 수 있는 XPS의 원리 및 이론, 장치를 설명하고 분석방법 및 응용에 대한 몇 가지를 소개하고자 한다.

1. 서론

전자분광 화학분석법(Electron Spectroscopy for Chemical Analysis: ESCA)은 20여년 전까지만 해도 화학분야보다는 물리학이나 금속재료과학의 연구에 많이 활용되었다. 그러나 최근 10여년 동안 ESCA는 특히 고체표면과 계면의 구성원소나 그의 화학결합상태를 밝혀내는 전자 분광법의 하나로 금속, 촉매, 반도체 소자재료, 세라믹스, 박막, 고분자 피막 등의 연구에 널리 이용되면서 새로운 연구분야로 각광받고 있다. 이 분석법은 최초에는 X-선을 이용한 광전자 분광법(이므로 그 측정원리에 근거하여 X-선 광전자 분광법(X-ray Photoelectron Spectroscopy)이라고 더 많이 부른다.

XPS의 최초 개발은 1950년대에 시작되었고, 1960년대부터 많은 응용연구가 여러 분야에서 시작되었다. 고분해능을 가진 광전자 분광학은 1967년에 스웨덴 Uppsala 대학의 물리학자인 Kai Siebahn에 의해 개발된 이래 표면분석의 최신장비로 이용되어 왔다.

XPS는 분석하는 동안 조성의 개체나 변화없이 표면의 성분을 검출할 수 있는 능력으로 인해 표면분

석장치로 대부분 널리 쓰이고 있는 장비이다. 또한 이 장비는 좋은 에너지 분해능으로 아주 적은 chemical shift의 차이를 측정 가능함으로 표면의 구성원소와 그의 화학적 결합상태까지도 알아낼 수 있다.

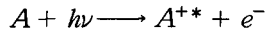
XPS 스펙트럼은 survey 스펙트럼과 narrow 스펙트럼 2종류로 나눌 수 있다. Survey 스펙트럼은 높은 민감도(sensitivity)를 가지고 표면의 원소 구성성분을 측정하고, narrow 스펙트럼은 높은 분해능(resolution)을 가지고 피크의 위치와 모양으로 화학적 결합상태를 알아낸다. 오래된 장비일수록 광원의 spot size가 800-1,000 μm 정도로써 시료자체 크기 또한 커야하기 때문에 요즘의 광원은 소형화되고 있는 추세에 한계점이 드러나고 있다. 따라서 최근 XPS는 작은 10 μm 의 spot size인 micro-focused X-ray source을 이용해서 높은 감도와 분해능을 갖고, 특히 hemispherical energy analyzer의 electrostatic imaging 특징을 사용하므로 선택된 원소의 화학적 결합상태에 따라 표면 이미지를 볼 수 있게 발전해 나아가고 있다.

2. 원리 및 이론

2.1 원자에너지 준위와 전자방출 과정

X-선을 광원으로 사용하여 내부전자로부터 광전자를 방출시켜 광전자의 운동에너지를 측정하는 XPS의 기본원리는 다음과 같다. 일정한 에너지의

광자(주로 soft X-ray인 Al K α 1486.6 eV과 Mg K α 1253.6 eV를 사용한다)를 원자나 분자에 조사하면 광전효과에 의해 들뜬 이온과 광전자가 발생한다.



위 식에서 A는 원자나 분자이고, h 는 plank 상수, ν 는 광자의 진동수이며 A^{+*} 는 여기된 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 level의 결합에너지 E_b 와 분광계의 일함수 ϕ 를 뺀 값이다.

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

조사된 광전자의 에너지($h\nu$)는 알 수 있으며, E_k 는 측정할 수 있고, ϕ 도 측정 가능함으로써, 원자 내에서의 전자의 결합에너지(E_b)가 계산된다. 이 결합에너지는 원자의 고유한 값(예: C 1s전자 284 eV, O 1s전자 532 eV, Si 2p $_{3/2}$ 99 eV 등)을 갖기 때문에 표면에서 방출되는 광전자의 스펙트럼을 관측함으로써 표면의 조성, 화학적 결합상태 및 구성원소를 정성, 정량분석할 수 있다.

입사된 X-ray광원에 의해 발생하는 광이온화 과정과 그로 인해 발생하는 에너지 및 전자의 방출과정을 그림 1에서 볼 수 있다. 그림 1에서 보면 XPS에서 방출된 전자는 제일차 광이온화에서 오는 데 비해 Auger전자와 X-ray(XRF)의 방출은 이차적 방출과정이다. 특히 Auger방출과정을 보면 최소한 3개 이상의 전자가 있어야만 가능하다는 것을 알 수 있다. 즉, L $_1$ 준위에 있던 전자가 K준위의 빈 곳을 채우면서 안정화될 때 L $_{2,3}$ 준위에 있던 전자가 Auger전자로 방출되므로 Auger분석에서는 원자번호 3번 이상의 원소만을 분석할 수 있다.

2.2 위성선(Satellite Lines)

XPS 스펙트럼에서는 수 개의 satellite라고 하는 부속피크가 나타날 때가 있다. 이는 shake-off, shake-up(π - π^* transition), X-ray satellite lines, Auger전자 등으로 구분되고 있다. 이러한 위성선들이 분석하고자 하는 원소의 피크와 겹치거나 다른 원소로 판독될 때도 있으므로 세심한 주의를 요한다.

2.2.1 Shake-up 및 Shake-off

X-ray광원에 의하여 내각전자가 방출되는 과정에

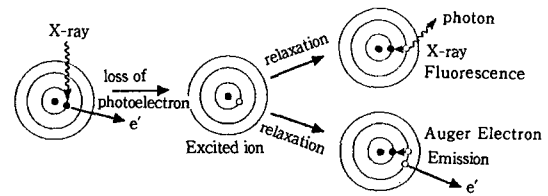


그림 1. XPS and secondary processes.

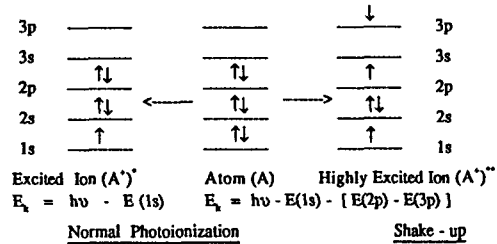


그림 2. Diagram of shake-up processes.

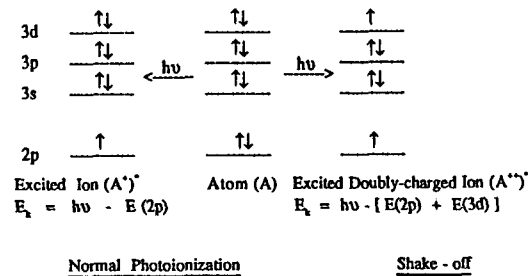
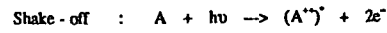


그림 3. Diagram of shake-off processes.

서 최외각 전자가 여기되거나 또는 연속적으로 다른 전자가 방출되기도 한다. 이때 前者를 shake-up, 後者를 shake-off라고 부른다. 그림 2, 3에 정상적인 광이온화와 shake-up, shake-off 등을 비교하였다.

그림 2의 shake-up 과정을 보면 1s 준위에서 광전자가 방출됨과 동시에 2p 준위에 있던 전자 하나가 3p 준위로 여기되어 올라가는 현상이다. 대표적인 경우는 aromatic organic compound에서의 π - π^* 전이와 d-band 원소의 2p spectra이다. 그림 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.

2.2.2 Energy Loss(plasmon) Lines

Energy loss line은 XPS와 Auger spectra 모두

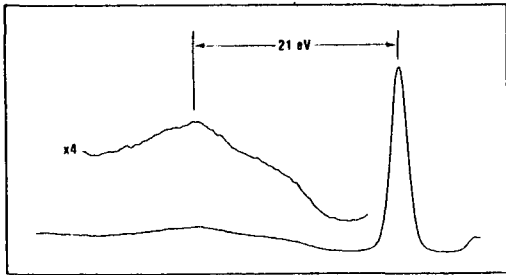
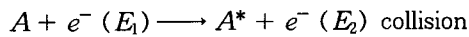
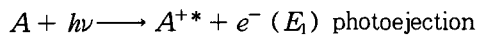


그림 4. Energy loss envelope from the O 1s line in SiO₂.

에서 일어나는 현상으로 광원에 의해 방출된 광전자가 분자 또는 원자들과 비탄성 충돌할 때 생긴다. 그림 4는 SiO₂에서 O 1s의 energy loss line을 나타낸 것이다.



$$E_1 > E_2$$

2.2.3 Auger Lines

X-선에 의하여 내각 전자가 광전자 방출되어 생긴 hole을 에너지 준위가 높은 외각 전자가 떨어져 떴으면서 안정될 때 안정화된 에너지가 1차 X-선으로 방출되지 않고 그림 1에서 보는 바와 같이 L_{III}준위에 있던 제 삼의 전자를 때려서 원자 영역을 벗어나게 한다. 이렇게 방출된 전자를 Auger 전자라 한다. Auger 전자는 X-ray에 비해 경원소에서 많이 일어난다. 그러므로 경원소 분석에 많이 이용할 수 있다. 또한 Auger 전자의 운동에너지는 excitation source($h\nu$)에 무관하다.

3. 장 치

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

시료 처리실에서는 피크 위치를 보정하기 위한 표준물질의 증착, 오염된 고체표면의 제거, 깊이 방향의 조성 변화를 조사하기 위한 이온 에칭, 온도변화에 대한 반응메카니즘 규명을 위한 온도제어, 가스 처리 등이 행하여진다.

측정실은 X-ray source 부분, 시료, 에너지 분석

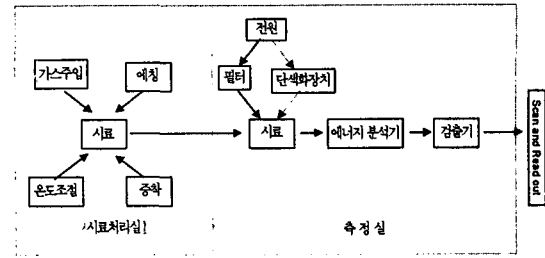


그림 5. XPS 장비의 구성도.

기 부분으로 나눌 수 있다. 시료에서 방출되는 광전자는 에너지 분석기로 선별되어 검출기에 도달하고 증폭되어 computer에 기록된다.

3.1 진 공

표면분석에서 중요한 문제 중의 하나는 표면오염(contamination)이다. 오염층과 표면층은 보통 분광계에 의해 측정이 될 수 있다. 오염층은 일반적으로 시료를 다룰 때 대기 중으로부터 또는 진공상태로부터 흡수된 화학종으로 구성되어 있다. 보통의 고진공이라 해도 깨끗한 표면의 life time은 상당히 짧다. 표면에 오염된 1%의 한 오염층을 형성하는 시간은 다음 식으로 나타난다.

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

위 식에서 t 는 표면의 life time, p 는 압력(torr), s 는 시간이다. 실제 10^{-7} torr의 압력에서 시료 표면에 한 분자층을 형성하는데 1초 밖에 걸리지 않는다. 진공도가 낮으면 시료 처리실이나 측정실에 존재하는 반응성 기체들이 시료 표면에 얇은 막을 형성하거나 광전자와 충돌한 후 산란되어 스펙트럼 세기가 저하되거나 X-선관이 손상된다.

따라서 시료 처리실에서는 일반적으로 10^{-7} torr의 진공도를 유지해야 하고, 측정실에서는 10^{-9} torr 이하의 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, 고진공을 얻기 쉬우며 가스 종류에 의해 배기 정도의 변화가 적다. 모든 초진공 장치는 chamber 벽에 흡수된 불순물을 제거하기 위해 정기적으로 baking을 100-160 °C에서 하루 정도 해주어야 한다.

3.2 X-선원(X-ray Source)

X-선원은 모든 원소로부터 강한 photoelectron

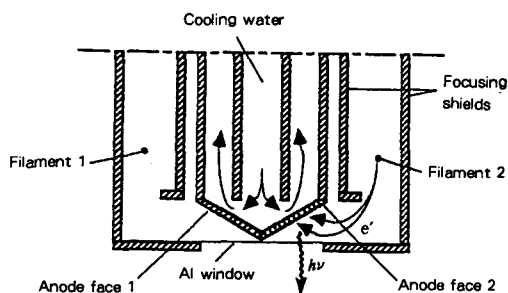


그림 6. Diagram of dual anode X-ray tube.

peak를 방출할 수 있을 만큼 충분히 큰 photon energy이어야 한다.

이상적인 전원으로는 monoenergetic, high intensity, narrow energy spread 등의 요건을 갖춘 Si, Zr, Mg, Al, Ag, Ti 등이 있으나 보통 Mg과 Al을 각기 사용하거나 그림 6과 같이 Al K α 와 Mg K α photon을 낼 수 있는 두 개의 anode 배열을 가지고 있어 서로 switch 하면서 사용할 수 있는 복수 X-선관이 많이 사용된다. 표 2에서 보면 Mg K α 와 Al K α 의 X-선 선폭은 다른 원소에 비해 좁기 때문에 많이 사용되나, 분석하고자 하는 전자의 결합에너지가 Mg K α 1253.6 eV, Al K α 1486.6 eV보다 크다면 에너지가 높은 다른 X-선원을 사용해야 한다. 그러나 이들은 X-선 선폭이 넓고 감도가 약한 X-선을 내므로 분해능과 감도 면에서 Al K α 나 Mg K α 보다 좋지 못하다.

3.2.1 X-선 단색화 장치

보통 석영으로 된 그림 7의 단색화 장치를 사용함으로써 satellite lines, background radiation (bremsstrahlung) 등을 제거할 수 있다. X-선 발생장치에서 생성된 일정 파장의 X-선이 아래의 Bragg's equation에 따라 단결정에 의해 회절되면서 X-선의 에너지들이 분산된다.

$$n\lambda = 2d \sin \theta \text{----- Bragg's equation}$$

여기서 n 은 회절차수, λ 는 X-선의 파장, d 는 단결정의 간격이고, θ 는 Bragg각이다. 단색화 장치를 사용하면 X-선의 선폭도 줄일 수 있다. 예를 들면 석영단색화 장치의 경우 Al K α 의 X-선 선폭이 0.85 eV에서 0.4 eV로, Ag L α 의 X-선 선폭이 2.6 eV에서 1.2 eV로 줄일 수 있어 감도는 감소하나 분해능을 크게 향상시킬 수 있다.

표 2. Energy and Width Values of Some Characteristic Soft X-ray Lines

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

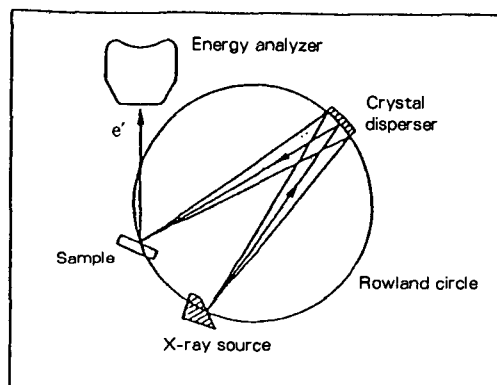


그림 7. Diagram of X-ray monochromator.

3.2.2 Synchrotron Radiation

Synchrotron radiation은 보통 광원보다 강도가 강해서 분석 시간을 단축하고 검출 한계를 낮게 할 수 있으며, $h\nu$ 를 변화시킬 수 있으므로 다음과 같은 이점이 있다.

E_k 를 변화시킬 수 있어 표면 파괴 없이 깊이 방향의 분석이 가능하다. 물질 표면에 타 금속이 증착되어 있을 때 $h\nu$ 를 적당히 조절 선택함으로써 목적하는 원소의 signal-to-noise비를 크게 할 수 있다. 빔의 크기가 적어 국부 분석이 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

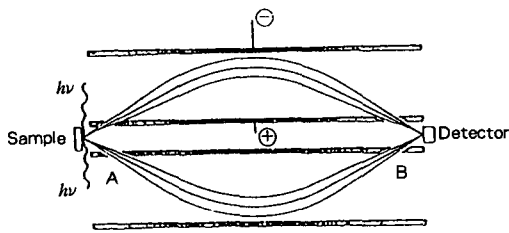


그림 8. Cross section of the CMA.

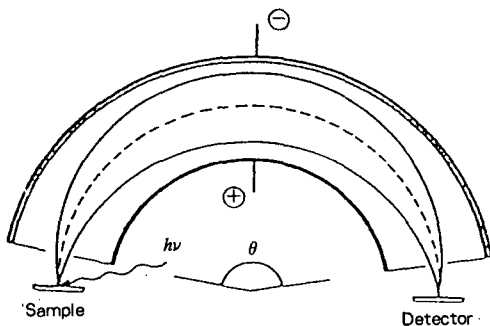


그림 9. Cross section of the CHA.

Zr관, Cl 1s선을 위해 Ag관, Ca 1s선을 위하여 Ti 관을 사용하면 효과적인 결과를 얻을 수 있다.

3.3 전자 에너지 분석기와 검출기

전자 에너지 분석기는 방출되는 광전자를 운동에너지의 크기에 따라 분리한다. 분석기의 형태로는 retarding grid를 사용하는 감속전압 방식과 magnetic type, electrostatic type을 이용하는 분산 방법이 있다. 여러 가지의 전자 에너지 분석기가 개발되었으나 가장 널리 사용되는 것은 그림 8의 Cylindrical Mirror Analyzer(CMA)와 그림 9의 Concentric Hemispherical Analyzer(CHA)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 희토류와 철원소로 된 μ -metal의 합금으로 분석기 부분을 감싸주어야 한다.

CMA는 분산형의 분석장치로서 두 개의 실린더형으로 되어 있다. 여기전원($h\nu$ 또는 e)이 시료를 여기시켜 나오는 전자의 운동에너지 E 인 값을 가지는 전자들의 개수를 측정한다. CMA의 단점을 보완하면서 감도와 분해능을 높이기 위하여 고안된 것이 전장을 두 번 통과시킨 후 측정할 수 있는 double

pass cylindrical mirror analyzer이다.

그림 9의 CHA는 spherical sector analyzer, 또는 spherical deflection analyzer라고도 부른다. 이 분석기는 pass energy를 분석기의 앞부분에 설치한 감속전극(retarding grid)으로 일정하게 변화시키면서 분해능을 조절할 수 있으며, 스펙트럼의 전 영역에 걸쳐 분해능이 좋다. 일반적으로 XPS와 UPS에서는 spectral resolution이 좋아야 하므로 분해능이 좋은 CHA를 사용하고, Auger spectroscopy에서는 높은 감도를 요구하므로 CMA를 주로 사용한다.

3.4 시료준비

XPS에서 분석할 수 있는 시료형태로는 고체, 액체, 기체들이나 진공문제 때문에 사용되고 있는 대부분이 고체시료이다. 시료준비는 청결한 실험실에서 장갑을 끼고 작업을 해야하며 시료 주입 후에도 항상 spectrometer의 chamber는 초고진공 유지를 위하여 신경을 써야한다.

1) 시료가 고체이면 block, 판상 분말의 어느 것이라도 가능하다. 그러나 세라믹스, 유리, 반도체, 금속, 합금 및 고분자 재료 등의 시료 표면에 오염이 없어야 한다. 시료로부터 기름때를 아세톤, isopropanol 등을 사용하여 제거한 후 건조시키고, 분말인 경우는 grinding 하여 200 mesh 정도로 분쇄한 후 Ag paste나 양면테이프를 사용하는 것이 최상의 방법이다.

2) 시료 측정은 10^{-9} torr의 고진공에서 측정하므로 시료실에 주입하기 전 수분 등의 휘발성 물질들은 diffusion 펌프 등으로 시료로부터 제거하는 것이 바람직하다.

3) X-선의 조사에 의한 가열로 분해되기 쉬운 물질이나 액체시료의 경우는 특수 제작된 시료 대에 액체질소를 유입시키면서 저온에서 측정해야 한다.

4) 흡습성화합물이나 공기산화가 되기 쉬운 물질은 공기, 습기, 빛 등에 의해 그 성질이 변화되므로 유리앰플이나 seal probe에서 전처리하고 불활성가스 또는 질소가스와 봉입한 후 시료실에 seal probe를 연결한 다음 probe를 열어 분석한다.

4. 분석 및 응용

4.1 원소분석

원소의 확인을 위해서는 전에너지 영역을 survey 혹은 wide scan(0-1,100 eV)한다. 이때 구성원소

들은 고유한 광전자선을 나타내므로 이론적으로 수소와 헬륨을 포함한 모든 원소의 분석이 가능하다. 그러나 실제로 수소와 헬륨은 감도(sensitivity)가 낮아 잘 검출되지 않는다. Spectrum은 각 원소의 photoelectron peak, X-ray ghosts, satellite lines 과 Auger line으로 이루어져 있다.

이와 같은 부속피크는 항상 존재하고 있으므로 source를 바꾼다든가 손상된 anode를 재조정 등으로 원하지 않는 피크를 제거할 수 있다. 또한 시료에 따라서 광전자의 방출에 의한 전자부족으로 하전 현상이 일어나 피크들이 조금씩 이동하는 수가 있다. 이러한 때는 공기오염에 의한 C 1s 피크위치(284.6 eV)나, 기준피크인 Au 4f_{7/2} 피크위치(83.8 eV), 또는 Cu 2p_{3/2} 피크위치(932.4 eV)를 이용하여 보정한 후 원소확인을 해야한다. 원자의 내각 전자의 결합에너지는 고유한 값을 가지므로 구성원소를 분석할 수 있다. 보통 시료 중에 함유하는 원소에 대해서는 예측이 가능하므로 이것을 전제조건으로 하고 있다. 함유원소가 전혀 미지일 때는 결합에너지값과 비슷한 값을 갖는 원소가 있기 때문에 원소분석이 복잡해진다. 이럴 때는 다른 분석기와 상호 보완적으로 사용해야 한다. 제일 먼저 C 1s 피크, O 1s 피크를 확인한 후 세기가 센 피크를 확인해야 하는데, Ru 3d_{3/2} 피크위치(284 eV)와 C 1s 피크가 겹치고, V 2p_{1/2} 피크위치(520 eV)나 Sb 3d_{5/2} 피크위치(528 eV)와 O 1s피크가 겹치므로 주의해야 한다.

4.2 상태분석

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

표 3과 그림 10에서 보면 5% MoO₃/TiO₃ 촉매에 수소를 불어넣어 주면서 온도를 변화시키면 Mo의 환원상태를 볼 수 있다. 이때 Mo의 산화수는 +6에서 0까지 변화함을 볼 수 있다. 662 °C에서 XPS의 결과는 Mo foil과 동일한 스펙트럼을 나타내고 있는 것으로 보아 Mo⁰로만 존재함을 알 수 있다. 그리고, 304 °C에서 처리한 5% -MoO₃/TiO₃ 촉매중의 XPS 스펙트럼을 Gaussian-Lorentzian curve fitting으로써 구성피크들을 분리해 본 결과를 그림 10에서 볼 수 있다.

표 4에서 보는 바와 같이 Pb의 경우 Pb 4f_{7/2}의

표 3. XPS Parameters Derived from Curve Fitting the Mo 3d Envelope of Mo5 after Various Treatments

doublet	Binding Energy, eV		assign	fwhm, eV	
	Mo 3d _{3/2}	Mo 3d _{5/2}		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

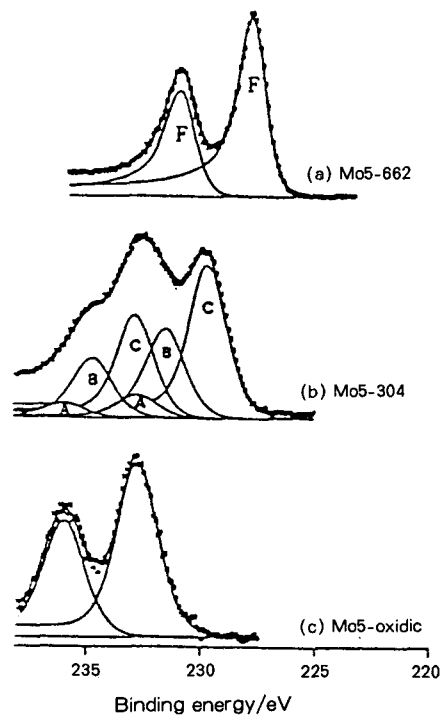


그림 10. Curve-fitted Mo 3d spectra of Mo5 in the oxidic form and after two reduction treatments: (a) Mo5-662, (b) Mo5-304, and (c) Mo5-oxidic. Doublets A, B, C and F refer to Mo oxidation states +6, +5, +4 and 0, respectively.

준위의 전자피크는 순수한 금속의 결합에너지 138.1 eV이지만 산화되어 PbO가 되면 피크위치는 139.7 eV로 변화하며, 같은 2가 Pb라도 PbCl₂에서는 140.2 eV에 피크가 나타난다. 이는 산소가 염소보다 전기음성도가 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 전기음성도에 의한 것이고 이외에 분자전위(molecu-

표 4. Chemical Shifts of Lead Oxides

Oxidation State	$E_b(\text{Pb } 4f_{7/2})$	Chemical Shift
Pb metal(0)	138.1 eV	0 eV
PbO(+2)	139.7 eV	1.6 eV
PbCl ₂ (+2)	140.2 eV	2.1 eV

lar potential), 전자이완(electronic relaxation) 요인에도 의존한다. 분자 내의 한 전자의 추정 결합에너지(E_B)는 다음 식으로 나타낼 수 있다.

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

위 식에서 k_i 는 상수이고, q_i 는 원자 가전자이며, V_{ij} 는 분자전위이고, $(E_r)_i$ 는 이완에너지이며, L 는 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 검량선법이고 다른 하나는 세기인자를 가정하여 원소농도를 구하는 방법이다. 그러나 아래와 같은 여러 조건이 있어 정량분석은 일반적으로 어렵다고 알려져 있다.

- ① 각 원소의 광전자 피크의 상대세기가 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 원소피크와 shift한 피크를 얻을 경우만이 이들 피크의 면적비, 또는 전체를 100%로 규격화(normalization)하여 상호 비교할 수 있는 자료를 얻을 수 있다.
- 깨끗한 표면의 한 원자로부터 나오는 하나의 광전자 피크에 대하여 1초당 얻어지는 특성광전자의 개수(I)는 다음 식과 같다.

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

여기서 n 은 시편의 1 cm³당 원자의 갯수, f 는 단위시간당 X-선의 입사량(photons/cm²-sec), σ 는 특정한 에너지준위의 광이온화에 대한 원자당 단면

적, θ 는 시료와 전자수집 각도에 따르는 각도 보정 인자, y 는 광전효과의 효율, λ 는 시료 내에서 광전자의 평균자유행로(mean free path), A 는 분석면적, T 는 분석기의 전자에 대한 감지효율로서 고유한 값이다.

따라서 원소의 농도 n 은 $n = I / f \sigma \theta y \lambda A T$ 로 쓸 수 있고 분모를 실험적으로 결정할 수 있는 원자감도상수(S)로 정의하면 $n = I / S$ 이다. 원소 i 에 대해서는 $n_i = I_i / S_i$ 이고 여러 원소들이 시료에 들어 있는 경우에는 전체에 대한 농도 C_i 는 아래와 같다.

$$C_i \text{ atomic \%} = [(I_i / S_i) / \sum (I / S)] \times 100$$

그러므로 시료로부터 나오는 각 원소의 광전자피크의 면적을 측정하고 모든 원소에 대한 상대적인 S 값이 알려져 있으므로 위 식을 이용하면 원소의 농도를 계산할 수 있다. 흔히 일반적으로 사용되고 있는 정량은 절대적인 농도가 아니라 상대적인 atomic %로 나타낸다.

4.4 수직분포 분석(Depth Profiling)

수직분포 분석이란 파괴분석(ion beam depth profiling analysis)과 비파괴분석(angle resolved analysis)의 2종류가 있다.

4.4.1 파괴 분석법에 의한 수직분포분석(Ion Beam Depth Profiling Analysis)

Ion beam sputtering이라고도 하는 파괴분석법은 시료표면에 에너지(1-4 keV)가 큰 불활성 기체 Ar로부터 발생시킨 양이온(Ar⁺)을 충돌시킴으로써 표면을 분당 수 Å씩 깎아내면서 수 천 Å까지의 깊이 에 따른 조성변화와 화학적 상태 변화를 분석하는 방법이다. 이 방법은 XPS와 AES에서만 사용할 수 있는 유일한 분석기술이다. 이온 충돌은 ion gun에 의하며 보통 computer에 의해 자동적으로 etching 과 scan을 교차시키면서 결과를 얻는다. 결과는 보통 etching time 대 원소의 세기로 표시된다. 그러나 수직분포 분석에서의 주요 한가지 문제는 etching time을 어떻게 계산하여 depth로 나타내야 하는지 하는 것이다. Sputtering되는 속도는 재료에 따라 달라지므로 Si 또는 Ta 기판 위에 두께를 알고 있는 피막을 입힌 표준시료를 이용하여 보정한다. 주어진 sputtering 조건에서 표준시료들의 sputter 속도는 재질에 따라 다르게 나타난다. 그림 11에서 보면 표면에서는 Ta, Si, O 피크가 보이다가 sputter time이 길어지면서 즉, 깊이가 점점 깊어

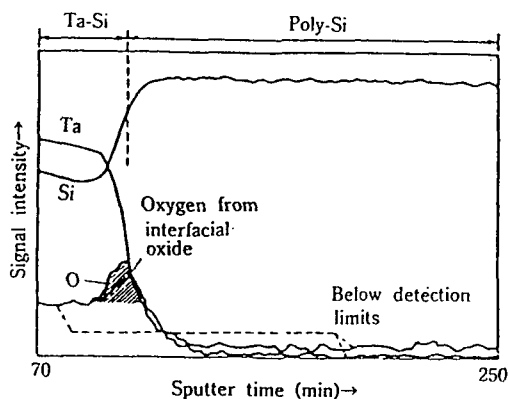


그림 11. Sputter depth profiling of the Ta-Si film deposited on polycrystalline Si.

면서 Ta와 O 피크의 강도는 점점 작아지고 Si 피크만이 보인다. 이는 Si에 Ta-Si가 도포되어 있음을 알 수 있고 Ta-Si선이 교차되는 점을 계산하면 Ta-Si 박막의 깊이도 알 수 있다. 이 방법은 1 μm 까지의 다층 구조로 된 박막이나 계면이 연구에 필수적인 방법으로써 특히, coating과 박막의 상태와 두께, 부동태의 피막, 세라믹스, 반도체 분야의 연구에 중요하게 사용되고 있다. 최신 장비는 한쪽 방향으로 sputtering을 하기 때문에 생기는 불균일한 표면을 최소화 하는 방법으로, Zalar TM 회전을 이용하여 sputter하기 때문에 depth resolution이 향상되었다. 그러나 이외에도 에너지가 있는 이온빔에 의해 시료의 화학적 상태나 검출된 화학양론(stoichiometry)이 변화될 수 있고, 특히 유기화합물 분석 시 유기물 정보를 손실할 수 있으므로 주의를 요한다.

4.4.2 비파괴 분석법에 의한 박막두께의 측정 및 수직분포 분석

XPS에서 사용하는 X-선은 분석 정밀도를 높이기 위하여 선폭이 좁은 soft X-선을 사용함으로써 시료 표면에서 수십 Å(10-100 Å)정도의 깊이까지에서 발생한 광전자만이 표면 밖으로 나와 특성스펙트럼으로 나타난다. 그러므로 분석하는 깊이는 시료 내에서의 전자의 평균자유행로에 의하여 결정된다.

시료 내에서의 전자의 평균자유행로는 극히 짧아 100 eV의 운동에너지를 갖는 전자의 평균자유행로는 금속 중에서 5-20 Å, 산화물 중에서 15-40 Å 정도이다.

XPS는 빔의 반사각도에 의한 영향이 중요하게 이용된다. 반사각도를 변화시킴으로써 100 Å 이내까지의 극표면분석도 가능하다. Beer-Lambert식에

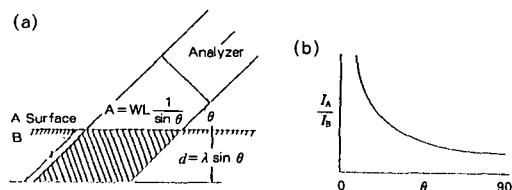


그림 12. Angular electron emission. (a) Sampling depth as a function of electron take-off angle (θ) and (b) Substrate B/overlayer A and intensity versus θ .

의하면 take-off angle이 작아질수록, 즉 광전자의 sampling depth가 얇아질수록 그림 12에서의 d 값은 짧아지고 분석 표면적은 넓어진다.

기판 B에서 방출되는 광전자의 escape depth d 보다 얇은 overlayer A가 있는 시편인 경우 각도에 따른 피크 세기의 변화는 다음 식으로 나타난다.

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

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

여기서 d 는 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.

일차적으로 near-surface에 플라즈마 처리한 콘택트 렌즈 표면을 take-off angle을 10° 와 90° 로 변경하면서 C 1s 피크를 얻었다. 이때 take-off angle을 10° 로 하였을 때는 표면에 극히 민감하기 때문에 산소가 극표면에 더 많이 분포되어 있고, 탄소가 극표면에서 -CO, -C=O, -(C=O)O, -O(C=O)O 등의 여러 가지 형태로 산소와 결합되어 있다는 것을 알 수 있다(그림 13).

4.5 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(C 1s: 284.6 eV, Au 4f_{7/2}: 83.8 eV, Ag 3d_{5/2}: 367.9 eV)를 이용해서 보정해 주어야 한다. Auger electron spectroscopy에서는 하전현상 때문에 많은 제한을 받고 있어 절연물질의 분석에서는 XPS가 더욱 유용하다.

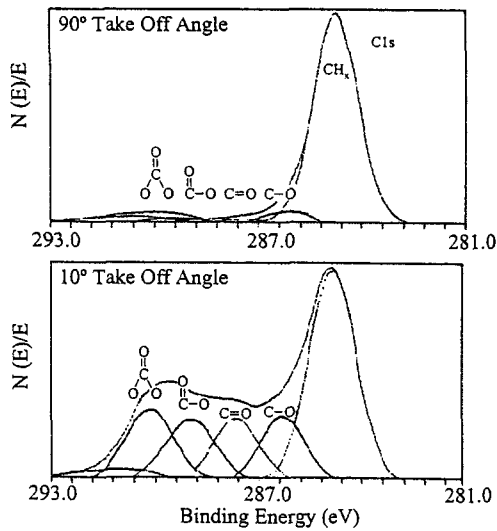


그림 13. High resolution C 1s spectra.

이러한 하전현상을 중화시키기 위하여서는 electron flood gun을 사용하여 전자를 시료 표면에 조사시켜 전하를 상쇄시키는 방법과 시료 표면에서 1-2 mm 위에 charge control metal screen을 씌워 주면 하전현상을 없애줄 수 있다.

하전현상이 생기면 보통 피크의 위치는 결합에너지가 높은 쪽으로 이동한다. Electron flood gun에 걸어주는 전압을 높일수록 결합에너지가 높은 쪽에서 낮은 쪽으로 많이 이동한다. 또한 좋은 분해능을 얻기 위하여서는 metal screen을 씌운 후 electron flood gun을 함께 사용하면 electron flood gun에 걸어주는 에너지가 달라져도 피크폭이 좁고 일정한 분해능을 가지는 스펙트럼을 얻을 수 있다.

4.6 유기화합물의 분석

유기화합물의 XPS 스펙트럼을 IR, NMR과 같이 보완하면서 해석하면 많은 정보를 얻을 수 있다. 그림 14의 poly-hydroxybutyrate의 스펙트럼을 보면 C 1s 전자의 피크가 크게 네 가지로 나타난다. Poly-hydroxybutyrate 구조를 보면 화학적 환경이 다른 탄소가 네 가지가 있음을 알 수 있다.

즉, 카르복실기의 탄소는 원자가 전자를 가장 많이 빼앗긴 상태여서 이 탄소의 1s 결합에너지가 가장 크고 -CH, -CH₂, -CH₃ 순으로 결합에너지가 작아진다. Teflon 시료에 단색화된 X-ray를 24시간 조사한 후 얻은 C 1s 스펙트럼은 그림 15와 같다. 80% Gaussian/20% Lorentzian 구성비로 curve fitting을 하여본 결과 아래와 같이 6개의 결합에너지를 가지는 화합물로 규명된다.

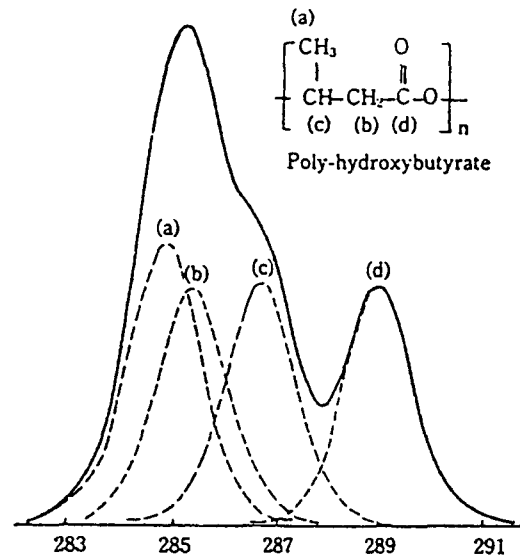


그림 14. Curve fitted of C 1s spectrum of poly-hydroxybutyrate.

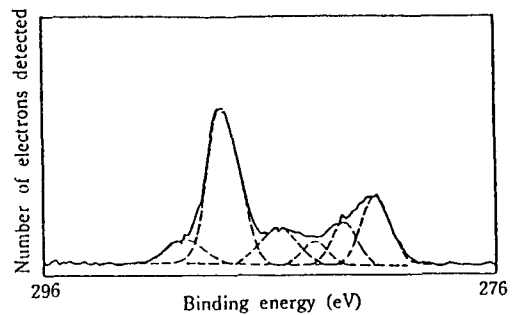


그림 15. Curve fitted of C(1s) spectrum of Teflon exposed for 24 h to monochromatic X-ray.

고밀도 고분자 물질의 접착성, wetting 등의 특성을 향상시키기 위하여 종종 UV rays, corona discharge, plasma 또는 화학적 처리를 행한 후 XPS를 이용하여 특성을 평가할 수 있다. 그림 16은 polyethylene 필름에 corona discharge한 후, O 1s, N 1s, C 1s의 피크를 관찰하였다. 처리 후에는 처리 전보다 O 1s, -COO 피크가 성장하였고, 특히 N 1s가 크게 성장함을 볼 수 있다.

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

알루미늄 표면으로부터 중합체의 제거에 대한 XPS 스펙트라(그림 17)를 보면 스펙트럼 A의 선 3, 5는 알루미늄 금속 자체에서 온 Al선이고, 선 2

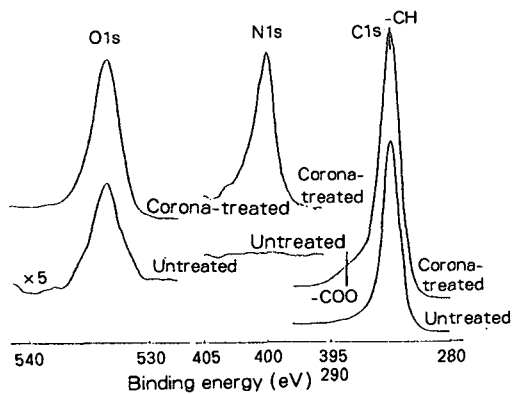


그림 16. Photoelectron spectra of corona-treated polyethylene film.

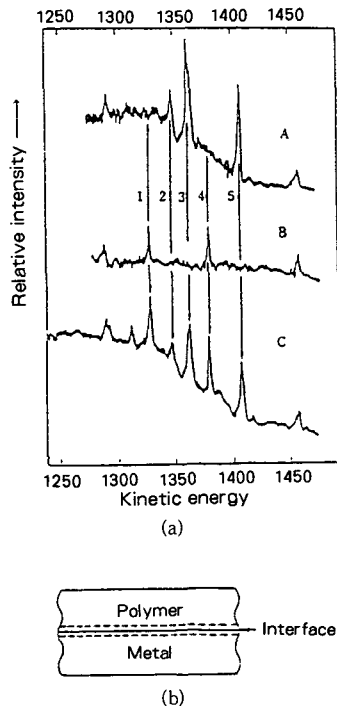


그림 17. XPS spectra of an aluminum-polymer system. (a) A, Clean Al surface before bonding to polymer; B, bulk polymer; C, Al surface after stripping of the polymer. Lines: 1=Si 2s, 2=P 2p, 3=Al 2s, 4=Si 2p, 5=Al 2p and (b) diagram of polymer-metal interface.

는 금속 세척 시 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.

이밖에도 많은 응용분야가 있지만 대표적인 것은 아래와 같다

- 1) 금속재료의 표면산화상태, 부식상태, 부동태 피막, 내식성, 도장성, 밀착성 등의 구조해석
- 2) 반도체 기술 개발을 위한 여러 가지 실험조건에 의한 표면, 계면상태 규명
- 3) 무기산화물, 촉매, 세라믹스 등의 산화상태 및 distribution of species 결정
- 4) 고분자 복합재료 연구
- 5) 금속 표면에서 가스의 흡착 및 탈착 연구.

5. 결 론

이상에서 설명한 바와 같이 XPS 는 매우 유용한 분석기술이지만 검출한계가 보통 500 ppm이상 되기 때문에 그 이하의 원소분석에 대한 문제와 분석면적이 $10 \mu\text{m}^2$ 이상이므로 시료의 크기 및 유기물 분석에 어느 정도의 한계점 등이 남아있다. 이러한 한계는 표 1에 열거한 다른 표면분석 방법이나 그 외 분석 방법과 상호 보완해 사용하면 극복할 수 있다.

참 고 문 헌

1. D. Briggs and M. P. Seah, "Practical Surface Analysis", 2nd Ed., vol. 1, John Wiley & Sons, New York, 1990.
2. D. M. Hercules and S. H. Hercules, *J. Chem. Edu.*, **61**, 483 (1984).
3. D. M. Hercules and S. H. Hercules, *J. Chem. Edu.*, **61**, 402 (1984).
4. C. D. Wagner, W. M. Riggs, L. E. Davis, J. F. Moulder, and G. E. Muilenberg, "Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy", Perkin-Elmer Corporation, 1996.
5. J. F. Watts, "An Introduction to Surface Analysis by Electron Spectroscopy", Oxford University Press, 1990.
6. D. M. Hercules, "ESCA and Auger Spectroscopy", The American Chemical Society Audio Courses, Washington, D. C., 1979.
7. C. M. Huang, D. Zhu, Y. Xu, T. Mackin, and W. M. Krivent, *Mater. Sci. Eng.*, **A201**, 159 (1995).
8. C. A. Bradbury and C. Blackmer, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A18**, 1056 (2000).
9. N. H. Turner, *Anal. Chem.*, **72**, 99R (2000).