

## ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis)

전북대학교 공과대학 섬유공학과  
박 병 기

### 1. 서 론

ESCA<sup>1-6)</sup>는 표면개질 결과를 확인하는데 필수적인 분석법으로 고체표면의 구성원소나 그 화학결합 상태를 분석하는 전자 분광법의 일종인데 측정원리에 근거해서 XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy)라고도 부른다. 고체시료 표면에 X선을 조사하면 X선에 의해서 여기된 원자로부터 광전자가 방출된다. 이 광전자의 운동에너지를 측정하면, 조사(照射)되는 X선의 에너지는 일정하기 때문에 원자내에서 전자의 결합에너지, 바꾸어 말하면 원자핵에 결합되어 있는 내각(內殼) 전자를 때려 내보내는데 필요한 에너지가 산출된다. 이 내각전자의 결합에너지는 각각 고유한 값(예를 들면 O<sub>1s</sub>전자 532 eV, F<sub>1s</sub>전자 686 eV)을 갖기 때문에, 광전자 스펙트럼을 관측함으로써 구성원소의 내용을 알아낼 수 있다. 또 원자의 화학결합 상태가 달라진다면(Al의 경우 금속 Al, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, AlF<sub>3</sub> 등) 거의 결합에너지 값이 수 eV 변화하기 때문에, 변화한 값(chemical shift 또는 화학 shift)으로부터 화학결합 상태를 평가할 수

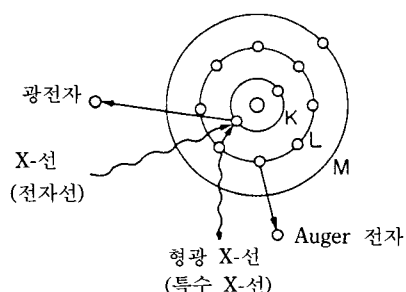


그림 1. 광전자의 방출.<sup>4)</sup>

있다.

X선에 의해서 여기된 원자로부터 광전자가 방출되면, 남아있는 원자기는 이온화된 상태로 된다. 여기상태로부터 다시 안정한 상태로 돌아올 때, 형광 X선이 방출되는 경우와 Auger 전자가 방출되는 경우가 있다. 전자를 이용하는 것이 X-선 분석이고, 후자를 분석하는 것은 Auger 전자분광법이다.

### 2. 장치의 개요<sup>4)</sup>

장치의 구성 및 비분산 filter형 analyser를 그림 2, 3에 나타냈다.

시료 처리실에서는 peak 위치를 보정하기 위한 표준물질인 금의 증착, 고체표면 벗겨내기, 깊이 방향의 조성변화를 조사하기 위한 argon ion etching, 시료의 온도제어, gas 처리가 행해진다.

시료로부터 방출된 광전자는 감속장, 전단 filter를 통해서 로버스 filter를 향한다. low pass filter에

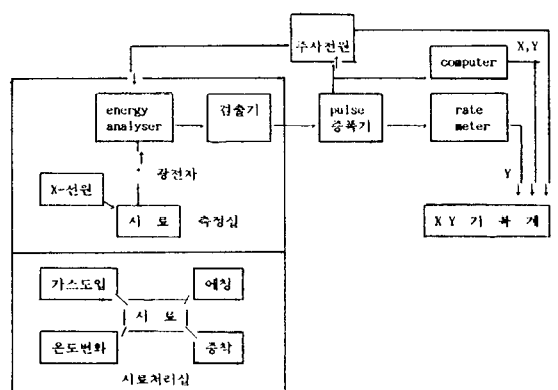


그림 2. ESCA 장치의 구성.

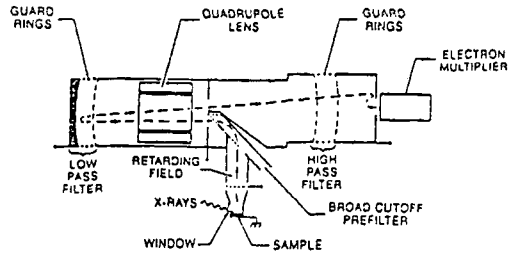


그림 3. 비분산 filter형 analyser.

가해진 전위보다 높은 운동 energy를 갖는 광전자는 grid를 통과해서 벽면에 흡수되는데, 낮은 energy를 갖는 광전자는 grid에서 반사되어 high pass filter를 향한다. High pass filter에서는 가해진 전위보다 높은 에너지의 광전자만이 통과하고, 검출기에 도달한다. 에너지 주사는 감속장의 전위를 바꾸어 주어서 행한다.

시료로부터 방출된 광전자는 analyser에서 선별되어 검출기에 도달하고, 증폭되어 XY recoder에 기록된다. 이외에 분산방식의 반구(半球)형 analyser, 원통형 analyser를 갖고 있는 장치도 시판되고 있다. 일반적으로 분산방식인 analyser쪽이 시간을 요한다. 한편 비분산 filter형 analyser는 spectrum 강도가 높기 때문에 장치는 소형이고 측정시간이 짧지만 분해 능력은 훨씬 낮다.

2.1 X-ray원 (源)

X선은 될 수 있는 한 낮은 에너지인 것이 자연적으로 폭이 좁고 광전자 peak를 주기 때문에 보통 Mg 혹은 Al의  $K\alpha_{1,2}$ 선(반값 폭 Mg 0.8 eV, Al<sub>1.0</sub> eV)가 이용된다. Mg, Al의  $K\alpha_{1,2}$ 선 에너지는 각각  $h\nu = 1253.6$  eV,  $1486.6$  eV이기 때문에, 방출되는 광전자는 X선의 각 energy가 그림 4와 식 (1)보다 분명히 낮은 결합 energy를 갖게 된다.

2.2 진공장치

ESCA 측정은 일반적으로  $10^7$  mmHg 이하의 고진공에서 행한다. 진공도가 낮으면 광전자가 잔존 기체에 산란되어 spectrum 강도가 내려가거나, target가 손상받게 된다. 진공배기장치는 sorption pump( $\sim 10^{-4}$  mmHg), 유희전 pump와 유확산 pump( $\sim 10^{-6}$  mmHg), 이온 pump( $10^{-5} \sim 10^{-8}$  mmHg)를

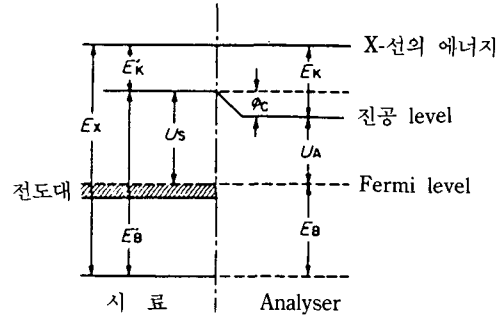


그림 4. 전자 결합에너지, 운동에너지 그리고 X선 에너지의 관계.

조합해서 사용하는데 pump oil에 의한 오염이 문제로 된다.

Carbon을 포함하지 않는 시료일의 경우에는 이 오염에 의한  $C_{1s}$ 전자의 peak를 기준으로 잡아서 peak의 위치를 결정할 수 있지만 소량의 carbon을 분석하는 경우에는 방해물질로 된다.

3. ESCA에 의한 분석의 종류

3.1 정정분석

3.1.1 원소분석

원자 내각전자의 결합에너지는 표 1에 나타낸 바와 같이 각각 고유한 값을 갖고 있기 때문에 구성원소를 검출해 낼 수 있다. 통상, 시료중에 포함되어 있는 원소를 예측할 수 있기 때문에 원소 분석은 이 예측을 전제로 하고 있다. 함유원소를 전혀 예측할 수 없을 때 결합에너지 값과 유사한 값의 원소가 존재하기 때문에 원소분석은 더 복잡해진다.

시료에 조사하는 X선의 에너지를  $E_x$ , 전자의 결합에너지를 진공기준으로  $E_B'$ , 광전자의 운동에너지를  $E_K'$ 라 한다면

$$E_K' = E_x - E_B' \tag{1}$$

라는 관계가 성립한다. 시료는 시료봉을 통해서 analyser와 접속되어 있기 때문에 양자의 Fermi level은 모두  $E_B$ 이지만, 시료와 analyser가 같은 재질이 아니기 때문에 그의 일함수  $U_s$ ,  $U_A$ 는 달라지고, 그 사이에 일함수 차에 대응한 접촉전위  $\Phi_C$ 가 생긴다. 시료로부터 방출된 광전자는  $E_K'$  만큼의 운동에너

표 1. 각 원소의 전자결합 에너지 (eV)<sup>6)</sup>

	1s <sub>1/2</sub> K	2s <sub>1/2</sub> L <sub>I</sub>	2p <sub>1/2</sub> L <sub>II</sub>	2p <sub>3/2</sub> L <sub>III</sub>	3s <sub>1/2</sub> M <sub>I</sub>	3p <sub>1/2</sub> M <sub>II</sub>	3p <sub>3/2</sub> M <sub>III</sub>	3d <sub>3/2</sub> M <sub>IV</sub>	3d <sub>5/2</sub> M <sub>V</sub>	4s <sub>1/2</sub> N <sub>I</sub>	4p <sub>1/2</sub> N <sub>II</sub>	4p <sub>3/2</sub> N <sub>III</sub>
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 A		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 Zn		1194	1044	1021	137	87		9				
31 Ga		1298	1143	1116	158	107	103	18				1
32 Ge		1413	1249	1217	181	129	122	29				3
33 As					204	147	141	41				3
34 Se					232	168	162	57				6
35 Br					257	189	182	70	69	27		5

	3s <sub>1/2</sub> M <sub>I</sub>	3p <sub>1/2</sub> M <sub>II</sub>	3p <sub>3/2</sub> M <sub>III</sub>	3d <sub>3/2</sub> M <sub>IV</sub>	3d <sub>5/2</sub> M <sub>V</sub>	4s <sub>1/2</sub> N <sub>I</sub>	4p <sub>1/2</sub> N <sub>II</sub>	4p <sub>3/2</sub> N <sub>III</sub>	4d <sub>3/2</sub> N <sub>IV</sub>	4d <sub>5/2</sub> N <sub>V</sub>	4f <sub>5/2</sub> N <sub>VI</sub>	4f <sub>7/2</sub> N <sub>VII</sub>	5s <sub>1/2</sub> O <sub>I</sub>	5p <sub>1/2</sub> O <sub>II</sub>	5p <sub>3/2</sub> O <sub>III</sub>		
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		3								
40 Zr	431	345	331	183	180	52	29		3								
41 Nb	469	379	363	203	205	58	34		4								
42 Mo	505	410	393	230	227	62	35		2								
43 Tc	544	445	425	257	253	68	39		2								
44 Ru	585	483	461	284	279	75	43		2								
45 Rh	627	521	496	312	307	81	48		3								
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								
49 In	826	702	664	451	443	122	77		16								
50 Sn	884	757	715	494	485	137	89		24								
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		1				38	20	
59 Pr	1511	1338	1243	951	931	305	237	218	114		2				38	23	
60 Nd	1576	1403	1298	1000	978	316	244	225	118		2				38	22	
61 Pm	1650	1472	1357	1052	1027	331	255	237	121		4				38	22	
62 Sm	1724	1542	1421	1107	1081	347	267	249	130		7				39	22	
63 Eu	1800	1614	1481	1161	1131	360	284	257	134		0				32	22	
64 Gd	1881	1689	1544	1218	1186	376	289	271	141		0				36	21	
65 Tb	1968	1768	1612	1276	1242	398	311	286	148		3				40	26	
66 Dy						416	332	293	154		4				63	26	
67 Ho						436	343	306	161		4				51	20	
68 Er						449	366	320	177	168	4				60	29	
69 Tm						472	386	337	180		5				53	32	
70 Yb						487	396	343	197	184	6				53	23	

	4s <sub>1/2</sub>	4p <sub>1/2</sub>	4p <sub>3/2</sub>	4d <sub>2/3</sub>	4d <sub>5/2</sub>	4f <sub>5/2</sub>	4f <sub>7/2</sub>	5s <sub>1/2</sub>	5p <sub>1/2</sub>	5p <sub>3/2</sub>	5d <sub>3/2</sub>	5d <sub>5/2</sub>	6s <sub>1/2</sub>	6p <sub>1/2</sub>	6p <sub>3/2</sub>	6d <sub>3/2</sub>	6d <sub>5/2</sub>	
	N <sub>I</sub>	N <sub>II</sub>	N <sub>III</sub>	N <sub>IV</sub>	N <sub>V</sub>	N <sub>VI</sub>	N <sub>VII</sub>	O <sub>I</sub>	O <sub>II</sub>	O <sub>III</sub>	O <sub>IV</sub>	O <sub>V</sub>	P <sub>I</sub>	P <sub>II</sub>	P <sub>III</sub>	P <sub>IV</sub>	P <sub>V</sub>	
71 Lu	506	410	359	205	195	7		57	28		5							
72 Hf	538	427	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	489	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	48	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	2		
91 Pa	1387	1224	1007	743	708	371	360	310	223		94							
92 U	1442	1273	1045	780	738	392	381	324	260	195	105	96	71	43	33	4		
93 Np	1501	1328	1087	817	773	415	404	338	283	206	109	101						
94 Pu	1558	1377	1120	849	801	422		352	279	212	116	105						
95 Am	1617	1412	1136	879	828	440		367	290	220	116	103						
96 Cm								382										
97 Bk								398										
98 Cf								419										
99 Es								435										
100 Fm								454										
101 Md								472										
102 No								484										
103 Lr								490										
104 Ku								500										

지를 갖고 있지만 analyser에 들어가면  $\Phi_c$ 의 영향을 받아서  $E_K$ 로 된다.

$$E_K = E_K' + \Phi_c = E_X - E_B - U_A \quad (2)$$

3.1.2 상태분석

원자의 화학결합 상태가 변하면, 결합에너지는 많은 경우 수 eV 정도 변화하기 때문에 이 chemical shift를 구함으로써 화학결합 상태를 알 수 있다. 예를 들면 납의 경우, Pb 4f<sub>7/2</sub> level의 전자 peak는 순수한 금속일 때 결합 energy E<sub>b</sub>=138.1 eV이지만, 산화되어 PBO가 되면 peak 위치가 E<sub>b</sub>=139.7 eV로 변하고, 같은 2가의 흑연이라 할지라도 PbCl<sub>2</sub>의 경우에는 E<sub>b</sub>=140.2 eV에서 peak가 나타난다.

납화합물의 chemical shift

시 료	E <sub>b</sub> (Pb 4f <sub>7/2</sub> )	Chemical shift
Pb	138.1 eV	0 eV
PbO	139.7 eV	1.6 eV
PbCl <sub>2</sub>	140.2 eV	2.1 eV

이와 같이 화학결합 상태가 달라지면 peak의 위치가 변하는 현상을 chemical shift라 부르고 이 chemical shift를 측정함으로써 화학결합 상태에 대한 정보가 얻어진다.

3.2 정량분석

Peak 면적비, 혹은 전체를 100으로 잡아 규격화함으로써 대략적인 정량분석은 가능하지만, 여기에 후술하는 몇 가지 조건이 필요하다.

3.3 분석가능한 고체표면의 깊이

ESCA에 사용되는 X선은 분석정밀도를 높여주기 위해서 선풍이 좁은 연(軟) X선을 이용하는데 시료 표면으로부터 수백 Å 깊이까지의 감쇠는 무시할 수 있기 때문에 분석 가능한 깊이는 고체내 전자의 평균자유행로에 따라서 결정된다.

고체내에서 전자의 평균자유행로는 대단히 작기 때문에 그림 4 식 (1)이 성립가능한 운동에너지로 갖고 있는 광전자가 기껏해야 수십 Å 정도의 깊이인데, 이 분석되는 깊이를 광전자의 탈출 깊이(escape depth)라 부른다.

$$E_K' = K_X - E_B' \quad (3)$$

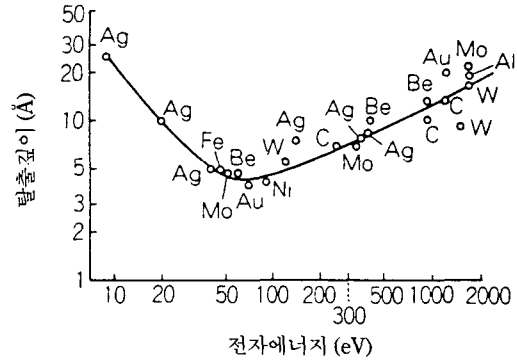


그림 5. 전자의 평균자유행로와 금속내의 운동에너지.

그림 5에 탈출 깊이의 예를 나타냈다.<sup>1)</sup> 1000 eV의 운동에너지를 갖고 있는 전자의 평균 자유행로가 금속 속에서 5-20 Å, 산화물 속에서 15-40 Å이다.

4. 시료의 조제와 설치

시료를 조제할 때 다음 사항에 주의를 기울인다.

① 시료가 고체라면 block, 판상, 분말 어느 것이나 가능하다. 분말의 입도는 작을 수록 시료대에 정착하기 쉽다.

② 10<sup>-7</sup>~10<sup>-8</sup>의 고진공속에서 측정하기 때문에 사전에 수분과 같은 휘발성 물질을 제거해 놓는다. 휘발성 물질을 제거할 때 확산 pump를 쓰는 것이 바람직하다.

더욱 X-선의 조사나 조사에 의한 가열에 의해서 분해하기 쉬운 물질일 경우에는 시료봉에 액체 N<sub>2</sub>를 흘려, 저온으로 측정하지 않으면 안된다. 가열상태에서 측정하면 analyser의 진공도가 낮아지기 때문에 불가능하다.

③ 흡습성 화합물이나 공기산화물을 받기 쉬운 물질은 glass ampule에 봉입해서 분석용으로 제공한다.

그림 6에 filter형 analyser를 갖는 장치의 시료 봉과 시료 holder를 나타냈다. 시료 holder a의 지름은 6 mm로써, 시료 형상에 따라서 다른 시료 holder를 사용하는 것이 좋지만, 어떤 경우에도 시료가 지름 6 mm의 원으로부터 빠져 나오지 않도록 하고, 또 두께(높이)가 시료 holder 윗면보다 2-3 mm를 넘어서면 안된다. 시료가 지름 6 mm인 원보다 더 크면 열전자의 유입을 막는 두께 2μ의 Al막이 파

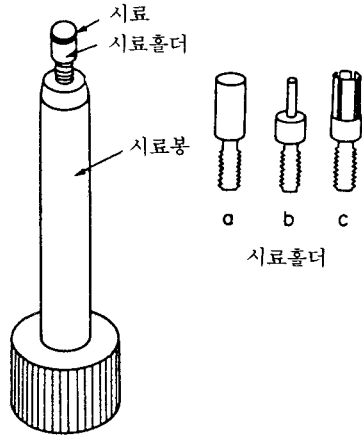


그림 6. 시료봉과 시료 holder.

1. 시료 holder-a : 분말이나 유연한 sheet
  2. 시료 holder-b : 금속판과 같은 딱딱한 판상 물질
  3. 시료 holder-c : block
- 시료 holder a, b를 사용할 때는 양면 tape나 carbon paste로 시료를 접착하고, 시료가 block인 경우에는 시료 holder-c에 끼워 넣는다.

괴되어 측정 불가능하게 되고, 시료면이 지나치게 높으면 시료표면 전체에 X-선이 닿지 않게 된다.

### 5. Chart 보는 방법

#### 5.1 세로축과 가로축

Chart는 시료에 포함되어 있는 원소의 내각전자의 광전자가 spectrum을 나타낸다. 가로축은 원자핵에 대한 광전자의 결합에너지(binding energy)로서 단위는 eV, 세로축은 광전자의 강도로서 cps/cm(cps = counts per second)로 표시된다.

#### 5.2 대전보정 (帶電補正)

측정중 시료로부터는 끊임없이 광전자가 방출되기 때문에 시료는 전기적인 puls로 대전한다. 특히 시료가 절연체인 경우에는 puls charge가 커진다. 이 때문에 spectrum은 정확한 위치보다 수 eV 높은 energy 쪽으로 나타나기 때문에 대전보정을 행하지 않으면 안된다. 이를 위해 analyser의 앞처리실에서 미리시료에 얇은 금을 증착시키고 Au 4f<sub>5/2, 7/2</sub>의 전자 결합 energy(87.83 eV)를 기준으로 해서 보정을 행

하던가, 혹은 analyser를 오염시키고 있는 pump oil의 C<sub>1s</sub>전자 결합 energy(284 eV)를 기준으로 해서 대전을 보정한다.

### 5.3 광전자 spectrum의 예

#### 5.3.1 불소화한 금속표면의 분석

그림 7, 8에 600°C에서 24시간, F<sub>2</sub> gas와 반응시킨 금속 Al, Mg의 광전자 spectrum을 나타냈다. 그림 7 g의 Al<sub>2p</sub>전자 spectrum을 70.7, 73.6, 76.0 eV의 3개 peak로 나누어 놓으면, 각각 Al-Al, Al-O, Al-F 결합에 대응한다. 산화물, 불화물로 되어 있는 Al의 peak는 금속 Al보다 높은 energy쪽에 나타난다. 일반적으로 전기음성도가 높은 원소와 결합하면 peak 위치는 이와 같이 고 energy 쪽으로 shift하고, 전기음성도가 낮은 원소와 결합하면 낮은 energy 쪽으로 shift한다. 그러나 O와 F의 1s 전자 spectrum은 O와 F가 각각 1개의 화학결합 상태 밖에 갖지 않기 때문에 단일 peak를 531.5, 686.7 eV로 줄 뿐이다. ESCA에서는 Ar<sup>+</sup> beam을 시료표면에 조사(照射)해서 표면을 깎아내고, 길이 방향의 변화를 분석할 수 있다. 5.5 kV의 전압으로 가속된 Ar<sup>+</sup>beam에 나타낸 것처럼 표면의 불소화 피막이 깎아짐에 따라서 금속 Al과 산화물의 peak가 커지고, 불소화합물의 peak는 작아진다.

한편 Mg의 경우는 그의 chemical shift가 작기 때문에 60분간 Ar<sup>+</sup>을 조사해도 Mg-Mg, Mg-O, Mg-F의 3종류 화학결합에 대응하는 peak는 명확하게 분리되지 않고, spectrum이 약간 광폭화 될 뿐이다.

#### 5.3.2 불소고분자들의 불소농도에 따른 chemical shift

Polyethylen-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-에 전기음성도가 큰 F를 도입하면, C<sub>1s</sub>전자의 spectrum은 그림 9와 같이 peak 위치가 고 energy 쪽으로 shift 한다. -(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-은 283.1 eV에 단일 peak를 나타낼 뿐이지만 H가 1개 F와 치환되면 F가 결합한 C 즉 -CHF-의 C<sub>1s</sub>전자 spectrum도 283.4 eV로 약간 shift 한다. F가 2개 도입되면 이 경향이 현저해지고, -CF<sub>2</sub>-의 283.7 eV로 변화한다. H가 모두 F로 치환되면 2개의 C는 등가(等價)로 되기 때문에 C<sub>1s</sub>전자의 peak는 다시 1개로 된다.

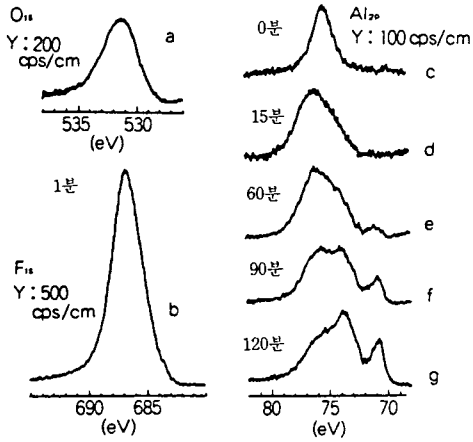


그림 7. 불소화된 Al의 ESCA spectrum.  
a, b: Ar<sup>+</sup>을 1분간 조사하고, 약 10 Å 피막을 제거한 시료의 F<sub>1s</sub>, O<sub>1s</sub>전자 spectrum, c-g: Ar<sup>+</sup>을 120분까지 조사하고, 약 1200 Å의 깊이까지 변화를 나타내는 Al<sub>2p</sub>전자의 spectrum, y: 측정감도(cps/cm).

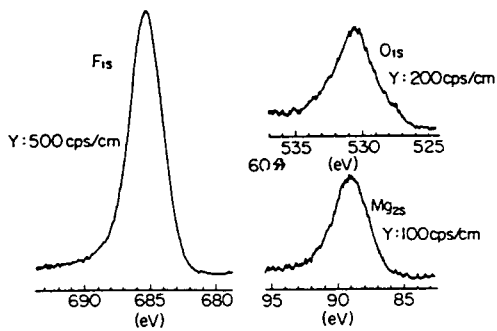


그림 8. 불소화한 Mg의 ESCA spectrum.  
Ar<sup>+</sup>을 60분간 조사하여, 약 600 Å 피막을 제거한 시료의 F<sub>1s</sub>, O<sub>1s</sub>, Mg<sub>2s</sub>전자 spectrum, Y: 측정감도(cps/cm).

5.3.3 크롬화합물의 chemical shift

그림 10에서 크롬의 산화수가 커질수록 크롬의 spectrum은 높은 energy 쪽으로 shift하고 있다(Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cr<sup>3+</sup>, CrO<sub>2</sub>-Cr<sup>4+</sup>, K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-Cr<sup>6+</sup>).

표 2에 각 원소의 spectrum peak 위치를 나타냈다. 이 값은 실험 혹은 계산에 의해서 구해는 것으로 정성분석할 때 기준이 되는 것이다.

5.4 위성 (satellite) peak

ESCA spectrum에서는 왕왕 몇개의 satellite라

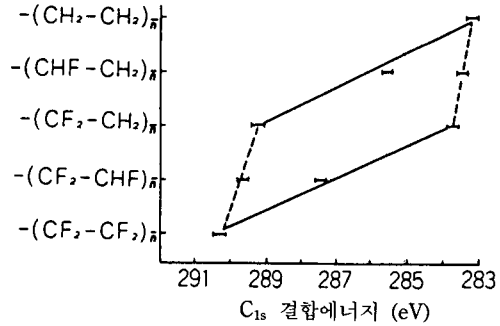


그림 9. 일련의 불소 고분자의 불소농도에 따른 chemical shift.

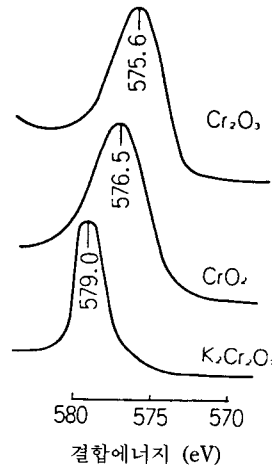


그림 10. 크롬화합물의 chemical shift.

부르는 복수 peak가 나타난다. 이들은 표 2에 나타내지 않은 것으로 현재 다음과 같은 것이 알려지고 있다.

① Auger 전자

X선 조사에 의해서 내각의 전자가 광전자로 튀어나오고, 그 궤도에 외측궤도의 전자가 떨어져 들어가 안정화할 때, 안정화에 의한 energy가 1차 X선으로 방출되지 않고, 그림 1과 같이 다시 그 외측의 전자를 때려 내보내는데 사용되는 것이 있다. 이와같이 방출되는 전자를 Auger 전자라 부르고, 가벼운 원소에 많다.

② 교환상호작용<sup>5)</sup>

원자(분자)가 부대(不對) 전자를 갖고 있을 때, 방출되는 전자(혹은 그것의 대전자로서 같은 궤도를



표 2. 각 원소의 광전자 peak 상대강도<sup>6)</sup>Mg K $\alpha$ 로 측정된 경우(Al K $\alpha$ 의 경우)

	1s	2s	2p	3s	3p	3d
Li	0.03 (0.02)	—	—	—	—	—
Be	0.09 (0.07)	—	—	—	—	—
B	(0.18)	—	—	—	—	—
C	0.25 (0.27)	—	0.009	—	—	—
N	0.4 (0.4)	—	0.013	—	—	—
O	0.6 (0.6)	0.03 (0.02)	0.015 (0.01)	—	—	—
F	1.0 (1.0)	0.045 (0.04)	0.021 (0.02)	—	—	—
Na	2.0 $\pm$ 15% (2.0)	0.24 (0.13)	0.14 (0.08)	—	—	—
Mg	— (3)	0.19 $\pm$ 15% (0.15)	0.14 $\pm$ 15% (0.10)	—	—	—
Al	—	0.20 (0.22)	0.22 (0.18)	—	—	—
Si	—	0.36	0.52	—	—	—
P	—	0.23	0.43 (0.3)	—	—	—
S	—	—	0.46 (0.35)	0.05	0.07	—
Cl	— (0.25)	0.28 (0.42)	0.54 (0.04)	0.04 (0.05)	0.04	—
K	—	0.5	1.0 (0.9)	0.10 (0.08)	0.21 (0.12)	—
Ca	—	—	1.35 (0.8)	0.08 (0.06)	0.20 (0.12)	—
Sc	—	—	1.5	—	0.23	—
Ti	—	—	1.2 (0.9)	—	0.17 (0.11)	—
V	—	—	1.4 $\pm$ 20% (0.9)	—	0.16 $\pm$ 20% (0.11)	—
Cr	—	—	1.3 $\pm$ 40% (1.1)	—	0.2 $\pm$ 40% (0.18)	—
Mn	—	—	1.15 (1.0)	—	0.3 (0.15)	0.09 (0.03)
Fe	—	—	1.15 (1.8)	—	0.32 (0.25)	0.08 (0.06)
Co	—	0.90	1.2 (2.1)	0.25 (0.07)	0.5 (0.28)	0.09 (0.1)
Ni	—	—	1.15 (1.7)	0.23	0.56 (0.37)	0.26 (0.08)
Cu(I)	—	—	1.9 (3.0)	0.25	0.62 $\pm$ 20% (0.4)	0.46 $\pm$ 20% (0.15)
Cu(II)	—	—	1.9 (1.5)	—	0.7 (0.3)	0.33 (0.12)
Zn	—	—	2.2 (3.2)	0.4	0.57 $\pm$ 40%	0.4 $\pm$ 40% (0.25)
Ga	—	—	2.1 (4)	0.45	0.6 (0.45)	0.6 (0.4)
Ge	—	—	— (4)	0.2	0.3 (0.4)	0.3 (0.4)
As	—	—	— (3)	—	0.33 (0.38)	0.45 (0.48)

	3s	3p	3d	4s	4p	4d	5p
Se	—	0.31 (0.5)	0.5 (0.5)	—	—	—	—
Br	0.2	0.5 (0.5)	0.6 (0.55)	—	0.11 (0.08)	—	—
Rb	0.2	0.6 (0.7)	0.6 (0.6)	—	0.18± 25% (0.10)	—	—
Sr	—	0.75 (0.8)	1.72± 30% (0.8)	—	0.23 (0.2)	—	—
Y	—	1.05± 20% (0.85)	1.3± 20% (0.9)	0.55± 50%	— (0.2)	—	—
Zr	—	0.6 (0.8)	1.5 (1.2)	—	0.18 (0.2)	—	—
Nb	—	0.55 (0.8)	1.35± 30% (1.2)	—	0.10± 40% (0.2)	—	—
Mo	—	0.6	1.6	—	0.18	0.1?	—
Ru	0.07	0.47 (0.8)	2.0 (1.8)	0.065	0.21 (0.14)	0.16	—
Rh	0.075	0.4 (1.1)	1.9 (2.1)	0.04	0.16 (0.2)	0.2± 50% (0.2)	—
Pd	0.05	0.5 (0.6)	2.15 (1.9)	0.05	0.085 (0.1)	0.28± 25% (0.2)	—
Ag	0.03	0.4 (0.8)	2.45 (2.5)	0.04	0.09 (0.1)	0.3± 20% (0.35)	—
Cd	0.05	0.6 (1.0)	3.35 (3.0)	0.055	0.095 (0.1)	0.63± 25% (0.5)	—
In	—	0.75	4.5± 15% (4.0)	—	0.095	0.95± 15% (0.7)	—
Sn	0.1	0.88	3.95± 25% (5.0)	0.15	—	0.9± 45% (0.8)	—
Sb	—	0.65	5.35 (6.0)	0.115	0.135	1.1± 25% (1.0)	—
Te	—	0.43	4.5± 35% (4.0)	0.115	0.09	0.93± 50% (0.7)	—
I	—	0.31	3.9 (4.0)	—	—	0.75± 20% (0.6)	0.06 (0.05)
Cs	—	—	4.05 (6.5)	—	0.65	0.71 (1.3)	0.10
Ba	—	—	3.9 (5.5)	—	—	1.1± 15% (1.3)	0.14± 20% (0.15)

	3d	4d	4f	5p
La	3.35± 25% (2)	1.33± 40% (1.0)	—	—
Ce	2.4± 15% (2)	0.65± 20% (0.5)	0.11	0.25± 20% (0.1)
Pr	1.8± 25% (2)	0.71± 25% (0.4)	0.09	0.23± 35% (0.07)
Nd	2.2± 20% (3)	0.73± 20% (0.5)	0.18	0.17 (0.06)
Sm	2.2 (2.3)	0.62± 15%	0.29± 30% (0.15)	0.22
Eu	2.2 (2.2)	0.85	0.35 (0.2)	0.21 (0.15)
Gd	— (3)	0.98 (0.8)	0.48 (0.3)	0.24± 15% (0.1)
Tb	—	0.83	0.57	0.33
Dy	—	0.46± 40% (0.4)	0.24 (0.2)	0.22 (0.07)
Ho	—	0.72 (0.25)	0.34 (0.25)	0.31
Er	—	0.99± 30% (0.5)	0.58 (0.3)	0.34 (0.15)
Tm	—	0.95 (0.4)	0.75 (0.35)	0.17
Yb	—	0.7± 25% (0.6)	0.97 (0.5)	0.28± 35% (0.25)
Lu	—	1.3 (0.5)	2.34± 30%(?) (0.75)	0.45± 25%

\* 다음 페이지 계속

접한전자)와 부대전자간의 교환작용에 의해 spin 상태로 에너지 차이를 일으키고, spectrum이 일어난다. 3d 화합물(Mn, Fe 화합물)에 있어서 3d 준위에 부대전자가 존재하는 경우, 속 껍질에 생긴 정공(正孔)과의 다중결합에 의해서 몇 개의 준위로 분열을 일으킨다.

### ③ 배치간 상호작용<sup>5)</sup>

일반적으로 다르게 된 전자배치로부터 같은 대칭성을 갖는 상태가 일어나고, 2개의 전자배치 energy값이 그다지 다르지 않을 때 상호 혼합되어 다시 일정한 상태를 만든다. Rb가 여기한 다음 최종상태는  $2S^14P^6(^2S)$ 이지만, 그 상태는 다른 2전자 여기(勵起)인  $4S^24P^45S$ 나  $4S^24p^44d$ 에 의해서도 만들어

지고, 주 peak보다 각각 9.6 eV, 12.5 eV 높은 위치에 satellite peak로서 나타난다.

### ④ 정전장(靜電場)<sup>5)</sup>에 의한 분열

Th나 U 등 무거운 원자 금속 혹은 그 화합물에서는  $5p_{3/2}$ 와 같은 특정준위 만이 분열한다. 이것은 내부전장의 영향 혹은 화학결합에 의해 6p나 다른 외부궤도의 대칭성이 변화하기 때문에 생긴다.

### ⑤ Shake up 및 shake off<sup>5)</sup>

여기광에 의해서 내각전자가 방출되는 과정에서, 최 외각전자가 여기되거나, 혹은 연속적으로 방출되거나 한다. 이때 전자를 shake up, 후자를 shake off라 부른다.

\* 표 2. 계속

	4p	4d	4f	5s	5p	5d	6p
Hf	—	0.85 (0.8)	1.45 (0.9)	—	—	—	—
Ta	—	0.71 (1.0)	1.7 (1.4)	—	—	—	—
W	—	0.6	1.7	—	—	—	—
Re	0.3	0.6 (0.8)	2.1± 15% (1.8)	0.2	—	0.12	—
Os	0.25 (0.3)	0.8 (1.0)	2.65 (1.3)	0.23	0.17 (0.3)	—	—
Ir	0.25 (0.5)	0.85 (1.2)	2.6 (1.8)	0.2	—	0.20 (0.25)	—
Pt	0.2 (0.3)	0.6 (0.9)	0.25 (1.8)	0.26 —	0.15	0.25 (0.4)	—
Au	0.25 (0.35)	0.65 (0.9)	2.5 (2.2)	—	0.07 (0.05)	0.21 (0.3)	—
Hg	0.3	0.6 (0.8)	2.5 (2.4)	0.1	—	0.22 (0.25)	—
Tl	0.25	0.63± 40% (1.0)	3.1 (2.5)	—	0.1	0.48 (0.4)	—
Pb	—	0.55 (0.9)	3.9± 20% (3.2)	—	—	0.45± 20% (0.5)	—
Bi	—	0.72± 20% (1.0)	4.3± 30% (3.5)	—	—	0.55 (0.5)	—
Th	—	0.84± 30% (1.2)	6.8± 30% (7)	—	—	0.9± 25% (1.0)	0.23
U	—	0.7± 30% (1.3)	3.1 (7)	—	—	0.41 (0.9)	0.05 U5f 0.11

### 5.5 정량분석

ESCA에 의한 정량분석은 일반적으로 곤란하다.

이것은 다음과 같은 이유 때문이다.

① 표 2와 같이 각 원소의 광자 peak의 상대강도가 달라진다.

② 어떤 원소의 표면농도는 같을지라도 시초의 형태에 따라서 방출되는 광전자의 양이 달라진다.

③ 장치의 사용과 더불어 target의 표면이 오염되어 방출되는 X선이 감소하고, 또 analyser로 열전자의 유입을 막고 AI 막이 열화해서 base line이 상승한다.

각 원소 peak의 상대강도 차이에 대해서는 표 2의 값을 이용해서 보정해 주면 좋지만 시료의 표면상태

차이를 정확하게 평가하기는 곤란하다. 또 ③과 같은 이유 때문에 장치자체의 검출능력이 시간과 더불어 나빠지고 다른 시간대에 측정된 data를 단순히 비교할 수는 없다. 비교를 행하기 위해서는 단시간에 연속적으로 측정해야 한다. 따라서 1개의 시료에 포함되어 있는 몇 개의 원소 peak를 연속적으로 측정하는 경우나 1원소에 대하여 원래의 peak와 shift된 peak가 얻어질 경우에는 그들의 peak 면적비, 또는 전체를 100%로 해서 규격화하면 상호 비교할 수 있는 data가 얻어진다. Peak 면적이나 그 무게는 다음 식에 따라 계산한다.

$$\text{peak 면적} = \text{chart로부터 구해지는 peak의 면적 (또는 그 무게)} \quad (\text{또는 그 무게})$$

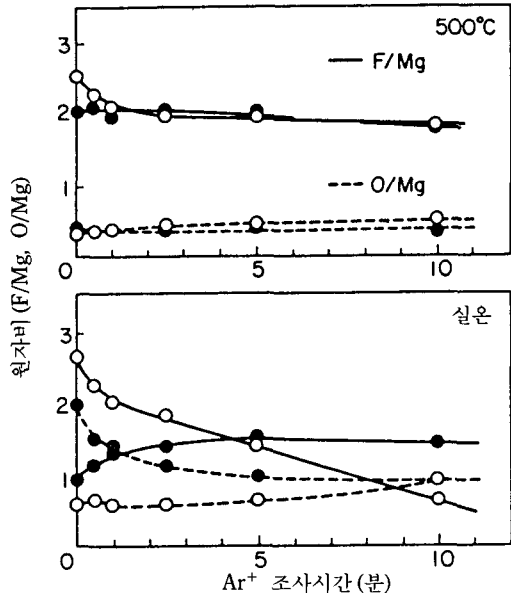


그림 11. F<sub>2</sub> gas로 불소화한 Mg 표면의 F/Mg, O/Mg의 변화.

○ 불소화 직후, ● 물에 30분 침지한 경우.

$$\text{원자비} = \frac{\text{F 또는 O의 peak 면적}}{\text{Mg의 peak 면적}}$$

$$\times \frac{1}{\text{상대강도}} \times \frac{\text{측정강도}}{100} \quad (4)$$

Chart로부터 구해지는 peak 면적(또는 무게): peak 면적을 측정하거나 또는 chart의 copy를 뜨고, 각 peak를 잘라내서 항습상태를 만든 다음 그 무게를 측정해서 계산한다.

상대강도: 표 2에서 구한다(표 2의 상대강도는 F<sub>1s</sub> 전자의 peak를 기준으로 표시하고 있다).

측정강도: 측정시 장치의 조작 panel에서 읽는다.

그림 11, 12의 원자비, 농도는 식 (4)로부터 계산한 각 원소의 peak 면적 또는 무게를 다음 식에 대입하여 계산한다.

$$\text{F 농도} = \frac{\text{F의 peak 면적}}{\text{F의 peak 면적} + \text{O의 peak 면적}} \times 100$$

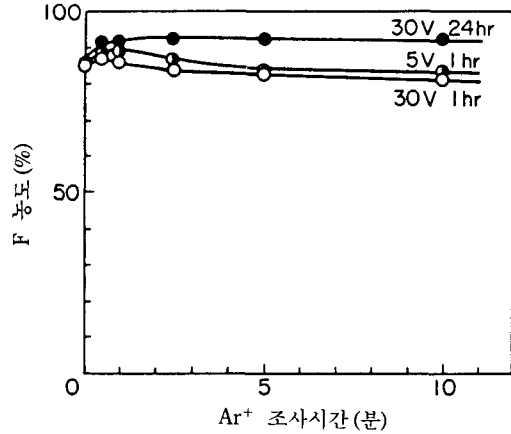


그림 12. 무수(無水) HF 중에서 양분극(陽分極)에 의해 불소화한 Mg 표면의 F 농도의 변화.

$$\text{원자비} = \frac{\text{F 또는 O의 peak 면적 또는 그 무게}}{\text{Mg의 peak 면적 또는 그 무게}}$$

$$\text{F 농도} = \frac{\text{F의 peak 면적 또는 그 무게}}{\text{F의 peak 면적} + \text{O의 peak 면적 또는 그 무게 또는 그 무게}} \times 100$$

### 참고문헌

1. W.M. Riggs and M.J. Parker, "Methods and Phenomena 1, Methods of Surface Analysis", edited by A.W. Czanderna, Elsevier Scientific Publishing Company (1975).
2. D. Briggs and M.P. Seah, "Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy", John Wiley and Sons (1983).
3. D.W. Dwight, T.J. Fabish, H.R. Thomas, J.J. Pireaux, J. Riga, R. Caudano and J. Verbist, "Photon, Electron and Ion Probes of Polymer Structure and Properties", ACS Symposium Series 162 (1981).
4. X線 光電子分析裝置 ESCA 650 B 解説書, 島津製作所.
5. 染野 檀, 安盛岩雄編, 「表面分析」, 請談社サイエンス (1976).
6. 中島 剛, 機器分析の てひき, 化學同人 (1984).