

# X-선 광전자 분광법

## (X-ray Photoelectron Spectroscopy)

金 宅 濟

(경기대학교수·화학/분자 운영자문위원)

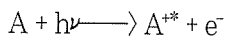
전자분광 화학분석법(Electron Spectroscopy for Chemical Analysis : ESCA)은 20여년전까지만 해도 화학분야보다는 물리학이나 금속재료과학의 연구에 많이 활용 되었다. 그러나 최근 10여년 동안 ESCA는 특히 고체표면과 계면의 구성원소나 그의 화학결합 상태를 밝혀내는 전자분광법의 하나로 금속, 촉매, 반도체 소자재료, 세라믹스, 박막, 고분자피막 등의 연구에 널리 이용되면서 새로운 연구분야로 각광받고 있다.

이 분석법은 X-선을 이용한 광전자 분광법이므로 그 측정원리에 근거하여 X-선 광전자 분광법(X-ray Photoelectron Spectroscopy : XPS)이라고도 부른다.

### 원리 및 이론

일정한 에너지의 광자(광자로는 주로 soft X-ray인 Al K $\alpha$  1486.6 eV과 Mg K $\alpha$  1253.6 eV를 사용한다)를 원자나 분자에 쬐면 들뜬이온과 광전자

가 발생된다.



위 식에서 A는 원자나 분자이고,  $h\nu$ 는 X-선 광자의 특성에너지이며,  $A^{*+}$ 는 여기된 이온이고,  $e^{-}$ 는 광전자이다. 이때 방출된 광전자의 운동에너지는 분석기와 검출기에서 정확히 측정된다.

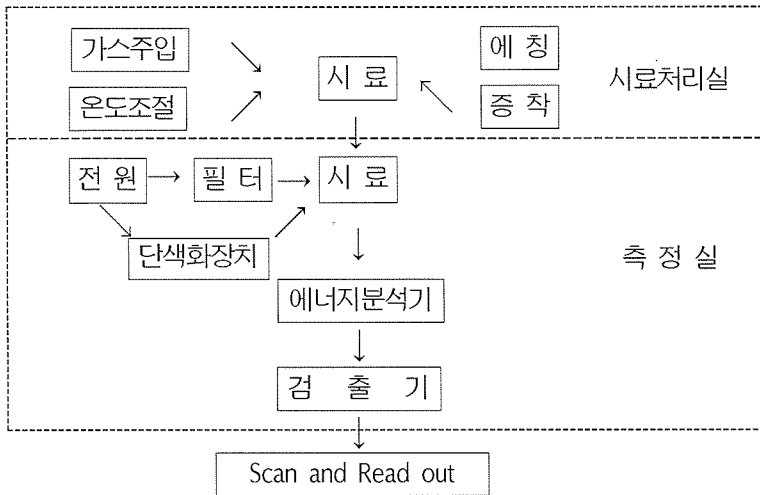
방출된 광전자의 운동에너지  $E_k$ 는 X-선 광자의 특성에너지  $h\nu$ 에서 core 준위의 결합에너지  $E_b$ 와 분광계의 일함수  $\phi$ 를 뺀 값이 된다.

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

조사된 광전자의 에너지( $h\nu$ )는 알 수 있으며,  $E_k$ 는 측정할 수 있고,  $\phi$ 도 측정가능 함으로써, 원자내에서의 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 관측하므로써 표면의 조성, 화학적 결합상태 및 구성원소를 정량분석할 수 있다.



### ◇XPS장비의 구성도



### 장 치

XPS 장치는 시료 처리실과 측정실로 구성되어 있다. 시료 처리실에서는 피크위치를 보정하기 위한 표준물질의 증착, 오염된 고체표면의 커팅, 깊이 방향의 조성변화를 조사하기 위한 이온 에칭, 온도변화에 대한 반응메카니즘 규명을 위한 온도제어, 가스처리 등이 행하여 진다. 측정실에는 시료를 여기시키는 전원, 시료로부터 방출되는 광전자의 에너지를 분별하는 에너지 분석기, 전자검출기 등으로 되어 있다. 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 사용하므로써 기름 오염이 없고, 초고진공을 얻기 쉬우며, 가스 종류에 의해 배기정도의 변화가 적다.

XPS에서 분석할 수 있는 시료 형태로는 고체, 액체, 기체들이나 진공문제 때문에 사용되고 있는 대부분이 고체시료이다.

### 분석 및 응용

〈원소분석〉 원소의 확인을 위해서는 전에너지 영역을 survey 혹은 wide scan( $0-1100$  eV)한다. 이때 구성원소들은 고유한 광전자선을 나타내므로 원자번호 3번 이상의 원소 분석이 가능하다.

〈상태분석〉 결합에너지는 화학적 환경에 따라 다르다. 즉, 원자의 화학결합 상태가 다르면 결합에너지의 값은 보통 eV가 변화하므로 이 변화된 값(chemical shift)에서 화학결합 상태와 원자가 전자의 상태를 확인할 수 있다.

〈정량분석〉 시편의 표면에서 나오는 광전자 피크의 면적이나 높이를 이용하여 구성 원소의 조성비나, 원소를 정량할 수 있다. XPS의 정량분석에는 두가지 방법이 있는데 하나는 상대

감도계수 또는 표준시료에 의한 검량선법이고, 다른 하나는 세기인자를 가정하여 원소농도를 구하는 방법이다.

〈수직분포 분석〉 수직분포 분석이란 시료표면에 에너지가 큰 불활성 기체로부터 발생시킨 양이온( $Ar^+$ )을 충돌시킴으로써 표면을 분당 수 Å씩 깎아내면서 수천 Å까지의 깊이에 따른 조성변화와 화학적 상태변화를 분석하는 방법이다.

이 밖에도 많은 응용분야가 있지만 대표적인 것은 아래와 같다.

- ① 금속재료의 표면산화상태, 부식 상태, 부동태피막, 내식성, 도장성, 밀착성 등의 구조 해석.
- ② 반도체기술 개발을 위한 여러 가지 실험조건에 의한 표면, 계면상태 규명.
- ③ 무기산화물, 촉매, 세라믹스 등의 산화상태 및 화학종의 분포 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 다른 표면 분석 방법(RBS, AES, SIMS)이나 그 외 분석 방법과 상호 보완해 사용하면 극복할 수 있다.

현재 국내에는 VG(국내대리점 VG Korea 548-2983), Perkin Elmer(신우과학 569-7511) Kratos(한국 ITS 540-4360) 등으로부터 구입한 20여대가 대학, 연구소, 기업체 등에서 사용하고 있다. 구입 가격은 미화 50~70만불 정도이다. **SI**