

X-선 광전자 분광법의 고분자 기술에의 응용

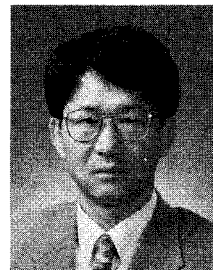
김 용 주 · 고 장 면

1. 서 론

고분자는 플라스틱, 고무, 섬유, 도료, 접착제 등 재료과학에서 점점 더 널리 이용되어지고 있다. 고분자의 특성평가에 광전자 분광법(XPS, X-ray photoelectron spectroscopy) [XPS는 역사적으로 초기에 화학분석을 위한 전자분광법(ESCA, electron spectroscopy for chemical analysis)이라 불렀고 현재 ESCA와 XPS 용어 모두 사용되고 있으나 그 응용의 범위가 화학분석을 위한 전자분광법보다 더 광범위하여 XPS가 더 적절한 용어라고 받아들여지고 있으므로 이하 XPS란 용어를 사용]은 다른 분석법에 비하여 두 가지 면에서 유리한 점이 있다. 첫째, 분석을 위한 시료의 전 처리가 필요 없으며 둘째로는 표면 층에 대한 감도가 우수하다는 점이다. 본 총설에서는 고분자 표면의 해석에 이용되는 XPS의 기본원리, 금속이나 반도체시료에 비하여 고분자 시료의 특성 및 취급, 고분자 물질을 연구함에 있어서 XPS로부터 얻을 수 있는 정보 등을 고찰해 보고자 한다. 특히 고분자 물질의 특성평가에서 실험적으로만 평가되고 있었던 접착력의 개선을 위한 고분자 표면 변형의 예를 들어 XPS의 응용이 고분자 기술의 개선에 어떻게 성공적으로 적용되는지를 살펴보고자 한다.

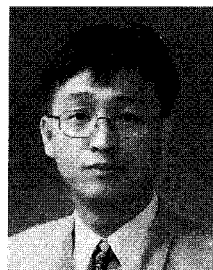
2. XPS의 원리

XPS는 현재 원자, 분자, 고체, 표면의 특성을 연구하는데 광범위하게 이용되고 있다. XPS의 기본원리는 1905년 빛이 시료에 조사되었을 때 빛의 광자(photon)가 시료의 원자 내에 양자화되어 있는 전자로 에너지가 전달되어 그 결과 에너지의 손실 없이 전자가 방출된다는 Einstein의 광전효과(photoelectric effect)에¹ 기초를 두고 있다. 그러나 이 분



김용주

1985 부산대학교 화학교육과(학사)
1985~ 부산대학교 화학과(석사)
1987
1988~ University of Hawaii,
1995 화학과(박사)
1991~ Lawrence Berkeley National
1995 Laboratory(방문 연구원)
1995~ Pacific Northwest National
1998 Laboratory(박사후 연구원)
1998~ 대전산업대학교 공업화학과 교수
현재



고장면

1984 고려대학교 화학공학과(학사)
1989 한국과학기술원 화공과(석사)
1995 한국과학기술원 화공과(박사)
1987~ 한국과학기술연구원 고분자재
1992 료연구실, 연구원
1995~ 한국타이어 중앙연구소, 선임
1996 연구원
1996~ 전력연구원, 선임연구원
1997
1997~ 대전산업대학교 공업화학과 교수
현재

Applications of XPS in Polymer Technology

대전산업대학교 공업화학과(Yong Joo Kim and Jang Myoun Ko, Department of Chemical Technology, Taejon National University of Technology, Taejon 300-717, Korea)

석법이 화학분석에 널리 응용된 것은 비교적 최근의 일이다. 이 분야의 연구가 지연되게 된 중요한 요인은 시료로부터 방출된 전자를 효과적으로 검출하기 위해 측정장치를 초고진공(UHV, ultra-high vacuum)으로 만드는 기술의 부족과 전자의 에너지스펙트럼을 고 분해능으로 측정하는데 필요한 공학적 기술의 부족을 들 수 있다. 실제 오늘날 이용되는 XPS의 실험장치와 이론은 1960년대 스웨덴의 물리학자 K. Siegbahn에^{2,3} 의하여 개발되었으며 그는 그 공로로 1981년 Nobel 물리학상을 받았고 이 분광법을 화학분석을 위한 전자분광법(ESCA)으로 명명하였다. ESCA라고 명명한 이유는 아래의 설명에서 명확히 되겠지만 이 분광법은 시료원자의 조성에 대한 정보와 구성성분 원자의 화학적 구조와 산화상태에 대한 정보를 동시에 제공하기 때문이다.

XPS 측정의 기본원리를 그림 1에 도시하였다. 분석하고자 하는 시료를 초고진공하에 도입하고 X-선 영역의 광자를 시료에 조사한다. 조사된 광자와 표면 층에 존재하는 원자의 내부전자(core electron)의 상호작용으로 광자의 전체 에너지가 내부전자로 에너지 전이가 일어나고, 광자의 에너지가 내부전자의 결합에너지(BE)보다 크다면 시료 표면으로부터 전자(광전자, photoelectron)가 방출된다. 방출된 전자는 전자의 운동에너지에 따라 분리되고 계수되어 방출된 전자의 에너지에 대하여 방출된 전자의 수(또는 전자살의 세기)를 도시하면 XPS 스펙트럼이 얻어진다. 이 과정에 대한 기본 원리는 Einstein이 설명한 아래의 수식 (1)로 표현된다.

$$BE = h\nu - KE \quad (1)$$

위 식에서 BE는 시료 표면에 존재하는 원자의 내부전자의 결합에너지, $h\nu$ 는 X-선 광원의 에너지, KE는 XPS 분광기로부터 측정되어진 방출된 전자의 운동에너지이다. 여기서 광원의 에너지를 알고 있는 X-선을 사용하였다면 위의 식으로부터 BE를 계산할 수 있고 BE는 광전자를 방출한 원자의 종류, 원자의 화학적 구조와 산화상태에 대한 정보를 포함한다. BE는 종종 eV(electron volt)의 단위로 표시되며 $1 \text{ eV} = 1.6 \times 10^{-19} \text{ J}$ 이다.

그림 2에 Al $K\alpha$ 광원을 이용하여 polyurethane 시료로부터 얻은 넓은 에너지 영역($BE=0 \sim 1,000 \text{ eV}$)의 X-선 광전자 스펙트럼을 도시하였다. 그림 2에 polyurethane의 화학적 구조를 나타내었

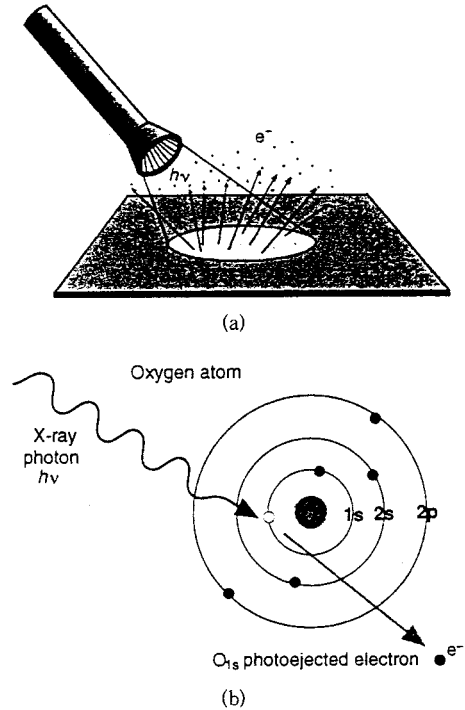


그림 1. (a) A surface irradiated by a photon source of sufficiently high energy will emit electrons. If the light source is in the X-ray energy range, this is the XPS experiment. (b) The X-ray photon transfer its energy to a core-level electron imparting enough energy for the electron to leave the atom.

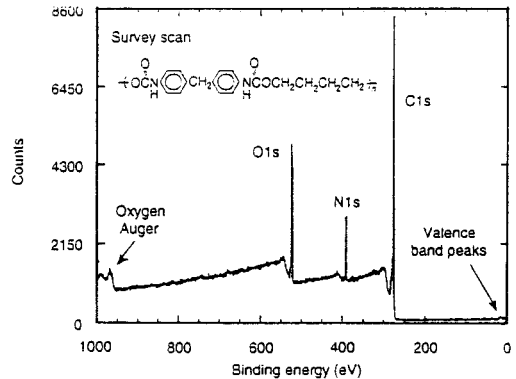


그림 2. The XPS survey scan of a hardsegment polyurethane.

으며 x-축은 수식 (1)로부터 얻어진 광전자의 결합에너지가 eV의 단위로 y-축은 광전자의 수로 표시되어 있다. BE의 기준이 되는 Fermi 에너지 준위를 포함한 X-선 광전자의 결합에너지에 대한 해석

은 매우 복잡하지만 본 총설에서는 고분자 시료에서 얻은 데이터 해석에 필요한 기본적이고 정성적인 고찰로 제한하고 더 적절하고 정량적인 정보를 필요로 하는 독자는 Fadley의 XPS에 대한 총설을⁴ 참고하시기 바랍니다. **그림 2**에 표시된 바와 같이 polyurethane의 성분 원소인 C, N, O 원자로부터 방출된 1s 광전자의 봉우리가 나타나 있다. C, N, O 원자의 1s 전자의 결합에너지가 각각 다른 이유는 다음과 같이 정성적으로 생각할 수 있다. 원자내 음으로 하전된 전자는 양으로 하전된 핵에 묶여있고 핵 전하(또는 원자번호)가 클수록 전자는 더욱더 큰 에너지로 핵에 묶여있다. 그리하여 핵 전하가 클수록 더 큰 결합에너지를 가지므로 polyurethane의 경우 핵 전하가 가장 큰 O 1s의 BE가 가장 크고 핵 전하가 가장 적은 C 1s의 BE가 가장 적게 나타난다.

그림 2에 나타난 각 봉우리의 면적은 시료 표면층에 존재하는 원소의 양과 직접적으로 연관되어 각 봉우리의 면적을 측정함으로써 각 원소에 대한 정량적인 정보를 얻을 수 있다. 봉우리의 면적과 원소에 대한 정량적인 관계는 아래의 식 (2)로 표현된다.

$$I_{ij} = K \cdot T(KE) \cdot L_{ij}(\gamma) \cdot \sigma_{ij} \int n_i(z) \exp[-z/\lambda(KE)\sin\theta] dz \quad (2)$$

위 식에서 I_{ij} 는 원소 i 로부터 방출된 j 봉우리의 면적, K 는 기기에 따른 상수(instrumental constant), $T(KE)$ 는 검출기의 전자투과 함수(analyzer transmission function), $L_{ij}(\gamma)$ 는 원소 i 의 j 궤도함수의 각 비대칭(angular asymmetry factor), σ_{ij} 는 원소 i 의 j 봉우리에 대한 광이온화 단면적(photoionization cross-section), $n_i(z)$ 는 표면으로부터 거리 z 에 존재하는 i 원소의 농도, $\lambda(KE)$ 는 비탄성 평균 자유 경로(IMFP, inelastic mean free path), θ 는 표면으로부터 측정되는 광전자의 방출 각(photoelectron take-off angle)이다. 표면에 존재하는 각 원소의 정확한 정량적인 정보는 위의 식 (2)와 같이 다소 복잡하게 표현·계산되지만 본 총설에서는 각각의 항에 대한 설명은 참고 문헌만⁴ 남기고 다른 분석법에 비하여 표면 층에 대한 높은 감도를 갖는 XPS의 특성을 설명하기 위하여 $\lambda(KE)$ -비탄성 평균 자유 경로(IMFP)-에 관하여 설명해 보고자 한다.

그림 2를 자세히 살펴보면 결합에너지가 증가함에

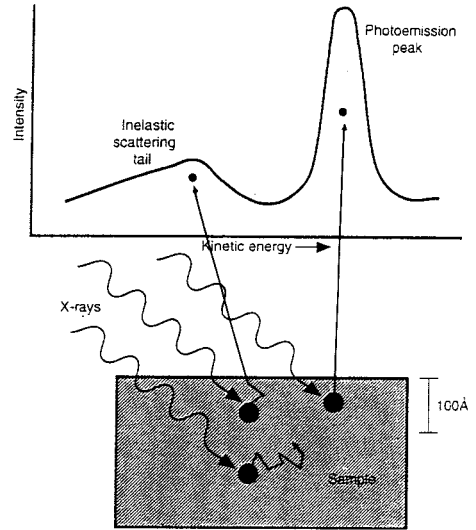


그림 3. X-rays will penetrate deeply into a sample, and stimulate electron emission throughout the specimen. Only those electrons emitted from the surface zone that have suffered no energy loss will contribute to the photoemission peak. Electrons emitted from the surface zone that have lost some energy due to inelastic interactions will contribute to the scattering background.

따라 바탕선(background)이 증가함을 알 수 있다. 특히 C, N, O 1s 와 같이 매번 광전자 방출이 일어난 뒤 보다 큰 BE(또는 보다 낮은 운동에너지) 쪽에서 바탕선이 연속적으로 증가함을 나타내는데 이는 방출되는 광전자가 시료 내에서 비탄성 충돌(inelastic scattering)에 의하여 광전자의 운동에너지 일부를 잃어버린 뒤 검출되기 때문이다. 비탄성 충돌에 의한 광전자의 에너지 손실에 대한 효과를 **그림 3**에 나타내었다. **그림 3**에 나타난 바와 같이 X-선은 고체내부 깊이까지 쉽게 투과될 수 있지만 광전자는 그렇지 않음을 알 수 있다. XPS에서 많이 이용되는 약 1 keV의 에너지를 갖는 X-선은 고체 시료 1,000 nm 또는 더 깊이 침투할 수 있지만 1 keV의 에너지를 갖는 광전자는 약 10 nm만 투과할 수 있고 보다 더 깊은 시료 내부에서 방출된 광전자는 검출되지 않는다. XPS 측정에서는 시료 내부에서 비탄성 충돌을 하지 않은 에너지 손실이 없는 광전자의 봉우리에서 유용한 정보를 얻고 비탄성 충돌에 의한 광전자의 영향은 바탕선의 증가를 나타낸다. 그러므로, XPS 봉우리에서 얻는 정보는 방출된 광전자가 시료 내에서 운동에너지의 손실이 없이

여행할 수 있는 평균거리 내에 있는 표면 층의 조성에 의존한다. 간단한 Beer의 법칙으로부터 비탄성 충돌에 의하여 운동에너지의 일부를 잃어버리는 전자의 분율을 계산하면, 시료 표면으로부터 측정하는 광전자의 IMFP(운동에너지의 손실이 없이 여행할 수 있는 평균거리)인 λ 두께 내에서 방출되는 전자의 63%가 비탄성 충돌을 한다. 그리고 XPS 광전자 붕우리의 95%는 시료 표면으로부터 3 λ 두께 내에서 방출되는 전자로 이루어지므로 XPS는 표면 층에 대한 선택적인 정보를 제공하는 분석법이다.

시료 내에서 전자의 IMFP 값은 전자의 운동에너지와 전자가 여행하는 시료의 조성에 의존한다. 많이 이용되는 XPS 영역에서 전자의 운동에너지가 증가함에 따라 전자의 IMFP 값은 증가한다. 전자의 운동에너지에 대한 IMFP 값은 KE^n 에 의존하며 여기서 n 은 전자가 여행하는 시료의 종류에 따라 0.54-0.81의 값을 가진다.^{5,6} 정확한 IMFP에 대한 값은 시료의 종류-원자상태의 금속, 무기물, 유기물-에 따라 현재까지 논란의 대상이 되고 있으나 Roberts 등의⁷ 연구결과에 의하면 유기물에서의 IMFP 값은 금속이나 무기물에서의 IMFP와 거의 일치하는 것으로 보고되었다. 그리고 금에 증착된 polyparaxylene 박막을 이용한 연구 결과도⁸ 전자의 운동에너지 500~4500 eV 영역에서 n 값은 약 0.5 ($\lambda \propto KE^{0.5}$)로 금속이나 무기물에서의 IMFP와 일치한다고 보고되었다.

그림 4는 주로 많이 이용되는 XPS 영역에서의 금속과 무기물 시료에 대한 IMFP 값을 전자의 KE 함수로 도시하였으며 이 값은 고분자 시료에서도 적용된다고 가정한다. **그림 4**에서 실선은 $\lambda \propto KE^{0.52}$ 의 값을⁶ 갖고 이는 각각의 실험치를 가장 적절하게 표현하는 선으로 "universal curve"로 불린다. **그림 4**에 나타난 바와 같이 IMFP 값은 전자의 운동에너지가 약 30~100 eV 영역에서 최소값-표면에 대한 감도가 최대-을 가지며 운동에너지가 증가할수록 IMFP 값도 증가함을 나타낸다. 참고로 Mg K α 광원을 이용하여 고분자 시료를 분석하는 경우 C 1s 광전자의 운동에너지는 약 963 eV이고 이 때의 IMFP 값은 약 1.2 nm이다. 그러므로 고분자 시료 분석에서 나타나는 XPS 스펙트럼의 C 1s의 광전자 붕우리는 표면 층으로부터 약 3.6 nm(=3 λ) 깊이에 있는 탄소에 대한 정보를 95% 포함한다.

표면 층에 대한 감도를 증가시키거나 시료의 깊이에 따른 조성이 다르고 깊이에 따른 조성에 대한 정

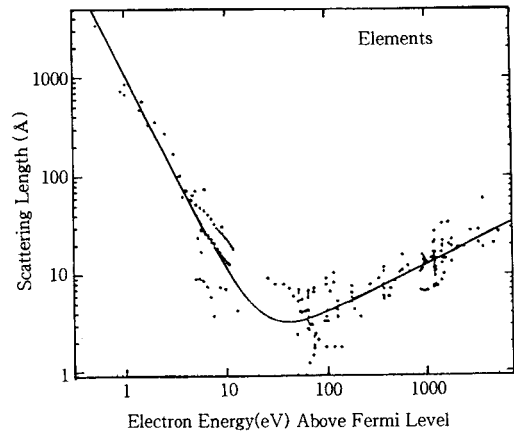


그림 4. Compilation of inelastic mean free path for various solid elements. The solid line is the so-called universal curve.

보를 얻고자하는 경우 XPS 분석법이 응용될 수 있다. 이를 위한 방법으로 X-선 광원의 에너지 변화를 통한 전자의 IMFP의 변화, 비활성 기체에 의한 표면 층의 식각(etching)을 이용한 XPS 측정, 시료를 회전하여 시료로부터 방출되는 전자의 방출각 변화 등이 있다. 상용화되어 있는 X-선 광원은 여러 가지가 있으나 실험실에서 가장 많이 사용되는 X-선 광원은 Al K α (1486.6 eV)과 Mg K α (1253.6 eV) 광원을 동시에 사용 가능한 이중 X-선 관이고 이 경우 광원의 에너지 변화는 최대 약 230 eV이므로 전자의 운동에너지 변화도 약 230 eV로 이 방법의 응용은 매우 제한된다. 그리고 비활성 기체를 이용한 식각의 경우 고분자 시료는 금속 시료와 비교하여 식각에 따른 시료의 구조와 조성의 변화가 빨리 일어나므로 이 방법의 응용도 제한적이다. 위의 방법과 비교하여 비교적 쉽게 표면 층에 대한 감도를 변화시키고 시료의 깊이에 따른 조성에 대한 정보를 얻을 수 있는 방법은 시료를 회전시켜 전자의 방출각을 변화시키는 방법이다. **그림 5**는 X-선 광원과 검출기는 고정되어 있고, 동일한 시료를 회전에 의하여 전자의 방출각을 변화시키고 이에 따라 XPS 붕우리에 영향을 미치는 표면 층의 깊이를 도시하였다. **그림 5**에 나타난 바와 같이 어떤 시료 내에서 광전자의 3 λ 가 8 nm일 때 시료표면의 수직으로부터 측정되는 방출각(θ)이 증가함에 따라 XPS 유효 측정 깊이는 감소된다. 전자의 방출각 θ 가 0°에서부터 45°와 75°로 증가됨에 따라 시료 내에서 전자가 여행하는 거리는 $\cos \theta$ 에 의존하여 유효 측

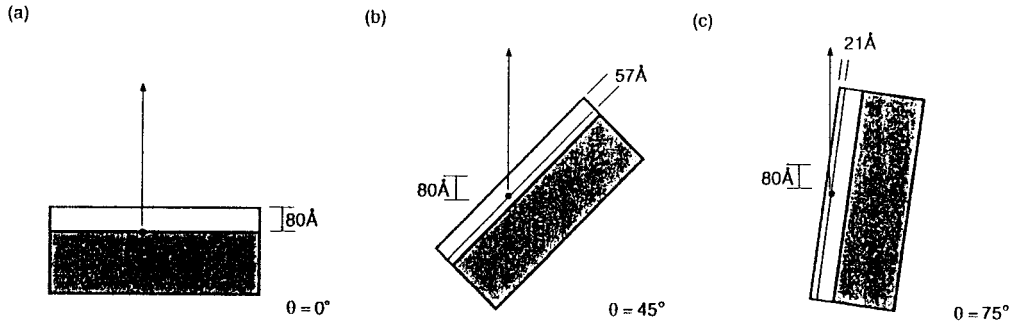


그림 5. As the sample is rotated, maintaining the X-ray source and detector in fixed positions, the effective sampling depth decreases by a factor of $\cos \theta$. The sample angle, θ , is defined relative to the normal to the surface.

정 깊이는 80 \AA 으로부터 각각 57 \AA 과 21 \AA 으로 감소됨을 나타낸다. 그러므로 시료를 회전하여 전자의 방출각을 증가시킴으로써 표면에 대한 감도를 증가시킬 수 있음을 알 수 있다.

표면 층으로부터 깊이에 따른 조성이 다른 경우, 전자의 방출각 변화에 따른 XPS 유효 측정 깊이의 변화로 시료 깊이에 따른 조성의 변화에 대한 정보를 얻는 예를 **그림 6** 에 도시하였다. **그림 6** 은 시료가 회색과 흰색으로 나타내어지는 2가지 원소가 혼합된 시료의 예를 나타내었는데, (a)~(c)는 2 원소가 표면 층으로 깊이의 변화에 관계없이 균일하게 분포되어 있고 (d)~(f)는 흰색 원소의 기질 위에 회색 원자의 박막이 증착되어 있는 경우이다. **그림 6** 에 나타난 바와 같이 식 (2)에 따른 회색과 흰색 원소로부터 방출되는 XPS 광전자 세기가 각각 I_1 과 I_2 이다. 전자의 방출각(θ)-또는 시료와 검출기 사이의 각-을 **그림 6(a)** 와 **6(d)** 의 0° 에서부터 **그림 6(b)**, **6(e)** 와 같이 점점 증가시키면서 XPS 측정을 할 경우 θ 의 변화에 따른 I_1/I_2 의 영향을 **그림 6(c)** 와 **6(f)** 에 나타내었다. **그림 6(a)** 의 경우는 2원소가 시료 내에 균일하게 분포되어 있어 θ 의 변화에 따라 I_1 과 I_2 모두 $\cos \theta$ 의 함수로 감소되어 상대적인 광전자의 세기인 I_1/I_2 는 θ 의 변화와 무관하게 일정하게 유지된다. **그림 6(c)~(f)** 는 θ 가 증가함에 따라 방출되는 광전자의 세기는 점점 더 표면 층에 존재하는 원소에 의존하게 되어 회색 원소로부터 방출되는 I_1 이 흰색 원소로부터 방출되는 I_2 보다 상대적인 증가를 나타내어 **그림 6(f)** 와 같이 θ 가 증가함에 따라 I_1/I_2 는 지수 함수적으로 증가하게 된다.

시료에 대한 XPS 스펙트럼은 **그림 2** 에 나타난 바와 같이 polyurethane 시료 표면 층에 존재하는 원소에 대한 정보를 제공하고 시료의 화학적 결합

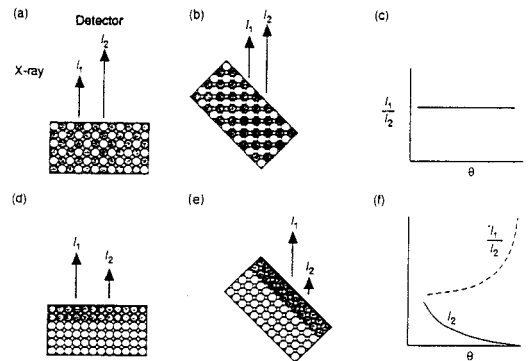


그림 6. The morphology of a specimen will influence the angular dependence of the XPS signal intensities: (a) For a specimen with homogeneously distributed atoms, note the ratio of the total intensity of the photoemission from the grey atoms and white atoms; (b) the ratio as described in (a) will be constant at any sample angle; (c) because the ratio of intensities does not change with sample angle, for a sample homogeneous in depth, a plot of the ratio of photoemission intensities (or the ratio of atomic percents) with sample angle will show zero slope; (d) a sample is illustrated with an overlayer of grey atoms on a substrate of white atoms; (e) when this sample is rotated, the photoemission signal will localize closer to the outermost surface. Therefore, the intensity of the signal from the grey atoms will increase relative to the intensity from the white atoms with increasing angle; (f) a plot of the ratio of the grey atom photoemission intensity to the white atom intensity with sample angle will increase in an exponential fashion with sample angle. The photoemission from the white atoms will decrease in intensity with increasing sample angle.

환경에 대한 부가적인 정보는 고 분해능으로 측정된 XPS 스펙트럼에서 얻을 수 있다. **그림 7** 은 **그림 2**

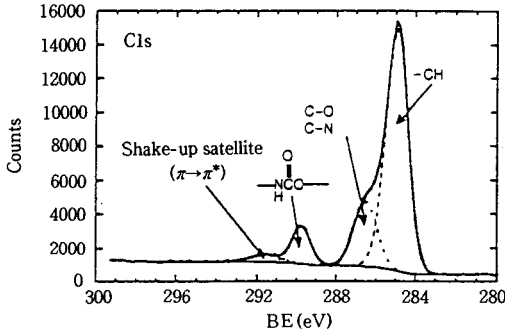


그림 7. The C 1s spectrum (resolved into component peaks) for the hardsegment polyurethane.

와 같은 polyurethane 시료로부터 고 분해능으로 측정된 C 1s 스펙트럼이다. 그림 7의 C 1s 봉우리는 봉우리의 모양으로부터 여러 개의 봉우리가 겹쳐 있음을 알 수 있고 이들 각각의 봉우리는 C가 결합된 원자나 작용기의 종류에 기인하는 화학적 이동(chemical shift) 때문이다. 그림 7에 나타난 바와 같이 C가 결합된 화학적 환경이 다르면 C 1s의 결합에너지가 변화하는데 이는 XPS 분석법의 장점이고 고분자 시료의 분석에서 많이 이용됨으로 조금 더 상세히 살펴보고자 한다.

방출된 광전자의 BE는 n 개의 전자를 갖는 초기상태와 $(n-1)$ 개의 전자를 갖는 최종상태 사이의 에너지 차이이고 아래의 식으로 표현된다.

$$BE = E_f(n-1) - E_i(n) \quad (3)$$

위 식에서 $E_f(n-1)$ 과 $E_i(n)$ 는 각각 최종상태(final state)와 초기상태(initial state)의 에너지이다. 따라서 정확한 BE는 광전자를 방출하는 원자의 초기상태와 최종상태에 의존하며 BE에 상대적으로 영향이 적은 최종상태에 관하여 간단히 살펴보고 초기상태에 의존하는 화학적 이동에 대하여 고찰해보고자 한다. 만일 광전자가 방출되는 과정동안 원자에 존재하는 $(n-1)$ 전자의 재배열이 없다고 가정하면 Koopmans의 정리로부터⁹ 방출된 광전자의 BE는 음의 궤도함수 에너지와 같으며 수식 (3)은 아래의 식으로 표현된다.

$$BE \approx -\epsilon_k \quad (4)$$

여기서 ϵ_k 값은 Hartree-Fock 방법으로 계산할 수 있고 실제의 BE 값과 약 10-30 eV 이내의 차이

를 갖는다. 이러한 차이는 광전자 방출과정 동안 전자의 재배열이 없다는 가정이 맞지 않음에 기인한다. 실제 광전자 방출과정 동안 전자의 방출로 생성된 내부 구멍(core hole)을 가진 이온화된 원자의 에너지를 최소화하기 위하여 $(n-1)$ 개 전자의 재배열이 일어나고 이에 따른 에너지의 감소를 이완 에너지(relaxation energy)라고 한다. 이완 에너지와 더불어 실제 BE와 ϵ_k 가 일치하지 않는 또다른 이유는 Hartree-Fock 방법을 이용한 계산에서 고려되지 않은 전자간의 상호작용(electron correlation)과 상대성 효과(relativistic effect)도 있으나 이들이 BE에 미치는 영향은 상대적으로 적다. 이완 에너지를 비롯한 이들의 효과는 그림 7과 같은 고분자 시료의 분석에 크게 영향을 미치지 않으므로 본 총설에서는 더 이상 언급하지 않는다.

초기상태는 원자의 광방출 이전의 바닥상태를 의미하며 광방출하는 원자의 화학적 환경-광방출 원자에 결합된 원자나 작용기의 종류-에 따라 초기상태가 변화되고 이는 광전자의 BE에 영향을 미친다. BE의 변화, ΔBE ,를 화학적 이동이라 부르며, 이 값은 이완에 의한 효과의 크기가 초기상태와 최종상태에서 비슷하므로 초기상태의 차이에 의존한다고 할 수 있으며 아래의 식으로 표현된다.

$$\Delta BE = -\Delta \epsilon_k \quad (5)$$

광방출하는 원자의 초기상태에서 원자의 형식 산화상태가 증가하면 원자로부터 방출된 광전자의 BE도 증가한다. 이러한 화학적 이동은 전자 퍼텐셜 모델¹⁰ 이용하여 설명된다. 이 모델은 측정되어진 BE는 기준이 되는 BE° , 원자 i 의 전하 q_i , i 원자에 거리 r_{ij} 에 위치하는 원자 j 의 전하 q_j 와 연관되어 아래의 식으로 표현된다.

$$BE = BE^\circ + kq_i + \sum_{j \neq i} (q_j/r_{ij}) \quad (6)$$

위 식에서 k 는 상수이고 일반적으로 BE° 는 중성 원자에 대한 BE 값이다. 식 (6)으로부터 화학결합에 의하여 원자의 양 전하가 증가되면 BE는 증가하게 됨을 알 수 있다. 위의 식에서 마지막 항은 결정의 격자 퍼텐셜인 $V_i = \sum (q_j/r_{ij})$ 와 유사하여 종종 Madelung 퍼텐셜이라 불리며 i 원자에서 제거된 전하 q_i 는 이웃 원자들에게 이전됨을 나타낸다. 그러므로 어떤 초기상태 1과 2에 대한 화학적 이동은 식 (6)을

이용하면 아래의 식으로 표현된다.

$$\Delta BE = k[q_i(2) - q_i(1)] + [V_i(2) - V_i(1)]$$

$$\Delta BE = k\Delta q_i + \Delta V_i \quad (7)$$

위 식에서 ΔV_i 는 이웃 원자들에 의한 퍼텐셜의 변화를 나타낸다.

그림 7에 나타난 바와 같이 polyurethane 시료로부터 얻은 C 1s 봉우리는 3개의 봉우리로 나누어지며 이들은 C 주위의 화학적 환경이 다름에 기인하고 각각의 봉우리에 해당하는 C의 화학적 결합 상태를 나타내었다. C 원자가 C나 H보다 전기음성도가 큰 O나 N에 결합되어 있을 때 C의 양의 형식 전하가 증가하고 또한 C에 결합된 O나 N의 수가 증가함에 따라 C의 형식전하가 더욱 더 증가되어 C 1s의 BE는 점점 증가하게되어 **그림 7**과 같이 나타난다.

3. XPS의 고분자에의 응용

XPS의 고분자 분석에 대한 응용의 예를 들기 전에 고분자 시료에 대한 XPS 측정에 관계되는 몇 가지 특성을 간단히 살펴보자. 고분자 시료는 금속이나 반도체 시료와 비교하여 시료로부터의 outgasing이 그리 크지 않아 XPS 측정 chamber의 압력 증가에 미치는 영향은 적다. 그리고 고분자 시료의 대부분은 XPS 측정 chamber에 존재하는 잔류 기체에 대한 접착 계수(sticking coefficient)가 적어 C 화합물을 비롯한 다른 화학종에 대한 오염도 적은 편이고 초고진공(UHV)하에서 안정성도 있어 시료의 취급에 특별한 전 처리 과정이 요구되지 않는다. 고분자 시료는 양면 테이프를 이용하여 XPS 시료 집계에 쉽게 도입될 수 있으나 테이프에 함유된 Si이 시료 표면으로 확산되어 시료가 오염되는 경우도 보고되어¹¹ Si을 함유하지 않은 양면 테이프의 이용이 권장된다. 대부분의 고분자 시료는 짧은 시간 내에 XPS 측정이 완료되어 심각한 문제는 없으나 만일 오랜 시간 X-선에 노출되었을 때 시료 표면의 손상을 초래하는 경우도¹²⁻¹⁵ 보고되었다. 또한 고분자 시료가 뜨거운 X-선 광원 가까이 위치하고 시료의 열전도도가 낮아 열에 의한 시료 표면의 손상을 초래하는 경우 시료를 액체 질소로 냉각한 후 시료를 도

입하거나 XPS 시료 집계의 냉각장치를 이용하여야 한다.

비 전기전도성 고분자 시료의 경우 X-선에 의하여 방출된 전자 때문에 시료의 표면 층에 전하가 축적되고 이는 모든 광전자의 BE를 이동시켜 데이터 해석을 어렵게 한다. 단색화 되지 않은 X-선 광원을 이용하면 X-선 광원으로부터 방출된 낮은 에너지의 전자에 의하여 시료 표면에 형성된 하전을 완화시켜 시료 하전에 의한 BE의 이동은 보통 10 eV 이하이다. 그러나 단색화된 X-선 광원을 이용하면 X-선 광원으로부터 시료로의 전자 유입이 낮아져 하전에 의한 BE 이동의 효과는 매우 커진다. 이러한 경우 안정된 전자살이 시료에 일정하게 유입되어 시료의 하전을 중화시키는 전자총을 이용하여야 한다. 그러므로 단색화된 X-선 광원을 이용하면 고 분해능의 스펙트럼을 얻을 수 있는 장점이 있지만 전자총을 이용하여 시료의 하전을 보상하는 세심한 주의가 요구되는 단점이 있다. 일반적으로 X-선 광원의 단색화 장치가 없고 Al K α 와 Mg K α 광원을 사용할 수 있는 경우 X-선 광원 자체의 유효 띠평이(FWHM, full width at half maxima)는 Al(0.8 eV)보다 Mg(0.7 eV) 광원이 좁으므로 Mg K α 광원이 고 분해능의 스펙트럼을 얻는데 유리하다.

고분자와 작은 분자에 대한 XPS 측정과 이론적인 계산에 의한 연구결과 화학적 이동에 대한 많은 자료가 Dilks에¹⁶ 의하여 발표되었으며 그 결과를 요약하면 아래와 같다.

3.1 C 1s 결합에너지

(a) 탄소나 수소에 결합된 C 1s의 BE는 탄소의 혼성화의 종류에 관계없이 285.0 eV이고 이는 C 1s의 기준 값으로 종종 이용된다.

(b) 할로겐(X)이 결합되면 C 1s의 BE는 더 큰 쪽으로 이동하는데 탄소 원자에 직접 결합된 1차 치환효과와 이웃 탄소 원자에 결합된 2차 치환효과로 나누어지며 이들의 이동은 하나의 할로겐이 치환됨에 따라 다음과 같은 값을 갖는다.

(c) 산소가 결합되면 탄소 1s의 BE는 C-O 결합 하나마다 BE가 큰 쪽으로 약 1.5 eV의 이동을 나타낸다. 즉, O-C-O와 C=O에서 C 1s의 BE는 유사한 값을 갖는다. C-O-X와 같은 화합물에서 X의 2차 치환효과는 적으나(± 0.4 eV) X=NO₂의 경우는 0.9 eV의 부가적인 이동이 나타난다.

(d) 질소 치환의 경우 C 1s의 BE에 미치는 1차 치환효과는 치환된 작용기의 종류에 의존하고

-N(CH₃)₂, -NH₂, -NCO, -NO₂의 경우 각각 0.2, 0.6, 1.8, 1.8 eV의 화학적 이동을 나타낸다. -CH₂-C≡N의 경우 두 C 원자 모두 ~1.4 eV의 이동을, -ONO의 치환은 ~2 eV의 이동을 나타낸다.

3.2 O 1s의 결합에너지

대부분의 작용기가 결합된 O 1s의 BE는 533 eV를 기준으로 ~2 eV내의 이동을 나타내며 carboxyl과 carbonate에서 단일 결합된 O가 가장 큰 BE를 나타낸다.

3.3 N 1s의 결합에너지

-CN, -NH₂, -CONH, -CONH₂와 같은 대부분 작용기에서의 N 1s BE는 399-401 eV에 나타난다. -NH₃⁺의 경우 N 1s BE는 -NH₂보다 ~1.5 eV의 BE 증가를 보이며 -ONO₂(~408 eV), -NO₂(~407 eV), -ONO(~405 eV)와 같이 산화된 질소의 경우는 큰 화학적 이동을 나타낸다.

3.4 다른 원소들의 결합에너지

Halogen	1차 이동(eV)	2차 이동(eV)
F	2.9	0.7
Cl	1.5	0.3
Br	1.0	<0.2

고분자 시료의 대부분에서 C, O, N를 제외한 여러 산화상태를 갖는 원소는 S와 Si이다. 탄소에 치환된 S가 C 1s BE에 미치는 1차 이동의 효과는 적지만(polysulphone의 경우 ~0.4 eV) S 2p의 BE는 R-SO-R(~164 eV), R-SO₂-R(~167.5 eV), R-SO₃H(~169 eV)와 같이 상대적으로 큰 화학적 이동을 나타낸다. 체계적인 Si 2p의 BE에 대한 결과는 매우 적지만 전형적인 polysiloxane의 구조인 -OSiOR₂에서의 Si 2p BE는 ~102 eV이다. 그리고 halide 이온의 경우는 공유결합된 할로젠과 구별되는데 F⁻와 Cl⁻에서의 F 1s과 Cl 2p의 BE는 C-F(~689 eV)나 C-Cl(~210 eV)의 BE보다 각각 ~4 eV와 ~2 eV 더 낮게 나타난다.

3.5 방향족 고분자

Polyimide의 산업적 중요성 때문에 이들 고분자에 대한 상세한 연구결과가 보고되었다. 예를 들어 N-phenyl 그룹이 붙은 benzene 고리내의 탄소의 화학적 이동에 대한 실험과 이론적인 연구 결과가^{17,18} 보고되었다. N-phenyl 그룹이 붙어 고리를 이루는 benzene 고리의 C 1s BE는 하나의 imide 그룹이 붙을 때 0.5 eV, 두개의 imide 그룹이 붙을 때 1.0 eV의 증가를 나타낸다. 그러므로 두 개의 imide 그

룹이 붙을 때 benzene 고리중에 새로운 고리를 이루는 C 1s의 BE는 C-N의 C 1s와 유사한 값을 갖는다. Polyacrylonitrile과¹⁹ polycarbazole²⁰ 등에 관한 연구결과도 보고되어 있다.

대부분의 고분자는 적은 수의 원소들로 구성되어 있어 C 1s와 2-3개의 붕우리 -O 1s, N 1s, F 1s, Cl 2s와 2p-로 이루어진 간단한 XPS 스펙트럼을 갖는다. 그러므로 첨가제나 오염물로부터 S, P, Si, Al, Na, K, Br, Sn, Cr, Ni, Ti, Zn, Ca, Sb, Ge 등과 같은 원소의 화합물이 미량으로 존재하여도 이들 원소들은 XPS 스펙트럼에 쉽게 검출된다. XPS 분석법은 표면의 성질이 중요한 역할을 하는 고분자 공정에서의 문제점 파악과 품질관리에 쉽게 적용 가능한 장점이 있다. 예를 들어 플라스틱이나 고분자 물질의 산화방지, 산도의 중화, 내연소성의 증대 등을 위하여 첨가제를 이용한다. 이러한 첨가제는 재료에 균등하게 분포되어야 하나 어떤 환경에서는 표면 층에 더 많이 분포되는 경우도 있다. 또한, 고분자 중합과정에서 유화제나 안정제 분자가 표면 층으로 segregation되는 경우도 종종 있는데 이들의 공통된 오염물은 중합 촉매 잔류물, 윤활유, 이형제 시약, 먼지 등이다. **그림 8**은 고분자 시료에 존재하는 원소의 검출로 불량의 원인을 알아내는 XPS의 간단한 응용의 예이다. **그림 8**은 polypropylene packaging 막의 양면에 산소와 물의 확산방지 능력을 향상시키기 위하여 vinylidenedichloride copolymer를 코팅한 후 한쪽 면에 프린팅을 한 시료로부터 얻은 스펙트럼이다. **그림 8**의 XPS 스펙트럼은 packaging 과정에서 heat-seal 특성이 요구되는 프린팅이 되지 않은 고분자 표면에서 얻어졌다. **그림 8(a)**는 heat-sealing 특성을 잃어버린 시료, **그림 8(b)**는 정상적인 시료의 스펙트럼이다. **그림 8(b)**와 비교하여 heat-sealing 특성을 잃어버린 시료(**그림 8(a)**)에서는 프린팅에 이용된 잉크 성분의 Ti 화합물이 프린팅되지 않은 표면으로 이동이 일어났음을 보여주고 이것이 heat-sealing의 특성과 연관됨을 알 수 있다.

저밀도 polyethylene(LDPE)의 자체접착성의 향상을 위하여 방전처리가 많이 이용된다. LDPE은 ~90°C 이상의 온도와 적당한 압력 하에서 두 표면을 접촉하면 자체접착이 된다. 그러나 LDPE 표면을 약간의 방전처리를 하면 자체접착 온도가 ~70°C로 낮아지는데 이 효과를 설명하는 두 가지 이론이 있었으며 XPS의 응용이 이러한 현상을 이해하는데

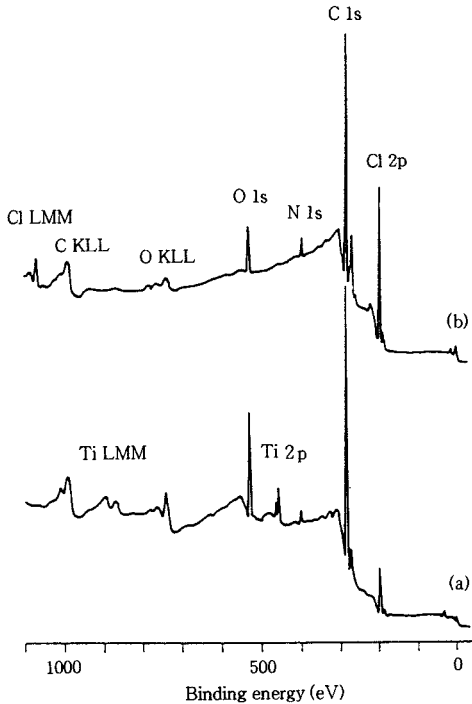


그림 8. Survey scan spectra from the surfaces of polypropylene packaging films. This material is coated on both sides with vinylidenedichloride copolymer (which improves the barrier properties of the film towards diffusion of oxygen and water) and subsequently printed on one side. Both spectra are from the nonprinted surface which is required to heat-seal to itself in packaging operations: (a) specimen exhibiting almost total loss of heat-sealing under normal conditions, (b) normal specimen. Heat-seal failure is due to the presence of a titanium complex, an adhesion-promoting ink component which has migrated from the 'cured' ink to the non-printed film surface during contact in the stored reel. The degree of contamination is evidenced by the marked reduction in intensity of the Cl 2p peak.

도움이 되는 예를 들어본다. 첫 번째 이론은 활성이 있는 기체(공기나 산소)나 비활성인 기체(N₂, Ar, He)로 방전처리한 모든 LDPE가 같은 자체접착 특성을 나타내어 자체접착의 온도가 낮아지는 이유는 표면의 정전기적 상호작용에²¹ 의한 것이다. 두 번째 이론은 방전처리에 의하여 LDPE 표면에 생성된 극성 작용기에 의한 수소결합에²² 의한 자체접착성의 향상이다. 이러한 효과를 이해하기 위한 Briggs 등의 연구를²³ 소개한다. **그림 9**는 공기, 질소, Ar(대기압에서의)에서 방전처리한 LDPE의 XPS 스펙트

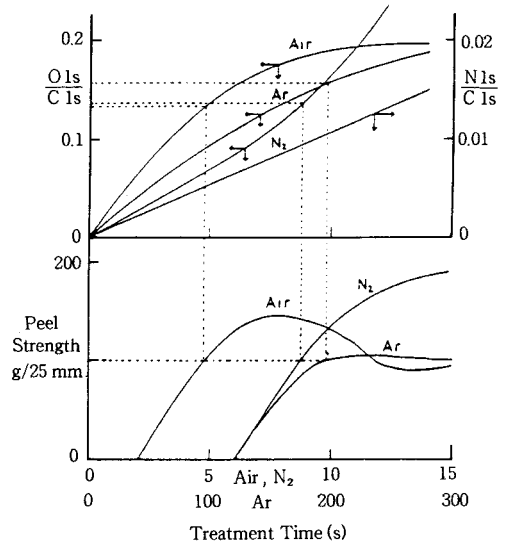


그림 9. Comparison of autoadhesion (peel strength) and surface composition (from XPS) for LDPE discharge treated in air, nitrogen, and argon (peak voltages 13.7, 12.7, and 2.2 kV respectively, all at 50 Hz). Heat seals were made at 75°C and 15 lb/in² with 2s contact time. The O 1s/C 1s intensity ratio is a qualitative measure of surface oxidation level. The N 1s/C 1s ratios refer to surfaces treated in nitrogen. Note the similar surface oxidation levels for samples giving peel strengths of 100 g/25 mm (broken lines).

럼의 결과를 처리한 데이터와 ~75°C에서 접착시킨 후의 접착력의 세기(peel strength)를 방전처리 시간의 함수로 나타내었다. XPS 데이터는 O 1s/C 1s와 N 1s/C 1s 세기의 비를 나타내었는데 모든 경우에 방전처리 시간이 증가함에 따라 O 1s/C 1s (또는 N 1s/C 1s)의 비가 증가하여 산화를 비롯한 표면의 조성이 변화함을 보여준다. 어느 정도의 접착력(peel strength=100 g/25 mm)을 획득하기 위해서는 방전에 이용된 기체의 종류와 무관하며 단지 Ar으로 처리한 경우보다 많은 방전처리 시간이 요구됨을 보여준다. 그리고 같은 세기의 접착력(peel strength=100 g/25 mm)을 보이는 지점에서의 O 1s/C 1s(또는 N 1s/C 1s)의 비는 모든 경우에 대략적으로 비슷하며 이는 모든 경우에 표면의 산화 정도가 유사함을 나타낸다. LDPE를 수소 방전처리를 한 실험결과 접착력은 향상되지 않았으며 이 시료에 대한 XPS 측정결과 표면의 산화 현상도 나타나지 않았으므로 접착력 향상은 표면의 산화상태와 상호연관이 있고 이러한 현상은 **그림 10**에 나타나

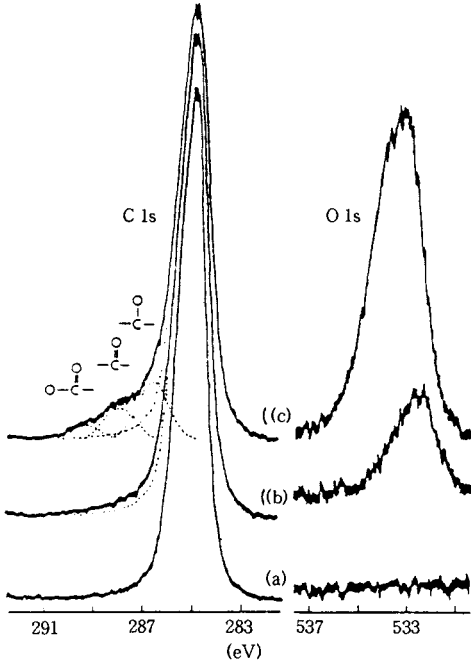


그림 10. High resolution C 1s and O 1s spectra for LDPE: (a) untreated, (b) and (c) discharge treated in air (13.7 kV peak voltage, 50 Hz) for 8s and 30s respectively. Count rates are 3×10^3 counts/sf.s.d. (C 1s) and 10^3 counts/sf.s.d. (O 1s).

있다. 그림 10은 방전처리하지 않은 시료 (a)와 공기 분위기에서 8초(b)와 30초(c) 처리한 C 1s와 O 1s의 고 분해능 XPS 스펙트럼이다. C 1s 스펙트럼은 방전처리한 시간이 길어질수록 높은 BE쪽에 3개의 봉우리가 나타나고 이들 봉우리는 ~ 286.5 eV에서 $-\text{CH}_2\text{O}$ -(alcohol, ether, ester, hydroperoxide), ~ 288.0 eV에서 $\text{C}=\text{O}$ (aldehyde, ketone), ~ 289.5 eV에서 $\text{O}=\text{C}-\text{O}$ -(carboxylic acid 또는 ester)에 의한 봉우리임을 나타낸다. 그리고 방전 처리한 시료의 산화상태가 증가함에 따라 O 1s 스펙트럼은 ~ 533.5 eV의 BE에서 봉우리의 세기가 증가하여 carboxyl 그룹이 증가함을 나타낸다. 이러한 데이터는 자체 접착력과 산화된 표면 층의 정확한 구조와의 상호연관 관계나 표면 산화에 대한 정확한 기작을 밝히는데 부족한 점이 있지만 방전처리로 향상된 접착력은 표면의 산화에 의한 수소결합과 관계가 있음을 보여준다. 그리고 자체 접착력과 산화된 표면층의 정확한 구조와의 상호연관 관계나 산화반응의 기작은 여러 작용기로 치환된 표면을 XPS로 분석함으로써 가능하며 더 상세한 내

용은 참고문헌을^{24,25} 참조바란다.

4. 결 론

XPS는 고분자 시료에 대한 특별한 시료의 전 처리 과정이 요구되지 않으며 시료 표면 층의 조성, 산화상태, 화학적 결합환경에 대한 정보를 제공하는 표면 분석법이다. 대부분의 고분자 재료는 표면의 특성보다는 고체 전체의 물성이 더 중요한 경우가 많다. 그러나 본 총설의 매우 제한된 예에서 알 수 있듯이 표면의 특성과 표면에 대한 이해는 고분자 기술에서 점점 더 중요한 역할을 할 것으로 믿어진다. 고분자 기술에서 XPS는 품질관리와 문제점 파악에서 매우 중요한 역할을 하였으며 지금은 현장에서 쉽게 적용되고 있는 분석법이다. 그러나, 복잡한 구조와 조성을 가진 표면 시료에 대해서는 XPS 측정만으로 얻을 수 있는 정보는 제한되어 있으므로 시료의 단면분석과 조성분석에서 XPS의 정보를 보완해 주는 이차이온 질량분석법(SIMS, secondary ion mass spectrometry)과 병행하여 이용되면 고분자 표면 연구영역의 확장과 발전이 기대된다.

참 고 문 헌

1. A. Einstein, *Ann. Physik*, **17**, 132 (1905).
2. S. Hagstrom, C. Nordling, and K. Siegbahn, *Z. Physik*, **178**, 439 (1964).
3. K. Siegbahn, *Science*, **217**, 111 (1981).
4. C. S. Fadley, in "Electron Spectroscopy: Theory, Techniques, and Applications", C. R. Brundle and A. D. Bakers, Eds., vol. II, chapter 1, Academic Press, London, 1978.
5. C. J. Powell, *J. Electron Spectrosc. Rel. Phenom.*, **20**, 197 (1988).
6. M. P. Seah and W. A. Dench, *Surf. Interface Anal.*, **1**, 2 (1979).
7. R. F. Roberts, D. L. Allara, C. A. Pryde, D. N. E. Buchanan, and N. D. Hobbins, *Surf. Interface Anal.*, **2**, 5 (1982).
8. D. T. Clark, M. M. Abu-Shbak, and W. J. Brennan, *J. Electron Spectrosc. Rel. Phenom.*, **28**, 11 (1982).
9. T. S. Koopmans, *Physica*, **1**, 104 (1934).
10. K. Siegbahn, C. Nordling, A. Fahlman, R. Nordberg, K. Hamrin, J. Hedman, G. Johansson, T. Bergmark, S. E. Karlsson, I. Lindgren, and B. Lindberg, *Nova Acta Regiae Societatis Scientiarum Upsaliensis, Ser IV*, **20**, 5 (1967).

11. D. T. Clark, in "Photon, Electron, and Ion Probes of Polymer Structure and Properties", D. W. Dwight, T. J. Fabish, and H. R. Thomas, Eds., *ACS Symposium Series*, **162**, 225 (1981).
12. S. V. Pepper and D. R. Wheeler, *J. Vac. Sci. Technol.*, **20**, 226 (1982).
13. H. P. Chang and J. H. Thomas III, *J. Electron Spectrosc. Rel. Phenom.*, **26**, 203 (1982).
14. A. Le Moel, J. P. Duraud, and E. Balanzat, *Nucl. Instr. Methods Phys. Res.*, **B18**, 59 (1986).
15. A. P. Pijpers and W. A. B. Donners, *J. Polym. Sci., Polym. Lett.*, **24**, 653 (1986).
16. A. Dilks, in "Electron Spectroscopy: Theory, Techniques, and Applications", C. R. Brundle and A. D. Bakers, Eds., vol IV, Academic Press, London, 1981.
17. B. D. Silverman, P. N. Sanda, and P. S. Ho, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **23**, 2857 (1985).
18. B. D. Silverman, I. W. Bartha, J. G. Clabers, and P. S. Ho, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **24**, 3325 (1986).
19. T. Takahagi, I. Shinada, M. Fukuhura, and K. Morita, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **24**, 3101 (1986).
20. S. Hino, M. Nakazota, and K. Matsumoto, *Chem. Phys.*, **127**, 411 (1988).
21. M. Stradal and D. A. I. Goring, *Can. J. Chem. Eng.*, **53**, 427 (1975).
22. D. K. Owens, *J. Appl. Polym. Sci.*, **19**, 265 (1975).
23. A. R. Blythe, D. Briggs, C. R. Kendall, D. G. Rance, and V. J. I. Zichy, *Polymer*, **19**, 1273 (1978).
24. D. Briggs and C. R. Kendall, *Int. J. Adhesion, Adhesives*, **2**, 13 (1982).
25. D. Briggs and C. R. Kendall, *Polymer*, **20**, 1053 (1979).