

표면화학 및 마이크로빔 분석기술

소재부품표준과 공업연구사 신재혁
02)509-7293

1. 개요

첨단 신소재의 연구개발 및 상품화를 위해서는 소재의 화학조성, 내부조직 및 결함구조의 인위적인 제어가 전 분야 중 상당부분을 점유하고 있다. 따라서 재료의 화학성분, 미세구조를 관찰·분석하여 소재의 디지적인 형상, 거시적인 특성과 상관관계 및 제조공정에 따른 변화를 규명하는 첨단 재료특성분석기술을 효율적으로 이용하는 것은 필요 불가결하다. 이러한 경향은 국제표준화기구(ISO)에서 TC201(표면화학분석) 및 TC 202(마이크로빔 분석) 분야의 표준화 활동이 활발하게 진행되고 있는 것을 보아도 그 필요성이 짐작가능하다. 더불어 소자의 나노기술을 이용한 소자의 경박단소화는 이와 같은 초정밀 표면화학 및 마이크로빔 분석기술에 대한 중요성을 더욱 부각시키고 있다고 할 수 있다. 이번 글에서는 이러한 재료의 표면특성을 분석하는 방법의

개요, 특징 및 한계를 중심으로 응용기술을 소개하겠다. 왜냐하면 각 분석기술마다 특징과 한계가 분명해서, 알맞은 표면화학 및 마이크로빔 분석기술을 선택하여 적용할 수 있는 능력이 있어야만 보다 효과적으로 당면한 재료 연구와 관련된 과제를 해결해 나갈 수 있기 때문이다. 다음에 소개될 표면분석을 위해 개발된 거의 모든 기술은 외부에서 고체시료에 가해 준 **Input** (에너지 혹은 가속입자)과 **Output** (고체와의 반응결과로 나타나는 물리적, 화학적인 현상)을 해석하는 것에 그 기초를 두고 있다.

2. 표면화학 및 마이크로빔 분석법의 분류

표면의 화학조성 및 미세구조를 분석하는 기술은 수요자의 관심 분야와 필요에 표1과 같이 응용 장비별로 분류가 가능하다.

시편과 물리, 화학적 반응을 일으키는 입사



원과 검출원에 따라 표면의 국부적인 영역에서 원소의 종류와 분포를 분석한다는 점에서 비슷하기는 하나 근본적으로 서로 다른 물리적, 화학적 현상에 기초를 두고 있거나 혹은

사용하는 에너지 대역이 다르기 때문에, 각 기술 별로 여러 가지 면에서 차이점을 관찰할 수 있다.

표 1 표면화학 및 마이크로빔 분석장비별 특징

| 장비명 | 입사원 | 검출원 | 분해능 | 분석원소범위 | 원 리 | 정보 |
|------------|--------|-----------|--------|--------|------------------------|---------------------------------|
| SEM | 전자 | 2차전자, X-선 | 100ppm | B~ | 가속전자에 대한 2차 전자나 X-선 | 표면의 형상, 원소조성 |
| TEM | 전자 | 투과전자 | 100ppm | B~ | 투과전자의 세기에 따른 명암영상 | 격자구조, 결함의 관찰 |
| EPMA | 전자 | 2차전자, X-선 | 10ppm | B~ | 미소영역의 구성원소 | 정량성이 우수, 깊이방향정보는 1μg정도 |
| STEM | 전자 | 투과전자, X-선 | 100ppm | B~ | 투과전자와 방출X-선의 영상 | 미소영역의 화학조성 |
| XPS (ESCA) | 특성 X-선 | 광전자 | 0.1at% | All | 표면, 깊이방향의 구성원소 | 화학 결합 상태, 원소 분석 |
| AES | 전자 | Auger 전자 | 0.1at% | Li~ | 표면, 깊이방향의 구성원소와 화학결합상태 | 경원소의 검출감도 큼 표면 수원자층의 원소분포 용이 |
| SIMS | 이온 | 2차이온 | 1ppb | All | 2차이온에 의한 질량분석 | 전원소분석, 깊이방향농도분포, 미량분석 |
| UPS | 자외선 | 광전자 | 0.10% | All | 광전자의 측정으로 에너지 준위 결정 | 진동주파수, 화학 결합 상태 |

SEM : Scanning Electron Microscopy
 TEM : Transmission Electron Microscopy
 STEM : Scanning Transmission Electron
 Microscopy
 EPMA : Electron Probe Microanalyzer
 XPS : X-ray Photoelectron Spectroscopy
 ESCA : Electron Spectroscopy for Chemical
 Analysis
 AES : Auger Electron Spectroscopy
 SIMS : Secondary Ion Mass Spectroscopy
 UPS : UV-Photoelectron Spectroscopy

상기의 상품화된 표면화학 및 마이크로빔 분석장비의 기술 성능, 측정한계와 범위 등을 비교해 봄으로써 각 표면분석이 상호보완적인 관계를 가지고 있음을 알 수 있으며 보다 정확한 표면분석을 위해서는 이들 다양한 분석방법을 현명하게 선택 사용할 수 있는 전문능력이 필요하다.

3. 표면화학 및 마이크로빔 분석법 기본원리

표면분석에 이용되는 입사원의 종류에 따른 고체시료와 입사원간에 일어나는 물리적, 화학적 반응을 구분하여 서술하면 다음과 같다.

전자 (Electron)는 비교적 용이하게 발생시킬 수 있으며, 전자의 에너지와 밀도 또한 쉽고 값싸게 제어할 수 있기 때문에 다른 입사원에 비해 가장 많이 사용되고 있다. 충분한

에너지로 가속된 전자를 고체표면에 충돌시키면, 이차전자, 이온, 중성자, 광자가 방출되며 이러한 검출원을 에너지별, 파장별, 질량별로 분류함으로써 평가하고자 하는 시료의 특성을 분석할 수 있다.

이론적으로는 표면에서 방출되는 검출원을 분석함으로써 표면특성에 관련된 정보를 평가할 수 있으나, 이 가운데 전자와 광자의 효율가치가 가장 높은 편이다. 단순하게 시료 표면에서 반사된 전자는 재료의 질량분포 분석이 가능하고, 탄성 산란한 전자는 표면의 결정격자구조를 알 수 있다. 시료에서 발생한 2차 전자 중에 시료로 재 흡수되지 않고 진공 중으로 방출된 표면층의 2차 전자를 이용해서는 표면의 형상을 고배율로 관찰할 수 있다. 이온화된 원자가 여기상태에서 안정한 상태로 돌아올 때 오케이전자 (Auger Electron)와 X-선을 발생시키는데, 이것을 이용한 분석법을 각각 오케이전자분광법 (Auger Electron Spectroscopy : AES)과 EPMA (Electron Probe X-ray Micro Analysis)라 한다.

X-선의 이탈거리는 수마이크론에 상당하므로 EPMA는 표면으로부터 마이크로미터 스케일 깊이의 화학조성 분석이 가능하다.

이온 역시도 전하를 띄고 있으므로 이를 가속시켜서 가속전자와 같이 유용한 입자 방출에 사용되기는 하지만, 전자빔에 비해 제어기가 훨씬 어렵다는 단점이 있다. 따라서 이온빔을 이용한 표면분석법은 전자빔에 비해

상대적으로 개발된 수준이 낮기는 하지만, 그 나름대로의 특성을 이용할 수 있다는 이점이 있다. 가속된 이온을 고체표면에 입사시키는 경우에도 마찬가지로 4종류의 입자가 발생되는데 이온의 무게는 전자에 비해서 매우 크기 때문에, 가속된 이온의 운동에너지 중의 많은 양이 고체표면의 원자에 천이되어 스퍼터링 현상 (원자가 고체표면으로부터 이탈)이 일어난다.

스퍼터링된 2차이온의 질량을 분석함으로써 표면의 화학성분을 분석하는 것이 바로 2차 이온 질량 분석법 (Secondary Ion Mass Spectroscopy : SIMS)인데, 2차 이온을 질량 분광분석기로 검출하기 때문에 표면으로부터 방출되는 모든 양이온과 음이온을 검출할 수 있다. 따라서 검출할 수 있는 최소량 (최소검출한계 : Minimum Detection Limit)이 아주 작고, 다양한 종류의 이온이 검출된다. SIMS 스펙트럼은 매우 복잡해서 일반적인 표면분석 방법에 비해 정량분석이 훨씬 복잡하다. X-선 광자에 의해서도 화학조성 분석이 가능해서 IMMA (Ion Microprobe Micro-Analysis)가 개발되었으나, 검출신호가 발생 깊이가 이온에 비하여 깊고, EPMA에 비하여 여러 가지 면에서 단점이 있으므로 응용 분야가 한정되어 있는 실정이다.

광자(Photon)를 이용해서는 파장범위에 따라 적외선, 가시광선, 자외선 혹은 X-선이 사용되는데 이때 전자는 광전효과에 의해 발생된다. 가시광선과 자외선을 이용한 광전효과

는 자외선 광전자 분광분석법 (Ultra-violet Photoelectron Spectroscopy : UPS), X-선 광전효과를 이용한 광전효과는 X-선 광전자 분광분석법 (X-ray Photoelectron Spectroscopy : XPS)이며 두가지 모두 표면재료의 화학조성과 결합 상태의 분석에 사용된다. 위의 두가지 분석법을 통칭하여 흔히 ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis)라고 하며 일반적으로 UPS에 비해 XPS의 응용분야가 훨씬 광범위하기는 하지만 최근 유기EL 디스플레이에 대한 연구가 활발해짐에 따라 UPS를 유기EL용 소재의 밴드갭 에너지의 측정 연구에 대한 관심이 급격히 증가하고 있다.

4. 분야별 응용을 위한 기준

일반적으로 쉽게 접근할 수 있는 여러 가지의 분석 방법을 동원하여 시도한 후에도 원하는 측정결과를 얻을 수 없는 경우, 보다 고차원적인 평가 기술의 적용을 고려해보아야 한다. 우선적으로는 흔히 사용이 간단하고 경제성 있는 방법을 사용하여 분석을 시도해 보고, 이때 원하는 결과를 얻지 못하는 경우에는 보다 복잡하고 정밀도가 높은 측정방법에 대해 관심을 갖게 된다. 따라서 단일 보다 고가의 분석방법을 적용해야 할 경우에는 단순히 표면에 포함되어 있는 화학성분의 종류만을 분석하는 것만으로 충분하지 아니면 화학성분의 양까지도 분석해야 하

는지, 그리고 거시적인 혹은 미시적인 물성과의 관계를 규명해야 하는 지, 아니면 검출되는 원소의 근원까지도 찾아내어야 하는 지 등에 대해 확실하게 구분할 필요가 있다. 그 이유는 분석법을 이용해서 얻을 수 있는 측정결과에 대한 속성이 각각의 적용기술의 이론적 기초가 다를 수 있으며, 원소에 따른 정밀도와 측정면적 및 깊이 분포를 알아낼 수 있는 방법 등에도 큰 차이가 있기 때문이다. 표면분석법의 적용시 주의해야 할 사항에 대해 기술해 보면 다음과 같다.

- 1) 특정원소에 대한 검출 가능여부와 측정시스템
- 2) 분석 시료상태와 제조공정 및 히스토리
- 3) 분석시료의 제조공정 및 히스토리
- 4) 정량분석의 정확도 및 신뢰도
- 5) 비파괴 분석 여부
- 6) 분석가능 최소부피와 탐침의 최소크기
- 7) 측정결과와 오차범위 및 원인분석
- 8) 유기물질의 분석 필요성 여부
- 9) 분석에 필요한 시간 및 경비
- 10) 원소별 이미지 mapping의 가능여부

5. 결론

고체재료 표면의 국부적인 화학조성을 정성 및 정량화하는 표면화학 및 마이크로빔 분석기술은 대단히 빠른 속도로 발전하고 있다. 국내에서도 나노기술의 발전의 기초가 되는 분석기술에 대한 관심이 급속히 증가됨에 따라, 첨단 신소재에 대한 연구성과가 가시화되기 시작하면서, 보다 발전된 표면분석 기술에 대한 수요가 반도체 및 디스플레이용 나노산업, 바이오산업 및 IT기술 등에 급격하게 증가되고 있어 이에 대한 보급 및 지속적인 기술개발의 뒷받침이 절실하다. 이와 같은 표면분석을 활용하면 산업의 근간이 되는 소재에 현상에 대한 근본적인 이해의 증진이 가능할 뿐 아니라, 인위적인 재료의 특성제어를 통한 신소재의 연구개발에 일익을 담당할 수 있으며 더불어 기존재료의 품질향상과 고부가가치화에도 커다란 기여를 할 수 있다. 아울러 표면분석기술의 고도화 및 정밀화가 진행됨에 따라 분석방법에 대한 표준화가 필수적이며 이에 대한 산학연의 공조체제의 구성 또한 빠른 시일내에 이루어져야 할 것으로 사료된다. 