

전자빔 미세 분석법

(Electron Probe MicroAnalysis: EPMA)

글 _ 배승묵, 서원선,* 황진하 || *요업기술원 신뢰성 분석센터, 홍익대학교 신소재공학과
jhwang@wow.hongik.ac.kr

1. 서론

비파괴 분석 방법인 EPMA(Electron Probe Micro-Analyzer)는 고속으로 가속된 전자빔이 재료에 충돌하면서 발생하는 특성 X-선을 이용하여, 높은 공간 분해능을 갖고 마이크로 수준의 미세 원소의 정성 및 정량 분석을 수행할 수 있는 분석 기법이다. EPMA는 ICP-MS (Inductively-couple plasma mass spectrometry), SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry), XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy), AES (Auger Electron Spectroscopy) 등의 미세 분석 방법과는 달리 액상 시료 제작 혹은 고진공을 필요로 하지 않고 용이하게 사용할 수 있는 고신뢰성 미세분석 방법이다. 이와 같은 장점을 지닌 전자빔 미세 분석 방법 (EPMA)는 처음 도입된 이래 50년 이상이 지난 현재, 정보/통신 기술의 급속한 발전과 더불어 디지털화된 구동 및 데이터 분석 시스템의 용량 및 기능 향상과 결합되어, 사용자 중심으로 지속적으로 발전되어, 재료공학의 핵심적인 정성 및 정량 분석 평가 기법으로 자리를 잡아 가고 있다. 높은 전압으로 가속된 고속의 전자는 고체재료에 충돌하면서 후방산란전자 (Backscattered Electrons), 이차 전자 (Secondary Electron), 특성 X선 (Characteristic X-rays), 음극선발광 (Cathodoluminescence) 등 다양한 물리/화학적 신호를 방출하게 된다. 특히 EPMA는 특성 X-선만을 선택적으로 감지하여 정성 분석, 정량 분석, 및 원소 면분석 (Elemental Mapping) 등을 마이크로 수준에서 벌크 수준으로 분석 범위를 자유롭게 조절 할 수 있다.

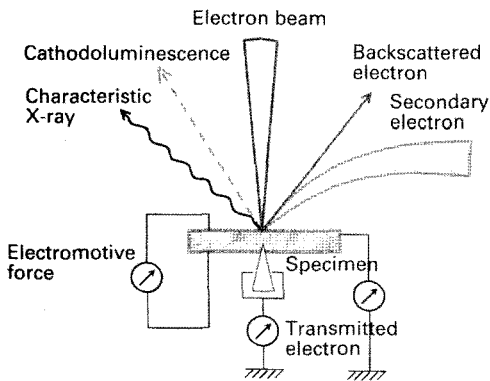
각종 디지털 정보/통신 기기의 소형화와 친환경적인

소재에 대한 요구 등에 전자세라믹스를 포함한 금속/세라믹 부품 및 소재에 대해 이전과는 다른 엄격한 사양 관리가 제품의 경쟁력 및 시장적 가치 형성에 필수적인 점검 항목이 되고 있다. 즉 재현성이 확보된 안정적인 재료를 지속적으로 제작하는 것이 소재 및 부품의 핵심 목표인 관계로 소재 및 부품의 조성 분석 및 관련 성분의 공간적인 분포에 대한 정보가 매우 중요하게 되었다. 아울러 신속한 분석을 기반으로 한 용이한 분석 체계는 세라믹/고속 고체 시료에 대한 정성 분석 및 정량 분석에 있어, EPMA의 중요성이 이전 어느 때보다 높아지고 있다. 정량/정성 분석의 정확성 뿐 만 아니라 측정 데이터의 효과적인 전달 및 상호 교환도 매우 중요한 사항이다. 한층 강화된 이미지 관련 분석 기법과 본연의 EPMA가 결합하면서, EPMA의 기능이 점차 확대되고 있는바, EPMA의 응용을 확대하고자, 본 기고는 학계 및 산업계에서의 정보^{1,6)}를 바탕으로 EPMA의 측정 원리 및 장치 구성, 응용으로 나누어 설명하며, 궁극적으로 재료의 제반 분야에 응용할 수 있는 기초를 제공하고자 한다. 본 EPMA는 EDS와 WDS를 동시에 갖춘 EPMA시스템을 기준으로 설명될 것이다.

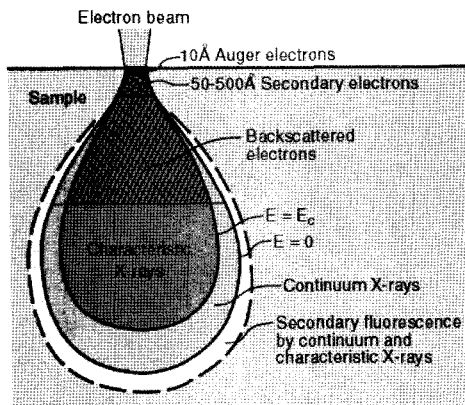
2. 본론

2.1 EPMA의 원리

높은 전압으로 전자빔을 고속으로 가속시켜 고체물질에 충돌하게 되면, Fig. 1(a) 과 같이 X-ray, 이차전자, 후방산란전자, 오제전자, 음극선 발광 등 다양한 물리적 신호가 발생한다. X-선은 특성 X-선 (Characteristic X-



(a)



(b)

Fig. 1. Interaction of Electron beam with a specimen: (a) Schematic diagram on various signals occurring after electron irradiation onto a specimen, (b) Detailed description on X-rays and relevant electrons.

rays)과 연속 스펙트럼 (Continuous Spectrum)으로 나누어지며, 특히 특성 X-선이 EPMA 평가 분야에 적용된다. Fig. 1(b)은 10 Å으로 집속된 전자빔이 입사될 경우, 각종 신호들이 발생하는 공간적 구성을 보여주고 있다. 주사된 전자빔이 시료 표면에서 내부로 들어가면, 오제 전자, 이차 전자, 후방산란 전자, 특성 X-선, 연속 스펙트럼으로, 이차 형광 현상으로 위치하고 있다. Fig. 1(b)에서 주의할 부분은 입사되는 전자빔의 크기는 동일한 상호작용 부피(Interaction Volume)와 유사하지 않고, 더 큰 부피에서 X-선이 발생하는 것에 유의하여야 한다. 특히 EPMA는 이중 특성 X-선을 이용한 분석 방법으로 원자

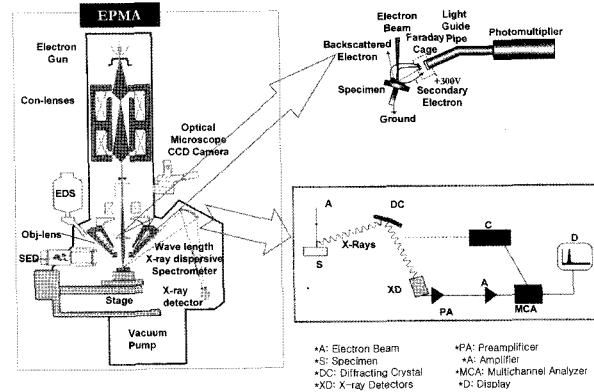


Fig. 2. Construction of Electron Probe Microanalysis (Based on JEOL JXA-2000, Japan).

번호에 따라 다른 고유 파장의 X-선 비교를 통해 특정 원소의 정성 분석 및 정량 분석을 하는 방법이다. 이 EPMA는 구조적으로, i) 전자빔을 생성하고 집속하는 전자광학 시스템, ii) 시료에서 나오는 X-선을 감지하는 EDS 분광장치 (Energy-Dispersive X-ray Spectrometer) 와(혹은) WDS 분광장치 (Wavelength-Dispersive X-ray Spectrometer), iii) X선 분광장치로 X-선을 집속하기 위해 시편의 위치를 조절하기 위한 광학 현미경 시스템, iv) 10^{-4} 에서 10^{-6} Pa에 유지되는 진공 시스템, 최종적으로 v) 전자빔, 분광기, 시편 홀더, 정량 분석을 처리하는 PC 시스템으로 나눌 수 있다. 전체적인 EPMA의 개략도를 Fig. 2에 나타내었다.

EPMA의 상층부에는 전자 가속 장치가 있으며, 그 인가되는 가속전압은 최대 50kV로 한정된다. 그리고 전자석을 이용한 컨덴서 시스템은 수 nm부터 마이크로 크기에 이르는 탐침 (Probe)을 형성하며, 1pA에서 100 μA까지의 전류가 흐른다. 현재 개발된 EPMA에 사용되는 전자총은 LaB₆로 작은 가속 전압 하에서도 작은 탐침크기와 높은 전류로 마이크로 영역 이하에서 사용 가능하다. 텅스텐 기반의 전자총에 비해 높은 공간 분해능을 가지고 있다. 특성 X-선을 검출하는 시스템은 WDS 분광장치나 EDS 분광장치를 모두 사용될 수 있으며, 원자번호가 3인 Be과 같은 원자 번호가 작은 원소를 분석 시에는 해당 파장에 대한 충분한 공간 및 검출능력을 갖춘 WDS 분광장치가 흔히 사용된다.

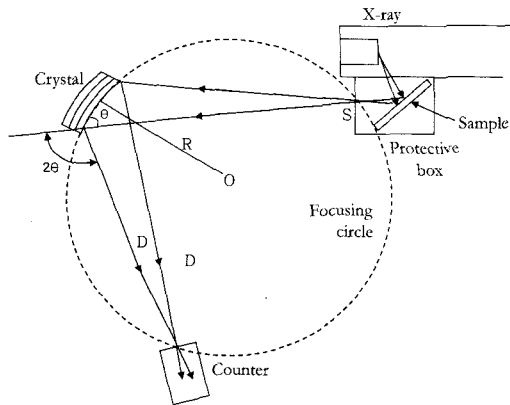


Fig. 3. Curved wavelength dispersive X-ray spectrometer used in Electron Probe Microanalysis)

WDS 분광 시스템은 단결정을 이용한 분광 체계를 응용한 시스템으로, 일반적인 구조는 Fig. 3과 같다. WDS에 사용되는 단결정은 평면형과 곡면형이 있는데 본 설명은 Fig. 3에 보여진 곡면형 단결정을 사용한 경우로 제한한다. 면간 간격(Interplanar spacing:d)이 알려진 단결정에 시료에서 나온 특성 X-선이 조사되어 θ 의 각도로 회절되면 다음과 같은 Bragg 관계식이 형성된다.

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (1)$$

분석 시편과 감지장치, 분석용 단결정은 Rowland원 위에 위치하여야 한다. 단결정이 Rowland원에 위치할 때 시편으로부터 나온 특성 X-선이 단결정 위에서 회절을 통한 보강 간섭을 진행할 수 있다.

특성 X-선을 생성하는 시료와 단결정 사이의 거리가 L인 경우 L, R, 그리고 입사각 θ 사이에 다음과 같은 관계가 형성되며

$$L/(2R) = \sin\theta \quad (2)$$

Table 1. Analysis Ranges of Diffracting Crystals used in Electron Probe Microanalysis

	2d(nm)	Analysis Range Using Ka,b	Analysis Range Using La,b	Analysis Range Using Ma,b
LDE 2	Approx. 0.6	B(3)-O(6)		
TAPH	2.576	O ~ P	Cr(24)-Nb(41)	Pd(46)-Au(79)
PET	0.8742	Al(13)-Mn(25)	Kr(36)-Tb(65)	Yb(70)-
PETH	0.8742	Si(14)-Ti(22)	Rb(37)-Ba(56)	Hf(72)
LIF	0.4027	K(19)-Rb(37)	Cd(48)-	
LIFH	0.4027	Ca(20)-Ga(31)	Sn(50)-Au(79)	

위의 식 (1)과 (2)로부터

$$L = \frac{nR\lambda}{d} \quad (3)$$

로 정리된다.

시편과 단결정 사이의 거리, 즉 L은 분석 시료에서 발생하는 특성 X-선의 파장에 비례하게 된다. Rowland원을 중심으로 직선으로 움직이게 됨에 따라 파장을 다양하게 바꿀 수 있다. 보통 LIF와 PET가 많이 사용되나, 최근 사용되고 있는 다른 단결정을 Table 1에 정리하였다. Table 1은 사용되는 단결정에 따른 분석 가능한 시료의 범위를 동시에 표시하였다. 보통 파장이 1에서 25 Å까지 그리고 각도는 15도에서 65도에서 변화하는 것이 보통이다.

WDS 분광 시스템의 분해능은 보통 시편의 평탄도와 감지장치의 슬릿 크기에 따라 결정된다. 보통 0.01 Å까지 분해능이 보장된다. 보통 WDS 분광장치에 사용되는 감지장치는 비례 감지 장치(Proportional Counter)를 사용한다. 이 감지 시스템은 입사되는 특성 X-선이 기체를 양이온과 전자로 이온화시킨 다음, 형성된 전자로 양극으로 집속하여 전기적인 펄스 형태로 바꾸게 된다. 양극으로 집속되는 전자의 수에 비례하여 특성 X-선의 파장이 결정된다. 들어오는 특성 X-선 광자 하나에 대응하여 하나의 펄스가 형성된다. 에너지는 바로 펄스의 높이에 연관을 이루게 된다. 보통 선의 수와 에너지는 비례 감지 장치의 출력을 증폭하여 사용된다. 측정 가능한 범위는 초당 10^5 정도 이상이다.

X-선 감지시스템은 크게 세가지로 나누어 사용된다. 분석하는 파장에 대한 분해능이 우수한 X-선 감지 장치, 고강도 X-선 강도를 측정할 수 있는 X-선 감지 장치, 그리고 동시에 많은 다수의 원소를 측정할 수 있는 다원소 측정용 X-선 감지 장치로 나누어 사용목적에 맞게 선택하여 적용할 수 있다. EPMA의 X-선 분광시스템은 X-선 파장을 사용한 WDS 분광계와 X-선의 에너지에 기반을 둔 EDS 분광계 모두 사용가능하며, 고유의 장단점을 가지고 있다. 현재 최고 5개의 Aperture를 사용하여 다양한 전자빔을 조사할 수 있어, 전류의 양도 작은 것으로부터 큰 범위에 이르기까지 다양하게 조절이 가능하다. 두 방

Table 2. Comparison between WDS and EDS Systems

WDS (Wavelength X-ray Dispersive Spectrometer)	EDS (Energy X-ray Dispersive Spectrometer)
<ul style="list-style-type: none"> • 원소 분석 범위가 넓은 Be-U • 10-9 to 10-5의 큰 범 전류를 통한 미소 분석 가능 • 높은 정확성의 정성 및 정량 분석 • 높은 파장 분해능을 이용한 화학적 결합 상태 분석 	<ul style="list-style-type: none"> • B 부터 U에 이르는 원소의 동시 분석 • SEM 분석 조건 동일한 구동 조건에서 가능 • 짧은 분석시간 • 시편 손상이 매우 작음

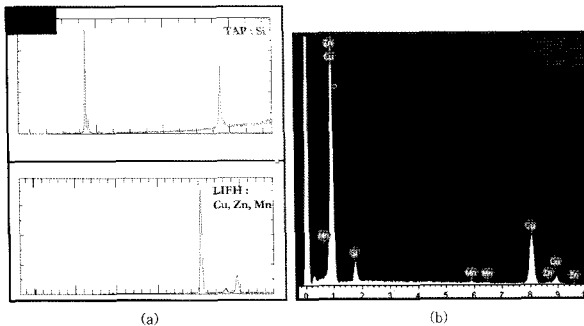


Fig. 4. X-ray spectra collected using (a) Wavelength-Dispersive Spectroscopy and (b) Energy-Dispersive Spectroscopy.

법의 장단점을 Table 2에 정리하였다. Fig. 4는 WDS와 EDS 분광 시스템을 통해서 얻은 X-선 분광 스펙트럼 결과이다. WDS 분광계의 해당 X-선 분해능이 EDS의 분해능보다 우수한 결과로 Fig. 4의 WDS 방법을 통해 X-선 스펙트럼의 피크 폭이 좁아 정성 및 정량 분석에 보다 높은 정확성을 제공할 수 있음을 확인할 수 있다.

비파괴 분석인 EPMA 분석에 있어 분석 시료의 준비는 정성 분석의 정확성 및 재현성을 향상시키는 핵심적인 요소이다. 이 표준시료 및 분석시료에 요구되는 조건을 정리하면 다음과 같다.

- 시료는 고체상으로 전자빔 하에서 미세구조의 변화가 없을 정도로 안정해야 한다.
- 시료에 입사되는 전자빔과 시료는 수직 상태로 되어 있어야 한다.
- 분석 대상이 되는 입자의 크기는 시료에 입사되는 전자빔에 의해 형성되는 부피보다 커야 한다.
- 자기장 형성에 의한 전자빔의 편향 발생이 없어야 한다.

- 입사되는 전자빔에 의한 후속 전자빔의 굴곡이 없도록, 높은 전기 전도도가 확보되어야 한다.

전도성이 있는 시료는 시편 위에 추가적인 코팅이 필요없으나, 절연체 물질과 같이 전하의 Charging 현상이 나타나는 물질은 전도성 코팅을 적절한 두께로 형성시켜 주어야 한다. 보통 탄소가 많이 사용되며, 그 두께가 지나치게 두꺼우면, 입사되는 전자빔이 상당한 에너지를 잃어버리게 되며, 아울러 전자빔의 충돌한 X-선의 흡수 현상이 발생하여, 정량분석의 오차 발생 요인으로 작용할 수 있다.

2.2 정량분석의 원리

표준시료는 작동 조건, 즉 구동 전압, 전자빔 전류, Take-Off Angle 등을 고정하여 보정한다. 미지의 분석시료로부터 나온 X-선 강도, I_i 를 측정하여 기존의 표준시료로부터의 X-선 강도, I_0 와 비교하여 상대 강도 비, K_i 를 얻는다.

$$K_i = \frac{I_i}{I_0} \quad (4)$$

정량분석시 고려되는 세가지 요인은 원자번호 효과, 흡수 효과, 형광 현상이다. 그 중 원자번호 효과 (Atomic Number Effect)는 시편과 표준 시료의 다른 조성으로 인해 전체적인 평균 원자번호가 다를 경우 발생하는 현상이다. 이 전자빔의 입사에 따른 후방산란전자와 전자의 감속에 영향을 미쳐 발생하는 X-선의 발생량을 변화시킬 수 있으므로 이에 대한 보정을 수행한다. 두번째 흡수 효과(Absorption Effect)는 시료나 표준 시료의 표면 밑에서 발생한 X-선이 일정 부분 고체를 통과한 다음 X-선 감지시스템으로 향하게 될 때 발생하게 된다. 이때 고체 부분을 통과하면서 흡수 현상이 발생하여 특성 X-선 강도를 감소시키므로, 이에 대한 보정 작업을 고려해야 한다. 마지막으로 시료나 표준시료에서 발생하는 생성 X-선 중 일부가 관심있는 원소의 특성 X-선 에너지보다 클 경우, 정량분석에 반영되는 X-선 강도보다 높게 된다. 이에 대한 효과를 보정하는 것이 형광 요인 (Fluorescence Effect) 보정이다. 따라서 특성 X-선의 상대강도 비율은

Table 3. Quantitative Results on a Specimen of Known Composition Using (a) WDS and (b) EDS Systems in EPMA.[Zn, Al, Mg: Zn(88%), Al(11%), Mg (1%)]

(a) Quantitative analysis using WDS-based procedure.								
element	Mass(%)	Atom(%)	Ki(%)	K-row(%)	ZAF	Z	A	F
Mg	88.4	89.3	86.3	86.3	1.0	0.9	1.0	0.9
Zn	0.9	0.3	0.81	1.0	1.1	1.1	0.9	1.0
Al	10.6	9.7	4.5	4.5	2.3	1.0	2.2	1.0
Total	99.9	100.0	91.6	91.8				

(b) Quantitative analysis using EDS-based procedure.						
Element	App Conc	Intensity	Weight%	Weight% Sigma	Atomic%	
Mg K	35.9	1.4	92.0	0.6	93.1	
Zn L	0.1	0.9	0.6	0.3	0.2	
Al K	1.1	0.5	7.2	0.4	6.6	
Total			100			

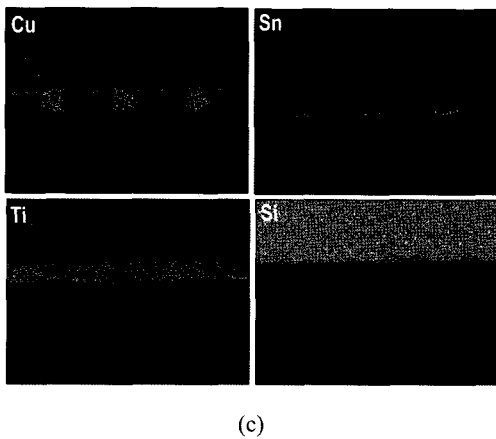
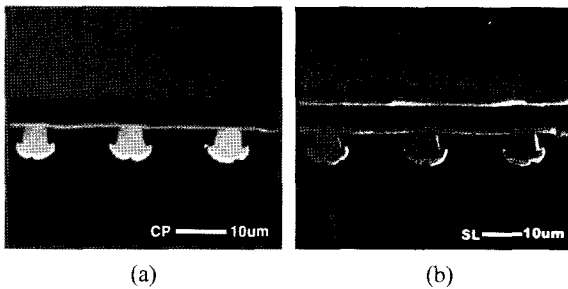


Fig. 5. Image analysis and Elemental Analysis using EDS (Energy-Dispersive Spectroscopy)
 (a) Backscattered electron image
 (b) Secondary electron image
 (c) Elemental Mapping collected using EDS Detector

원자번호에 기인한 영향(Z), 흡수 효과(A), 형광 효과(F)를 고려한 ZAF보정 방법을 통해 조절되어 다음과 같은 관계식을 형성한다.

$$\frac{C_i}{C_{(i)}} = K_{(i)}(ZAF)_i \quad (5)$$

지금까지 설명한 ZAF Correction 방법을 사용한 정량 분석 방법 외에 다른 분석 방법으로, Bence & Albee Method, Calibration Curve Method, Thin-Film quantitative method, ρ(z)method 등이 있다. 보통 연구현장에 접하게 되는 EPMA 평가 시스템은 위에 언급한 방법을 분석 목적에 맞게 자유롭게 선택할 수 있는 메뉴 방식으로 제공되는 구조를 갖추고 있다.

2.3 EMPA의 응용

EPMA를 이용 분석된 한 예로 EPMA의 장단점을 설명하고자 한다. 첫번째 시료는 조성을 알고 있는 금속 시편에 대한 정량 분석 결과이다. (Table 3 참조) WDS와 EDS 분광 분석 체계를 각각 사용하여 측정된 결과로 WDS 분광시스템을 사용하여 얻은 결과가 더 정확한 결과를 제공하고 있다.

두번째 대상재료는 마이크로 패키징 재료인 Cu-Sn 재료에 대한 분석 결과이다. 크게 EDS기반과 WDS기반으로 측정할 수 있으며, 그 결과를 각각 Fig. 5와 6에 정리하였다. 두 분석 방법 모두, 이차전자상, 후방산란전자상을 통해 분석이 가능하다. Elemental Image는 모두 함유된 농도에 따라 명암 및 색상이 변하도록 분석되었다. EDS를 사용한 Fig. 5의 경우가 WDS를 사용한 Fig. 6보다 감지능력이 부족하여 원소 분포상 (Elemental Mapping Image)의 선명도가 다소 부족한 점을 발견할 수 있다. 그러나 EDS시스템은 빠른 시간 안에 용이하게 결과를 분석할 수 있다는 장점을 지니고 있다. 특히 Fig. 6의 WDS의 Elemental Mapping 결과는 기초적인 해당 원소 분포

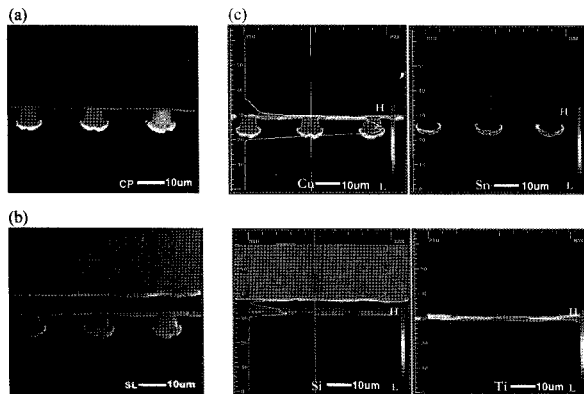


Fig. 6. Image analysis and elemental analysis using WDS (wavelength-dispersive spectroscopy) (a) Backscattered electron. Image, (b) Secondary Electron Image, and (c) elemental mapping with line profile.

정보에 부가적으로 임의의 두 지역 사이의 직선상의 조성에 대한 선 분석 (Line Analysis)까지 가능함을 보여주고 있다. 아울러 Fig. 6(c)에서 보여진 바와 같이 대상 재료의 농도 및 함유량에 따라 적절한 색상으로 표현하여 분석 결과를 보다 정확하게 전달할 수 있는 체계로 EPMA가 구성되어 있다. 예시된 경우를 보면 특정 이종 재료의 경계면에서 해당 원소의 농도가 급격하게 변하는 모습을 쉽게 파악할 수 있는 결과를 발견할 수 있다.

EPMA의 원리, 구조, 및 응용 측면에서 판단컨대, 사용 용이성과 분석의 정확성 및 재현성이 가능한 마이크로 영역의 미세 분석 능력은 점차 미세화 되어가는 전자 세라믹 부품 및 소재 개발, 즉 디스플레이 재료 및 부품, LTCC (Low-Temperature Co-Fired Ceramics) 등에 응용이 가능하리라 판단된다. 특히 최근 에너지/환경 문제와 관련된 유해 원소, Pb, Cr, 등의 원소의 미량 분석에 폭넓게 적용될 수 있을 것이다. 높은 X-선 분해능, 정확한 분석 결과, 0.1 wt%까지 분석 가능한 장점을 지닌 EPMA의 응용 분야는 기술한 재료 공학관련 부품 및 소재 이슈

에 국한되지 않고, 지질학, 생물학, 의학 분야 등 다양한 학문 영역으로 응용 분야를 확대하고 있다.

3. 결 론

공간 분해능이 확보된 나노미터 수준으로 집속된 전자빔을 사용한 X-선 미세 원소 분석인 EPMA는 핵심 구성 장비인 집속된 전자빔의 나노화, 이차전자 및 후방산란전자, 면분석(Mapping) 기술의 향상, WDS 및 EDS 분광 시스템의 감도 향상, 디지털 이미지 분석 시스템의 기능 강화로 인해, 정성/정량 분석 시간을 크게 단축함으로써, EPMA 응용 가능성을 크게 개선하였다. 이와 같은 장점을 전자 세라믹 부품 및 소재의 정성 및 정량적 측면에서 활발히 활용하고 있다. 상호보완적인 이미지 기술과 Elemental Mapping에 부가적으로, 높은 공간 분해능을 가진 화소 단위로 저장된 정량 분석 결과는 특정 원소의 조성에 대한 직선 분석까지도 가능한 수준에 도달해 있다. 융합화된 정성/정량/면분석/선분석 기능을 가진 EPMA는 점차 미세화 되어가는 전자세라믹 부품/소재의 개발 및 평가 요구에 충분히 대응할 수 있으리라 판단된다.

참고문헌

1. J.I. Goldstein, D.E. Newbury, R. Echlin, D.C. Joy, C. Fiori, and E. Lifshin, Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis, Plenum, New York, 1981.
2. M.H. Loretto, Electron Beam Analysis of Materials, Chapman and Hall, Cambridge, 1984.
3. EPMA Operation Manual, JEOL, Tykyo, Japan 1985.
4. B.D. Cullity, Elements of X-ray Diffraction, Addison Wesley Publishing Co., 1978.
5. Information on JXA 8100/8200 (JEOL), 2007.
6. C.R. Brundle, C.A. Evans, Jr., and S. Wilson, Encyclopedia of Materials Characterization, Manning Publication Co. 1992.

●● 배 승 묵



- 2002년 군산대학교 공학사
- 2004년 군산대학교 공석사
- 현재, 홍익대학교 대학원 재학, 요업기술원 학생연구원

●● 서 원 선



- 1982년 연세대학교 세라믹공학과 공학사
- 1988년 연세대학교 대학원 세라믹공학과 공학석사
- 1992년 일본 동경대학교 대학원 공업화학 공학박사
- 1992년 - 2000년 일본 나고야 대학 공학 연구과 부교수
- 2000년 - 현재 한국 요업(세라믹)기술원 기술지원 본부장

●● 황 진 하



- 1988년 서울대학교 무기재료공학과 공학사
- 1990년 서울대학교 무기재료공학과 공학석사
- 1996년 Northwestern Univ. 공학박사
- 1996년-2000년 Post-Doctoral fellow & Research Associate
- 2000년-2002년 삼성 SDI 중앙연구소 선임/책임연구원
- 2002년-현재, 홍익대학교 신소재공학과 부교수