

장비교재시리즈 ⑤

X-선 광전자 분광 분석법의 기본 원리 및 응용

집필진 소개

윤형중(저자 및 편집인)

서울시립대학교 물리학과 학사, 석사
전북대학교 반도체과학기술학과 박사
삼성종합기술원 AE Center 연구원
(현) 한국기초과학지원연구원 선임연구원

박용섭(제 장 저자)

서울대학교 물리교육과 학사
서울대학교 물리학과 석사
미국 Northwestern Univ. 물리학 박사
미국 Univ. of Rochester 박사후 연구원
한국표준과학연구원 책임연구원
(현) 경희대학교 물리학과 교수

박성균(제 장 저자)

부산대학교 물리학과 학사, 석사
미국 Univ. of Arizona 물리학 석사, 박사
미국 Los Alamos National Laboratory 박사후 연구원
미국 Argonne National Laboratory 연구원
한국기초과학지원연구원 선임연구원
(현) 부산대학교 물리학과 교수

김 형 도(제 장 저자)

서울대학교 물리학과 학사, 석사, 박사
일본 토호쿠 대학 물리학과 박사후 연구원
서울시립대학교 물리학과 박사후 연구원
미국 미시간 대학 물리학과 박사후 연구원
포항가속기연구소 연구원
기초과학연구원, 강상관계 물질 연구단 연구원
(현)포항가속기연구소 연구원

책을 내면서

"God made the bulk; the surface was invented by the devil"
- Wolfgang Pauli -

20세기 초반 양자 혁명을 일으킨 주역 중의 한 명이며 1945년 노벨 물리학상을 받은 오스트리아의 이론물리학자 볼프강 파울리(1900~1958)는 물질 표면의 특성은 그 물질 내부(bulk)의 고유 성질과는 전혀 다르다는 것을 위와 같이 은유적으로 표현하였다. 그 만큼 표면 연구는 복잡하면서도 우리가 여전히 접근하기 어려운 다양한 특성을 가진 분야라는 것을 의미하는 것이 아닐까? 오랜 세월 동안 많은 연구자들은 정밀한 실험과 이론적 계산으로 표면의 복잡한 물성을 연구하기 위하여 노력해 왔고, 현재도 여러 연구진들은 각자의 연구실에서 이를 밝히기 위해 매진하고 있을 것이다.

표면과 함께 박막과 기판 혹은 박막과 박막 사이의 계면 현상 연구는 21세기에 접어들면서 나노 소재/소자와 같은 제품의 경량화, 소형화, 집적화 그리고 다기능화를 추구함에 따라 다양한 소재의 융합 연구가 발전되어 왔다. 표면 및 계면 연구 영역은 소재의 광학적, 전기적, 자기적 특성 연구와 이에 따른 소재의 특성 향상에 많은 영향을 미치게 되었고, 반도체(NT), 디스플레이(OLED, Micro-LED) 더 나아가 정보통신(ICT), 에너지, 의료 분야 등 오늘날 다양한 첨단 기술을 발전시켰고, 우리의 쾌적한 삶을 유지하는데 보이지 않게 이바지하고 있다.

최근에 들어, 고기능 및 고부가가치 제품(소자)을 개발하기 위해 이들의 기능이 실제로 작동하는 표면 및 계면에서 어떤 물리적 화학적 현상이 일어나는지를 제대로 알아가는 것이 점점 더 중요해지고 있다. 표면 및 계면 현상 연구에는 다양한 분석 장비가 활용되고 있는데, 에스카(ESCA, X선 광전자 분광법(XPS) + 오제 전자 분광법(AES)), 이차 이온 질량 분석법(SIMS) 등이 가장 대표적인 표면 분석 장비라고 할 수 있겠다.

본 교재에서는 XPS에 대한 기본 원리와 응용에 관하여 이야기하고자 한다.

XPS는 1890년대 광전 효과의 발견을 시작으로 아인슈타인의 광양자(light quanta) 이론을 통해 그 현상을 제대로 이해하게 되었고, 1900년대 중반 스웨덴 울살라(Uppsala) 대학의 카이 지그반(Kai Siegbahn, 1918~2007)이 광양자 이론에 기반해 XPS 장비 개발에 성공함에 따라 표면을 구성하는 원소 및 그 화학적 상태를 규명할 수 있는 Electron Spectroscopy for Chemical Analysis (ESCA)의 개념이 확립되었다. 1970년대 들어와서 본격적인 상용화 XPS 장비가 판매되면서 XPS분석 장비는 엄청난 발전을 거치게 되었고 최근의 표면 연구에 있어서 가장 대표적인 분석법이라고 할 수 있다.

본 교재는 표면 분석, 특히 XPS에 입문하는 단계이거나 혹은 장비를 운영하는 연구자들이 재미있고 이해하기 쉽도록 집필하려고 하였다. 핵심은 XPS의 기본 원리와 응용을 주로 다루고 있지만, 다소 아쉬운 부분도 보인다. 최근 많은 이슈가 되고 있는 HAXPES (Hard X-ray PES)는 제외되어 있고, 꿈의 광원인 방사광가속기를 활용한 사례를 다루지 못한 부분이다. 이러한 내용들은 향후 보강될 수 있기를 희망한다.

본 교재가 출판될 수 있도록 아낌없는 지원을 해주신 한국기초과학지원연구원 신형식 원장님, 홍태은 부장님, 원종한 부장님께 감사드리며, 무엇보다도 바쁜 일정을 쪼개어 집필해주신 경희대학교 박용섭 교수님, 포항가속기연구소 김형도 박사님 그리고 부산대학교 박성균 교수님께 깊은 감사를 드린다.

2020년 12월

집필 및 편집인 윤형중 선임연구원 한국기초과학지원연구원

장비교재시리즈 ⑥

X-선 광전자 분광 분석법의 기본 원리 및 응용

목 차		
제1장 서론		13
1-1. 표면 분석과 XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy)	14	
1-2. 역사적 배경	20	
1-3. 물질의 전자구조	23	
1-4. XPS의 물리적 원리	27	
1-4-1. 광전자 방출의 삼단계 모형	27	
1-4-2. 원소 확인	29	
1-4-3. 결합 에너지의 기준	30	
1-5. XPS 분석의 민감도(sensitivity)와 특이성(specificity)	32	
1-6. 참고문헌	34	
제2장 XPS 분석 장치		37
2-1. 진공	39	
2-1-1. 진류기체와 비탄성평균자유행로	39	
2-1-2. 진공펌프와 진공게이지	41	
2-2. X-선 광원, 전자빔 소스, 이온빔 소스	43	
2-2-1. X-선 광원	43	
2-2-2. 전자빔 소스와 이온빔 소스	48	
2-3. 전자 에너지 분석기	50	
2-4. 전자 검출 장치	55	
2-4-1. 1세대 전자검출기	55	
2-4-2. 2세대 전자검출기	55	
2-4-3. 3세대 전자검출기	56	

2-4-4. 4세대 전자검출기	57
2-5. 참고문헌	59
제3장 XPS 데이터 획득 및 분석	63
3-1. 시료 및 데이터	62
3-1-1. 시료 준비	62
3-1-2. XPS 데이터	64
3-2. 원소 분석	65
3-3. XPS 피크 백그라운드 및 Curve-Fitting	66
3-3-1. Linear 백그라운드 제거	66
3-3-2. Shirley 백그라운드 제거	66
3-3-3. Tougaard 백그라운드 제거	67
3-3-4. Curve-Fitting(or Peak-Fitting)	67
3-4. XPS 정량 분석	70
3-4-1. 원자 퍼센트 농도	70
3-4-2. 광이온화 단면적	70
3-4-3. 광전자 탈출 깊이	73
3-4-4. 전자 분석기의 광전자 통과율	74
3-5. 화학 상태 분석: 화학적 이동(chemical shift)	75
3-6. 다체 효과(Many-Body Effects): 나중 상태 효과 (Final- State Effects)	79
3-6-1. 내각 정공의 붕괴(Core-Hole Decay)	80

장비교재시리즈 ⑥

X-선 광전자 분광 분석법의 기본 원리 및 응용

3-6-2. 내각 정공-포논 상호작용 (Core-Hole-Phonon Interaction)	81
3-6-3. 내각 정공-자유 전자 상호작용 (Core-Hole-Free Electron Interaction)	83
3-6-4. 플라스몬 위성(plasmon satellite)	85
3-6-5. 다중향 분리(Multiplet Splitting)	86
3-6-6. 전자 배열 상호작용(Electron Configuration Interaction)	87
3-7. 참고문헌	89
제4장 XPS 분석 사례	93
4-1. <i>in-situ</i> 방법을 이용한 2차원 물질의 화학적 상태 분석	95
4-1-1. 2차원 물질(MoS_2)의 화학적 상태 분석	95
4-1-2. 산화물 박막(VO_2)의 화학적 상태 분석	97
4-2. 다중 산화 상태의 산화가 분석	99
4-2-1. 배경	99
4-2-2. 이슈	99
4-2-3. 방법	100
4-2-4. 결과	101
4-3. 구리 나노입자의 화학적 상태 분석	104
4-3-1. 배경	104
4-3-2. 이슈	105
4-3-3. 방법	105
4-3-4. 결과	106

4-4. 얇은 박막의 두께에 따른 비파괴 분석	108
4-4-1. 각분해 분광법을 활용한 SiO ₂ 박막의 깊이에 따른 스펙트럼	108
4-4-2. 인듐 주석 산화물 (ITO) 박막의 깊이에 따른 화학 비율 변화	111
4-5. 분석 프로그램 및 국내 XPS 장비 보유 현황	115
4-6. 참고 논문	119
 제5장 Advanced XPS	123
5-1. 각도 분해 X-선 광전자 분광법 (AR-XPS: angle-resolved XPS)	124
5-1-1. 초박막의 두께 측정	124
5-1-2. 깊이 분석도(Depth Profile)	125
5-2. X-선 광전자 회절 (XPD: X-Ray Photoelectron Diffraction)	128
5-2-1. 표면에 민감	128
5-2-2. 데이터 해석 용이	128
5-2-3. 국소적 성격	128
5-2-4. 화학 상태에 따른 구조 분석	129
5-2-5. 3차원 표면 구조 파악	129
5-3. 참고문헌	132

장비교재시리즈 ⑥

X-선 광전자 분광 분석법의 기본 원리 및 응용

제1장 서 론

저자 :

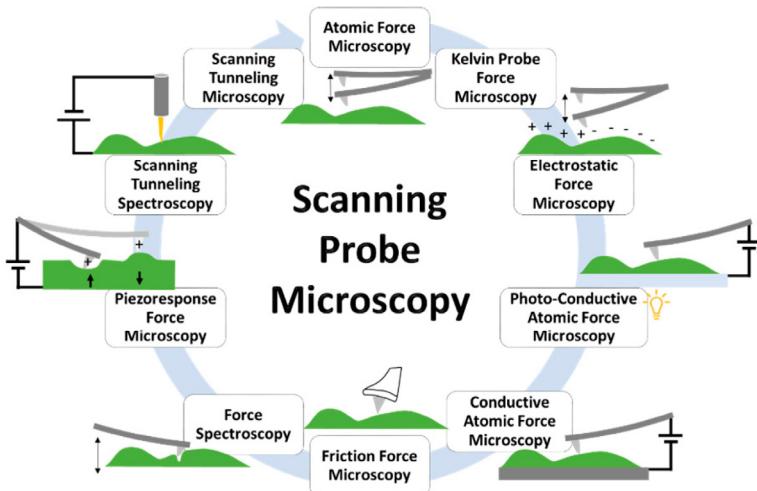
제1장 서론

1-1. 표면 분석과 XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy)

모두가 당연하게 여기고 있지만 조금 깊이 생각해보면 실로 놀라운 사실이 우주의 모든 물질은 원자로 이루어져 있고 그 원자들은 종류가 100여개 밖에 없다는 것이다. 단순히 우리 주변에서 쉽게 관찰할 수 있는 물질의 종류만 세어 봐도 거의 무한에 가깝게 다양한데 원자의 종류는 이렇게 적다는 사실과는 큰 대조를 이룬다. 물론 우리는 물질의 다양성이 여러 종류의 원소들이 결합하여 화합물을 이루는 과정에서 매우 다양한 조합이 가능하기 때문이며, 결합하는 원소의 개수와 결합의 공간적 형태 및 물리적 상호작용의 다양함도 그 원인이라는 것을 알고 있다. 어떤 분석기술이든지 물질 분석이 추구하는 것이 미지의 시료 물질에 어떤 원소가 어느 위치에 얼마나 존재하며 각각의 원소들은 서로 어떤 모양으로 화학적 결합을 하고 있는지 알아내는 것이라고 할 때, 물질의 다양성에 비해서 원소의 종류가 그리 많지 않은 것은 큰 도움이 된다고 하겠다.

물질의 원소 분석을 조금 자세히 들여다보면 여러 가지 어려움이 있다. 가장 큰 것 중 하나가 시료가 균질하지 않을 수 있다는 것이다. 자연적으로 혹은 인공적으로 만들어진 시료는 표면과 내부가 전혀 다른 종류의 원소로 이루어져 있을 수도 있고, 위치에 따라서 원소의 조성비가 달라질 수도 있다. 원소의 종류와 조성비가 같다 하더라도 화학결합 양상이 시료내부 위치에 따라 다를 수도 있다. 따라서 가장 이상적인 분석기술은 시료를 파괴하지 않고 원자 수준의 높은 3차원 공간 분해능으로 시료 내부의 임의의 위치에서의 원소의 종류, 농도, 화학상태 및 원자의 배열구조를 알아내는 것이다. 물론 그러한 궁극의 분석 방법은 현재 존재하지 않는다.

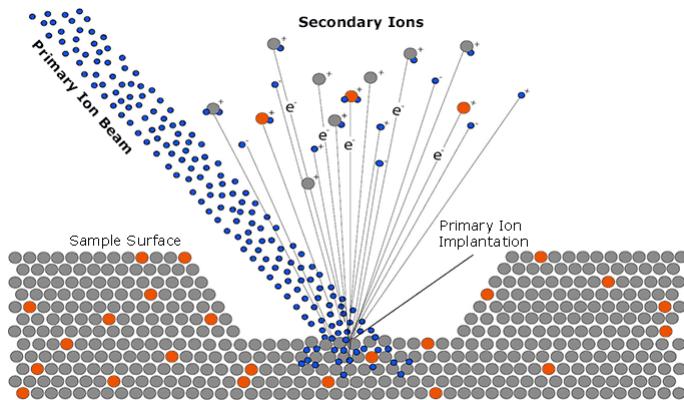
표면분석은 기본적으로 시료의 표면 근처에 분포하는 원소의 종류와 화학상태 및 결정 배열구조를 분석하는 기술이다. 현재 다양한 표면분석 기술이 존재하지만 크게 몇 가지로 나눌 수 있겠다. 첫 번째는 원소의 종류에 대한 분해능 없이 표면의 형상(morphology)을 주로 분석하는 기술이다. 최초로 원자를 하나씩 관찰할 수 있게 해 준 주사 터널링 현미경(scanning tunnelling microscope, STM)을 비롯하여 탐침과 시료 표면사이에 작용하는 다양한 상호작용을 높은 공간 분해능으로 측정하는 주사탐침현미경(scanning probe miscroscope, SPM) 계열이 여기에 속한다. [그림 1-1]에 다양한 SPM 종류를 보이고 있다[1-1]. 원자 수준에서 형상은 여러 가지 방법으로 정의될 수 있겠는데, STM에서는 전자의 밀도가 되고



[그림 1-1] 주사탐침현미경은 초기에 표면 형상 측정을 위해 개발되었지만 현재는 표면과 탐침 사이의 다양한 상호작용을 나노미터 수준의 높은 공간분해능으로 측정할 수 있다[1-1].

원자힘 현미경(atomic force microscope, AFM)에서는 표면과 탐침 사이에 작용하는 힘이 된다. 이렇게 표면 형상을 측정하는 경우 탐침과 상호작용하는 대상은 시료 표면에 노출되어 있는 원자들 밖에 없는 경우가 많아서 이들 기술 대부분이 표면 민감도(sensitivity)가 매우 높고 표면에서의 2차원 공간분해능도 아주 높다. 이러한 장점으로 인해서 광학현미경처럼 널리 쓰이고 있다. 하지만 주사탐침현미경은 탐침과 표면 사이의 상호작용에 의한 힘을 측정하거나 투과 전류를 검출하는 측정원리 때문에 표면에 어떤 원소가 존재하는지 알아내는 것은 대부분 매우 어렵다.

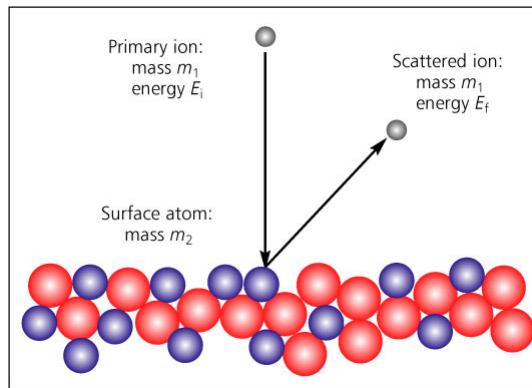
두 번째 표면분석 기술은 [그림 1-2]에 보인 것처럼 표면에 존재하는 원자를 직접 제거한 후 그 질량을 측정하여 원소의 종류를 알아내는 방법이다.[1-2] 보통 이온빔이나 레이저빔을 이용하여 원자를 떼어내고 질량분석기(mass spectrometer)를 이용하여 정확한 질량을 측정함으로 해서 원자의 종류를 알아내는 방법인데, 이차이온 질량분석기술(secondary ion mass spectrometry, SIMS)이 대표적이다. 이온빔은 이온 광학계를 이용하여 집속(focusing) 할 수 있기 때문에 공간분해능도 상당히 높일 수 있다. 민감도도 매우 높아서 반도체에 도핑되어 있는 불순물도 검출할 수 있다. 보통 이온빔을 사용하여 표면을 깨아 내면서 깊이 방향의 분석도 병행하는 경우가 많아서 SIMS 깊이분석(depth profiling)이라고 한다. 이온빔을 이용하여 질량분석을 위해서 표면의 원자를 제거하는 것과 깊이방향 분석을 위해서 표면에서부터 원자를 제거해 나가는 것은 기본적으로 동일한 과정이지만, 이를 한 종류의



[그림 1-2] 이차이온 질량분석 과정에서 일차 이온이 입사하여 이차이온을 생성하는 과정을 나타낸[1-2].

이온빔으로 수행하는 경우와 서로 다른 종류의 이온빔으로 하는 경우가 가능하다. 다이나믹 SIMS에서는 깎아 들어감과 동시에 질량분석을 수행하고, 스태틱 SIMS에서는 주로 표면의 원자를 분리해서 질량분석을 수행하는 것에 초점이 맞춰져 있다. 이 경우 제거되는 표면 원자의 수는 매우 적어서 표면이 깎여 들어가는 정도는 미미하므로 만약 깊이방향 분석을 수행하려면 이를 위한 별도의 이온빔이 필요하다. SIMS 기술은 시료 표면에서 원자를 제거하는 과정이 필수적이므로 시료가 파괴된다는 점, 그리고 민감도는 높지만 정확한 정량분석을 위해서는 여러 가지 어려운 점이 존재한다는 점 등이 단점이라고 할 수 있다. 최근에는 시료 표면에 강한 전기장을 걸어주고 동시에 극초단 레이저 펄스를 쬐여줄 때 표면에서 떨어져 나오는 원자들을 분석하면서 데이터를 축적하여 시료의 3차원 원자분포 구조를 측정하는 atom probe tomography(APT) 기술이 등장하였다. 시료의 모양을 특별하게 가공해야 하고 기술 자체가 복잡하지만, SIMS 기술이 가지고 있는 단점을 극복하면서 극미량 원소를 포함한 시료의 3차원 원소분포를 측정할 수 있다는 장점으로 인해서 주목을 받고 있다.

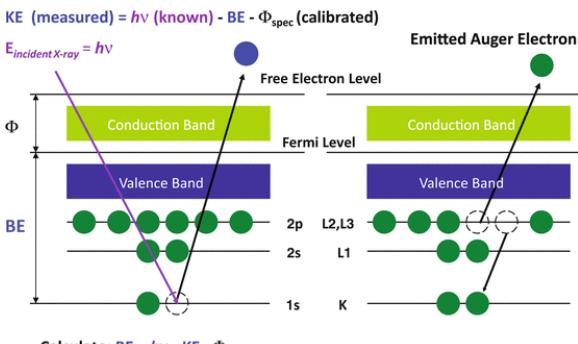
세 번째로 분류할 수 있는 기술이 시료의 표면에 X-선이나, 전자빔, 혹은 이온빔을 입사하여 되튀어 나오는 이온이나 입사빔으로부터 에너지를 전달받아서 튀어나오는 전자를 이용하는 표면분석 기술이다. 이 기술은 시료 표면에서 원자를 제거하는 과정이 없기 때문에 비파괴적인 기술이다. 이온이 입사하는 경우에는 이온산란분광/ion scattering spectroscopy, ISS)기술 [그림 1-3], 러더포드 후방산란(Rutherford backscattering spectroscopy) 기술, 중에너지이온산란(medium energy ion scattering, MEIS)기술 등이 있다. 러더포드 후방산란(Rutherford Back Scattering, RBS) 원리를 이용하기 때문에 데이터 해석이 상대적으로 간단하고 입사 이온의 에너지에 따라서 표면에 민감한 정도가 달라지므로 MEIS의



[그림 1-3] 저에너지 이온산란(low energy ion scattering) 기술에서는 표면원자에 의해서 후방 산란된 입사 이온의 각도와 에너지를 분석하여 표면 원자의 종류를 분석한다[1-3].

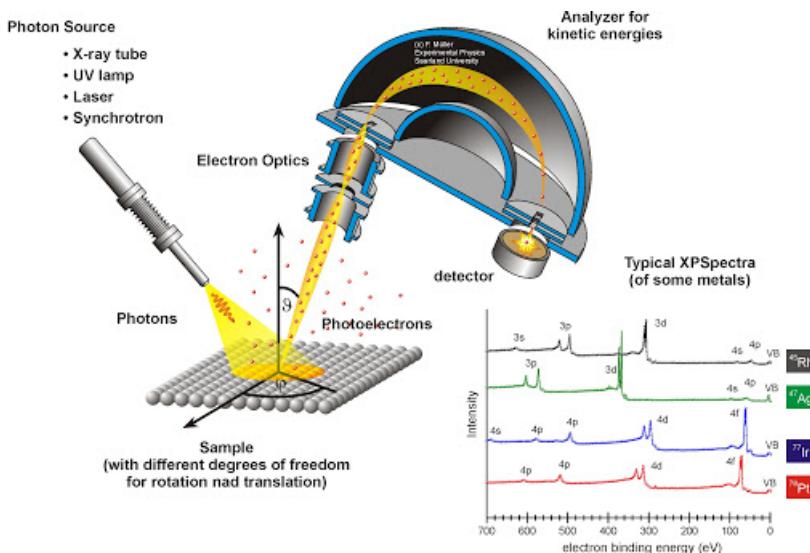
경우처럼 비파괴적으로 깊이 방향으로 원소의 분포를 측정할 수 있는 경우도 있고 RBS처럼 시료 내부의 원소를 분석할 수 있는 경우도 있다. 상업용 장비들이 있으나 앞서 언급한 SIMS 혹은 이 책의 주제인 XPS처럼 물질 분석을 위해서 널리 사용되는 기술은 아니라 할 수 있다.

전자빔이나 X-선을 입사시킬 때 튀어나오는 전자를 이용하여 표면분석을 하는 경우에는 튀어 나오는 전자의 운동에너지에 따른 세기 분포를 분석하여 시료 표면 근처에 존재하는 원자의 종류와 화학상태를 측정할 수 있다. [그림 1-4]에 보인 것처럼 대표적으로 오제전자 분광 기술(Auger electron spectroscopy, AES)과 X-선 광전자 분광기술(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)이 있다. 두 기술의 차이는 튀어 나오는 전자의 운동에너지가 입사하는 입자의 에너지 사이의 관계인데, AES에서는 입사하는 전자의 에너지와 무관하게 원자의 에너지 준위 값의 상대적인 차이에 따라 튀어나오는 전자의 운동에너지가 정해진다. 반면에 XPS에서는 입사하는 X-선의 에너지에서 전자의 결합에너지(binding energy)를 뺀 에너지가 튀어나오는 전자의 운동에너지가 된다. 두 가지 기술이 각각의 장단점이 있으나 최근에는 XPS 분석에 대한 수요가 AES 분석에 비해 상대적으로 급격하게 증가하고 있다. AES는 XPS에 비해서 스펙트럼의 해석을 통해서 화합물 내부의 원소 농도 분석이나 화학 결합 상태의 분석이 더 어려운 것이 그 원인의 하나라고 생각된다. 하지만 AES는 입사하는 전자빔을 매우 작게 집속한 후 주사(scanning)하여 시료 표면의 비교적 높은 2차원 공간분해능을 얻을 수 있다는 장점이 있다. 또한 경우에 따라서는 간단하고 콤팩트하게 장비를 구성하고 공간분해능 등을 희생하면 진공 챔버에 작은 포트 하나만을 가지고도 상대적으로 저렴한 비용으로 시료 표면 원소의 종류를 알아내는 시스템을 가질 수 있다는 장점 있어서 지속적으로 사용되고 있다.[1-5]



[그림 1-4] 외부에서 입사한 X-선에 의해서 원자의 내각준위 전자가 뛰어 나가는 과정. XPS(왼쪽)의 경우에는 입사하는 X-선의 에너지와 뛰어 나가는 전자의 운동에너지가 비례한다. AES(오른쪽)에서는 입사하는 X-선의 에너지와는 무관하고 내각 준위 전자에 결합에너지의 상대적 크기와 관계가 있다[1-4].

이 책에서는 XPS의 원리와 응용을 살펴본다. [그림 1-5]에 개략도를 보이고 있는 XPS는 에스카(ESCA; electron spectroscopy for chemical analysis)라고 불리기도 하는데, 이름에서 알 수 있듯이 시료 표면에 X-선이 입사할 때 광전효과(photoelectric effect)에 의해서 뛰어나오는 전자의 운동에너지(kinetic energy)를 분석하여 시료의 전자구조에 대한 정보를 얻고 이를 바탕으로 시료를 구성하는 원소의 종류와 농도 및 화학 상태를 분석하는 기술이다. XPS는 시료 표면의 구성 원소에 대한 정량적인 정보를 얻을 수 있고, 각 원소들이 어떤 화학결합을 하고 있는지 알 수 있을 뿐만 아니라 이온빔 스파터링을 통해서 아니라 시료의 깊이 방향에 따른 분석도 가능하여 매우 강력한 물질 분석 기술이다. 단점은 공간분해능이 다른 분석 기술에 비해서 좋지 않다는 것이다. 상업적으로 사용되는 XPS 장비의 공간분해능은 최고 수십 um 정도이고, 보통은 수 mm 정도이다. 이는 SPM 계열이나 전통적인 전자현미경이 1 nm 이하의 공간분해능을 가지는 것과는 비교할 수 없는 정도이다. 물론 특별하게 높은 공간 분해능이 요구되는 상황에서는 방사광 빔라인 등에 설치되어 있는 100 nm 이하의 공간분해능을 가지는 장비[1-7]를 이용할 수도 있지만 일반적으로 접근하기는 쉽지 않다. 최근에는 초고진공이 요구되는 전통적 XPS 분석 환경을 탈피하여 거의 대기압에 근접하는 환경에서도 XPS 분석이 가능하다는 연구가 다수 있으며, 실제로 1 torr 정도의 저진공에서 작동하는 장비는 상업적으로 구매할 수 있다.[1-8] 또한 표면만 분석할 수 있다는 사실이 장점이 아니라 단점으로 작용하는 경우 이를 극복하기 위해서 높은 에너지의 X-선을 입사하여 표면 민감도를 줄이는 방향으로도 발전되고 있다[1-9].

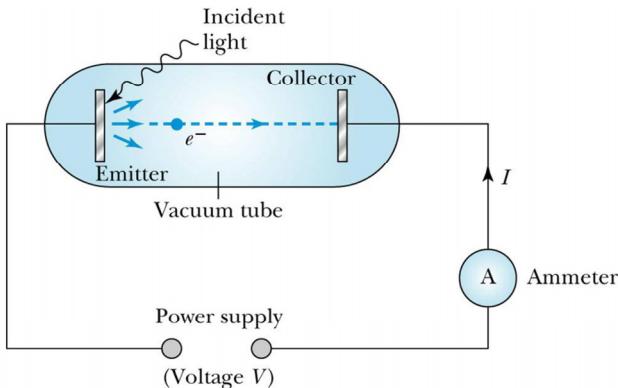


[그림 1-5] XPS 장치의 개략도. X-선과 같이 시료를 내각준위의 전자를 이온화 시킬 수 있을 정도로 에너지가 큰 광자가 시료에 입사할 때, 광전효과에 의해서 나오는 전자를 에너지 분석 기를 사용하여 분광 스펙트럼을 얻고 이를 분석하여 시료에 포함된 원소의 종류와 농도 및 화학 상태에 대한 정보를 얻는다[1-6].

국내 대부분의 연구소와 대학의 분석실에 XPS 장비가 구비되어 있다. 반도체와 관련된 업계에 있는 회사들도 규모가 있는 경우는 XPS 장치를 보유하고 있는 경우가 있다. 하지만 장비의 작동원리와 데이터 분석에 대한 사용자들의 지식이 깊지 않은 경우가 많아서 결과적으로 XPS 데이터에서 얻을 수 있는 시료에 대한 정보를 충분히 획득하지 못하는 경우가 많다. 특히 사용자가 직접 장비를 작동하여 데이터를 얻고 분석하기에는 장비 사용 훈련을 위해서 상당한 시간을 투여해야 하고, XPS 장비를 담당하고 있는 오퍼레이터는 분석실의 다른 장비도 관리해야 하는 경우가 많아서 장비의 성능을 충분히 활용하는 분석이 이루어지지 않는 경우가 종종 있다. 이런 사용자들과 오퍼레이터들이 우리말로 되어 있는 이 책에서 XPS 장비의 작동원리와 데이터 분석 방법을 충분히 숙지하고 분석 사례를 참고로 하여, 많은 예산이 투여되어 구매한 고가의 XPS 장비가 그 성능을 최대한 발휘하여 유용한 연구 분석 장비로 활용할 수 있기를 희망 한다.

1-2. 역사적 배경

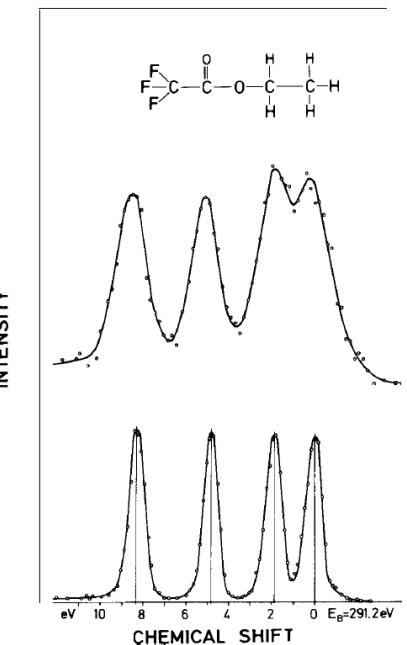
독일의 물리학자 헤르츠(H. Hertz)가 1897년에 발견한 광전효과(photoelectric effect)가 XPS 기술의 시초라고 할 수 있다. 헤르츠는 전압이 걸린 전극에 자외선을 비춰주면 스파크가 발생하는 것을 발견하였는데 고전역학의 관점에서 볼 때 전자기파인 자외선의 에너지가 물질에 안에 있는 전자에게 전달되어 뛰어 나오게 하는 것이므로 이상한 일은 아니었다. 하지만 독일 물리학자 레나르트(P. Lenard)등의 자세한 연구결과 광전효과는 특정한 문턱(cutoff) 파장보다 짧은 파장의 빛을 비춰줄 때에만 일어난다는 사실과 문턱 파장보다 긴 파장으로는 아무리 센 빛을 비춰도 광전효과가 일어나지 않는다는 사실을 알게 되었다. [그림 1-6] 이는 맥스웰의 전자기파 이론이 근간이 되는 고전 물리학으로는 설명할 수 없는 일이었다. 이 발견은 결국 1900년에 발표된 플랑크(M. Planck)의 양자(quantum) 가설과 1905년에 발표된 아인슈타인(A. Einstein)의 광양자설에 의해서 빛을 특정한 에너지를 가지는 입자로 취급하면 쉽게 이해할 수 있게 된다는 것이 밝혀졌다. 이처럼 광전효과를 이해하기 위해서 양자라는 개념을 도입해야만 했었고, 이는 결국 현대 양자역학의 발전의 시발점이 되었다. 전자를 발견한 톰슨(J. J. Thomson)의 학생이던 이네스(P. D. Innes)는 퀸트겐이 발견한 X선을 물질에 비출 때 뛰어나오는 전자에 대한 연구를 진행하다가 최초의 XPS 스펙트럼이라 할 수 있는 데이터를 얻었으나 그 의미를 제대로 해석하지 못했다. 당시에는 원자에 대한 현대적인 이해가 제대로 이뤄져 있지 않았던 시절이기 때문에 당연한 일이었다.



[그림 1-6] 광전효과 실험장치의 모식도. 진공상태의 유리관 안에 있는 전극에 빛을 비추면 전류가 흐른다. 하지만 입사하는 빛의 파장이 특정한 값보다 길어지면 아무리 강한 빛이 입사해도 전류가 흐르지 않는다.

이후 약 30여년 동안 물질과 이를 구성하는 원자에 대한 양자역학적 이해가 이루어지고 난 후에야 XPS를 물질 분석의 도구로 사용할 수 있는 가능성이 열리게 되었다. 스웨덴 읍살라 대학의 카이 지그반(Kai Siegbahn)은 아버지 칼 지그반(Karl Siegbahn)이 X-선 분광학 연구로 노벨상을 받자 자신도 아버지의 업적에 필적하는 연구결과를 내놓으려는 의욕을 보이고 있었다. 그는 핵물질의 베타붕괴하는 과정에서 방출되는 전자빔을 연구하고 있었는데, 방출되는 전자의 운동에너지를 정확하게 측정하기 위해 고분해능의 전자 에너지 분석기를 제작하는 데 성공하였다. 자신이 개발한 전자에너지 분석기의 성능을 테스트하기 위해서 다양한 물질에 X-선을 쬐일 때 튀어 나오는 전자의 운동에너지를 정밀하게 측정하고 있었다 [1-11]. 1954년에 알루미늄(Al)에 전자빔을 부딪힐 때 나오는 X-선을 NaCl 결정의 표면에 조사할 때 NaCl에서 튀어 나오는 나오는 전자의 스펙트럼을 측정하면

서 스펙트럼으로부터 물질에 있는 원소를 구별할 수 있었을 뿐만 아니라 그 물질이 어떤 화학결합을 하고 있는지도 알아낼 수 있다는 것을 알게 되었다. 예를 들어서 알루미늄에서 방출되는 에너지 1487 eV의 X-선을 사용하여 황화물(sulfide)과 황산염(sulfate)에서 나오는 S 2p 피크의 에너지 위치를 분해하여 같은 원소가 다른 화학 상태에 있을 경우에도 구별이 가능하다는 것을 보였다[1-11]. 지그반 그룹은 1967년에 이르러서는 XPS를 사용하여 다양한 종류의 유기물과 무기물을 분석한 결과를 발표하였고[1-12], 그로부터 2년 뒤에는 미국에서 상용 XPS 장비가 판매되기 시작했다[1-13]. 카이 지그반은 XPS 분석기술을 확립한 공로로 아버지의 뒤를 이어 1981년 노벨 물리학상을 수상하였다. 지그반 연구 그룹에서는 초기부터 XPS에서 측정되는 시그널이 시료의 표면에서 10 nm 이하의 얕은 층에서만 나오는 것이라는 사실도 알고 있었다. 이는 시료 내부까지 투과해 가는 X-선 분광을 이용한 분석과는 달리 XPS는 표면에 매우 민감한 특성을 가진 분석기술이라는 것을 말해주는 것이었다. XPS 분석을 통해서 알게된 결합에너지 값으로부터 원소의 종류, 원자



[그림 1-7] XPS를 이용하여 화학상태를 분석하는 사례. 같은 탄소(C)의 1s 내각준위 피크이지만 화학 상태에 따라서 결합에너지가 8 eV 넘게 차이가 나고 잘 분리되어 관찰되는 것을 볼 수 있다[1-11].

오비탈의 종류, 그리고 그 오비탈의 화학상태 등을 알 수 있고 이용해서 시료에 포함된 원자의 농도, 화학식, 화학상태 또는 전자상태에 대한 정보를 바로 얻을 수 있다. 즉, 물질에 있는 원자의 종류에 대한 정성적(qualitative) 분석과 정량적(quantitative) 분석을 함께 할 수 있는 것이다. 또한 XPS는 금속, 합금, 반도체, 유리, 고분자, 유기물, 세라믹, 오일 등등 거의 모든 물질을 분석할 수 있는 기술이다. 분석이 불가능한 원소는 수소(H)와 헬륨(He) 뿐이며, 다른 모든 원소는 시료에 약 0.1 % 정도만 들어 있으면 검출이 가능하다.

상용 장비가 판매되기 시작한 1970년대 초반 이후로 XPS 장비의 성능은 엄청난 발전을 이루었다. 특히 전자 컴퓨터 기술의 발전과 함께 이제는 어느 정도 성숙한 분석기술이라고 할 수 있겠다. 하지만 XPS를 특수한 용도로 사용하기 위한 기술의 발전도 계속 이루어져 왔다. 특히 이온빔을 이용하여 시료의 물질을 제거하면서 깊이 방향의 XPS분석을 수행하는 깊이방향 분석(depth profile), XPS의 공간 분해능을 높이기 위한 XPS 이미징 등의 기술이 서서히 발전해 와서 이제는 많은 상업적 XPS 장비에서도 손쉽게 사용이 가능하게 되었다. 특히 전하보상(charge compensation) 기술의 개발로 부도체에 대해서도 신뢰성 있는 분석이 가능하게 되었다. 또한 경우에 따라서 XPS 분석 기술의 단점이라고 할 수 있는 표면 민감도를 둔화시켜서 별크에 있는 물질을 더 잘 분석하고자 하는 방향의 기술이 발전하여 고에너지 X-선을 사용하여 튀어나오는 전자들의 운동에너지를 매우 높여서 별크 민감성을 향상시키려는 기술이 hard X-ray photoelectron spectroscopy(HAXPES)라는 이름으로 발전되고 있다[1-9]. 또한 표면 오염을 막기 위해서 초고진공에서만 가능했던 XPS 분석을 대기압 혹은 대기압과 유사한 환경에서도 수행할 수 있도록 하기 위해서(near) atmospheric pressure XPS(NAP-XPS)라는 기술도 활발하게 발달하고 있다. HAXPES와 NAP-XPS 모두 초기에는 방사광을 이용하여 기본 개념과 기술 발전이 일어났으나 최근에는 시스템 통합이 이루어진 상용 분석 장비로 판매되고 있다.

1-3. 물질의 전자구조

XPS 분석기술은 물질의 전자구조, 특히 원자의 전자구조 때문에 원소 분석이 가능하다. 따라서 물질의 전자구조를 간략히 살펴보자. [그림 1-8]에 수소 원자의 포텐셜 모양과 에너지 준위를 보이고 있다. 양자역학으로 알아낸 중요한 결과 중 하나가 결합된 전자는 그 에너지 준위가 이산적(discrete) 값을 가진다는 것이다. 수소 원자의 경우 익히 알고 있는 것처럼 에너지 준위는

$$E_n = -\frac{13.6}{n^2} \text{ (eV)} \quad \dots \quad (1-1)$$

의 값을 가지며 이 때 n 은 주양자수(principal quantum number)이다. 전자의 각운동량까지 고려하면 각운동량 부양자수(angular momentum quantum number) l 은 다음과 같은 값을 가질 수 있다.

$$l = 0, 1, 2, \dots, (n-1) \quad \dots \quad (1-2)$$

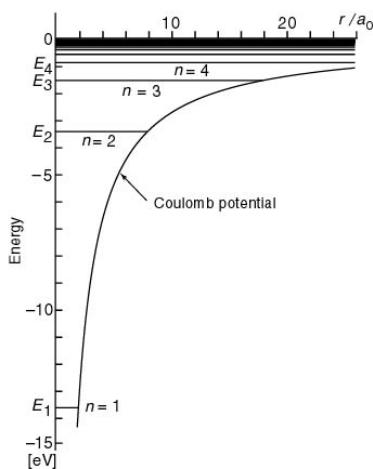
이들을 각각 s, p, d, f, \dots 오비탈이라고 부른다. 예를 들어서 $n = 3$ 이라면 $l = 0, 1, 2$ 값을 가질 수 있고, 각각 $3s, 3p, 3d$ 오비탈이라고 부른다. 또한 자기 양자수(magnetic quantum number)는 다음과 같은 값을 가진다.

$$m_l = -l, (-l+1), (-l+2), -1, 0, 1, \dots, (l-2), (l-1), l \quad \dots \quad (1-3)$$

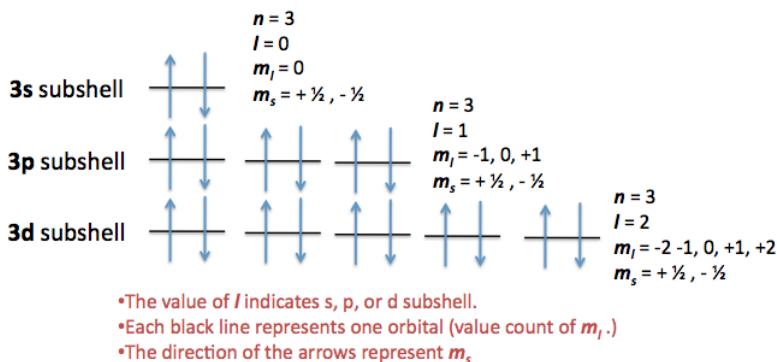
즉, 모든 p ($l = 1$) 오비탈은 자기 양자수를 $m_l = -1, 0, 1$ 이 가능한 것이다. 그런데 전자는 스핀 $1/2$ 을 가지는 입자이므로 각각의 m_l 값에 대해서 스핀 양자수(spin quantum number)는 다음과 같다.

$$m_s = \pm \frac{1}{2} \quad \dots \quad (1-4)$$

Fig. (B)



[그림 1-8] 수소 원자의 포텐셜 에너지 모양과 식(1-1)에 표시된 결합된 전자의 에너지 준위. [1-14]

Electron Orbital Diagram of subshell/orbital combinations when $n = 3$ 

[그림 1-9] 주양자수 $n = 3$ 인 경우 전자가 가질 수 있는 에너지 상태를 모두 나타내고 있다. 우선 $n = 1, 2$ 의 낮은 에너지가 상태를 모두 채운 후에 $n = 3$ 상태를 채울 수 있다. [1-15]

따라서 $n = 3$ 인 경우에는 [그림 1-9]에 보이는 것과 같은 서로 다른 전자의 양자 상태가 가능한 것이다.

이제 원자핵에 2개 이상의 양성자를 가지고 있어서 원자를 중성으로 만들기 위해서는 2개 이상의 전자가 필요한 원자를 생각해보면 각 전자들은 가장 에너지가 낮은 상태에 존재하려 할 것이고, 파울리 배타원리에 의해서 같은 양자상태에 2개 이상의 전자가 존재할 수 없기 때문에 낮은 에너지 상태부터 채우고 점점 더 에너지가 높은 상태를 채우게 된다. 예를 들어서 원자번호 14인 Si의 경우에는 1s 상태에 전자 2개를 채우고, 2s 상태에 다시 전자 2개가 채워져 있으며, 2p 상태에 6개의 전자, 그리고 3s와 3p에 각각 2개의 전자가 채워져 있는 상태이다. 이를 아래와 같이 표시할 수 있다.



[그림 1-10]에 원자번호 1인 수소부터 원자번호 30인 Zn 까지의 각 원자에 대해서 각 오비탈에 전자가 채워져 있는 상황을 보여주고 있다. 여기서 빨간색으로 표시된 오비탈들은 가전자(valence electron) 오비탈을 나타내고 있다. 원자들이 서로 결합하여 분자나 고체를 만들 때 관여하는 가전자들은 보통 가전자 오비탈을 포함하는 몇 개의 오비탈에 존재하는 전자들이다. 특히 전이금속(transition metal)의 경우에는 4s 오비탈이 3d 오비탈보다 먼저 채워지는 양상을 보이는데, 자성과 같은 전이금속의 특이한 성질들이 3d 오비탈에 속한 전자들에 의해서 발현된다.

외부에서 자기장이 걸려있지 않을 경우에 상당수의 오비탈들은 같은 에너지를 가지면서

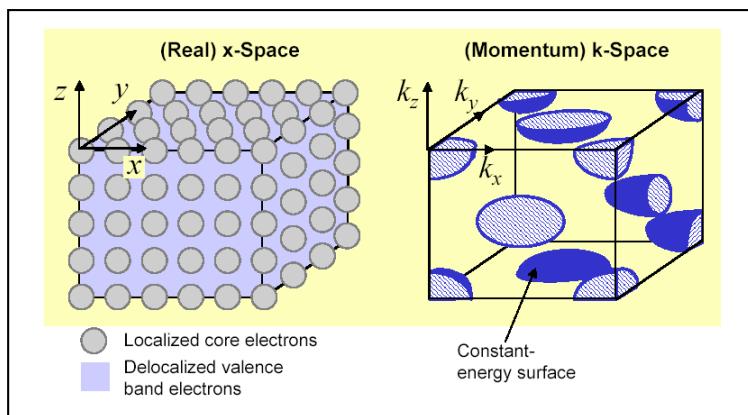
Atom	Config	Electrons
	n = 1	
H	1s ¹	1
He	1s ²	2
	n = 2	
Li	1s ² 2s ¹	3
Be	1s ² 2s ²	4
B	1s ² 2s ² 2p ¹	5
C	1s ² 2s ² 2p ²	6
N	1s ² 2s ² 2p ³	7
O	1s ² 2s ² 2p ⁴	8
F	1s ² 2s ² 2p ⁵	9
Ne	1s ² 2s ² 2p ⁶	10
	n = 3	
Na	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ¹	11
Mg	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ²	12
Al	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ¹	13
Si	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ²	14
P	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ³	15
S	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁴	16
Cl	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁵	17
Ar	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶	18
K	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 3d ⁰ 4s ¹	19
Ca	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 3d ⁰ 4s ²	20
Sc	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 3d ¹ 4s ²	21
Ti	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 3d ² 4s ²	22
V	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 3d ³ 4s ²	23
Cr	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 3d ⁴ 4s ¹	24
Mn	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 3d ⁵ 4s ²	25
Fe	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 3d ⁶ 4s ²	26
Co	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 3d ⁷ 4s ²	27
Ni	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 3d ⁸ 4s ²	28
Cu	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 3d ¹⁰ 4s ¹	29
Zn	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 3d ¹⁰ 4s ²	30

[그림 1-10] 수소(H) 원자부터 앤지(En) 원자까지 원자 오비탈 상태에 채워져 있는 전자를 나타내고 있다. 전이금속으로 가면 에너지가 높은 4s 오비탈이 먼저 채워지고 나중에 3d 오비탈이 채워지는 것을 볼 수 있다.

축퇴(degenerate)되어 있다. 예를 들어서 Si의 2p 오비탈에 속한 6개의 전자들은 스핀이 없다면 모두 에너지가 같아야 한다. 하지만 스핀-궤도(spin-orbital) 상호작용 때문에 에너지 축퇴가 깨어지면서 2개의 에너지 준위로 갈라지게 된다. 이때 스핀과 궤도 각운동량을 합친 총 각운동량을 j 라고 하면 2p 오비탈의 경우 $j = 1/2$ 과 $j = 3/2$ 이 가능하게 되고, 각각의 j 상태에는 $2(j+1/2)$ 개의 오비탈이 같은 에너지로 축퇴되어 있다. 즉, Si 2p에는 6개의 오비탈이 같은 에너지로 축퇴되어 있었는데, 스핀-궤도 상호작용이 이를 2개 오비

탈과 4개의 오비탈이 서로 다른 에너지 상태가 되도록 갈라지게 하는 것이다. 비슷한 방식으로 $3d$ 오비탈은 총 10개의 에너지 축퇴된 오비탈들이 스핀-궤도 상호작용으로 인해서 $j = 3/2$ 과 $j = 5/2$ 로 에너지가 갈라지게 되고, 이 각각에 4개와 6개의 오비탈이 속하게 된다. 이를 스핀-궤도 분리(spin-orbit splitting)라고 하기도 한다. 스핀-궤도 분리의 크기는 무거운 원자일수록 커지는데 XPS 스펙트럼에서 뚜렷하게 관찰되는 경우가 많다.

XPS 분석의 대상이 되는 시료가 가스 형태의 개별 원자인 경우는 흔하지 않으므로 대부분의 시료는 고체 혹은 액체의 형태를 가지고 있다. 원자들이 서로 결합하여 고체나 액체를 형성할 때는 앞서 언급한 들이 관여하는데 Si의 경우에는 총 4개의 전자($3s^2 3p^2$)가 이 역할을 하게 된다. 가전자의 숫자는 원자가 어떤 결합을 하는가에 따라 달라질 수도 있어서 항상 명확한 것은 아니다. 하지만 고체에서 일단 원자 간의 결합에 참여하는 가전자가 되면 양자역학적인 관점에서 볼 때 이들은 특정 원자에 결합된 것이 아니고 고체 전체에 퍼져있는 것으로 여겨진다. 따라서 고체나 액체처럼 응집된 물질에 존재하는 전자는 크게 어떤 특정 원자에 결합되어서 그 원자를 떠나지 않는 내각 전자(core electron)와 특정 원자에 속하지 않고 고체 전체에 퍼져서 에너지 밴드 구조를 형성하는 가전자(valence electron)로 나눌 수 있다. [그림 1-11]에 실공간과 운동량 공간에서 내각전자와 가전자들이 각각 어떻게 분포되어 있는지 나타내고 있다.



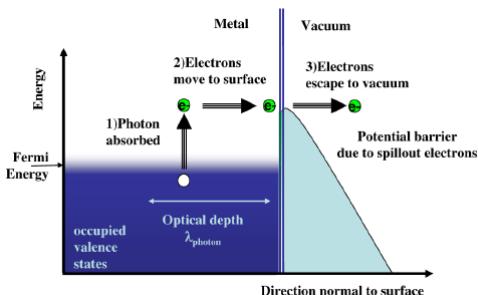
[그림 1-11] 왼쪽 그림은 각 원자에 결합되어 있는 내각전자와 고체 전체에 퍼져있는 가전자를 실공간에서 보여주고 있다. 오른쪽 그림은 역전자(운동량) 공간에서 가전자들이 어떤 밴드 에너지 표면을 이루고 있는지 보여준다. 왼쪽의 내각전자들은 XPS를 이용하여 분석하고 오른쪽의 운동량 분포는 각도 분해 광전자분광 기술을 이용하여 측정할 수 있다[1-16].

원자 사이의 결합에 의해서 결정 형태의 고체가 아니고 분자를 형성하는 경우에도 가전자들은 원래의 원자 오비탈과는 다른 분자 오비탈(molecular orbital)을 형성하게 되며 분자 오비탈의 에너지도 원래 원자 상태의 가전자 오비탈의 에너지와는 크게 달라진다. 이렇게 볼 때 물질을 이루는 원소가 무엇인지 알기 위해서는 화학결합에 따라 대폭 달라지는 가전자를 측정하는 것 보다는 외부 환경에 따라서 크게 변하지 않는 내각전자를 이용하는 것이 유리하다는 것을 알 수 있다. 실제로 가전자 상태를 분석하여 에너지 밴드구조를 알아내거나 분자 오비탈의 에너지 준위를 측정할 수 있지만, 이러한 정보만을 가지고 그 물질이 어떤 원소로 이루어져 있는지 알아내는 것은 쉬운 일이 아니다. 내각전자들의 에너지가 원자가 화학결합을 함에 따라서 전혀 변하지 않는 것은 아니다. 원자핵에 가까운 내각 전자들은 외곽에 있는 가전자들의 분포에 따라서 서로 다른 포텐셜을 느끼게 되고 이는 작지만 충분히 측정 가능한 내각전자의 결합 에너지의 변화로 나타난다. [그림 1-7]에 보인 것처럼 이러한 결합에너지 변화를 화학적 이동(chemical shift)라고 하고 잘 이용하면 해당 원자가 어떤 화학적 결합을 하고 있는지 알 수 있는 매우 유용한 정보가 된다.

1-4. XPS의 물리적 원리

1-4-1. 광전자 방출의 삼단계 모형

광자의 에너지를 흡수하여 전자가 방출되는 과정은 첫째 원자에 있는 전자가 광자를 흡수하여 들뜬 단계, 둘째 들뜬 전자의 운동에너지를 가지고 시료 표면까지 수송되는 단계, 셋째, 표면의 에너지 장벽을 넘어서 시료 밖으로 빠져나오는 단계로 나눌 수 있다. 이 과정을 [그림 1-12]에 보이고 있는데, 삼단계 모형(three step model)이라고 한다. [1-15, 16, 17] 에너지 $h\nu$ 를 가진 광자가 물질 속의 원자에 입사하면 광자 전체 에너지를 전자에 전달하는 물리적 과정이 일어날 확률이 존재하고, 이를 광이온화 단면적(photoionization cross section)이라고 한다. 광이온화 단면적은 페르미 황금율(Fermi golden rule)을 이용하여 쌍극자 전이(dipole transition)으로 계산할 수 있으며, XPS에 널리 쓰이는 X-선 에너지에 대해서 여러 원소의 내각전자에



[그림 1-12] 고체안의 전자가 삼단계 모형에 따라 외부로 방출되는 과정. 먼저 빛을 흡수하여 들뜬 상태로 옮겨가고, 다시 고체 표면으로 이동한 후에, 표면을 통과해서 진공으로 빠져나간다[1-17].

대한 광이온화 단면적을 계산한 표가 존재한다[1-18].

광자의 에너지가 결합된 전자의 결합에너지(binding energy, BE) E_B 보다 충분히 크면 두 에너지의 차이는 방출되는 전자의 운동에너지(kinetic energy, KE) E_K 가 된다. 따라서 입사하는 X-선 광자의 에너지를 알고, 뛰어 나오는 전자의 운동에너지를 측정하면 전자가 고체속 원자에 있을 때의 결합에너지를 알 수 있다. 앞 절의 [그림 1-4]의 원쪽에 이 과정이 표시되어 있고, 식으로 표현하면 다음과 같다.

$$E_K = h\nu - E_B - \phi_{\text{spec}} \quad \dots \quad (1-6)$$

여기서 ϕ_{spec} 은 전자에너지 분석기의 일함수인데, 이 식에서 ϕ_{spec} 이 나타나게 되는 이유는 이 절의 뒤에서 살펴보기로 한다. 시료 원자에 광자가 입사되면 $h\nu > E_B + \phi_{\text{spec}}$ 관계를 만족하는 E_B 를 가지는 모든 전자들이 운동에너지를 가지고 뛰어나오는데 이들을 광전자(photoelectron)라 하고, XPS에서는 이들 중에서 특히 내각전자가 뛰어나온 광전자에 관심을 가진다. 앞 절에서 설명했듯이 특정 원자에 결합되어 있는 내각전자는 BE 값이 원자에 따라서 특정한 이산적(discrete)인 값을 가지게 되므로 시료 밖으로 나온 광전자의 운동에너지 또는 결합에너지에 따른 전자의 세기 스펙트럼을 측정하면 좁은 피크로 나타나게 되어 쉽게 확인이 가능하다.

광이온화 과정을 통해서 내각전자가 빠져나간 후에는 원래 전자기 있던 곳에 정공(hole)이 만들어진다. [그림 1-4]의 오른쪽에 보이는 것처럼 에너지가 높은 상태에 있는 전자들 중에 하나가 이 정공을 메꾸면서 에너지를 방출하게 되는데 이 에너지가 다른 전자의 결합에너지보다 크면 그 전자가 뛰어 나갈 확률이 존재한다. 이를 프랑스 물리학자 오제(Pierre Victor Auger)의 이름을 따서 오제과정(Auger process)이라 하고 뛰어나오는 전자를 오제전자라고 한다. XPS 스펙트럼 상에는 오제전자에 의한 피크도 관찰되는데, 중요한 차이점은 오제전자의 운동에너지는 입사하는 X-선의 에너지와 무관하게 내각전자들의 에너지 준위값의 차이에 의해서 결정된다. 따라서 XPS 스펙트럼을 운동에너지를 가로축으로 하여 나타내면 입사하는 X-선의 에너지를 바꿔도 오제전자 피크는 항상 같은 에너지 위치에 나타나지만 광전자의 운동에너지 위치는 X-선의 에너지가 변화한 만큼 달라진다. 반면에 가로축을 결합에너지로 나타내면 오제전자의 피크는 위치가 변화하고 광전자에 의한 피크는 변하지 않는다. 이런 성질을 이용하면 경우에 따라 오제전자 피크와 광전자 피크를 쉽게 구별할 수 있다.

X-선이 고체 시료 내부로 통상 수 마이크로미터 까지 전달 될 수 있기 때문에 이 영역에 존재하는 원자들은 X-선에 의해서 광전자를 방출할 수 있다. 원자에서 방출되는 광전자는 모든 방향으로 뛰어나갈 수 있지만 시료를 빠져나와서 전자에너지 분석기와 검출기 까지 가려면 우선 시료의 표면까지 도달할 수 있어야 한다. 고체 시료 내부는 많은 전자들

과 핵이 존재하기 때문에 운동에너지를 가지는 전자는 이들과 충돌하게 된다. 탄성충돌은 전자의 운동에너지는 변화하지 않지만 비행 방향이 변화하는 것이고 비탄성 충돌은 운동에너지가 달라지는 충돌이다. XPS에서 광전자가 가지고 있는 가장 중요한 정보는 운동에너지 이므로 시료표면으로 빠져나올 때 까지 에너지를 잃어버리지 않아야 한다. 따라서 특정한 운동에너지의 전자가 고체 내부를 지나갈 때 비탄성 충돌의 확률을 아는 것이 중요하다. 비탄성 평균자유행로(inelastic mean free path, IMFP)가 비탄성 충돌 사건 사이에 전자가 날아가는 평균 거리인데 주어진 운동에너지의 전자가 어떤 시료물질에서 뛰어나올 때 검출되는 광전자의 95 퍼센트가 표면에서 IMFP의 3배 깊이에서 나오는 것이고 그보다 깊은 곳에서 나오는 것은 5 퍼센트에 불과하다. 앞서 언급한 것처럼 XPS의 표면 민감도는 IMFP가 10 nm 정도에 불과하다는 사실에 기인한 것이다. 다음 장에서 XPS 분석에서 진공이 필요한 이유를 설명할 때 좀 더 자세히 다루기로 한다.

일반적으로 고체 시료에 있는 전자들은 가장 에너지가 높은 전자라고 하더라도 고체 표면의 에너지 장벽에 의해서 속박되어 있다. 따라서 전자의 에너지가 페르미 준위보다 높다고 하더라도 최소 일함수 만큼의 에너지를 더 가지지 않으면 표면을 지나서 시료 밖으로 빠져나올 수 없다. 이런 특성을 이용하면 주어진 엑스선 에너지와 측정된 스펙트럼의 저에너지 이차전자 컷오프(second electron cut-off, SECO)를 이용하여 시료의 일함수 값을 측정할 수 있다.

1-4-2. 원소 확인

위 식을 사용하여 전자의 운동에너지로부터 유추할 수 있는 결합에너지를 사용하여 해당 전자가 시료 속 어떤 원소의 원자에서 튀어나온 것인지 알 수 있다. XPS 스펙트럼의 피크 위치는 단순한 숫자에 불과하므로 그 자체가 풍부한 정보를 가지고 있는 것은 아니지만 이미 알고 있는 원소로 이루어진 물질에서 측정된 XPS 스펙트럼의 피크와 비교하면 미지의 원소로 구성된 시료에 있는 원소의 종류를 비교적 쉽게 알아낼 수 있다. 지그반이 스웨덴 올살라 대학에서 XPS를 최초로 개발한 이래로[1-12] 다수의 연구자들과 XPS 장비 개발 회사들이 거의 모든 원소들의 내각전자 피크를 측정한 기준 XPS 스펙트럼과 각 원소의 내각전자들의 결합에너지를 정리하여 책이나 표로 제공하고 있다[1-19]. [그림 1-13]에 보이고 있는 것은 원자번호 22번 티타늄까지 각 원소의 모든 내각전자의 결합에너지 값들이다. 측정된 미지 시료의 피크를 이 표의 값들과 비교하면 어느 원소에서 나온 피크인지 알 수 있는 것이다. 어떤 경우에는 서로 다른 원소의 특정 내각전자의 결합에너지 값이 비슷하거나 거의 같을 수 있다. 이런 경우에 만일 XPS로 측정되는 내각전자의 피크가 해당 원소에 서 하나밖에 없다면 혼란이 발생할 수 있다. 하지만 [그림 1-11]에서 볼 수 있는 것처럼 거의 대부분의 원소에서 나오는 내각전자 피크는 두 개 이상이고, 서로 다른 원소에서 나오는 각각 두 개 이상의 내각전자 피크의 결합에너지 값들이 모두 일치할

획률은 없기 때문에 어떤 원소의 존재를 다른 원소로 착각할 여지는 거의 없다. 또한 하나의 원소에서도 화학 상태에 따라서 결합에너지가 미세하게 변화하는데, 이 또한 이미 화학 상태를 알고 있는 원소가 포함된 시료에서 얻은 내각전자 피크의 결합에너지와 비교하면 미지의 시료에서 얻은 피크로부터 화학 상태를 유추할 수 있다. (앞의 [그림 1-4]) 이에 대해서는 제XX장에서 XPS를 이용한 원소의 정량분석을 다룰 때 자세히 설명하고 있다.

1-4-3. 결합 에너지의 기준

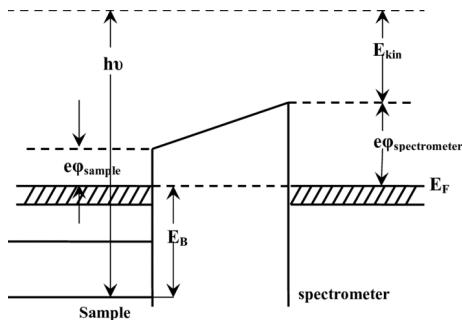
결합에너지는 XPS 분석에 있어서 가장 중요한 정보이다. 따라서 시료 표면에서 튀어나온 전자가 분석기를 향해 날아가는 상황에서 결합에너지의 정의를 명확하게 할 필요가 있다. [그림 1-14]에서 시료는 전기적으로 접지(ground)되어 있고 이는 에너지 분석기도 마찬가지이다. 따라서 모든 에너지 측정의 기준점은 전기적 접지, 즉, 시료와 에너지 분석기의 공통 준위인 페르미 준위가 되는 것이 자연스럽다. 결합에너지의 기준점도 역시 시료의 페르미 준위이다. 하지만 에너지분석기가 실제로 측정할 수 있는 것은 분석기로 날아 들어오는 전자의 운동에너지이다. 그런데 시료와 전자에너지 분석기는 각각 일함수가 다르고,

Element	K 1s	L ₁ 2s	L ₂ 2p _{1/2}	L ₃ 2p _{3/2}	M ₁ 3s	M ₂ 3p _{1/2}	M ₃ 3p _{3/2}
1 H	13.6						
2 He	24.6*						
3 Li	54.7*						
4 Be	111.5*						
5 B	188*						
6 C	284.2*						
7 N	409.9*	37.3*					
8 O	543.1*	41.6*					
9 F	696.7*						
10 Ne	870.2*	48.5*	21.7*	21.6*			
11 Na	1070.8†	63.5†	30.65	30.81			
12 Mg	1303.0†	88.7	49.78	49.50			
13 Al	1559.6	117.8	72.95	72.55			
14 Si	1839	149.7*b	99.82	99.42			
15 P	2145.5	189*	136*	135*			
16 S	2472	230.9	163.6*	162.5*			
17 Cl	2822.4	270*	202*	200*			
18 Ar	3205.9*	326.3*	250.6†	248.4*	29.3*	15.9*	15.7*
19 K	3608.4*	378.6*	297.3*	294.6*	34.8*	18.3*	18.3*
20 Ca	4038.5*	438.4†	349.7†	346.2†	44.3 †	25.4†	25.4†
21 Sc	4492	498.0*	403.6*	398.7*	51.1*	28.3*	28.3*
22 Ti	4966	560.9†	460.2†	453.8†	58.7†	32.6†	32.6†

[그림 1-13] 원자번호 1번에서 22번까지 원소의 내각전자 에너지 준위를 나타낸 표. 참고문헌 [1-19]에 열거된 핸드북에는 피크의 결합에너지 값 뿐만 아니라 실제 측정 스펙트럼도 수록되어 있다.

전자의 운동에너지는 페르미 준위에 일함수를 더한 값, 즉, 진공준위(vacuum level)를 기준으로 한다. 이는 전자의 운동에너지가 시료 근처에 있을 때와 에너지분석기 근처에 있을 때 달라진다는 것을 의미한다. 따라서 에너지 분석기에서 측정한 전자의 운동에너지에 분석기의 일함수를 더해 주어야 페르미 준위를 기준으로 전자의 위치와 무관한 양($E_K + \phi_{spec}$)이 정의된다. 다시 말하면 분석기 쪽의 기준점을 분석기의 페르미 준위로 수정해 주어서 같은 기준점인 시료의 페르미 준위와 일치시키는 것이다. 이런 점을 종합해서 [그림 1-14]에 표시하고 있다 [1-20]. 많은 XPS 사용자들이 이 과정

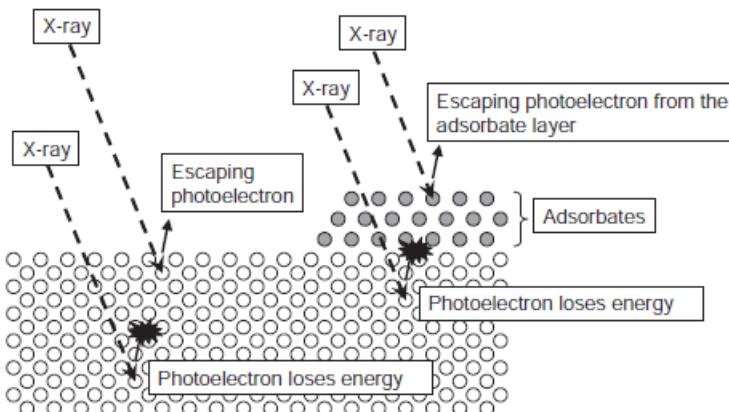
에서 혼란이 생기는데 $h\nu$ 의 에너지에 의해서 시료로부터 튀어 나온 전자의 운동에너지는 언제나 일정한 값이 아니고, 분석기에서 검출되기 직전이 되어야 XPS에서 사용할 수 있는 잘 정의된 물리량이 된다는 점을 유념하면 된다. 즉, 전자의 운동에너지는 시료를 출발해서 검출기에 도착할 때까지 변화할 수 있다는 점을 이해하면 된다. 이는 시료와 분석기의 일함수가 다르기 때문에 시료에서 분석기까지 날아가는 동안 전자의 운동에너지는 지속적으로 변화한다[1-20].



[그림 1-14] 시료와 에너지 분석기가 각각 접되어 있어서 같은 페르미 준위를 기준으로 정렬되어 있을 때 시료에서 나온 전자의 운동에너지는 진공준위가 아닌 페르미 준위를 기준으로 측정해야 잘 정의된 값이 된다는 것을 보이고 있다. 시료와 분석기의 일함수가 다르기 때문에 시료에서 분석기까지 날아가는 동안 전자의 운동에너지는 지속적으로 변화한다[1-20].

1-5. XPS 분석의 민감도(sensitivity)와 특이성(specificity)

XPS 분석의 민감도는 주어진 X-선 에너지에서 원소와 내각전자의 에너지 준위에 따라서 달라지는 광이온화 단면적에 의해서 정해진다. 앞 절에서 이미 언급 했듯이 광이온화 단면적은 페르미 황금율을 이용하여 쌍극자 전이로 계산할 수 있으며, XPS에 널리 쓰이는 X-선 에너지에 대해서 여러 원소의 내각전자에 대한 광이온화 단면적을 계산한 표가 존재 한다[1-18]. 수소와 헬륨이 고체 안에 존재한다고 해도 XPS로 측정할 수 없는 이유가 광이온화 단면적이 작아서 X-선이 입사해도 전자가 튀어나오지 않기 때문이다. XPS 데이터의 신호대 잡음비는 광이온화 단면적 큰 영향을 받는 신호와 스펙트럼의 백그라운드로 나타나는 잡음의 비율이다. 스펙트럼 백그라운드는 대부분 고체 안에서 광이온화된 전자가 다른 원자에 결합되어 있는 전자들과 충돌을 하면서 이들을 원자 밖으로 튕겨내고 다시 시료 밖으로 방출하는 과정에서 만들어진다. 이러한 전자들 사이의 충돌은 전자가 시료를 빠져나오거나 에너지를 잃어서 더 이상 충돌이 일어나지 않을 때 까지 여러 번 일어날 수 있기 때문에 그 과정은 매우 복잡하여 자세한 분석이 쉽지 않다. 실제 XPS 분석에서는 비교적 간단한 모델을 사용하여 백그라운드를 분석한다. 이에 관해서는 제3장 3절에서 자세히 설명할 예정이다. 광이온화 단면적이 작거나 농도가 낮아서 측정하고자 하는 XPS 내각 준위 피크의 신호대 잡음비가 좋지 않다면 반복적 측정을 통해서 통계적으로 신호대 잡음비를 증가시킬 수 있다. 또한 전자에너지 분석기의 측정 조건을 변화시켜서 에너지 분해능을 일부 희생하면서 민감도를 증가시키는 방법도 가능하다. 통상적으로 입사하는 X-선의



[그림 1-15] 시료에 X-선이 입사하여 튀어나오는 전자가 시료내부 및 흡착된 원자들을 투과해서 시료 밖으로 빠져 나가는 과정의 모식도. 진공도가 좋지 않으면 표면 흡착 원자 층이 시료의 분석을 방해할 수 있다.

에너지로 측정 가능한 모든 피크를 파악한 후에 각 피크의 상대적 세기에 따라서 반복 측정의 회수를 조절하는 방법을 사용할 수 있다. 원소마다 광이온화 단면적이 다르고 측정환경이 다르기 때문에 일률적으로 말하기는 어려우나 대부분의 원소에 대해서 약 1 at% (atomic percent) 정도의 민감도는 도달할 수 있는 값이라고 생각된다. 분석하는 원소의 종류가 정해져 있고, 분석기의 교정에 사용할 수 있는 적절한 기준시료가 존재한다면 이보다 더 높은 민감도를 달성할 수도 있을 것이다. 이는 XPS 정량분석을 다루는 장에서 좀 더 자세하게 논하기로 한다.

XPS 분석이 이루어지는 진공 챔버 안의 환경도 민감도에 영향을 줄 수 있다. 챔버 내부의 진공도가 좋지 않아서 시료에서 튀어 나가는 전자들이 잔류기체와 충돌하여 방향이 바뀌거나 에너지를 잃어버릴 수도 있다. 하지만 대부분의 현대적 장비에서는 분석 챔버 내부를 초고진공 상태로 유지하기 때문에 이런 일은 좀처럼 발생하지 않는다. 이보다는 잔류기체가 시료 표면에 흡착하여 원래 분석하고자 했던 원소의 신호를 약하게 하는 경우가 실제로 많이 발생할 수 있다. [그림 1-15]에 이러한 상황을 보이고 있다. 이와 관련된 자세한 사항은 다음 장에서 XPS 분석에 필요한 진공도에 대해서 논의할 때 더 자세히 다루기로 한다.

XPS의 특이성은 분석하고자 하는 원소에 대한 특이성과 표면분석 기술로써 얼마나 시료 표면 근처만을 분석할 수 있느냐 하는 것으로 나누어 볼 수 있다. 원소 분석에 대한 특이성은 앞 절에서 언급한 것처럼 XPS 스펙트럼에 나타나는 피크가 어떤 원소에서 온 것인지에 대해서 불명확한 경우는 거의 없다. 물론 해당 피크의 신호대 잡음비가 충분히 피크로써 인식될 수 있을 정도이고 장비의 에너지 척도가 잘 교정되어 있을 때에 해당하는 이야기이다. XPS의 표면 근처 분석에 대한 특이성은 표면 민감도(surface sensitivity)라고 부르기도 하는데, 튀어나오는 내각전자의 운동에너지와 시료를 이루고 있는 물질에 따라 달라진다. 통상 10 nm 정도인데, 경우 따라서는 이보다 훨씬 짧아지거나 길어질 수도 있다. 간단하게 시료의 표면과 전자가 튀어 나가는 방향 사이의 각도를 줄임으로 해서 표면 민감도를 더 높일 수 있고, 방사광 범라인을 이용하여 입사하는 X-선의 에너지를 변화시키면 튀어 나가는 내각전자의 운동에너지도 변화시킬 수 있기 때문에 표면 민감도를 바꿀 수 있다.

1-6. 참고문헌

- [1] C. Musumeci, "Advanced Scanning Probe Microscopy of Graphene and Other 2D Materials", Crystals 2, 216 (2017).
- [2] <https://www.cameca.com/products/sims/technique>
- [3] H. H. Brongersma, T. Grehl, E. R. Schofield, R. A. P. Smith, and H. R. J. ter Veen, "nalysis of the Outer Surface of Platinum-Gold Catalysts by Low-Energy Ion Scattering", Platinum Metals Review 54, 81 (2010).
- [4] R.T. Haasch, *X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) and Auger Electron Spectroscopy (AES)*. in M. Sardela eds., *Practical Materials Characterization*. Springer (2014).
- [5] <https://rbdinstruments.com/products/microcma.html> 이 링크에는 2.75 인치 플랜지 하나에 설치 가능한 전자총과 에너지 분석기가 통합된 콤팩트한 상용 오제전자 분광 시스템이 소개되어 있다.
- [6] <http://www.rowbo.info/XPS.html>
- [7] 신현준, "광전자 분광현미경학", 진공이야기 3, 8 (2016).
- [8] <https://www.specs-group.com/nc/enviro/products/detail/enviroesca/>
- [9] J. C. Woicik ed., *Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy (HAXPES)*, Springer Series in Surface Sciences, Springer (2016).
- [10] <https://www.learnpick.in/prime/documents/ppts/details/4186/photoelectric-effect-on-modern-physics>
- [11] K. Siegbahn, "Electron Spectroscopy for Atoms, Molecules, and Condensed Matter", Nobel Lecture, 8 Dec. 1981.
- [12] K. Siegbahn, C. Nordling, A. Fahlman, R. Nordberg, K. Hamrin, J. Hedman, G. Johansson, T. Bergmark, S.-E.. Karlsson, I. Lindgren., and B. Lindberg, *ESCA - Atomic, Molecular and Solid State Structure Studied by Means of Electron Spectroscopy*, Nova Acta Regiae Soc. Sci. Upsaliensis, Ser. IV, 20 (1967).
- [13] D. A. Shirley and C. S. Fadley, " X-ray photoelectron spectroscopy in North America - the early years", J. Electron Spec. Rel. Phen. 137-141, 43 (2004).
- [14] <http://hydrogenatomgirikosa.blogspot.com/2017/08/hydrogen-atom-potential-energy.html>
- [15] C. N. Berglund and W. E. Spicer "Photoemission Studies of Copper and Silver: Theory", Phys. Rev. 136, A1030 (1964).
- [16] M. Cardona and L. Ley eds., *Photoemissions in Solids I*, Topics in Applied

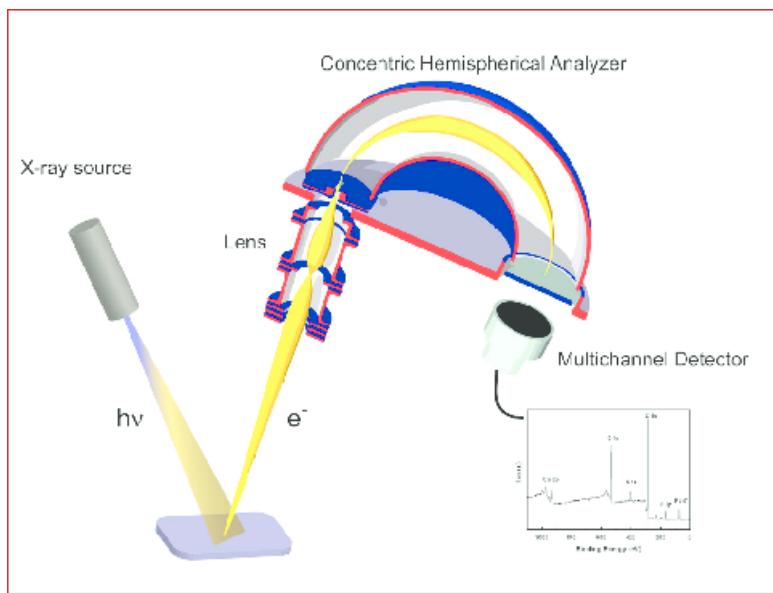
- Physics, Springer (1978).
- [17] David H. Dowell and John F. Schmerge "Quantum efficiency and thermal emittance of metal photocathodes", Phys. Rev. ST Accel. Beams 12, 074201 (2009).
 - [18] J. J. Yeh and I. Lindau "Atomic subshell photoionization cross sections and asymmetry parameters: $1 \leq Z \leq 103$ ", At. Data Nucl. Data Tables 32, 1 (1985).
 - [19] <https://xpslibrary.com/spectra-handbooks/> : 여기에 XPS 핸드북 리스트가 있다.
 - [20] M. El-Desawy, "Characterization and application of aromatic self-assembled monolayers" Ph. D. Thesis U. of Bielefeld (2007)
 - [21] D. Cahen and A. Kahn, "Electron Energetics at Surfaces and Interfaces: Concepts and Experiments", Adv. Mater. 14, 789 (2002).
 - [22] P. van der Heide, *X-Ray Photoelectron Spectroscopy - An Introduction to Principles and Practices*, Wiley (2012).

제2장
XPS 분석 장치

저자 :

제2장 XPS 분석 장치

XPS 분석 장치는 [그림 2-1]에 보이는 것처럼 크게 X-선 광원(X-ray source), 전자에너지 분석기(electron energy analyzer), 전자 검출기(electron detector)로 구성되어 있다. 전체 시스템은 시료의 표면 오염을 막기 위해서 진공에서 운영되어야 하기 때문에 적절한 진공 용기와 진공 펌프와 필수적이다. 또한 각 요소들을 전체적으로 운영하는 시스템 통합이 분석의 효율에 큰 영향을 줄 수 있다. 이 장에서는 XPS 분석 장치의 각 요소들의 원리와 현재 상용장비에 사용되는 예를 살펴보고 마지막 절에서 시스템 통합에 대해서 언급한다.



[그림 2-1] XPS 분석 장치의 요소들을 보이는 모식도. 엑서션 광원, 전자에너지 분석기, 전자 검출기가 필수적이고, 전체 시스템을 진공속에 넣기 위한 진공 용기와 펌프가 필요하다. 전체 시스템의 통합적 운영이 스펙트럼을 얻는 시간을 절약하는데 큰 영향을 미친다.

2-1. 진공

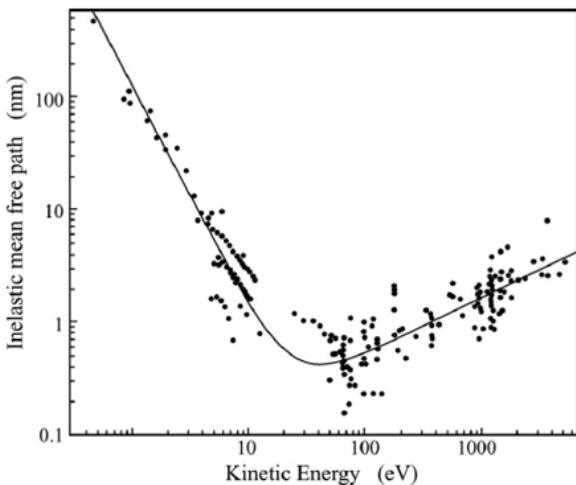
2-1-1. 잔류기체와 비탄성평균자유행로

XPS 분석기술이 표면에 매우 민감하다는 사실은 다시 말하면 표면에 원자층 몇 개에 해당하는 오염층이 쌓이면 목표로 했던 원래의 분석을 제대로 할 수 없다는 것을 시사한다. 오염층의 존재 여부와 무관하게 표면 원자층에서 얼마나 깊이까지 측정할 수 있는가 하는 것은 다음과 같이 알아볼 수 있다. 우선 세기가 I_0 이고 운동 에너지가 E_K 인 전자빔이 어떤 물질 a 를 길이 x 만큼 투과한 후, 원래 운동 에너지 E_K 를 그대로 가지고 있는 전자의 세기를 $I(x)$ 라고 하면 다음과 같은 수식이 성립한다.

$$I(x) = I_0 e^{-x/\lambda_a(E_K)} \quad \dots \quad (2-1)$$

여기서 $\lambda_a(E_K)$ 는 앞에서 언급한 비탄성 평균자유행로(IMFP)이다. IMFP는 전자가 물질 속을 날아갈 때 비탄성 충돌을 하지 않고 날아갈 수 있는 평균 거리이다. XPS는 입사하는 X-선의 에너지와 뛰어 나오는 전자의 운동 에너지 차이가 결합에너지 이므로 예측이 어려운 무작위 과정의 비탄성 충돌로 에너지를 잃어버리면 운동에너지로부터 결합에너지 정보 얻을 수 없다. 이렇게 에너지를 무작위하게 잃어버린 전자는 주로 스펙트럼의 백그라운드 (background)에 기여한다. IMFP는 전자의 운동에너지와 투과하는 물질에 관련이 있는데, [그림 2-2]에 다양한 물질에 대해서 전자의 운동에너지에 따른 IMPF의 변화를 그림으로 나타내었다[2-2]. 이 그림에서 알 수 있는 것은 전자의 운동에너지가 동일해도 물질의 종류에 따라서 IMPF는 10배 이상 차이가 날 수 있다는 것이다. 하지만 여전히 물질의 종류와 거의 무관하게 20~40 eV 정도의 운동에너지에서 최소값이 존재한다. XPS에서 주로 사용되는 X-선의 에너지가 1200~1500 eV 정도이므로 특정 XPS 피크의 결합에너지에 따라서 운동에너지가 정해지겠지만 수 100~1000 eV 정도의 운동에너지를 가지는 전자의 IMFP는 대략 수 nm 정도가 될 것으로 추측할 수 있다. XPS가 얼마나 표면에 민감한가를 IMFP로 예를 들어 살펴보자. 어떤 XPS 피크에 해당하는 전자의 운동에너지에서 IMFP가 1 nm 라고 하면 측정된 XPS 피크의 63.2 퍼센트는 표면에서 1 nm 깊이에 존재하는 원자들로부터 나온 것이고 95.0 퍼센트는 표면에서 3 nm 깊이에서 나온 것이라고 볼 수 있다. 따라서 XPS에서 주로 사용되는 전자의 운동에너지 영역에서 IMFP가 수 nm라는 사실이 바로 XPS 측정이 표면에만 민감한 이유가 된다.

공기중에는 매우 많은 질소 및 산소 분자와 다양한 탄소 화합물 분자들이 떠돌면서 지속적으로 분석 대상 시료를 비롯한 모든 사물의 표면에 부딪히고 있다. 이들 가스 분자들 중 일부는 표면에 흡착되고 일부는 되튕겨 나가는데 표면에 충돌하는 모든 가스 분자들이 흡착되면 이 때 흡착계수(sticking coefficient)는 1이 되고, 전혀 흡착되지 않고 모두 되튕겨



[그림 2-2] 전자의 에너지에 따른 비탄성자유경로 값의 변화. 물질에 따라 달라지는 값이므로 같은 에너지에서도 물질에 따라 상당한 변화를 보인다. 하지만 거칠게 보면 약 20~40 eV 근처에 최소값이 존재하고 이보다 훨씬 크거나 작은 운동에너지지를 가진 전자의 비탄성자유경로 값은 커지는 경향이 있다[2-2].

나간다고 하면 흡착계수는 0이 된다. 진공 상태에서도 비슷한 양상을 보이는데, Langmuir (L)라는 단위의 정의는 $1 \text{ L} = 1 \times 10^{-6} \text{ torr sec}$, 즉, $1 \times 10^{-6} \text{ torr}$ 의 진공에 1초간 노출된 것을 의미한다. 만일 시료 표면에 충돌하는 분자들의 흡착계수가 1이라고 하면 1 L 만큼 노출되면 흡착 가스 분자 한 층이 형성된다. 따라서 XPS 분석을 위해서 소요되는 시간을 t 초라고 할 때, 진공에 있는 시료의 분석을 불순물이 한 층 흡착되기 완료하려면 분석 챔버의 진공도를 $1 \times 10^{-6}/t \text{ torr}$ 로 유지해야 한다. 예를 들어서 분석에 한 시간이 소요된다면 $t = 3,600$ 초 이므로 1 L의 노출이 되기 전에 분석을 완료 하려면 $2.78 \times 10^{-10} \text{ torr}$ 의 초고진공이 필요하다. 물론 이 계산은 흡착계수가 1이라는 최악의 경우를 가정한 것이다. 실제로 잘 만들어진 초고진공 챔버 내부에 존재하는 잔류가스의 대부분은 흡착계수가 1보다 훨씬 작다. 하지만 시료 분석을 위한 시간도 1시간보다 훨씬 더 걸리는 경우가 많아서 최소 $1 \times 10^{-9} \text{ torr}$ 정도의 초고진공을 유지할 필요가 있다. XPS 분석시에 시료에서 방출되는 전자들이 챔버내의 잔류기체와 충돌하여 에너지를 잃어버리는 것을 방지하기 위해서 초고진공 상태가 필요한 것이 아님을 인식하자. 물론 앞서 언급한 NAP-XPS처럼 분석 챔버 내부의 압력을 대기압에 접근하는 정도로 유지하려고 하는 경우에는 방출되는 전자와 잔류기체의 충돌이 매우 심각한 문제이므로 이를 최소화 할 수 있는 다양한 수단을 강구해야 한다.

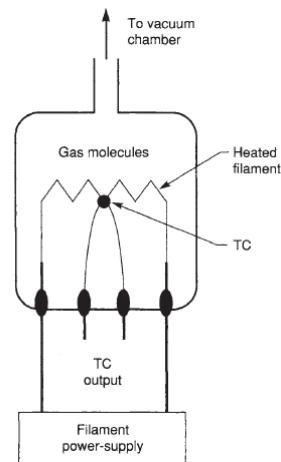
2-1-2. 진공펌프와 진공계이지

깊은 우주 공간의 평균 물질 밀도는 1 세제곱 미터당 수소원자 한 개 정도라고 하니 극초고진공이라 할 수 있다. 하지만 지구표면에서 이런 정도의 진공을 얻는 것은 불가능한 일이다. 일반적으로 1×10^{-10} torr 정도의 초고진공에 도달하고 유지하기 위해서는 몇 종류의 펌프를 조합하여 사용할 필요가 있다. 여기서 진공 상태를 만들고 유지하기 위해서 사용되는 펌프에 대해서 자세하기 설명하지는 않을 것이므로 별도의 문헌을 참고하기 바란다. 다만 XPS 장비에 흔히 사용되는 펌프 조합에 대해서 간단히 언급 한다.

대기압에서 1×10^{-3} torr에 이르는 저진공에 도달하기 위해서는 사용되는 펌프는 오일로타리 펌프가 대표적이다. 저진공에서 1×10^{-9} torr 정도의 고진공에 도달하기 위해서는 터보 분자펌프(turbo molecular pump)가 가장 많이 사용된다. 터보분자 펌프는 간단히 말해서 고진공과 저진공 사이에 선풍기를 두고 매우 빠르게 돌려서 고진공 쪽의 가스들을 저진공 쪽으로 보내서 압력 차이를 유지해주는 것이다. 이 때 유지 가능한 저진공과 고진공의 비율을 압축비(compression ratio)라고 하며 펌프에 따라서 정해진 값이다. 따라서 저진공 부분도 일정한 정도의 진공을 유지해야 고진공 부분이 초고진공에 도달할 수 있고 이를 담당하는 펌프를 배킹펌프(backing pump)라고 한다. 터보분자 펌프의 저진공 쪽에 오일 로타일 펌프를 설치하여 대기압에서 저진공으로 가는 동안에는 오일 로타리 펌프가 펌핑을 하고 이후에 터보분자 펌프를 이용하여 고진공으로 가면 오일 로타리 펌프는 터보분자 펌프의 배킹펌프 역할을 하도록 하는 조합이 XPS

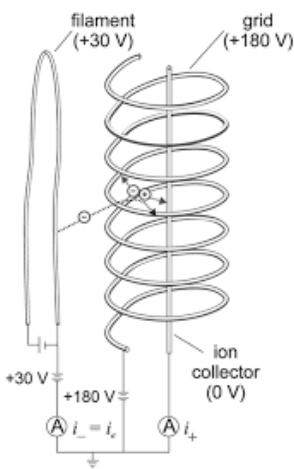
장비들에 가장 많이 사용되고 있다. 앞서 언급한 것처럼 이런 조합으로 도달할 수 있는 진공도는 터보분자 펌프 기술이 발달하면서 약 1×10^{-9} torr 정도인데 XPS 분석에 적절하다고 볼 수 있다. 이보다 더 좋은 진공상태를 얻기 위해서는 이온게터펌프(ion getter pump)나 NEG 펌프(non-evaporable getter pump) 등이 사용되며 진공 시스템을 잘 설계하면 1×10^{-10} torr 이하의 진공도를 얻을 수 있다. 터보분자 펌프만으로 1×10^{-9} torr의 진공도에 도달하는데 어려움이 있었던 예전에는 상업용 XPS 장비에도 터보 펌프에 추가해서 이온게터펌프가 많이 사용되었으나 최근의 XPS 장비에는 비용, 무게, 사용성 등의 이유로 인해서 점점 사라지고 있다.

진공 상태의 측정과 분석을 위해서 사용되는 장비는 진공계이지(vacuum gauge), 잔류가스 분석기(residual gas analyzer, RGA) 등이 있는데, 여기서는 저진공 및 고진공에 각각 주로 사용되는 진공계이지의 원리에 대해서만



[그림 2-3] 열전쌍 게이지의 모식도. 필라멘트에 일정한 전류를 흘려줄 때 주변 기체로 열이 흘러나가 온도가 변하는 현상을 이용하여 진공도를 측정한다[2-3].

간단히 살펴보기로 한다. 오일로타리 펌프로 도달 가능한 1×10^{-4} torr 이하의 저진공에 측정을 위해서 가장 많이 진공게이지는 피라니(Pirani) 게이지와 열전쌍(thermocouple) 게이지이다. 두 종류 게이지 모두 전류를 흘려서 가열된 전선이 진공 챔버 내부의 가스를 통해서 열을 잃는 정도를 측정하여 가스의 농도, 즉 진공도를 측정하는 것이 그 원리이다. 피라니 게이지에서는 가열되는 전선의 저항을 측정하여 얼마나 빨리 열을 잃고 있는지 측정하고, [그림 2-3]에 보인 열전쌍 게이지에서는 가열되는 전선의 온도를 측정한다. 간단한 원리이지만 가장 널리 사용되는 저진공 게이지라 할 수 있다. 최근에는 1×10^{-6} torr 이하까지도 측정 가능한 피라니 게이지가 상품화되어 있다[2-4].



[그림 2-4] 초고진공 측정을 위한 이온게이지의 구조와 작동 원리의 모식도[2-5].

서 잔류기체가 존재하지 않아도 존재하는 것처럼 전류가 측정되는 것이다. 따라서 이온게이지는 X-선 한계를 무시할 수 있을 정도로 잔류기체가 많이 있는 진공도 까지만 사용 가능하다. X-선 한계를 개선하는 방법중 하나가 이온콜렉터에 X-선이 부딪히는 정도를 줄이는 것인데 이는 이온콜렉터 자체의 직경을 줄임으로 해서 개선이 가능하다. 최근의 이온게이지는 대부분 2×10^{-11} torr 까지는 안정적 측정이 가능하다.

공기중에 있는 물분자는 진공 챔버 내부 벽에 달라붙어서 잘 떨어져 나가지 않아서 진공도를 낮쁘게 하는 주 요인이 된다. 상온에서 물분자는 전기 쌍극자 특성 때문에 매우 오랜 시간에 걸쳐서 천천히 떨어져 나가므로 이를 단번에 제거하기 위해서 베이크 아웃(bakeout)을 실시한다. 물의 끓는 점보다 높은 섭씨 150 도 정도로 진공 시스템 전체를

고진공에서 초고진공까지의 측정에 사용되는 것은 이온게이지가 대표적이다. [그림 2-4]에 보인 것처럼 필라멘트에 전류를 흘리면 방출되는 열전자가 그리드에 걸린 전압에 의해서 가속되면서 주변의 가스와 충돌하여 이온화시킨다. 이 가스 이온들이 중심의 이온 콜렉터에 걸린 음전압에 의해서 끌려오면 이 전류를 측정하여 잔류기체의 농도를 알 수 있다. 이를 진공도로 환산하여 측정하는 것이 이온 게이지의 원리이다. 이온 게이지는 1×10^{-10} torr 이하의 진공 측정에도 큰 문제가 없지만 더 낮은 진공에서는 X-선 한계(X-ray limit)에 도달하여 안정적 측정이 불가능해진다. 필라멘트로부터 방출되어 그리드로 가속된 전자는 잔류가스 뿐만 아니라 그리드 금속과도 충돌하는데, 이때 X-선이 발생된다. 이 X-선이 사방으로 퍼져나가다가 이온 콜렉터에 충돌하면서 광전자를 방출할 수 있다. 이온 콜렉터로부터 방출되는 광전자에 의한 전류는 이온 콜렉터에 잔류기체의 양이온이 부딪혀서 발생하는 전류와 구별할 수 없다. 즉 X-레이에 의해

가열하면 진공챔버 벽에 여러층 달라붙어 있는 물분자들이 떨어져 나오고 일시에 펌프로 뽑아내는 것이 가능하므로 대부분의 초고진공 진공 시스템에서 사용한다. 잘 만들어진 새는 부분이 없는 진공 챔버라면 베이크아웃 이후에 남아있는 잔류기체는 대부분이 수소 분자이고 터보 분자펌프나 이온펌프로 배기하는 것이 가능하지만 챔버의 벽에서 지속적으로 스며 나오기 때문에 완전히 제거하는 것은 불가능하다. 또한 경우에 따라서는 베이크 아웃이 완벽하지 않아서 일부 떨어져 나오지 않은 물 분자들도 있을 수 있다. 따라서 달성 가능한 최종 진공도는 챔버 벽 등에서 가스들이 새어 나오는 속도와 진공 펌프가 이들을 제거하는 속도에 의해서 정해지는 동적평형(dynamic equilibrium) 상태라는 사실을 알고 있어야 하겠다. 진공도 약 1×10^{-12} torr 이하의 극초고진공(extreme high vacuum, XHV)에 도달하는 방법도 많이 연구되었는데, 진공 챔버의 내부를 코팅 등으로 특수 처리하여 수소가 새어 나오는 양을 줄이고, 챔버 벽에 붙어 있는 물 분자를 효과적으로 제거하는 방법들이 주류를 이루고 있다.

2-2. X-선 광원, 전자빔 소스, 이온빔 소스

2-2-1. X-선 광원

XPS 분석 장치의 필수적인 구성요소 중 하나는 당연하게도 X-선 광원(X-ray source)이다. XPS 장비의 분해능은 결합에너지가 거의 같은 서로 다른 피크를 얼마나 잘 분리해 낼 수 있느냐 하는 것으로 정의할 수 있다. 이는 시료에 입사하는 X-선이 얼마나 단색화(monochromatize) 되어 있는가 하는 정도와 광전효과에 의해서 튀어나오는 전자를 전자에너지 분석기가 얼마나 잘 분해할 수 있느냐에 의해서 정해진다. 따라서 단색화가 잘 되어 있는 X-선을 발생시키는 것은 XPS 장비의 분해능을 결정하는 매우 중요한 일이라고 할 수 있다.

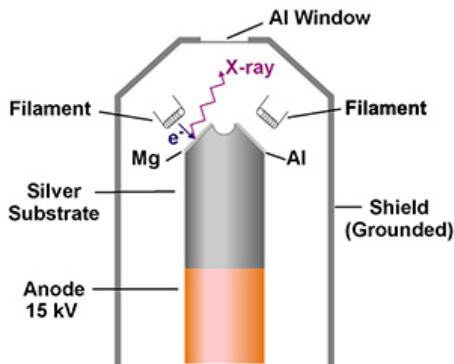
일반적으로 실험실에서 X선을 발생시키는 방법은 다음과 같다. 주어진 표적 물질에 15~20 keV로 가속된 전자빔을 충돌시키면, 표적을 이루고 있는 원자의 내각 전자가 표적 물질 밖으로 방출되어 내각 정공이 생긴다. 이 내각 준위보다 높은 에너지 준위에 있는 전자가 내각 정공으로 전이하면서 그 에너지를 X선의 형태로 방출하게 된다. 이 때 발생된 X선이 의료용이거나 X-선 회절 분석을 위한 것이거나 용도와 무관하게 모든 X-선 발생 장치가 동일한 원리를 이용한다. 물론 방사광가속기의 싱크로트론 방사선을 이용하여 다른 원리로 X-선을 발생시킬 수 있고 국내외에서 첨단 실험 분석을 위해서 상당히 많이 사용되지만 개별 실험실 수준에서 혹은 상용 XPS 장비의 X-선 광원으로 사용하기는 힘들다. 특정한 X-선 표적(target) 물질이 전자빔 등의 에너지를 받아서 방출하는 X-선을 특성 X-선(characteristic X-ray)라고 부르며 그 표적 물질의 내각 준위 전자구조에 의해 정해

Energy and line widths of available anode materials.			
Anode	Radiation	Photon Energy (eV)	Line Width (eV)
Mg	K α	1253.6	0.7
Al	K α	1486.6	0.85
Zr	L α	2042.4	1.6
Ag	L α	2984.3	2.6
Ti	K α	4510.9	2.0
Cr	K α	5417	2.1

[그림 2-5] XPS에 적합한 X-선 발생 표적(target) 물질과 이들의 특성 X-선에 너지 및 선폭. Mg와 Al 타겟이 적당히 높은 에너지와 좁은 선폭을 가지고 있는 것을 알 수 있다[2-6].

지는 고유한 특성이다. 보통 결정구조 회절 분석에 사용되는 X-선에는 Cu 혹은 Mo 타겟이 사용되는데 각각 8.04 keV (0.154 nm)와 17.45 keV(0.0711 nm)의 에너지를 가지고 있다. 이 정도 파장은 결정질 물질의 원자간 거리와 비슷해서 X-선 회절을 이용한 결정구조 분석에 적합하지만 에너지 선폭이 넓어서 XPS에 사용하기에는 좋지 않다. XPS에 사용하기에는 적당한 타겟은 [그림 2-5]에 보인 것들이다. 이 중에서도 가장 많이 사용되는 것이 Mg와 Al 인데 그 이유는 이를 타겟으로부터 자연적으로 발생되는 X-선의 선폭이 그림에 보인 것처럼 0.7 eV와 0.85 eV 정도로 상대적으로 좁기 때문이다. 따라서 특별한 에스선 단색화 장치를 사용하지 않아도 분해능 1 eV 정도의 XPS 스펙트럼을 비교적 손쉽게 얻을 수 있을 뿐만 아니라 각각 1253.6 eV와 1486.6 eV 에너지를 가지고 있어서 대부분의 원소들의 내각준위 전자들을 이온화 시킬 수 있는 에너지이기도 하다.

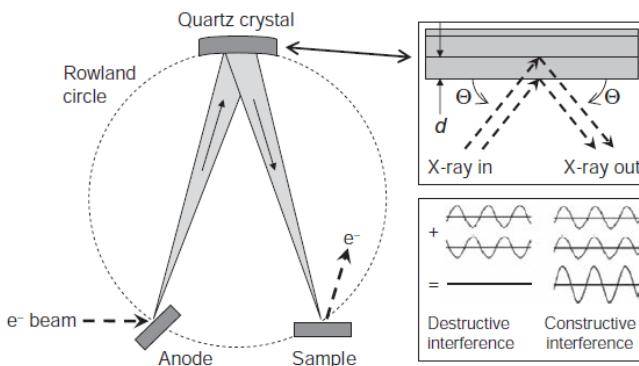
XPS에 주로 사용되는 에너지 영역의 X-선은 시료가 들어 있는 진공 챔버의 벽을 투과하지 못하므로 X-선을 발생시키는 표적 등의 주요 부분이 모두 진공 챔버 내부에 있어야 한다. [그림 2-6]에 보이는 것이 널리 사용되는 이중 양극(dual anode) X-선 발생장치의 모식도이다. 가열된 필라멘트에서 방출된 열전자는 약 15 kV의 고전압이 걸린 양극 타겟에 높은 운동에너지로 입사하여 타겟의 특성 X-선을 발생시키고 가까이에 있는 시료에 X-선이 입사하게 된다. 보통 Mg와 Al 두



[그림 2-6] 이중양극 X-선 발생장치. 필라멘트에로부터 가속된 전자가 Mg나 Al 타겟에 입사하면 특성 X-선이 발생하고 수 um 두께의 Al window를 지나서 시료에 입사한다[2-6].

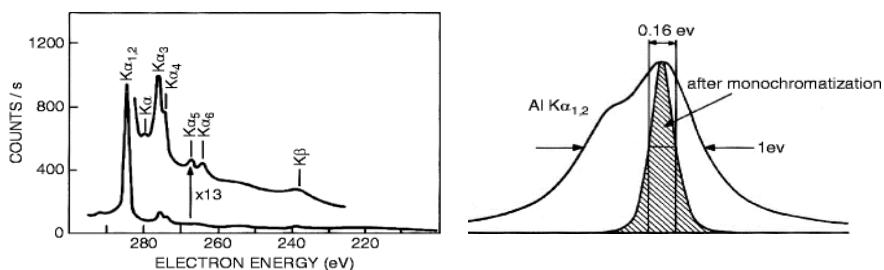
가지 표적 물질을 코팅하여 두 종류의 X-선을 간단한 스위치 조작으로 전환하여 사용할 수 있도록 되어 있다. 여기서 가속된 전자가 타겟에 입사할 때 가지고 있는 운동 에너지 중 X-선으로 변환되는 것은 극히 일부이고 대부분은 양극에서 열로 사라지게 되므로 양극과 타겟을 잘 냉각하는 것이 매우 중요하다. [그림 2-6]에 보인 것처럼 보통 열전도도가 좋은 Cu를 이중 실린더 형태로 가공하고 표적 물질은 Cu 실린더 끝에 형성된 Ag 박막 위에 입힌 후 내부와 외부 실린더를 돌아 나오는 냉각수를 흘려서 양극을 냉각한다. 양극에 고전압이 걸리므로 냉각수에도 고전압이 걸리게 되어 불순물이 많이 함유된 냉각수를 사용하면 상당한 누설전류가 발생하게 된다. 누설전류를 최소로 낮추려면 이온이 제거된 (deionized) 냉각수를 사용하는 것이 중요하다. 양극 타겟을 사용하는 X-선 발생장치에서 얼마나 강한 X-선을 발생시킬 수 있는가 하는 것은 양극에서 발생하는 열을 얼마나 잘 냉각시킬 수 있느냐가 관건이라고 할 수 있다. 보통 XPS에 사용되는 이중 양극 X-선 발생장치의 경우 200~500 W 정도가 양극에 가할 수 있는 최대 전력이다. 이렇게 발생된 X-선은 사방으로 퍼져 나가기 때문에 대략 거리의 제곱에 반비례해서 세기가 약해진다. 따라서 분석대상 시료의 가까이에 X-선 발생장치를 두는 것이 유리하다. 하지만 경우에 따라서는 X-선 발생장치의 양극에서 나오는 열이 시료에 영향을 주는 경우도 있으므로 열에 의해서 변성될 가능성이 있는 시료에 대해서는 주의가 필요하다.

전자 에너지 분석기의 분해능이 향상되면서 XPS 시스템 전체의 분해능은 시료에 입사하는 X-선이 얼마나 단색에 가까운가 하는 것이 결정하게 되었다. 따라서 시스템 전체의 분해능을 높이기 위해서는 에너지 선택이 작은 X-선 광원이 필요하게 되었다. 이를 위해서 [그림 2-7]에 보인 것처럼 Al 타겟에서 생성된 1486.6 eV의 K_{α} 특성 X-선을 수정 결정



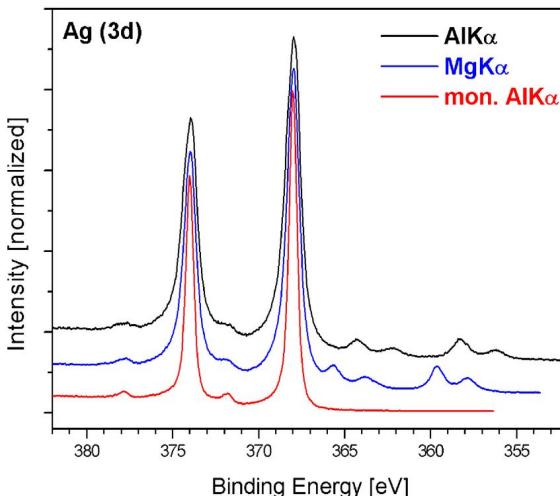
[그림 2-7] Al 특성 X-선 단색화 장치의 개념도. 양극에서 발생된 X-선을 Rowland 원 위에 놓인 수정 결정에 회절 시키면 시료에는 단색화된 X-선이 입사하게 된다. 수정결정의 격자 상수와 Al K_{α} 특성 X-선의 파장이 브拉그 조건을 만족하기 때문에 가능하다[1-22].

(quartz crystal)에 회절 시켜서 단색화를 시킬 수 있다. X-선이 발생되는 양극의 위치와 X-선이 입사하게 되는 시료의 위치를 로울랜드 원(Rowland circle) 위에 각각 위치시킨 후 역시 로울랜드 원 위에 놓인 수정 결정에서 반사된 X-선은 브라그 조건(Bragg condition)에 맞는 파장을 가진 것들만 시료에 도달하게 되므로 시료 위치에서는 원래 Al 타겟에서 발생된 X-선 보다 더 단색화된 것을 얻을 수 있다. 수정 결정 단색화기(monochromator)를 통과하기 전후의 X-선 스펙트럼의 변화를 [그림 2-8]에 보이고 있다. Al K_{α} X-선의 경우 선폭이 대폭 줄어들어서 훨씬 더 나은 시스템 분해능을 보일 수 있다. 이렇게 단색화된 X-선은 [그림 2-8]의 왼쪽에서 보이는 Al K_{α} X-선에서 나타나는 $K_{\alpha 3}$, $K_{\alpha 4}$ 등의 위성(satellite) 피크도 제거할 수 있기 때문에 XPS에 사용할 때 매우 깨끗한 스펙트럼을 얻을 수 있다. 이런 방식으로 X-선 단색화를 하면 전체적인 X-선의 세기는 줄어들 수 밖에 없다. 하지만 시료의 작은 영역에 X-선이 집속되기 때문에 단위 면적당 세기는 훨씬 더 커질 수 있다. 또한 집속된 X-선의 크기를 줄이면 상당한 정도의 공간분해능을 얻을 수 있다. 특히 X-선 타겟에 입사하는 전자를 매우 작은 점에 집속시키고 전자빔의 위치를 조절하면 시료 위에 집속되는 X-선 빔의 위치도 변화시킬 수 있다. 이런 방법으로 약 10 μm 이하의 공간분해능으로 시료 표면의 XPS 맵핑이 가능한 장비가 상용화되어 있다. 최근에 상용으로 판매되는 XPS 장비들은 대부분 단색화된 비용 절감등의 이유로 단색화된 Al X-선 발생장치 하나만을 사용하는 추세이기 때문에 이중양극 X-선 광원의 사용은 서서히 사라지고 있다. 하지만 스펙트럼에서 우연히 오제 전자의 피크와 XPS 피크가 겹치는 경우에 에너지가 다른 X-선 광원이 있으면 쉽게 분리해서 볼 수 있기 때문에 이중양극 X-선 광원이 사라지는 것을 반가워할 일만은 아니라고 하겠다. [그림 2-9]에 Ag 3d XPS 피크를 각각 Al K_{α} , Mg K_{α} , 단색화된 Al K_{α} X-선을 사용하여 측정한 결과이다. 단색화된 X-선을 사용하면 주 피크 이외의 많은 작은 피크들이 사라지는 것을 관찰할 수 있다. 단색화된 X-선에서도 여전히 보이는 작은 피크는 Ag 산화물에서 기인하는 피크로 추정된다.



[그림 2-8] 단색화 되기 전 Al K_{α} 특성 X-선은 단일 에너지가 아니고 여러개의 위성(satellite) 선이 존재한다. 이는 Al 원자의 내각준위 전자 에너지가 복잡하게 갈라지기 때문인데 단색화를 거치면 오른쪽 그림처럼 매우 좁은 선폭을 가진 X-선이 만들어진다[1-16].

전자를 거의 빛의 속도로 가속시킨 후에 자석 부근을 지나가면서 방향이 바뀔 때 방출되는 싱크로트론 방사를 이용하는 광원은 적외선부터 경 X-선(hard x-ray)까지 넓은 영역에 걸쳐서 매우 강한 빛을 발생시킬 수 있다. 보통 실험실에서 금속 타겟을 사용하는 경우에 비해서 훨씬 더 강한 X-선을 만들 수 있는데, 방출 스펙트럼이 연속적이므로 적절한 회절 그레이팅(diffraction grating)과 슬릿(slit)을 사용하면 원하는 임의의 파장의 빛을 골라서 쓸 수 있다. 방사광의 특성상 매우 평행한 빛이 나오기 때문에 존 플레이트(zone plate)를 이용하면 30 nm 정도까지도 집속할 수 있어서 실험실에서 사용하는 X-선 광원에 비해서 공간 분해능을 100배 이상 획기적으로 높일 수 있다[1-7]. 이러한 여러 가지 좋은 점에도 불구하고 방사광을 개별 분석실이나 실험실에 설치할 수는 없기 때문에 사용신청을 하고 허가는 받는 과정을 거쳐서 제한된 시간 동안만 사용할 수 있다는 점이 가장 큰 단점이다. 일반적인 분석 보다는 상용 XPS 장비로는 측정이 힘든 매우 작은 시료에서의 초고감도 실험이나 입사하는 X-선의 에너지를 바꾸면서 측정해야하는 X-선 흡수 분광 분석과 같은 경우에는 방사광원을 이용하는 것이 적합하다고 할 수 있다.



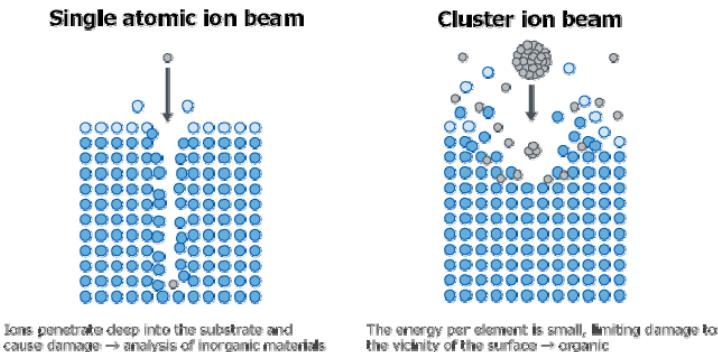
[그림 2-9] 단색화도지 않은 Al 및 Mg K_{α} X-선을 사용하여 측정한 Ag 3d 피크와 단색화된 Al K_{α} X-선을 사용한 경우의 비교. X-선 위상 피크에 의해서 발생하는 작은 피크들이 단색화를 하면 제거되는 것을 볼 수 있다[2-6].

2-2-2. 전자빔 소스와 이온빔 소스

XPS 장비에는 X-선 광원 뿐만 아니라 전자빔과 이온빔 발생장치도 사용한다. 이온빔은 일차적으로 시료 표면에 이온빔을 충돌시켜서 스퍼터링을 통해 표면 오염을 제거하기 위해서 사용하고, 추가로 표면에서부터 시료를 깨아 나가면서 XPS 스펙트럼을 얻는 방법으로 깊이 방향의 XPS 분석(XPS depth profile)을 하는데 사용한다. 통상적으로 Ar 가스의 이온을 사용하는데, 전류리 가열된 필라멘트에서 나오는 전자들을 Ar 가스 원자와 충돌시켜서 양이온을 만들고 이들을 적당한 이온 광학계를 사용하여 가속하고 집속하여 시료 표면을 깨아 내는 것이다. 보통 100 eV ~ 5 keV 정도의 에너지를 가지는 이온을 사용한다. 이온빔을 사용하여 시료 표면을 깨아 내는 과정의 상당히 파괴적이므로 물질에 따라서 이온빔의 에너지를 낮춰서 조절하거나 이온빔을 입사하면서 동시에 시료를 회전 시켜서 심각한 파괴를 막고 한방향으로만 깨여 나가는 것을 최소화할 필요가 있다[2-7].

가장 간단한 형태의 이온빔 발생장치는 시료가 들어 있는 진공챔버 전체를 Ar 가스로 채운 상태(back fill)에서 가동을 하는데 불활성 기체인 Ar을 사용하기 때문에 시료에 흡착하거나 해서 진공도가 나빠지는 현상을 최소화할 수 있다. 하지만 진공펌프에 부담을 줄 수 있고 고순도 Ar 가스를 사용하더라도 진공도에 전혀 영향을 주지 않는 것은 어려운 일이다. 이를 개선하기 위해서 이온이 만들어지는 이온소스 내부의 작은 공간에만 Ar 가스를 채우고, 시료가 있는 진공챔버 쪽으로 퍼져나가는 가스는 차동 펌핑(differential pumping)을 통해서 제거하여 시료가 있는 공간의 진공도 약화를 가능한 한 막는 방법도 많이 사용된다. 또한 시료에 닿는 이온빔의 세기가 균일하지 않고 가우스 함수(gaussian) 형태를 가지므로 표면이 균일하게 스퍼터링 되지 않는 단점이 있다. 이 문제를 극복하기 위해서 이온빔을 가능한 한 작은 점으로 집속시킨 후 래스터링(rastering)을 통해서 마치 브라운관의 전자총이 화면을 훑어 나가듯이 잘 정의된 영역을 훑어가면서 스퍼터링 하도록 설계된 이온빔 발생장치도 널리 사용되고 있다.

이온빔을 이용한 스퍼터링은 고에너지의 입자가 시료 표면에 부딪히는 과정이기 때문에 시료의 변성과 파괴를 피할 수 없다. 시료가 단일 원소의 금속이라면 표면의 결정성이 깨지거나 표면이 거칠어지는 정도의 변화가 일어나지만 금속 산화물 같이 원자량이 큰 원소와 작은 원소가 화합물을 이루고 있을 때는 이온빔 스퍼터링에 의해서 가벼운 원소가 더 잘 떨어져 나가서 표면의 조성이 시료 내부의 조성과 달라진다. 이 현상은 이온빔 스퍼터링을 이용하여 깊이방향 XPS 분석을 수행할 때 반드시 숙지하고 있어야 한다. 또한 주로 탄소를 위주로 하는 가벼운 원소로 이루어진 고분자나 유기분자 박막은 이온빔이 유기물의 분자구조 자체를 파괴 시키므로 이온빔 스퍼터링을 한 후의 시료는 그 전의 시료와는 전혀 다른 물질이 되므로 분석이 불가능하다. 그러나 지난십여년 동안 가스 클러스터 이온빔(gas cluster ion beam, GCIB) 기술이 개발되면서 이런 어려운 점을 상당히 극복할 수 있게 되었다[2-8]. GCIB 발생장치는 Ar 가스와 같은 불활성 기체를 좁은 노즐(nozzle)을 통해서 내뿜어서 단열팽창 시키면 온도가 내려가면서 가스 덩어리(cluster)가 만들어지는



[그림 2-10] 단일 원자 이온빔(왼쪽)과 가스 클러스터 이온빔(오른쪽)이 시료 표면에 입사하여 스퍼터링 할 때 일어나는 현상을 그림으로 각각 보여주고 있다. GCIB를 이용하면 유기물 등에 손상을 최소화 하면서 스퍼터링 할 수 있다[2-8, 9].

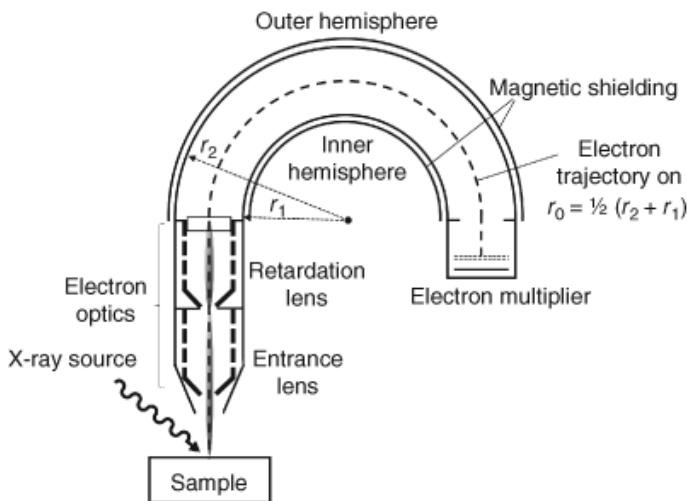
현상을 이용한다. 단열팽창을 거친 불활성 기체들이 반 데르 발스(van der Waals) 힘에 의해서 약하게 결합하여 원자 100~10,000개의 덩어리가 만들어진 후 이온이 되면 질량 필터를 사용하여 특정한 개수의 원자가 뭉친 덩어리를 골라낼 수 있고, 이를 다시 가속시켜 시료 표면에 부딪히게 하는 것이다. 가스 원자 덩어리들은 약하게 결합되어 있으므로 고체 시료 표면에 부딪히면 산산히 부서지면서 동시에 시료 표면의 원자들을 스퍼터링 하게 된다. 이때 가스 원자 하나가 가지는 운동에너지지는 매우 작으므로 [그림 2-10]에 보이는 것처럼 시료의 표면 파괴를 많이 줄일 수 있다. 특히 유기 분자에 매우 효율적인 기술이고, 금속이나 무기물은 스퍼터링이 거의 안되는 단점이 있다. 최근에는 XPS를 비롯하여 이온빔 스퍼터링이 필요한 분석 장비에 GCIB가 장착되어 있는 경우가 많이 있는데, 금속이나 무기물 시료를 스퍼터링 해야 할 경우에는 가스 분자 덩어리를 만들지 않고 일반 이온빔 발생장치와 유사하게 동작할 수 있도록 하여 필요한 경우에만 GCIB를 사용할 수 있다.

전자빔은 XPS 시스템을 사용하여 오제전자 분광기술을 사용하려는 경우 수 keV 에너지의 전자빔을 시료에 입사시켜서 오제전자를 발생시킬 목적으로 사용하거나 시료의 대전(charging)을 중화시킬 목적으로 낮은 에너지의 전자빔을 부도체 시료에 뿌려주는 용도로 사용된다. 전자빔 소스는 기본적으로 필라멘트 가열을 통해서 발생한 열전자를 적절한 이온 광학계를 사용하여 가속하고 집속하여 용도에 맞게 만드는 것이다. XPS 장비에 AES용 전자빔 소스도 장착하는 경우 전자빔을 nm 수준으로 매우 작게 집속할 수 있는 고성능 소스를 사용하기도 한다. 하지만 최근의 XPS 시스템에는 AES를 위한 전자빔을 함께 사용하지 않는 경향이다. 그러나 부도체 시료에 일어나는 대전 현상의 중화를 위해서 1~10 eV 정도의 저에너지 전자빔 소스는 XPS 시스템에 대부분 장착되어 있다. 부도체 시료에서 전하 대전 중화기술은 XPS 분석에 있어서 매우 중요한 이슈이므로 전자에너지 분석기를 다루는 다음 절에서 좀 더 자세히 설명한다.

2-3. 전자 에너지 분석기

XPS에 사용하는 전자에너지 분석기(electron energy analyzer)는 역사적으로 보면 몇 가지 종류가 사용되면서 발전되어 왔는데, 최근에는 거의 대부분의 XPS 시스템에서 동심 반구 분석기(concentric hemispherical analyzer, CHA)를 사용하고 있다. 따라서 여기서는 CHA에 대해서만 살펴보기로 한다.

CHA의 구조는 [그림 2-11]에 보인 것처럼 기본적으로 반지름이 각각 r_1 과 r_2 인 두개의 반구를 중심이 일치하도록 겹친 것이다. 두 반구 사이에 일정한 전압을 걸어두고 시료에서 방출된 전자가 두 반구 사이의 입구로 날아 들어오게 하면 두 반구 사이에 걸린 전압과 일치하는 운동 에너지를 가진 전자들만 반구의 벽에 부딪히지 않고 반대쪽 출구로 빠져나올 수 있게 되어 전자 에너지 필터의 역할을하게 된다. 두 반구 사이에 걸어주는 전압을 변화시키면서 출구로 나오는 전자의 세기를 측정하면 전자의 운동에너지 스펙트럼을 얻을 수 있다. 에너지 E_0 의 전자가 반경 $r_0 = (r_1 + r_2)/2$, 즉, 두 반구의 중심을 가로지르는 궤적을 지나 가도록 하려면 두 반구 사이에 걸어야 하는 전압 차이 ΔV 는 다음 식으로 주어진다.



[그림 2-11] 동심반구(concentric hemispherical) 전자에너지 분석기의 개념도. 두 개의 반구와 입력 정전렌즈로 구성되어 있다. 정전 렌즈를 이용하여 시료에서 나오는 전자들을 모아서 입력 슬릿에 넣어주고 동시에 시료에서 나오는 전자의 운동에너지에 비례하는 지연 전압(retarding voltage)을 걸어주어서 일정한 패스 에너지를 가진 전자가 동심반구 사이로 들어가도록 한다 [2-10].

$$\Delta V = E_0 (r_2/r_1 - r_1/r_2) \quad \dots \dots \dots \quad (2-2)$$

그런데 실제 사용되는 CHA는 입구와 출구 쪽에 각각 슬릿이 존재하고 이 슬릿들의 폭이 작을수록 에너지 분해능이 높아지지만 무한히 작을 수는 없다. 각각 슬릿의 폭을 w_1 과 w_2 라고 하면 이 CHA의 에너지 분해능 ΔE 는 다음 식으로 주어진다.

$$\frac{\Delta E}{E_0} = \frac{(w_1 + w_2)}{r_0} \quad \dots \dots \dots \quad (2-3)$$

따라서 각 슬릿의 폭을 줄이거나 입구 슬릿으로 들어오는 전자의 에너지 E_0 를 낮추면 에너지 분해능이 향상된다. 입구 슬릿의 크기 w_1 이 작아지면 분석기로 입사하는 전자의 숫자가 줄어들게 되고, 출구 슬릿의 크기 w_2 가 작아지면 전자 검출기로 가는 전자의 숫자가 줄어들게 되어 각각의 경우 모두 신호의 세기가 줄어든다. CHA 반구의 평균 반경 r_0 를 증가시키면 되지만 무한정 증가시킬 수는 없다. 평균 반경 r_0 와 슬릿들의 크기가 정해져 있을 때 입사하는 전자의 운동에너지 E_0 가 변화하면 에너지 분해능 ΔE 도 함께 변화하여 서로 다른 운동에너지의 XPS 피크들이 에너지 분해능이 모두 달라지는 현상이 발생한다. 이렇게 되면 서로 다른 원소에서 나온 XPS 피크를 직접 비교하여 선폭을 비교하거나 정량분석을 위해서 피크 면적을 적분하여 세기를 정하는 일이 문제에 부딪히게 된다. 이러한 문제들을 해결하기 위해서 다음과 같은 방법들이 고안되어 사용되고 있다.

첫째, [그림 2-11]에 보이는 것처럼 CHA의 입구 슬릿 앞에 정전렌즈(electrostatic lens)를 사용한다. 정전렌즈는 시료 표면의 한 점에서 모든 방향으로 퍼져나가는 전자들 중 렌즈의 경통이 덮는 입체각으로 들어오는 모든 전자들을 입구 슬릿에 모아 넣어주는 역할을 한다. 렌즈가 없으면 폭이 w_1 으로 작은 슬릿이 덮을 수 있는 입체각은 매우 작아서 모든 각도로 날아가는 전자들 중 극히 일부만 슬릿을 통과할 것이지만, 정전렌즈를 사용하여 훨씬 더 많은 전자들이 슬릿을 지나갈 수 있게 해준다. 물론 렌즈가 전자를 완벽하게 집속하지는 못하므로 w_1 의 변화에 따라서 신호 세기가 여전히 변하지만 정전렌즈를 사용하지 않을 때와는 비교하기 힘든 높은 신호 세기를 유지할 수 있다.

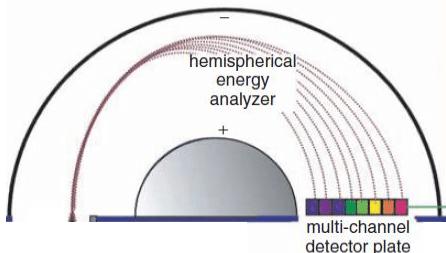
둘째, 정전기 렌즈에 적당한 전압을 걸어서 CHA의 입구 슬릿으로 들어가는 전자의 운동에너지가 일정하도록 한다. XPS 에너지 스펙트럼을 얻기 위해서는 입구 슬릿으로 들어가는 전자의 에너지를 변화시키면서 각각의 세기를 측정해야 하지만 정전기 렌즈에 걸리는 전압과 두 반구에 걸리는 전압을 동시에 변화시키면서 그 전압 차이 ΔV 는 일정하게 유지하면서 정전렌즈에 지연전압(retarding voltage)를 걸어서 입구 슬릿으로 들어가는 전자의 운동에너지 E_0 도 일정하게 유지할 수 있다. 즉, 두 반구에 각각 걸리는 전압과 렌즈에 걸리는 지연 전압을 연동하여 변화시켜서 시료에서 렌즈로 들어오는 전자의 에너지가

달라지더라도 E_0 와 ΔV 는 일정하게 유지할 수 있는 것이다. 이런 방식으로 정전 렌즈를 동작시키는 것을 FAT 모드(fixed analyzer transmission mode)라고 하고 이때 E_0 를 패스 에너지(pass energy)라고 한다. FAT 모드에서 패스 에너지 E_0 가 일정하면 ΔE 도 일정하다. 또한 E_0 를 변화시키면 ΔE 는 비례하여 변하므로 에너지 분해능은 패스 에너지 E_0 에 반비례한다. 또한 신호의 세기는 대략 패스 에너지의 제곱에 비례하지만 렌즈의 종류에 따라서 달라진다. 따라서 다른 분광기에서와 마찬가지로 에너지 분해능과 신호의 세기 사이에는 반비례 관계가 있다. FAT 모드와는 달리 지연 전압을 사용하지 않고 정전 렌즈는 전자를 모아주는 역할만 하는 경우를 FRR 모드(fixed retarding ratio mode)라고 한다. 이 경우에는 ΔE 가 아니라 $\Delta E/E_0$ 가 일정하다.

셋째, 출구 슬릿 대신에 [그림 2-12]에 보인 것처럼 다채널 검출기(multi-channel detector)를 사용한다. CHA 내부에서 반경 r_0 의 궤적을 따라서 날아가는 전자는 ΔV 에 의해 정해지는 패스 에너지 E_0 를 가지게 된다 하지만 바깥쪽 반구에 조금 더 가까이 떨어지는 전자는 E_0 보다 조금 더 큰 에너지를 가지고 있고, 반대로 안쪽 반구에 가까이 떨어지는 전자는 E_0 보다 조금 작은 에너

지를 가지고 있다. 따라서 이 방향으로 여러 개의 슬릿과 각각의 슬릿에 전자 검출기를 두면 각각의 채널에 r_0 를 지나는 전자보다 약간 벗어난 에너지의 스펙트럼을 기록할 수 있다. 이렇게 하면 전자의 에너지 스펙트럼 스캔을 한번 하면서 여러번 스캔한 효과를 얻을 수 있으며, 단순히 여러 개의 슬릿이 아니라 MCP (multi-channel plate)처럼 공간분해 능이 높은 위치 민감 검출기(position sensitive detector, PSD)를 두면 w_2 를 매우 작게 만드는 효과가 있어서 더 높은 에너지 분해능을 얻을 수 있다.

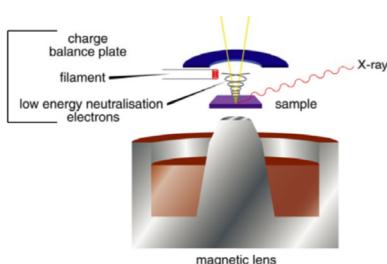
외부 반구와 내부 반구 사이의 간격이 적당히 넓고 E_0 가 좀 크다면 다채널 검출기의 채널 개수를 상당히 늘릴 수 있을 것이다. 이런 경우에는 입력렌즈에 걸려주는 지연 전압을 변화 시키지 않아도 MCP와 같은 다채널 검출기만을 사용하더라도 상당히 넓은 에너지 영역의 스펙트럼을 얻을 수 있다. 원소의 종류에 따라 다르지만 Ag $3d_{5/2}$ 피크처럼 그 폭이 좁은 원소의 XPS 피크는 대략 10 eV 정도의 에너지 영역을 스캔하면 충분히 좋은 스펙트럼을 얻을 수 있으므로, 다채널 검출기를 사용하여 CHA에 걸리는 전압을 스캔하지 않고도 스펙트럼 전체를 얻을 수도 있다. 각도분해 광전자분광(angle-resolved photoemission



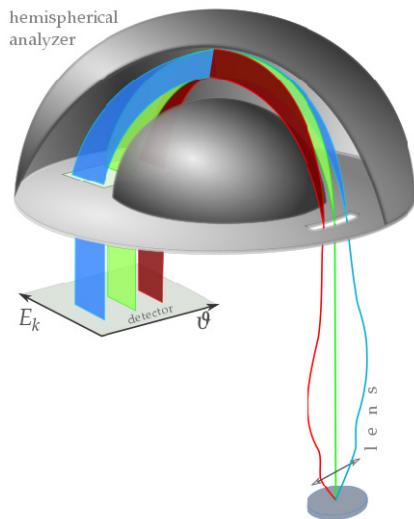
[그림 2-12] 하나의 입력 슬릿을 통과한 서로 다른 운동 에너지의 전자들이 출력 슬릿 부분에 위치한 다채널 전자 검출기에 입사하는 모습[2-11].

spectroscopy, ARPES) 페르미 레벨 근처 가전자의 스펙트럼을 얻고자 할 경우에도 이는 매우 유용하다. 가전자대의 밴드구조를 직접 측정하는 경우 2차원 PSD를 사용하여 2차원의 한 축은 에너지, 다른 축은 전자가 시료 표면에서 튀어나올 때의 각도로 동시에 매핑할 수 있다. 밴드구조 매핑 실험에 사용하는 전자 에너지 분석기는 [그림 2-13]에 보인 것처럼 대부분 이런 형태의 전자 에너지 분석기를 사용한다. 다만 XPS의 경우에는 단결정 시료가 아니라면 시료 표면과 튀어 나오는 전자가 이루는 각도가 가지고 있는 정보가 많지 않으므로 상용 XPS 시스템에서 이런 형태의 전자에너지 분석기가 널리 사용되지는 않고 있다. 완전한 표면에서의 밴드 구조를 얻기 위해서는 [그림 2-13]에서 서로 다른 색깔로 변화를 보여주고 있는 각도에 수직인 방향의 각도도 변화 시키면서 데이터를 얻어야 한다. 통상 시료를 회전 시

키면서 측정하여 이 각도의 변화에 따른 스펙트럼을 얻는데, 최근에는 전자 편향판 (electron deflector)을 사용하여 시료의 움직임 없이 이 각도를 변화시키면서 데이터를 얻을 수 있는 전자 에너지 분석기가 ARPES 용으로 상용화되어 있다[2-13].



[그림 2-14] 시료 아래에 놓인 자기 렌즈를 사용하여 분석하고자 하는 에너지의 전자를 정전 렌즈 경통으로 넣어줄 수 있다. 이를 이용하면 저에너지 전자들이 시료 표면으로 되돌아 오기 때문에 표면 대전 현상 중화에 큰 도움이 된다[2-14].



[그림 2-13] 출력 슬릿 부분에 2차원 PSD를 설치하고 각도와 에너지 분해능을 동시에 얻을 수 있도록 만들어진 전자에너지 분석기. ARPES 밴드구조 매핑용으로 널리 사용된다. [2-12]

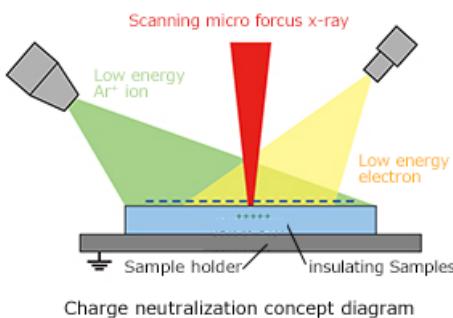
정전 렌즈를 사용하여 [그림 2-11]에 보인 것처럼 렌즈의 경통이 덮는 입체각에 들어오는 전자는 CHA로 보낼 수 있다. 하지만 그 입체각은 시료 표면에서 전자가 퍼져 나가는 전체 입체각 2π 에 비해서 상당히 작은 값이다. 따라서 정전 렌즈 경통 바깥으로 나가는 전자들을 경통 안쪽으로 보내기 위해서 자기 몰입 렌즈(magnetic immersion lens) 혹은 자기렌즈(magnetic lens)라고 불리는 장치를 사용한다[2-14]. [그림 2-14]에 보인 것처럼 시료의 아래쪽에 전류에 따라서 자기장의 세기가 변하는 전자석을 설치하고 측정하려고

하는 전자의 운동에너지에 맞춘 자기장을 걸어주면 전자는 균일하지 않은 자기장을 따라서 나선운동을 하면서 정전 렌즈의 입구로 모여지게 된다. 이럴 방법을 사용하여 정전 렌즈의 경통으로 더 많은 전자를 넣을 수 있게 되므로 검출 효율이 높아지는 것이다. 자기렌즈의 부수적인 효과중에 하나는 측정하고자 하는 운동에너지에서 많이 벗어나는 낮은 에너지의 전자들은 균질하지 않은 자기장에서 맴돌다가 전자가 튀어 나왔던 원래 시료 표면으로 되돌아가는 자기거울(magnetic mirror) 현상이다. 이로 인해서 저절로 부도체 시료의 대전(charging)을 완화시켜 준다. 추가로 [그림 2-14]에 보인 것처럼 필라멘트를 이용하여 경통 안으로 들어간 전자 등 잃어버린 전자를 보충해주면 강한 부도체에서도 표면 대전현상을 중화시켜서 좋은 스펙트럼을 얻을 수 있게 해준다.

부도체 시료의 표면 대전은 XPS 분석에 있어서 심각한 문제일 수 있는데, 표면 전하의 전기장이 튀어나오는 전자의 운동에너지를 낮추기 때문에 원소의 결합에너지 정보를 제대로

얻을 수 없기 때문이다. 표면 대전을 중화시키기 위해서 사용되는 또 다른 방법이 [그림 2-15]에 보인 저 에너지의 전자빔과 저에너지의 Ar 양이온빔을 동시에 시료에 뿌려주는 방법이다. 양쪽 극성을 띤 입자빔을 동시에 사용하여 전통적으로 전자빔만을 사용하여 중화하는 경우에 비해서 더 효과적으로 시료 표면의 전하를 조절할 수 있다. 이 방법도 자기 렌즈를 사용하는 방법에 못지않게 부도체 시료의 표면 전하를 훌륭하게 중화 시킬 수 있다[2-15].

[그림 2-15] XPS 과정에서 튀어나간 전자 때문에 대전되는 시료 표면을 중화시키기 위해 양이온빔과 전자빔을 동시에 사용하는 방법의 모식도[2-15].



2-4. 전자 검출 장치

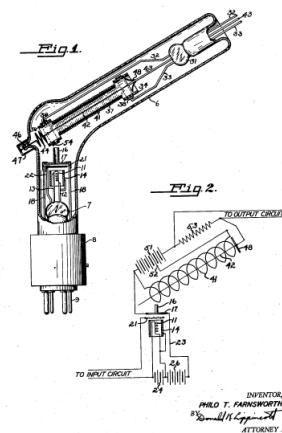
표면분석 특히 XPS와 같이 시료 표면의 전자를 검출하는 분석법에서는 전자 증폭기(Channel Electron Multiplier, 이하 CEM)를 사용하게 된다. 이번 절에서는 전자를 검출하는 장치에 대해서 알아보고자 한다. 본 절에서는 전자검출기를 1, 2, 3 and 4세대로 구별한 것은 CEM의 구성과 발전 방향을 제시하기 위함이다.

2-4-1. 1세대 전자검출기

역사를 거슬러 올라가 최초의 전자검출기라고 할 수 있는 기술을 제안한 사람은 미국의 발명가 필로 판즈워스(Philo T. Farnsworth)이다. 그는 [그림 2-16]처럼 속이 빈 유리저항체와 Lead-선 그리고 내부전극은 Th(or Ba)으로 코팅하여 제작하였다.

2-4-2. 2세대 전자검출기

1960대로 넘어오면서, 전자검출기는 다이노드(dynode)를 [그림 2-17]처럼 직렬로 연결하였다. 각각의 다이노드에는 2차 전자(secondary electron)를 방출할 수 있는 물질이 도포되어 있다. 전자가 입사되어 첫 번째 다이노드를 때리게 된다. 첫 번째 다이노드에 가하는 양전압보다 두 번째 다이노드에 가하는 양전압이 조금 더 높기 때문에, 여기에서 발생한 이차전자는 두 번째 다이노드로 이동하게 된다. 첫 번째 다이노드에서 발생한 이차전자는 그 다음 다이노드의 표면을 때리게 된다. 각각의 다이노드 표면을 연속적으로 이차전자가 충돌함에 따라 시간적으로 이차전자는 증가하고 검출기의 끝단(exit)에서는 다발의 이차전자가 발생하게 된다. 전자검출기의 최종 이득(gain)률은 각 다이노드의 개수(n)와 고유 계수(σ)의 상관관계(σ^n)에 비례하게 된다.

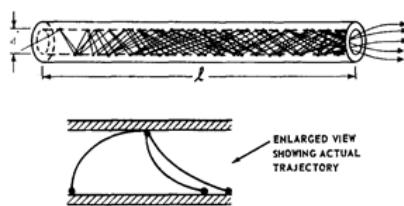


[그림 2-16] 미국발명가 필로 판즈워스(Philo.T. Farnsworth)가 제안한 전자 검출기 모식도[2-16]



[그림 2-17] Discrete Channel Electron Multiplier

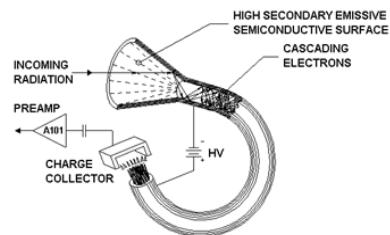
앞서 설명한 CEM은 유한(discrete)개의 다이노드를 사용하였다면, 연속적인 다이노드 효과를 주기 위해서 1962년에 Goodrich와 Wiley는 [그림 2-18]과 같은 CEM관련 논문을 Review of Scientific Instrument 저널에 보고하였다. 이러한 선형 구조는 매우 약한 전류도 증폭할 수 있으며,튜브의 길이(diameter)와 내경을 적절히 조절하면 주어진 전압조건하에서 매우 효율적인 이득율을 얻을 수 있을 것이며, 좀 더 작은 내경 크기의 CEM을 array로 구성하면 공간 분해능을 효율적으로 향상시킬 수 있음에 대한 가능성을 제안하였다.



[그림 2-18] Continuous Channel Electron Multiplier[2-17]

2-4-3. 3세대 전자검출기

1, 2세대의 CEM은 질량분석, 이온 검출, 빛 검출 등의 응용분야에 현재도 활용되고 있다. [그림 2-19]와 같은 나선형 모양(spiral or curved)의 전자 검출기는 전자검출기 내부에 고저항의 반도체물질을 사용함에 따라 높은 신호 대 잡음비(signal-to-noise)를 얻을 수 있고, 더 높은 이득율과 오랜 수명을 얻을 수 있다. XPS에서는 이러한 CME를 다채널 형식의 검출기(multichannel detector)로 활용하였고, [그림 2-19]의 아래처럼 수 개의 CEM이 하나의 줄 형태로 연속적으로 배열되어 있다. 각각의 CEM에 도달하는 광전자의 퍼지는(spread) 에너지 범위는 보통 패스 energy의 10%이내이므로, 각 CEM에 적절한 bias를 인가하여 사용하며, Single, Sum and multichannel과 같이 사용 목적에 따라 활용 가능한 mode들이 존재한다. 하나의 데이터를 얻는 데 걸리는 측정 시간은 $1/NC^{1/2}$ 만큼 줄어들게 된다. (N_C : 채널 개수) 이에 대한 보다 자세한 설명은 제2-3절의 [그림 2-12]과 설명을 참고하기 바란다.



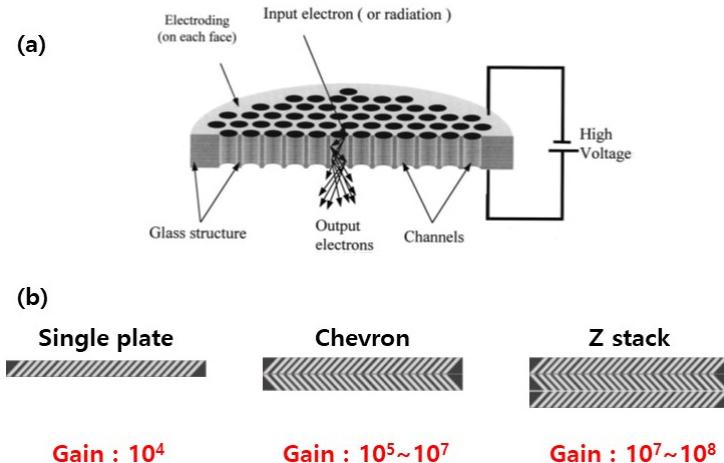
[그림 2-19] Curved CEM의 개략도(위)
및 Multichannel detector(아래)[2-18]

2-4-4. 4세대 전자검출기

최근 들어, 다중채널(multi-channel) 검출 방식을 사용하는 XPS장비에서는 Multiple Channeltron Detector(MCD-n, n=채널개수), Micro-Channel Plate(MCP), Charge Coupled Device(CCD) 그리고 DLD(Delay Line Detector)중에서 하나를 사용하고 있다.

MCD-n의 경우에는 중앙에 있는 channeltron을 기준(reference)으로 하여 광전자의 에너지 평균을 고려하여 detector 평면에 일정한 개수로 channeltron이 배열된 구조이다. XPS 스펙트럼은 각각의 channeltron이 측정하고 중앙의 channeltron을 기준으로 한 에너지 평균을 고려하여 데이터를 빠른 시간 내에 얻을 수 있는 장점이 있다.

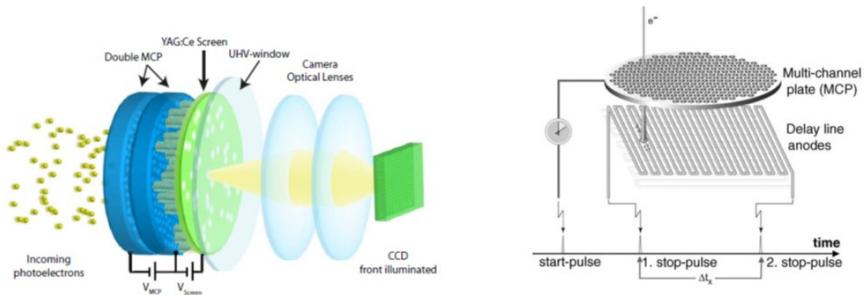
CEM을 2차원적으로 배열한 MCP는 [그림 2-20]의 (a)처럼 Lead가 포함된 Glass 구조에 직경이 10~100 μm 되는 CEM이 일정 간격을 두고 배열되어 있는 구조이다. MCP의 적층구조에 따라 Single, Chevron and Z-stack으로 나눌 수 있는데, Chevron 구조의 MCP가 현재 가장 많이 사용되고 있다.



[그림 2-20] MCP의 단면도(a)와 적층 구조(b)에 따른 이득을 비교
[2-19, 2-20 and 2-21]

CCD 검출 방법의 경우, MCP와 CCD 카메라 사이에 P(phosphor)-스크린과 렌즈가 장착되어 있다([그림 2-21] 참조). 참고로, MCP의 분해능은 피치(pitch) (pitch: 하나의 channel 중심과 이웃하는 channel 중심 간의 거리)와 전자 등침(electron avalanche)의 크기를 결정하는 channel의 pore size에 반비례한다. MCP를 통과한 전자는 P 스크린을 때리게 되고 이를 CCD 카메라로 2차원 이미지를 빠른 시간 내에 2차원 이미지를

얻을 수 있는 장점이 있다. MCP와 P-스크린 사이의 간격을 매우 짧게 하고 가해지는 가속전압을 적절히 조절하여 MCP 끝단에서 나오는 전자 뭉침의 변집(divergence)을 최소화할 수 있다. 이 때 나오는 전자의 뭉침은 하나의 작은 전자빔으로 고려할 수 있고, 이 전자빔의 세기와 변집에 따라 P-스크린에 맺히는 이미지의 세기와 공간 분해능이 결정된다. 보통 이러한 전자검출기에서는 CCD 카메라의 pixel이 MCP의 pore size보다 작으면, 따라서, 전체 검출기의 공간 분해능은 MCP의 pore size에 의해 결정된다.



[그림 2-21] MCP-CCD 방식(좌)과 MCP-DLD(우) 방법에 대한 모식도[2-22, 2-23]

마지막으로 MCP-DLD 검출방식에 대해서 알아보자. DLD는 X축 방향과 Y축 방향으로 서로 수직으로 delay-line이 겹쳐져 있는 구조이다. 예를 들어, 광전자가 MCP를 지나고 전자 뭉침의 형태로 DLD의 임의의 X-축 위치를 때리게 된다. 이 충돌로 인해 DLD에서는 전기적 신호(pulse)가 발생하고 이 신호는 DLD의 양 끝단으로 전달된다. 각각의 끝단에 도착하는 신호의 시간 차이를 측정하면 X축의 위치를 결정할 수 있고, Y축의 위치도 동일한 방법으로 측정 및 결정하면, 광전자가 MCP의 어느 위치에서 입사되었는지를 알아낼 수 있다. 이를 활용하여 Parallel imaging이 가능하며, 이를 활용하면 우리가 알고자 하는 특정 성분 혹은 화학결합의 2차원적 분포(distribution)에 대한 정보를 얻을 수 있다.

2-5. 참고문헌

- [1] M. R. Linford, "Introduction to Surface and Material Analysis and to Various Analytical Techniques", Vacuum Technology & Coating, 27 (2014).
- [2] M. P. Seah and W. A. Dench, "Quantitative Electron Spectroscopy of Surfaces: A Standard Data Base for Electron Inelastic Mean Free Paths in Solids", Surf. Interface Anal. 1, 2 (1979).
- [3] <https://mediatoget.blogspot.com/2012/07/thermocouple-vacuum-gages.html>
- [4] <https://sens4.com/vpm-5-smartpirani.html>
- [5] https://www.johnmorrisgroup.com/Content/Attachments/122712/GP-274_Gauge274026-MAN.pdf
- [6] https://xpssimplified.com/xray_generation.php
- [7] D. Briggds and M. P. Seah eds., *Practical Surface Analysis, Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy Volume 1*, Wiley (1990).
- [8] I. Yamada, "Historical milestones and future prospects of cluster ion beam technology", Appl. Surf. Anal. 110, 77 (2014).
- [9] <https://www.ulvac-phi.com/en/surface-analysis/topics/gcib/>
- [10] J. S. Stevens and S. L. M. Schroeder, "X-Ray Photoelectron Spectroscopy" In *Encyclopedia of Physical Organic Chemistry* (eds Z. Wang, U. Wille and E. Juaristi) Wiley (2017).
- [11] M. Kot, *In-operando hard X-ray photoelectron spectroscopy study on the resistive switching physics of HfO₂-based RRAM*. Brandenburg Univ. of Technology, Ph D Thesis (2014).
- [12] https://www.wikiwand.com/en/Angle-resolved_photoemission_spectroscopy
- [13] Scienta-Omicron 사의 DA30 계열의 전자에너지 분석기
- [14] *AXIS Supra Getting Started Guide*, KRATOS Anlytical Co. Ltd.
<https://www.kratos.com/products/axis-supra-xps-surface-analysis-instrument>
- [15] <https://sigmatech.com.ph/products/ulvac-phi-inc/phi-5000-versaprobe-ii-xps>
- [16] U.S Patent 1,969,399
- [17] G.W.Goodrich and W.C.Wiley. "Continuous Channel Electron Multiplier". Rev. Sci. Instr. 33. 761. (1962)
- [18] <http://www.ndtnet.com/m/amptek/md501.html>
- [19] W.Yi, T.Jeong. "Characteristic features of new electron-multiplying channels in a field emission display". J. Vac. Sci. Technol. B. 19(6) (20010).
- [20] J.H.Jungmann and R.M.A.Heeren. "Detection systems for mass spectrometry

- imaging: A perspective on novel developments with a focus on active pixel detectors”. Rapid. Commun. Mass Spectrom. 27, 1-23, (2013).
- [21] J.L.Wiza, “Microchannel Plate Detectors”, Nucl. Instr. and Meth. 162, 587-601 (1979).
- [22] M.Patt, C.Wiemann. “Bulk sensitive hard x-ray photoemission electron microscopy”, Rev. Sci. Instrum. 85, 113704, (2014).
- [23] U.Vohrer, C.Bloomfield, “Quantitative XPS imaging-new possibilities with the delay-line-detector”, Appl. Surf. Sci. 252, 61-65. (2005).

제3장

XPS 데이터 획득 및 분석

저자 :

제3장 XPS 데이터 획득 및 분석

3-1. 시료 및 데이터

3-1-1. 시료 준비

여러 기관(대학, 연구소, 산업체)에서 수없이 다양한 시료들의 분석을 진행할 때, 꼭 한번씩 물어보는 질문이 있다. “XPS분석을 통해서 얻고자 하는 정보는 무엇인가요?”라는 질문에 선행 연구를 언급하며 논리적으로 답변하는 반면, XPS 분석 장비를 통해서 어떤 정보를 얻을 수 있는지 기본적 지식이 없는 상태에서 단순히 XPS분석을 의뢰하는 경우도 허다하다. 예를 들어, 시료내에 존재하는 수소(H)의 정량 분석을 의뢰하는 경우도 있었고, 또 어떤 경우에는 액체(solution) 상태로 존재하는 시료를 분석해달라는 경우도 있었다. 여기까지 읽었다면 여러분은 이러한 분석 의뢰가 초고진공에서 동작하는 XPS 분석으로는 불가능하다는 것을 쉽게 이해했을 것이다.

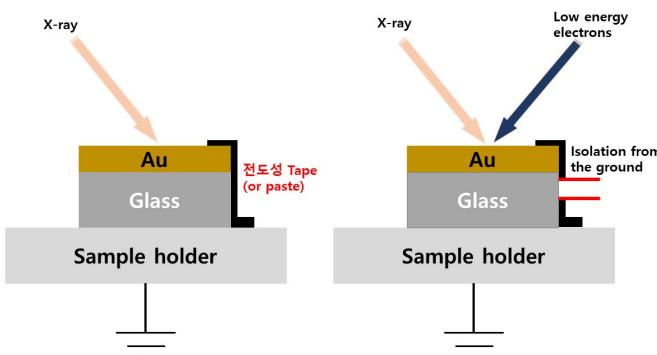
최근에 상업적으로 시판되고 있는 XPS 분석 장비는 자동화(automation) 기능이 많아져서, 수십 개의 시료를 순서대로 정해진 조건에 따라 측정하는 것은 이제는 당연한 일이 되었다. 그러나, 시료를 챔버에 로딩 하는 것은 기계가 아닌 사람이 직접 수행해야 하며, 시료의 여러 상태와 조건에 따라 데이터 획득 후, 해석에 심각한 오류가 있을 수 있으므로 주의하자. XPS 시료를 준비하는 데 있어서 몇 가지 질문으로 분류하였다.

3-1-1-1. 어떤 물질로 구성되어 있는가?

XPS를 활용한 표면 분석에서는 표면의 상태가 매우 중요하다. 시간이 지나도 시료의 표면이 안정되어야 한다는 의미이다. 즉, 시료를 holder에 고정하고 장비에 로딩 후, 펌핑(pumping)하여 어느 정도 진공이 유지된 후, 분석 챔버로 이동한 다음 XPS 분석이 종료될 때까지 시료의 표면 상태는 유지되어야 한다. 금속이나 합금(alloy)과 같은 무기(Inorganic) 시료의 분석은 상대적으로 다른 물질에 비해 XPS 분석이 용이하다. 반면, 고분자(polymer)와 같은 유기물(Organic) 같은 경우에는 X-선으로 인한 표면 damage나 charging effect와 같은 이슈도 고려해야 한다. 나노입자나 분말(Powder)같은 경우에는 시료를 완벽하게 건조(dry)하여야 하며, 그렇지 않을 경우에는 장비의 진공도 유지에 심각한 문제를 초래할 수 있다.

3-1-1-2. 시료의 구조는 어떠한가?

시료의 구조는 크게 박막 형태와 분말 형태로 나눌 수 있을 것이다. 박막 형태는 시료의 홀더 크기와 장비의 X-ray 빔 사이즈에 맞게 잘라서 고정시키면 되므로, 간단하다. 하지만, 전도성 있는 시료를 홀더에 붙이는 경우에도 간단한 실수로 인해 데이터 측정에 오류가 생길 수 있다. 예를 들어, [그림 3-1]과 같이 기판이 유리(glass)와 같은 절연체이고, 이 위에 어떤 물질(Au)을 올린 구조라면, 시료 가장 자리에 전도성 테이프로 시료 홀더 표면과 연결시켜주는 것이 좋다. 이와 같이 electrical pathways가 연결되지 않으면, [그림 3-1]의 우측과 같이 측정하고자 하는 박막층(Au-layer)과 Ground가 분리(Isolation)되기 때문에, 전하 보정(charge compensation)을 위하여 flood gun을 사용해야하기 때문이다. 반면, 분말 형태의 시료는 Ir(Iridium) 혹은 Al(Aluminium)과 같은 포일(foil)위에서 적당한 압력을 가해 평탄하게 제작하는 것이 필요하다. 이 후 전도성(카본(C))이나 구리(Cu) 양면테이프를 이용하여 시료 홀더에 고정시키면 된다.



[그림 3-1] 시료와 홀더의 전도성 연결 여부에 따른 Flood gun(Low energy electron)의 사용 여부

3-1-1-3. 전기전도도는 있는가?

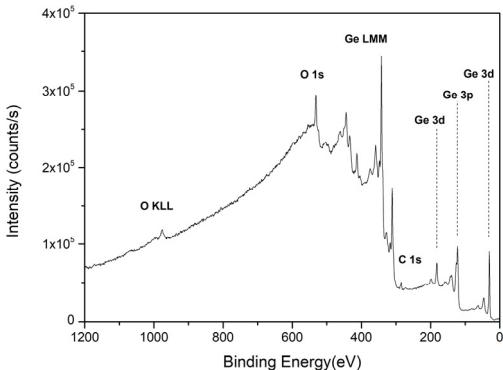
시료 표면의 전도도의 기준을 정확하게 말하기는 다소 어렵지만, D.R.Baer. et. al에 의하면 전기전도도가 $10^{-10} \Omega^{-1}m^{-1}$ 보다 작은 전기전도도를 가진 시료 표면에서는 surface charging effect가 생길 수 있다고 보고하였다[3-1]. 전도도가 좋으면서 평탄한 표면을 가진 시료는 앞서 설명했듯이 시료 준비에서는 매우 간단할 수 있지만, 전도도가 거의 없는 Glass나 세라믹 그리고 금속산화물 같은 절연체를 분석할 경우에는 시료 준비뿐만 아니라 측정 조건을 설정할 때에 많은 고민과 선행 경험을 요하게 된다. 비단색광(Non-monochromatic) X-선[[그림 21] 참고]을 이용할 경우에는 X-선 광원에서 나오는 광전

자가 X-선 광원 끝단에 있는 Al-window에 충돌하여 이차전자가 발생하고 이에 의해 전하보정이 어느 정도 가능하지만, 단색광(Monochromatic) X-선 광원에는 Al-window가 없기 때문에 Low energy electron gun (Flood gun or Charge neutralizer)과 같이 추가적인 전하보정 장치를 활용해야 한다. 이 때 주의할 사항을 예시로 설명하겠다. 얇은 금속산화물(AlOX)이 증착된 Al-foil을 [그림 3-1]의 좌측 이미지와 같이 준비하여 측정할 경우, 전하보정을 위해 Flood gun을 적용하면 elemental Al 주요 스펙트럼은 일정한 위치에서 관측되고 Al-O 데이터는 Flood gun 영향에 의해 이동(shift)할 수 있음을 주의하기 바란다.

이 외에도 surface charging effect를 최소화할 수 있는 방법은 X-선 광원의 세기를 줄이거나 시료의 표면을 기울여서 charging 효과를 감소시킬 수도 있다.

3-1-2. XPS 데이터

XPS 분석법은 전자의 운동에너지 를 측정하지만, [그림 3-2]에서 보이듯이 보통 스펙트럼을 그래프로 그릴 때에는 X축은 결합에너지 그리고 Y축은 세기(intensity, counts per second)로 변환하여 해석한다. X축의 경우에는 오른쪽에서 왼쪽으로 에너지가 증가하는 방향으로 그리게 된다. [그림 3-2]은 GeOx 박막의 XPS의 Survey(or Wide) 스펙트럼이다. 표면에는 Ge(Ge 3d, 3p and 3d), O and C 성분이 존재함을 알 수 있고, 각 성분의 오제 전자(O KLL, Ge LMM)들도 함께 관찰된다. 추가적인 자세한 사항은 1-4-2절을 참고하기 바란다.



[그림 3-2] 금속산화물(GeOx)에서 측정된 survey scan

보통, Survey 스펙트럼은 측정 조건에서, 전자에너지 분광기의 패스 에너지를 높게 설정하기 때문에, 데이터의 세기는 높지만, 분해능이 낮다. 이로 인해 표면에 잔류하는 미량의 성분이 아주 작은 피크로 보이거나 아예 관찰되지 않을 수 있으므로, 주의하여야 한다. 예를 들어, GaN 반도체 박막을 염화수소(HCl)처리 후, DI-water로 세척을 진행하여 XPS survey를 측정하였다. 표면에는 아주 미량의 Cl 성분이 표면에 전류하고 있었는데 survey에서는 거의 나타나지 않았고. Narrow 분석을 통해서 확인할 수 있었다. 따라서 시료를 제작 혹은 처리하는 전반적인 과정에 대해서 연구자와 분석자의 활발한 정보 교류는 데이터 해석과 측정에 반드시 필요한 사전 과정이라고 말할 수 있다.

XPS 분석의 강점 중의 하나는 측정된 원소들 사이의 화학적 결합구조를 바로 분석할 수 있다는 것이다. Survey 스펙트럼을 통하여 표면에 존재하는 성분들을 관찰하였다면, 그 다음 분석은 각 성분의 주요 내각전자 스펙트럼의 Narrow scan을 측정함으로써 각 성분이 화학적으로 어떻게 결합하고 있는지를 분석하는 것이다.

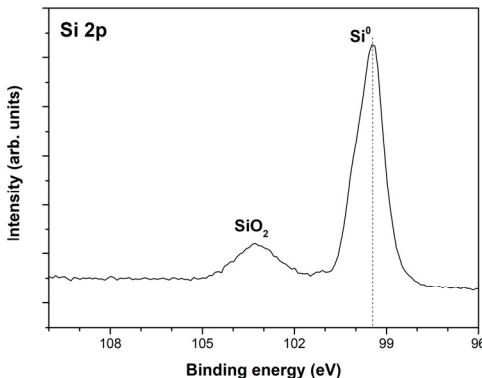
오른쪽 [그림 3-3]와 같이 Narrow 스펙트럼은 해당 내각전자 스펙트럼 영역을 중심으로 고분해능으로 측정

한다. 대표적인 예로 Si(001) 기판을 측정하면, 표면에 자연적으로 산화된 박막층(SiO_2)과 bulk Si 피크를 바로 확인할 수 있다. Survey 스펙트럼보다 고분해능으로 자세히 분석할 수 있지만, 이에 비례하여 Y축의 세기가 작으므로, 미량의 성분을 분석할 때에는 다소 측정시간이 많이 소요될 수 있다. 그러므로 survey 데이터 각 성분의 피크 세기를 참고하여 측정 조건을 결정하는 것이 좋다.

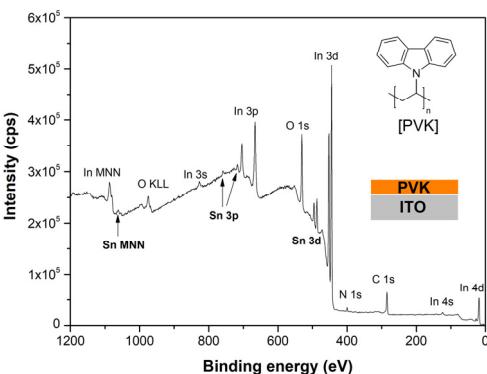
3-2. 원소 분석

XPS 분석에서 원소 분석은 3-1절에서 언급했듯이, 분해능은 낮고, Y축의 세기가 큰 survey 스펙트럼을 분석하면 알 수 있다. [그림 3-4]은 ITO기판위에 PVK 유기박막을 스핀 코팅한 후, 측정한 Survey데이터이다. PVK층의 두께가 매우 얕아서 ITO기판의 성분들(In, Sn and O)이 관찰되며, ITO기판에는 존재하지 않고, PVK 물질에만 존재하는 질소(N) 성분이 검출되고 있다.

이러한 XPS의 survey 스펙트럼을 통한 원소 분석은 장비에 연결된 특정 소프트웨어(Avantage, ESCApe, CASAxps, etc) 나 Handbook[3-3] 혹은 인터넷에 잘 정리된 database[3-4] 등을 확인하면, 매우 쉽게 확인이 가능하다.



[그림 3-3] Si(001)시료의 XPS Si 2p 스펙트럼



[그림 3-4] ITO기판위에 스핀 코팅한 유기박막 PVK (Poly(9-vinylcarbazole))의 survey 스펙트럼

3-3. XPS 피크 백그라운드 및 Curve-Fitting

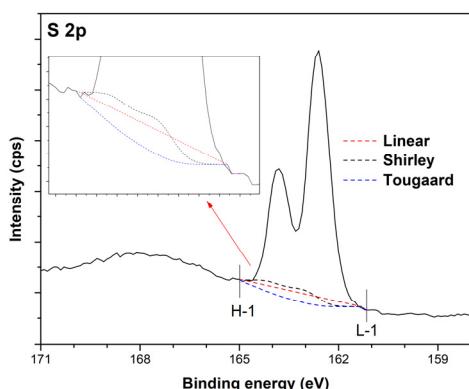
XPS의 Narrow 스펙트럼을 활용하여 표면에 존재하는 성분들의 정량계산 혹은 원소의 화학적 결합분석을 하기 위해서는 백그라운드 제거를 진행해야 한다. 백그라운드가 어떤 원리에 의해서 발생하는지에 대한 자세한 설명은 제1장 5절의 설명을 참고하기 바란다. 백그라운드를 제거하는 방법은 Linear, original(or Iterative) Shirley, Tougaard, SVSC (Shirley-Veigh-Salvi-Castle), Polynomial, Combinations 등 매우 다양하다[3-6~3-9]. 본 절에서는 가장 대표적인 Linear, Shirley and Tougaard 방법에 대해서 알아보고자 한다.

3-3-1. Linear 백그라운드 제거

[그림 3-5]에서 보는 바와 같이 스펙트럼 테이터의 양쪽 끝 위치 사이를 수평 직선 혹은 대각선으로 연결하여 제거하는 방법이다. s-orbital과 백그라운드 차이가 크지 않을 때 사용 한다. 같이 다른 두 가지 방법에 비하여 에러(error)가 상대적으로 크지만, 백그라운드가 내각전자 스펙트럼에 비하여 상대적으로 작을 때 사용하면 편리하다.

3-3-2. Shirley 백그라운드 제거

Shirley 방법이 가장 보편적으로 많이 사용되고 있다. “어떤 특정 광전자 피크 영역에서 선택한 결합 에너지에서의 백그라운드는 더 높은 운동에너지의 피크의 세기에 비례한다”는 것을 가정하고 있다. 이를 좀 더 쉽게 설명하면, [그림 3-5]에서 보는 바와 같이 높은 에너지 위치(H-1)에서의 백그라운드가 낮은 에너지 위치(L-1)보다 더 높아야 한다는 것을 의미한다.



[그림 3-5] XPS S 2p 스펙트럼에서의 백그라운드 제거 방법 비교

3-3-3. Tougaard 백그라운드 제거

Tougaard 방법은 초기 단계에서의 에너지 분포함수와 비탄성 전자의 산란에 대한 견고한 물리적 바탕을 두고 있다[3-11]. 이 방법은 약 50 eV이상의 큰 에너지 범위를 가지면서 높은 결합에너지에 존재하는 내각전자 스펙트럼에서 유용하지만, 자주 사용하지는 않는 방법이다.

3-3-4. Curve-Fitting(or Peak-Fitting)

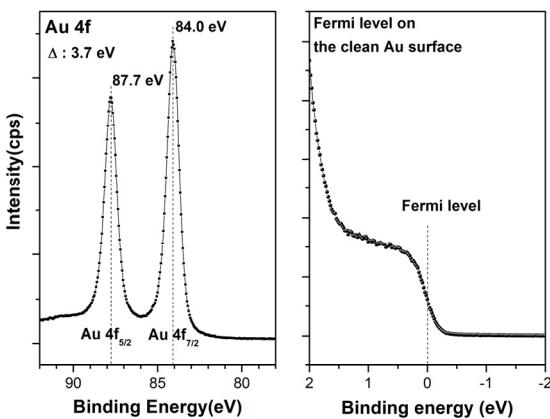
시료 표면에 존재하는 원소의 화학적 정보를 얻기 위해서는 분해능으로 측정한 XPS 스펙트럼을 백그라운드 제거 후, 각각의 sub-피크로 분리하는 작업이 요구된다. 이를 우리는 Curve-fitting 혹은 Peak fitting이라고 부른다. 종종 Deconvolution은 Curve-fitting과 같은 의미로 해석하는 경우가 있는데, 이는 잘못된 표현이다. Deconvolution은 장비의 어떤 요인으로 인하여 스펙트럼의 넓힘(broadening)현상이 발생하고 이를 제거하는 작업을 의미한다[3-12]. XPS장비는 점점 첨단화되고, 그에 따라 소프트웨어도 진화되고 있지만, Curve-fitting은 여전히 연구자의 선행 논문 연구, 각 원소에 대한 기초 물리 정보 및 반복적인 실습이 요구되는 쉽지 않은 수동 작업이다.

Curve-fitting 작업을 수행하기에 앞서서, 우리는 세 가지 전제 조건을 반드시 확인해야 할 것이다.

첫 번째는 XPS장비의 에너지 보정(calibration)이다. [그림 3-6]에는 이온 에칭으로 금 기판의 표면을 깨끗하게 만들고 측정한 Au 4f와 Fermi 레벨이다. 특히나 Fermi 레벨은 XPS 결합에너지의 기준(reference)이 되므로, 정기적으로 측정하여 Fermi가 정확하게 관찰되는지를 확인해야 한다.

만일, 약간의 이동이 발생하면 Analyzer의 work function값을 보정하여 Fermi 레벨의 결합에너지가 0 eV에 올 수 있도록 보정을 해야 한다.

두 번째는 측정하고자 하는 원소의 함량과 신호 대 잡음비(S/N)에 따른 측정 조건이다. 측정된 스펙트럼이 항상 충분한 세기를 가지는 것은 아니다. 표면에 매우 적은 농도로 존재한다면 그에 해당하는 원소의



[그림 3-6] 이온 에칭을 활용한 깨끗한 금(Au) 기판에서 측정한 고분해능 Au 4f 스펙트럼과 Fermi level

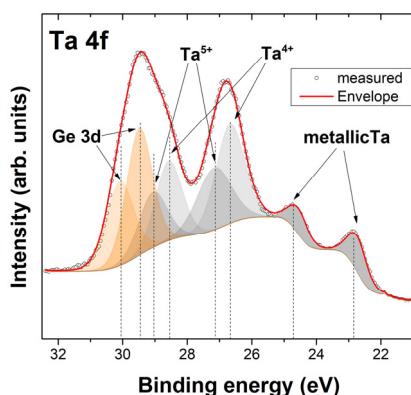
내각전자 스펙트럼은 매우 낮은 세기로 측정될 것이다. 이를 최대한 보정하기 위하여 측정 시간을 증가시킬 것이다. 시료 종류에 따라 다르겠지만 유기물의 경우에는 측정 시간이 증가함에 따라 X-선에 의한 표면 damage가 발생할 수 있으므로, 주의해야 한다. 매우 낮은 세기로 측정된 스펙트럼을 보정하기 위한 또 다른 방법으로는 평탄화(smooth) 작업이 있는데, 이는 스펙트럼의 FWHM과 모양을 변형시킬 수 있으므로, 가급적 사용을 추천하지 않는다.

세 번째는 절연체의 경우 표면의 Charging효과 보정을 위한 전하 보정 작업이다. 절연체 뿐만 아니라 전도성 물질에서도 스펙트럼의 FWHM과 피크의 모양에 영향을 줄 수 있다. 그러므로, 전하 보정 장치를 사용하기 전에는 반드시 참고시료(보통 PET)를 활용하여 전하 보정 장치의 인자들이 적절하게 세팅되었는지를 반드시 확인하여야 한다[3-14].

Curve-fitting에서 가장 중요한 인자는 크게 피크-결합에너지(peak-BE), 반폭치(Full Width at Half Maximum, FWHM), 선모양(Line-Shape) 그리고 면적(area) 이렇게 네 가지로 요약할 수 있다. 각 피크의 결합에너지는 원소에 대한 화학적 정보를 제공하며, 반폭치와 선모양은 해당 원소의 물리적·화학적 환경에 대한 인자이다. 각 피크의 상대적인 면적 계산을 통하여 시료 혹은 표면 전처리에 따라 화학적 결합이 얼마만큼 변화되는지에 대한 중요한 정보를 얻어낼 수 있다.

[그림 3-6]는 Ge(100)가판위에 성장된 Oxide-Ta층을 XPS로 측정한 고분해능 Ta 4f 스펙트럼이다. 위에서 말한 중요한 4 가지의 인자와 적절한 수학적 함수를 사용하여 각 서브 피크들을 형성하고, 반복 작업과 각 인자들의 값들을 변화시켜가면서 최종 결과를 도출한다. Curve-fitting을 통하여 구성된 각각의 피크들을 합하여 붉은색의 Envelope를 만들고, 이 데이터는 실험적 데이터에 최대한 근접해야 하며, 이 두 데이터 간의 오차는 최소화되어야 할 것이다. 오차를 수치적으로 보고자 할 때, 우리는 χ^2 값을 참고한다. 이는 실험 데이터와 피팅 결과의 합인 envelope 와의 표준편차(standard deviation)이다.

XPS의 Narrow 스펙트럼을 피팅할 때, 우리는 주로 Gaussian과 Lorentzian 함수를 사용하고, 각각 3-1과 3-2의 식으로 표현한다 [3-15, 3-16].



[그림 3-7] Ge(100)기판위에 증착된 3nm-Ta 박막의 Ta 4f 스펙트럼[3-13]

$$G(x; F, E, h) = h^* e^{(-4\ln 2 \frac{(x-E)^2}{F^2})} \quad \dots \dots \dots \quad (3-1)$$

$$L(x; F, E, h) = \frac{h}{[1 + 4 \frac{(x - E)^2}{F^2}]} \quad \dots \dots \dots \quad (3-2)$$

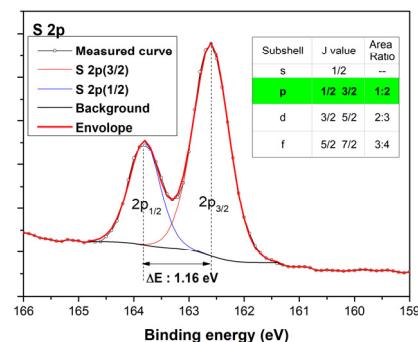
Gaussian함수는 장비의 반응, 측정에 사용된 X-선의 선모양, 온도로 인한 스펙트럼 넓힘(thermal broadening)현상에 기인하는 반면, Lorentzian 함수는 시료에서 튀어나온 전자의 수명이나 에너지등과 관련하여 불확장성 원리에 의한 자연적인 넓힘 현상에 기인한다. 그러므로, XPS 스펙트럼의 Curve-fitting에는 Gaussian함수와 Lorentzian함수를 일정한 비율로 섞어서 사용한다.

자연적이며 고유적인 Lorentzian 함수의 모양과는 다르게 금속이나 방향족 고리(Aromatic ring)을 보유한 물질의 내각전자를 측정하면 높은 결합 에너지 영역에서 지수함수 형태로 늘어지는 꼬리(tail)가 발생한다. 이런 경우에는 식 3-3과 같은 Doniach-Sunjic 함수를 사용한다[3-17].

$$DS(x, \alpha, F, E) = \frac{\cos[\frac{\pi\alpha}{2} + (1-\alpha)\tan^{-1}[\frac{x-E}{F}]]}{(F^2 + (x-E)^2)^{\frac{1-\alpha}{2}}} \quad \dots \dots \dots \quad (3-3)$$

위 식에서 α 는 비대칭 인자이며, 이는 금속과 같은 물질에 대한 비대칭성(asymmetry)과 관련된다. F는 스펙트럼의 FWHM이고, E는 에너지이다.

s-orbital을 제외하고 p, d and f-orbital을 피팅할 때에는 오비탈의 고유 인자인 spin-orbital splitting으로 인한 J-value와 각각의 면적비율이다. [그림 3-8]의 예시와 같이 sulfur(S)의 경우 내각전자 스펙트럼을 주로 2p오비탈을 측정하므로 p-오비탈에 대한 1/2 and 3/2와 이 두 스펙트럼사이의 고유 면적 비율인 1:2를 반드시 고려하여야 한다. 이에 대한 보다 자세한 원리는 제1장 4절을 참고하기 바란다.



[그림 3-8] MoS₂ 박막에서 측정한 S 2p

3-4. XPS 정량 분석

앞 3-3절에서 소개한 방법을 통해 측정된 내각 준위 XPS 스펙트럼의 면적으로부터 미지 시료를 이루고 있는 원소들의 성분비, 즉 원자 퍼센트 농도를 알아내는 것이 본 절의 목적이다. XPS 스펙트럼은, 내각 정공(core hole)의 가리기 효과(screening effects) 및 광전자의 비탄성 산란에 의해 원소의 특성 피크보다 높은 결합 에너지 쪽에 상당히 큰 백그라운드 신호를 만들기 때문에, 보통 1% 이하의 성분비를 갖는 원소들은 그 피크 신호가 이에 묻혀 검출되기 어렵다.

원소들 사이의 스펙트럼 면적을 비교하기 위해서는, XPS 측정의 여러 조건들, 즉 X선의 에너지, 세기 및 빔 크기, 전자 분석기의 패스 에너지(pass energy), 입사 슬릿 폭, 렌즈 배율, X선-시료-분석기의 기하학적 배치 등등이 모든 원소의 스펙트럼에 대해 동일해야 한다. 측정하려는 스펙트럼의 세기가 너무 작아 다른 스펙트럼보다 더 검출도가 좋은 실험 조건을 사용했을 경우에는 표준 시료에 대해 같은 실험 조건으로 스펙트럼을 얻어 면적을 보정할 수 있어야 한다.

원소 A의 특정 내각 준위 오비탈 l 의 XPS 스펙트럼의 면적 S_l^A 에 영향을 줄 것으로 생각할 수 있는 것은, (1) 원소 A의 원자 퍼센트 농도 x_A , (2) 사용된 X선의 에너지 $h\nu$ 에 의존하는 내각 준위 오비탈의 광이온화 단면적(photoionization cross section) $\sigma_l^A(h\nu)$, (3) 측정된 광전자의 운동 에너지 E_k^A 에 의존하는 광전자의 탈출 깊이(escape depth) $\lambda(E_k^A)$ 및 (4) 전자 분석기의 광전자 통과율(transmission) $T(E_k^A)$ 등이다.

3-4-1. 원자 퍼센트 농도

원소 A의 내각 준위 XPS 스펙트럼의 면적 S_l^A 는 단위 부피당 들어 있는 원소 A의 개수에 비례할 것이다. 위에서 나열한 여러 변수들의 값이 정확히 주어지는 것이 아니며 앞 3-3절에서 소개된 백그라운드 제거 법에도 문제점을 내포하고 있기 때문에, x_A 의 값은 그 오차가 그리 작지 않다. 그러나 성분비를 알고 있는 표준 시료로부터 스펙트럼을 얻어 원소들 사이의 상대적 면적 비를 알고 있으면 상당한 정확도로 그 값을 결정할 수 있다. 표준 시료를 구할 수 없는 경우에는 나머지 변수들의 값을 적절히 고려하여 그 값을 구해야 한다.

3-4-2. 광이온화 단면적

원소의 특정 오비탈에 대한 광이온화 단면적 $\sigma_l^A(h\nu)$ 는, X선의 파장이 오비탈의 크기보다 매우 클 때 적용할 수 있는 쌍극자 근사(dipole approximation)를 쓰면,¹⁾ 전자와 X

선의 상호작용에 의해 다음과 같이 주어진다[3-18].

$$\sigma_i^A \propto | < f | \vec{A} \cdot \vec{p} | i > |^2 \delta(E_f - E_i - h\nu) \quad \dots \dots \dots \quad (3-4)$$

여기서 $| i >$ 는 전자의 초기 상태, 즉 측정한 원소의 내각 준위 오비탈, $| f >$ 는 전자의 나중 상태, \vec{A} 는 X선의 벡터 퍼텐셜, \vec{p} 는 전자의 운동량 연산자, $E_{i,f}$ 는 전자의 초기 및 나중 상태 에너지이다.

전자의 초기 상태는 우리가 측정한 원소의 내각 준위 오비탈이다. 그 파동 함수 및 결합 에너지 E_B 는 원자 혹은 이온에 결합된 전자들에 대한 슈뢰딩거 방정식을 풀어야 얻을 수 있다. 이는 다체(many-body) 문제로 정확히 풀 수는 없지만, 하트리-폭 근사(Hartree-Fock approximation)를 통해 구할 수 있으며[3-19, 3-20], 그 PC용 계산 코드 또한 [3-21]에서 다운로드할 수 있다.

전자의 나중 상태는, 시료 밖에서는 시료의 영향을 무시할 수 있으므로 자유 전자의 파동 함수, 시료 안에서는 시료 안의 이온들과 전자들에 의한 퍼텐셜을 고려한 전도 전자의 파동 함수, 이 두 함수가 시료 표면에서 슈뢰딩거 방정식의 경계 조건을 만족하는 상태여야 한다. XPS의 경우에는 나중 상태의 운동 에너지가 매우 크므로 전도 전자 상태를 자유 전자 상태로 어림해도 되어, 시료 밖과 안의 퍼텐셜 차이(내부 퍼텐셜) V_0 만을 고려하면 된다. X선의 에너지가 주어지면, 특정 원소의 내각 준위 오비탈의 결합 에너지로부터 광전자의 운동 에너지($E_f = E_i + h\nu$)를 알 수 있어서 전자의 나중 상태를 결정할 수 있다. 시료 밖에서의 파동 함수는 $e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}$ 로 주어지는데, 여기서 \vec{k} 는 광전자의 운동량으로 그 크기는 $k = \sqrt{2mE_f/\hbar}$ 이다. 시료 안에서의 운동량은 $\kappa_{||} = k_{||} = k_0$, $\kappa_{\perp} = \sqrt{k_{\perp}^2 - 2mV_0/\hbar^2}$ 가 성립하여 나중 상태의 파동 함수를 얻을 수 있다. 내부 퍼텐셜 V_0 의 값은 보통 10 eV 정도의 크기인데, 광전자의 운동 에너지가 매우 클 경우에는 무시해도 된다.

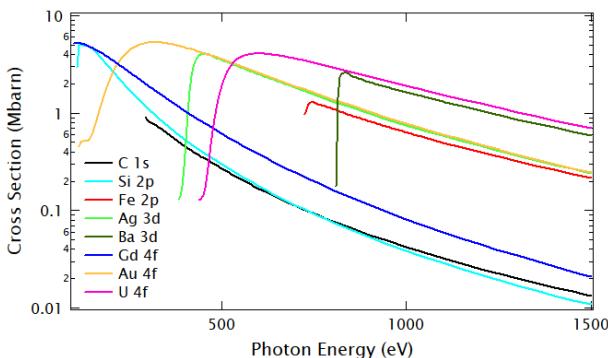
식 (3-4)에서 $< f | \vec{A} \cdot \vec{p} | i >$ 는 X선의 벡터 퍼텐셜 및 광전자의 운동량의 함수인데, X선과 광전자의 진행 방향 사이의 각도 θ 로 나타낼 수 있어서, $\sigma_l^A(h\nu)$ 는 다음과 같이 주어진다.

$$\sigma_l^A = \sigma_{l0}^A \left[1 + \frac{\beta}{2} \left(\frac{3}{2} \sin^2 \theta - 1 \right) \right] \quad \dots \dots \dots \quad (3-5)$$

여기서 β 는 내각 준위 오비탈의 각운동량과 광전자의 운동 에너지에 따라 변하는 비대칭 매개변수로, 각도에 의존하지 않는 광이온화 단면적 $\sigma_{l0}^A(h\nu)$ 와 함께 [3-22]에 계산되어 있고, 웹사이트 [3-23]에서 쉽게 그 값을 찾아 볼 수 있도록 되어 있다. 하지만 마법 각도

1) XPS의 광원으로 널리 쓰이는 Al K α 선의 파장은 8.34 Å으로 원자의 크기보다 훨씬 크고, 내각 준위 오비탈의 크기는 원자 크기보다 훨씬 작다.

$\theta_M = \sin^{-1}(\sqrt{2/3}) = 54.7^\circ$ 에서는 광이온화 단면적이 β 값에 의존하지 않아 고려하지 않아도 되므로, 원활한 정량 분석 실험을 위하여 X선 광원과 전자 분석기의 각도를 마법 각도에 맞춰 진공 챔버를 설계 제작하는 것이 보통이다.



[그림 3-9] 몇몇 대표적인 원소들의 특정 오비탈에 대한 광이온화 단면적[3-23].

[그림 3-9]에 몇몇 대표적인 원소들의 특정 오비탈의 X선 에너지에 따른 광이온화 단면적을 보였다. 나머지 원소들의 오비탈의 단면적도 그 결합 에너지가 달라 X선 에너지의 시작점만 다를 뿐 전체적으로 비슷한 양상을 보여준다. 전체적으로 X선의 에너지가 커질수록 대략 $\sim 1/(h\nu)^2$ 에 따라 그 단면적이 줄어들고, 결합 에너지 값에 가까워질수록 커지다가 급속히 작아지는 경향을 보인다.

같은 시료 안에 있는 두 원소의 광이온화 단면적의 차이는 매우 커질 수도 있는데, 예를 들어 Au 4f와 C 1s 오비탈의 단면적은, X선이 Al K α (= 1486.6 eV) 선일 경우, 각각 0.2511, 0.01367 Mbarn이다. 탄소로 오염된 금 시료를 깨끗이 하려는 목적의 실험이라면, 이 단면적 차이에서도 알 수 있듯이, C 1s 스펙트럼이 전혀 눈에 띠지 않을 정도라야 깨끗한 금 시료 표면을 만들었다고 할 수 있을 것이다. 방사광을 이용할 경우에는 특정 오비탈마다 광이온화 단면적이 최대가 되거나 광전자의 운동 에너지를 일정케 하는 X선 에너지를 사용할 경우가 많을 텐데, 스펙트럼 면적의 정량 분석을 위해서는 X선 선속(flux)을 측정해 두어야 한다.

3-4-3. 광전자 탈출 깊이

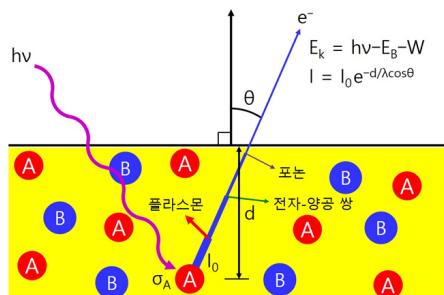
[그림 3-10]에서 보듯이 원소 A로부터 방출된 광전자는 시료를 벗어날 때까지 어떤 일정한 확률로 시료에서 생기는 가능한 모든 들뜬 상태를 만들면서 그 에너지를 잃게 된다. 이 전자 에너지 손실 스펙트럼(EELS: electron energy-loss spectrum) $S(\omega)$ 는 시료의 유전율 함수(dielectric function) $\epsilon(\vec{q}, \omega)$ 와 다음과 같이 관련되어 있다 [3-24].

$$S(\omega) \propto \int d^3\vec{q} \operatorname{Im}\left(-\frac{1}{\epsilon(\vec{q}, \omega)}\right) \quad (3-6)$$

$$I_A = I_{A0} \int_0^\infty e^{-z/\lambda_A \cos \theta} dz = I_{A0} \lambda_A \cos \theta \quad (3-7)$$

유전율에 가장 큰 영향을 미치는 것은 플라스몬(plasmon) 들뜸이고, 밴드간 전이(interband transition), 엑시톤(exciton), 포논(phonon), 마그논(magnon) 등의 고체 안의 가능한 모든 들뜸 들도 이에 기여한다. 광전자가 들뜸을 만들지 않고 고체 안을 진행해 갈 수 있는 평균 자유 거리를 λ 라고 하면, 원래의 운동 에너지를 잃지 않고 시료를 벗어날 확률은 $e^{-d/\lambda \cos \theta}$ 로 주어진다. 여기서 θ 는 광전자의 시료로부터의 방출 각도로 시료 표면에 수직한 축으로부터의 각도이다.²⁾ λ 는 광전자의 운동 에너지에 따라 변하는데, 여러 원소들로 구성된 화합물의 경우에는 내각 준위들의 결합 에너지가 각각 달라 그 탈출 깊이 또한 다르다. 원소 A가 시료 안에 균일하게 분포되어 있다면, 시료 전체로부터 방출되는 광전자의 세기 I_A 는 식 (3-7)과 같이 주어진다.

여기서 전자 분석기가 광전자를 받아들이는 수용각(acceptance angle)에 대해 적분하여야 하나, 표면에 수직으로 방출되는 경우에는 수용각이 15° 인 경우에도 $\cos 15^\circ = 0.97$ 이어서 1로 어림하여도 큰 차이를 주지는 않는다.



[그림 3-10] 시료 표면으로부터 거리 d 만큼 떨어진 곳에 있는 A 원소에 결합된 전자가 X선 에너지 $h\nu$ 를 받아 광전자가 되어 표면에 수직한 방향과 θ 의 각도를 이루며 운동 에너지 E_k 를 가지고 탈출하는 모식도. 광전자는 고체 안을 지나면서 고체 안의 가능한 들뜬 상태들(플라스몬, 전자-양공 쌍, 포논, 마그논 등등)을 만들어 그 에너지를 잃게 되어 원래의 운동 에너지를 갖는 광전자의 세기는 줄어들게 된다.

2) 시료 안에서는 내부 퍼텐셜 때문에 광전자의 진행 경로가 굽절되어 θ 값이 약간 더 작은데, XPS에서와 같이 광전자의 운동 에너지가 매우 클 경우에는 그 차이를 무시할 수 있다.

3-4-4. 전자 분석기의 광전자 통과율

광전자 통과율 $T_A(E_k^A)$ 값은 분석기 종류마다 다르나, 대체적으로 광전자의 운동 에너지가 클수록 작아지는 경향을 띈다. 참고문헌 [3-25]은 여러 가지 방법을 사용하여 분석기 종류별로 그 통과율을 전자의 운동 에너지에 따라 측정한 결과를 보여준다. T_A 값을 얻을 수 없는 경우에는 금, 은, 동 등과 같은 표준 시료들의 결합 에너지가 다른 내각 준위 스펙트럼을 얻어 그 면적을 비교하여 구할 수도 있다. 이상의 네 요소로부터 특정 원소 A의 내각 준위 XPS 스펙트럼의 면적은 다음과 같이 주어질 것이다.

$$I_A = C n_A \sigma_{A\theta} \lambda_A T_A \dots \quad (3-8)$$

여기서 C 는 원소 A와 무관한 비례상수로 X선 광원의 세기, 분석기의 측정 조건 등과 같은 XPS 측정 장비와 관련된 값이다. 이로부터 시료를 이루는 원소의 조성비 x_A 는 다음과 같이 주어짐을 알 수 있다.

$$x_A = \frac{n_A}{\sum_B n_B} = \frac{I_A / \sigma_A \lambda_A T_A}{\sum_B I_B / \sigma_B \lambda_B T_B} \dots \quad (3-9)$$

주의할 점은 I_A , σ_A , λ_A , T_A 등의 값의 오차가 작지 않다는 것이다. 스펙트럼의 면적 I_A 의 경우, 3-3절에서 소개한 스펙트럼의 백그라운드 제거법에 따라 얻은 값을 쓸 텐데, 그 방법에 따라 오차가 생길 수 있다. 또한 이 같은, 뒤에 소개할 다체 효과 혹은 가리기 효과에 의해 스펙트럼 면적의 일부가 주 피크에서 다른 에너지 영역으로 옮겨져 과소평가되며, 그 옮겨지는 양 또한 물질마다 다르다. 이 다체 효과를 고려할 경우일지라도, 내각 정공이 생길 때 생기는 다체 효과(고유 효과)와 광전자가 고체를 통과해서 지나갈 때 생기는 에너지 손실 효과(비고유 효과)가 구분되지 않을 경우가 많으므로 I_A 값을 정확히 결정하는 데에는 어려움이 있다.

광이온화 단면적 σ_A 는 초기 및 나중 상태의 파동함수를 계산하는 데에 많은 근사들을 도입했다는 것과, 화합물을 이루는 원소의 산화 상태에 따라 초기 상태의 파동 함수 또한 많이 달라질 것이기 때문에 그 값에 많은 오차가 있을 수 있다. 물론 해당 시료에 대한 제일 원리 계산을 통해 그 파동함수를 더 정확하게 얻을 수 있으나, 이 값의 오차 외에도 다른 오차 요소들이 많기 때문에 비용이 많이 드는 계산을 수행할 필요는 없다고 할 수 있다. 광전자의 탈출 깊이 λ_A 또한 특정 시료에 대해 직접 측정을 하지 않으면 제2-1절의 [그림 17]에서 보듯이 물질마다 많은 편차를 보이므로 주의를 필요로 한다.

이처럼 시료 안의 원소의 조성비를 결정하는 데에는 많은 오차가 있을 수 있으나, 이와 관련된 요소들이 주로 광전자의 운동 에너지와 관련 있기 때문에 운동 에너지 값이 비슷

한 내각 준위의 스펙트럼을 비교하면 그 오차를 많이 줄일 수 있다. 특히, 같은 원소가 한 시료 내에서 여러 화학적 상태에 놓여 있을 때에는 그 상대적 운동 에너지 차이는 1% 미만이므로 그 화학적 상태들의 조성비는 매우 믿을 만하다고 할 수 있다.

시료가 단결정일 경우에는 광이온화 단면적이 X선의 시료에 입사한 각도 및 편광, 광전자의 시료로부터 방출된 각도, 즉, XPS 스펙트럼 측정의 기하학적 배치에 따라 변화하며, 광전자의 회절 효과에 의해 방출 각도에 따라 그 세기가 변하기 때문에 특별한 주의를 요구한다. 그러나 다결정 시료인 경우에는 이 효과가 평균화되어 없어지기 때문에 무시할 수 있다.

이러한 단점들 때문에 정확한 정량 분석을 위해서는 각 원소의 대표 오비탈에 대한 표준 XPS 스펙트럼을 얻어서 그 스펙트럼 면적의 상대적 비율을 미리 파악해 놓는 것이 필요하다. 이 상대적 비율을 원자 감도 인자(ASF: atomic sensitivity factor)라고 하며, 이 값은 전자 분석기에 따라 다르다. 예를 들어, 참고문헌 [3-26]는 PHI 550 분석기와 Varian IEE-15 분석기에 대해 135 개의 화합물에서 62 개의 원소의 XPS 스펙트럼을 얻어 ASF를 구하였다. 이 값들에 의하면 화합물에 따라 비탄성 충돌과 다체 효과에 의한 가리기가 서로 다르기 때문에 같은 원소라도 스펙트럼 면적이 달라진다. 또한, ASF 값들로부터 얻은 광이온화 단면적 값이 계산 값과 크게는 40% 정도의 오차를 보여준다. 따라서 정확한 정량 분석을 위해서는 특정 분석기마다 표준 시료의 스펙트럼을 얻어 ASF 값을 얻는 것이 매우 중요하다고 할 수 있다.

3-5. 화학 상태 분석: 화학적 이동(chemical shift)

한 시료 안의 어떤 원소의 특정 오비탈에 대한 XPS 스펙트럼의 피크의 위치, 즉 측정된 결합 에너지 E_B 는 진공 준위(vacuum level)를 기준으로 다음과 같이 주어진다.

$$E_B = h\nu - E_k \quad \dots \quad (3-10)$$

여기서, $h\nu$ 는 X선 에너지, E_k 는 광전자의 운동 에너지이다. 이는 시료의 초기 상태와 나중 상태의 에너지 $E_{i,f}$ 로 다음과 같이 주어진다.

$$E_B = E_f(N-1) - E_i(N) \quad \dots \quad (3-11)$$

여기서, N 은 초기 상태에 시료 안에 있는 전자의 개수이다. 따라서 이론적으로는 이 초기와 나중 상태의 에너지를 계산하면 결합 에너지를 구할 수 있다.

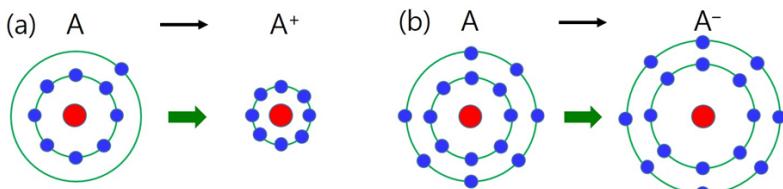
원자 혹은 이온의 초기 상태의 에너지는 보통 하트리-폭 근사에 의해 얻을 수 있는데, 그 파동 함수는 슬레이터(Slater) 행렬식으로 주어지는 다체 함수이다. 내가 준위에서 전

자가 하나 빠진 나중 상태의 파동 함수는 초기 상태와 많이 다를 것이다. 그러나 광전 효과는 매우 빠른 시간에 일어나므로, 빠져나간 전자의 오비탈 이외의 모든 오비탈이 초기 상태 그대로 있다고 가정해도 된다. 그러면 결합 에너지는 빠져나간 전자의 오비탈 에너지 ϵ_i 의 음수로 주어지는데, 이를 쿠프만스 정리(Koopmans' theorem)라고 한다 [3-27]. 실제로는 다음 3-6절에 다룬다. 그 효과에 의해 스펙트럼은 하나의 피크가 아니라 어떤 분포를 보이게 되는데, 그 스펙트럼에 대한 에너지 평균은 이 하트리-폭 에너지와 같다[3-28].

어떤 원소가 다른 원소들과 결합하여 분자나 고체를 이루 때에는 우리가 측정하는 내각 전자에 영향을 미치는 쿨롱 퍼텐셜의 변화에 따라 전자의 결합 에너지 또한 변하게 된다. 이를 화학적 이동(chemical shift)이라고 하는데, 화합물에 따른 그 에너지 차이가 수 eV 정도여서 XPS의 분해능으로 충분히 구별할 수 있다. 이에 오제 전자 분광법(AES: Auger electron spectroscopy)과 함께 에스카(ESCA: electron spectroscopy for chemical analysis)라는 이름으로 불리기도 한다. 많은 물질들에 대해 XPS 측정이 이루어져서 그 결합 에너지에 대한 값들을 [3-29]와 같은 안내서나 웹사이트 [3-30]에서 찾아 볼 수 있다. 같은 물질이라도 그 값이 다를 수 있는데, 이는 측정에 따라 기준 에너지를 다르게 잡았기 때문이다.

이 화학적 이동에 영향을 미치는 것을 개념적으로 살펴보면 전자가 속한 원소의 산화 상태(oxidation state)와 그 원소를 둘러 싸고 있는 주변 원자나 이온들에 의한 마델룽(Madelung) 퍼텐셜, 그리고 가리기 효과에 의한 풀림(relaxation) 에너지이다.

원소의 산화 상태는 가전자 전자의 개수에 의해 결정된다. 양이온일 경우에는 중성 원자일 때보다 그 수가 줄어들고, 그 만큼 내각 전자와 가전자 전자들 사이의 쿨롱 척력에 의한 에너지가 작아지고, 가전자 전자가 내각 전자와 원자핵 사이의 쿨롱 인력을 가리는 효과 또한 줄어들기 때문에 내각 전자의 결합 에너지는 커진다(결합 에너지는 전자의 에너지와 반대 부호). 음이온의 경우는 그 반대이다. [그림 3-11]은 이 상황을 간단히 묘사한 것으로, 양이온이 되면 내각 준위의 전자 구름의 크기가 줄어들어 더 큰 결합 에너지를 가지고, 음



[그림 3-11] (a) 가전자 전자 하나를 떠나버려 양이온이 되었을 때 가전자 전자와의 쿨롱 척력이 줄어들고, 내각 전자의 파동 함수의 크기가 줄어들어 원자핵에 의한 쿨롱 인력이 커져 결합 에너지가 커지는 것을 보인 모식도. (b) 음이온의 경우에는 양이온과 반대임을 보임.

이온이 될 경우에는 그 반대임을 보였다. 가전자 전자의 개수가 하나 바뀌었을 때 생길 결합 에너지의 차이를 대충 해야려 보자. 내각 전자의 파동 함수 크기는 그 반경이 보통 $\sim 0.1 \text{ \AA}$ 이하여서 충분히 원자의 크기보다 작으므로 원자핵에 (-) 전하가 하나 있다고 어림하면, 가전자 전자는 수소 원자의 경우와 크게 다르지 않기 때문에, 둘 사이의 쿠лон 척력에 의한 에너지 증감은 $\sim 10 \text{ eV}$ 정도가 된다.

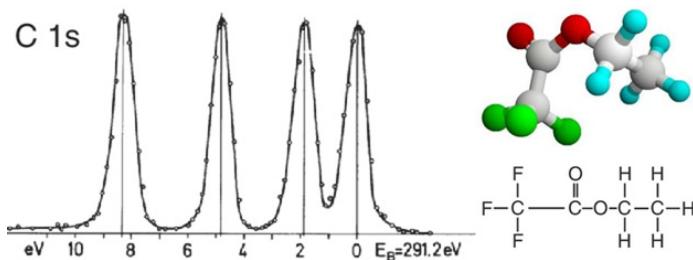
이렇게 큰 에너지 차이는 이온을 둘러싼 주위 이온에 의해 그 에너지가 대부분 상쇄된다. 주위 이온들을 점전하(point charge)라고 어림하면, 그 에너지는 마델룽 상수 M 에 의해 식(3-12) 같이 주어진다[3-31].

$$E_{\text{Madelung}} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a} M \quad \dots \dots \dots \quad (3-12)$$

여기서, a 는 가장 가까운 이온과의 거리이다. 마델룽 상수는 NaCl 구조인 경우 1.75, CaF₂ 구조인 경우 2.52, Al₂O₃ 구조인 경우 4.17 등이고, 가장 가까운 이온 사이의 거리가 가전자 전자의 파동 함수 크기의 두어 배 정도임을 고려하면, 마델룽 페텐셜에 의한 에너지가 이온화된 원자 안의 내각 전자와 가전자 전자 사이의 쿠лон 에너지와 거의 비슷 하여 $\sim 10 \text{ eV}$ 정도의 큰 에너지가 $\sim 1 \text{ eV}$ 정도로 줄어든다. 실제로 측정된 화학적 이동은, 대부분의 물질의 경우 원자 내 전자들 사이의 쿠лон 에너지가 마델룽 에너지보다 약간 더 커서 산화수가 클수록 높은 결합 에너지를 갖게 된다.

마지막으로 고려할 것이 폴립 에너지인데, 위 에너지들이 초기 상태에 의한 것이라면, 이 에너지는 나중 상태에 의한 것이다. 광전 효과에 의해 생긴 내각 정공은 주변의 이온과 전자에 영향을 미쳐 자신을 전기적으로 가리도록 함으로써, 하트리-폭 근사에 의한 내각 전자의 오비탈 에너지보다 에너지를 더 낮추는데 이를 폴립 에너지라 한다. 이는 특정 물질에서의 전자 구조 및 포논 구조와 관련된 것으로, 본질상 다체 효과에 의한 것이다. 따라서 하트리-폭 근사나 밀도 범함수 이론(DFT: density functional theory)에 의한 계산 등으로 얻을 수 있는 것이 아니며, 하트리-폭 근사에 의한 오비탈 에너지를 실험으로 측정 할 방법이 없기 때문에 개념상으로만 존재하는 값이라 할 수 있다.

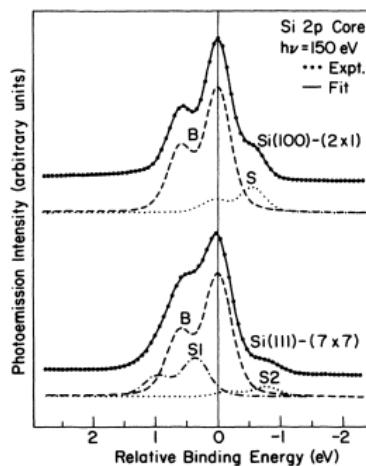
이온 결합의 경우에는 가전자 전자의 개수가 거의 정수만큼 변하여, A원소의 산화 상태, A⁰, A¹⁺, A²⁺, ... (혹은 A⁰, A¹⁻, A²⁻, ...) 등의 화학적 이동이 일정한 규칙성을 보이지만, 공유 결합의 경우에는 $a|A^{1+}L\rangle + b|A^{2+}\rangle$ 와 같은 양자역학적 중첩이 존재해서 간단히 생각할 수 있는 문제는 아니다. 또한, 같은 이온 결합이더라도 같이 결합하고 있는 상대 원소가 무엇이냐에 따라 결합 에너지에 차이가 생길 수 있는데, 원소들 사이의 전기 음성도 차이에 의해 결합 에너지의 경향성을 추측할 수 있다. 예를 들어, CaF₂와 CaO의 경우, Ca 원소는 모두 Ca²⁺의 산화 상태에 있지만 불소와의 전기 음성도 차이가 산소보다 더 커서 결합 에너지는 CaF₂에서 1.3 eV 더 크게 나타난다[3-29].



[그림 3-12] 트리플루오로 아세테이트(trifluoroacetate)에서의 탄소 1s 내각 준위 XPS 스펙트럼. 네 종류의 탄소에 결합한 이온에 따라 탄소 1s 내각 준위의 결합 에너지가 어떻게 달라지는지를 잘 보여준다[3-32].

이러한 예가 한 화합물에서 잘 드러난 게 [그림 3-12]이다. 이 그림은 트리플루오로 아세테이트(trifluoroacetate)에서의 탄소 1s 내각 준위 XPS 스펙트럼을 보여준다[3-32]. 이 분자에는 탄소 원자가 네 개 있는데, 그 주변의 원소들이 모두 달라서, 스펙트럼은 네 개의 피크를 보여준다. 이 분자를 이루는 원소는 탄소, 수소, 산소, 불소 등으로 각각의 전기 음성도는 2.55, 2.20, 3.44, 3.98이다. 이로부터 각 탄소 원자와 가장 가까운 원소들만 고려하여 탄소 원자의 전기 음성도 차이를 계산하면, 원쪽에서 오른쪽으로 -4.29, -1.78, 0.16, 1.05이다. 이들의 화학적 이동 또한 이 경향을 잘 따르고 있음을 잘 알 수 있다.

이러한 화학적 이동은 고체의 표면에서도 일어나는데, 화학 결합이 덩어리와 다르고, 표면 재구성(reconstruction) 혹은 표면 풀림(relaxation) 등에 의해 덩어리와 다른 구조를 가질 수 있기 때문이다. 이를 표면 내각 준위 이동(surface core-level shift)이라 부른다. [그림 3-13]는 대표적인 예인데, Si(100)-(2x1) 및 Si(111)-(7x7) 표면에서의 표면 내각 준위 이동을 보여준다[3-33].



[그림 3-13] Si(100)-(2x1) 및 Si(111)-(7x7) 표면에서의 표면 내각 준위 이동 [3-33].

3-6. 다체 효과(Many-Body Effects): 나중 상태 효과(Final-State Effects)

광전 효과에 의해 내각 준위에 생긴 정공은 그 양전하 $+e$ 에 의한 쿨롱 퍼텐셜을 해당 시료에 갑작스레 추가하게 된다. 광전자가 시료를 천천히 빠져 나갈 때에는 정공이 하나 생긴 시료와 광전자를 하나의 양자역학 시스템으로 다루어야 한다. 이 경우 광전자는 정공에 의해 들뜬 상태에 있게 된 시료가 바닥상태로 봉괴해 가는 것을 보게 되어, 광전자의 스펙트럼을 구하는 것은 시간 의존 슈뢰딩거 방정식을 풀어야 하는 복잡한 문제가 된다 [3-34, 3-35]. 하지만 광전자의 운동 에너지가 커질수록(약 ~50 eV 이상) 이를 무시할 수 있어서, 시료의 초기 상태에 내각 준위를 점유하던 전자가 하나 빠져 나간 상태를 그대로 유지하고 있고, 시료와 광전자를 완전히 분리하여 문제를 풀어도 되며 이를 돌연 근사(sudden approximation)라고 한다.

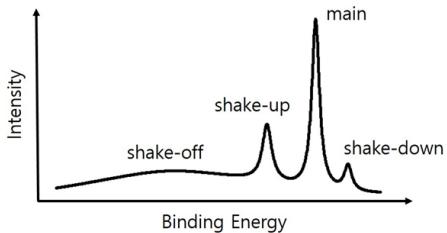
이 때, 정공에 의해 추가된 쿨롱 퍼텐셜에 의해 정공 주위의 이온들과 전자들은 에너지 고유 상태에 놓여 있지 않게 되며, 측정된 광전자의 양자역학적 상태는 이 쿨롱 퍼텐셜이 추가된 나중 해밀토니언의 수많은 에너지 고유 상태의 중첩으로 주어지게 된다. 따라서 XPS 스펙트럼이 단일한 피크로 나타나는 것이 아니라, 나중 해밀토니언의 에너지 고유값에 해당하는 위치에 여러 개의 피크(결합 상태일 경우)나 둔덕(연속 상태일 경우)과 같은 구조를 보이게 된다. 이 구조의 세기는 초기 상태와 나중 상태가 겹친 정도에 의해 결정되는데, 보통 가장 낮은 결합 에너지의 피크가 초기 상태와 가장 많이 비슷해서 가장 센 피크를 보여준다. 그러나 희토류 화합물의 경우와 같이 3d 내각 준위와 4f 원자가 전자 사이의 쿨롱 상호작용이 매우 큰 경우에는 가장 낮은 결합 에너지의 피크가 주피크가 아닌 경우도 있다[3-36].

이처럼 스펙트럼이 여러 피크를 갖는 구조를 보여주는 것을 총칭하여 다체 효과라 부르며, 나중 상태에 의한 것이라 나중 상태 효과라 부르기도 한다. 정공에 의한 쿨롱 퍼텐셜이 없을 수는 없기 때문에 실제로는 모든 XPS 스펙트럼이 다체 효과를 보여주어야 한다. 그러나 전자 간 상관이 없거나 작아서, 반도체나 부도체 혹은 금속의 경우와 같이 DFT 계산에 의해 전자 구조가 잘 설명될 때에는 이를 심각하게 고려하지 않아도 된다. 이 다체 효과는 정공에 의한 퍼텐셜 에너지가 원자가 전자의 운동 에너지(에너지 밴드폭에 해당)보다 클 때 두드러지게 나타나는데, 보통 d 나 f 오비탈 전자를 원자가 전자로 갖고 있거나 [3-37], 에너지 밴드폭이 매우 작은 분자 고체의 경우[3-38], 시료 표면에 흡착된 분자의 경우[3-39] 등에 해당 된다.

나중 상태의 다체 효과에 의해 스펙트럼에 피크가 하나 이상 나타날 때, 가장 센 피크를 주피크(main peak)라 하고, 나머지를 위성(satellite)이라고 한다. 이 때 주 피크와 비슷한 선폭의 피크가 주 피크보다 낮은 결합 에너지에 있으면 셰이크 내림(shake-down),

높은 데에 있으면 셰이크 올림(shake-up), 들뜬 상태가 국소화된 상태가 아니라 연속적인 에너지 밴드를 가지면 셰이크-오프(shake-off) 위성 등이라고 불리며, 이를 [그림 3-14]에 예시해 보였다. 이 위성 구조는 초기 및 나중 해밀토니언의 차이에 의해 생기며 그 차이가 클수록 두드러지게 나타난다. 해당 물질을 기술할 수 있는 모형 해밀토니언을 풀어서 XPS 스펙트럼의 위성 구조에 대한 정량 분석을 통해 초기 상태의 전자 구조에 대한 정보를 얻을 수 있다. 이로부터 해당 물질의 원자가 전자들 사이의 상관을 이해하는 데에 큰 도움을 준다[3-36, 3-37].

나중 상태 효과에는 그 상호작용의 종류에 따라 여러 가지가 있으며, 이들 효과에 의해 스펙트럼이 어떻게 나타내고 어떻게 해석해야 하는지에 대해 간략히 설명하도록 하겠다.

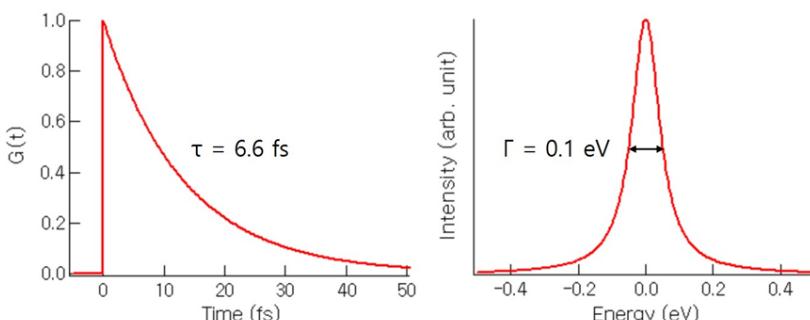


[그림 3-14] 위성 구조의 종류에 따른 분류.

3-6-1. 내각 정공의 붕괴(Core-Hole Decay)

이는 다체 효과에 의한 것은 아니지만 나중 상태 효과에 의한 것이고, 다체 효과와 마찬가지로 XPS 스펙트럼의 모양을 결정짓는 것과 관련 있으므로 여기서 소개한다.

광전 효과에 의해 생긴 정공은 시간이 지나면 정공의 내각 준위보다 높은 에너지 준위의 전자로 채워지게 된다. 이 때 전자기장과 결합하여 X선이나, 쿨롱 퍼텐셜에 의해 오제 전자를 시료 밖으로 방출하게 된다. 1s 내각 준위의 경우에는 약 원자 번호 30을 기준으로 이보다 작을 때에는 오제 전자를, 클 때에는 X선을 방출할 확률이 더 높다[3-40]. 이러한 사건이 단위 시간당 일어날 확률에 의해 정공의 수명 τ 가 결정되며, 이에 해당하는 그린



[그림 3-15] 원쪽: 시간에 따른 내각 정공이 존재할 확률 진폭 $G(t)$. 오른쪽: 내각 정공의 수명 τ 에 따른 로런츠 분포 모양의 스펙트럼. 그 FWHM은 $\Gamma = 1/\tau$ 로 주어진다.

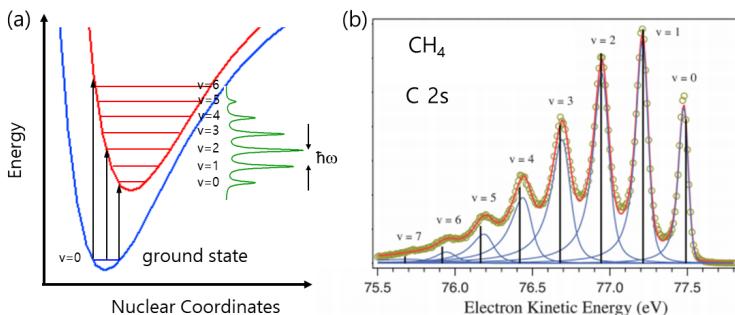
함수(Green's function)는 $G(t) = -i \langle i | c^\dagger(t) c(0) | i \rangle = e^{-t/2\tau} (t \geq 0)$ 로 주어지게 된다. 여기서 $|i\rangle$ 는 초기 상태, $c(t)$ 는 시간 t 에 내각 정공을 만드는 연산자로, $t=0$ 에 내각 정공을 만든 뒤 시간 t 가 지나서 내각 정공이 존재할 확률은 $e^{-t/\tau}$ 가 된다. 이 그린 함수를 푸리에 변환(Fourier transform)하여 험수부를 취하면 내각 정공의 스펙트럼을 얻게 된다[3-41].

이는 $A(\omega) \propto 1/[\omega^2 + (1/2\tau)^2]$ 로 주어지는 로렌츠 분포(Lorentzian)이다. 로렌츠 분포의 반값 온폭(FWHM: full width at half maximum)인 $1/\tau$ 를 내각 정공 스펙트럼의 자연 선폭(natural linewidth)이라 하며, 내각 정공의 수명과 불화정성 관계에 의해 주어지는 값이기도 하다. 실험실에서 측정하는 내각 준위 XPS 스펙트럼의 자연 선폭은 보통 수십에서 수백 meV로, 내각 정공의 수명이 펨토초 정도의 매우 짧은 시간임을 알 수 있다. [그림 3-15]에 자연 선폭이 0.1 eV인 내각 준위 스펙트럼(오른쪽)과 그 내각 정공의 시간상의 붕괴(왼쪽)를 보였다. 실제 XPS 스펙트럼은 이 로런츠 분포에 에너지 분해도를 반영하는 가우스 분포(Gaussian)를 콘볼루션(convolution)한 선모양(line shape)을 갖게 된다.

3-6-2. 내각 정공-포논 상호작용(Core-Hole-Phonon Interaction)

광전 효과에 의해 생긴 내각 정공 주위의 이온들은 그 퍼텐셜에 반응하여 움직일 텐데, 그 속도는 전자보다 수천 배 이상 큰 질량 때문에 매우 느리다 (매우 빠른 경우라도 수십 펨토초 정도의 시간 척도를 가진다). 따라서 내각 준위에서 광전 효과가 일어나는 시간 척도(보통 아토초 수준)에 비해 그 움직임을 무시할 수 있고, 이온들의 위치가 초기 상태와 마찬가지 상태로 열어붙어 있다고 가정해서 스펙트럼을 구할 수 있다.

시료가 분자인 경우 이 상황을 나타낸 것이 [그림 3-16-(a)]의 프랑크-콘돈(Frank-Condon) 에너지 도표이다. 그림의 x축은 이온들 사이의 거리를 나타내는 좌표축이고 y 축은 에너지 축이다. 파란 선은 광전 효과가 생기기 전에 분자를 구성하는 이온들의 퍼텐셜 에너지인데, 절대 영도일 때 바닥 상태에서 이온들이 영점 운동을 하는 것을 가로선으로 나타내었다. 광전 효과에 의해 내각 정공이 생기면 분자는 들뜬 상태가 되어 빨간 선과 같은 퍼텐셜 에너지를 가지게 된다. 이 때 이온들은 그 위치가 변하지 않으므로, 그림과 같이 원래 좌표에서 수직 화살표가 가리키는 빨간 선 위의 퍼텐셜을 느끼게 되며, 각 위치에 해당하는 $\nu\hbar\omega$ 만큼의 진동 모드들이 중첩된 상태에 있게 된다. 따라서 내각 정공 스펙트럼은 녹색 선으로 나타낸 스펙트럼과 같이 $\hbar\omega$ 만큼의 간격을 가진 여러 피크가 나타나며 그 세기는 각각의 진동 모드가 바닥 상태에서의 파동 함수와 얼마나 겹치느냐에 따라 결정된다. 그림에서와 같이 바닥 상태에서는 가운데 부분에서 파동 함수의 진폭이 가장 크므로 가운데 화살표가 가리키는 진동 모드가 스펙트럼에서 가장 센 피크가 될 것이다.



[그림 3-16] (a) 프랑크-콘돈 에너지 도표. 초기 상태(파란 선)와 나중 상태(붉은 선)에서의 편텐셜 에너지와 그 진동 모드들을 보였고, 녹색 선은 나중 상태의 진동 모드에 의한 XPS 스펙트럼이다. (b) 메탄(CH₄) 분자에서의 C 2s XPS 스펙트럼 [3-42].

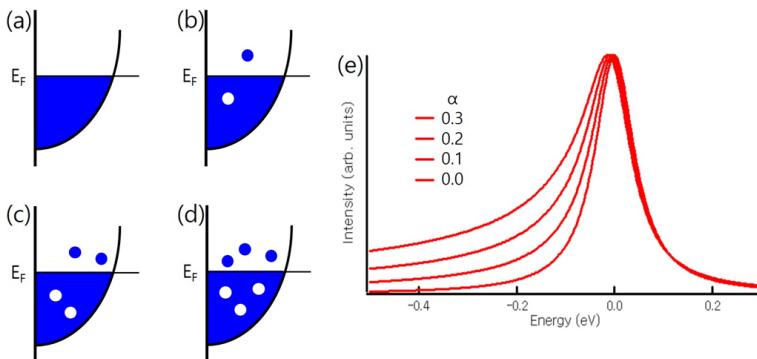
[그림 3-16]의 (b)는 메탄(CH₄) 분자에서의 C 2s 원자가 준위의 XPS 스펙트럼을 보인 것이다[3-42]. 일정한 에너지 간격을 갖는 여러 피크가 나타나는 것이 왼쪽의 프랑크-콘도 에너지 도표에 의한 설명과 잘 일치한다.

고체에는, 그 진동 모드가 영에서 디바이(Debye) 온도까지 에너지 분포를 갖는 소리 포논(acoustic phonon)과 에너지는 크지만 분산이 매우 작아 분자의 경우와 같이 일정한 에너지를 갖는다고 어림할 수 있는 광 포논(optical phonon)이 있다. 광 포논이 XPS 스펙트럼에 미치는 영향은 분자의 진동 모드와 비슷할 것이므로, 위 [그림 3-16]와 같이 이해할 수 있다. 그러나 광 포논의 에너지는 고체 안의 이온들과 전자들의 가리기에 의해 많이 줄어들어 수십 meV 정도에 불과해 보통의 XPS 에너지 분해능으로 이를 구분해내기는 어렵다. 소리 포논은 넓은 에너지(대략 수십 meV)에 걸쳐 연속적으로 분포하기 때문에 위 그림의 피크들이 연속적으로 나타나 내각 정공 스펙트럼의 원래 선폭보다 넓은 선폭을 주는 스펙트럼이 된다.

시료의 온도가 높으면 초기 상태에서 이온들이 가지는 좌표의 범위가 더 넓어지고, 따라서 내각 정공의 스펙트럼도 더 넓은 에너지에 걸쳐 나타나게 된다. 즉, 온도를 올림에 따라 스펙트럼이 선폭이 증가하는 효과를 보게 된다. 헤딘(Hedin)과 로젠그伦(Rosengren)의 전자-포논 상호작용 모형 계산에 의하면 소리 포논은 가우스 분포의 선폭 증가를, 광 포논은 로렌츠 분포의 선폭 증가를 주는 것으로 알려져 있다[3-43]. 소리 포논에 의한 영향이 광 포논보다 크고, 가우스 분포의 선폭은 온도 T 가 클 때 $T^{1/2}$ 에 따라 커진다. 이는 Na(110) 시료의 Na 2p_{3/2} XPS 스펙트럼에 대한 실험 결과와 잘 일치한다[3-44].

3-6-3. 내각 정공-자유 전자 상호작용(Core-Hole-Free Electron Interaction)

광전 효과에 의해 생긴 내각 정공의 쿠лон 퍼텐셜이 가장 큰 영향을 미치는 것은 정공이 속한 이온의 가전자 전자들이다. 내각 준위의 전자들을 둘뜨게 하기에는 그 에너지가 너무 커서 확률이 작고, 주변의 다른 이온들의 전자들에 미치는 퍼텐셜은 그 크기 자리수가 하나 이상 작아 일단 무시할 수 있다.



[그림 3-17] (a) 전자들이 페르미 준위까지 채워진 초기 바닥 상태. (b)-(d) 바닥 상태에서 전자가 페르미 준위 위로 둘떼어 전자-정공 쌍을 만든 상태. (e) 비대칭 매개 변수 α 를 변화시키면서 본 도니악-순직 내각 정공 스펙트럼 선모양. 로렌츠 분포의 선폭은 0.1 eV (FWHM).

초기 상태는 [그림 3-17]의 (a)와 같이 페르미(Fermi) 준위까지 전자가 가득 채워진 상태인데, 내각 정공이 생기면 둘뜬 상태의 에너지 고유 상태들은 바닥 상태와 전자-정공 쌍이 여러 개 생긴 [그림 3-17]의 (b)-(d) 등과 같은 상태들의 중첩으로 주어진다. 반도체나 부도체의 경우에는 에너지 갭(gap)이 있어서 (b)의 가장 낮은 에너지 상태가 (a)보다 에너지 갭만큼 에너지가 높기 때문에 스펙트럼에 기여하는 정도가 작다. 이는 밴드 간 전이라 불리며 스펙트럼의 주피크보다 높은 결합 에너지 쪽에 나타난다.

금속의 경우에는 (b)의 가장 낮은 에너지 상태와 (a) 상태 사이에 에너지 차가 없기 때문에 스펙트럼에 기여하는 정도가 매우 크다. 앤더슨(Anderson)의 직교 파국(orthogonality catastrophe)에 의하면[3-45] (a) 상태는 스펙트럼에 기여하지 않고, 자외선 발산이 일어나기 때문에, (b)의 에너지가 낮은 상태들이 기여하는 바가 매우 크게 된다. (b)-(d) 상태들은 초기 상태와 에너지 차가 없는 상태부터 있기 때문에 스펙트럼의 피크 위치보다 높은 결합에너지 쪽으로 둘뜬 상태를 만들어 비대칭의 스펙트럼을 만든다. 이 비대칭의 정도는 내각 정공과 전도 전자 사이의 쿠لون 상호작용의 크기 및 페르미 준위에서의 전도 전자의 상태 밀도 크기가 클수록 커진다.

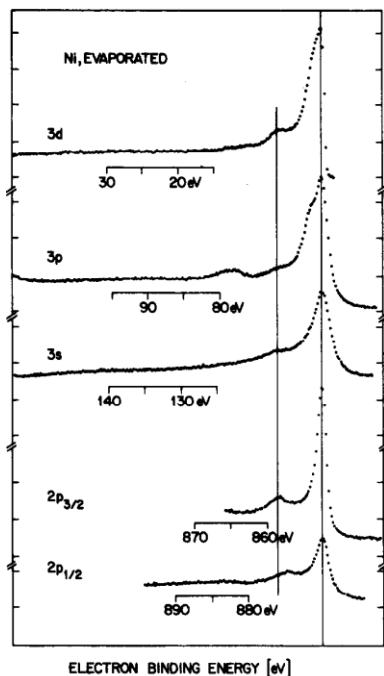
전도 전자의 상태 밀도가 상수이고 에너지 밴드폭이 무한대인 경우에는 이 문제를 해석적으로 풀 수 있고, 스펙트럼은 다음과 같은 도니악(Doniach)-순직(Sunjic) 선모양으로 주어진다[3-46].

$$A(\omega) \propto \frac{\cos \left[\frac{\pi\alpha}{2} + (1-\alpha)\tan^{-1}\frac{\omega}{I} \right]}{(\omega^2 + I^2)^{(1-\alpha)/2}} \quad \dots \dots \dots \quad (3-13)$$

여기서 α 는 비대칭 매개변수이고, I 는 원래 로렌치안의 자연 선폭이다. [그림 3-17]의 (e)에 α 값을 변화시키면서 도니악-순직 선모양을 그렸다. 그림에서 보듯이 α 가 큰 경우에는 높은 에너지 쪽으로 상당한 세기의 꼬리가

있어 백그라운드 신호와 혼동될 수 있다. 따라서 스펙트럼의 면적을 통해 정량 분석을 할 경우에는 주의가 요구된다(참고로 식(3-3)과 식(3-13)은 동일한 수식이다).

전이 금속이나 그 합금의 경우에는 내각 정공과 전도 전자 사이의 쿨롱 상호작용이 전도 전자의 에너지 밴드 폭보다 매우 커서 비대칭 선모양 외에도 세이크-올림 위성을 만들 수 있다. 대표적인 것이 [그림 3-18]에 보인 니켈(Ni) 금속의 전자 스펙트럼에서의 6 eV 위성이다[3-47]. Ni 정공과 Ni 3d 전자 사이의 상호작용에 의해 Ni 3d 밴드에 결합 상태가 하나만 들어지고, 이 상태를 채운 상태가 주피크를, 채우지 못한 상태가 위성을 만든다. 이 위성 구조는 전도 전자들 사이의 상관을 나타내는 대표적인 지표로, 전도 전자 사이의 상관이 커지면 위성이 주피크가 되고, 주피크는 세이크-내림 위성이 된다. 이 세이크-내림 위성이 사라지는 경우도 있는데, 모트(Mott) 부도체 상태로 상전이가 일어난 것으로 볼 수 있다[3-48].



[그림 3-18] 니켈(Ni) 금속의 전자 스펙트럼에서의 6 eV 위성 구조[3-47].

3-6-4. 플라스몬 위성(plasmon satellite)

플라스몬은 자유 전자가 같은 밀도의 양전하를 배경으로 외부 전기장에 반응하여 집단으로 들뜨는 것을 양자화한 준입자(quasiparticle)로 그 진동수는 $\omega_p = \sqrt{n_e e^2 / m_e \epsilon_0}$ 로 주어진다. 여기서 n_e 는 자유 전자 혹은 원자가 전자의 밀도이다. 내각 정공이 생기면 플라스몬은 이에 반응하여 들뜨는데, 플라스몬의 에너지 분산을 무시하면, 플라스몬이 n 개 들뜰 때 그 피크가 주피크에서 $n\hbar\omega_p$ 보다 높은 결합 에너지에 생기며, 그 세기는 푸아송(Poisson) 분포 $e^{-b} b^n / n!$ 로 주어진다. 여기서 b 는 플라스몬이 생성될 확률이다. 이 위성 구조를 고유 플라스몬 에너지 손실 구조라 한다[3-49].

플라스몬 들뜸은 광전자가 시료 안을 진행해 나아갈 때에도 생기는데, 이를 비고유 플라스몬 손실이라고 하며, 그 에너지는 고유 구조와 같은 값을 가지나, 그 세기는 a^n 으로 주어진다[3-49].

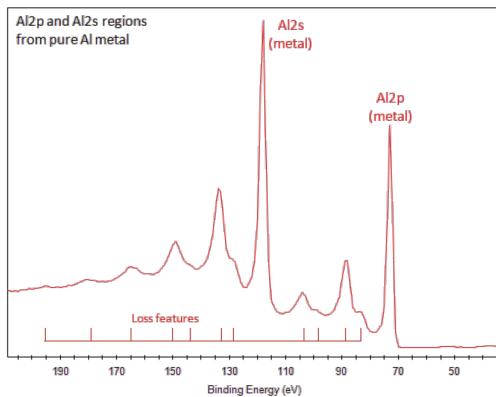
여기서 a 는 광전자가 플라스몬을 하나 만들어 에너지를 잃을 확률이다. 고유 플라스몬이나 비고유 플라스몬이나 스펙트럼 상으로는 동일하기 때문에 이를 구별하는 것이 큰 의미는 없다.

금속의 경우에는 플라스몬의 수명이 비교적 길어서 상당히 뾰족한 피크를 보이나, 반도체나 부도체의 경우

에는 그 수명이 매우 짧아 둔덕같이 보이며 종종 백그라운드 스펙트럼으로 처리되곤 한다.

표면에 존재하는 자유 전자는 그 이차원적 운동성 때문에 덩어리에서와는 다른 플라스마 진동수를 갖는데, 그 값은 $\omega_p / \sqrt{2}$ 로 주어진다. 이 표면 플라스몬에 의한 위성 구조 또한 XPS 스펙트럼에서 관찰된다.

[그림 3-19]는 알루미늄(Al) 금속의 Al 2s 및 2p XPS 스펙트럼에서의 플라스몬 위성 구조를 보여준다[3-50]. 플라스몬의 수명이 매우 길어 다섯 개의 플라스몬 및 두 개의 표면 플라스몬이 생기는 것도 볼 수 있다.



[그림 3-19] 알루미늄(Al) 금속에서의 플라스몬 위성 구조. Al 2s 및 2p XPS 스펙트럼에서 플라스몬 및 표면 플라스몬이 여려 개 들뜨는 것을 볼 수 있다[3-6-17].

3-6-5. 다중항 분리(Multiplet Splitting)

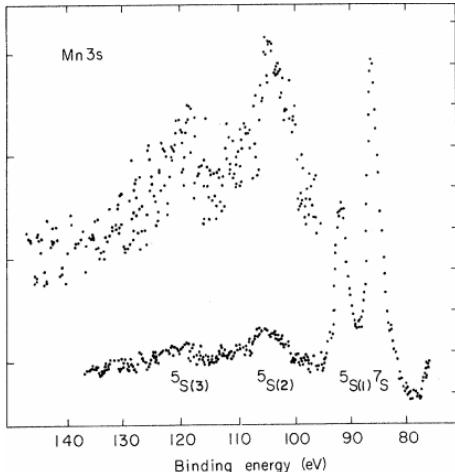
가전자 전자가 다 차 있는 원소에서 내각 전자가 방출될 때에는 초기 상태에 의해 결정되는 주양자수, 각운동량 양자수, 스핀-궤도 상호작용 등에 의한 다중항이 XPS 스펙트럼에 존재한다. 그러나 다 채워져 있지 않은 경우에는 내각 정공과 가전자 전자들 사이의 쿨롱 상호작용에 의해 복잡한 다중항 구조가 생기는데, 이는 하트리-폭 계산에 의해 잘 설명된다[3-19, 3-20].

가장 간단한 예로 전이 금속이나 그 화합물의 경우를 들 수 있다. 원자가 전자 배열이 $3d^5$ 인 Mn^{2+} 이온의 경우, $Mn\ 3s$ 오비탈은 스핀-궤도 상호작용이 없어서 단일한 피크를 갖는 스펙트럼을 보여줄 것으로 기대할 수 있다. 그런데 훈트(Hund) 규칙에 의해 Mn^{2+} 이온의 $3d$ 전자들은 모두 같은 방향으로 스핀이 정렬되어 있다. 따라서 광전자를 방출하고 남겨진 하나의 $3s$ 전자의 스핀 방향에 따라 $3d$ 전자와의 교환 상호작용에 의해 전체 스핀이 $\vec{S}=3(=5/2+1/2)$ 과 $\vec{S}=2(=5/2-1/2)$ 인 상태에 에너지 차이가 생긴다. 반 블렉(Van Vleck)에 의하면 이 차이는 식 3-14과 같다 [3-51].

$$E(^5S) - E(^7S) = \frac{6}{5} G^2(3s, 3d) \quad \dots \dots \dots \quad (3-14)$$

여기서 $G^2(3s, 3d)$ 는 하트리-폭 근사에 의해 주어지는 $3s$ 전자와 $3d$ 전자의 교환 상호작용이다 [3-19]. 스펙트럼의 세기는 나중 상태의 겹침(degeneracy) 수에 따라 7:5로 주어진다. [그림 3-20]은 MnF_2 의 $Mn\ 3s$ 스펙트럼을 보여 준다 [3-52]. 예상대로 7S 와 5S 나중 상태의 에너지 갈라짐을 보여 주는데, 그 에너지 차이가 하트리-폭 계산 값보다 매우 작고, 두 스펙트럼의 세기 비율도 맞지 않는다. 이 차이는 상관에 의한 효과로, 위 이론으로는 설명되지 않는 $^5S(1)$ 및 $^5S(2)$ 로 표시된 위성 구조가 이를 대변한다. 이 상관에 의한 효과는 나중 상태에 $3s^13d^5$ 외에 $3s^13p^43d^7$, $3s^23p^43d^6$ 등의 전자 배열을 도입함으로써 설명된다[3-53].

복잡한 다중항 분리가 가장 잘 일어나는 예는 $4f$ 전자를 원자가 전자로 갖고 있는 희토류 원소나 그 화합물들이다. 희토류 원소에서 $4f$ 전자는 내각 전자와 같이 국소화된 파동



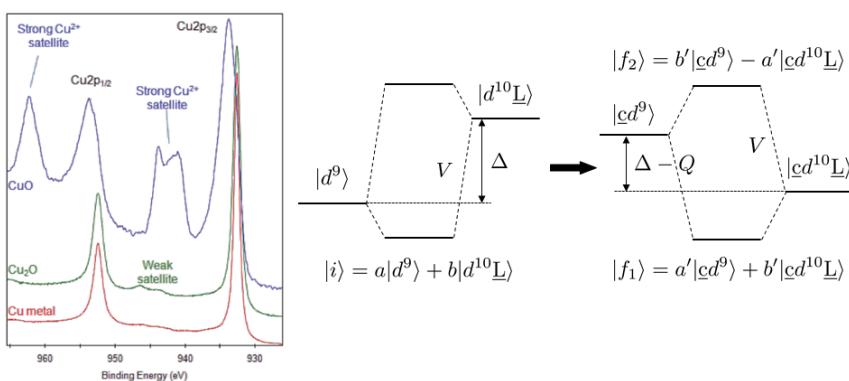
[그림 3-20] MnF_2 의 $Mn\ 3s$ XPS스펙트럼. 다중 항 구조 7S , $^5S(1)$ 뿐만 아니라 상관에 의한 위성 구조 $^5S(2)$, $^5S(3)$ 도 보여준다[3-52].

함수를 갖고 있어서 주변 환경의 영향을 덜 받는다. 따라서 4A나 내각 전자 스펙트럼이 희토류 원소나 이온의 하트리-폭 계산으로 매우 잘 설명된다[3-54].

3-6-6. 전자 배열 상호작용(Electron Configuration Interaction)

앞의 [그림 3-20]에서도 보이듯이, 초기 상태에서 가전자 전자가 다 채워져 있지 않을 때에는 하나의 원자가 전자 배열만으로 XPS 스펙트럼을 설명할 수 없을 경우가 많이 생긴다. 이를 설명하기 위해, 같은 대칭성을 갖는 다른 원자가 전자 배열을 포함시키는 것을 전자 배열 상호작용 방법이라 부른다. 앞의 MnF_2 의 예처럼 간단한 경우에는 제일 원리에 의한 계산이 가능할 수도 있으나, 많은 경우에 제일 원리 계산이 불가능해서 모형 해밀토니언을 도입하여 매개변수를 실험에 맞춰 설명한다.

간단한 예로 Cu^{2+} 산화 상태에 있는 구리 산화물의 $Cu 2p$ XPS 스펙트럼을 보자. [그림 3-21]의 왼쪽은 Cu 금속(Cu^0), $Cu_2O(Cu^{1+})$, $CuO(Cu^{2+})$ 의 $Cu 2p$ XPS 스펙트럼을 보여 준다[3-55]. 각 물질은 $3d^{10}(4sp)^1, 3d^{10}, 3d^9$ 의 원자가 전자 배열을 가진다. Cu 금속과 Cu_2O 는 $Cu 2p_{3/2}$ 와 $2p_{1/2}$ 피크 사이에 약한 밴드 간 전이($3d \rightarrow 4sp$)에 의한 스펙트럼을 보여주는 반면, CuO 는 주피크의 반 정도 세기를 가지며 복잡한 모양의 위성 구조를 보여



[그림 3-21] 왼쪽: 구리의 산화 상태에 따른 $Cu 2p$ 내각 준위 XPS 스펙트럼[3-55]. 구리의 $3d$ 전자밴드가 모두 차 있는 Cu 금속과 Cu_2O 의 경우에는 원자가 전자에서 전도 전자로의 밴드간 전이가 약하게 나타날 뿐이나, $Cu 3d$ 전자 밴드에 전자가 하나 빈 CuO 의 경우에는 매우 강한 위성 구조가 나타난다. 오른쪽: 왼쪽의 위성 구조를 설명하기 위한 전자 배열 상호작용 모형. $Cu 2p$ 정공과 $Cu 3d$ 전자 사이의 쿨롱 인력이 매우 강해서 초기 상태와 매우 다른 두 나중 상태를 보여준다. 왼쪽의 CuO 의 스펙트럼을 설명하기 위해서는, 초기 상태는 $|d^9\rangle$ 이지만, $Cu 2p-3d$ 쿨롱 인력 때문에 나중 상태는 $|cd^{10}L\rangle$ 가 에너지가 더 낮은 상태가 되어야 한다.

준다. 그 원인은 CuO의 다 채워지지 않은 $3d$ 전자 밴드 때문이다. 이는 하트리-폭 근사나 DFT 에너지 밴드 계산으로는 설명되지 않는데, 이를 위해 전자 배열 상호작용을 도입한다.

가장 간단한 전자 배열 상호작용 모형은 [그림 3-21]의 오른쪽과 같다[3-56]. Cu^{2+} 상태를 기술하는 $|d^9\rangle$ 전자 상태 외에, 리간드(ligand)인 산소 $2p$ 오비탈에서 전자가 빠져 있는 Cu $3d$ 오비탈로 넘어 온 전자 상태 $|d^{10}L\rangle$ 을 고려한다. (L 는 리간드 정공을 의미한다). 이 두 상태의 에너지 차이를 Δ (전하 넘김 에너지: charge-transfer energy), 혼성(hybridization)을 V 라고 하면, 이 두 매개변수로부터 초기 해밀토니언이 결정되고, 초기 바닥 상태를 이 두 상태의 중첩으로 얻을 수 있다. 내각 정공이 생기면, 내각 정공과 Cu $3d$ 전자 사이에 쿨롱 인력 Q 가 작용해서, 나중 상태 $|cd^9\rangle$ 과 $|cd^{10}L\rangle$ 의 에너지 차이는 $\Delta - Q$ 가 된다 (c 는 내각 정공을 의미한다). 주피크와 위성이 되는 두 개의 나중 상태는 Δ, Q, V 의 값에 의해 결정되기 때문에, 이들의 에너지 차이와 스펙트럼 세기 비율로부터 Δ, Q, V 의 값을 결정할 수 있다.

이 방법의 중요한 점은, 이로부터 XPS 스펙트럼의 위성 구조를 설명하는 것뿐만 아니라, 원자가 전자 및 전도 전자와 관련된 전자 구조를 결정하는 중요한 매개변수 Δ, V 등의 값을 알아낼 수 있다는 것이다. 특히, 구리 산화물에서 전하 넘김 에너지는 $3d$ 전자 사이의 쿨롱 상호작용 U 보다 작아서 부도체가 되는 메커니즘은 산소 $2p$ 오비탈에서 구리 $3d$ 오비탈로 전자가 넘어가는 과정에 의해 결정된다. 또한, 구리 산화물 고온 초전도체에서 보듯이, 정공을 도핑하면 산소의 전기 음성도가 구리보다 매우 큼에도 불구하고, 그 정공이 구리 $3d$ 오비탈이 아니라 산소 $2p$ 오비탈에 존재할 것임을 예측할 수 있다[3-57].

3-7. 참고문헌

- [1] D.R.Baer, K.Artyushkova. "XPS guide : Charge neutralization and binding energy referencing for insulating samples". *J. Vac. Sci. Technol. A.* 38, 031204 (2020).
- [2] R.T.Lewis and M.A.Kelly, "Binding-energy reference in X-ray photoelectron spectroscopy of insulators". *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 20(1), 105, (1980).
- [3] J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol, K.D. Bomben, *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy* (Perkin-Elmer Corp., Physical Electronics Division, Eden Prairie, 1992)
- [4] Common Data Processing System (COMPRO). www.sasj.gr.jp/COMPRO/index.html
- [5] A. Proctor and P. M. A. Sherwood, *Anal. Chem.* 54, 13 (1982).
- [6] D. Briggs and M. P. Seah, *Practical Surface Analysis: Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy* (Wiley and Sons, New York, NY, 1990), Vol. 1, pp. 233–239, 555–586.
- [7] D. A. Shirley, *Phys. Rev. B* 5, 4709 (1972).
- [8] J. E. Castle and A. M. Salvi, *J. Vac. Sci. Technol. A* 19, 1170 (2001).
- [9] W. S. M. Werner, *Surf. Interface Anal.* 23, 737 (1995).
- [10] D. A. Shirley, *Phys. Rev. B* 5, 4709 (1972).
- [11] S. Tougaard and P. Sigmund, *Phys. Rev. B* 25, 4452 (1982).
- [12] G. H. Major, N.Farley, "Practical guide for curve fitting in x-ray photo-electron spectroscopy", *J. Vac. Sci. Technol. A.* 38, 061203 (2020).
- [13] H.-K.Lee, I.Jyothi, "Effects of Ta-oxide interlayer on the Schottky barrier parameters of Ni/n-type Ge Schottky barrier diode", 163, 26–31 (2016).
- [14] G. Beamson and D. Briggs, *High Resolution XPS of Organic Polymers: TheScienta ESCA300 Database* (Wiley, Chichester, 1992)
- [15] N. Fairley, in: *Surface Analysis by Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, IM Publications, UK, 2003, pp. 397–403.
- [16] N. Fairley, Peak Fitting in XPS, www.casaxps.com. UK, 2006.
- [17] Doniach S. and Sunjic M., *J. Phys.* 4C31, 285 (1970)
- [18] 송희성, 『양자역학』, 교학연구사 (1984).
- [19] J.C.Slater, *Quantum Theory of Atomic Structure*, Vol I & II, McGraw-Hill Book Company (1960).

- [20] R. D. Cowan, *The Theory of Atomic Structure and Spectra*, University of California Press (1981).
- [21] <https://www.tcd.ie/Physics/people/Cormac.McGuinness/Cowan>.
- [22] J. J. Yeh and I. Lindau, “Atomic subshell photoionization cross sections and asymmetry parameters: $1 \leq Z \leq 103$ ”, At. Data Nucl. Data Tables 32, 1 (1985).
- [23] <https://vuo.elettra.trieste.it/services/elements/WebElements.html>.
- [24] M. Dapor, *Transport of Energetic Electrons in Solids: Computer Simulation with Applications to Materials Analysis and Characterization*, 2nd ed., Springer (2017).
- [25] L. T. Weng, G. Vereecke, M. J. Genet, P. Bertrand, and W. E. E. Stone, “Quantitative XPS. Part I: Experimental determination of the relative analyser transmission function of two different spectrometers - A critical assessment of various methods, parameters involved and errors introduced”, Surf. Interface Anal. 20, 179 (1993).
- [26] C. D. Wagner, L. E. Davis, M. V. Zeller, J. A. Taylor, R. H. Raymond, and L. H. Gale, “Empirical atomic sensitivity factors for quantitative analysis by electron spectroscopy for chemical analysis”, Surf. Interface Anal. 3, 211 (1981).
- [27] T. Koopmans, “Über die Zuordnung von Wellenfunktionen und Eigenwerten zu den einzelnen Elektronen eines Atoms”, Physica 1, 104 (1934).
- [28] B. Lundqvist, “Single-particle spectrum of the degenerate electron gas”, Phys. Kondens. Mater. 6, 193 (1967); 6, 206 (1967); 7, 117 (1968); 9, 236 (1969).
- [29] J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. 'Sobol, and K. D. Bomben, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin-Elmer Corporation (1993).
- [30] <https://srdata.nist.gov/xps/Default.aspx>;
<https://xpssimplified.com/periodictable.php>.
- [31] E. Madelung, “Das elektrische Feld in Systemen von regelmäßig angeordneten Punktladungen”, Phys. Z. 14, 524 (1918).
- [32] U. Gelius, E. Basilier, S. Svensson, T. Bergmark, and K. Siegbahn, “A high resolution ESCA instrument with X-ray monochromator for gases and solids”, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 2, 405 (1973).
- [33] D. H. Rich, T. Miller, and T.-C. Chiang, “Possibility of charge transfer be-

- tween dimer atoms on Si(100)-(2×1)", Phys. Rev. B 37, 3124(R) (1988).
- [34] J. Stöhr, R. Jaeger, and J. J. Rehr, "Transition from adiabatic to sudden core-electron excitation: N2 on Ni(100)", Phys. Rev. Lett. 51, 821 (1983).
- [35] L. Hedin and J. D. Lee, "Sudden approximation in photoemission and beyond", J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 124, 289 (2002).
- [36] J. W. Allen, S. J. Oh, O. Gunnarsson, K. Schönhammer, M. B. Maple, M. S. Torikachvili, and I. Lindau, "Electronic structure of cerium and light rare-earth intermetallics", Adv. Phys. 35, 275 (1986).
- [37] J. C. Fuggle, G. A. Sawatzky, and J. W. Allen ed., "Narrow-band phenomena: Influence of electrons with both band and localized character", Nato Science Series B 184, Springer US (1988).
- [38] P. A. Brühwiler, A. J. Maxwell, A. Nilsson, N. Mårtensson, and O. Gunnarsson, "Auger and photoelectron study of the Hubbard U in C60, K3C60, and K6C60", Phys. Rev. B 48, 18296 (1993).
- [39] O. Gunnarson and K. Schönhammer, "CO On Cu(100): Explanation of the three-peak structure In the x-ray photoemission spectroscopy core spectrum", Phys. Rev. Lett. 42, 195 (1979).
- [40] V. O. Kostroun, M. H. Chen, and B. Crasemann, "Atomic radiationless transition probabilities to the 1s state and theoretical K-shell fluorescence yields", Phys. Rev. A 3, 533 (1971).
- [41] J. W. Negele and H. Orland, Quantum Many-Particle Systems, Addison -Wesley Publishing Co. (1988).
- [42] S. Nandi, E. Plésiat, M. Patanen, C. Miron, J. D. Bozek, F. Martin, D. Toffoli, and P. Decleva, "Photoelectron diffraction in methane probed via vibrationally resolved inner-valence photoionization cross-section ratios", Royal Soc. Chem. 18, 3214 (2016).
- [43] L. Hedin and A. Rosengren, "On temperature broadening in x-ray spectra of metals", J. Phys. F 7, 1339 (1977).
- [44] D. M. Riffe, G. K. Wertheim, and P. H. Citrin, "Enhanced vibrational broadening of core-level photoemission from the surface of Na(110)", Phys. Rev. Lett. 67, 116 (1991).
- [45] P. W. Anderson, "Infrared catastrophe in Fermi gases with local scattering potentials", Phys. Rev. Lett. 18, 1049 (1967).
- [46] S. Doniach and M. Šunjić, "Many-electron singularity in x-ray photoemission

- and x-ray line spectra from metals”, J. Phys. C 3, 285–91 (1970).
- [47] S. Hüfner and G. K. Wertheim, “Multielectron effects in the XPS spectra of nickel”, Phys. Lett. A 51, 299 (1975).
- [48] H.-D. Kim, H.-J. Noh, K. H. Kim, and S.-J. Oh, “Core-level x-ray photoemission satellites in ruthenates: A new mechanism revealing the Mott transition”, Phys. Rev. Lett. 93, 126404 (2004).
- [49] S. Hüfner, “4. Continuous satellites and plasmon satellites: XPS photoemission in nearly free electron systems”, in Photoelectron Spectroscopy: Principle and Applications, 3rd ed., Springer (2003).
- [50] <https://xpssimplified.com/elements/aluminum.php>.
- [51] J. H. Van Vleck, “The Dirac vector model in complex spectra”, Phys. Rev. 45, 405 (1934).
- [52] S. P. Kowalczyk, L. Ley, R. A. Pollak, F. R. McFeely, and D. A. Shirley, “New multiplet structure in photoemission from MnF₂”, Phys. Rev. B 7, 4009 (1973).
- [53] P. S. Bagus, A. J. Freeman, and F. Sasaki, “Prediction of new multiplet structure in photoemission experiments”, Phys. Rev. Lett. 30, 850 (1973).
- [54] M. Campagna, G. K. Wertheim, and Y. Baer, “Unfilled inner shells: Rare earths and their compounds”, in Photoemission in Solids II, Springer (1979).
- [55] <https://xpssimplified.com/elements/copper.php>.
- [56] G. van der Laan, C. Westra, C. Haas, and G. A. Sawatzky, “Satellite structure in photoelectron and Auger spectra of copper dihalides”, Phys. Rev. B 23, 4369 (1981).
- [57] J. Zaanen, G. A. Sawatzky, and J. W. Allen, “Band gaps and electronic structure of transition-metal compounds”, Phys. Rev. Lett. 55, 418 (1984).

제4장

XPS 분석 사례

저자 :

제4장 XPS 분석 사례

X-선 광전자 분광법 (XPS)을 활용한 분야는 최근 분석장비의 보급화로 다양한 학문 및 기술 분야에서 폭넓게 사용되고 있다. 또한, 실험실용 XPS(Laboratory XPS)장치를 판매하는 여러 업체에서 다양한 활용 사례들 보고하고 있다[표 4-1 참조]. 따라서 본 장에서 기술되는 내용들은 극히 제한적인 관점에서 실험실용 XPS장치를 활용한 예라고 볼 수 있다. 보다 심도 깊은 논의는 관련 분야의 선행 연구 및 전문가의 조언을 참고하면 좋다. 또한, 시료의 특성, 얻고자 하는 정보에 따라 분석하는 측정과 분석 방법이 모두 다를 수 있음을 기억해 두면 좋다.

[표 4-1] 대표적인 XPS 장비 제작사와 활용 사례를 기술한 제조사 홈페이지

제작사	응용 사례(as of Sept. 2020)
JEOL	https://www.jeol.co.jp/en/applications/detail/581.html
Kratos	https://www.kratos.com/application-areas/application-downloads
Physical Electronics	https://www.phi.com/surface-analysis-applications.html
Scientaomicron	https://scientaomicron.com/en/results-applications
Thermo Scientific	https://xpssimplified.com/resources.php

본 장에서는 실험실용 XPS 장치를 활용한 가장 보편적인 측정 사례들을 예시로 기술해 려고 한다. 본 장의 구성은 다음과 같다.

1. in-situ 방법을 이용한 2차원 물질 (예: MoS₂)과 산화물 물질 (예: VO₂) 화학적 상태 분석 사례
2. 다중 산화 상태의 산화가 분석 사례
3. 구리 나노입자의 화학적 상태 분석 사례
4. 얇은 박막의 두께에 따른 분석 사례
5. 분석 프로그램 및 국내 측정 장비 현황

4-1. *in-situ* 방법을 이용한 2차원 물질의 화학적 상태 분석

4-1-1. 2차원 물질(MoS_2)의 화학적 상태 분석

4-1-1-1. 배경

총상 구조를 가진 $\alpha\text{-MoO}_3$ 는 큰 밴드갭 (>2.7 eV), 큰 일함수(~6.7 eV)를 갖는 p-타입 반도체로서 2D 물질을 기반으로 한 트랜지스터의 게이트 물질로서 각광을 받고 있다[1, 2]. 하지만 열증착 및 스퍼터 방법으로 합성된 $\alpha\text{-MoO}_3$ 박막은 표면이 너무 거칠기 때문에, n-타입 물질과 접합 시 계면에서 pinning site를 만들어 2D 반도체의 게이트 물질로 사용하기에는 한계가 있다[3]. 이러한 한계를 극복하고자, 최근에는 총상구조를 가진 MoS_2 박막을 산화시켜 $\alpha\text{-MoO}_3$ 박막을 얻으려는 시도가 있다[4]. 이러한 방법은 표면이 거칠지 않은 MoO_3 박막을 얻을 뿐만 아니라 $\text{MoS}_2/\text{MoO}_3$ 와 같은 이종 접합 구조를 만들 수 있다는 장점이 있다. 하지만 완전하지 못한 화학반응으로 인해 비정질 MoO_3 나 부분적으로 산화가 된 MoS_2 가 반응 이후에도 남아 있다는 문제점이 있다[4].

4-1-1-2. 이슈

성공적인 $\alpha\text{-MoO}_3$ 를 합성하기 위한 화학반응의 조건을 찾기 위해서, 시료가 화학반응을 하는 동안 시료의 화학적 상태의 변화를 *in-situ*로 모니터링을 하는 것이 필요하다.

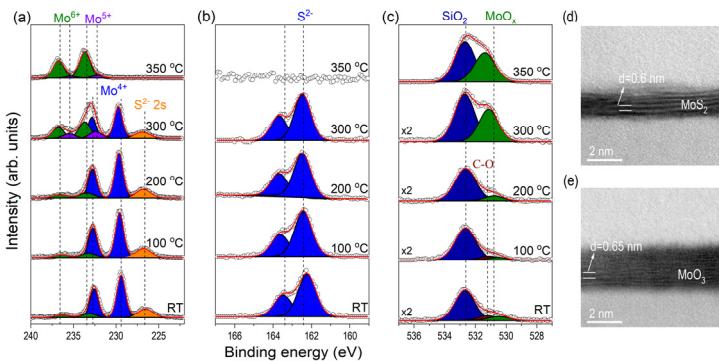
4-1-1-3. 방법

최근에 개발된 상압(Ambient-Pressure) 광전자 분광장치(AP-XPS)는 시료와 XPS 분광기 사이에 differential pumping 시스템을 이용해 다양한 온도와 가스 압력 하에서 XPS 측정을 할 수 있다. 이러한 장점 덕분에, AP-XPS로는 여러 가지 화학 물질의 화학반응 조건을 찾는 실험들이 많이 행해졌다[5-8]. 구체적인 AP-XPS 장치에 관한 설명은 참고논문에서 찾을 수 있다[5]. 본 실험은 $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_2$ 를 열분해하여 만들어진 MoS_2 박막을 산소 환경(1 mbar)에서 열처리(RT – 350 °C)하면서 *in-situ*로 물질의 온도별 화학적 상태를 관찰하였다. 특히 온도에 따른 XPS 측정 시, 열역학적 평형을 유지하는 것이 중요하기 때문에 해당 온도에서 20분 동안 기다린 다음 각각의 스펙트럼을 측정하였다.

4-1-1-4. 결과

[그림 4-1]은 $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_2$ 를 열분해하여 만들어진 MoS_2 박막을 산소 환경(1 mbar)에서 열처리(RT – 350 °C)하면서 측정된 (a) Mo 3d, (b) S 2p, (c) O 1s 내각-레벨 X-선 광전자 분광 스펙트럼이다. $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_2$ 를 열분해하여 만들어진 MoS_2 는 여섯 층으로 이루어진 것을 TEM 측정으로 확인하였다[그림 4-1-(d)].

상온에서 측정된 Mo 3d 영역은 Mo^{6+} (MoO_3), Mo^{4+} (MoS_2), S^{2-} 2s(MoS_2)의 세 가지 화학적 상태로 분해되었다. 이때, 분해된 Mo 3d는 스핀-궤도 분해(spin-orbit splitting)에 의하여 $3d_{5/2}$ 와 $3d_{3/2}$ 의 두 가지의 피크를 갖는다. 상온에서의 Mo^{6+} 상태는 MoS_2 박막이 공기 중에 노출이 되어 생긴 상이다[7]. Mo^{4+} 와 S^{2-} 2s피크들은 MoS_2 박막에서 유래되었다. S 2p 영역에서는 MoS_2 에서 유래된 S^{2-} 2p피크만 확인되었다. S 2p는 스핀-궤도 분해에 의하여 $2p_{1/2}$ 와 $2p_{3/2}$ 의 두 가지 상태를 갖는다. O 1s 영역은 SiO_2 기판에서 유래된 SiO_2 피크와 MoS_2 표면이 산화되어 생긴 MoO_x , 표면 오염에 의한 C-OH 피크로 구성되어 있다. 상온에서의 측정된 XPS 결과는 전형적인 MoS_2 의 XPS 결과이다. 100 °C와 200 °C에서 MoS_2 에 의한 피크들의 변화는 확인되지 않았다. 이는 100 °C와 200 °C에서는 MoS_2 가 산소와 반응하지 않는 것을 의미한다. 대신에, O 1s 영역에서 표면 오염에 의해 나타나는 C-OH 피크가 산소와 반응하여 사라졌다[그림 4-1-(c)]. 300 °C에서는 Mo 3d 영역에서의 Mo^{6+} 와 O 1s 영역에서의 MoO_x 피크가 증가하였다. 이와 더불어 S 2p 영역의 S^{2-} 2s피크는 감소하였다. 이는 300 °C에서 MoS_2 박막이 산소와 반응하여 MoO_3 를 형성한 것을 의미한다. 350 °C에서는 Mo^{4+} 피크와 S^{2-} 피크가 완전히 사라졌다. 대신에 Mo^{6+} 피크와 MoO_x 피크가 증가하였다. 이는 350 °C에서 MoS_2 가 MoO_3 로 완전히 변화되는 것을 의미한다. [그림 4-1-(e)]는 AP-XPS 측정 후에 생성된 MoO_3 박막의 TEM 결과이다. TEM 결과는 MoO_3 박막이 층상 구조의 형태를 갖는 것을 보여주며, 또한 각 층 사이의 간격이 0.65 nm임을 보여준다. 이 간격은 알려진 $\alpha\text{-MoO}_3$ 의 층간 간격과 일치한다. 따라서 이 실험은 MoS_2 박막이 350 °C, O_2 1mbar에서 산소와 반응하여 완전한 $\alpha\text{-MoO}_3$ 박막을 얻을 수 있는 것을 보여준다.



[그림 4-1] 그림 1. 산소 분압(1 mbar)에서 온도를 증가시키면서 측정된 MoS_2 박막의 (a) Mo 3d, (b) S 2p, (c) O 1s 코어-레벨 X-선 광전자 분광 스펙트럼. (d) MoS_2 박막과 (e) 열처리 후에 생성된 MoO_3 박막의 TEM 결과 [Data is taken from D. Lee et al, 2D Mater. 2020, 7, 025014, © IOP Publishing. Reproduced with permission. All rights reserved, [7]]

4-1-2. 산화물 박막(VO_2)의 화학적 상태 분석

4-1-2-1. 배경

이산화바나듐(VO_2)는 68도에서 절연체 단사정(monoclinic) 결정에서 금속 정방정(Rutile) 결정으로 절연체-금속 상전이 현상을 보인다[1]. 상전이시, VO_2 는 결정 구조와 전자 구조 뿐만 아니라, 전기 전도도, 광학 특성도 함께 변하기 때문에, 온도 센서, 열전이 필름, 광전자 소자 등으로 응용될 수 있다[2-4]. 하지만 VO_2 의 상전이 온도는 상온보다 높기 때문에, 상전이 온도를 낮추기 위하여 스트레인, 메탈 이온 도핑, 수소 도핑, 산소 결함, 증착 온도 등 많은 방법들이 사용되고 있다[5-8].

4-1-2-2. 이슈

VO_2 를 다양한 소자/소재에 사용하기 위해서는 다양한 온도와 가스 환경에서 VO_2 의 안정성에 관한 연구가 필요하다. 상압 광전자 분광장치(AP-XPS)는 다양한 온도와 가스 환경에서 XPS 측정을 가능하게 하므로, 다양한 환경에서 VO_2 의 화학적 상태를 관찰할 수 있다. 최근에는 많은 연구자가 수소를 이용하여 VO_2 의 상전이 온도를 효과적으로 낮출 뿐만 아니라 수소를 저장할 수 있는 물질임을 보여주었다[7, 9, 10]. 하지만 지금까지 수소와 VO_2 의 반응 조건과 그에 따른 화학적 상태 변화에 관한 연구는 극히 제한적이다.

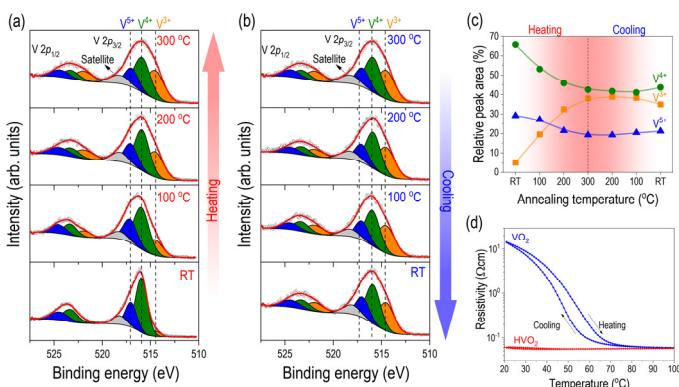
4-1-2-3. 방법

본 실험은 AP-XPS를 이용하여 RF-마그네트론 스퍼터링으로 합성된 VO_2 박막을 수소 환경(1 mbar)에서 열처리(가열: RT - 300 oC, 냉각과정: 300 oC - RT)를 하면서 XPS 측정을 하였다. XPS 측정시, 열역학적 평형을 유지하기 위해 해당 온도에서 20분 동안 기다린 다음 XPS 측정을 시행하였다.

4-1-2-4. 결과

[그림 4-2] 수소 환경 (1 mbar)에서 (a)가열과 (b)냉각을 하는 동안 측정된 VO_2 박막의 V 2p 코어-레벨 X-선 광전자 분광 스펙트럼이다. 그림에 나타난 수직 접선들은 알려진 V^{3+} , V^{4+} , V^{5+} 2p_{3/2} 산화가 상태의 결합에너지 위치이다[6]. VO_2 박막은 마그네트론 스퍼터링 방법을 이용하여 $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ 단결정 기판 위에 성장되었으며, XRD 측정을 통해 단결정으로 성장된 것을 확인하였다. 온도에 따른 저항 측정을 통해 VO_2 박막은 상전이 현상을 가지는 것을 확인하였다 [그림 4-2-(d)]. 바나듐은 다양한 산화가 상태로 존재할 수 있으므로 측정된 V 2p 스펙트럼들은 V^{3+} , V^{4+} , V^{5+} 피크로 분해 되었다. 각각의 바나듐 산화가 상태들은 스핀-궤도 분해(spin-orbit splitting)에 의하여 2p_{1/2}와 2p_{3/2}의 두 가지 피크를 가진다. 또한, V 3d 오비탈과 O 2p 오비탈의 강한 상호작용으로 V 2p 코어

레벨 광전자 분광 스펙트럼은 위성 피크(satellite peak)도 가진다[11]. 수소 열처리 전, V 2p 영역은 VO_2 박막에서 유래된 V^{4+} 상태와 박막 표면이 공기에 노출되어 생긴 V^{5+} 상태를 가진다[11]. 100 oC에서 V^{3+} 피크의 세기가 증가했지만 V^{4+} 피크의 세기는 감소하였다. 이는 VO_2 박막이 metallic rutile로 상전이하여 박막 내의 전자들이 자유롭게 이동할 수 있어서 V^{3+} 상태가 유도되었기 때문이다. 200 oC에서 V^{3+} 피크의 세기는 더 증가하였다. VO_2 표면에서 수소가 해리될 때, 여분의 전자가 VO_2 박막에 도핑이 되어 V^{4+} 상태를 V^{3+} 상태로 바꾼다[7]. 그러므로 200 oC에서 V^{3+} 피크 세기의 증가는 VO_2 박막에 수소가 도핑된 것을 의미한다. 300 oC에서는 모든 바나듐의 산화가 상태가 크게 변화가 없다. 이후 쿨링할 때도 V 2p 스펙트럼은 큰 차이가 없다. 수소 환경에서 열처리하는 동안 VO_2 박막의 화학적 상태 변화를 자세히 확인하기 위하여 바나듐 피크들의 면적비를 계산하였다[그림 4-2-(c)]. 히팅할 때, 100 oC에서 VO_2 박막의 상전이로 인해 V^{3+} 상태가 증가하였으며, 200 oC에서는 수소가 도핑이 되어 V^{3+} 상태가 더 증가하였다. 이후, 쿨링하는 동안에는 바나듐의 산화가 상태는 크게 변화가 없다. 이것은 VO_2 박막에 수소가 안정하게 도핑되었다는 것을 보여준다. AP-XPS 측정 후, VO_2 박막은 금속상전이 현상을 보이지 않고 금속 상태임을 보여준다[그림 4-2-(d)]. 이것은 수소가 여전히 VO_2 박막 내부에 존재하여 금속 VO_2 박막을 형성한 것을 의미한다. 따라서 이 실험은 RF 마그네트론 스팍터링으로 제작된 VO_2 박막이 200 oC에서 수소와 반응하는 것을 보여주며, 반응 후에도 수소가 VO_2 박막에 안정하게 유지됨을 보여준다.



[그림 4-2] 수소 분압 (1 mbar)에서 (a) 히팅과 (b) 쿨링하는 과정에서 측정된 VO_2 박막의 V 2p 코어-레벨 X-선 광전자 분광 스펙트럼. (c) V 2p 코어-레벨 X-선 광전자 분광 영역들의 분해된 피크의 넓이비. (d) 수소 열처리 전후에 따른 VO_2 박막의 온도에 따른 저항 [Data is taken from D. Lee et al, Appl. Surf. Sci. 2017, 396, 36-40, © ELSEVIER, Reproduced with permission. All rights reserved, [7]]

4-2. 다중 산화 상태의 산화가 분석

4-2-1. 배경

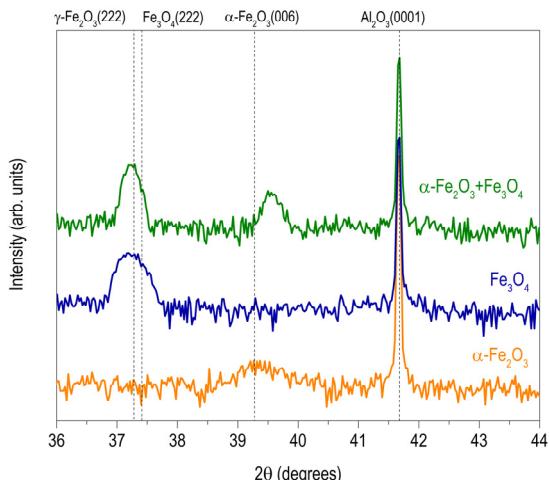
철 산화물의 화학적 상태는 철(Fe)의 산화가 상태에 의존한다. $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 는 3가의 Fe³⁺ 원자만으로 구성되어 있지만, Fe_3O_4 는 하나의 Fe²⁺와 두 개의 Fe³⁺ 원자가 화학식을 구성한다. $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 의 Fe 원자는 산소와 사면체를 이루어 육방정계(hexagonal) 구조를 형성하며, Fe²⁺와 Fe³⁺가 병존하는 Fe_3O_4 는 Fe 원자가 산소와 사면체 혹은 팔면체를 형성하여 입방정계(cubic)의 단위 세포를 이루어 낸다[3]. 이처럼 다양한 산화가 상태의 철 산화물은 박막의 형태로 제작할 때 산화가 상태의 제어가 가능하다. 따라서 제어된 박막의 산화가 상태를 확인하기 위해서는 X-선 광전자 분석법 활용이 쉽다.

4-2-2. 이슈

결정 구조가 서로 다른 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 과 Fe_3O_4 는 X-선 회절 피크의 위치로부터 확인할 수 있다. [그림 4-3]는 마그네트론 스퍼터링 방법을 이용하여 $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ 단결정 기판 위에 제작된 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 박막, Fe_3O_4 박막 그리고 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 과 Fe_3O_4 가 혼재된 박막의 X-선 회절 측정 결과이다. 제작된 박막 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 박막의 X-선 회절 패턴은(39.55° 부근) Al_2O_3 와 동일한 구조(육방정계 구조)인 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 이 기판과 동일한 면 방향인 (0001) 방향으로 성장하여 있음을 나타내는 것이다[4]. 이 회절 피크가 벌크의 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(006)$ 피크의 위치($2\theta = 39.28^\circ$, ICSD #81248)와 다른 것은 기판과의 격자 상수 불일치에 의한 것이다[4]. Fe_3O_4 박막이 나타내는 37.25° 에 피크는 박막이 입방정계인 스피넬(spinel) 구조로 형성되어 있으며(111) 방향으로 배향되어 있음을 의미한다[5]. $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 과 Fe_3O_4 가 혼재된 박막($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3+\text{Fe}_3\text{O}_4$)도 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(006)$ 피크와 동시에 나타내고 있어 두 구조가 혼재되어 있음을 보여주고 있다. 그러나 이 회절 피크는 Fe_3O_4 상을 특정하지 못한다. 그 이유는 스피넬 구조의 철 산화물은 Fe_3O_4 와 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 두 가지가 가능하고 이들의 X-선 회절 피크의 위치가 매우 근접하다. Fe_3O_4 와 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 의 격자 길이는 각각 8.320 Å(ICSD #77591)과 8.350 Å(PDF #240081)으로, 각 상이 나타내는 (222) 방향의 회절 피크는 각각 37.41° , 37.28° 에 형성된다. 박막은 기판과의 격자 길이가 변할 가능성성이 있다. 이러한 요인은 회절 피크의 위치 변화를 야기하므로 X-선 회절 결과로부터 두 스피넬 상을 구분할 수 없다. 이러한 경우 Fe의 화학적 상태의 차이로부터의 구분이 필요하다.

4-2-3. 방법

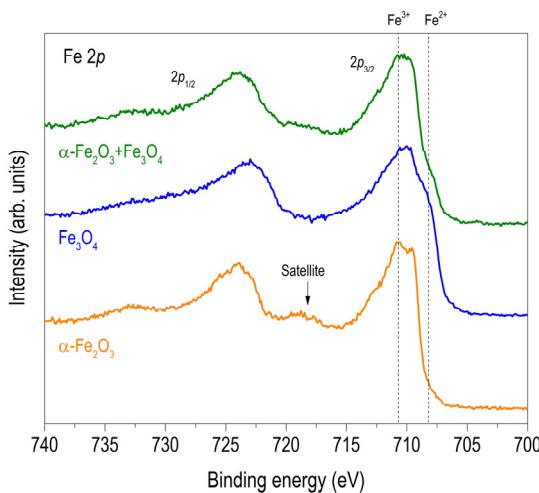
X-선 광전자 분광 측정을 통해 제작된 철 산화물 박막의 화학적 상태를 검증할 수 있다. 구체적인 실험 방법은 1) 시료 loading, 2) survey scan 그리고 3) 관심 원소(탄소, 산소, 철)에 대한 narrow scan의 순서를 통해서 진행한다. 이후 결과 분석을 통해서 구체적인 정보를 추출한다. Survey scan은 시료 내에 예상하는 원소 혹은 다른 원소(불순물 등)의 존재를 확인하는 목적으로 측정한다. Narrow scan을 통해서 각 원소의 특정한 코어-레벨의 스펙트럼 형태를 분석해 검증할 수 있다. 탄소(C)의 경우에는 1s 스펙트럼으로부터 화학적 상태뿐만 아니라 다른 원소들의 결합에너지(Binding energy)를 보정하는 목적으로 사용한다. 철 산화물 역시 Fe 2p 코어-레벨 광전자 스펙트럼으로부터 화학적 상태의 차이를 구분할 수 있다. Fe 2p 광전자 스펙트럼은 Al K- α 선 혹은 Mg K- α 선을 이용할 때, 철 원자로부터 발생하는 광전자 중 가장 높은 세기의 스펙트럼 영역으로, 화학적 상태에 따른 형태의 변화가 가장 분명히 드러난다. Fe 2p 스펙트럼은 스핀-궤도 분해(spin-orbit splitting)에 의하여 $2p_{1/2}$ 와 $2p_{3/2}$ 의 두 가지의 상태로 존재한다.



[그림 4-3] 마그네트론 스퍼터링 방법을 이용하여 $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ 단결정 기판 위에 제작된 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Fe_3O_4 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3+\text{Fe}_3\text{O}_4$ 박막의 X-선 회절 측정 결과.

4-2-4. 결과

[그림 4-4]은 철 산화물 박막의 화학적 상태에 따른 Fe 2p 스펙트럼의 차이를 보여주고 있다. 그림에 나타낸 점선은 Fe^{3+} 원자(710.7 eV [7])와 Fe^{2+} 원자(708.2 eV [8])의 각각이 형성하는 $\text{Fe } 2p_{3/2}$ 피크의 위치를 나타내고 있다. Fe^{3+} 원자로만 구성된 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 박막의 $\text{Fe } 2p_{3/2}$ 피크는 Fe^{3+} 원자의 결합에너지 위치에 피크가 형성되어 있으며, Fe^{2+} 원자에 해당하는 결합에너지 위치에는 피크가 형성되어 있지 않다. 반면에 Fe^{2+} 와 Fe^{3+} 상태가 모두 존재하는 Fe_3O_4 박막의 스펙트럼에서는 Fe^{2+} 원자의 결합에너지 위치에 피크가 추가로 형성되어 있다. 따라서 Fe 2p의 스펙트럼의 형태로부터, X-선 희절 측정으로부터 구분되지 않는 스피넬 구조의 철 산화물의 상을 확인할 수 있다. 두 가지 철 산화물 상이 혼재된 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3+\text{Fe}_3\text{O}_4$ 박막의 경우, 마찬가지로 Fe^{2+} 와 Fe^{3+} 피크로 이루어져 있다. 그러나 Fe_3O_4 박막에 비교하여 Fe^{2+} 피크의 크기가 상대적으로 낮다. 이는 Fe^{2+} 피크의 상대적인 크기로부터 Fe^{2+} 원자의 상대적인 함유량을 유추할 수 있다는 것을 의미한다.

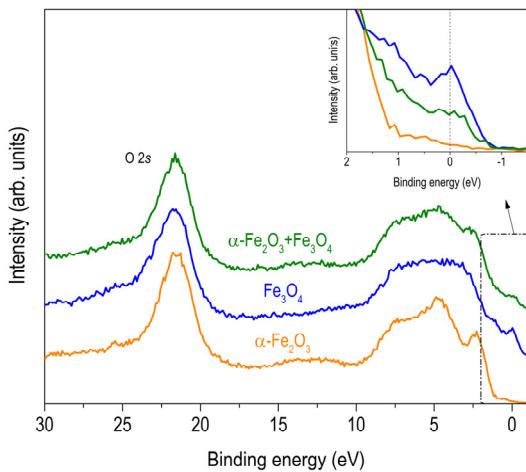


[그림 4-4] 상이 제어된 철 산화물 박막의 Fe 2p 코어-레벨 X-선 광전자 분광 스펙트럼

Fe 2p_{3/2} 피크의 형태 이외에도 위성 피크(satellite peak)의 존재 유무로부터 철 산화물의 상 구분이 가능하다[9]. 철 산화물의 위성 피크는 흔들어 올림(shake-up) 혹은 전하 전달(charge-transfer) 과정에 의해 형성되는 것으로 알려져 있다. Fe_2O_3 박막의 Fe 2p 광전자 스펙트럼을 보면 718 eV 부근에 형성된 작은 피크가 위성 피크이다. 이 피크는 Fe_3O_4 박막의 스펙트럼에서는 발견되지 않는다. 따라서 Fe^{2+} 원자의 존재 유무에 따라 위

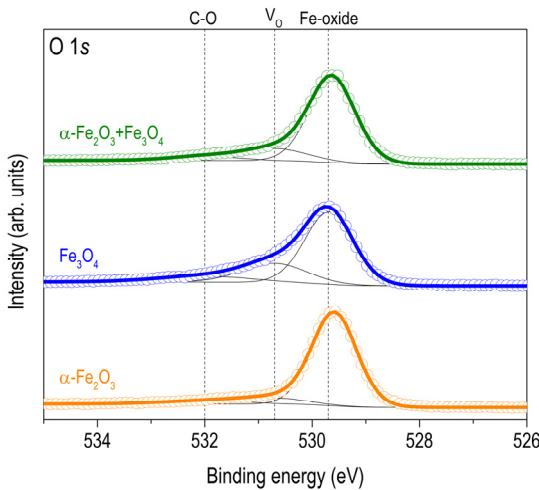
성 피크의 형성이 결정되며, 철 산화물의 화학적 상태를 검증하는 또 다른 요인이 된다.

Fe_2O_3 와 Fe_3O_4 의 두 가지 철 산화물의 화학적 상태는 최외각 밴드(valence band) X-선 광전자 분광 스펙트럼에서도 구별할 수 있다[9]. [그림 4-5]은 앞서 언급한 세 가지 박막의 최외각 밴드 스펙트럼이다. 철 산화물의 최외각 밴드 구조는 O 2p 궤도와 Fe 3d 궤도의 혼성(hybridization)에 의해 형성된 밴드로 구성되어 있으며, [그림 4-5]의 스펙트럼에는 O 2s 코어-레벨과 함께 나타나 있다. [그림 4-5]의 내부 삽입 그림은 페르미 준위(Fermi level)의 스펙트럼을 확대하여 나타낸 것이다. 페르미 준위는 0 eV의 결합에너지에 상응한다. 페르미 준위에서 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 박막의 스펙트럼은 세기가 매우 낮은 데 비해, Fe_3O_4 박막의 스펙트럼은 가장 높은 세기를 나타내고 있다. 이는 두 철 산화물의 전기적 특성의 차이에 기인한다. $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 는 반도체로써 자유전자의 농도가 낮지만 Fe_3O_4 는 자유전자의 농도가 상대적으로 높은 반금속(half metal)이다. 따라서 Fe_3O_4 는 전자들이 페르미 준위까지 채워져 있어서 이 구속되지 않은 자유전자들이 광전자로 발생하게 된다. 반면 밴드갭의 형성으로 인해 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 의 최외각 전자들이 채워져 있는 상태의 에너지는 페르미 준위보다 낮다. 두 상이 혼재된 박막($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3+\text{Fe}_3\text{O}_4$)의 페르미 준위에서 스펙트럼의 세기는 다른 두 박막의 사이에 있다. 이는 Fe_3O_4 상이 박막을 부분적으로 구성하고 있어서 자유전자의 농도가 Fe_3O_4 박막보다 상대적으로 낮기 때문이다. 따라서 페르미 준위에서의 X-선 광전자 분광 스펙트럼의 세기로부터 측정 대상 물질의 자유전자의 농도에 대해 비교가 가능하다.



[그림 4-5] 상이 제어된 철 산화물 박막의 최외각 밴드(valence band) X-선 광전자 분광 스펙트럼

[그림 4-6]는 다양한 철 산화물 박막의 O 1s 코어-레벨 X-선 광전자 분광 스펙트럼이다. 이 스펙트럼으로부터 철 산화물 박막의 산소 원자는 세 가지 화학적 상태로 해석할 수 있다. 해당 스펙트럼은 세 개의 피크로 분해하였다. 이는 두 가지 철 산화물(α -Fe₂O₃, Fe₃O₄)구조에 존재하는 산소(Fe-oxide, 529.7 eV [10]), 산소 공공 주위에 존재하는 산소(V_O, 530.7 eV [11]), 그리고 표면에 존재하는 탄소 원자와 결합한 산소(C-O, 532 eV [12])에 의한 피크이다. 분해한 피크의 영역의 넓이를 이용하여 산소 공공의 비율 변화를 알아볼 수 있다. 철 산화물을 구성하는 산소 원자들에 대한 산소 공공의 비율을 [표 4-2]에 나타내었다. 산소 공공의 비율이 낮은 α -Fe₂O₃에 비하여 Fe₃O₄는 27%로 높은 산소 공공의 비율을 보였다. 마찬가지로 상이 혼재된 철 산화물 박막(α -Fe₂O₃+Fe₃O₄)은 Fe₃O₄의 존재로 산소 공공의 비율이 α -Fe₂O₃보다 높은 것을 알 수 있다. 이론 계산 결과에 따르면 산소 공공의 형성 에너지(formation energy)는 α -Fe₂O₃(0001)에서 23.8 eV [13], Fe₃O₄(111)에서 -1.02 eV [14]로 알려져 있다. 이는 Fe₃O₄(111)에서 산소 공공이 보다 쉽게 형성될 수 있음을 의미한다. 따라서 Fe₃O₄에서 관측된 높은 비율의 산소 공공은 낮은 산소 공공에 의한 것으로 여겨진다. 비어있는 산소 원자에 의해 결합에 참여하지 않는 전자들이 전기적, 자기적 특성에 영향을 미칠 수 있어서 해당 물성을 평가함으로써 산소 공공의 역할을 검증할 수 있을 것이다.



[그림 4-6] 상이 제어된 철 산화물 박막의 O 1s 코어-레벨 X-선 광전자 분광 스펙트럼

결과적으로, 철 산화물의 화학적 상태를 X-선 광전자 분광 측정을 통해 검증할 수 있다. 특히, Fe_3O_4 박막은 동일한 입방정계 스피넬 구조인 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 상으로 인해 구조적 측정(X-선 회절)로는 구별이 어렵다. 이러한 시편은 X-선 광전자 분광 측정을 통해 Fe 2p 코어-레벨 스펙트럼과 최외각 밴드 스펙트럼의 분석으로부터 철 산화물의 화학적 상태의 구분이 가능하다. 더불어 Fe_3O_4 는 반금속의 전기적 특성을 나타내므로 페르미 준위에 광전자가 측정되는 것을 최외각 밴드 스펙트럼 영역에서 확인할 수 있다. 또한, 철 산화물에 따른 산소 공공의 형성 에너지의 차이에 의하여 산소 공공의 비율이 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 보다 Fe_3O_4 에서 높은 것을 O 1s 코어-레벨 스펙트럼에서 확인할 수도 있다. 따라서 X-선 광전자 분광 분석은 다양한 상태로 존재 가능한 철 산화물의 화학적 상태를 입증하는 중요한 측정법이 된다.

[표 4-2] O 1s 코어-레벨 X-선 광전자 분광 스펙트럼을 분해하여 얻은 세 가지 피크(철 산화물 ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Fe_3O_4)구조에 존재하는 산소 [Fe-oxide], 산소 공공 주위에 존재하는 산소 [V_0], 표면에 존재하는 탄소 원자와 결합한 산소 [C-O])의 상대적 영역 비와 철 산화물을 구성하는 산소 원자들에 대한 산소 공공의 비율 ($\frac{A(V_0)}{A(V_0) + A(\text{Fe-oxide})} \times 100(\%)$).

	상대적 영역 비 (%)			$\frac{A(V_0)}{A(V_0) + A(\text{Fe-oxide})} \times 100(\%)$
	C-O	V_0	Fe-oxide	
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3+\text{Fe}_3\text{O}_4$	7	17	76	18
Fe_3O_4	11	24	65	27
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	7	9	84	10

4-3. 구리 나노입자의 화학적 상태 분석

4-3-1. 배경

나노 입자는 촉매로써의 활용도가 매우 높은 만큼 나노 입자의 제작 방법이나 다양한 변수에 따른 기능성 변화에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다[1, 2]. 이 중, 구리 산화물은 촉매 반응성이 높아 가스 센서, 일산화탄소를 산화시키는 촉매 등에 이용될 수 있다. 또한, 구리 나노입자의 촉매 효과는 나노 입자의 형태와 크기, 화학적 상태 등에 따라 달라진다. 이에 구리 나노 입자를 이용해 소자에 적용하기 위해서는 다양한 변수에 따른 촉매 효과의 상관관계를 이해하는 것이 중요하다. 여기서 대기 중에 노출된 구리 나노 입자의 표면에 형성된 산화층은 촉매 효과에 영향을 미치는 하나의 변수가 된다[3]. X-선 광전자 분광 측정을 통해 구리 나노 입자의 형태에 따른 표면의 산화 상태를 검증하여 구리 나노 입자의 촉매 특성의 변화를 이해할 수 있다.

4-3-2. 이슈

구리 나노 입자는 제작 조건에 따라 다양한 형태로 존재할 수 있다. 특히, 반응온도, 반응 시간을 달리하면 형태와 크기가 다른 구리 나노 입자를 제작할 수 있다[4]. 흥미롭게도 크기와 형태가 다른 구리 나노 입자는 촉매 반응을 달리하는 요인이 된다. 구리 나노 입자의 촉매 반응의 수율은 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼 방법과 기체 크로마토그래프 질량 분석법 (GC-MS; Gas chromatograph-Mass spectrometry)으로 평가할 수 있다. [표 4-3]은 제작된 구리 나노 입자의 각 방법에 따른 촉매 반응의 수율을 나타내고 있다. 구리 나노 입자의 촉매 반응은 방법에 따라 차이를 보이지만, 입자의 크기와 형태에 따른 변화의 양상은 동일하게 나타났다. 촉매 반응은 크기가 큰 정육면체 구리 나노 입자가 가장 높았으며, 크기가 큰 구형의 구리 나노 입자는 가장 낮았다. 표면에서 발현되는 구리 나노 입자의 촉매 반응성에 대하여, X-선 광전자 분광 분석을 통해 표면의 화학적 특성을 검증함으로써 크기와 형태에 따른 차이에 대한 원인을 직접적으로 제공할 수 있다.

[표 4-3] $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼 방법 기체 크로마토그래프 질량 분석법으로 평가한 구형 구리 나노 입자 (Cu nano-sphere) 및 정육면체 구리 나노 입자(Cu nano-cube)의 촉매 반응의 수율 [J. Kim et al., New Phys.: Sae Mulli 67, 903 (2017), © KPS Publishing. Reproduced with permission. All rights reserved, [4]]

방법	Nano-sphere (85 nm)	Nano-sphere (60 nm)	Nano-cube (94 nm)	Nano-cube (57 nm)
1H-NMR	27	49	79	38
GC-MS	31	58	83	45

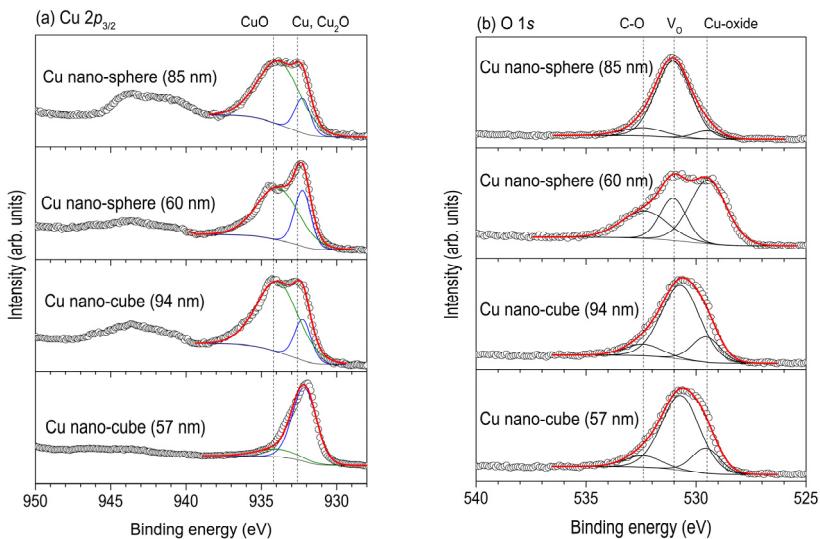
4-3-3. 방법

구리 나노 입자는 단일 용기 폴리올(one-pot polyol) 방법으로 제작되었다. 1,5- pentanediol (PD)에 아세틸아세톤산 구리($\text{Cu}(\text{acac})_2$)를 양과 반응 온도, 반응 시간을 달리하여 용해하여 크기와 형태가 서로 다른 구리 나노 입자를 합성하였다. 제작된 구리 나노 입자들의 촉매 반응성을 알아보기 위해 말단 알킨과 아지드와의 고리화 첨가반응(Cycloaddition of Azides with Terminal Alkynes)에 촉매로 작용시켜 그 수율을 조사하였다. 벤질 아지드(benzyl azid, 0.13 mL, 1mmol), 페닐아세틸렌(phenylacetylene, 0.17 mL, 1.5 mmol), $\text{H}_2\text{O}-\text{BuOH}$ (2.4 mL, 1.6 mL: 0.8 mL)가 첨가된 용액에 구리 나노 입자를 50 °C의 온도에서 5 시간 동안 반응시킨 다음 다이클로로메테인 (dichloromethane)을 이용하여 반응물을 세 번 추출한 다음 NaSO_4 를 이용해 물기를 제거하여 최종 결과물을 얻었다. 이 결과물로부터 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼 방법과 GC-MS 방법을 통해 구리 나노 입자의 촉매 반응성을 검증하였다. 구리 나노 입자의 화학적 특성은 단색화된 Al K- α ($\hbar\nu = 1486.6$

eV)를 이용한 X-선 광전자 분광 측정(ESCALAB 250, Thermo)을 통해 분석하였다. 구리와 산소의 화학적 상태의 평가를 위해 Cu 2p 영역과 O 1s 영역을 50 eV의 통과 에너지(pass energy)를 이용해 0.1 eV의 에너지 간격으로 측정하였으며, 각 스펙트럼은 C 1s 영역의 C-C 결합의 결합 에너지(284.5 eV)를 이용해 보정을 하였다.

4-3-4. 결과

[그림 4-7]는 형태와 크기에 따른 구리 나노 입자의 Cu 2p_{3/2} 및 O 1s 코어-레벨 X-선 광전자 분광 스펙트럼이다. 구리 원소에서 발생하는 광전자들 중 Cu 2p 준위에 있는 전자가 가장 높은 세기를 나타낸다. Cu 2p 준위는 스핀-궤도 분해에 의해 2p_{1/2}와 2p_{3/2}의 두 가지의 상태가 존재한다. 구리 나노 입자의 형태와 크기에 따라서 Cu 2p_{3/2} 준위의 스펙트럼 형태가 다르게 나타나는 것을 [그림 4-7]의 (a)에서 확인할 수 있다. 각 구리 나노 입자를 구성하는 구리의 화학적 상태를 해석하기 위하여 Cu 2p_{3/2} 피크를 CuO 상태(933.8 eV)와 금속 Cu(혹은 Cu₂O상태, 932.2 eV) 두 가지 피크로 분해하였다[5]. 피크 분해에 앞서, Cu 2p_{3/2} 피크의 복잡한 배경을 셜리(Shirley) 방법을 이용하여 제거하였다[6]. 금속 Cu(혹은 Cu₂O상태, 932.2 eV) 피크의 경우, 금속 Cu 상태와 Cu₂O 상태에 대한 Cu 2p_{3/2} 피크들의 결합 에너지의 차이(~0.1 eV)는 장치의 분해능보다 작아서 구분지어 해석할 수 없다[7]. 분해한 두 피크의 상대적 넓이의 비를 [표 4-4]에 나타내었다. 크기가 작은 정육면체 구리 나노 입자를 제외한 나머지 구리 나노 입자들의 표면은 CuO 상태가 70% 이상으로 높은 비율을 차지하고 있다. 크기가 작은 구형 구리 나노 입자와 크기가 큰 정육면체 구리 나노 입자의 표면은 X-선 회절 측정을 통해 확인된 결정화된 CuO 산화층이 다량 존재하고 있는 것을 알 수 있다. 크기가 큰 구형 구리 나노 입자는 표면의 CuO 산화층이 결정화되어 있지 않고 비정질 상으로 존재하는 것을 보여준다. 크기가 작은 정육면체 구리 나노 입자는 입자 전체를 이루는 구조와 표면의 상태가 동일한 것으로 여겨진다. 이 구리 나노 입자의 스펙트럼은 표면의 산화로 인해 CuO가 형성된 피크가 약 16%의 비율에 불과하고, 금속 Cu(혹은 Cu₂O) 피크가 주로 형성되어 있다. X-선 회절 측정 결과로부터 나노 입자의 구조가 Cu₂O인 것으로부터 해당 피크는 Cu₂O 상태에 의해 형성된 것으로 여겨진다. 금속 Cu(0 kJ/mol)에 비해서 Cu₂O(-170.59kJ/mol[8])의 형성 에너지(Formation energy)가 월등히 낮은 것이 이를 뒷받침한다. 따라서 크기가 작은 정육면체 구리 나노 입자의 표면은 Cu₂O상태가 비정질 형태로 이루어져 있는 것을 알 수 있다.



[그림 4-7] 구형 구리 나노 입자(Cu nano-sphere) 및 정육면체 구리 나노 입자(Cu nano-cube)의 (a) Cu 2p_{3/2} 및 (b) O 1s 코어-레벨 X-선 광전자 분광 스펙트럼. 그림 (a), (b)에 표시된 점선은 각각 CuO(933.8 eV)와 금속 Cu(혹은 Cu₂O 상태, 932.2 eV) 상태 및 구리 산화물(Cu-oxide, 529.5 eV), 산소 공공 (V₀, 530.9 eV), 탄소와 결합한 산소(C-O) [J. Kim et al., New Phys.: Sae Mulli 67, 903 (2017), © KPS Publishing. Reproduced with permission. All rights reserved, [4]

구리 나노 입자의 촉매 반응성은 표면의 구조적, 화학적 상태에 직접적인 영향에 근거한다. 촉매 반응성은 입자의 표면적, 입자 모서리 혹은 꼭짓점의 원자들 그리고 표면에 존재하는 결정구조가 원인이 될 수 있음이 잘 알려져 있다[12-14]. 촉매 반응이 상대적으로 높은 크기가 작은 구형 구리 나노 입자와 크기가 큰 정육면체 구리 나노 입자는 입자 중심의 화학적 상태가 서로 다르지만, 표면은 결정화된 CuO로 동일하게 조성되어 있다. 그러나 크기가 큰 구형 구리 나노 입자는 표면이 CuO로 조성되어 있음에도 불구하고 비정질로 이루어져 있다. 이는 구리 나노 입자의 촉매 반응에 표면의 결함이 주요한 역할을 하는 것을 시사한다. 더불어 표면이 환원된 상태인 Cu₂O로 조성된 크기가 작은 정육면체 구리 나노 입자는 CuO에 비해 상대적으로 높은 촉매 반응성을 나타내지만, 표면에 존재하는 다양한의 결함으로 인해 효과적인 반응을 발현하지 못하게 하는 것으로 여겨진다.

[표 4-4] Cu 2p와 O 1s 코어-레벨 X-선 광전자 분광 스펙트럼을 분해하여 얻은 피크들(CuO 상태 [CuO], 금속 Cu 혹은 Cu₂O상태 [Cu(or Cu₂O)], 구리 산화물의 구조를 이루는 산소 [Cu-oxide], 산소 공공 주위의 산소 [V_O], 대기로부터 표면에 흡착된 탄소와 결합한 산소 [C-O])의 상대적 영역 비 [J. Kim et al., New Phys.: Sae Mulli 67, 903 (2017), © KPS Publishing. Reproduced with permission. All rights reserved, [4]]

	상대적 영역 비 (%)				
	Cu 2p		O 1s		
	CuO	Cu(or Cu ₂ O)	C-O	V _O	Cu-oxide
Cu nano-sphere (85 nm)	84	16	11	82	7
Cu nano-sphere (60 nm)	71	29	27	23	50
Cu nano-cube (94 nm)	82	18	24	26	50
Cu nano-cube (57 nm)	16	84	11	71	18

4-4. 얇은 박막의 두께에 따른 비파괴 분석

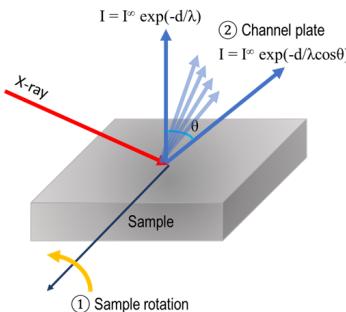
4-4-1. 각분해 분광법을 활용한 SiO₂ 박막의 깊이에 따른 스펙트럼

4-4-1-1. 배경

물질의 화학적 상태를 측정하는 X-선 분광분석법은 광전자의 평균자유이동 경로 및 X-선 침투 깊이에 따라 유한한 깊이의 광전자들의 운동에너지의 정보를 이용한다. Beer-Lambert 법칙 [1]에 의하면 광전자 투과 세기는 시료의 두께 (d)와 물질에 따른 광전자의 감쇄 길이 (attenuation length, λ) [2, 3]에 의존한다. 예로 일반적인 실험실 X-선 분광 장치의 에너지(Al K-a X-ray energy = 1486.6 eV)에 해당하는 실리콘(Si 2p)의 감쇄 길이는 2.8 nm이다. 따라서 일반적인 측정은 일정한 두께(<10 nm) 이내에서 나오는 광전자를 기반으로 물질의 화학적 조성 및 상태를 이해할 수 있다. 보통의 경우 이러한 광전자 분석법은 표면에 민감한 측정이라고 언급할 수 있다. AR-XPS에 대한 보다 자세한 설명은 제 5장 1절을 참고하기를 바란다.

4-4-1-2. 이슈

만약 시료의 두께가 시료를 구성하는 물질의 감쇄 길이와 비슷한 경우에는 기존의 분석법은 시료 전체에서 나오는 광전자를 측정하여 표면의 특성이라고 언급하기에는 어려움이 있다. 이러한 어려움을 극복하기 위해 최근 시료를 ①반시계 방향으로 돌리거나 ②다른 깊이에서 나오는 광전자를 [그림 4-8]와 같이 Detector에서 도달하는 광전자의 위치를 영역별로 측정하여 시료 내의 깊이에 따른 분포를 비파괴적으로 측정할 수 있다.



[그림 4-8] X-선 광전자 분광기의 각분해 측정법 예시

4-4-1-3. 방법

본 예시에서는 시료를 고정하고 detector의 Channel plate를 활용해서 $\text{SiO}_2(\sim 10 \text{ nm})$ 박막의 깊이에 따른 광전자 스펙트럼 측정 결과와 일반적인 광전자 분광 스펙트럼을 비교 설명하고자 한다. 해당 장치가 이러한 실험이 가능한지는 detector가 측정된 광전자를 영역별로 검출 가능한지에 따라 결정된다. 또한, 각분해 모드 측정시 낮은 각도의 경우는 표면 측정이기 때문에 광전자 신호가 낮다. 따라서 충분한 측정 시간을 가질 수 있도록 해야 한다. 아래 [표 4-5]는 Theta probe(Thermo Scientific) 장치를 활용한 일반 측정과 각분해 측정시 측정 조건을 나타낸다.

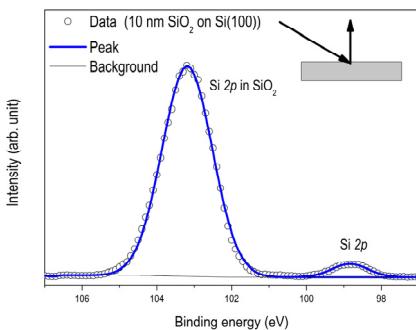
[표 4-5] 각 분해 x-선 광전자 분광법을 활용한 $\text{SiO}_2(\sim 10\text{nm})$ 박막의 Si 2p 스펙트럼 측정 조건

Analyser Mode	CAE : Pass Energy 35.0 eV	CAE : Pass Energy 100.0 eV
No. Scans	100	200
Source Type	Al K Alpha	Al K Alpha
Spot Size	400 μm	400 μm
Lens Mode	Standard	Angle Resolved (16)
Energy Step Size	0.1 eV	0.1 eV
No. of Energy Steps	151	151

4-4-1-4. 결과

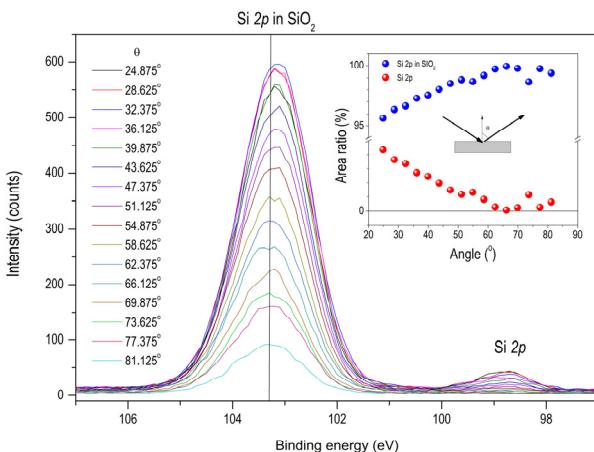
[그림 4-9]는 Si위에 증착된 $\text{SiO}_2(10 \text{ nm})$ 박막의 Si 2p core-level 스펙트럼을 나타낸다. Si 2p 영역에 2개의 피크를 확인했으며, 높은 결합에너지에 있는 큰 피크는 SiO_2 의 Si 원소의 2p의 스펙트럼이고 낮은 영역에 있는 세기가 낮은 피크는 Si의 2p 피크이다. Si 기판을 thermal oxide 과정을 통해서 형성된 산화막에 남아 있는 Si에 의한 것으로 볼

수 있다. 시료의 피크를 얻기 위해서 Shirley background를 이용하여 background를 제거하였다. 각각의 피크는 Gaussian-Lorentzian 혼합 함수를 이용하여 끝팅을 하였다.



[그림 4-9] Si 2p core-level 스펙트럼

[그림 4-10]은 각분해 모드를 활용해서 16개로 구별된 [그림 4-8]에서 사용한 박막의 각도에 따른 Si 2p의 core-level 스펙트럼이다. 각도가 증가하면(즉: 표면의 광전자를 측정하는 모드) 피크의 세기가 낮아지는 것을 확인할 수 있다. [그림 4-9]에서는 SiO_2 에서의 Si와 Si에서의 Si의 피크 세기의 비는 95.6:4:4 정도이다. 이 비율은 각도가 증가할 수록 SiO_2 에서의 Si가 점점 증가하여 거의 표면($\theta > 60^\circ$)에서는 Si의 가 검출 한계 이하로 나오는 것을 알 수 있었다.



[그림 4-10] 각도에 따른 Si 2p의 core-level 스펙트럼. 피크 면적의 상대적인 백분율 (Inset)

4-4-2. 인듐 주석 산화물(ITO) 박막의 깊이에 따른 화학 비율 변화

4-4-2-1. 배경

산화물 박막이 나타내는 촉매 반응, 친수성도, 항균 효과 등의 화학 반응은 현재 이용되고 있는 값비싼 소재(백금(Pt) 등)를 대체하기 위한 수단으로 많은 연구가 진행되고 있다 [1, 2]. 이러한 산화물 박막의 화학 반응은 박막 표면의 화학적 상태에 의존한다. 코발트 산화물(Co_xO_{1-x}, 1 < x < 1.33)은 CO 가스를 CO₂ 가스로 변환하는 촉매 반응이 우수한 산화물로써, 표면에 존재하는 Co 원소의 상태가 Co²⁺와 Co³⁺가 동시에 존재할 때 효율이 가장 높다는 것이 알려져 있다[3]. 또한, 인듐 주석 산화물(ITO; Indium tin oxide)은 표면의 거칠기가 일정할 경우, 표면에 존재하는 원소들의 형성에너지가 높을 경우에 친수성도가 높아져 물방울과의 접촉각이 낮아진다[4]. 더불어 ZnO 박막이 대장균 및 포도상 구균에 대하여 은(Ag), 아연(Zn) 나노입자만큼의 높은 항균효과가 관측되었으며[5], 이는 반도체인 ZnO 박막의 표면에서 세균의 생체 활동을 억제하는 활성산소를 만들어내는 화학반응을 두드러지게 한 것으로 보여 진다[4]. 이처럼 산화물 박막의 표면이 나타내는 다양한 화학반응에 대하여 화학 반응의 메커니즘을 이해하고, 기능성을 확보하기 위한 방안을 마련하는 것이 중요하다. 이를 위해서는 산화물 박막의 표면의 화학적 상태에 대한 이해가 필수적이다.

4-4-2-2. 이슈

ITO 박막은 대표적인 투명 전도성 산화물 박막으로 스마트폰 등의 터치패널 디스플레이(touch panel display)에 투명 전극으로 널리 이용되는 박막이다. 최근 투명 전도성 산화물 박막에 대해 표면의 기능성을 확보하여 적용의 범위를 확장하려는 노력이 시도 중이다 [4, 5]. ITO 박막이 나타내는 표면의 기능성을 이해하기 위해 박막의 표면에 구성된 원소들의 화학적 상태에 대한 분석이 필요하다. X-선 광전자 분광 측정은 표면 영역에 존재하는 원소의 상태를 검증할 방법이다. 그러나 X-선의 조사에 따라 표면에 존재하는 원소뿐만 아니라 표면으로부터 깊은 영역에 있는 원소가 방출하는 광전자까지 검출이 된다(검출 깊이는 산화물의 경우 약 5 nm이다). 따라서 각분해 XPS(AR-XPS) 측정을 통해 표면에 존재하는 원소의 화학적 상태를 분별하여 검증할 수 있다.

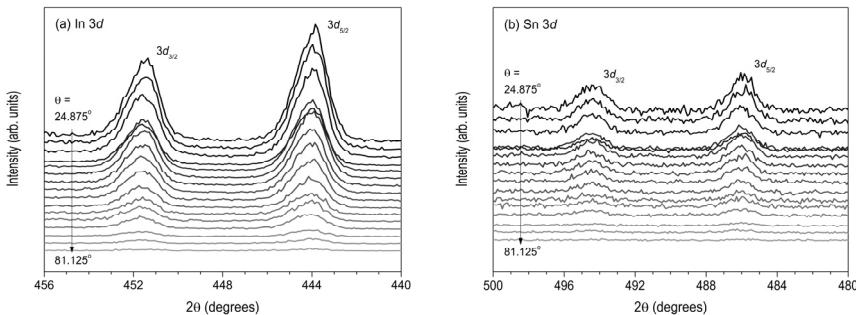
4-4-2-3. 방법

유리 기판 위에 DC 마그네트론 스퍼터링 방법으로 제작된 ITO 박막 표면의 화학적 상태를 다양하게 하려고 산소(O₂), 질소(N₂), 아르곤(Argon), 진공(Vacuum)의 환경 아래서 열처리하였다(400 °C에서 10분). Theta Probe (Thermo Fisher Scientific) 장치를 이용해서 광전자의 방출 각도가 24.875°부터 81.125°까지 3.75° 간격의 16-채널에 대하여

측정을 하였다. 또한 $400\text{ }\mu\text{m}$ 의 영역에 대하여 측정을 하였으며, 통과 에너지(pass energy)는 50 eV, 측정 에너지 간격은 0.1 eV로 하였다.

4-4-2-4. 결과

[그림 4-11]은 후열처리를 하지 않은 ITO 박막(As-grown ITO)에 대하여 In 3d 영역과 Sn 3d 영역의 각분해 XPS 측정 결과이다. 광전자의 방출 각도(θ)가 가장 낮은 각도(24.875°)에서 측정된 두 영역은 $3d_{5/2}$ 피크와 $3d_{3/2}$ 피크를 각각 나타내고 있다. 이 피크들의 세기는 각도가 높아질수록 작아지며, 가장 높은 각도인 81.125° 에서는 피크가 검출되지 않았다. [그림 65]에 나타나 있는 것처럼, 광전자의 방출 각도가 낮으면 박막 표면으로부터 깊은 곳에서 방출된 광전자가 검출되는 것이며, 각도가 높아질수록 광전자가 방출되는 영역의 표면으로부터의 깊이가 낮아지게 된다. 따라서 높은 각도의 결과는 그 깊이가 얕아짐에 따라 세기가 약해지는 것이다. 박막의 깊이에 따른 금속 원소의 비율 변화를 검증하기 위하여, 각 채널에 따른 In 3d_{5/2} 피크와 Sn 3d_{5/2} 피크의 넓이로부터 금속 원소의 비율을 구하였다. 16번 채널($\theta=81.125^\circ$)의 경우 피크가 없으므로 제외하였다.

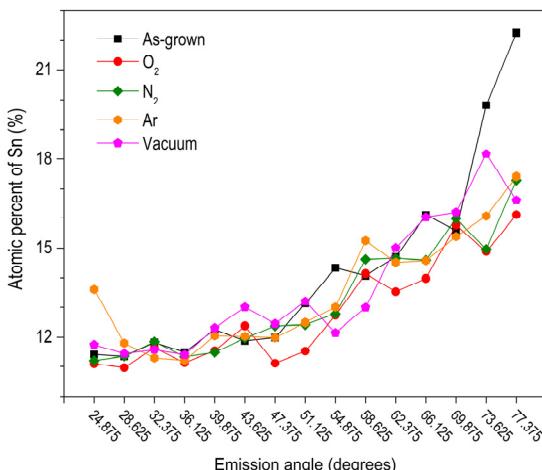


[그림 4-11] DC 마그네트론 스퍼터링 방법으로 제작된 ITO 박막(As-grown ITO)의 (a) In 3d, (b) Sn 3d 코어-레벨 X-선 광전자 분광 영역에 대해 각분해 XPS 측정 결과. θ 는 방출 각도를 나타내며, 표면으로부터 깊은 영역($\theta=24.875^\circ$)으로부터 표면 영역($\theta=81.125^\circ$)까지 3.75° 간격으로 16개의 채널에 대해 XPS를 측정함.

각 채널에 대하여 후열처리를 하지 않은 ITO 박막(As-grown)과 다양한 환경에서 후열처리된 ITO 박막(O_2 , N_2 , Ar, Vacuum)의 금속 원소(In, Sn)에 대한 주석(Sn)의 비율(Atomic percent of Sn)을 [그림 10]과 같이 나타내었다. In 3d_{5/2} 피크와 Sn 3d_{5/2} 피크의 넓이로부터 Sn의 비율을 구하기 위하여 다음의 식 4-1을 이용하였다.

$$\text{Atomic percent of Sn (\%)} = \frac{A(\text{Sn } 3d_{3/2})/\text{r.s.f}_{\text{Sn } 3d_{3/2}}}{A(\text{In } 3d_{5/2})/\text{r.s.f}_{\text{In } 3d_{5/2}} + A(\text{Sn } 3d_{3/2})/\text{r.s.f}_{\text{Sn } 3d_{3/2}}} \quad (4-1)$$

여기서 $A(X)$ 는 X 피크의 넓이이며($X = \text{In } 3d_{5/2}, \text{ Sn } 3d_{3/2}$), r.s.f.는 relative sensitivity factor이다. 여기서 relative sensitivity factor는 XPS 측정으로부터 얻은 특정 원소들의 스펙트럼으로부터 의미 있는 정량분석의 결과를 도출하기 위하여 원소의 코어-레벨에 대한 영역의 넓이에 나누어 주어야 하는 값을 의미한다[6]. $\text{In } 3d_{5/2}$ 피크와 $\text{Sn } 3d_{3/2}$ 피크의 r.s.f. 값은 각각 13.32와 14.8을 사용하였다[6]. 깊은 영역의 측정 결과(낮은 각도)에 대해 모든 ITO 박막의 Sn의 비율은 DC 마그네트론 스퍼터링에 이용한 타겟의 비율과 비슷한 약 10%의 비율을 보인다. 또한 모든 박막은 깊은 곳으로부터 표면 영역(높은 각도)로 갈수록 Sn의 비율이 증가하는 것을 보인다.

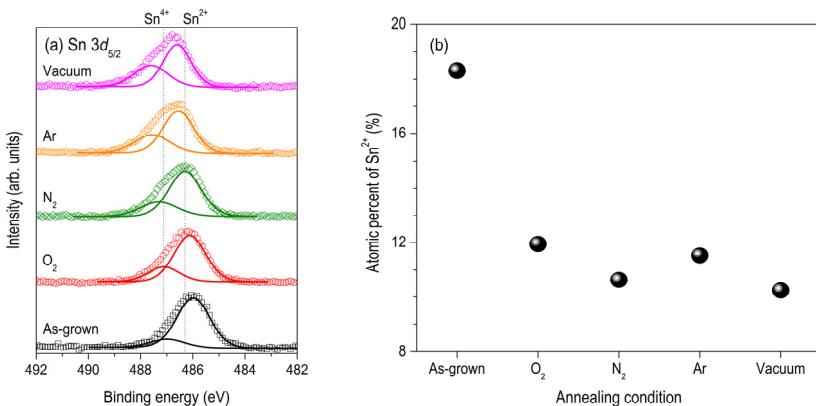


[그림 4-12] 그림 10. 각분해 XPS 측정으로부터 얻은 $\text{In } 3d_{5/2}$, $\text{Sn } 3d_{3/2}$ 코어-레벨 X-선 광전자 분광 영역의 피크의 넓이로부터 구한 방출 각도(Emission angle)에 따른 As-grown ITO 박막과 다양한 환경(O_2 , N_2 , Ar, Vacuum)에서 후열처리한 ITO 박막의 Sn의 비율 [J. Kim et al., Curr. Appl. Phys. 17, 1415 (2017).], © Elsevier Publishing. Reproduced with permission. All rights reserved, [4].

즉, 마그네트론 스퍼터링 방법으로 제작된 ITO 박막은 표면에 Sn이 다소 응집된 것을 알 수 있다. 표면의 Sn의 비율의 경우, 후열처리를 하지 않은 As-grown 박막은 약 23%의 비율을 보이고 있으나, 후열처리를 거친 박막들은 후열처리 환경과 관계없이 약 17%의

비율을 나타내고 있다. 이 결과로부터, 표면에 존재하는 높은 비율의 Sn을 후열처리 과정을 통해 낮출 수 있는 것을 확인할 수 있다. 또한 ITO 박막의 전기적, 광학적 특성은 후열처리 환경에 의존하는 변화를 나타내지만[7], 표면의 Sn의 감소와는 무관한 것으로 보인다.

박막 표면에 존재하는 Sn의 비율과 Sn의 화학적 상태를 고려하여 ITO 박막 표면의 반응성을 고려해볼 수 있다. [그림 4-13]의 (a)는 as-grown ITO 박막과 후열처리한 ITO 박막의 Sn 3d_{5/2} 코어-레벨 X-선 광전자 분광 측정 결과이다. Sn 3d_{5/2} 영역에 나타난 피크는 후열처리 전후에 따라, 또는 후열처리 환경에 따라 다르게 나타나는 것을 확인할 수 있다. 이는 ITO 박막에 존재하는 캐리어 농도의 차이에 기인하는 것으로, ITO 박막의 캐리어 농도가 높을수록 Burstein-Moss 효과에 의해 폐르미 준위가 높아져 Sn 3d_{5/2} 영역에 나타난 피크가 높은 곳으로 이동하게 되는 것이다[7]. Sn 3d_{5/2} 피크는 Sn⁴⁺(487.1eV) 및 Sn²⁺(486.3eV)의 화학적 상태에 대한 피크들로 분해할 수 있다[8, 9]. 따라서 Burstein-Moss 효과를 고려하여 Sn 3d_{5/2} 피크를 두 가지 상태로 분해함으로써 Sn의 화학적 상태에 대한 비율을 조사할 수 있다. 이 결과로부터, Sn²⁺상태의 비율과 표면에 존재하는 Sn의 비율을 종합하여, 표면에 존재하는 Sn²⁺상태의 비율을 유추해 볼 수 있다.



[그림 4-13] As-grown ITO 박막과 다양한 환경 (O_2 , N_2 , Ar, Vacuum)에서 후열처리한 ITO 박막의 (a) Sn 3d_{5/2} 코어-레벨 X-선 광전자 스펙트럼과 (b) XPS 측정으로부터 분석한 표면의 Sn의 비율과 각분해 XPS 측정으로부터 분석한 표면의 Sn의 비율을 고려한 표면의 Sn²⁺상태의 비율 [J. Kim et al., Curr. Appl. Phys. 17, 1415 (2017).], © Elsevier Publishing. Reproduced with permission. All rights reserved, [4]

[그림 4-13]의 (b)는 as-grown ITO 박막과 다양한 환경에서 후열처리한 ITO 박막의 표면에 존재하는 Sn²⁺의 비율을 나타내는 그래프이다. 표면의 Sn²⁺상태의 비율은 as-grown

박막이 가장 높은 비율을 나타내었다. 후열처리된 ITO 박막은 XPS 분석 결과에서 O₂, N₂, Ar, Vacuum의 순으로 Sn²⁺의 비율이 낮아졌지만, 표면에 존재하는 Sn의 비율과 함께 고려해 보았을 때, as-grown 박막에 비해 두드러진 변화를 보이지는 않았다. 따라서 표면에 존재하는 Sn²⁺상태의 비율은 후열처리 시 낮아지지만, 환경에 의존하지 않는 것을 확인할 수 있다. Sn의 화학적 상태에 따른 형성에너지를 고려해 보면, Sn²⁺ 상태의 형성 에너지는 -280.71 kJ/mol [10]로 Sn⁴⁺상태(-577.63 kJ/mol [10])보다 높다. 따라서 표면에 Sn²⁺상태의 비율이 높을수록 높은 형성에너지에 의해 화학 반응이 더 쉽게 일어날 수 있는 가능성이 있다. 이는 Sn²⁺상태의 비율이 높은 ITO 박막에서 친수성도가 높아졌으며, 대장균의 생식 억제 반응이 보고된 사실로부터 ITO 박막의 화학 반응의 원인을 표면의 형성에너지로부터 유추할 수 있음을 나타낸다[4]. 따라서 각분해 XPS 측정을 이용하여 산화물 박막 표면에 존재하는 구성 원소에 대한 화학적 상태의 검증과 정량 분석을 통해 산화물 박막의 표면의 기능성을 이해할 수 있다.

4-5. 분석 프로그램 및 국내 XPS 장비 보유 현황

국내에서 XPS측정을 할 수 있는 곳은 포항기속기연구소의 방사광을 활용한 측정과 기초 과학지원연구원(KBSI)을 비롯한 실험실 단위에서 보유한 다양한 장치를 활용해서 측정할 수 있다. 많은 경우 측정을 해준 기관에서 기초 분석을 진행할 수 있지만, 측정 결과를 받아와서 본인의 직접 분석할 수도 있다. 이를 위해서는, 장비 제작사에서 제공하는 프로그램 이외에 다양한 open-source 및 상업용 프로그램을 활용하면 된다. 아래 표는 장치 제작사에서 제공하는 이외의 대표적인 XPS 분석관련 프로그램들이다.

[표 4-6] 대표적인 XPS분석 프로그램들

프로그램 이름	Web site (as of Sept. 2020)	기타
CasaXPS	http://www.casaxps.com/	유료 (Site licenses필요함)
XPSpeak41	https://xpspeak.software.informer.com/4.1/	무료
Spectral Data Processor	https://www.xpsdata.com/	유료 XPS international

아래 [표 4-7]은 국내 연구장비 포털(zesus.go.kr)에 등록된 X-선 광전자 분광기들이다.

[표 4-7] 국내 X-선 광전자 분광기 현황(source: zesus.go.kr)

순번	장비명	제작사	모델명	취득 연도	설치 기관명 (설치지역)
1	상압용 광전자분광분석기	SPECS	없음	2014	KBSI(대전)
	AP-XPS				
2	광전자분광기	VG Thermo	K-alpha	2009	KRICT(대전)
	XPS system				
3	X-선 광전자분광기	Kratos	AXIS-NOVA	2006	KRICT(대전)
	Imaging XPS				
4	X-선 광전자분광기	VG Thermo	없음	2009	KRICT(대전)
	XPS				
5	엑스선광전자분광기	VG Thermo	K-alpha	2012	연세대(인천)
	XPS				
6	광전자분광기	Prevac	없음	2016	성균관대(수원)
	XPS/UPS				
7	X선광전자/오제이분광기	Fisons	ESCALAB 220iXL	1996	연세대(서울)
	XPS/AES				
8	엑스레이광전자분광기	VG Thermo	K-alpha	2009	원광대(의산)
	XPS				
9	엑스선광전자분광기	VG Thermo	K-alpha	2013	전자부품연구원 (분당)
	XPS				
10	X선 광전분광기	VG Thermo	K-alpha	2012	KIST(완주)
	XPS				
11	고성능광전자분광기	VG Thermo	K-alpha	2015	KBSI(부산)
	XPS				
12	광전자분광분석기	VG Thermo	K-alpha	2008	구미전자정보 기술원(구미)
	XPS				
13	광전자분광기	VG Scienta	ESCALAB 210	1993	충북대(청주)
	XPS				
14	고성능 X선/UV 광전자	Ulvac	PHI 5000Versa probe	2010	KIST(서울)
	XPS/UPS/AES				
15	전자분광분석기	VG Thermo	UVL-Hi	2011	안동대(안동)
	ESCA				
16	고분해능광전자분광기	Ulvac	PHI 5000	2009	한국세라믹 기술원(진주)
	XPS				
17	X선광전자분광기	VG Thermo	ESCALAB 250Xi	1996	연세대(서울)
	XPS/AES				

순번	장비명	제작사	모델명	취득연도	설치 기관명 (설치지역)
18	반구형전자에너지분석기 e-Energy analyzer	Psp Vac	없음	2010	KRISS(대전)
19	광전자분광기 XPS	VG Scienta	ESCA 2000	1996	경상대(진주)
20	광전자분광표면분석기 XPS	VG Thermo	ESCALAB 250Xi	2013	DGIST(대구)
21	광전자분광기 XPS	VG Thermo	K-alpha	2009	한국생기연 (천안)
22	엑스선광전자분광계 XPS	VG Thermo	ESCALAB 220	1993	KRISS(대전)
23	고온X선광전자분광기 HT-XPS	Ulvac	PHI5000 vesaprobe II	2008	한밭대(대전)
24	X선/극자와선광전자분광 XPS/UPS	Kratos	Ultra DLD	2012	KBSI(대전)
25	광전자분광기 XPS	VG Thermo	Multilab 2000	2005	성균관대(수원)
26	X선광전자분광기 XPS	Kratos	Ultra DLD	2014	서강대(서울)
27	엑스선광전자분광기 XPS	VG Scienta	ESCALAB 200-R	1991	ETRI(대전)
28	광전자분광기 XPS	VG Scienta	R4000	2010	포항공대(포항)
29	X선 광전자분광기 XPS	Kratos	AXIS NOVA	2005	KBSI(대전)
30	엑스선광전자분광기 XPS	VG Thermo	K-alpha	2009	UNIST(울산)
31	XPS XPS	Physical Elec Inc	PHI 5800	2001	KIST(서울)
32	X선광전자분광기 XPS (ESCA)	VG Thermo	Multilab 2000	2003	부경대(부산)
33	X선/UV광전자분광기 XPS/UPS	VG Thermo	ESCALAB 250Xi	2016	IBS(울산)
34	전자분광분석기 ESCA	VG Thermo	ESCALAB 250Xi	2014	한국생기연 (인천)

순번	장비명	제작사	모델명	취득연도	설치 기관명 (설치지역)
35	X선광전자분석기	VG Thermo	Sigma probe	2015	한국생기연 (부산)
	XPS				
36	엑스선광전자분광기	VG Scienta	ESCA 2000	2000	제주대(제주)
	XPS				
37	Micro analysis system	Fisons	ESCALAB 220i	1993	한국원자력 연구원(대전)
	Micro analysis system				
38	X선광전자분광기	VG Thermo	K-alpha	2016	나노종합기술원
	XPS				
39	X선광전자분광기	VG Scienta	없음	1997	부산대(부산)
	XPS				
40	전자분광분석기	VG Thermo	Multilab 2000	2007	충남대(대전)
	XPS				
41	광전자분광분석기	VG Thermo	Multilab 2000	2002	공주대(공주)
	XPS				
42	X선광전자분광기	Ulvac PHI	Quantera SXM	2008	경북대(대구)
	XPS				
43	전자분광분석기	Fermi Inst	없음	2016	서울대(서울)
	ESCA				
44	전자분광분석기	VG Thermo	K-alpha	2014	강원대(춘천)
	ESCA				
45	표면분석장비	VG Scienta	VGECLB 220i	1999	기술표준원 (과천)
	Surface analysis sys				
46	전자분광분석기	VG Scienta	MT500	1995	강원대(춘천)
	ESCA				
47	X-ray광전자분광분석기	VG Thermo	Multilab 2000	2004	전남대(광주)
	ESCA				
48	전자분광분석기	VG Thermo	Multilab 2000	2005	전남대(광주)
	ESCA				
49	광전자분광분석기	VG Thermo	Sigma probe	2008	서울대(서울)
	ESCA				
50	광전자분광기	VG Thermo	K-alpha	2015	KAIST(대전)
	XPS				

4-6. 참고 논문

- [1] N. Vao, K. Hashimoto, A. Fujishima, 1992, 3.
- [2] J. Meyer, S. Hamwi, M. Kröger, W. Kowalsky, T. Riedl, A. Kahn, *Adv. Mater.* 2012, 24, 5408.
- [3] S. W. Liu, Y. Divayana, X. W. Sun, Y. Wang, K. S. Leck, H. V. Demir, *Opt. Express*, OE 2011, 19, 4513.
- [4] T. Y. Ko, A. Jeong, W. Kim, J. Lee, Y. Kim, J. E. Lee, G. H. Ryu, K. Park, D. Kim, Z. Lee, M. H. Lee, C. Lee, S. Ryu, *2D Materials* 2016, 4, 014003.
- [5] C. Jeong, H. Yun, H. Lee, S. Muller, J. Lee, B. S. Mun, *Current Applied Physics* 2016, 16, 73.
- [6] D. Lee, H. Kim, J. W. Kim, I. J. Lee, Y. Kim, H.-J. Yun, J. Lee, S. Park, *Applied Surface Science* 2017, 396, 36.
- [7] D. Lee, J. Hyuck Jang, W. Song, J. Moon, Y. Kim, J. Lee, B. Jeong, S. Park, *2D Mater.* 2020, 7, 025014.
- [8] G. Kim, J. Yoon, H. Yang, H. Lim, H. Lee, C. Jeong, H. Yun, B. Jeong, E. Crumlin, J. Lee, J. Lee, H. Ju, B. S. Mun, *Journal of Applied Physics* 2016, 120, 205305.
- [9] F. J. Morin, *Phys. Rev. Lett.* 1959, 3, 34.
- [10] E. Strelcov, Y. Lilach, A. Kolmakov, *Nano Letters* 2009, 9, 2322.
- [11] J. Zhou, Y. Gao, Z. Zhang, H. Luo, C. Cao, Z. Chen, L. Dai, X. Liu, *Scientific Reports* 2013, 3.
- [12] M. C. Larciprete, M. Centini, S. Paoloni, I. Fratoddi, S. A. Dereshgi, K. Tang, J. Wu, K. Aydin, *Sci Rep* 2020, 10, 11544.
- [13] L. L. Fan, S. Chen, Z. L. Luo, Q. H. Liu, Y. F. Wu, L. Song, D. X. Ji, P. Wang, W. S. Chu, C. Gao, C. W. Zou, Z. Y. Wu, *Nano Lett.* 2014, 14, 4036.
- [14] D. Lee, D. Yang, H. Kim, J. Kim, S. Song, K. S. Choi, J.-S. Bae, J. Lee, J. Lee, Y. Lee, J. Yan, J. Kim, S. Park, *J. Phys. Chem. C* 2020, *acs.jpcc*. 0c03038.
- [15] D. Lee, H. Kim, J. W. Kim, I. J. Lee, Y. Kim, H.-J. Yun, J. Lee, S. Park, *Applied Surface Science* 2017, 396, 36.
- [16] J. Jeong, N. Aetukuri, T. Graf, T. D. Schladt, M. G. Samant, S. S. P. Parkin, *Science* 2013, 339, 1402.
- [17] W.-K. Hong, J. B. Park, J. Yoon, B.-J. Kim, J. I. Sohn, Y. B. Lee, T.-S.

- Bae, S.-J. Chang, Y. S. Huh, B. Son, E. A. Stach, T. Lee, M. E. Welland, Nano Letters 2013, 13, 1822.
- [18] H. Yoon, M. Choi, T.-W. Lim, H. Kwon, K. Ihm, J. K. Kim, S.-Y. Choi, J. Son, Nature Mater 2016, 15, 1113.
- [19] G. Kim, J. Yoon, H. Yang, H. Lim, H. Lee, C. Jeong, H. Yun, B. Jeong, E. Crumlin, J. Lee, J. Lee, H. Ju, B. S. Mun, Journal of Applied Physics 2016, 120, 205305.
- [20] S. Shen et al., Energy Environ. Sci. 9, 2744 (2016).
- [21] S. M. Yakout, J. Supercond. Nov. Magn. (2020) (doi: 10.1007/s10948-020-05545-8)
- [22] W. Wu et al., Sci. Technol. Adv. Mater. 16, 023501 (2015).
- [23] A. Serrano et al., J. Phys. Chem. C 122, 16042 (2018).
- [24] A. V. Ramos et al., J. Appl. Phys. 100, 103902 (2006).
- [25] K. Yokota et al., Jpn. J. Appl. Phys. 25, 1608 (1986).
- [26] S. L. T. Andersson et al., J. Phys. Chem. 93, 4913 (1989).
- [27] N. S. McIntyre et al., Anal. Chem. 49, 1521 (1977).
- [28] T. Fujii et al., Phys. Rev. B 59, 3195 (1999).
- [29] D. Brion Appl. Surf. Sci. 5, 133 (1980).
- [30] J. C. C. Fan et al., J. Appl. Phys. 48, 3524 (1977).
- [31] R. X. Wang et al., J. Appl. Phys. 97, 033504 (2005).
- [32] O. Warschkow et al., J. Am. Ceram. Soc. 85, 213 (2002).
- [33] W. Jian et al., Inorg. Chem. Front. 6, 2660 (2019).
- [34] D. Astruc, Chem. Rev. 120, 461 (2020).
- [35] H. Lee, RSC Adv. 4, 41017 (2014).
- [36] J. Y. Kim et al., Chem. Commun. 46, 439 (2010).
- [37] J. Kim et al., New Phys.: Sae Mulli 67, 903 (2017).
- [38] G. Ertl et al., Appl. Surf. Sci. 5, 49 (1980).
- [39] F. C. Lee et al., J. Phys. Chem. C 120, 13638 (2016).
- [40] D. Tahir et al., J. Phys.: Condens. Matter 24, 175002 (2012).
- [41] R. D. Holmes et al., J. Chem. Thermodyn. 21, 351 (1989).
- [42] E. Z. Kurmaev et al., Phys. Rev. B 52, 2390 (1995).
- [43] K. Zhong et al., RSC Adv. 2, 11520 (2012).
- [44] R. X. Wang et al., J. Appl. Phys. 97, 033504 (2005).
- [45] R. Narayanan et al., Nano Lett. 4, 1343 (2004).

- [46] R. Narayanan et al., *J. Am. Chem. Soc.* 126, 7194 (2004).
- [47] K. H. Park et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* 46, 1152 (2007).
- [48] Ingle, J. D. J.; Crouch, S. R. (1988). *Spectrochemical Analysis*. New Jersey: Prentice Hall and IUPAC, Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the “Gold Book”) (1997). Online corrected version: (2006–) “Beer–Lambert law”. doi:10.1351/goldbook.B00626
- [49] <http://www.xpsfitting.com/2013/11/eal-electron-effective-attenuation.html> (as of Oct. 2020)
- [50] <http://www.xpsfitting.com/2013/11/inelastic-mean-free-path-calculations.html> (as of Oct. 2020)
- [51] H. Kersell et al., *J. Am. Chem. Soc.* 142, 8312 (2020).
- [52] N. Beiraghdar et al., *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 75, 383 (2015).
- [53] S. Royer et al., *ChemCatChem* 3, 24 (2011).
- [54] J. Kim et al., *Curr. Appl. Phys.* 17, 1415 (2017).
- [55] H.-J. Choi et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces* 8, 997 (2016).
- [56] CasaXPS Manual 2.3.15 Rev 1.0, Casa Software Ltd. (2009).
- [57] J. Kim et al., *J. Phys. D: Appl. Phys.* 48, 395307 (2015).
- [58] M. Di Giulio et al., *Mater. Sci. Forum* 203, 143 (1996).
- [59] M. A. Stranick et al., *Surf. Sci. Spectra* 2, 45 (1993).
- [60] D. R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 84th ed., CRCPress (2003).

제5장

Advanced XPS

저자 :

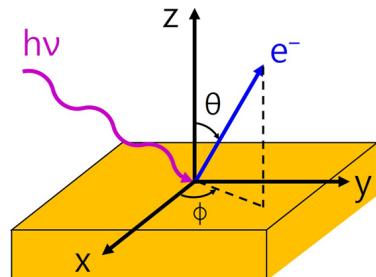
제5장 Advanced XPS

5-1. 각도 분해 X-선 광전자 분광법(AR-XPS: angle-resolved XPS)

각도 분해 X-선 광전자 분광법, 즉 AR-XPS는 광전자의 방출 각도([그림 5-1]의 θ , ϕ)에 따라 특정 원소의 내각 준위(core-level) 스펙트럼을 얻는 기법이다. 방출 각도에 따른 스펙트럼의 세기 변화로부터 시료의 깊이에 따른 성분비를 알아내거나 광전자 회절을 이용하여 표면의 결정 구조를 알아낼 수 있다. 본 절에서는 전자에 대해 소개하고, 후자는 5-2절에서 따로 소개하도록 한다.

시료 표면의 수직 방향과 이루는 광전자의 방출 각도 θ 가 바뀌면 시료의 유효 탈출 깊이가 바뀌

기 때문에, 시료 표면으로부터의 깊이에 따라 변하는 시료의 성분비를 알아낼 수 있다. 특히, XPS가 표면에 민감하기 때문에, 초박막(ultrathin film)의 두께를 측정하는 데 널리 사용된다. 또한, 방사광을 이용하면 경 X-선 영역(3 keV 이상)에서 광전자의 탈출 깊이를 늘릴 수 있어서 더 두꺼운 박막이나 초격자(super lattice) 등을 비파괴적으로 분석할 수 있다. 실험실에서도 광원의 세기 및 분해능이 방사광만큼 좋지 않지만 Ag L α (= 2984.3 eV), Cr K α (= 5414.7 eV) 등의 X-선 광원을 사용하여 같은 일을 할 수 있다.



[그림 5-1] 광전자의 방출 각도에 대한 좌표계.

5-1-1. 초박막의 두께 측정

광전자의 방출 각도 θ 를 바꾸면 $1/\cos\theta$ 만큼 그 탈출 깊이가 줄어들어 표면에 가까운 성분의 XPS 스펙트럼의 세기가 더 깊은 곳에 있는 성분보다 늘어난다. 이를 이용하면 광전자의 탈출 깊이보다 얇은 초박막의 두께를 측정할 수 있다. [그림 5-2]와 같이 A 원소로 된 기판 위에 두께 t의 B 원소로 된 초박막을 가지고 원소 A와 B의 스펙트럼을 방출 각도 θ 에서 측정하면, 시료 표면에서의 깊이 z에서 방출된 광전자의 세기는 초박막에서의 각각의 감쇠 거리(attenuation length) $\lambda_{A,B}$ 에 의해 기하급수적으로 감소하므로, 그 전체 세기 I_A , I_B 는 각각 다음과 같이 식 (5-1)로 주어질 것이다.

$$I_A = I_A^\infty e^{-t/\lambda_A \cos\theta}, \quad I_B = I_B^\infty (1 - e^{-t/\lambda_B \cos\theta}) \quad \dots \quad (5-1)$$

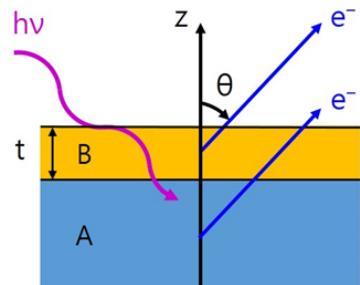
여기서 $I_{A,B}^\infty$ 는, 제3장 4절의 식 (3-7)에서 보듯이, 물질의 두께가 무한대일 때의 스펙트럼의 세기이다. 따라서 두께 t는 다음과 같이 주어진다.

$$t = \lambda_A \cos\theta \ln(I_A^\infty / I_A) = \lambda_B \cos\theta \ln[I_B^\infty / (I_B^\infty - I_B)] \quad \dots \quad (5-2)$$

SiO_2/Si 에서 Si 2p 스펙트럼의 예에서와 같이 광전자의 운동 에너지가 비슷하여 감쇠 거리 λ_A 와 λ_B 가 거의 같으면, A와 B의 스펙트럼 세기 비율 $R = I_B / I_A$ 은 다음과 같다.

$$R = R^\infty (e^{t/\lambda_A \cos\theta} - 1) \quad \dots \quad (5-3)$$

[그림 5-2]의 (a)는 GaAs 기판 위의 산화막에 대한 As 3d 스펙트럼을 각도에 따라 측정한 것으로 [5-1], 광전자의 방출 각도 θ 가 커질수록 산화막의 스펙트럼 세기가 커짐을 볼 수 있다. GaAs와 산화막의 스펙트럼 세기 비율을 식(5-3)에 따라 곡선 맞추기를 하면 두께 t의 값을 감쇠 거리 λ_A 의 값으로 결정할 수 있다. 시료 안에서의 광전자의 감쇠 거리는 전자의 비탄성 평균 자유 거리에 전자의 탄성 충돌 효과 및 기하학적 실험 조건 등을 포함한 것으로 여기서 소개한 분석 방법에 적합한 물리량이다[5-2]. 두께를 알고 있는 표준 시료로부터 감쇠 거리를 알아내서 미지의 초박막 시료의 두께를 알아낼 수도 있겠지만, 여의치 않은 경우가 많다. 이런 경우에는, 물질의 종류 및 광전자의 운동 에너지에 따른 감쇠 거리를 계산해주는 소프트웨어를 활용할 수 있다[5-3, 5-4].

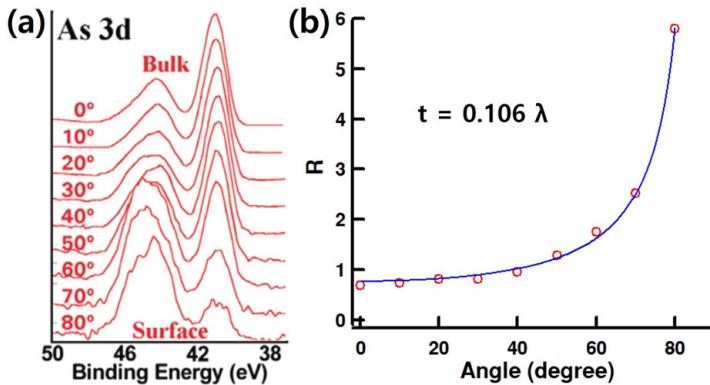


[그림 5-2] 기판 A와 두께 t인 초박막 B에서 θ 의 각도로 방출되는 광전자의 모식도.

5-1-2. 깊이 분석도(Depth Profile)

박막 시료의 표면으로부터의 깊이에 따른 성분을 분석하는 기법으로 널리 쓰이는 것은, 시료 표면을 이온 스퍼터링(sputtering)을 통해 깨어내면서 XPS나 AES(Auger Electron Spectroscopy: 오제 전자 분광법)를 통해 정량 분석을 하는 것이다. 이 기법은 스퍼터링에 의해 표면이 우둘투둘해지고, 시료를 구성하는 원소들마다 이온에 의해 깨여나가는 정도가 다르며, 깨여나간 원소가 다시 시료에 달라붙는 경우도 있기 때문에, 깊이 분해능이 좋지 않고 성분비 오차가 매우 크다 [5-5]. 이 단점을 극복하기 위해서는 비파괴적 방법이

필요한데, 그 중 하나로 ARXPS 기법을 들 수 있다. ARXPS는 광전자의 감쇠 거리로 인해 표면에서 깊게 떨어진 부분을 분석해내기는 어려운데, 그 깊이 분해능은 $\Delta z/z = 0.81$ 로 알려져 있다[5-6].



[그림 5-3] (a) 광전자의 방출 각도에 따른 GaAs 기판 위의 산화막의 As 3d XPS 스펙트럼[5-1-1]. (b) 기판에 대한 산화막의 스펙트럼 세기 비율을 식 (5-1-3)에 의해 곡선 맞추기를 하여 구한 산화막의 두께 $t = 0.106\lambda$.

어떤 시료를 구성하는 원소의 농도가 시료 표면으로부터의 깊이에 따라 $n(z)$ 로 주어진다고 하자. 모든 깊이 z 에 대하여 $n(z)$ 를 구할 수는 없기 때문에, [그림 5-4]와 같이 두께 t 의 평판 안에서는 농도가 일정하다고 가정하자. 이 원소의 XPS 스펙트럼 면적은 이 농도에 비례하고, 깊이 z 에 있는 XPS 신호는 $e^{-z/\lambda \cos \theta}$ 만큼 줄어들 것이기 때문에, 시료 전체로부터 얻는 방출 각도 θ 방향의 스펙트럼 면적 $I(\theta)$ 는 다음과 같다.

$$I(\theta) = I_0 \sum_{k=0}^{\infty} n(kt) e^{-kt/\lambda \cos \theta} = I_0 \sum_{k=0}^{\infty} n_k T(\theta)^k \quad (5-4)$$

이제, 깊이 분석도는 여러 방출 각도에 대해 $I(\theta)$ 를 측정하고, 이를 적절히 설명할 수 있는 n_k 를 얻으면 된다.

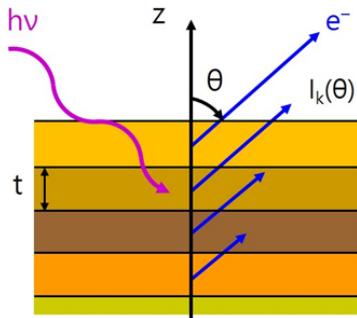
최대 엔트로피 방법(MEM: maximum entropy method)은 측정한 $I(\theta)$ 값들에 가장 가능성 높은 $n(z)$ 값을 제시한다. 이 방법은

$$Q = \sum_j \frac{[I_m(\theta_j) - I_c(\theta_j, n_k)]^2}{2\sigma_j^2} - \alpha \sum_{k=0}^{\infty} [n_k - n_k^0 - n_k \ln(n_k/n_k^0)] \quad (5-5)$$

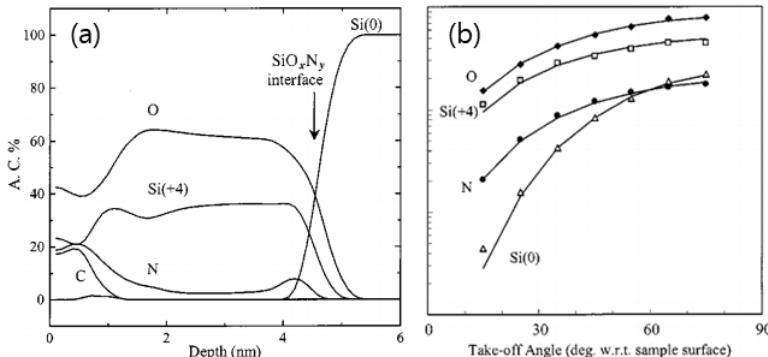
를 최소화하는 것이다[5-7]. 앞항은 측정된 $I_m(\theta_j)$ 에서 n_k 로부터 계산된 $I_c(\theta_j)$ 를 차이의 제곱을 그 분산 σ_j^2 만큼 보정한 χ^2 항이며, 뒷항은 엔트로피를 뺀 것이고, n_k^0 는 초기값이다. α 는 과최적화(overfitting)를 막기 위한 정규화(regularization) 매개변수로, 적절한 값을 취해야 의미 있는 결과를 얻을 수 있다.

[그림 5-5]의 (a)는 Si에 O₂, NO, ¹⁵N₂ 이온을 차례로 주입시켜 만든 SiO_xN_y 박막의 깊이 분석도를 보인 것이고, (b)는 이로부터 AR-XPS 스펙트럼의 계산한 세기(실선)와 측정한 세기를(각종 기호)를 보인 것이다[5-8]. [그림 5-5]의 (b)에서 보듯이, MEM으로 AR-XPS 스펙트럼의 세기를 잘 설명할 수 있음을 알 수 있다. 또한, 이차 이온 질량 분광법(SIMS: secondary ion mass spectroscopy)에 의한 깊이 분석도와도 좋은 일치를 보여준다.

MEM에 의한 AR-XPS 깊이 분석에는 다음과 같이 몇 가지 주의할 점이 있다. 우선, AR-XPS 스펙트럼 세기는 수 퍼센트 이내의 오차로 측정되어야 한다[5-6]. 다음은 적절한 정규화 매개변수 α 값을 취해야 한다[5-7]. 마지막으로 MEM은 너무 예리한 계면을 예측하는 경향이 있다는 점이다[5-6]. 이 점들을 염두에 두고 물리적으로 의미 있는 결과를 얻을 수 있도록 주의 깊은 측정과 계산이 이루어져야 한다.



[그림 5-4] 시료 표면에서의 깊이에 따라 불균일한 성분비를 갖는 시료의 XPS 스펙트럼 세기를 설명하기 위한 모형.



[그림 5-5] (a) Si 기판 위에 이온 주입 방법으로 기른 4 nm 두께의 SiO_xN_y 박막의 깊이 분석도. (b) ARXPS로 측정된 스펙트럼 세기((각종 기호)와 (a)의 깊이 분석도를 이용하여 얻은 스펙트럼 세기(실선)의 비교[5-8].

5-2. X-선 광전자 회절(XPD: X-Ray Photoelectron Diffraction)

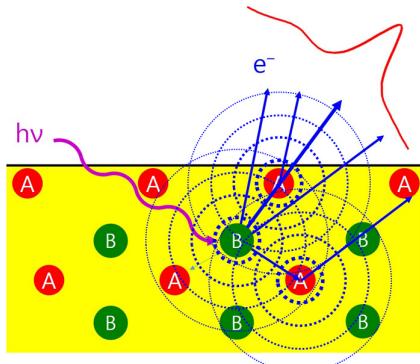
광전 효과에 의해 내각 준위에서 방출된 광전자는 [그림 5-6]과 같이 주변의 이온 및 전자들과 산란을 일으킨다. 이에 광전자의 방출 각도에 따라 그 세기를 측정하면, X-선 회절(XRD: x-ray diffraction), 광역 X-선 흡수 미세 구조(EXAFS: extended x-ray absorption fine structure), 저에너지 전자 회절(LEED: low-energy electron diffraction) 등과 같이 결정 구조에 대한 정보를 준다[5-9]. 이를 X-선 광전자 회절(XPD: x-ray photoelectron diffraction)이라 하며, 다른 구조 분석 기법들과 차별되는 장점은 다음과 같다.

5-2-1. 표면에 민감

광전자의 탈출 깊이가 수 nm 이하이기 때문에 XRD에 비해 텅어리(bulk)와 다른 표면 구조를 알아내는 데에 용이하다.

5-2-2. 데이터 해석 용이

에너지가 낮아(100 eV 근처) 다중(multiple) 산란을 고려해야 하는 LEED에 비해 광전자의 운동 에너지가 보통 500 eV 이상이기 때문에 단일(single) 산란만 고려해도 된다. 또한, [그림 5-6]에 보인 것과 같이 인접 이온을 향한 진행 방향으로 산란되는 전방(forward) 산란이 아주 강해 XPD 데이터로부터 3차원 표면 구조를 직관적으로 파악할 수 있다는 장점이 있다.



[그림 5-6] XPD의 모식도. 특정 원소 B의 내각 준위에서 방출된 광전자는 그 주변에 있는 이온이나 전자들과 산란하여 간섭 무늬를 만들게 된다. 광전자의 방출 각도에 따른 세기 변화를 그림 위쪽에 빨간 선으로 보였고, 전방 산란이 강해 최인접 이온의 방향으로 광전자가 많이 방출된다.

5-2-3. 국소적 성격

XPD는 EXAFS와 마찬가지로 내각 준위 전자와 관련되어 있기 때문에 XRD나 LEED 와 달리 국소적 성격을 띤다. 즉, XPD 패턴이 광전자가 발생한 이온의 주변 구조에 의해 결정된다. 따라서 간섭무늬가 XRD나 LEED에서처럼 장거리 질서(long-range order)를 필요로 하지 않아, 시료 표면에 흡착된 이온이나 분자의 위치와 방향을 측정하는 데에 매우 효과적이다.

5-2-4. 화학 상태에 따른 구조 분석

표면에 흡착된 이온은 여러 화학 상태에 놓일 수 있는데, XPS 스펙트럼의 화학적 이동을 이용하여 각각의 화학 상태에 대한 XPD 패턴을 얻을 수 있어 구조 분석을 용이케 한다.

5-2-5. 3차원 표면 구조 파악

또한, 방사광에서 X-선 에너지를 바꾸면서, 즉 광전자의 파장을 바꾸면서 XPD의 세기 변화를 측정하여 계산과 비교하면 주변 이온들과의 거리를 정확히 알 수 있어서 시료 표면의 정확한 3차원 구조를 제공할 수 있다. 이는 표면 구조에 대한 다른 분석 장비와 차별되는 장점이라 할 수 있다. 하지만 XPD 패턴은 시료 위에서의 X-선 빔 크기에 대해 모두 더해서 나오는 것이기 때문에, 빔 크기 안에 구조가 다르거나 구조는 같지만 방향이 다른 여러 구역(domain)들이 섞여 있을 경우도 고려하여 분석을 해야 하는 단점도 있다.

XPD 패턴의 정확한 계산을 위해서는 다중 산란 계산을 해야 한다. 하지만 다중 산란은 단일 산란이 여러 번 반복된 것으로 생각할 수 있으므로, 간단한 이해를 위해 단일 산란 이론을 소개하면 다음과 같다. 운동량 \vec{k} 인 광전자의 세기 $I(\vec{k})$ 는 파동 함수가 평면파라고 가정했을 때, 산란되지 않고 나온 광전자의 파동 함수와 j 위치에 있는 이온에 의해 산란된 광전자의 파동 함수의 합의 제곱으로 식 (5-5)와 같이 주어진다.

$$I(\vec{k}) \propto \int \left| \hat{\epsilon} \cdot \hat{k} e^{-L/2\lambda} + \sum_j \frac{\hat{\epsilon} \cdot \hat{r}_j}{r_j} |f_j(\theta_j)| W_j e^{-L_j/2\lambda + i[kr_j(1 - \cos\theta_j) + \psi_j(\theta_j)]} \right|^2 d\hat{\epsilon} \quad \dots \quad (5-5)$$

$$+ \sum_j \int (\hat{\epsilon} \cdot \hat{r}_j)^2 \frac{|f_j(\theta_j)|^2}{r_j^2} (1 - W_j^2) e^{-L_j/\lambda} d\hat{\epsilon}$$

여기서 $\hat{\epsilon}$ 는 X-선의 편광 방향, L 은 시료 안에서의 광전자의 이동 거리, λ 는 광전자의 감쇠 거리, \vec{r}_j 는 j 이온의 위치 벡터, 위상 이동 $\psi_j(\theta_j)$ 를 포함하는 산란 인자 $f_j(\theta_j)$, θ_j 는 산란 각도, W_j 는 이온의 열적 진동에 의한 효과를 나타내는 디바이-왈러(Waller) 인자이다. 위 식의 두 번째 항은 디바이-왈러 인자가 자신과의 곱에는 포함되지 않는다는 것을 보정하기 위한 것이다. 산란 인자 $f_j(\theta_j)$ 는 실제 고체 안에서의 퍼텐셜을 알아야 하지만, 자유 원자와의 산란 인자를 사용해도 계산 결과가 그리 다르지 않으며, 실제로 전방 산란에 큰 값을 준다고 알려져 있다. 자유 원자와의 산란 인자 값은 참고문헌 [5-10]에 계산되어 있다. 온도에 따른 디바이-왈러 인자 $W_j(T)$ 는 산란에 의한 \vec{k} 의 변화와 온도에 의해 이온이 진동하는 것에 따른 위치 변화의 제곱의 평균 $\overline{U_j^2(T)}$ 에 다음과 같이 의존한다.

$$W_j(T) = \exp[-\Delta k_j^2 \overline{U_j^2(T)}] = \exp[-2k^2(1 - \cos\theta_j) \overline{U_j^2(T)}] \dots \quad (5-6)$$

광전자의 운동 에너지가 커서 전방 산란이 대부분일 경우에는 θ_j 가 0 근처일 때에만 중요해서 $W_j(T)$ 의 값은 1에 가깝다. 따라서 XPD의 경우에는 진동에 의한 효과를 무시해도 된다.

식 (5-5)를 계산하는 데에는 XPD의 국소적 성격 때문에 광전자가 발생한 이온을 중심으로 주변의 많은 이온들을 계산에 포함시켜야 한다. 적절한 개수의 이온들을 계산에 포함시켜 그 계산 효율을 높이기 위해서는 보통 다음과 같은 방법을 쓴다. 광전자는 시료 안에서의 이동 거리에 따라 그 개수가 기하급수적으로 줄어들기 때문에 이동 거리 한계 d_{\max} 를 정하고,

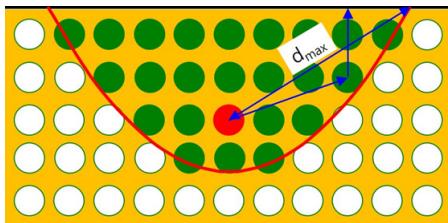
한 번 산란하여 시료를 탈출할 때까지의 최소 거리가 d_{\max} 보다 작은 이온들만 계산에 포함시킨다. 그러면 [그림 77]의 빨간 선과 같은 포물면이 그 경계면이 된다.

XPD 패턴의 다중 산란 계산을 온라인으로 실행할 수 있는 웹사이트가 [5-11]에 개설되어 있으며, 이에 대한 참고문헌은 [5-12]이다.

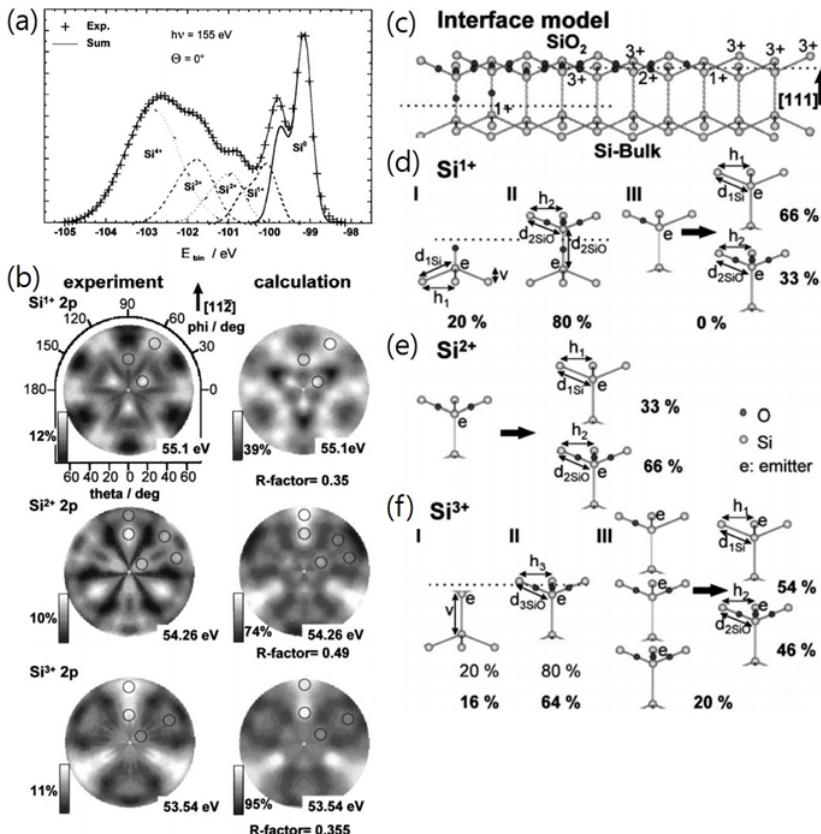
XPD의 한 예가 [그림 5-8]으로 XPD를 통해 Si(111) 표면의 초기 산화 단계에서의 계면 구조를 분석한 것이다[5-13].

[그림 5-8]의 (a)에서와 같이 Si 2p 스펙트럼의 곡선 맞추기를 통해 Si^0 , Si^{1+} , Si^{2+} , Si^{3+} , Si^{4+} 등의 산화 상태에 대한 면적을 얻고, 광전자의 방출 각도에 대해 그 세기를 나타내면 [그림 5-8]의 (b)의 왼쪽과 같은 패턴을 얻을 수 있다. 그 오른쪽은 계면의 여러 구조 모형을 갖고(이 계면 밑은 Si 덩어리 구조를 그대로 가지고 있다고 가정한다) 다중 산란 계산을 하여 R 인자 분석을 통해 얻은 최적의 결과이다. Si^{1+} 의 패턴에서 보듯이 Si(111) 표면의 육각형 패턴도 있지만, 전체적으로는 3겹(3-fold) 대칭 구조를 보여준다. [그림 5-8]의 (c)가 이를 통해 얻은 계면 구조 모형이다. (d)-(f)는 각 Si 산화 상태의 가능한 구조 모형 및 그 기여도를 나타낸다. 이상과 같이 $\text{SiO}_2/\text{Si}(111)$ 과 같이 여러 산화 상태로 구성된 복잡한 계면의 경우에도 XPD를 활용하면 그 구조를 쉽사리 알아낼 수 있다는 장점이 있다.

특히, [그림 5-8]의 (c)에서 보듯이 SiO_2 산화막에 장거리 질서가 없는 경우여서 LEED로 그 구조를 파악할 수 없고, $\text{SiO}_2/\text{Si}(111)$ 계면 구조는 주사 터널링 현미경(STM)으로 파악할 수 없기 때문에 XPD가 이런 구조를 파악할 수 있는 유일한 기법이라 할 수 있다.



[그림 5-7] XPD 계산에 사용되는 클러스터의 모식도. 광전자의 세기는 시료 안에서 이동한 거리에 대해 기하급수적으로 감소하므로, 이동한 총거리가 d_{\max} 보다 작은 경우만 고려한다. 그림과 같이 빨간 원의 이온에서 방출된 광전자의 최소 이동 거리가 d_{\max} 인 점의 집합은 빨간 선으로 나타낸 포물면이고, 이 포물면 안의 이온들(녹색 원)만 계산에 포함된다.



[그림 5-8] (a) $h\nu = 155$ eV에서 얻은 $\text{Si}(111)$ 표면 산화막의 $\text{Si} 2p$ 내각 준위 XPS 스펙트럼. 최소 자승법에 의한 곡선 맞추기를 통해 각각의 산화 상태에 해당하는 스펙트럼 면적을 얻어낸다. (b) 광전자의 방출 각도에 대한 $\text{Si} 2p$ XPD 투영도. 왼쪽 칼럼은 실험 결과. 오른쪽 칼럼은 여러 구조 모형에 대해 R 인자 분석을 통해 최적화한 다중 산란 계산 결과. (c) $\text{SiO}_2/\text{Si}(111)$ 의 계면 모형의 개괄도. 각각의 산화 상태에 대한 XPD를 설명하기 위한 클러스터 모형들의 기여도 및 매개변수: (d) I: 20%, $h_1 = 2.32 \text{ \AA}$, $d_{1\text{Si}} = 2.48 \text{ \AA}$; II: 80%, $h_2 = 2.21 \text{ \AA}$, $d_{2\text{SiO}} = 3.30 \text{ \AA}$. (e) $h_1 = 2.54 \text{ \AA}$, $d_{1\text{Si}} = 2.67 \text{ \AA}$, $h_2 = 2.21 \text{ \AA}$, $d_{2\text{SiO}} = 3.30 \text{ \AA}$. (f) I: 16%, $v = 2.35 \text{ \AA}$; II: 64%, $h_3 = 2.21 \text{ \AA}$, $d_{3\text{SiO}} = 3.30 \text{ \AA}$; III: 20%, $h_{1,2} = 2.21 \text{ \AA}$, $d_{1\text{Si}} = 2.35 \text{ \AA}$, $d_{2\text{SiO}} = 3.30 \text{ \AA}$.

5-3. 참고문헌

- [1] <https://assets.thermofisher.com/TFS-Arts/CAD/Application-Notes/D16069~.pdf>.
- [2] C. J. Powell, "Practical guide for inelastic mean free paths, effective attenuation lengths, mean escape depths, and information depths in x-ray photoelectron spectroscopy", *J. Vac. Sci. Technol. A* 38, 023209 (2020).
- [3] https://www-s.nist.gov/srd_online/index.cfm?fuseaction=home.main&productID=SRD8_2v1.3.
- [4] <https://www.nist.gov/system/files/documents/srd/ SRD82UsersGuideV1-3.pdf>.
- [5] S. Hofmann, "Sputter depth profile analysis of interfaces", *Rep. Prog. Phys.* 61, 827 (1998).
- [6] P. J. Cumpson, "Angle-resolved XPS and AES: depth-resolution limits and a general comparison of properties of depth-profile reconstruction methods", *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 73, 25 (1995).
- [7] A. K. Livesey, G. C. Smith, "The determination of depth profiles from angle-dependent XPS using maximum entropy data analysis", *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 67, 439 (1994).
- [8] J. P. Chang, M. L. Green, V. M. Donnelly, R. L. Opila, J. Eng Jr., J. Sapjeta, P. J. Silverman, B. Weir, H. C. Lu, T. Gustafsson, and E. Garfunkel, "Profiling nitrogen in ultrathin silicon oxynitrides with angle-resolved x-ray photoelectron spectroscopy", *J. Appl. Phys.* 87, 4449 (2000).
- [9] D. P. Woodruff, "Adsorbate structure determination using photoelectron diffraction: Methods and applications", *Surf. Sci. Rep.* 62, 1 (2007).
- [10] M. Fink and A. C. Yates, "Theoretical electron scattering amplitudes and spin polarizations: Selected targets, electron energies 100 to 1500 eV", *At. Data Nucl. Data Tables* 1, 385 (1969); M. Fink and J. Ingram, *At. Data Nucl. Data Tables* 4, 129 (1972); D. Gregory and M. Fink, *At. Data Nucl. Data Tables* 14, 39 (1974).
- [11] <http://garciaabajo-group.icfo.es/widgets/edac>.
- [12] F. J. Garcia de Abajo, M. A. Van Hove, and C. S. Fadley, "Multiple scattering of electrons in solids and molecules: A cluster-model approach", *Phys. Rev. B* 63, 075404 (2001).
- [13] S. Dreiner, M. Schürmann, C. Westphal, and H. Zacharias, "Local atomic environment of Si suboxides at the SiO₂/Si(111) interface determined by angle-scanned photoelectron diffraction", *Phys. Rev. Lett.* 86, 4068

장비교재시리즈 ⑤

X-선 광전자 분광 분석법의 기본 원리 및 응용

발행일	2020년 12월 25일
발행인	한국기초과학지원연구원장
지은이	윤형중, 박용섭, 박성균, 김형도
디자인/제작	디자인달
발행처	한국기초과학지원연구원
주 소	34133 대전광역시 유성구 과학로 169-148 www.kbsi.re.kr
ISBN	979-11-955456-6-7

- * 이 책의 저작권은 한국기초과학지원연구원에 있습니다.
- * 한국기초과학지원연구원의 허락이나 동의없이는
이 책에 실린 사진이나 내용을 무단으로 사용할 수 없습니다.
- * 이 책은 한국기초과학지원연구원에서 시행한
KBSI 연구장비 아카데미 사업의 지원을 통해 발간했습니다.