

Electron Spectroscopy의 概念과 応用

崔 相 三

한국과학기술연구소 응용광학연구소

Principle and Application of Photoelectron Spectroscopy

Sang-Sam Choi

Applied Optics Lab., Korea Institute of Science and Technology

(1974. 7. 1. 接受)

I. 序 論

고체표면에 입사된 photon에 의하여 그 표면으로부터 전자가 방출된다는것은 오래전부터 설명되어 왔으나 근래에 이르기까지 이 근본적 현상을 이용하는 범위는 Radiation Detector, Photomultiplier, Photovoltaic 그리고 Photoconductive Cells 등으로 한정되어 왔다. 실제로 방출된 전자가 모체에 대한 많은 정보를 제공하고 있다는것을 인식하기는 최근 10여년에 지나지 않았다. Einstein 이론의 예언은 방출된 전자의 에너지가 양자에너지($h\nu$)와 전자결합에너지의 차이와 같다는 것이다. 그러나 실제 전자에너지 측정의 결과는 위의 에너지 차이와 동일하지는 않았다. 그 이유는 전자가 모체로부터 방출될 때 많은 충돌을 받게되어 원래의 에너지를 다소 상실하는 때문이다. 1960년대 초기에 Sweden의 Siegbahn(1967)이 고성능의 Electron Energy Analyzer를 제작하여 모체로부터 방출되는 전자에너지를 측정한 결과 많은 전자가 충돌을 받는 반면에 일부의 전자는 충돌을 받지 않는 경우가 있음을 입증했다. Siegbahn과 그 동료들은 이 방법을 더 개발하여 화학분석(ESCA)에 매우 유력한 장치로써 응용하였다. 이의 응용분야는 고체표면의 원자 및 분자의 adsorption 검출과 근래에 알려진 연구결과로는 유기물질의 구조연구, 많은 수의 compound의 chemical shift 측정, total protein 측정 그리고 pollutant 검출등에 이용되는 것으로 알려지고 있다(Hercules, 1972).

또한 방출된 전자를 측정하여 여러가지 정보를 얻는 방법에는 위에 말한 ESCA 외에 특히 고체표면의 연구에 많이 이용되는 Auger electron spectroscopy가 있다. 이것은 고체표면원자의 여러가지 형태의 excitation energy 관제를 이용하여 표

면상태의 compound를 검출하는 것이다. 현재 이 방법은 thin film의 분석, 반도체장치, 금속 그리고 표면화학에 이용되고 있다. 이 이외에 방출된 전자 energy를 분석하는 방법으로써 ESD(Electron Stimulated Desorption)가 있는데 이것은 작은 energy(100eV)를 이용하여 표면 ions과 원자를 desorb시킨다(Madey and Yates, 1971). FES(Field Emission Spectroscopy)는 전장을 걸어서 방출된 전자 energy 분포를 측정하는 것으로써 이에 따른 FES의 energy distribution curve는 금속표면에 흡수된 species에 매우 예민하다. INS(Ion Neutralization Spectroscopy)는 속도가 느린 ion이 고체표면에 충돌될 때 neutralization process로써 전자등이 방출되며 이들의 에너지를 분석하는데 그 특징이 있다.

II. 原 理

Electron Spectroscopy에는 위에 말한 바와 같이 여러 방법이 있고 그 응용가치에 따라 방법이 조금씩 달라지나 방출된 원자가 주는 information을 이용하는 원리면에서는 동일하다. ESCA 경우에 있어서는 X-ray를 조사하여 원자의 inner shell로부터 원자를 방출시킨다. 이 방출전자의 운동에너지를 정확하게 측정하고 기지의 photon energy를 감안하여 그 결합에너지를 계산함으로써 element의 성분을 알 수 있다. 또한 결합에너지의 약간의 변화(chemical shift)는 그 element의 chemical environment에 대한 정보를 제공하기도 한다. 예를 들면 금속원자의 산화는 valence electron을 제거하게 되고 남아있는 전자는 고정된 nuclear charge에 의해 더욱 견고히 계속되어짐으로 측정된 결합에너지가 증가하게 된다. 또한 고도의

electronegative 한 요소는 valence 층의 전자밀도를 감소시키고 이로 인하여 inner levels 을 보다 강력히 결속시킴으로써 측정되는 결합에너지가 증가한다. Fig. 1은 전자가 고체로부터 방출될 때 schematic energy diagram과 운동에너지의 결합관계를 말해 준다. 이 때 X-ray는 측정물질의 표면에서부터 깊게 입사할 때 물질속에서 전자를 방출시키게 되므로 일부의 전자는 내부의 충돌에 의해 운동 에너지를 잃게되고 측정물질 표면에서 방출된 전자는 $h\nu - E_b$ 의 에너지상태로 Analyzer에 들어가게 된다. 전자의 effective escape depth는 50\AA 내외의 입으로 표면분석에 좋은 방법이 될 수 있다.

Auger spectroscopy에 있어서는 1 Kev의 photon이나 전자 beam으로 물질표면 원자의 core 전자를 excite 시킴으로써 나오는 2차전자의 에너지를 분석하여 표면원자를 검출한다. Interaction이 물질 표면의 몇 angstrom 내에서 일어남으로 표면연구에 매우 적절한 방법이다. 그리고 물질에의 adsorption에 의한 표면구조의 변화와 adsorbate의 electronic level을 측정할 수 있다. 그러나 이상의 방법으로서는 금속표면과 adsorbate와의 상호작용에 의한 낮은 에너지상태를 연구하기는 부적당하므로 UPS가 개발되고 있다.

UPS (U. V. Photoelectron Spectroscopy)에서는 자외선 또는 진공 자외선으로써 전자를 방출시키고 그 에너지를 측정분석한다. 이 때 이용되는

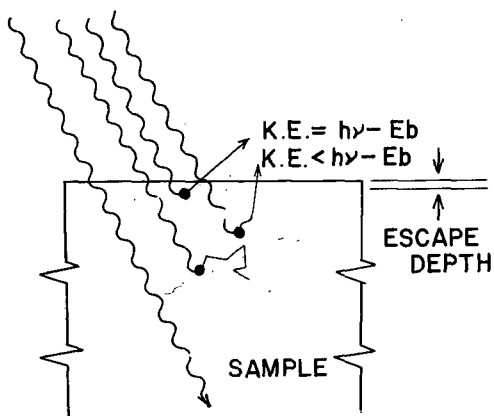
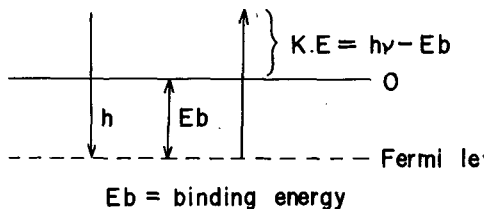


Fig. 1. Escape characteristics of photoelectrons. The effective analysis depth is about 50\AA .

Analyzer 구조의 일에는 Fig. 2와 같다. 이 방법은 금속과 (Eastman, 1969) 반도체 (Smith, 1971) 연구에 이용되었고 Jarnagin과 Choi(1973)는 자외선을 금속-유기물질의 표면 complex에 조사시켜 방출된 0-2ev 정도의 운동에너지를 가진 전자를 electrostatic energy deflector에서 분석하여 EDC를 얻었다.

III. 응용

많은 분야의 과학 및 공학에서 전자 spectroscopy를 이용함으로써 얻은 실험결과와 그 해석에 따라 그 이용 및 응용분야는 근래에 확대되고 있다. 현재 응용되고 있는 분야는 유기 및 polymer chemistry, 고체물리, catalysis, 무기화학과 금속 등이다.

유기 및 polymer chemistry 분야에는 chemical shift를 측정함으로써 유기 및 polymer material의 구조상태를 검출하는데 사용된다. 예를 들면 electronegative fluorine 전자가 carbon에 결합될 때 chemical shift를 현저히 일으키게 된다. 따라서 polymer series에서 polymer에 monomer당 한개의 fluorine 원자를 삽입함으로써 polyethylene에서부터 polytetrafluoroethylene에 이르기까지의 fluoropolymer의 chemical shift를 이해할 수 있다.

Organometallic 또는 무기화학 분야에 있어서는 ligand chemistry와 산화상태에 대한 정보를 알 수 있다. 예를 들면 platinum에 있어서 $4f_{7/2}$ 상태와 $4f_{5/2}$ 상태의 결합에너지 차이가 약 4ev로 알려지고 있는데 이 두 상태의 EDC peak의 모양과 강도의 비가 platinum의 특성이 되고 이들 peak의

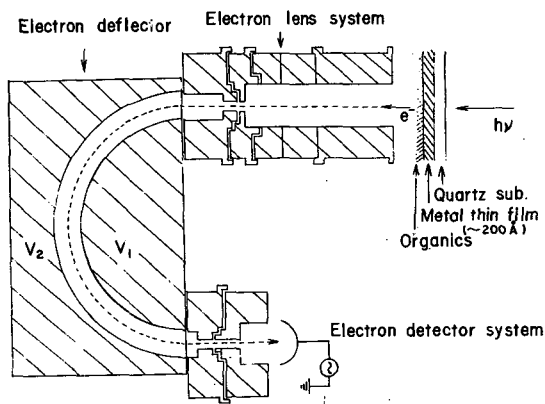


Fig. 2. Electron spectrometer energy analyzer.

위치는 산화상태를 알려주고 있다. 산화상태와 $4f_{7/2}$ 의 결합에너지와의 관계는 산화상태가 클수록 $4f_{7/2}$ 의 결합에너지가 크게 되며 나아가서 주어진 산화상태에 있어서는 $4f_{7/2}$ 의 결합에너지가 ligand chemistry에 따라 변화게 된다. 즉 산화상태 IV의 $[(C_2H_5)_3P]_2PtCl_4$ 는 Pt - $4f_{7/2}$ 의 결합에너지가 76.1ev인데 $[(C_2H_5)_3P]_2PtCl_2$ (산화상태 II)는 73.3ev의 결합에너지를 가지고 있다. 또 주어진 dichloride compound는 음성적 전기특성을 가진 chlorine 원자에 의해 같은 산화상태(II)임에도 하나의 chlorine 원자를 가진 $[(C_2H_5)_3P]_2Pt(CH_3)Cl$ 보다 더 큰 $4f_{7/2}$ 의 결합에너지(72.8ev)를 가지고 있음을 electron spectroscopy 방법에 의해 측정할 수 있다.

또한 이 chemical shift는 삼입물질에 대하여 연구함으로써 물질의 화학적 구조 및 물리적 성질의 관계에 대한 지식을 줄 수 있다.

고체물리와 화학분야에서는 낮은 결합에너지상태에서 valence electron의 분포측정에 사용되고 있다(Fadley and Shirley, 1969). 이 valence electron은 고체의 electronic behavior에 관계되고 있다. 즉 직접 측정되는 고체물질의 electronic state density는 복잡한 물질을 연구하기 위한 이론적 model을 검사하기에 매우 적합하다. 이와 같이 물질의 전기적 성질을 이해함으로써 화학적 합성이나 새로운 물질의 생성과정에 대한 구명에 electron spectroscopy는 큰 공헌을 하고 있다.

금속분야에서는 corrosion 및 passivation, 금속간의 결합성격 또는 입체와 과단계면의 화학적 조성에 대한 연구에 이용되고 있다. 금속표면의 passivation 연구의 예로는 aluminium의 산화를 들 수 있다. 금속표면의 산화층은 공기와 금속의 연속적 접촉을 방지하도록 형성된다. Oxide aluminium 표면의 X-ray photoelectron spectroscopy는 두 개의 peak를 나타내고 있다. 높은 결합에너지에 해당하는 peak는 Al_2O_3 에서 얻을 수 있는 것과 비슷한 aluminium 2p peak를 말하고 낮은 결합에너지에 해당하는 peak는 금속 aluminium을 의미하며 두 peak가 photoelectron spectroscopy에서 측정될 수 있는 것은 산화층이 충분히 얇아서 전자가 그 층을 통과함을 뜻하므로 그 두께가 $10-30\text{\AA}$ 정도임을 말해준다. 이러한 사실은 금속분야의 연구에서 금속표면 현상에 대한 유용한 정보를 제공하고 있다.

Thin film 분석에 이용되는 Auger spectroscopy는 Bell Telephon의 J. Morahito가 시작하여 thin film의 multi-compound를 분석했다. 그는 electron

microprobe analyzer와의 對比로써 tantalum resistor와 실리콘 집적회로기기의 minor constituents를 검출했다. Auger analyzer는 tantalum film의 성질과 질소, 탄소 및 산소의 양과 분포에 대한 지식을 제공하고 있다. 또 phosphoric 및 acetic acid와의 혼합에서 anodizing한 tantalum에 남아 있는 phosphorus와 탄소를 검출할 수 있었다. 그 외에 반도체 기기의 생성의 경우 지속적인 monitoring을 함에 매우 적합하게 이용될 수 있다. 또한 minor constituent의 분포와 sputtering의 조건 그리고 optimal film deposition 과정에도 이용된다.

U. V. Photoelectron Spectroscopy(UPS) 방법으로는 물리적 및 화학적 adsorption의 중간과정에 일어나는 그 반응의 표면상태를 검출하고 그 상태의 전자밀도를 알 수 있다. Choi와 Jarnagin(1973)은 UPS를 이용하여 0-2ev의 전자를 silver-silane 반응시에 검출되고 그 표면상태에 대한 정보를 얻을 수 있었다.

IV. 결 론

이상과 같이 electron spectroscopy는 사용되는 전자의 에너지에 따라 그 이용분야가 달라지며 거기서 얻은 지식은 물질을 취급하는 어느 분야에서도 필요하게 된다. 지금까지 열거한 electron spectroscopy의 응용방법중에 전자에너지 0-2ev의 UPS를 제외한 방법들은 이미 연구단계를 거치고 실험실에서 재래의 여타 실험기기와 같이 이용되고 있다. Electron spectroscopy로써 분석되는 시편은 특별한 취급이 필요 없고 쉽게 계기에 넣어 측정할 수 있으며 주사시간(scanning time)도 짧은 이점이 있다. 또한 결합에너지의 측정은 직접적으로 할 수도 있고 recording이나 digital read out로도 읽을 수 있다. 계기의 사용은 하등의 고급기술을 필요로 하지 않을뿐 아니라 측정결과와 해석도 용이하므로 앞으로 일반적인 실험기기로 널리 이용될 가능성이 많다.

REFERENCES

- Eastman D. E. (1969): Photoemission Studies of d-band Structure in Sc, Y, Ti, Zr, Hg, V, Nb, Cr and Mo, Solid State Comm. 7, 1697
Fadley C. S. & Shirley D. A. (1969): Electronic Density of States, Proceedings of the Third Material Research Symposium, Gaithersburg, Md. Nov. 3-6.

- Hercules D. M. (1972): Electron Spectroscopy II: X-Ray Photoexcitation Anal. Chem. **44**(5), 106.
- Jarnagin R. C. & Choi S. S. (1973): Sorbate State of Organo Silane on Metallic Substrate, Proceedings of the 33th Annual Physical Electronics Conferences, Berkeley, Calif., Mar. 26-28.
- Madey T. E. & Yates J. T., Jr. (1971): Electro-Stimulated Desorption as a Tool for Studies of Chemisorption, J. Vac. Sci. Tech., **8**, 525.
- Siegbhn K., Nordling C., Fahlman A., Nordberg R., Harin K., Hedman J., Johannson G., Bergmark T., Karlsson S. E., Lindgren I. & Lindberg B., ESCA (1967): Atomic, Molecular and Solid State Studies by Means of Electron Spectroscopy (Almquist and Wiksells, Uppsala).
- Smith N. V. (1971): Photoelectron Energy Spectra and the Band Structures of the Noble Metal, Phys. Rev. **B3**, 8162.