

X-선 광전자 분광법 및 라더포드 후방산란법에 의한 개질된 고분자 시료의 표면분석

박성우[†] · 김동환 · 김영만^{*} · 박병선^{**} · 한원수^{***} · 서배석^{****}

국립과학수사연구소 화학분석과

^{*}한국과학기술연구원 특성분석센터

^{**}전자통신연구소

^{***}목원대학교 화학과

^{****}카톨릭대학 화학과

(1994. 7. 18. 접수)

Surface Analysis of Modified Polymer Samples by X-Ray Photoelectron Spectroscopy and Rutherford Backscattering Spectroscopy

Sung-Woo Park[†], Dong-Hwan Kim, Young-Man Kim^{*}, Byung-Sun Park^{**}, Wan-Soo Han^{***}, Bae-Suk Suh^{****}

Division of Chemical Analysis, The National Institute of Scientific Investigation, Seoul 158-097, Korea

^{}Advanced Analysis Center, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 136-791, Korea*

*^{**}Electronics and Telecommunications Research Institute, Daejeon 305-606, Korea*

*^{***}Department of Chemistry, Mokwon University, Daejeon 301-729, Korea*

*^{****}Department of Chemistry, Catholic University Medical College, Seoul 137-701, Korea*

(Received Jul. 18, 1994)

요약 : X-선 광전자분광법(XPS)과 라더포드 후방산란법(RBS)은 첨가제 분석, 화학구조 규명은 물론 시료 표면 원소의 정성 및 정량, 결합에너지 준위, 수직분포 분석을 통한 동일성 판정 등에 응용할 수 있다. XeF₂와 C-F plasma로 표면을 처리한 polyethylene, acrylonitrile butadien rubber, polypropylene, glass, fiber 및 paper를 XPS와 RBS로 분석한 결과 불소원자가 시료의 표면에 침투한 것을 확인할 수 있었으며, 표면 원소의 분포가 미처리된 시료의 표면원소 분포와 차이가 있었다.

Abstract : X-Ray Photoelectron Spectroscopy(XPS) and Rutherford Backscattering Spectroscopy(RBS) are used for the analysis of additives, examination of chemical structure and determination of identity with qualitative and quantitative analysis of surface elements, binding energy level and depth profiling in the surface. We analyzed surface of polyethylene, acrylonitrile butadien rubber, polypropylene, glass, fiber and paper treated with XeF₂ or C-F plasma by XPS and RBS. It was found that fluoro element was penetrated to sample surface and the distribution of surface elements are different than untreated samples.

Key words : X-Ray Photoelectron Spectroscopy and Rutherford Backscattering Spectroscopy, surface analysis.

1. 서론

차·타살 사건이나 폭약류에 의한 폭발사고, 총기 안전사고 및 본드류 흡입사건 등 각종 강력사건 발생 시 희생자나 용의자의 소지품, 각종 물질들이 파괴되어 범죄현장에 잔류되어 있는 고분자 물질류, 고무류, 유리조각, 전선, 섬유, 지류, 전전지, 토양 등 여러 가지 물질류는 사건 해결에 핵심적인 증거가 될 수 있는 것으로 이들의 성분 분석, 형태 유추, 동일성 여부 및 상태 분석과 같은 과학적인 분석은 법과학적으로 대단히 중요한 의미를 갖게 된다. 본 논문에서는 이와 같은 법과학적 시료에 대한 비파괴 분석장비의 적용 및 활용 가능성을 검토하는 데 중점을 두고 실험을 수행하였다.

고분자 물질류는 아마섬유(flax fiber), 천연고무(natural rubber), casein, plastics, cellulose 등과 같은 천연 고분자류(natural polymers)와, 19세기 최초 합성된 nitro cellulose로부터 시작하여 2차 대전 이후 급속히 발전된 합성 고분자류(synthetic polymers)로 구분할 수 있다. 우리 생활 주변에 널리 이용되는 플라스틱류 뿐만 아니라, 각종 첨가제를 사용하여 기계적 강도, 내부식성, 내마모성이 향상되고, 전도성, 루프성 등의 특수한 기능을 가진 기능성 고분자가 기계, 선박, 자동차, 전기, 전자, 항공 및 우주산업, 의료부분 등에서 다양하게 실용화되고 있으며, 최근에는 이러한 고분자 재료의 내구성, 마찰계수 감소, 내열성 등을 향상시키기 위한 표면 불소화 등의 기술 개발이 여러 분야에서 이루어지고 있다. 고분자류의 분석은 물리·화학적 물성, 각종 첨가제, 즉 plasticizers, antioxidants, hardeners, fillers, dyes, pigment, lubricants, driers, extenders, skinformation preventors, viscosity control substance, dispersants, dispersing resins 등에 대해서도 충분히 고려한 후 purity, type, 조성 분포, 분자량 분포 및 표면상태에 대한 실험을 실시하여야 한다. 고분자류에 대한 분석은 현미경, 용해도, 비중, 굴절률, 연소시험, UV/Vis, IR, DTA, DRI, TLC, MS-Pyrolysis, GC, GC/MS, GPC 등과 함께 최근 비파괴 분석장비인 SEM-EDXA, ESCA, SIMS, LALLSC, ISS, LAMS, TEM, RBS와 같은 장비들이 상호보완적으로 사용된다.¹⁻⁷

표면 분석은 시료의 표면이나 계면을 물질에 따라 20Å~100Å 정도의 깊이까지 분석하여 구성원소의 정

성 및 정량, 화학결합 상태, 에너지 준위, 박막의 두께 측정 등이 가능한 분석기법이다. 표면분석은 유기 및 무기 고분자 물질을 비롯한 모든 첨단 재료의 연구에 중요한 역할을 하고 있으며, 특히 고분자 복합재료 연구, 금속 표면에서 가스의 흡·탈착 연구, 무기산화물, 촉매, 세라믹스 등의 산화상태 및 화학종의 분포, 금속 재료의 표면 산화상태, 부동태 피막 등의 구조 해석, 반도체 연구 등에 응용할 수 있으므로 각 연구분야에서 관심이 고조되고 있다. 한편, 최근에는 그림, 고대 유품, 지질, 생체시료, 윤활유와 같은 액상시료의 분석 등 법과학 분야에서도 이용이 검토되고 있다.⁸

저자들은 대표적인 표면 분석기법인 X-선 광전자분광법(XPS: X-Ray Photoelectron Spectroscopy)과 라더포드 후방산란법(RBS: Rutherford Backscattering Spectroscopy)의 법과학 분야 적용 여부를 검토하기 위하여, 사건 현장에서 많이 접할 수 있는 시료인 polymer, rubber, fiber, paper 및 glass의 표면을 XeF₂ gas와 C-F plasma로 개질한 시료와 미처리된 시료에 대한 수직분포 분석, 원소분석 및 화학결합 상태에 대한 실험을 시행한 결과 공업적 및 법과학적으로 활용이 기대되는 결과를 얻었기에 보고하는 바이다.

2. 실험

2.1. 기기

실험에 사용된 XPS는 Vacuum Generators Scientific L.T.D.의 model ESCA LAB 200-R이었으며, 분석조건은 Mg K α radiation: 1253.6eV, pass energy: wide scan(100eV), narrow scan(20eV), analysis area: 300 μ m이었다. RBS는 National Electrostatics Corp.의 model NEC-3SDH였으며, 분석 조건은 beam energy: 2.236MeV He⁺, detection angle: 165 and 110 degree, dose: 10~30 μ C, beam current: 10~20nA였다.

2.2. 분석시료

2.2.1. 불소고분자 표준시료

Tetrafluoroethylene [-CF₂-CF₂-]으로 제조된 teflon을 사용하였다.

2.2.2. XPS 분석시료

시중에서 구입한 polyethylene(PE)으로 제조된 bottle, film, plate 및 acrylonitrile butadiene rubber

(NBR) o-ring 표면을 XeF_2 로 불소화하여 개질된 시료와, PE film, PE bottle, glass 및 rubber를 C-F plasma로 개질한 시료를 처리하지 않은 표준품의 표면과 비교분석하였다.

2.2.3. RBS 분석시료

PE bottle, polypropylene(PP) film, fiber 및 합성 paper를 XeF_2 로 처리하여 개질된 시료의 표면을 처리하지 않은 시료와 비교 분석하였다.

2.3. 표면의 개질

표면 개질이란 polymer 혹은 rubber 등의 표면을 불소화 처리하여 물리적 성질이 보다 증진된 표면을 얻는 공정으로서, 마찰계수 감소, 고무접착력 및 광저항 증가, 부식 및 마모 저항성 향상, 산화 방지 등의 효과를 얻을 수 있으므로 반도체, 무기물 및 유기물의 합성, 의약품(bactericide) 등에 사용된다. 실제로 XeF_2 에 의해서 개질된 고무제품은 개질 전에 비해 SBR의 경우 10~12배, NBR 6~8배, isoprene 5~6배, revertex 2~4배의 마찰계수 감소를 나타낸다고 보고되어 있다⁹

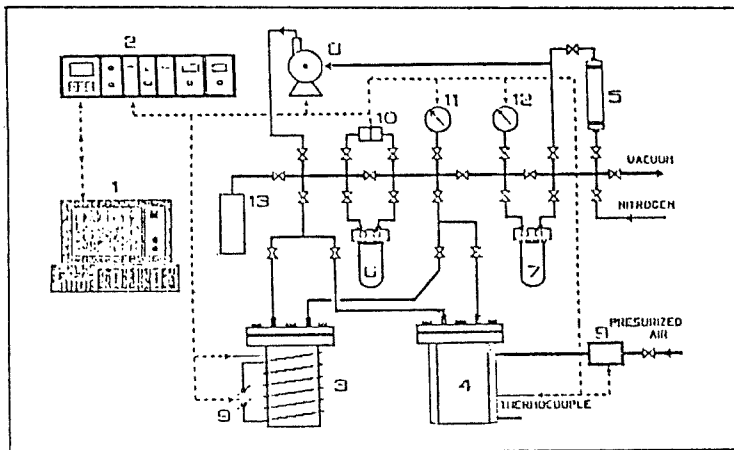
Xenon difluoride(XeF_2)는 무색 결정, 증기압 4.5 mmHg(25℃), 녹는 점 129℃, 밀도 4.328g/cm³, 열 안

정성 500℃, 용해도 42g/L(25℃), 표준 산화전위 (XeF_2/Xe in acid solution) 2.3V인 물질로서, XeF_2 에 의한 표면의 개질은 온도(20~70℃), XeF_2 소요량 (0.5~10.0gr/m², 최적 2~5gr/m²), 처리시간(0.25~10.0hr, 주로 4~6hr) 등의 변수를 일정하게 유지하는데 의존하며, 특히 polymer는 온도에 민감하여 온도 변수에 따라 크게 좌우된다.¹⁰ 본 실험에 사용된 XeF_2 표면개질의 공정은 Fig. 1과 같다.

C-F plasma에 의한 시료 표면개질은 RIE(Reactive Ion Etching) Mode에서 C_2F_6 (20 sccm)+ CHF_3 (80 sccm) 가스를 사용하였으며, pressure 700 torr, RF power 500mW에서 3분 반응시켰다.

2.4. 시험방법

XPS에 의한 실험은 XeF_2 및 C-F plasma로 처리된 시료와 미처리된 시료에 대해 전 에너지 영역을 wide scan한 후 20eV 범위에서 high resolution scan하여 원소 분석, 결합상태를 확인한 후 수직분포분석을 행하였으며, RBS에 의한 실험은 XeF_2 로 처리된 시료와 미처리 시료에 대해 원소분석 및 수직분포 분석을 실시하였다.



- 1. IBM PC
- 2. controllers of NCS M-6000
- 3. high temperature reactor
- 4. thermostat reactor
- 5. fluidized bed column
- 6. teflon trap for collecting Xe gas
- 7. teflon trap for collecting XeF
- 8. pump
- 9. electric heater
- 10. pressure gauge
- 11, 12. manometer
- 13. cylinder for collecting Xe gas reduced during reaction

Fig. 1. Principle scheme of XeF_2 fluorination system

3. 결과 및 고찰

3.1. XPS에 의한 polymer 분석

X-선 광전자분광법의 기본 원리는 core-electron을 방출시켜 결합 energy(E_b)를 측정하는 기기로서, 시료의 전자결합 energy보다 큰 X-ray(E_0)를 주사하였을 때 내부로부터 방출되는 광전자의 운동에너지(E_p)를 측정하여 전자의 결합에너지를 계산하게 된다. 원자 내의 전자 결합에너지는 고유한 값을 갖기 때문에 시료 표면에서 방출되는 광전자의 spectrum을 관측하여 구성원소의 확인 및 정량, 화학적 결합상태, 수직분포 분석 등이 가능하다. XPS의 응용은 촉매 연구, 무기 및 생체계의 구조 연구, 환경 연구, 반도체 소자의 품질관리, 박막 분석, 고분자 표면 특성, 의류, 광물자원 연구 등 많은 분야에 활용되고 있다.^{11, 12}

본 실험에서는 시료에 대해 원소분석, 결합상태, 수직분포분석을 시행하여 그 결과를 Fig. 2~Fig. 7에 나타내었다.

3.1.1. 원소분석

Fig. 2는 표준시료인 teflon에 대하여 0~1100eV까지 survey한 spectra로서, C 1s F 1s만이 선명하게 보인다. Fig. 3-A는 XeF₂로 처리된 PE plate, Fig. 3-B는 미처리된 PE plate의 wide spectra로서, Fig. 3-A에서는 Fig. 3-B에서 보이지 않았던 Si 1s, O 1s, F 1s가 검출되는 것을 볼 수 있다. 이는 XeF₂ 처리로 표면이 개질되어 F는 물론 Si와 O도 조성의 변화가 있었음을 알 수 있다. Fig. 4는 XeF₂로 처리된 NBR o-ring과 처리되지 않은 시료의 광전자 spectra로서, Fig. 4-B의 미처리된 NBR 시료의 spectra에서 Zn 2p가 검출되었으

나 XeF₂로 처리한 Fig. 4-A spectra에서는 Zn 2p가 검출되지 않은 반면 Na 1s가 검출되었다. 이러한 현상은 시료의 오염에 기인한 것으로 사료된다. Glass에서도 C-F plasma로 처리한 결과 Si 2p가 감소하고 탄소, 산소 및 불소의 농도가 증가함을 알 수 있었다. 한편, C-F plasma로 처리한 NBR 시료가 XeF₂로 처리한 시료에 비해 많은 불소가 검출되었고, C-F plasma로 처리된 glass 역시 XeF₂로 처리된 다른 시료에 비해 상대적으로 높은 불소 농도를 보였으며, 종합적인 결과를 Table 1에 정리하였다. 따라서 불소화 반응에 의해 개질된 표면의 원소 분석은 미처리된 시료에 비해 구성원소에 대한 보다 많은 정보를 얻을 수 있으며, 동일성 여부 판정시 많은 도움을 받을 수 있다.

3.1.2. 화학결합상태

XPS에서 각각의 원소에 따른 결합에너지값은 화학결합 상태에 따라 다르다. 대표적인 원소들의 결합에너지값을 보면 금속과 결합된 F의 경우 F 1s가 686eV에서 나타나고, PE의 C 1s가 284eV에서, Al₂O₃의 1s가 532eV에서 나타나는 등 각각 고유한 결합에너지값을 가진다. Teflon은 Fig. 5-A에서 보는 바와 같이 C 1s가 303.6eV에 나타났다. 이는 teflon이 절연체이기 때문에 분석할 때 광전자의 방출에 의하여 전자 부족현상이 일어나 광전자선이 높은 결합에너지 방향으로 이동하였기 때문이다.¹³⁻¹⁶ 본 실험에서는 Au 4f 7/2 83.8eV로 보정한 CF₂-CF₂의 C 1s값은 291.4eV였다. 이와 같은 방법으로 Fig. 5-B의 F 1s값을 보정한 결과 689eV로서 문헌에 보고된¹⁷ teflon의 고유값과 거의 일치하였

다. Fig. 6에서 보는 바와 같이 XeF₂로 처리된 PE plate

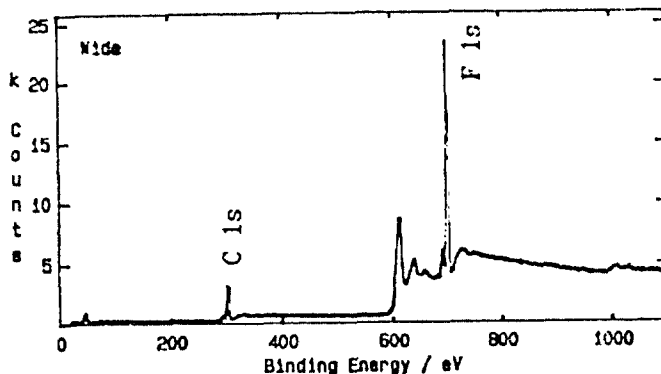


Fig. 2. XPS spectra of teflon

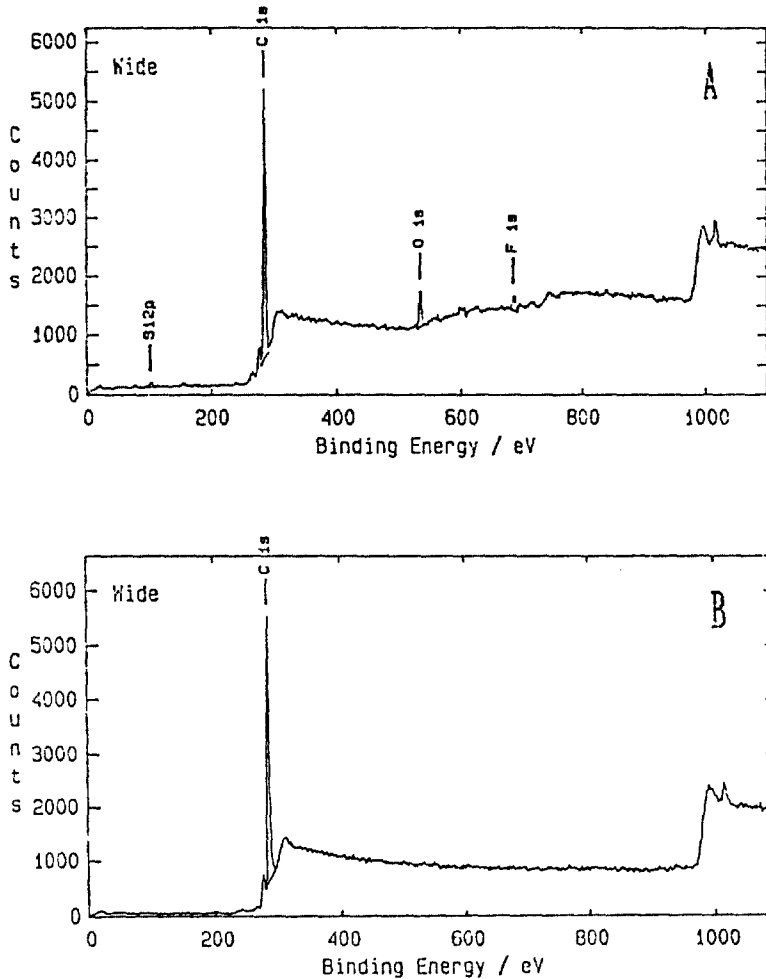


Fig. 3. XPS spectra of PE plate

A : treated with XeF_2 B : untreated

의 spectrum 중 C 1s가 286.8eV에 나타났고, F 1s가 687.7eV에, O 1s가 534.2eV에, Si 2p가 104.4eV에 나타났으며, 이밖에도 분석한 각각의 시료에서도 결합에너지값이 다르게 나타났다. 이로써 원자의 결합상태가 다르면 결합에너지값이 다르게 나타남을 알 수 있으므로 물질의 비교분석시 활용이 기대된다.^{17,18}

3.1.3. 수직분포분석(Depth profiling)

수직분포 분석이란 시료 표면에 에너지가 큰 불활성 기체로부터 발생시킨 양이온을 충돌시켜 시료 표면을 분당 수 Å씩 깎아내면서 수천 Å까지의 깊이에 따른 조성 변화 및 화학적 상태 변화를 분석하는 기법이다.

표준시료인 Teflon은 Fig. 7-A와 같이 C와 F의 함량

이 깊이의 변화에 관계 없이 거의 일정함을 볼 수 있으나 Fig. 7-B의 XeF_2 로 처리된 PE plate는 C, O, F, Si의 순서로 분포된 원소가 5분간 etching시킨 후에는 C, F, Si의 순서로 조성이 변화함을 볼 수 있으며, Fig. 7-C에서 XeF_2 로 처리된 PE bottle 역시 깊이가 변함에 따라 O와 F의 조성이 변화함을 볼 수 있고, 같은 PE 재질이라도 첨가제 등에 따라 구성 성분의 함량에 차이가 있음을 알 수 있다. Fig. 7-D는 C-F plasma로 처리한 PE plate의 수직분포로서, 깊이에 따른 조성의 변화는 C의 함량이 증가한 반면 O, F, Si의 함량은 감소하였다. Fig. 7 E와 F는 미처리된 glass와 C-F plasma로 처리된 glass의 수직분포분석을 나타낸 것으

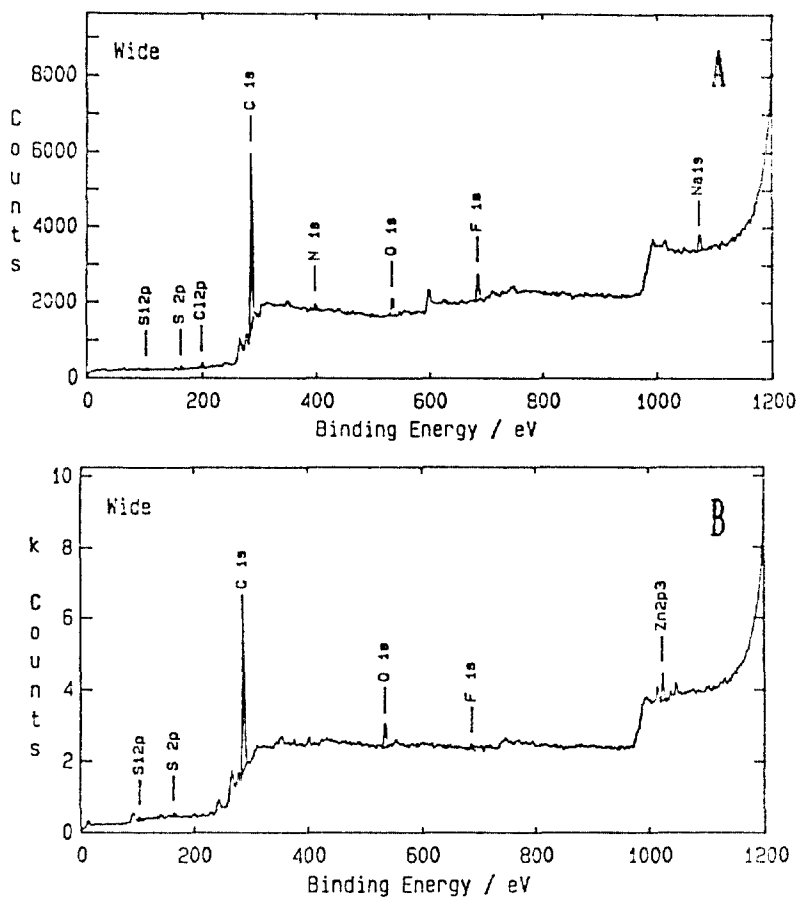


Fig. 4. XPS spectra of NBR o-ring

A : treated with XeF_2 B : untreated

Table 1. Distribution of element analysis in polymer surface

(Unit : at, %)

element	untreated				XeF_2 treated			C-F plasma treated	
	Teflon	NBR o-ring	PE plate	glass	NBR o-ring	PE plate	PE bottle	NBR o-ring	glass
Si 2p	—	1.2	—	56.0	0.8	0.9	—	2.0	43.0
S 2p	—	0.9	—	—	0.4	—	—	—	—
Cl 2p	—	—	—	—	—	—	—	—	—
C 1s	70.0	87.9	98.0	17.0	85.3	91.0	90.0	35.0	25.0
N 1s	—	—	—	—	—	—	—	—	—
O 1s	—	6.2	—	18.0	4.0	5.1	8.0	1.0	22.0
F 1s	30.0	2.3	—	P	9.2	3.0	2.0	62.0	10.0
Na 1s	—	—	—	—	P	—	—	—	—
Zn 2p	—	P	—	—	—	—	—	—	—

P : positive

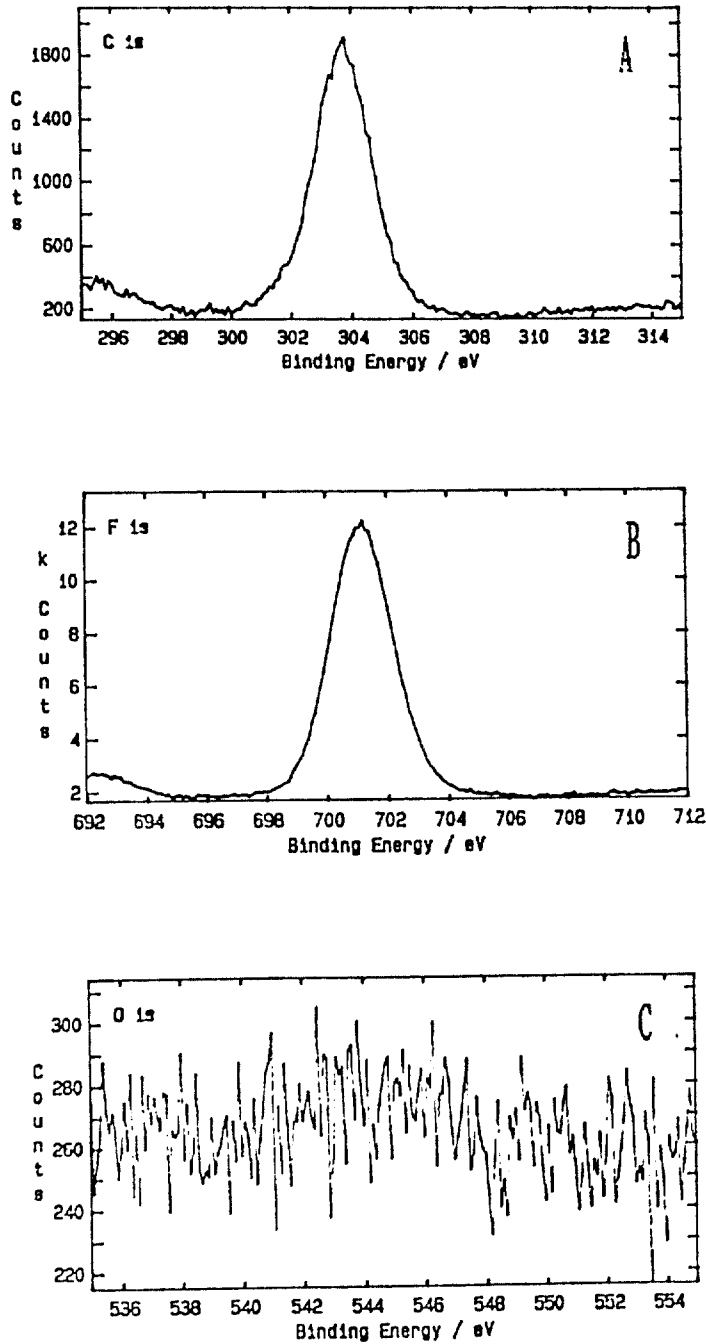


Fig. 5. High resolution spectra of teflon by XPS
 A : C 1s B : F 1s C : O 1s

로, 깊이에 따른 조성의 변화는 없으나 C-F plasma 처리 시료는 F가 시료 표면에만 많이 침투되었고 etch

time 300sec 이후에는 F 1s peak가 보이지 않는 것으로 보아 깊이 침투하지 않았음을 알 수 있었다.¹⁸

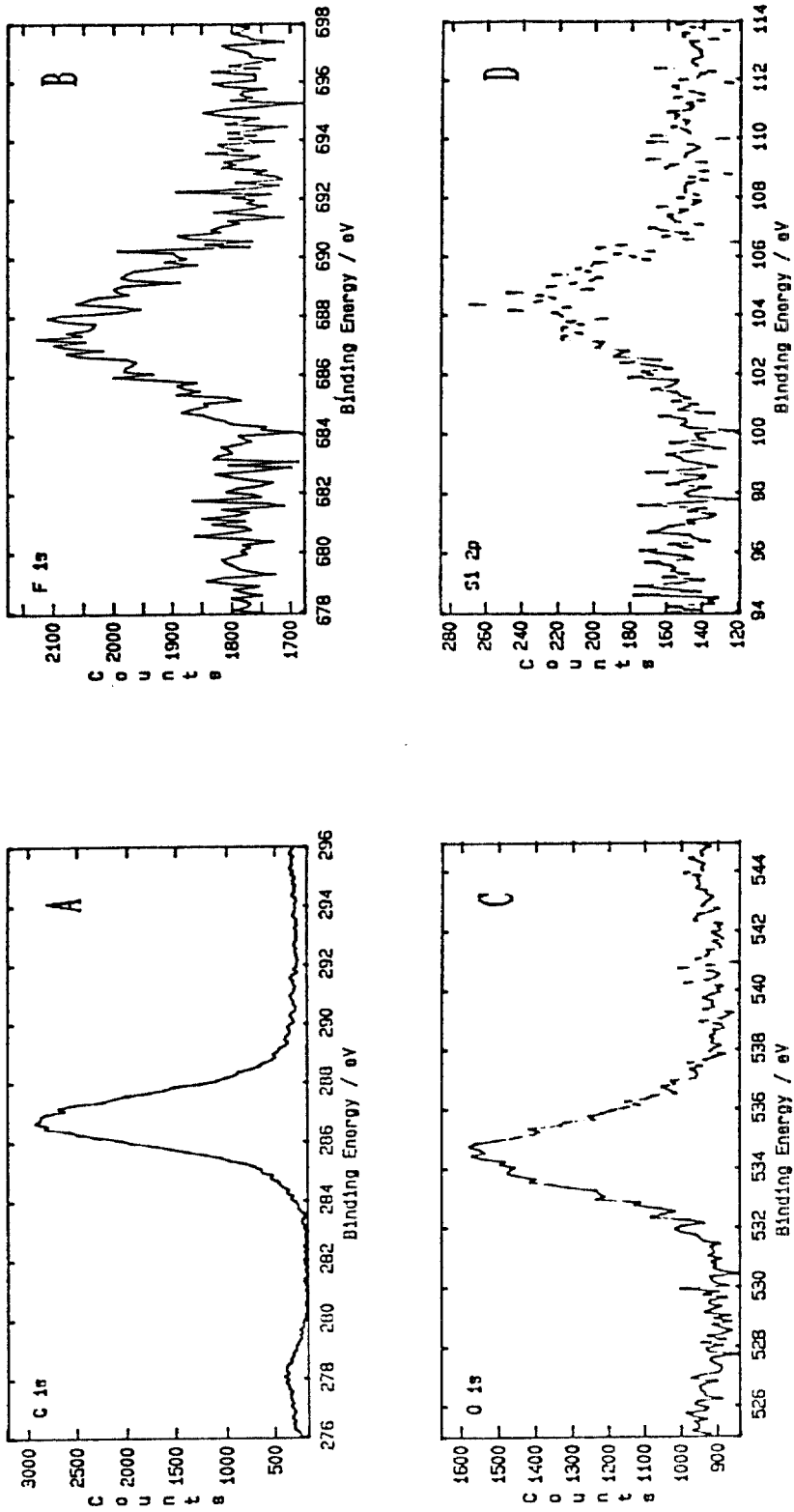


Fig. 6. High resolution spectra of PE plate treated with XeF₂ by XPS
 A : C 1s B : F 1s C : O 1s D : Si 2p

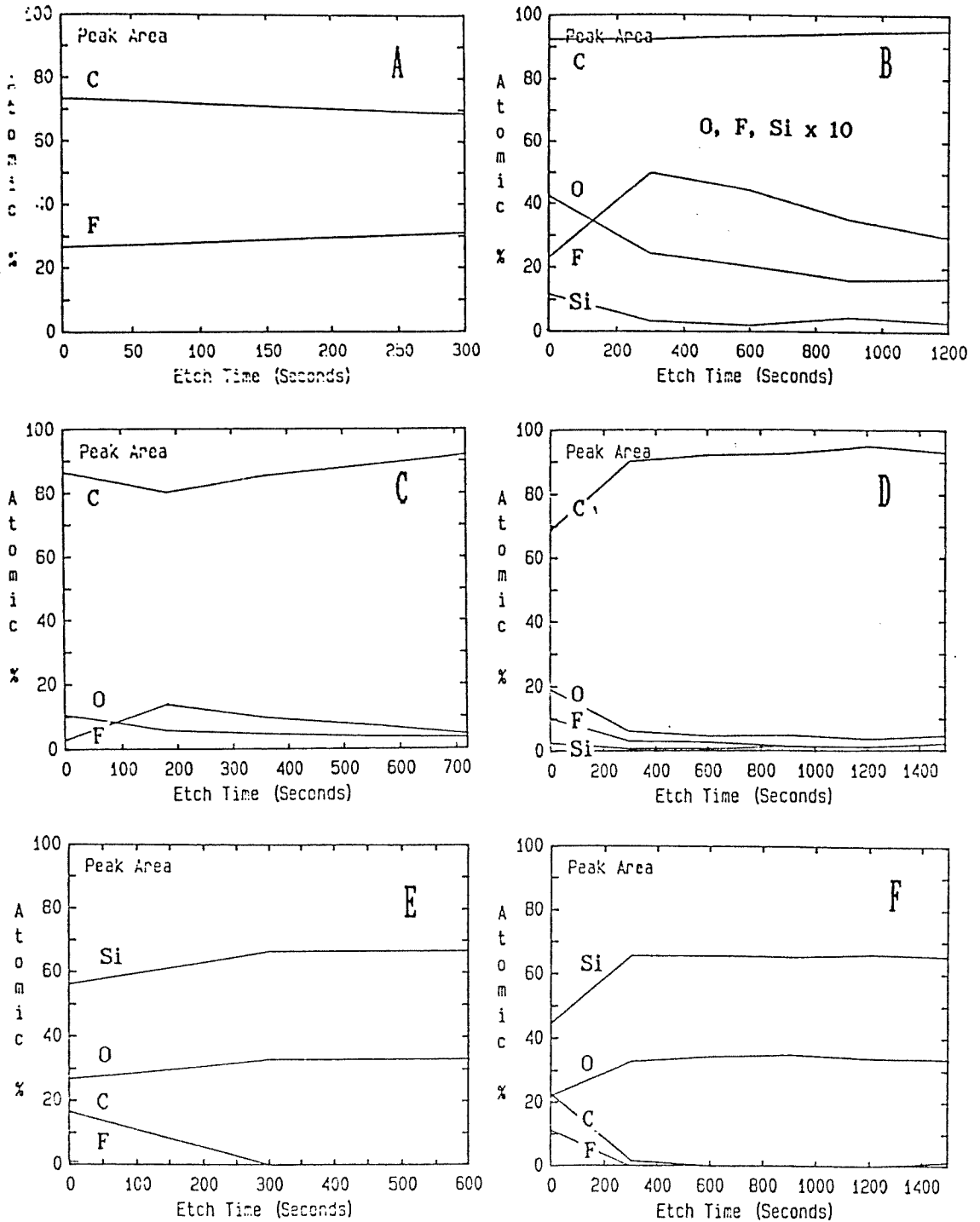


Fig. 7. Depth profiling of standard samples, treated and untreated samples by XPS

- | | |
|---|--|
| A : Teflon | B : PE plate(treated with XeF ₂) |
| C : PE bottle(treated with XeF ₂) | D : PE plate(treated with C-F plasma) |
| E : Glass(untreated) | F : Glass(treated with C-F plasma) |

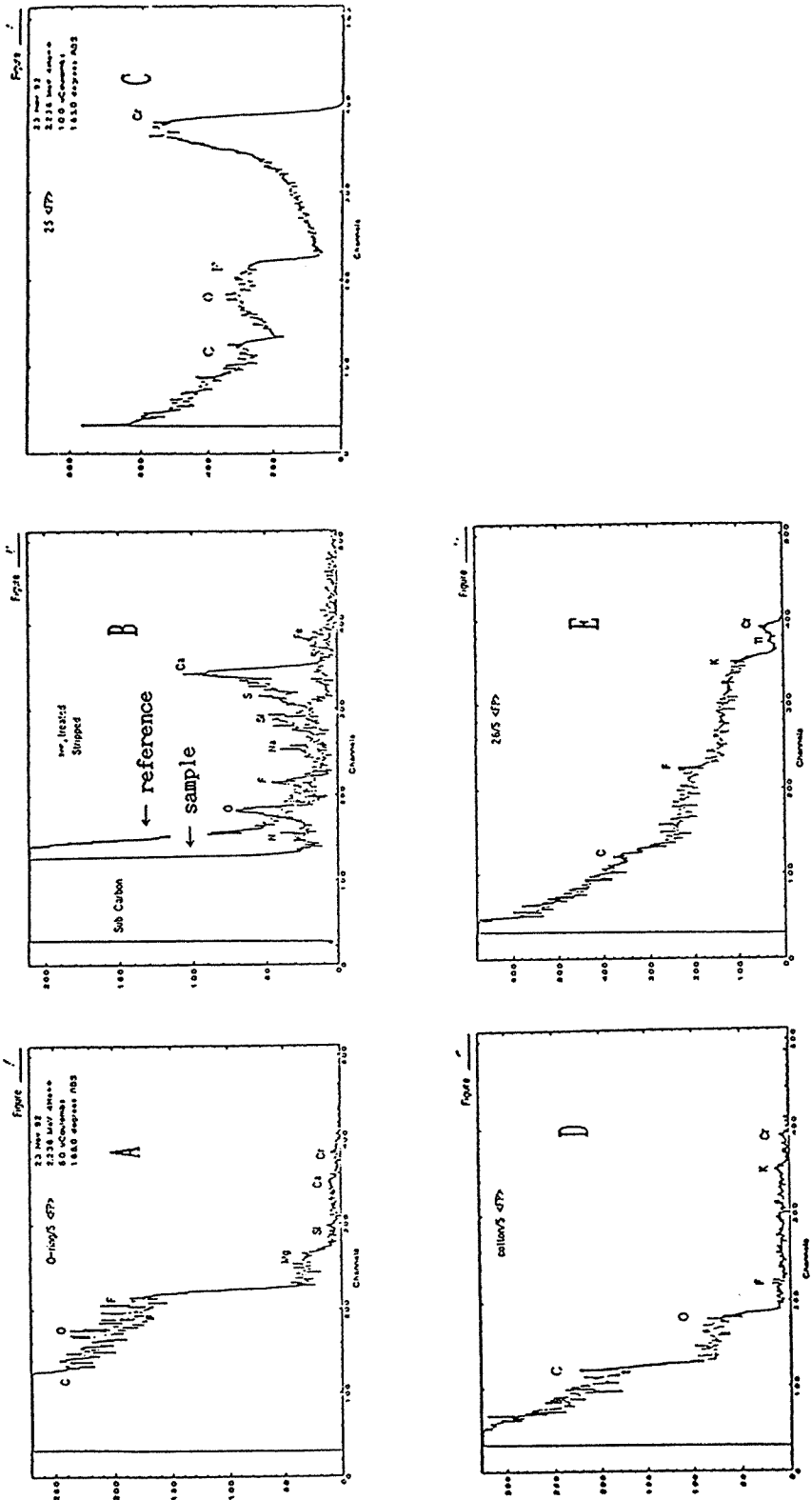


Fig. 8. RBS spectra of samples treated with XeF₂

- A : NBR o-ring(treated with XeF₂)
- C : PP film(treated with XeF₂)
- E : Paper(treated with XeF₂)
- B : PE bottle(treated with XeF₂)
- D : Fiber(treated with XeF₂)

3.2. RBS에 의한 polymer 분석

라더포드 후방산란법(RBS)의 기본원리는 incident ion과 시료의 target atom을 탄성 충돌에 의한 산란으로 가정할 때 충돌 전의 energy(E_0)에 대한 충돌 후의 energy(E_0')의 비(K)는 다음과 같은 관계식을 가진다. 이러한 energy loss를 검출하여 화합물의 구성성분을 분석하게 된다.

$$E_0' = K \cdot E_0$$

E_0 : incident ion energy

E_0' : back scattering energy

K : kinematic factor

산란 후 시료 표면에서의 입사에너지(E_0)와 표면으로부터 ΔZ 의 깊이에서 scattering한 후 검출된 ion energy(E_1)와의 차이 ΔE 는 다음 식과 같이 나타내며, $[\epsilon]$ 를 표면에너지 근사법으로 구한 후 이 식으로부터 표면시료 내의 표적입자의 갯수 (N)을 구함으로써 ΔZ 의 profile을 얻을 수 있다.

$$\Delta E = K E_0 - E_1 = [\epsilon] N \Delta Z$$

$[\epsilon]$: stopping cross section factor

N : sample atomic density

RBS의 분해능은 시료 두께, 깊이, 질량, 미량원소 검

출감도 등에 따라 달라진다. 일반적으로 후방산란된 입자가 산란 당시 가진 에너지의 1/4에 해당되는 탈출에너지를 가지고 검출되는 깊이를 분석가능깊이라 한다. 따라서 입사에너지가 2.0MeV일 때 보통 $1\mu\text{m}$ 정도가 되므로 측정용 microbeam(2nm)이 있으며, 시료 형태는 $1\text{mm} \times 1\text{mm} \sim 25\text{mm} \times 25\text{mm}$ 의 고체 또는 액상시료에 적용할 수 있다. RBS는 검출 감도가 우수하고, 검출원소의 절대량을 측정하기 때문에 표준시편이 없어도 원소의 정량이 가능한 장점이 있으므로 표준시료를 만들거나 구하기 힘든 법화학적 분야에서의 응용이 기대된다. 특히 액상 윤활유의 경우 출처에 따라 용해된 금속재질, 즉 페어링 채취분에서는 S, Fe, Zn, 터빈 채취분에서는 Zn, 폐잡유에서 Si, K, Ca, Ti, Fe, Zn, Pb, Br 등을 RBS로 검출하였다는 보고가 있다.

시료에 대한 RBS 원소분석 결과는 Fig. 8에 나타내었으며, Fig. 9에는 XeF₂로 개질된^{19, 20} PE plate의 수직분포분석¹⁸을 나타내었다. RBS에 의한 수직분포분석은 표면으로부터 깊이 방향에 따라 어떠한 분포를 하고 있는지를 규명하기 위하여 He⁺ 이온을 입사시켜 침투하는 channeling 현상으로 깊이분석을 행하였다. 이 결과를 Table 2에 정리하였다. Fig. 8에서 보면 모든 시료 중에 C, O 및 F는 공통적으로 검출되었으며, 특이하게 검출되는 원소는 불소고무에서 Mg, Si, Ca, PE에서 N, Na, S, Fe, Si, Ca, 등이 나타났고, fiber에서는 K, paper에서는 Ti 등이 검출되었다.

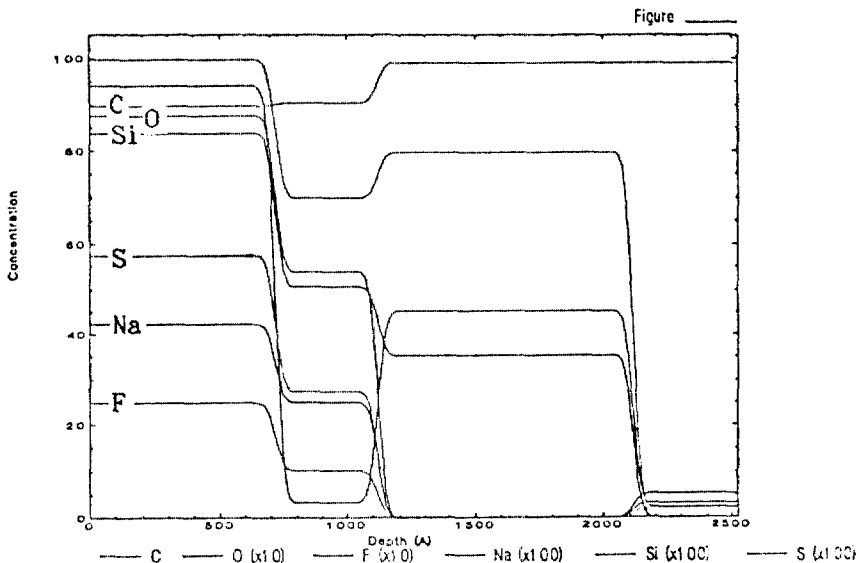


Fig. 9. Depth profiling of PE bottle treated with XeF₂ by RBS

Table 2. Analytical results of polymer surface by RBS

element	Teflon	XeF ₂ treated			
		PE bottle	PP film	fiber paper	
C	P	P(88.0%)	P	P	P
N	-	P	-	-	-
O	P	P(8.7%)	P	P	-
F	P	P(2.5%)	P	P	P
Na	-	P(0.4%)	-	-	-
Mg	P	-	-	-	-
Si	P	P(0.8%)	-	-	-
S	-	P(0.6%)	-	-	-
K	-	-	-	P	P
Ca	P	P	-	-	-
Fe	-	P	-	-	-
Ti	-	-	-	-	P
Cr	P	-	P	P	P

P : positive

이러한 원소들은 생산과정에서 불순물로 첨가되거나, 또는 물리적 성질 변화를 위해 인위적으로 첨가하는 성분 때문으로 사료되며, 경우에 따라서는 그 물질이 사용되는 주변 환경의 영향을 받아 오염된 물질의 구성원소가 시료 표면에 침적되어 검출될 수도 있다. 따라서 법과학 시료의 경우 검출성분을 비교함으로써 동일성 판정은 물론 시료가 사용되던 주변 환경의 추측도 가능할 것으로 기대된다.

4. 결론

PE, NBR, PP, glass, fiber 및 paper의 표면을 XeF₂와 C-F plasma로 개질한 시료를 XPS와 RBS로 비교 분석한 결과, 각 시료의 표면에 대한 구성성분의 정성 및 정량으로 불소가 침투되어 표면에 개질되는 것을 확인할 수 있었다. 또한 원소의 결합에너지값에 의한 주변 환경상태를 동정할 수 있었으며, 수작분포 분석으로 깊이 변화에 따른 구성분의 조성 비율을 알 수 있었다. 이와 같은 실험 결과 XPS와 RBS는 첨가제 분석, 화합물의 구조 규명, 동일성 여부 판정 등에 활용할 수 있으므로 법과학적 분석에 많은 도움을 줄 수 있을 것으로 기대된다. 한편, 고분자 물질의 표면 불소화를 통한 개질은 각종 산업에서 많은 요구가 되고 있으므로

불소화 침투방법의 개발이 가능할 것으로 보며, 지속적인 연구로 산업에 활용이 기대된다.

참고문헌

1. I. K. Kim, T. J. Kim, K. W. Cha, S. W. Park, J. P. Lee and S. W. Hong, "A Study on the Analysis of Active Components and Thermal Decomposition in various Explosives", *Annual Report of N. I. S. I.*, Vol. 23, (1991).
2. D. W. Kum, "Current Status of Commercially Available Surface Characterization Techniques", *Bull. of the Korean Inst. of metals*, Vol. 2, No. 4, (1989).
3. S. I. Fairyrieve, "SEM Analysis of Incinerated Teeth As an Aid to Positive Identification", *Journal of Forensic Science*, Vol. 39, No. 2, pp. 557-565, (1994).
4. H. J. Kobus and R. J. Decker, "A Simple Emission Spectrographic Technique for the Analysis of Samples", *Forens Sci. Intern*, 15, p. 67, (1980).
5. F. T. Tweed, R. Cameron and P. G. Rodgers, "The Forensic Microanalysis of Paint, Plastics and other Materials by an Infrared Diamond Cell Technique", *Forens Sci.*, 4, p. 211, (1974).
6. R. Saterstein and J. J. Manura, "Pyrolysis Mass Spectrometry - A New Forensic Science Technique", *J. Forens Sci*, 22, p. 748, (1977).
7. J. K. Itaken, "Quantitative Pyrolysis Gas Chromatography of Some Acrylic Copolymers and Homopolymers", *Anal. Chem.*, 45, p. 1251, (1972).
8. Y. M. Kim, "Surface Analysis Using ESCA (XPS)", *J. of the Kor., Soc. of Anal. Sci.*, Vol. 5, No. 2, pp. 67A-82A, (1992).
9. G. B. Barsamyon and B. B. Chaivanov, et al., "New Method of Polymer Modification with inorganic fluorides", *J. of Fluorine Chemistry*, Vol. 54, (1991).
10. L. R. Williston, I. Bello and W. M. Lau, "X-ray Photoelectron Spectroscopic Study of the Interactions of CF⁺ ions with Gallium arsenide", *J. Vac. Sci. Technol.*, A 11(4), p. 1242, (1993).
11. N. H. Turner and J. A. Schreifels, "Surface Analysis", *Anal. Chem.*, 64, p. 302R, (1992).
12. G. E. McGuire, M. A. Ray, S. J. Simko, F. K. Perkins, S. L. Brandow, E. A. Dobisz, R. J.

- Nemanich, A. R. Chourasia and D. R. Chopra, "Surface Characterization", *Anal. Chem.*, **65**, p. 311R, (1993).
13. J. J. Pireaux, P. A. Thiry, R. Sporken and R. Caudano, "Analysis of Semiconductors and Insulators by High-resolution Electron Energy Loss Spectroscopy-Prospects for Quantification", *Surface and Interface Analysis*, **15**, p. 189, (1990).
14. V. I. Nefedov, "A Comparison of Results of an ESCA Study of Nonconduction Solids Using Spectrometers of Different Constructions", *Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, **25**, p. 29, (1982).
15. G. Barth, R. Linder and C. Bryson, "Advances in Charge Neutralization for XPS Measurements of Nonconduction Materials", *Surface and Interface Analysis*, **11**, p. 307, (1988).
16. C. E. Bryson, "Surface Potential Control in XPS", *Surface Science*, **189**, p. 50, (1987).
17. R. Chaney and G. Barth, "An ESCA Study on the X-ray Induced Changes in Polymeric Materials", *Fres. Z. Anal. Chem.*, **329**, p. 143, (1987).
18. D. T. Clark, W. J. Feast, W. K. R. Musgrave and I. Ritchie, "Applications of ESCA to Polymer Chemistry", *J. Polymer Science*, **13**, p. 857, (1975).
19. A. C. Miller and F. P. McCluskey, "A X-ray Photoelectron Spectroscopy Study of Aluminum Surfaces Treated with Fluorocarbon Plasmas", *J. Vac. Sci. Technol.*, **A9(3)**, p. 1461, (1991).
20. S. Noel, L. Boyer and C. Bodin, "X-ray Photoelectron Spectroscopy Investigation of Fluorocarbon Lubricant Films", *J. Vac. Sci. Technol.*, **A9(1)**, p. 32, (1991).