

# X-ray Photoelectron Spectroscopy(XPS, ESCA)를 이용한 유리의 분자 구조 해석

허 종  
 포항공과대학교 신소재공학과  
 jheo@postech.ac.kr

## 1. 서 론

X-ray Photoelectron Spectroscopy(XPS)는 1960년대 중반 스웨덴의 Siegbahn에 의해 개발되었고 1970년대 초반부터 상용화된 고진공을 기본으로 한 표면 분석 기법이며 Siegbahn 교수는 이러한 공헌을 인정받아 1981년 노벨 물리학상을 수상하였다. XPS는 한편으로는 ESCA(Electron Spectroscopy for Chemical Analysis)로 불리기도 하는데 Fe 등 천이금속의 결합에너지(Binding Energy : BE)를 측정하여 산화상태 및 화학 결합상태를 분석하는데 가장 보편적이고 정확한 방법이다.<sup>1)</sup> 또한 같은 원리를 이용하면 유리내 분자 구조를 분석할 수 있으며 특히 망목 수식체의 첨가에 따른 비가교 이온의 형성을 정량적으로 평가할 수 있다. 유리내 존재하는 비가교 이온은 용융, 성형 및 물리 화학적 특성에 큰 영향을 미치므로 비가교 이온의 형성과정 및 양을 분석하는 것은 실제 제품생산의 공정관리에도 매우 중요하다.

XPS를 이용한 비가교 이온의 분석은 70년대 말 alkali silicate 유리에 대해 처음으로 적용된 후<sup>2-4)</sup> 붕산염 유리,<sup>5-7)</sup> sodium aluminosilicate 유리<sup>8-9)</sup> 인산염 유리<sup>10-11)</sup> 등 산화물 유리 뿐 아니라 칼코지나이드 유리<sup>12-15)</sup> 및 불화물 유리<sup>16)</sup> 등 비산화물 유리에까지 응용되었다. Alkali silicate 유리의 경우 O<sub>1s</sub> 피크를 분석한 결과 BE의 차이가 약 2.0 eV 인 두개의 피크가 발견되었으며 이를 통하여 망목수식체의 첨가에 따른 비가교 산소의 형성을 최초로 직접 확인하는 계기가 되었다. 최근에는 텔루라이드 유리<sup>17)</sup> 및 중금속 산화물 유리<sup>18)</sup>의 구조분석 연구가 수행되어 비가교 산소의 형성뿐 아니라 새로운 성분의 첨가에 따른 망목 형성제의 배위수 변화 및 유리

를 구성하는 각 성분의 역할 변화에 대한 정량적 해석을 가능케 하였다. 본 총설에서는 XPS를 이용한 유리구조의 분석연구의 개괄적 소개를 목적으로 분석 기법의 원리를 소개하고 이를 이용한 구조 분석의 결과를 요약하였다.

## 2. XPS의 측정 및 결과 해석 원리

### 2.1. 장치의 구성 및 측정 원리

XPS 는 단일파장의 소프트 X-ray를 시료의 표면에 조사하였을때 발생하는 광전자(photoelectron)의 운동 에너지를 측정하여 전자와 고체간의 결합에너지(BE)를 측정하는 원리를 이용한다(Fig. 1). X-ray 광원은 주로 Mg-K $\alpha$ ( $h\nu = 1253.6$  eV) 또는 Al-K $\alpha$ (1486.6 eV)를 사용한다. 이러한 X-ray는 고체에 대한 투과도가 매우 낮아 일반적으로 표면에서 10  $\mu$ m 이상을 통과하지 못하며 따라서 XPS는 기본적으로 표면에서의 화학구조 및 결합상태를 분석하는 기술이다. 표면에서 발생하는 전자의 운동에너지(Kinetic Energy : KE)는 결합에너지와 다음과 같은 관계식을 가지고 있다.

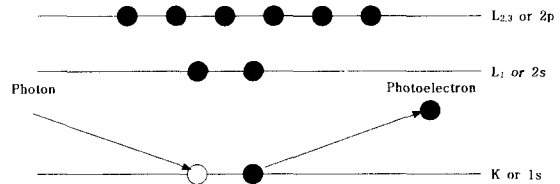


Fig. 1. The XPS emission process for a model atom. An incoming photon causes the ejection of the photoelectron.

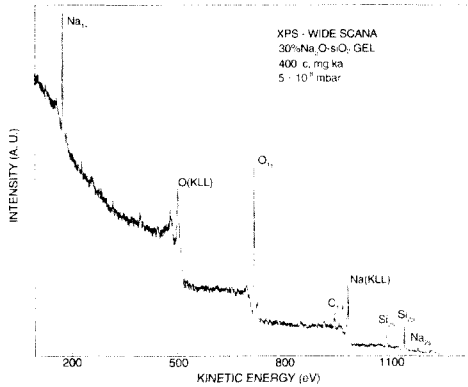


Fig. 2. XPS wide scan of 30Na<sub>2</sub>O-70SiO<sub>2</sub> gel after 400 heat treatment.<sup>19)</sup>

$$KE = h\nu - BE - \phi \quad (1)$$

여기서  $h\nu$ 는 조사된 X-ray의 에너지이며  $\phi$ 는 분광기 자체의 일함수 (work function)를 의미한다. Fig. 2는 Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub> gel 시편을 이용하여 측정된 XPS 스펙트럼의 모습이며<sup>19)</sup> 이러한 스펙트럼중 가장 중요한 정보를 포함하고 있을것으로 예상되는 특정 전자 orbital을 상세히 측정 분석하게 된다.

한편 대부분의 유리나 세라믹 재료들은 절연체 이므로 x-ray 조사에 의해 발생한 광전자들은 고체 바깥으로 빠져 나오는 과정에서 charging 효과로 인해 다시한번 수 eV 정도 에너지의 손실이 발생한다. 이러한 효과는 정량적으로 정확히 분석하기는 어려우나 대부분의 절연체 속에 포함되어 있는 탄소 불순물의 BE를 이용하여 예측이 가능하다. 즉, C<sub>1s</sub> 피크는 charging 효과가 없을때는 BE가 284.8 eV에 위치하여야 하며 실제 시료에서 얻은 측정 결과와 기준점과의 차이 만큼 charging이 발생한 것으로 평가한다.

Table 1. Peak Position and Auger Parameters( $\alpha_{si}$ ) for a Variety of Si Compounds[from 1]

Sample	Formula	Si 2p BE (eV)	Si KLL KE (eV)	$\alpha_{si}$ (eV)
silicon	Si	99.6	1616.4	462.4
silicon carbide	SiC	103.9	1610.2	460.5
silicon nitride	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	102.0	1611.7	460.1
silicon dioxide	SiO <sub>2</sub>	102.6	1609.6	458.6
zinc silicate	ZnSiO <sub>3</sub>	108.1	1603.7	458.2
silica gel	SiO <sub>2</sub> · xH <sub>2</sub> O	107.0	1604.3	457.7

## 2.2. 결과 해석 원리

### (1) Chemical shift

광전자의 BE는 원자번호 뿐만 아니라 각 원자의 주변 구조에 의해 변화한다. 즉 해당 원자가 주변의 원소들과 만들어내는 결합의 정도, 배위수 및 특성에 의해 좌우되며 이를 chemical shift라 한다. 이러한 현상 때문에 같은 원소내 같은 orbital에서 발생하는 광전자라 하더라도 BE가 수 eV까지 달라질 수 있다. Chemical shift의 좋은 예로 Si<sub>2p</sub> 피크의 BE를 Table 1에 예시하였다. 순수한 Si의 경우 Si<sub>2p</sub> orbital에서 방출되는 광전자의 BE는 99.6eV에 나타나나 화합물을 형성했을때 결합되는 원소의 종류에 따라, 특히 결합된 원소의 전자친화도 (electron affinity)에 따라 최고 7eV 이상 변화한다. 이러한 chemical shift 현상은 유리 구조내 가교산소와 비가교 산소를 구분하는데도 효과적으로 사용된다. 비가교 산소에서 방출된 O<sub>1s</sub> 광전자의 BE는 가교 산소의 광전자에 비해 낮은 값을 가지고 있다. 이는 비가교 산소에는 전자를 하나 더 포함되어 있으므로 O<sub>1s</sub> 전자에 대한 shielding 효과가 크게 나타나며 이때문에 전자와 양성자(proton)간의 결합에너지가 낮아지게 된다. 실제로 비가교 산소를 가진 유리에서 측정된 O<sub>1s</sub> 피크는 서로 다른 BE를 가진 두개의 뚜렷한 피크가 존재한다.

이러한 chemical shift에 의해 결합의 정도와 차이를 예측하여 분자 구조의 변화를 예상할 수 있으나 때로는 이러한 결합의 차이가 미세하여 스펙트럼 강에서 발견되지 않는 경우가 있다. 이때는 각 시료간의 절대적인 BE의 변화를 이용하여야 하므로 기기 자체의 보정뿐 아니라 재료에서 발생하는 charging 효과를 정확히 측정하여야 하는 어려움이 있다.

### (2) Quantitative analysis

XPS의 또다른 이름인 ESCA가 의미하는 바와 같이 고체내에 존재하는 각 화학 원소들의 정량적 분석이 가능하다. 이러한 정량 분석은 피크의 면적을 적분하고 여기에 각 원소의 sensitivity를 고려하여 다음식을 이용하여 계산한다.

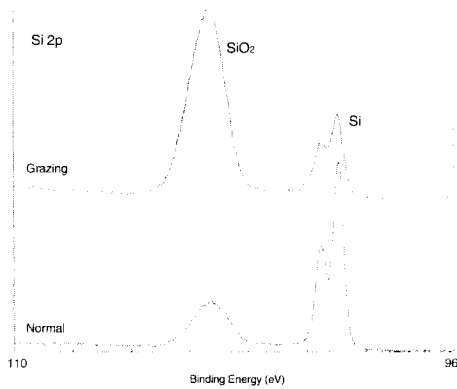


Fig. 3. An example of the enhanced surface sensitivity achieved by varying the electron take-off angle. A thin oxide on silicon is enhanced at the low take-off angle.

$$n = \frac{I}{f\sigma\theta y\lambda AT} \quad (2)$$

여기서  $n$ 은  $1 \text{ cm}^3$  부피를 가진 고체내 원소의 개수,  $f$ 는 x-ray flux이고,  $\sigma$ 는 광전자의 방출 단면적,  $\theta$ 는 angular efficiency factor,  $y$ 는 광전자 발생의 효율,  $\lambda$ 는 mean free path 이고  $A$ 는 측정 면적,  $T$ 는 감지효율을 의미한다. 또다른 원소에 대해 같은 계산을 수행하면 다음과 같은 식을 유도할 수 있다.

$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{I_1/S_1}{I_2/S_2} \quad (3)$$

여기서  $S$ 는 식(2)의 분모이며 앞에서 설명한 각 원소의 sensitivity를 의미한다. 이러한 식을 여러개의 원소에 대해 구하면 고체내에 존재하는 각 원소들의 상대적 양을 계산할 수 있다.

정량 분석을 수행하고자 할 때에는 x-ray 조사 영역 및 mean free path를 측정하는 모든 시료에 대해 균질하게 유지하고 각각의 시료에 대해 sensitivity를 정확하게 얻어내어도 수 % 정도의 오차 범위를 가지게 되어 완벽한 정량 분석은 기대하기 어렵다. 유리 시료의 경우 표면에서 hydrocarbon에 의한 피크가 강하게 나타나므로 정량 분석시 이의 영향을 고려하여야 하며 분석에 이용하는 피크가 다른 원소의 영향을 받지 않도록 하여야 한다. 또한 전체의 분석 과정이 강도에 의존하여야 하므로 분

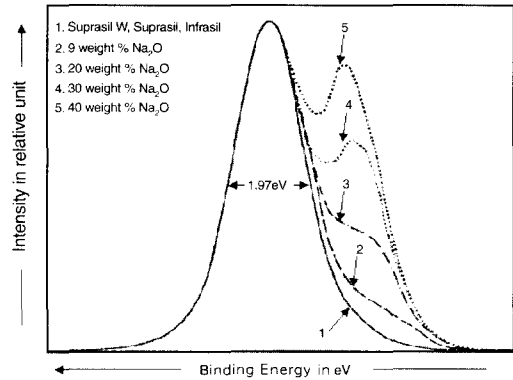


Fig. 4. O 1s-spectra of silica glasses and sodium silicate glasses.<sup>2)</sup>

석 기기의 영향을 많이 받으며 x-ray 의 강도, analyzer의 상태 및 감지기의 감도등을 항상 일정하게 유지하여야 하는 어려움이 있다.

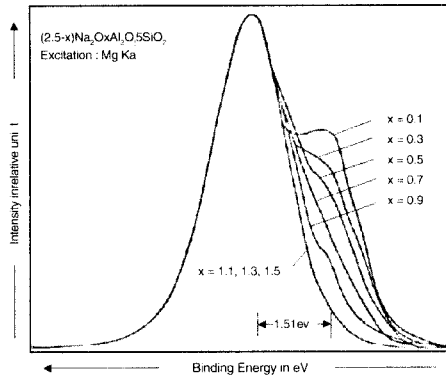
### (3) 표면 생성물의 분석

반도체 박막등의 표면에 존재하는 산화물의 분포 상태를 분석하기 위한 방법으로 x-ray가 시료에 조사되는 각도를 변화시키면서 측정된 스펙트럼을 상호 비교하는 방법을 사용한다. 보통 입사각이 직각인 경우 x-ray는 표면에서 약  $10 \mu\text{m}$  까지 침투하여 고체내에 존재하는 다양한 화학결합의 평균치를 제공한다. 그러나 입사각을  $90^\circ$  이하로 작게 유지하면 x-ray가 박막내로 침투할 수 있는 깊이가 작아져 스펙트럼의 형태가 표면 상태 및 구조에 따라 변화하게 된다. Fig. 3은 Si위에 존재하는  $\text{SiO}_2$  박막에 관한 분석 결과로 입사각이 작아짐에 따라  $\text{SiO}_2$ 의 상대적인 양이 증가함을 알 수 있으며 이로부터  $\text{SiO}_2$ 가 박막 내부가 아닌 표면에 존재함을 알 수 있다.

## 3. 산화물 유리의 구조 분석

### 3.1. 산화물 유리내 비가교 산소

Fig. 4는 sodium silicate 유리의  $\text{O}_{1s}$  피크를 측정된 결과이다.<sup>2)</sup>  $\text{Na}_2\text{O}$ 의 함량이 증가함에 따라 BE가 낮은 쪽에 새로운 피크가 성장함을 알 수 있으며 전술한 chemical shift 현상을 적용하면 새롭게 나타난 피크는 비가교 산소의 생성 때문인 것으로 예측할 수 있다. 여기서 가

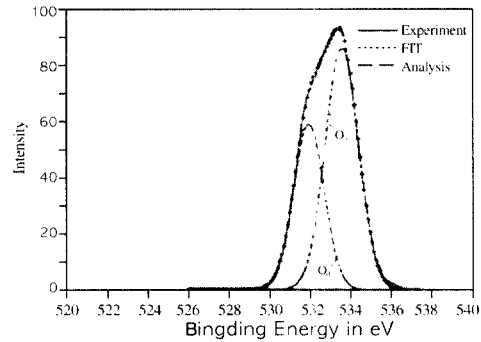


**Fig. 5.** O 1s-spectra of sodium aluminosilicate glasses.<sup>2)</sup>

교산소와 비가교 산소간 BE의 차이는 약 1.8 eV이다. 또한 전체 O<sub>1s</sub> 피크를 Gaussian 피크 분리법을 이용하여 두개의 피크로 분리하여 각각의 면적을 계산하면 유리내에 존재하는 두 종류 산소의 상대적인 양을 알 수 있다. 이 경우 비교대상이 모두 산소이므로 sensitivity는 고려하지 않아도 되며 이러한 상대적인 양을 측정할 결과 유리의 조성으로부터 예상할 수 있는 비가교 산소의 양과 거의 일치하였다.

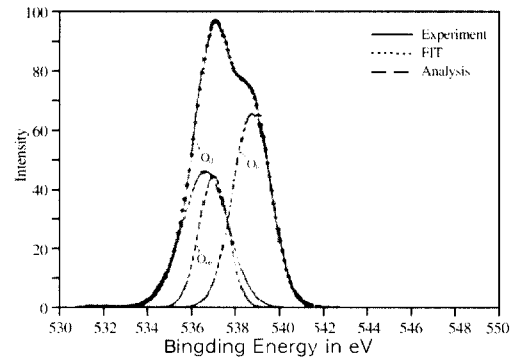
이러한 alkali silicate 유리에 소량의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가하면 AlO<sub>4</sub> 사면체가 형성되면서 비가교 산소의 양이 감소하여 유리의 점도 및 전이 온도등이 상승되는 것으로 알려져 있다. 실제로 XPS를 이용한 측정 결과 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가에 따라 비가교 산소의 함량이 현저하게 감소하는 것으로 나타나 기존의 여러 물성 평가를 통한 간접적 구조 모델을 정량적으로 증명하였다(Fig. 5).<sup>2,8,9)</sup> 한편 기존의 구조 모델에 의하면 Na<sub>2</sub>O와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 함량이 같을 경우 모든 비가교 산소는 가교 산소로 바뀌어야 하는데 Fig. 5에서와 같이 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 양이 Na<sub>2</sub>O보다 작은 조성에서도 비가교 산소가 거의 없어지는 현상이 발견되었다. 따라서 기존의 모델에서 예측한 조성보다 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 적은 조성에서 이미 AlO<sub>6</sub> 육면체가 형성되기 시작하여 비가교 산소를 더욱 빠른 속도로 가교산소로 변환시킴을 알 수 있다. 또한 가교산소도 엄밀하게는 Si-O-Si, Si-O-Al, Al-O-Al등으로 구성되어 있으나 서로간의 BE 차이가 매우 적어 실제 스펙트럼에서는 하나의 피크를 형성한다.

전통적인 유리 망목형성체의 하나인 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>는 SiO<sub>2</sub>와



**Fig 6.** O<sub>1s</sub> photoelectron spectra of P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> analyzed by a two bands best-fit program for O<sub>b</sub> and O<sub>d</sub> 1.5:1 ; the ratio of the calculated areas from the experiments is 1.58:1.<sup>10)</sup>

는 달리 P=O의 이중 결합을 가지고 있다. 즉 사면체를 이루고 있는 산소중 세 개는 단일결합이나 나머지 한개는 이중 결합을 형성한다. 이러한 유리의 O<sub>1s</sub> 피크는 비가교 산소를 첨가하지 않아도 두개의 서로 다른 피크로 이루어져 있을것임을 예측할 수 있으며 실제로 Fig. 6과 같이 순수한 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 유리의 O<sub>1s</sub> 스펙트럼은 두개의 피크로 구성되어 있다. 또한 5개의 P-O 결합중 두개는 이중 결합이고 3개는 단일 결합이므로 서로간의 상대적인 양은 이론적으로 1.5:1이 되며 실제로 각 피크의 면적을 계산한 경우 1.58:1로 나타나 구조모델과 XPS의 결과가 잘 일치하였다.<sup>10,11)</sup> 여기에 Na<sub>2</sub>O 등의 망목 수식체가 첨가되면 비가교 산소가 생성되어 전체 O<sub>1s</sub> 피크는 3개의 서로 다른 피크로 구성될 것이며 실제로 Fig. 7과 같이 분리가 가능하다.<sup>10)</sup> 여기서 BE가 낮은 쪽의 두개



**Fig. 7.** O<sub>1s</sub> photoelectron spectra of a Na-phosphate glass analyzed by a three bands best-fit program for O<sub>b</sub>, O<sub>ab</sub>, and O<sub>d</sub> according to hypothesis III.<sup>10)</sup>

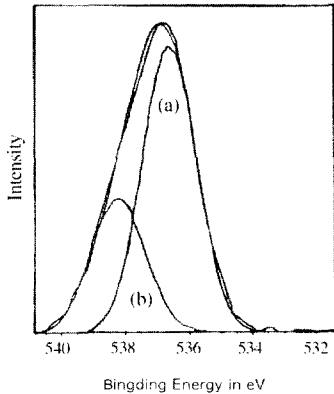


Fig. 8. Gaussian best-fitted curve synthesis of the XPS O 1s peak for the 30Na<sub>2</sub>O · 70TeO<sub>2</sub>(mol%) glass. (a) and (b) refer to the contribution of oxygens from TeO<sub>4</sub> and TeO<sub>3</sub> polyhedra, respectively.<sup>17)</sup>

피크가 각각 비가교 산소와 이중결합을 가지는 산소이며 오른쪽의 피크는 P와 단일 결합을 이루고 있는 산소이다.

한편 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 중심으로 형성된 유리는 망목수식제의 첨가에 따라 4배위 붕소가 형성되나 3배위 붕소와의 BE 차이가 0.5 eV 이하로 매우 작아 실제 O<sub>1s</sub> 스펙트럼 측정을 통한 분석은 불가능하였다.<sup>5,6)</sup> 그러나 다량의 망목수식제를 첨가하여 비가교 산소를 유리내에 형성시켰을 경우는 비가교 산소로 인한 피크가 나타남이 확인되었으나 정확한 정량적 분석은 용이하지 않았다.

## 2) 특수 산화물 유리의 XPS 분석

TeO<sub>2</sub>를 중심으로 이루어진 텔루라이트 유리는 굴절율이 높고 적외선 투과도가 우수하여 비선형 굴절율을 이용한 광스위치 개발에 유용한 특성을 가지고 있다. 또한 순수한 TeO<sub>2</sub>만으로는 유리 형성이 어려우나 Na<sub>2</sub>O 등의 망목 수식제가 첨가되면 유리 형성이 가능한 특징이 있다. 이는 Na<sub>2</sub>O 등이 첨가되면서 TeO<sub>4</sub>의 bi-pyramid가 TeO<sub>3</sub>로 변화되면서 망목구조의 유연성을 증가시키기 때문으로 알려져 있다.<sup>20)</sup> 이러한 구조의 변화는 Raman 분광분석등을 통하여 잘 알려져 있으며 XPS를 통해서 TeO<sub>4</sub>와 TeO<sub>3</sub>를 각각 형성하고 있는 두종류 산소의 존재를 증명하였다.<sup>17)</sup> Fig. 8은 30Na<sub>2</sub>O-70TeO<sub>2</sub> 유리의 O<sub>1s</sub> 피크로 BE가 낮은 쪽이 TeO<sub>4</sub>에 속해있는 산소에서 나타난 것이며 Na<sub>2</sub>O의 첨가에 따라 생성되는

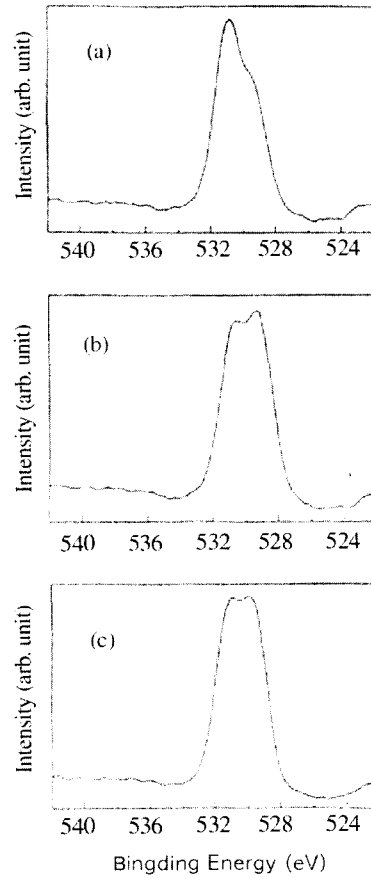
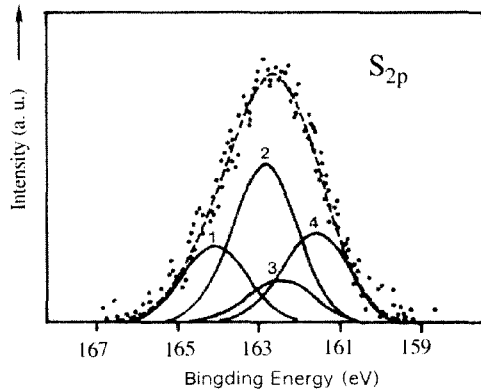


Fig. 9. XPS O<sub>1s</sub> spectra of binary glasses in the PbO-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system where mole fraction of PbO is (a) 0.7, (b) 0.75 and (c) 0.8, respectively.<sup>18)</sup>

TeO<sub>3</sub>와 결합된 산소는 왼쪽 BE가 높은 피크에 해당된다. 또한 비가교산소의 생성이 뚜렷하게 나타나지 않은 것으로 미루어 TeO<sub>3</sub>에는 Te=O의 이중 결합이 존재하는 것으로 추측된다.

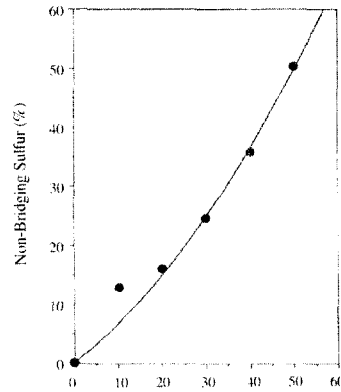
한편 분자의 진동에너지를 낮추기 위해 SiO<sub>2</sub>나 GeO<sub>2</sub> 등의 전통적 망목형성제가 전혀 들어 있지 않은 유리 개발 연구도 활발하다. 분자의 진동에너지가 낮으면 희토류에서의 형광 발생 효율이 높아지므로 새로운 파장대의 중적외선 레이저나 광섬유 증폭기용 재료의 개발이 가능하다. 그러나 이 경우 PbO, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 등 유리 형성 능력이 낮은 유리를 주 성분으로 유리를 개발하여야 하므로 유리의 조성이 복잡해지고 따라서 정확한 구조 분석이 매우 어렵다. 유리형성 능력이 가장 뛰어난 중금속



**Fig 10.** Four-peak deconvolution of the  $S_{2p}$  peak for a  $60As_2S_3-40Ti_2S$  glass. 1 and 2 refer to  $Sb_{2p_{1/2}}$  and  $Sb_{2p_{3/2}}$ , 3 and 4 refer to  $S_{nb_{2p_{1/2}}}$  and  $S_{nb_{2p_{3/2}}}$ , respectively.<sup>14)</sup>

산화물 유리로는  $PbO-Bi_2O_3-Ga_2O_3$ 계 유리를 들 수 있으며 각각의 산화물은 자체적으로는 유리를 형성하지 못하고 세가지 성분이 적절하게 혼합된 경우에만 유리 형성이 가능하여 유리형성제, 망목제등으로의 구분은 무의미하다. 특히  $PbO$ 의 경우는 최고 70몰% 이상이 첨가되므로 유리 형성에 가장 큰 영향을 미치는 것으로 생각된다.<sup>21)</sup>

중금속 산화물 유리의 구조 역시 IR, Raman 및 EXAFS 등을 통해 많은 연구가 진행되었다.<sup>22,23)</sup> 세가지 성분중  $Ga_2O_3$ 는  $GaO_4$ 의 사면체를 형성하여 망목형성에 중요한 역할을 수행하며  $Bi_2O_3$ 의 경우는  $BiO_6$ 의 육면체로  $Al_2O_3$ 의 경우와 같이 중간제의 역할을 하는 것으로 알려져 있다. 마지막으로  $PbO$ 의 경우  $PbO_4$  또는  $PbO_3$ 의 형태로 망목 형성에 참여하고 있는 것으로 해석된다. 그러나 XPS를 이용하여  $PbO-Ga_2O_3$ 의 이성분계 유리의  $O_{1s}$  피크를 분석한 결과 Fig. 9와 같이  $PbO$ 의 함량이 증가함에 따라 BE가 낮은곳의 피크가 크게 성장함을 일 수 있다.<sup>18)</sup> 이는  $PbO$ 의 증가로 인해 비가교 산소의 양이 증가하기 때문이며 따라서  $PbO$ 는  $PbO_4$  등의 다면체를 형성할 뿐 아니라 농도가 일정 수준이상이면서 망목 수식제의 역할도 동시에 수행하는 것으로 해석할 수 있다. 아울러 이러한 이성분계 유리에  $Bi_2O_3$ 를 첨가하면 비가교 산소의 양이 현저하게 감소하며 이로 부터  $Bi_2O_3$ 는 중간제로 작용함을 알 수 있다.



**Fig 11.** The variation of the relative amount of non-bridging sulfur with  $Ti_2S$  content ; \_\_\_\_\_, calculated from  $\% S_{nb} = 100[x/(3-2x)]$  ; ●, experimentally measured.<sup>14)</sup>

## 5. 비산화물 유리의 XPS 분석

비산화물 유리중 칼코지나이드 유리의 구조는 산화물 유리의 구조와 유사하여 방대한 양의 연구가 진행되었다. 예를 들면  $GeS_2$  유리의 경우는 실리카 유리과 같이  $GeS_4$ 의 사면체가 망목 구조를 형성하며  $As_2S_3$ 의 경우는 As이 꼭지점에 위치하고 S 세개가 밑면을 이루는 프리즘 형태의 사면체를 형성한다. 산화물 유리와 다른점은 화학양론 조성에 국한되지 않고 S의 조성을 다양하게 변화시켜도 유리 형성이 가능한 것과 알칼리 황화물이 함유된 유리의 경우 공기중의 수분과 활발히 반응을 하는 문제가 있어 망목 수식제가  $Ti_2S$ ,  $PbS$  등 일부로 제한되는 점이다. 그러나 이 경우에도 유리 구조에 미치는 망목 수식제의 영향은 산화물의 경우와 동일하다.

XPS를 이용하여 비가교 황이온을 분석하기 위해서는  $S_{2p}$  피크를 분석하여야 하는데 이 피크는 비가교 황이온이 없어도  $2p_{1/2}$ 과  $2p_{3/2}$ 의 두 성분으로 구성되어 있다. 비가교 황이온이 생성된 유리의 경우는  $S_{2p}$  피크를 4개로 분리해야 하는 어려움이 있다. 또한 피크 자체의 강도가  $O_{1s}$  피크에 비해 상대적으로 낮아 분리 및 해석에 오차가 많이 발생한다. Fig. 10은  $60As_2S_3-40Ti_2S$  유리의  $S_{2p}$  피크와 이의 분리를 나타낸 것으로 3과 4로 표시된 피크가 비가교 황이온을 의미한다.<sup>13)</sup> 이러한 과정을 거쳐  $Ti_2S$ 의 함량에 따른 비가교황이온의 변화를 Fig. 11에 도시하였다. 예상한 바와 같이  $Ti_2S$ 의 함량이 증가할

수록 비가교 황이온의 양이 증가하였고 다음식을 이용하여 계산한 예상치와 유사하였다.

$$\% S_{nb} = 100 [x/(3-2x)] \quad (4)$$

GeS<sub>2</sub>계 유리 및 셀레나이드 유리의 분석 결과도 앞의 경우와 크게 다르지 않아 산화물 유리에서와 같이 칼코지나이드 유리에서도 망목 수식제의 첨가와 함께 비가교 이온이 생성되며 이를 XPS를 이용하여 정량적으로 분석할 수 있다.<sup>14)</sup>

## 6. 결 론

XPS 분석기술은 다양한 구조 분석에 응용될 수 있으나 가장 효과적이고 정확한 특징은 비가교 이온의 형성을 정성, 정량적으로 분석할 수 있는 점이다. 특히 유리에 존재하는 비가교 이온은 유리 물성의 급격한 변화를 초래하기 때문에 정확한 예측을 통해 조절할 수 있어야 한다. XPS를 이용한 비가교 이온의 분석은 과거에 물성 변화를 통해 간접적으로 예측하던 비가교 이온의 존재를 직접적으로 규명할 수 있는 효과적인 수단을 제공한다.

그러나 XPS 분석은 몇가지 근본적인 문제점이 있으므로 측정과 분석시 많은 주의가 필요하다. 첫째로 이 분석은 표면 분석에 의존하므로 표면의 상태 변화 및 오염에 의해 실제와 다른 잘못된 결과가 나타날 수 있다. 표면 오염도를 줄이기 위해 통상적으로 수행하는 Ar 스퍼터링도 표면의 구조변화를 동시에 야기할 수 있으므로 시료를 진공 챔버내에서 파괴하여 오염되지 않은 새로운 표면을 생성시켜 분석을 수행함이 바람직하다. 둘째로 표면의 분자 구조를 해석한 결과를 토대로 벌크의 구조를 제시하여야 하는 문제점이다. 표면의 구조는 벌크 내부의 구조와 다른 경우가 많으며 특히 박막 형태의 시료에 대한 구조 분석시 표면의 구조와 내부의 구조가 매우 다를 수 있음을 잊지 말아야 한다. 마지막으로 피크의 분리 과정에서 발생할 수 있는 잘못된 가정과 계산 과정에서의 오차이다. 특히 새로운 피크의 생성이 발견되었을 경우 이것이 단순히 비가교 산소등에 의한 것일

수도 있으나 텔루라이트 유리에서와 같이 배위수의 변화등 다른 원인에 의한 현상일 수도 있으므로 피크 발생의 원인을 결정하는데는 매우 신중해야 한다. 따라서 XPS를 이용한 구조 연구는 분석 기법의 내재적, 외부적 문제점에 대한 정확한 이해가 선행되어야만 의미있는 결과를 얻을 수 있다.

## 참고 문헌

1. C. G. Pantano, "X-ray photoelectron spectroscopy of glass" in C. J. Simmons and O. H. El-Bayoumi eds, *Experimental Techniques of Glass Science*, The American Ceramic Society, USA (1993).
2. R. Bruckner, H. U. Chun and H. Goretzki, *Glastechn. Ber.*, **51**, 1 (1978).
3. B. M. J. Smets and T. P. A. Lommen, *J. Non-Cryst. Solids*, **46**, 21 (1981).
4. J. S. Jen and M. R. kalinowski, *J. Non-Cryst. Solids*, **38&39**, 21 (1979).
5. Y. Kaneko, *Yogyo-Kyokai-Shi*, **86**, 330 (1978).
6. Y. Kaneko, H. Nalamura, M. Yamane and Y. Suginoara, *Yogyo-Kyokai-Shi*, **90**, 557 (1982).
7. B. M. J. Smets and T. P. A. Lommen, *Phys. Chem. Glasses*, **22**, 158 (1981).
8. S. R. Nagel, J. Tauc and B. G. Bagley, *Solid St. Comm.*, **20**, 245 (1976).
9. P. I. K. Onorato, M. N. Alexander, C. W. Struck, G. W. Tasker and D. R. Uhlmann, *J. Am. Ceram. Soc.*, **68**, 399 (1985).
10. R. Bruckner, H. U. Chun, H. Goretzki and M. Sammet, *J. Non-Cryst. Solids*, **42**, 49 (1980).
11. R. Gresch, W. Muller-Warmuth and H. Dutz, *J. Non-Cryst. Solids*, **34**, 127 (1979).
12. R. M. Almeida, H. Nasu, J. Heo and J. D. Mackenzie, *J. Mat. Sci. Lett.*, **6**, 701 (1987).
13. J. Heo, J. S. Sanghera and J. D. Mackenzie, *J. Non-Cryst. Solids*, **101**, 23 (1988).
14. J. S. Sanghera, J. Heo and J. D. Mackenzie, *J. Non-Cryst. Solids*, **101**, 8 (1988).
15. H. Nasu, R. M. Almeida, J. Heo, J. S. Sanghera and J. D. Mackenzie, *J. Non-Cryst. Solids*, **95&96**, 351 (1987).
16. R. M. Almeida, J. Lau and J. D. Mackenzie, *J. Non-Cryst. Solids*, **69**, 127 (1984).
17. J. Heo, D. Lam, G. H. Sigel, Jr., E. A. Mendoza and D. A. Hensley, *J. Am Ceram. Soc.*, **75**, 277 (1992).
18. J. Heo, C. G. Kim and Y. S. Kim, *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**, 1285 (1995).

19. H. Nasu, J. Heo and J. D. mackenzie, J. Non-Cryst. Solids, **99**, 140 (1988).
20. Y. Dimitriev, V. Dimitrov and M. Arnaudov, J. Mat. Sci., **18**, 1353 (1983).
21. W. H. Dumbaugh and J. C. Lapp, J. Am. Ceram. Soc., **75**, 2315 (1992).
22. F. Miyaji and S. Sakka, J. Non-Cryst. Solids, **134**, 77 (1991).
23. J. M. Jewell and J. A. Ruller, J. Non-Cryst. Solids, **152**, 179 (1993).



**허흥**

- 1979년 서울대학교 공과대학 자원공학과 (학사)
- 1981년 서울대학교 대학원 자원공학과 (석사)
- 1988년 University of California, Los Angeles(재료공학박사)
- 1989년 Rutgers University, 연구조교수
- 1991년 포항공대 신소재공학과 교수
- 현재

**국내 세라믹정보지 세라미스트 광고신청안내**

“세라미스트”지는 국내 세라믹관련 업계, 대학, 연구소 및 유관기관, 단체 등을 대상으로 매회 3,000부를 발행·배포합니다.

적은 비용으로 최대 영업효과를 누릴 수 있는 세라미스트지에 귀사 및 귀사 제품의 효율적인 PR을 위하여 지금 신청하여 주시기 바랍니다.