

■■■■■■■■■■
技術資料
■■■■■■■■■■

EPMA 분석법

김연욱†

EPMA Analysis

Yeon-Wook Kim†

1. 서 론

Electron Probe Micro Analyzer(EPMA)는 가늘게 좁힌 전자선을 시료에 쬐어서 그곳에서 발생하는 특성 X선을 파장분산분광기(U/DX)로 분리 검출해서 극히 작은 부분의 원소분석을 행하는 장치이며 약 30년 전에 탄생했다. 그 후 기기는 비약적으로 발전해서 현재에는 모든 도체, Ceramics, 수지, 촉매, 생물조직에 이르기까지 널리 이용되기에 이르렀다. 한편 주사전자현미경(SEM)은 역시 가늘게 좁힌 전자선을 시료 위에 주사해서 발생하는 제2차 전자를 이용해서 표면을 관찰하는 장치이며, EPMA와 같이 응용분야는 매우 광범위하다.

EPMA와 SEM은 구조적으로 아주 유사하기 때문에 당연히 일체화가 시도되었고 현재에는 모든 EPMA는 SEM의 기능을 갖고 있다. 또한 SEM에 에너지분산분광기(Energy Dispersive Spectrum X-Ray: EDS X-Ray)나 간이 WDX를 부착하면 정밀한 정량분석은 어려우나 대략적인 분석을 할 수 있기 때문에 시료에 대한 개략을 파악할 수 있다. 여기서는 최근 수년동안 크게 그 분석기능이 발전된 최신의 EPMA 분석에 대해서 개요와 그의 기능을 소개하고자 한다.

2. 이용되는 신호와 그 역할

시료에 전자선을 조사하면 그의 Energy의 대부분은 열로 변환되지만 그 이외에는 그림 1에 나타나는 바와

같이 많은 신호를 발생시킨다. EPMA는 이들 모든 신호를 적절하게 이용함으로써,

- 1) 표면관찰
- 2) 원소분석
- 3) 내부특성, 결정해석
- 4) 결합상태분석

등을 하는 것이다. 다음에는 각각의 신호에 대해서 간단히 소개하고자 한다.

2.1. 반사 전자(Back Scattered Electron : BSC) 입사전자의 일부는 시료표면 가까이에서 탄성, 비탄

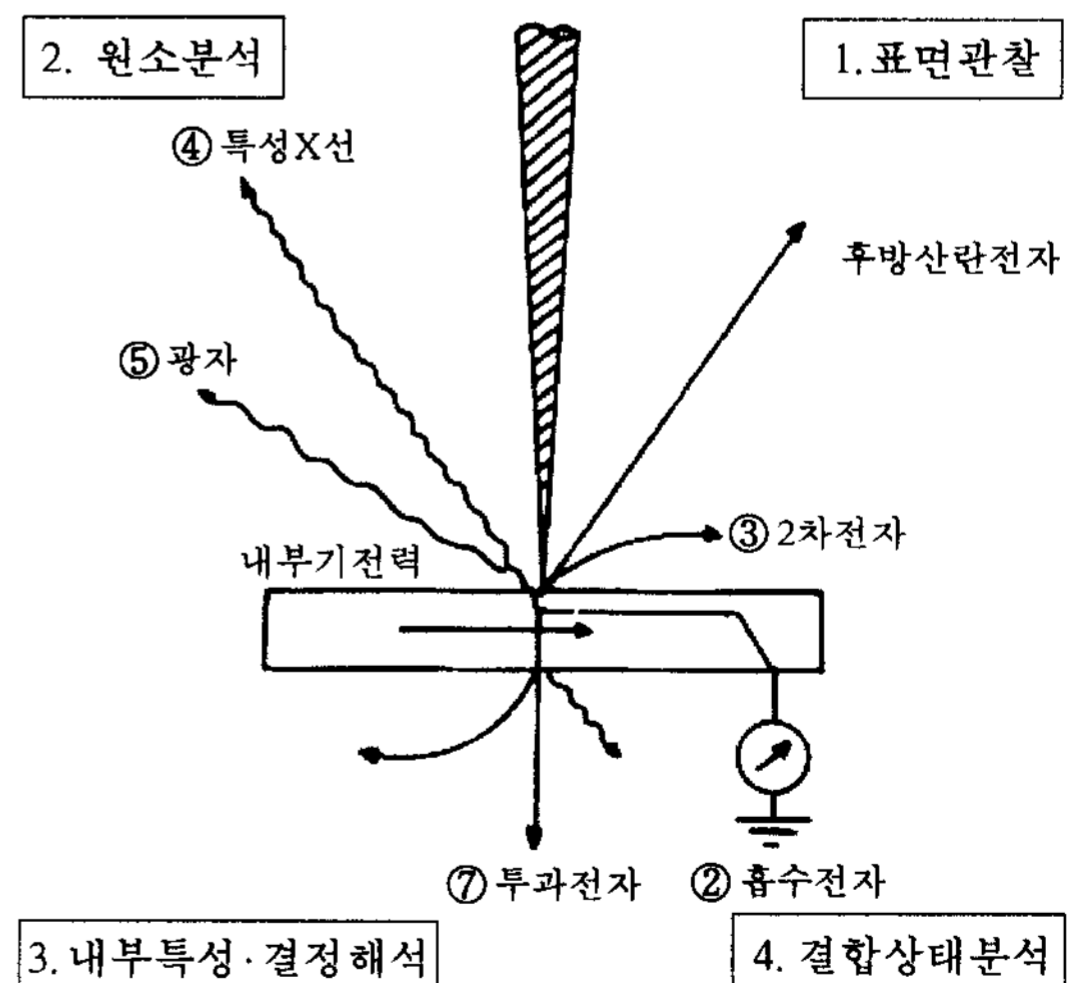


Fig. 1. EPMA에 이용되는 신호.

계명대학교 공과대학 신소재공학과(Keimyung University, Department of Advanced Materials Engineering)

†E-mail : ywk@kmu.ac.kr

성으로 후방에 산란된다. 이것을 반사전자(BSE)라 부르면 시료표면의 요철에 영향을 받아 그 강도가 변화함과 아울러 시료의 원자번호가 커짐에 따라 증가하므로 BSE상을 촬영해서 시료표면의 요철과 평균원자번호를 추정하는데 이용된다.

2.2. 흡수전자(시료전류)

시료중에 확산한 입사전자는 시료의 원자와 충돌을 반복해서 2차 전자나 X선 기타 여러 가지 energy의 전자파를 여기 시켜서 그의 energy를 잃고 전류로서 earth에 흘러간다. 이것은 흡수전자 또는 시료전자(Sample Current)라 불리어지며, 주로 입사전자의 밀도를 monitor하는데 이용된다.

2.3. 이차전자(Secondary Electron : SE)

시료에서 방출되는 전자 중 50eV 정도 이하의 약한 energy를 갖는 것을 이차전자라 부른다. 이차 전자는 시료표면의 요철에 따라서 변화하지만 발생영역이 극히 얇고 공간 분해능이 높다는 것, 수집효율이 좋고 미소 전류치로 분석이 가능하다는 것 등으로 표면관찰에 이용되는 중요한 신호가 된다. 또한 시료표면의 미약한 전위변화를 반영하는 성질을 이용해서 transistor 혹은 IC 등의 차이를 조사하는데 이용된다.

2.4. 특성 X선

입사전자와 시료 구성원자와의 충격에 의해서 여기되는 전자파 중 위의 분석에 이용되는 가장 중요한 것은 말할 것도 없이 특성 X선이다. 특성 X선의 파장과 시료의 원자번호와의 사이에는 일정한 관계(Moseley의 법칙)가 있으며 그 파장을 조사함으로써 정성분석이, 강도를 측정함으로써 정량분석을 할 수 있다. 아울러 X선의 파장이나 파형의 화학결합 차이에 의해서 약간씩 변화하는 것을 이용해서 원소동지의 결합상태나 원자가 수를 micro 영역에서 측정할 수가 있으며 중요한 응용 분야로서 주목되고 있다.

2.5. Cathode Luminescence

X선에 비해서 보다 긴 파장의 빛(근자외, 가시, 근적외)에 있는 cathode luminescence는 성분이나 결정상태 특유의 spectrum을 가지며, 상태변화나 내부특성을 알기 위해서 이용되고 있다. 또한 형광체나 발광 diode에서는 발광특성을 직접적으로 측정할 수가 있으

므로 특히 유효하다.

2.6. 내부기전력

반도체 등 전자선의 침입에 따라 전자·정공대에 내부 기전력이 생기는 것을 그대로 신호로서 검출하여 결핍 유무 등의 내부 특성을 알 수가 있다.

2.7. 투과전자(Transmitted Electron)

시료가 아주 얇을 경우에는 입사전자의 대부분은 시료를 투과함으로써 이것을 가지고 주사투과전자현미경(STEM)에서 확대상을 얻을 수가 있다. 미세조직의 내부 조직을 관찰함과 아울러 높은 배율로 X선 분석을 하고자 하는 경우 시료를 박막으로 해서 STEM 상을 촬영하는 것이 유효하다.

2.8. 기타의 신호

회절 X선을 film에 촬영하든지, 반사전자, 투입전자가 시료의 원자배열의 영향을 받아서 변화하는 것(Channeling)을 이용해서 결정에 관한 정보를 얻을 것도 EPMA의 응용분야의 하나이다.

3. 장치의 구조

EPMA의 원리적 구조도를 그림 2에 나타내었다. Filament로부터 방출된 열전자는 welnet로 초점을 만들어 welnet/anode간의 전위(가속전압)에 따라서 가속된 후 수속 lens와 대물 lens로 최초 6 mm 정도로 좁혀져서 시료 위에 조사되어진다. Beam은 분석의 목적에 따라서 200 μm정도까지 자유로 제어가 가능하지 않으면 안 된다.

안에는 수검의 조리개(Aparture)가 설정되어 있으며 수차가 많은 불필요한 전자선은 제거된다. 비점수차 coil은 시료 상에 조사되어지는 전자선이 전원에 고정되도록 하기 위한 것이다.

전자선은 편향 Coil에 의해서 시료면상에 1 μm각 ~5 μm각 정도의 범위를 주사할 수 있다. 2차전자나 X선의 신호는 전자선 주사와 같이 주사되어지는 CRT 상에 2차원 분포상으로 표시할 수가 있다. CRT상의 주사폭은 일정하기 때문에 표시되는 상의 배율은 시료상의 전자주사 범위와 CRT면적의 비로써 자유로이, 간단하게 정할 수가 있다.

관찰광학계는 분석하고자 하는 장소를 확인하는데 필

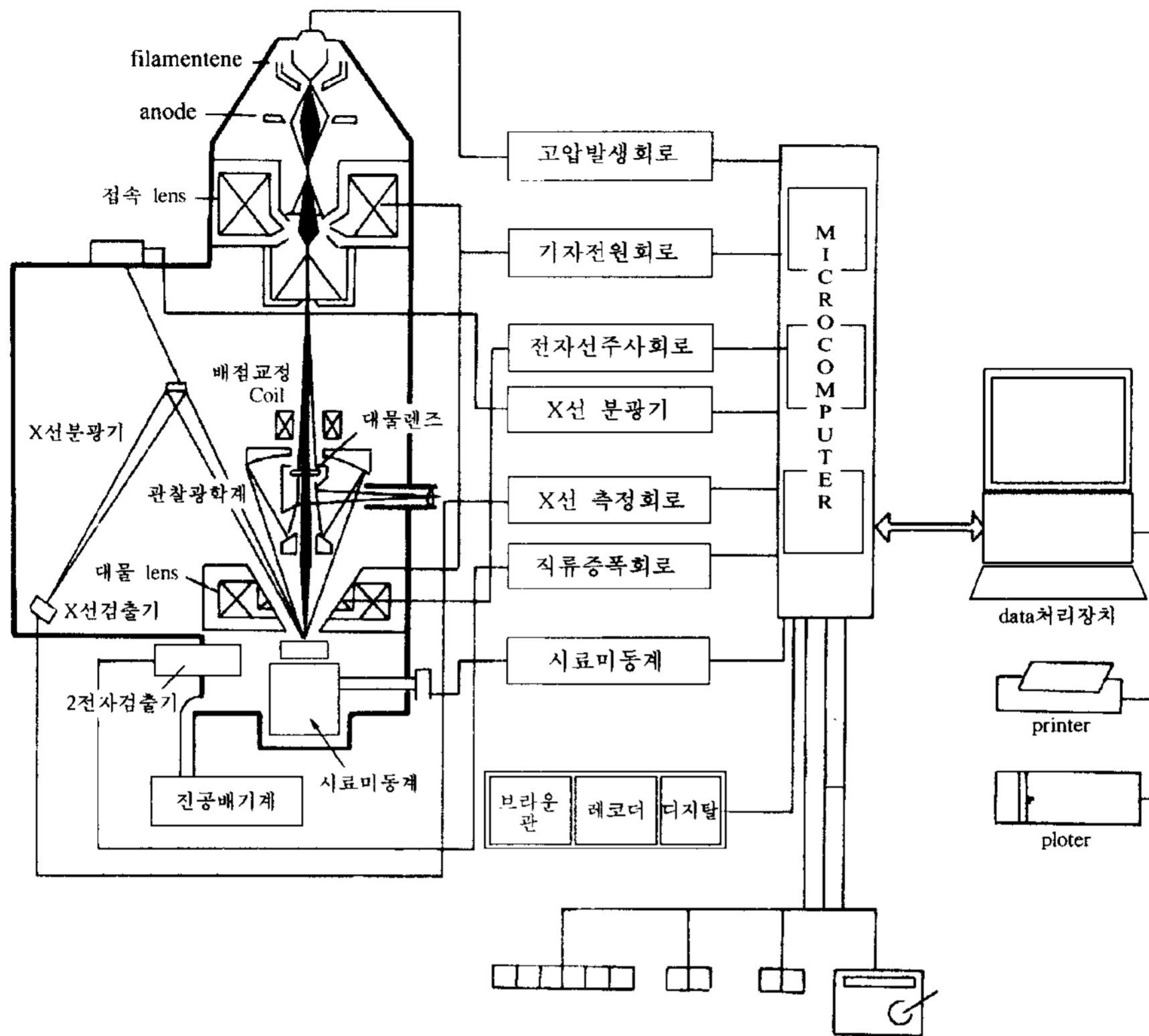


Fig. 2. EPMA 구조 개략도.

요하면서 공히, 분석위치를 X선 분광의 초점상에 정확하게 맞추기 위해서 꼭 필요하다. 대부분의 SEM이 우수한 광학현미경을 장비하지 못하므로 본격적인 WDX를 사용하지 못하고 있다.

또한 cathode luminescence 신호는 광학현미경을 통해서 분광기에 도달한다. 시료 미동계는 분석시료를 XYZ방향 또는 회전, 경사 등을 자유자재로 진행하게 한다. 전자선 주사에 의한 면분석은 mm order 이상의 넓은 범위는 하지 못하기 때문에 최신형의 EPMA에서는 시료 Stage를 주사해서 in order의 넓은 영역에 대해서 원소의 2차원 분석을 얻을 수가 있는 color mapping이 가능하게 되었다. 따라서 시료 stage mapping이 가능하게 되었다. 이때 시료 stage는 10 mm/sec 이상의 고속 진동이 되어야 한다.

X선 분광기는 통상 복수로 부착되어, 또는 의 모든 원소의 검출을 가능하게 함과 아울러, 많은 원소의 동시분석을 할 수 있게 되어있다. X선의 검출감도, 신뢰성, 정밀도 등의 X선의 파장을 분리하는 분광결정의 type나 정도에 따라 다르지만 특히 X선의 측정각도에

크게 좌우된다. 전자의 입사에 의해서 여기되어 발생하는 X선은 시료에 따라서 흡수되어 나타난다. 따라서 X선 측정각도는 가급적 크게 설계하지 않으면 안 된다. 또한 시료 면의 요철의 영향이나 X선 분석의 공간 분해능에 있어 X선은 높은 각도를 측정하는 것이 유리하게 된다.

분석에 쓰이는 X선 spectrum의 파장은 대략 1 Å ~100 Å 정도이며 보통 LiF, PET, RAP, STE 등 4종의 분광결정을 사용하여 분광되어, 검출기에 들어간다. 분광결정에서 회절되는 각도와 특성 X선의 파장간에는 일정한 법칙(Bragg의 법칙)이 성립하므로 분광결정을 회전진동함으로써 측정원소의 spectrum을 선택할 수가 있다. 시료에 가까운 곳에 scintillator와 PM(Photo-Multiplier)에 의한 검출기가 부착되어 collector-전압의 ON/OFF에 따라서 2차전자 또는 반사전자를 선택검출하고 있다. 전체의 계통은 rotary pump와 diffusion pump를 갖고 Pa order의 진공이 유지되어 Pirani 및 Penning 진공계에 의해서 고진공 까지 제어 표시되어 진다.

전자광학계, 시료미동계, X-선분광계, 주사·신호처리계의 모든 것은 본체 내장의 FEP(Fron End Processor)에 의해서 자동제어 되어진다. EPMA에 의한 분석은 다른 분석장치에 비해서 가속전압, 시료전류, 분광기진동, 시료진동, beam경, 주사제어 등 분석조건에 관한 범위와 CRT면적의 비로써 자유로이 간단하게 정할 수가 있다.

Parameter가 많기 때문에 조작이 대단히 어려울 것으로 되어 있으나, 이들을 computer로 제어함으로써 자동화할 수가 있어서, EPMA의 operation은 오히려 쉽게 되어있다. 각각의 조작을 자동화할 뿐만 아니라 이들을 조합한 일련의 조작의 자동화나, 심야의 무인 운전도 가능하게 되어있다. 또한 data의 해석이나 처리도 computer가 하며 여러 가지 format를 출력하여 EPMA가 갖는 기본성능을 총괄적으로 인출하고 있다.

4. 기본성능

EPMA가 갖는 기본성능을 요약하고자 한다.

4.1. 표면관찰능력

2차 전자상에서는 화상 위의 6 nm의 분해능을 갖고 있다. 실용배율로 X20~X100,000정도의 관찰이 가능하다. 반사전자상의 분해능은 2차전자상에 비해서 약간 떨어진다. 반도체 검출기를 사용한 반사전자상에서는 평균원자번호 0.5 이하의 차이를 contrast(명암)차이로 나타낼 수 있다.(SEM전용기에서는 4 nm~2 nm 정도의 분해능을 갖는 것이 있으면 높은 관찰능력을 발휘하고 있다.)

4.2. 원소분석의 검출감도

(4Be)₅B~₉₂U의 전 원소의 검출이 가능하다. 1~10 ppm의 검출능력을 갖고 있다. 그러나 검출한계는, 검출원소, matrix의 원소, 분석조건 등에 따라서 극단적으로 변하기 때문에 주의를 요한다. 그러나 EDX에서는 검출한계는 1000 ppm정도가 되며, 경량원소, 미량원소의 검출은 곤란하다. 따라서 고성능 EPMA는 EDX의 1000배 되는 감도를 갖고 있다.

4.3. 공간분해능

0.1 μm~1 μm 정도의 작은 물질을 분리 식별할 수 있다. 공간분해능도 원소나 matrix에 따라서 크게 달라

진다. 박막의 분석 경우에는 수시의 박막에 대해서도 감도를 갖는 경우가 많고, 충분한 분석이 가능하다.

4.4. 분석처리시간

· 정성분석

대략 0.1% 이상의 함유량인 전 원소를 검출하는 조건으로 90초~180초로 정성분석을 완료한다. 한편 EDX에서의 주성분의 분석에 많은 시간은 소요되지 않으나 0.1% 검출 조건에서는 400초가 소요된다.

· 정량분석

Computer를 이용한 분석에서는 정성분석으로 존재 원소를 판정함과 동시에 정량분석치가 산출되어 나온다. 대략 180초에 정성·정량분석을 완료하게 된다. 표준시료를 갖는 정밀 정량분석은 원소수에 따르지만 15분정도 소요된다. 그러나 EDX에서는 정밀 정량은 곤란하다.

· X-선상 촬영

500 μm 각 이하의 시야인 경우, 전자선주사로 대략 3분 정도에 촬영된다. 시야가 500 μm 각을 넘는 경우는 stage를 주사시킨다. 최대속도에서는 약 5분에 분광기의 수만개 원소 mapping을 동시에 할 수 있다. Mapping 가능한 최대면적은 90 mm²이다.

5. 상태분석

여러 가지 원소에 대해서, 그의 화학결합 상태를 알 수 있다. 결합상태의 분석법으로는 XPS를 위시해서, FTIR XRD 등도 있으나 EPMA에 의한 상태분석은 1 μm의 작은 부분으로 가능하다는 것이 특징이다. 산화, 질소화, 탄화물 형태차이, 산화물의 원자가수의 차이, 유황 화합물의 형태의 차이 등을 Micro 영역에서 명확하게 할 수 있다.

그림 3은 규산염광물의 정성분석 예이다. Andesite(안산석)중 일부 조직의 분석을 하였다. 4개의 분광결정을 갖고 전 원소의 정성분석을 해서, 검출 peak에 대해 computer가 자동 검색해서 원소를 판정한다. 존재를 확인한 원소에 대해서는 존재량에 따라서 class 분리를 함과 동시에 standardless 정량분석을 하여 함유량을 산출한다. 분석에 소요되는 시간은 약 3분이다. 정량분석의 결과부터 이 조직은 augite(휘석의 일종)인 것이 확인되었다.

그림 4는 고탄소강의 파손원인을 분석한 예이다.

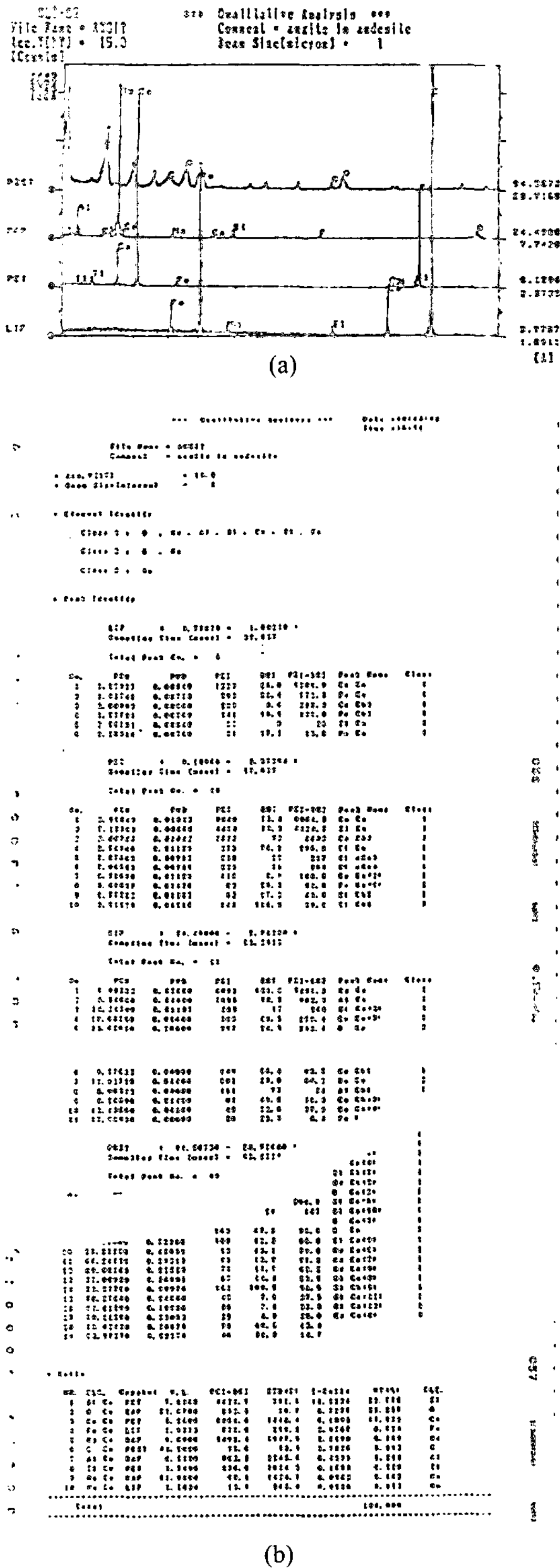


Fig. 3. 규산염 광물의 자동 분석, (a) peak profile, (b) 정량 분석 결과.

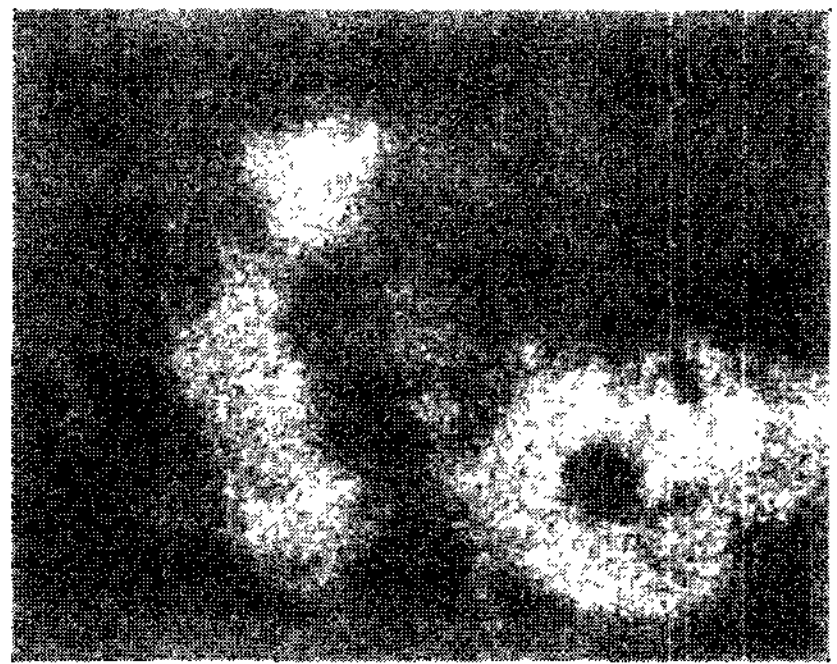
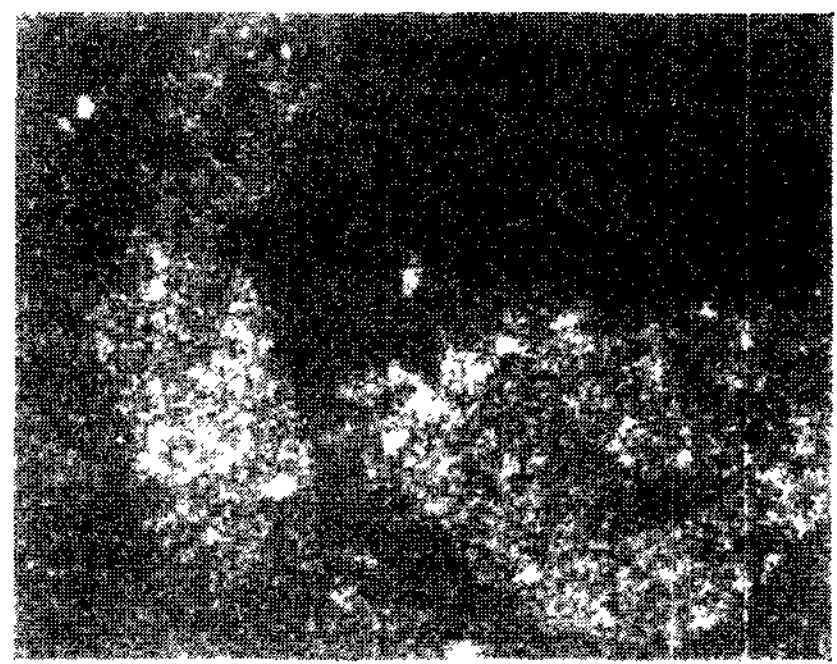
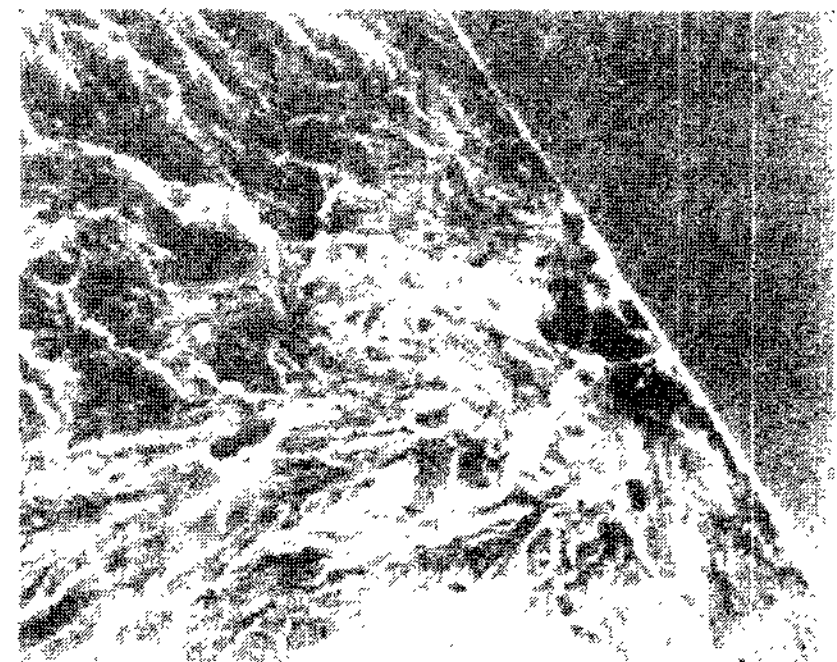


Fig. 4. 고탄소강의 파단면 분석, (a) 2차전자상, (b) Mn Kα mapping, (c) Ti Kα mapping, (d) O Kα mapping.

SEM상 관찰과 같은 시야에서의 특성 X선상의 촬영은 가장 일반적으로 행해지는 분석의 하나이다. 파단의 기점에 Ti-Mn의 산화물 존재가 확인되어, 탈산재로써 첨가한 것이 남아 파단의 원인이 된 것을 알 수 있었다.

그림 5는 1Mbit DRAM의 단면을 X2000로 분석한 것이다. Al 전극의 아래 존재하는 극히 적은 10 nm의 유전체막이 뚜렷이 확인되고 있다. 각각의 원소에 대해서 농도가 높은 것은 빨강, 낮은 것은 청색으로 나누어 표시되고 있다. 합성그림은 Al을 청색, W을 적색, O을 녹색으로 표시하고 있다. 이와 같이 EPMA는 미세한 구조의 것이라도 높은 분해능으로 분석해서 보기 쉽게 표시할 수 있다.

그림 6은 식물성 프랑크톤에 포함되는 약간의 양의

P(인)를 분석한 것이다. P는 프랑크톤의 성장초기 과정에 있어서 특히 중요한 역할을 하는 원소라고 생각된다. 그러나 가정용세제 등의 생활오염으로 물이 더러워지면 프랑크톤의 P 함유량이 이상이 생긴다. 따라서 프랑크톤 중에 포함되는 P의 함량을 측정함으로써, 거꾸로 물의 오염 정도를 알 수 있다. 감도가 높은 EPMA에서는 이와 같이 열에 약한 생물 시료의 고감도 분석도 할 수 있는 것이 특징이다.

그림 7은 여러 가지 탄소에 대해서 C의 spectrum을 profile한 상태 분석의 예이다. graphite와 diamond, 그리고 여러 가지 카바이트의 spectrum이 달라지기 때문에, 그 spectrum의 형태에서부터 분석할 수 있다. 상태분석은 표면개질, ceramic 소성, 소재물 분석, 부식 과정의 구명, 오염이나 부착물의 복력해명, 각종 반응

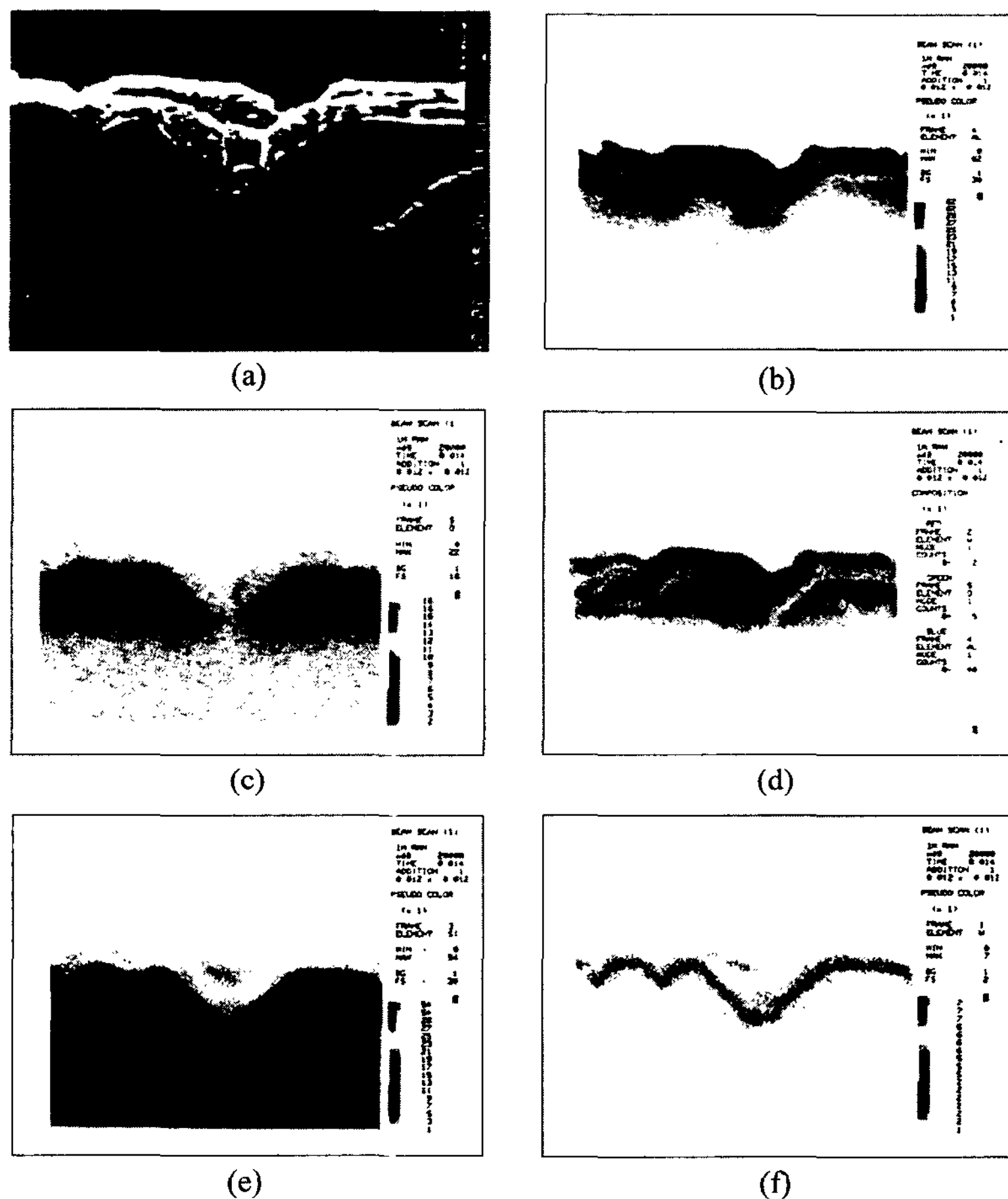


Fig. 5. 1Mbit DRAM의 cross-section 분석, (a) SEM 사진, (b) Al mapping, (c) O mapping, (d) W, O Al 동시 mapping, (e) Si mapping, (f) W mapping.

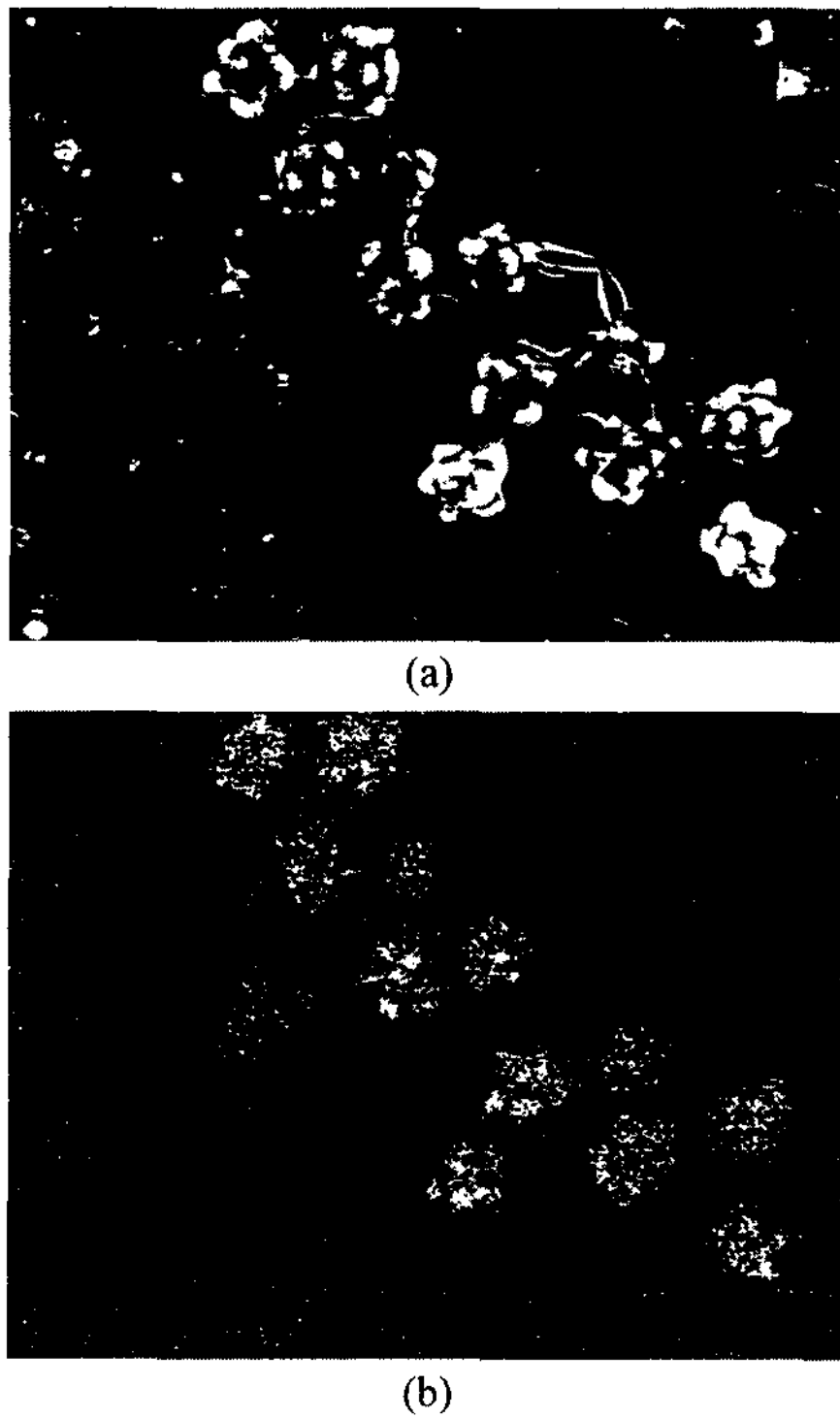


Fig. 6. 식물성 플랑크톤의 분석, (a) SEM 사진, (b) P mapping.

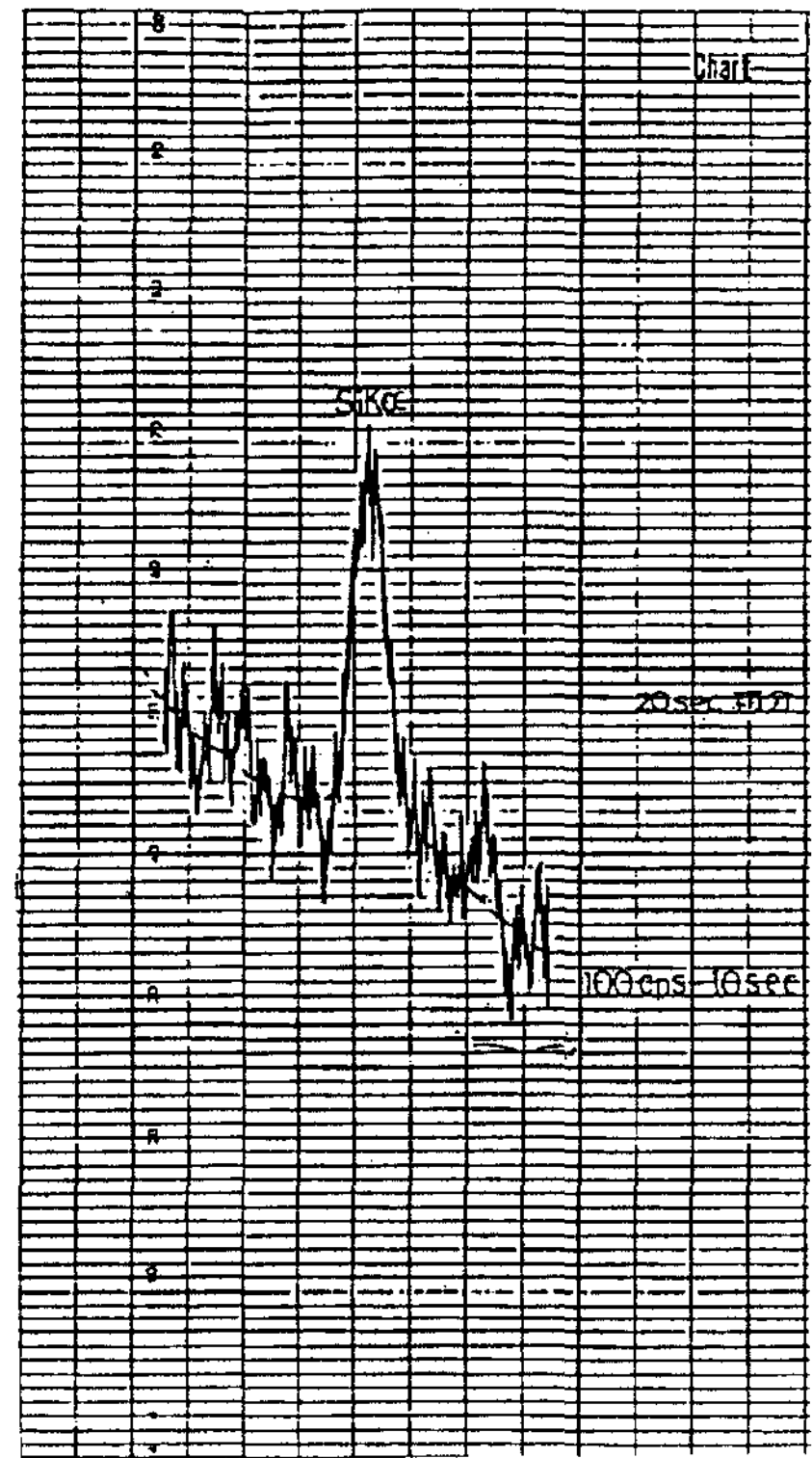


Fig. 8. GaAs 중 극미량의 Si peak.

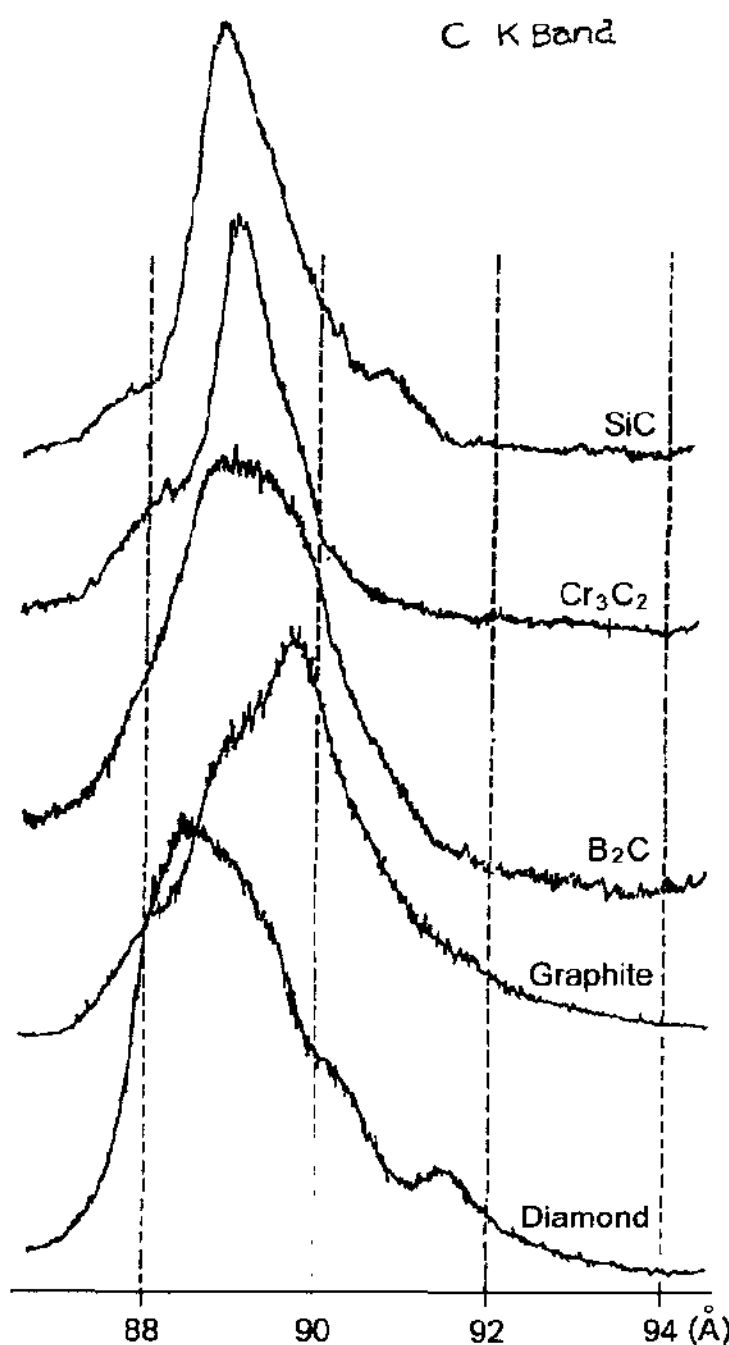


Fig. 7. 여러 가지 탄소화합물의 탄소 spectrum.

의 분석 등, 원소분석만으로는 규명할 수 없는 곤란한 테마에 대해서도 해결해주는 유효한 수단이다.

그림 8은 GaAs 중의 극미량 Si을 Peak로서 검출한 예이다. Atoms/cm³ order의 극미량으로 중량 percent에서는 1ppm 이하로 내려가 있다. 종래의 EPMA에서는 생각할 수 없는 고감도를 실현하고 있다.

6. 결 론

이상, 최근의 고성능 EPMA에 대해서 개요를 소개 하였다. 고성능 EPMA는 감도, 기능, 분해능, 속도, 조작성 등 모든 면에서 종래의 EPMA와는 달리 신뢰성 높은 data를 간단하게, 고속도로 얻어지게 되었다. SEM/EDX가 조작성이나 간편한 점에서는 우수하지만 분석의 신뢰성에 문제가 있는 것에 대해, 최신의 EPMA는 조작성이나 간편성과 같이 분석의 정밀도나 신뢰성이 확보되어 있는 것이 가장 큰 이점으로 되어 있다. 따라서 미지의 시료를 해명해서 정확한 해답을 얻을 것이 요구되는 연구개발이나, 품질관리에는

EPMA가 가장 유력한 수단이 되고 있다. 한편 SEM/EDX는 대충 예측되는 시료에 대해서 확인이나 선별을 하는 일에는 위력을 발휘하여 주로 routine-work에서 많이 사용되고 있다. 어쨌든, 재료기술, 제품개발의 발

달과 같이 무엇이 얼마만큼 있는가(정성, 정량)를 추구하는 조성분석부터 그것이 어디에 어떠한 형태인가(국소분석, 구조해석)를 해명하는 EPMA는 금후 불가결한 분석기기로써 보급해 갈 것으로 예상된다.

國內外鑄物關聯行事

2003

1월 27일 ~ 1월 29일

51st Indian Foundry Congress
India, Jaipur

3월 18일 ~ 3월 22일

Aluminium 2000 5th World Congress
Italy, Rome

3월 20일 ~ 3월 23일

East Africa International Trade Expo 2003
Tanzania, Dar-Es-Salaam

4월 18일 ~ 4월 20일

제1차 한국과 일본의 주조기술자를 위한 워크샵
한국, 제주도

4월 26일 ~ 4월 29일

107th Casting Congress
미국, Milwaukee Wisconsin