

X선을 이용한 표면 및 계면의 전자구조 측정방법 소개

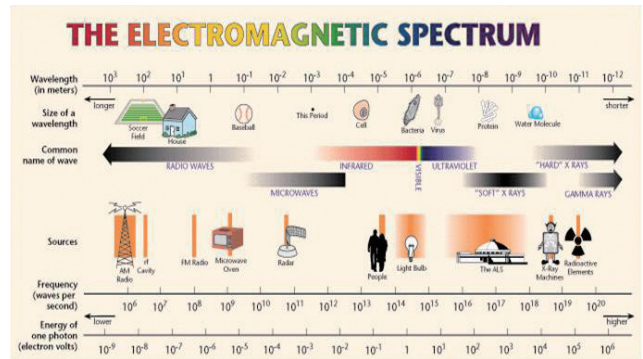
조상완

The introduction of X-ray spectroscopy for surface and interface electronic structures.

Sang Wan Cho

This article introduces the basic concepts of various soft X-ray spectroscopies in the study of surface and interface electronic structures. Especially, recent results of X-ray photoelectron spectroscopy experiments on organic/inorganic thin films and a lead-free solder alloys will be discussed. Soft X-ray spectroscopies to understand the chemical and electrical properties would be of broad interest in the vacuum science communities.

X선이란 파장이 10~0.01 나노미터이며 사이인 전자기파로 이는 자외선보다 짧은 파장의 영역이다. 독일의 물리학자 빌헬름 뢰트겐이 처음 발견하여 이름 붙였으며, 그의 이름을 따서 뢰트겐선으로 부르기도 하였다. 현재까지 실험실에서 사용가능한 다양한 X선 발생장치가 개발되었고 최근에는 보다 다양한 실험을 위해 강하고 다양한 파장의 X선을 발생할 수 있는 방사광가속기가 많이 이용되고 있다.



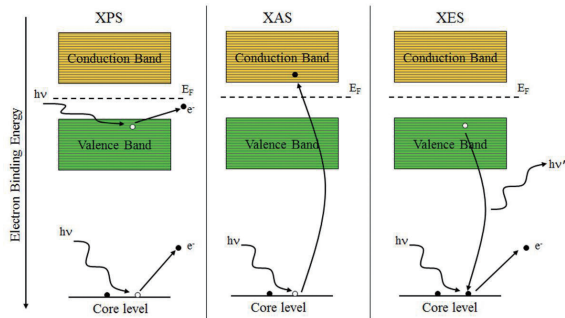
[Fig. 1] The Electromagnetic Spectrum (from Advanced Light Source homepage)^[1].

[Fig. 1]에서 보는 바와 같이 X선 중에서도 상대적으로 파장이 긴 연X선에 해당하는 에너지는 대략 수십에서 수천 eV이다. 이 에너지는 지구상에 존재하는 대부분 원소들의 외곽 전자를 여기시킬 수 있는 에너지로 물질의 전자구조를 연구하는 데 많이 사용되고 있다. 물질의 각 원소들 간의 전기 화학적 상호작용으로 인한 전자구조의 변화는 외곽전자에서 두드러지게 나타남으로 물질간의 상호작용에 따른 전자구조 변화를 분석하기 위해서는 연X선을 사용하는 것이 가장 효과적이다. 하지만, 연X선은 공기 중에서 쉽게 흡수되기 때문에 이를 이용한 다양한 분석 실험을 진행하기 위해서는 진공 시스템이 필수적으로 요구된다. 따라서 이러한 연X선을 이용한 표면 및 계면측정은 반드시 진공챔버 안에서 모든



〈저자 약력〉

조상완 교수는 2008년 연세대학교에서 물리학 박사학위를 받았으며, 미국 보스턴 대학에서 박사후 연구원을 하였고, 2011년부터 미국 스탠포드 대학 전임연구원을 거쳐서, 2013년부터 연세대학교 물리학과 조교수로 재직 중이다. (dio8027@yonsei.ac.kr)



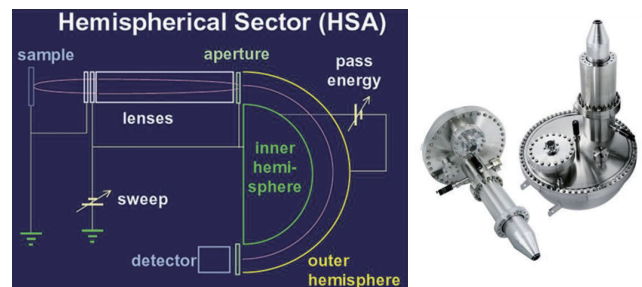
[Fig. 2] Basic principles of various soft X-ray spectroscopies.

실험이 이루어져야한다.

X선을 이용한 표면 전자구조 분석 장비로 외부에서 주입된 X선에 의해 표면 밖으로 튀어나온 광전자를 관찰하는 광전자분광법 (X-ray Photoelectron Spectroscopy: XPS), X선의 파장을 변화 시켜가며 파장에 따른 물질에서 X선의 흡수정도를 관찰하는 X선 흡수분광법 (X-ray Absorption Spectroscopy: XAS), 그리고 광전효과에 의해 생긴 전자의 빈자리를 외곽전자가 채우면서 발생하는 X선을 관찰하는 X선 발산분광법 (X-ray Emission Spectroscopy: XES)이 있다. 각각의 분석방법은 연구하고자 하는 목적, 측정하고자 하는 시료 등에 따라 상호 보완적으로 사용된다. 이 중에서도 현재 가장 보편적으로 사용되고 있는 표면분석방법 중 하나인 광전자분광법 (XPS)의 원리에 대해 자세히 알아보고 실제 이를 사용한 다양한 연구결과를 소개하고자 한다.

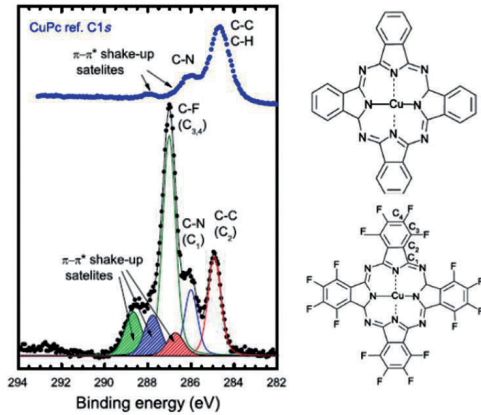
광전자분광법은 고체표면과 계면의 구성원소나 그의 화학적 결합상태를 측정하는 전자분광법의 하나로 금속, 촉매, 반도체, 세라믹스, 박막, 유기물 등 다양한 분야에 응용되고 있다. 기본원리는 시료에 입사한 X선이 코어레벨 이나 외곽전자를 여기시켜 물질의 표면에서 전자가 튀어나오는 광전효과를 응용하였다. 이때 튀어나온 전자를 광전자라 부르고 전자가 이렇게 물질 밖으로 튀어나오기 위해서는 전자의 결합에너지 및 일함수를 뛰어 넘을 수 있는 운동에너지가 필요하다. 광전자분광법에서는 외부에서 입사된 X선의 에너지를 전자가 전달받아 결합에너지 끊고 물질의 일함수를 뛰어넘어 밖으로 나오게 된다. 최종적으로 이 과정에서 물질에서 탈출한 전자는 사용하고 남은 에너지만큼의 운동에너지를

가지게 된다. 따라서 우리가 특정한 에너지의 X선을 입사하고 튀어 나온 전자의 운동에너지를 측정할 수 있다면, 그 물질에 해당하는 전자의 결합에너지를 알 수 있게 된다. 이를 위해 진공챔버 안에서 전자의 운동에너지를 측정하기 위한 여러 종류의 전자에너지 분석기가 있는데 그중에서도 반구형 전자에너지 분석기를 현재 가장 많이 사용하고 있다. 이 에너지 분석기는 바깥쪽과 안쪽 두 개의 반구로 이루어져있는데 양쪽에 특정 전압을 인가했을 때 분석기 안으로 들어온 전자 중 특정 운동에너지를 가진 전자만 반구를 지나 검출기에 도달하는 원리를 이용한 것이다. 특히 전자의 경우 공기나 다른 분자에 의해 X선보다도 더 잘 흡수되므로 전자의 운동에너지를 측정해야하는 광전자분광법의 경우 다른 X선을 측정하는 분석법 보다 더 고진공을 요구한다.



[Fig. 3] Hemispherical Electron Energy Analyzer.

이렇게 측정한 결합에너지는 원소의 종류뿐만 아니라 그 원소의 화학적 결합 상태에 따라서도 달라지기 때문에 이를 통해 물질에 존재하는 원소의 종류뿐만 아니라 화학적 결합상태까지도 측정할 수 있는 점이 광전자분광법의 가장 큰 특징 중에 하나이다. [Fig. 4]은 유기반도체 물질인 CuPc와 F₁₆CuPc의 C 1s 전자 결합에너지를 광전자분광법으로 측정할 결과이다. 그림에서 보는 바와 같이 같은 물질의 스펙트럼임에도 불구하고 탄소가 어떤 원소와 결합을 하고 있는지 (C-C 결합, C-N 결합, C-F 결합)에 따라 그 결합에너지가 차이가 남을 보여주고 있다. 상대적으로 결합력이 약한 C-C 결합의 경우 가장 낮은 결합에너지를 보여주고 있고 결합력이 가장 큰 C-F 결합의 경우 C에 존재하는 외곽전자가 F쪽으로 이동하였기 때문에 상대적으로 줄어든 전자의 밀도에 의해 더 큰 전자 결합에너지를 보이고 있다. 이를 통해 물질 자체의 화학적 결합상태와 함께 다른 물질



[Fig. 4] The C 1s XPS spectrum of CuPc and F₁₆CuPc.^[4]

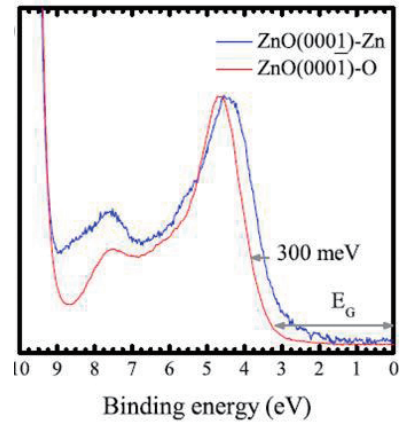
과 화학적 결합을 하였을 때 결합에 참여하고 있는 원소가 어떤 원소인지 또 결합에너지가 어떻게 달라졌는지 등도 분석할 수 있다.

또한 우리가 알고 있는 반도체, 도체, 부도체와 같은 물질의 고유한 전기적 특성은 최외각 전자의 분포에 따라 결정되므로 결합에너지에 따른 최외각전자의 분포를 측정, 분석하여 물질의 고유한 전기적 특성 및 특성의 변화를 연구할 수 있다. 전극으로 상용되는 금속과 반도체 물질의 계면의 최외각전자구조 측정을 통해 금속에서 반도체로의 전자/전공 주입 장벽 등을 분석할 수 있고, 이는 반도체를 사용하는 소자의 특성을 설명하기 위한 매우 중요한 결과이다. 하지만 상대적으로 X선의 에너지와 최외각전자의 결합에너지(10eV 이하)의 차이가 너무 커서 X선을 사용하는 경우 측정되는 시그널이 매우 작다. 이 경우 연X선 보다 에너지가 더 낮은 자외선(UV)를 사용하는 것이 더욱 효율적이다.

[Fig. 5]는 단결정 ZnO 박막의 외곽전자 영역의 XPS 결과를 보여 주고 있다. 같은 단결정 ZnO에서도 Zn원자 층이 가장 위에 있는 시료와 O원자 층이 가장 위에 있는 경우 최외각 전자의 결합에너지가 변화함을 알 수 있다.

이와 같이 물질의 전기적 특성을 결정하는 최외각 전자의 경우 미세한 구조상의 변화에 의해서 발생하는 전자구조의 변화도 측정되기 때문에 상변화에 따른 저항 변화 그리고 표면 및 계면에서의 도체, 부도체 변환 등의 근본 원리를 설명하는 데 유용하게 사용된다.

X선에 의해서 여기 된 전자의 경우 [Fig. 6]에서 보이



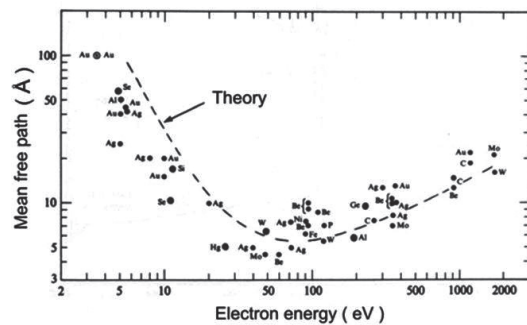
[Fig. 5] XPS of valence Band region for ZnO surfaces.^[5]

는 바와 같이 전자가 운동에너지를 잃지 않고 물질에서 탈출할 수 있는 깊이가 수 nm에 불과하기 때문에 광전자분광법의 경우 수 nm 깊이의 전자구조를 분석할 수 있다.

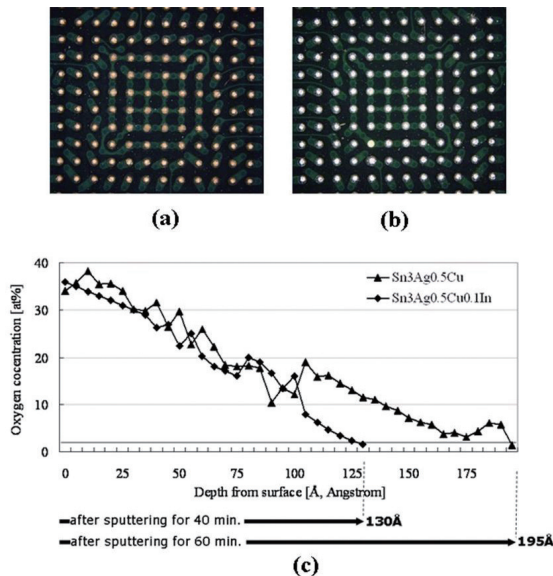
따라서 표면의 화학적 결합상태 및 전자구조를 분석하는 데 매우 유용하게 사용될 수 있으며, 다층의 박막시료를 진공챔버 안에서 이온을 사용해 깎으면서 측정하거나 박막을 증착하면서 측정하는 방법을 이용해 계면에서의 화학적 결합상태 및 전자구조 또한 분석할 수 있다.

이는 최근의 다층 박막으로 구조를 가진 소자들(발광소자, 박막트랜지스터, 태양전지 등)의 구동원리를 규명하는 데 핵심적인 역할을 하고 있으며 소자의 효율향상을 연구하는 데 많이 활용되고 있다.

[Fig. 7]은 두 가지 조성의 솔더 합금의 표면 산화 정도를 광전자분광법을 이용해 측정한 결과를 보여주고 있다. 진공챔버 안에서 Ar 이온을 이용해 표면을 깎으면



[Fig. 6] Electron Mean Free Path.^[2]

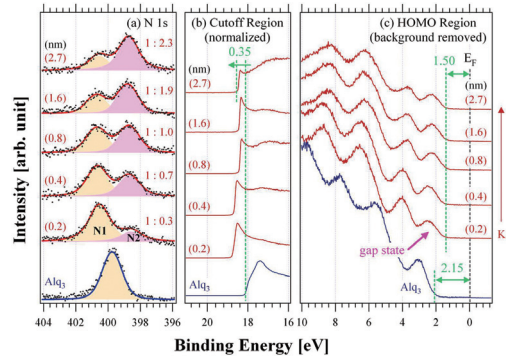


[Fig. 7] The oxygen atomic density XPS depth profile for Sn_{3.0}Ag_{0.5}Cu and Sn_{3.0}Ag_{0.5}Cu_{0.1}In alloy solders after five reflow cycles.

서 깊이에 따른 산소의 농도를 측정하였다. 이를 이용해 표면 산화정도에 따른 각 원소의 조성 분포뿐만 아니라, 계면에서의 산소의 화학적 결합 상태 분석을 통해 산화정도가 차이는 근본적인 원인을 연구할 수 있다. 이는 산화방지 및 여러 가지 특수 목적 합금 개발에 이용될 수 있다.

[Fig. 8]은 유기발광소자에 사용되는 Alq₃라는 유기 반도체 물질에 알칼리금속인 K를 조금씩 진공 중에서 증착하면서 Alq₃와 K 계면에서 전자구조가 어떻게 변화하는지 광전자분광법을 통해 측정한 결과이다. 그림에서 보듯이 반응성이 뛰어난 K를 조금씩 증착함에 따라 그 계면에서 기존 Alq₃가 가지고 있던 N 1s의 화학적 결합 상태가 급격하게 변화함을 볼 수 있다. 또한 최외각전자의 전자구조 또한 크게 변화해 이를 통해 전극에서 Alq₃로의 주입장벽 및 달라진 소자의 특성을 설명할 수 있다. 이러한 결과들을 바탕으로 계면에서의 전자구조 및 화학적 결합상태의 변화가 소자에 주는 영향을 체계적으로 분석하고 소자의 성능 향상을 위해 필요한 방향을 제시할 수 있다.

지금까지 알아본 것과 같이 광전자분광법은 X선을 사용한 다양한 표면분석방법 중 가장 대표적인 분석방법 중 하나이고 특히 물질 표면 및 계면의 조성뿐만 아니라



[Fig. 8] XPS spectra of (a) the N 1s core level, (b) the secondary electron cutoff region, and (c) HOMO region obtained during the K deposition on Alq₃ (30.0 nm).^[6]

화학적, 구조적 분석이 가능한 강력한 측정방법이다. 특히 최근에는 전통적인 표면과학뿐만 아니라 다층 박막 구조를 가지는 다양한 첨단 소자 및 소재 연구에도 활발히 이용되고 있으며, 더 나아가 가스 분자와 고체 촉매 간의 전자구조 분석에도 이용되는 등 활용영역이 더욱 확장되고 있다.

References

- [1] Advanced Light Source, <http://www-als.lbl.gov/>
- [2] Stefan H. Finner, Photoelectron Spectroscopy Principles and Applications, Springer-Verlag (1995).
- [3] Joachim Stohr, Nexafs Spectroscopy, Springer (2003).
- [4] L.F.J. Piper, S.W. Cho, Y. Zhang, A. DeMasi, K.E. Smith, A.Y. Matsuura, and C. McGuinness, Phys. Rev. B 81, 045210 (2010).
- [5] L.F.J. Piper, A.R.H. Preston, A. Fedorov, S.W. Cho, A. DeMasi, and K.E. Smith, Phys. Rev. B 81, 233305 (2010).
- [6] Hyunbok Lee, Sang Wan Cho, Jeyhyun Lee, Pyung Eun Jeon, Kwangho Jeong, Jin Woo Lee, and Yeonjin Yi, J. Appl. Phys 111, 043712 (2012).