

엑스선 광전자 분광법을 이용한 고분자 박막 분석 기술

X-ray Photoelectron Spectroscopy to Characterize Polymer Thin Films

강현구 · 김명웅 | Hyun Goo Kang · Myungwoong Kim

Department of Chemistry, Inha University, 100 Inha-ro, Nam-gu, Incheon 22212, Korea

E-mail: mkim233@inha.ac.kr

1. 서론

광전자 분광법(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)은 표면 분석에 있어서 가장 잘 알려져 있으며 널리 사용되는 방법으로서 아인슈타인의 광전효과(photoelectric effect)를 기반으로 고에너지의 빛과 표면의 상호 작용에 기인한 광전 효과에 의해 방출된 전자의 운동 에너지를 측정하여 분석하는 전통적인 표면 분석 방법이다. 광원으로서 엑스선을 사용하여 분석 시료를 이루고 있는 원소의 핵심부 전자(core electron)를 방출시킨 후, 방출된 전자의 운동에너지를 측정하여 원소의 고유한 특성 중 하나인 핵심부 전자의 결합 에너지(binding energy)를 측정할 수 있다. 측정된 결합 에너지를 분석하여 시료를 구성하고 있는 원소를 찾을 수 있으며, 결합 에너지를 자세히 분석하여 화학적 천이(chemical shift)를 이용한 화학 결합 상태 등에 대한 정보를 얻을 수 있다. 이러한 이유로, XPS는 전자 분광 화학 분석법(electron spectroscopy for chemical analysis, ESCA)이라고도 부르기도 한다.

시료의 내부에서 발생한 광전자가 표면으로 방출되어 나올 때, 광전자의 평균 자유 행로가 수 나노미터 정도로 매우 짧기 때문에 일반적으로 시료 표면의 성분과 분자의 결합 상태 등에 대한 정성 분석 및 정량 분석이 가능하다. XPS 분석 기술은 시료에 손상을 가하지 않고 분광학적인 방법으로 분석을 하기 때문에 시료의 비파괴적 표면 분석이 가능하다는 장점을 가지고 있으며, 이러한 장점으로 박막, 코팅, 도금 등의 표면 처리 분야뿐만 아니라 촉매, 반도체 등 여러 분야의 다양한 재료에 대한 표면 분석 실험에 사용되고 있다. 뿐만 아니라 다양한 추가적 장치 혹은 여러 가지 트릭을 이용하여 표면의 깊이 분석 및 특정 원소의 수직적 분포의 분석이 가능하다. 다만 수직 분포 분석의 경우, 이온 건을 사용하여 에칭 후 분석의 경우에는 시료 표면의 변형이 발생할 수 있다.

일반적인 탄소 기반의 고분자 박막 시료의 경우, 가장 쉽게 알아낼 수 있는 정보는 박막 내의 원소의 원자 백분율(atomic percent)이며, 이를 통하여 고분자 박막을 구성하는 원소의 조성 정보를 얻을 수 있다. 또한, 탄소가 이를

Author



강현구

2016
2016-현재
인하대학교 화학과 (학사)
인하대학교 화학·화공융합학과
(석사과정)



김명웅

2002
2004
2004-2007
2013
2013-2015
2015-현재
한양대학교 화학과 (학사)
한양대학교 화학과 (석사)
금호석유화학 전자화학연구소
연구원
Department of Materials Science
and Engineering, University of
Wisconsin, Madison (박사)
Department of Materials Science
and Engineering, Cornell
University (박사후 연구원)
인하대학교 화학과 조교수

수 있는 다양한 화학 결합은 C(1s) 피크의 화학적 전이 분석을 통하여 알아낼 수 있기 때문에 고분자 박막의 화학적 조성에 관한 정보를 얻기 위한 매우 유용한 방법이다. 본 논문에서는 광전자 분광법의 기본 원리를 설명하고, 광전자 분광법을 이용한 고분자 박막의 분석법을 소개하고자 한다. 이미 언급한 고분자의 원소 조성 및 고분자 내 화학 결합에 관한 정보를 얻는 전통적인 분석법을 알아본 후, 고분자 박막 내의 특정 원소의 절대 농도를 구하기 위한 정량 분석법 적용, 각분해(angle-resolved) 분석 기술을 이용한 깊이 및 박막의 두께 분석, 특정 원소의 수직적 조성 및 분포 분석(depth profiling)을 통한 박막 내 화학 상태를 분석하는 방법 등을 소개할 것이다. 또한 이러한 분석법들이 최근 고분자 화학, 물리 및 표면화학 분야에 어떻게 적용되는지, 그리고 고분자 박막을 이용하는 응용 및 공정 분야에 어떻게 이용되고 있는지에 대한 깊이 있는 이해를 위하여 자세한 사례들을 함께 제시할 것이다.

2. 본론

2.1 XPS의 분석 원리

엑스선 광전자 분광법은 고체 물질에 엑스선을 가하여 광전효과에 의해 방출되는 광전자를 분석하는 방법이다. 고체 시료에 엑스선을 쏘이고 시료에서 방출된 광전자의 에너지를 측정하고, 이로부터 물질 내 특정 원소의 핵심부 전자의 결합 에너지(binding energy)를 측정할 수 있다. 핵심부 전자의 결합 에너지는 원소들의 고유한 특성이기 때문에 이를 통해 시료를 이루고 있는 원소들과 이들의 조성을 분석할 수 있다. 엑

스선을 발생시키기 위하여 일반적으로 높은 파장의 빛을 내는 Mg K α ($h\nu = 1253.6$ eV) 혹은 Al K α ($h\nu = 1486.6$ eV)을 사용한다. 그림 1a에서 볼 수 있듯이 XPS 스펙트럼의 모양과 각 피크들은 시료 내의 내부 전자들에 의해 결정된다. 엑스선 광원의 에너지가 K 전자껍질의 전자를 방출하기에 충분한 에너지를 가지고 있기 때문에 광전자는 방출되기 전 존재하던 K 전자껍질의 에너지 준위에 의해 정의된다. 이 때 전자의 운동에너지 E_K 는 식 (1)에 의하여 정의한다.

$$E_K = h\nu - E_B - \phi \quad (1)$$

여기에서 $h\nu$ 는 엑스선의 에너지이며 E_B 는 방출된 광전자의 결합 에너지, ϕ 는 기기 고유의 일 함수이다.

원소에 에너지가 주어지면 전자가 들뜬 상태로 거리가 멀어지다 보면 둘 사이의 결합 에너지가 0이 되는 지점에 도달하게 되고, 전자는 그 지점에서 핵에 의하여 구속되던 상태에서 해방되어 원소의 바깥으로 방출되게 되며, 그 지점을 페르미 준위(Fermi level)라고 정의한다(그림 1b). 따라서 결합에너지는 이 페르미 준위부터 전자가 존재하던 오비탈의 에너지 준위 간 에너지 차이이다. 결합 에너지는 원자핵과 전자 간의 인력, 즉 원자핵의 양성자의 개수에 의해 결정되기 때문에 이는 각 원소의 고유한 특성이기 때문이다. 따라서 핵과 가장 가까이 있는 K 껍질의 핵심부 전자는 매우 큰 결합 에너지를 갖게 되며, 이를 광전효과로 방출시키기 위해서는 매우 큰 에너지를 갖는 광원이 필요하다. 그러므로 일반적으로 Al K α 또는 Mg K α 를 엑스선 광원으로 사용하게 된다.

원자핵과 전자 사이의 거리가 멀어질수록 둘 사이의 인력이 약해지기 때문에 결합 에너지는 감소한다. 반대로 전자와 원자핵의 거리가 가까워 질수록 결합 에너지는 증가하게 된다. 따라서 결합 에너지 측정으로 시료 내에 존재하는 원소를 구분할 수 있으며, 또한 다양한 화학 결합 상태에 따라 각 원소들의 결합 에너지가 미묘하게 변화하기 때문에 특정 원소의 결합 상태를 분석하는 방법 또한 가능하다.

이러한 원리에 따라 XPS를 이용하여 고분자 박막을 분석하게 되면 결합 에너지의 함수로 생성되는 광전자의 세기에 관한 스펙트럼을 얻을 수 있다. 그림 2는 poly(2-hydroxyethyl methacrylate) 고분자 브러쉬 박막의 XPS 스펙트럼이다. 일반적으로 결합 에너지 범위가 0 eV부터 약 1,000 eV까지인 스펙트럼을 survey 스펙트럼이라고 하며, 원하는 원소를 확대하여 고분해능 방식으로 얻은 스펙트럼을 multiplex 스펙트럼이라고 한다. Survey 스펙트럼을 통하여 박막 내에 어떠한 원소들이 존재하며 원소들의 상대적인 비율, 즉 원자 백분율(atomic percent)를 측정하게 된다. 여기에서 관심 대상인 원소의 multiplex 스펙트럼을 측정 후 피크의 모양을 분석하여 그 원소의 자세한 화학 결합 상태를 알아낼 수 있다.

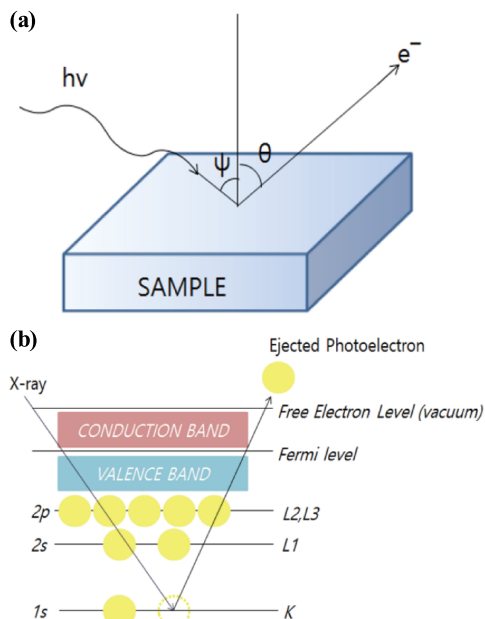


그림 1. XPS분석의 기본 원리. (a) 표면에 강한 에너지의 빛, 즉 엑스선을 조사하여 전자가 방출되는 과정, (b) 핵심부 전자가 방출되는 과정.

엑스선에 의해 방출되는 전자가 시료 내부로부터 표면 밖으로 탈출하기 위하여 움직이는 동안 시료 내부에 존재하는 원소들의 전자들과 연속적인 비탄성 충돌을 하게 된다. 비탄성 충돌을 한 광전자는 에너지를 잃어버리게 되어 핵심부 전자의 결합 에너지에 관한 정보를 더 이상 가지고 있지 않은 상태가 된다. 이러한 전자의 특성을 설명하는 물리량을 비탄성적 평균 자유 행로(inelastic mean free path, λ)라고 하며, 이는 전자가 시료 안을 병진 운동을 할 때 다른 전자와 비탄성 충돌을 하기 위하여 이동하는 평균 경로로 정의한다. 일반적으로 우리가 사용하는 엑스선에 의하여 방출된 광전자는 수 나노미터 정도의 λ 를 보이게 되며, 이는 매질의 종류와 발생한 광전자의 운동 에너지에 따라 달라지게 된다. XPS 스펙트럼의 세기를 설명하는 이론에 의하면 95% 이상의 전자는 3λ 이내의 거리에서 비탄성 충돌을 경험하며 에너지를 잃게 된다. 따라서 유효 탈출 깊이는 3λ 라고 할 수 있으며, 유효 탈출 깊이 이상의 깊이에서 방출되는 전자는 표면까지 도달하지 못하고 에너지를 잃어버리게 된다. 따라서 일반적인 방식으로는 3λ 의 깊이까지만 측정이 가능하며, 고분자 박막의 경우 약 10 nm 정도를 보이게 되며 따라서 이 깊이가 고분자 박막의 신호 검출 가능 깊이(sampling depth)라고 할 수 있다. 이러한 특징 때문에 XPS는 표면 분석법이라고 불리우며, 신호 검출 깊이보다 깊은 시료 내부의 조성을 분석하는 것은 불가능하다. 이를 극복하기 위하여 에칭을 이용한 수직 분포 분석법을 수행하게 되며 이는 뒤에서 자세히 소개할 것이다.

2.2 고분자 박막 내 원소 및 화학 결합 분석법

고분자 박막 시료 분석에 있어 첫번째 실험은 일반적으로 survey 스펙트럼을 얻어 어떠한 원소가 존재하는지 파악하는 것이다. 일반적으로 다양한 유기 고분자 박막 분석을 위하여 확인하게 되는 원소의 피크 위치는 대략적으로 C(1s) ~ 285 eV, N(1s) ~ 398 eV, O(1s) ~ 531 eV, F(1s) ~ 685 eV, Si(2p) ~ 99 eV, S(2p) ~ 164 eV, S(2s) ~ 228 eV, P(2p) ~ 130 eV, P(2s) ~ 188 eV, Cl(2p) ~ 200 eV, Cl(2s) ~ 271 eV, Br(3d) ~ 69 eV

등이 있다.

Survey 스펙트럼에서 원소들을 확인한 후에는 특정 원소가 갖는 화학 결합을 분석하기 위하여 multiplex 스펙트럼을 분석하게 된다. 핵심부 전자의 결합 에너지는 원소의 고유한 값이기 때문에 XPS는 정성 분석에 있어 매우 좋은 분석방법이 된다. 원소들은 각각의 주위 화학적 환경, 즉 원자의 결합 상태 및 격자 자리 등에 따라 결합 에너지가 조금씩 변하게 된다. 특히 원자의 결합 상태의 경우, 분자 내의 전기음성도가 큰 원자가 전기음성도가 작은 원자의 전자 밀도를 감소시키며, 이에 따라 전기음성도가 작은 원자의 전자 간의 척력은

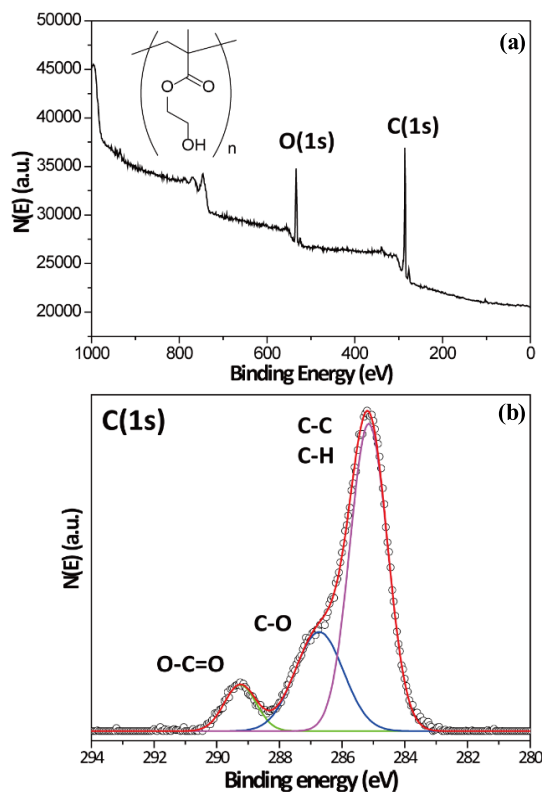


그림 2. (a) Poly(2-hydroxyethyl methacrylate) 브러쉬의 survey 스펙트럼, (b) C(1s) 부분을 고분해능으로 측정한 multiplex 스펙트럼.

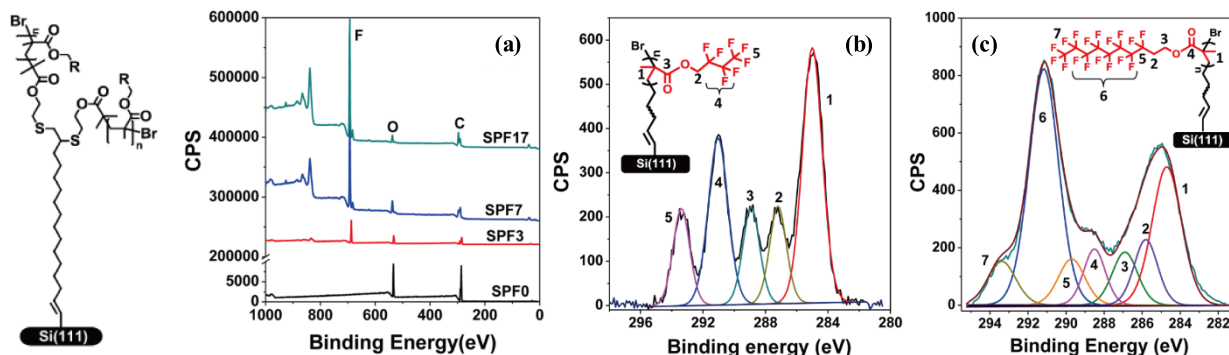


그림 3. 불소를 포함한 고분자 브러쉬의 XPS 스펙트럼. (a) SPF0(R = -CH₃), SPF3(R = -CF₃), SPF7(R = -C₃F₇), SPF17(R = -C₈F₁₇)의 survey 스펙트럼, (b and c) SPF7, SPF17 브러쉬의 C(1s) multiplex 스펙트럼.¹ Reproduced with permission of *Langmuir*. Copyright (2014) American Chemical Society.

표 1. 다양한 작용기의 C(1s) 결합 에너지

Functional group		Binding energy (eV)
hydrocarbon	C-H ₂ C-C	285.0
amine	C-N	286.0
alcohol, ether	C-O-H, C-O-C	286.5
Cl bound carbon	C-Cl	286.5
F bound carbon	C-F	287.8
carbonyl	C=O	288.0
amide	HN-C=O	288.2
ester, carboxylic acid	O-C=O	289.0
Urea	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{N}-\text{C}-\text{N} \end{array}$	289.0
carbamate	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{O}-\text{C}-\text{N} \end{array}$	289.6
carbonate	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{O}-\text{C}-\text{O} \end{array}$	290.3
2F bound carbon	-CH ₂ CF ₂ -	290.6
Carbon in PTFE	-CF ₂ CF ₂ -	292.0
3F bound carbon	-CF ₃	293-294

줄어 들고 원자 핵은 전하량이 변하지 않은 상태이기 때문에 핵심전자를 더 끌어당기게 되어 결합 에너지가 증가하게 된다. 이를 화학적 천이(chemical shift)라고 하게 된다. 따라서 그림 2b에서 확인할 수 있듯이 multiplex 스펙트럼은 좀더 넓어지게 되며, 이 피크를 deconvolution한 후 그 결과에 따라 화학 결합의 종류를 알 수 있게 된다. 고분자 박막의 경우 탄소의 화학 결합 종류를 분석하는 것이 매우 중요하므로 매우 자주 사용되는 분석법이다. 그림 3은 화학적 천이를 가장 쉽게 관찰할 수 있는 불소를 포함한 폴리메타크릴산 계열의 고분자 브러쉬로 이루어진 박막의 XPS 스펙트럼이다.¹

불소의 개수가 증가함에 따라 survey 스펙트럼 상에서 약 685 eV의 F(1s) 피크의 세기가 증가하는 것을 확인할 수 있으며(그림 3a), C(1s) 피크의 multiplex 스펙트럼에서 약 291 eV에 있는 피크의 세기가 증가하는 것을 확인할 수 있다(그림 3b). 또한 에스터 결합 내의 탄소와 인접한 탄소들, 사슬 부분의 탄소들, 불소 2개를 가지고 있는 탄소들과 불소 3개를 가지고 있는 탄소들이 모두 다른 결합 에너지를 갖는 것을 관찰할 수 있다. 따라서, 화학적 천이가 얼마나 발생하였는지에 따라 화합물의 결합 상태도 알아 낼 수 있으며, 표 1에 고분자 박막 분석 시 가장 흔하게 사용되는 작용기에 따른 C(1s) 피크 위치에 대하여 정리하였다.

다른 예시로 블록 공중합체의 배향성을 조절하기 위하여 고분자 말단의 반응기를 이용하여 표면 개질, 브러쉬를 형성하여 표면의 습윤성(wettability)을 조절하는 연구에서 탄소 피크를 자세히 분석, 고분자의 화학 구조와 표면 에너지의 상관관계를 연구할 때 XPS를 사용할 수 있다.^{2,3} 이러한 예시를 통하여 각분해 XPS 분석 기술이 다양한 고분자 박막의 응용

분야에 적용될 수 있음을 알 수 있다.

2.3 고분자 박막 내 원소의 정량 분석법

2.3.1 원소 백분율 분석

Survey 스펙트럼 혹은 multiplex 스펙트럼에서 고분자 박막을 이루는 모든 원소들의 피크의 넓이를 적분을 통하여 얻은 후 다음과 같은 식을 이용하여 원소 백분율을 얻을 수 있다. 고분자 박막은 C, N, O, S로 이루어져 있으며, N의 원소 백분율을 분석한다고 가정한다.

$$\text{Atomic}\% = \frac{\frac{A(N)}{s(N)}}{\frac{A(C)}{s(C)} + \frac{A(O)}{s(O)} + \frac{A(S)}{s(S)} + \frac{A(N)}{s(N)}} \quad (2)$$

A(X)는 원소 X의 XPS 피크의 적분 넓이이고, s(X)는 원소 X의 민감도(sensitivity factor)를 뜻한다. XPS 분석 시 기기에 따라 각 원소로부터 방출되는 광전자를 검출할 때의 세기가 원소에 따라 다르게 되며 이를 보정하기 위하여 민감도를 사용하게 된다. 이론적으로는 s(F(1s))가 1일 때 s(C(1s))는 0.25 정도의 민감도를 보이게 되며 이를 이용하여 적분 넓이를 보정하여야 절대적 세기를 얻을 수 있고, 이에 따라 원소 백분율을 구할 수 있다.

2.3.2 특정 원소의 박막 내 밀도 분석

위에서 설명한 원소 백분율은 특정 원소의 절대적인 개수가 아닌 각 원소들의 상대적인 비율이다. XPS 분석을 통하여 특정 원소의 절대적인 개수를 측정하는 것은 대상 시스템에 따라 중요할 수 있다. 예를 들어 Sweat *et. al.*은 atom transfer radical polymerization(ATRP)을 이용한 표면 개시 중합(surface-initiated polymerization)을 통한 고분자 브러쉬를 합성할 때 표면 상 개시제의 절대 밀도를 XPS를 이용하여 분석하였고, 이를 합성한 브러쉬의 사슬 밀도(chain density)와 연관시켰다(그림 4).^{4,5} 이는 고분자 브러쉬의 표면 상 거동을 결정하는 중요한 요인이며, XPS는 원하는 사슬 밀도를 달성하기 위한 중요한 분석법이라 할 수 있다.

엑스선이 조사된 후 박막 내 특정 지점에서 발생한 광전자들의 세기를 I_0 , 발생 지점의 깊이를 d , 전자 검출기의 검출 각도를 θ , 광전자의 비탄성적 평균 자유 행로를 λ 라고 할 때, 표면을 탈출한 광전자들의 세기 I_S 는 식 (3)으로 표현한다.

$$I_S = I_0 e^{-d/(\lambda \cos \theta)} \quad (3)$$

발생한 전자들 중 일부는 박막 내부에서 다른 전자들에 의해 산란되기 때문에 발생 지점의 깊이 d 가 증가할수록, 그리고 비탄성적 평균 자유 경로가 감소할수록 XPS 시그널의 강도는 감소한다. 식 (3)은 XPS 시그널을 분석하여 정량분석을 하기

위한 기반이 되는 식이다. ATRP 개시제를 포함한 고분자 박막이 실리콘 기판 위 존재하는 native SiO₂ 위에 제조되었고 해당 고분자 박막의 두께가 충분히 얇을 때, 광전자는 엑스선이 조사되었을 때 실리콘, native SiO₂, 고분자 박막의 세 개의 층에서 발생하게 되고, 이 전자들은 3가지 경로로 방출이 된다. 무기물이 SiO₂ 이고 고분자 박막에 ATRP 개시제로서 C-Br 결합이 존재할 때, 발생하는 광전자는 다음과 같다(그림 4b).

- (i) 실리콘 기판에서 방출된 전자
- (ii) SiO₂에서 방출된 전자
- (iii) 고분자 박막을 구성하는 원소에서 방출된 전자

(iii)의 경우 고분자 박막에서 발생한 전자는 Br에서 방출된 전자로 대표하였다. (ii) SiO₂의 Si에서 방출된 전자들의 XPS 시그널은 식 (3)을 이용하여 식 (4)로 표현할 수 있다.

$$I_{Si, SiO_2} = N_{Si, SiO_2} \cdot \int_0^{T_{ox}} e^{-\frac{z}{\lambda_{Si, SiO_2} \cos \theta}} dz \quad (4)$$

N_{Si, SiO_2} 는 native SiO₂ 내 Si의 수밀도, T_{ox} 는 native SiO₂의 두께, 그리고 λ_{Si, SiO_2} 는 Si으로부터 방출된 광전자의 SiO₂ 내 비탄성적 평균 자유 경로를 의미한다. 이 방출된 전자는 고분자 박막을 지난 후 표면에서 완전히 방출되어 검출기로 들어가게 된다. 그 결과 Si(2p) 피크가 101.5-104.5 eV에서 발생한다. 다시 식 (3)을 이용하여 고분자 박막을 지날 때의 광

전자의 비탄성 충돌을 보정하여 최종적으로 감지된 시그널의 세기는 식 (5)로 주어진다.

$$\frac{A_{Si}}{S_{Si}} = N_{Si, SiO_2} \cdot e^{-\frac{L}{\lambda_{Si, organic} \cos \theta}} \cdot \int_0^{T_{ox}} e^{-\frac{z}{\lambda_{Si, SiO_2} \cos \theta}} dz \quad (5)$$

A_{Si} 는 Si(2p) 피크에서 SiO₂의 Si에 해당하는 피크의 적분 넓이, S_{Si} 는 Si(2p)의 민감도 팩터, L 은 고분자 박막의 두께, 그리고 $\lambda_{Si, organic}$ 는 실리콘에서 방출된 전자가 고분자 박막을 통과할 때 비탄성적 평균 자유 경로를 의미한다. 고분자 박막의 특정 원소(X)에서 방출된 전자는 유기 박막 층을 통과하여 검출기로 들어가게 된다. 이때 특정 원소 피크의 적분 넓이는 식 (6)으로 주어지게 된다.

$$\frac{A_X}{S_X} = N_{X, organic} \cdot \int_0^L e^{-\frac{z}{\lambda_{X, organic} \cos \theta}} dz \quad (6)$$

여기에서 A_X 는 X 피크의 적분 넓이, S_X 는 X의 민감도 팩터, $N_{X, organic}$ 은 고분자 박막 내의 X의 수밀도, 그리고 $\lambda_{X, organic}$ 은 X에서 방출된 전자가 유기 박막 층을 통과할 때의 비탄성적 평균 자유 경로를 의미한다. 식 (5)와 식 (6)의 비는 다음과 같이 유도할 수 있다.

$$\frac{A_{Si}/S_{Si}}{A_X/S_X} = \frac{N_{Si, SiO_2} \cdot e^{-\frac{L}{\lambda_{Si, organic} \cos \theta}} \cdot \int_0^{T_{ox}} e^{-\frac{z}{\lambda_{Si, SiO_2} \cos \theta}} dz}{N_{X, organic} \cdot \int_0^L e^{-\frac{z}{\lambda_{X, organic} \cos \theta}} dz} \quad (7)$$

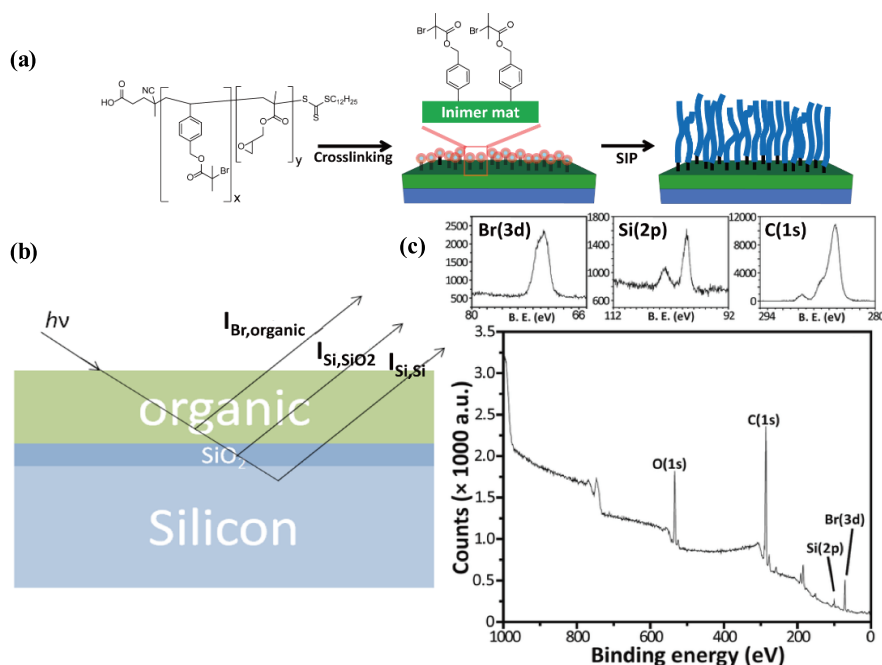


그림 4. (a) 열가교를 통하여 형성한 개시제 포함 고분자 박막의 제조 및 고분자 브러쉬 합성. (b) 엑스선이 조사되었을 때 방출되는 세 가지 종류의 광전자. (c) 위의 시스템에서 얻은 XPS 스펙트럼. ⁴ Reproduced with permission of *Langmuir*, Copyright (2013) American Chemical Society.

식 (7)을 $N_{x,organic}$ 에 관하여 정리하면,

$$N_{x,organic} = \frac{\frac{A_x}{S_x} \cdot \frac{N_{Si,SiO_2} \cdot e^{-\frac{L}{\lambda_{Si,organic} \cos \theta}} \cdot \int_0^{T_{ox}} e^{-\frac{z}{\lambda_{Si,SiO_2} \cos \theta}} dz}{\frac{A_{Si}}{S_{Si}} \cdot \frac{L}{\int_0^L e^{-\frac{z}{\lambda_{x,organic} \cos \theta}} dz}} \quad (8)$$

으로 주어지게 되며, XPS 스펙트럼 상 X의 피크의 적분 넓이와 Si(2p)에서 SiO₂에 해당하는 부분의 적분 넓이, 각각의 민감도 팩터, 고분자 박막의 두께, native SiO₂의 두께 및 수밀도를 알면 특정 원소의 수밀도를 계산할 수 있으며, 두께의 경우 엘립소미터 등을 이용하여 실험적으로 측정할 수 있다. 광전자의 운동에너지에 따른 유기물 혹은 산화물 내의 전자의 λ 는 문헌에 보고가 되어 있으며,⁶⁻⁸ 기관으로 자주 사용되는 재료의 λ 는 많은 문헌들의 데이터들이 수집되어 데이터베이스화 되어 있다.⁹

위에서 언급한 사례의 경우(그림 4a), ATRP 개시제를 포함한 공중합체를 표면에서 열가교한 후 Br의 수밀도를 측정한 결과 1.86 ± 0.12 Br atoms/nm³였으며, 이를 기반으로 합성한 고분자의 표면 사슬 밀도는 0.80 ± 0.06 chains/nm²였음을 확인하였다.⁴ 이는 고밀도의 고분자 브러쉬를 합성하기 위하여 필요한 개시제의 양을 XPS 정량 분석 기술로 결정하였다는 측면에서 고분자 박막 합성 연구로 응용 가능성을 보여주는 좋은 예라 할 수 있다.

2.4 각분해 XPS 분석 방법

앞서 방출된 광전자의 유효 탈출 깊이가 3λ 인 것을 언급하였다. 이 유효 탈출 깊이는 실제 검출 가능 깊이(sampling depth)를 결정하며, 이는 기본적으로 비탄성 평균 자유 행로에 의해서만 조절이 가능하다. 그러나 시료를 기울여 각도를 변화함으로써 다양한 시료의 정보를 얻을 수 있다. 그림 5와 같이 분석물의 각도를 변화하여 측정하게 되면 유효 탈출 깊이가 3λ 에서 $3\lambda \sin \theta$ 로 변하고, 따라서 검출 가능 깊이가 더욱 작아지게 되어 표면에 더욱 가까운 부분만의 XPS 시그널

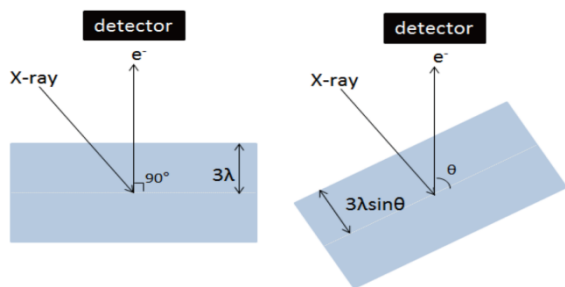


그림 5. 시료의 기울기를 조절, 각도를 변화시켜 표면의 유효 측정 거리를 3λ 보다 작은 $3\lambda \sin \theta$ 로 조절할 수 있다.

을 얻을 수 있다. 이와 같이 시료를 기울여 전자가 방출되는 각도를 변화시키면서 측정하는 방식을 각분해 (angle-resolved) XPS 분석법이라고 한다. 이 방식을 이용하면 표면의 구조를 유추할 수 있고, 박막의 두께가 유효 탈출 깊이 3λ 이하일 경우 이를 이용하면 고분자 박막 표면의 비파괴 수직적 화학 조성 및 분포 분석이 가능하다.

그림 6은 각분해 XPS 분석 기술을 이용하여 불소 함유 고분자 박막의 F(1s) 시그널을 기울임 각도의 함수로 측정한 것이다. SEBS 수지(styrene-ethylene/butylene-styrene resin)의 주사슬에 존재하는 이중결합을 에폭시화(epoxidation)하여 불소화된 고분자 및 폴리에틸렌 글리콜(poly(ethylene glycol), PEG)을 기능화하여 방오 특성을 갖는 고분자를 중합 후 개질(post-polymerization modification) 방법을 이용하여 합성하여 박막을 제조한 후 열처리를 하였을 때 불소화된 고분자는 낮은 표면 에너지를 갖기 위하여 표면으로 이동하여 평형을 이룰 것으로 기대하였으며(그림 6a, b),¹⁰⁻¹³ 이는 각분해 XPS 실험을 통하여 증명되었다.¹⁰ 시료를 기울였을 때(그림 6c), 290-295 eV 영역의 불소화된 탄소의 세기가 더욱 강한 것은 표면 근처에 불소화된 고분자의 농도가 높다는 것을 나타내며, 이는 강한 방오 특성을 갖는 PEG 사슬을 표면에 표면 에너지를 이용하여 노출시킬 수 있음을 보여준다.

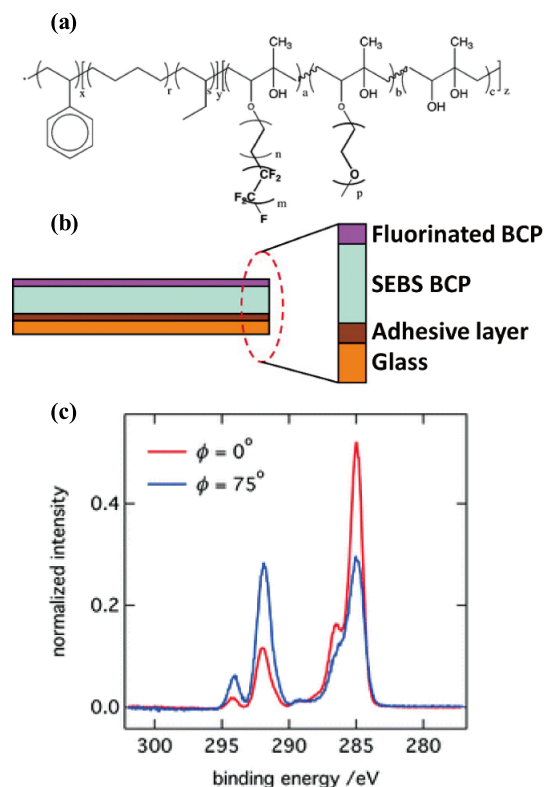


그림 6. (a) 방오 표면을 위한 낮은 표면에너지를 갖는 블록 공중합체, (b) 이를 이용하여 제작한 방오 표면의 구조, (c) 이로부터 얻은 각분해 XPS 스펙트럼.¹⁰ Reproduced with permission of ACS Appl. Mater. Interfaces, Copyright (2011) American Chemical Society.

다른 예시로 블록 공중합체를 이용한 나노 구조의 박막 상 모폴로지 및 배향성을 용매 증기를 이용하여 조절하는 프로세스,¹⁴ 수직 구조화된 블록 공중합체 박막의 한 블록을 용매를 이용하여 팽창시켜 수 나노미터 크기를 갖는 작은 구멍을 제작하는 BCP 박막 표면 재건설(reconstruction) 프로세스를 각분해 XPS를 이용하여 분석하는 것이 가능하다.¹⁵

이 뿐만 아니라 각분해 XPS 분석법은 유기 박막의 두께를 측정하는 경우에도 사용될 수 있다.¹⁶ 동일한 원소의 XPS 피크를 각도를 변화시켜 가면서 측정하고, 측정 강도가 가장 강한 90° 성분의 피크와 변화한 각도에서 피크의 세기를 서로 비교하게 되면 분석 박막의 두께를 측정할 수 있다. 90°에서 방출된 전자의 세기와 특정 각도의 전자의 세기의 비 N 은 식 (9)로 주어진다.

$$N = \frac{I_{Si, SiO_2}(\theta)}{I_{Si, SiO_2}(90^\circ)} = \frac{\int_x \int_y T_{tox} F(x, y, \theta) dx dy \cdot \int_0^\infty n_{Si} \exp(-z/\lambda_{Si} \sin \theta) dz}{\int_x \int_y T_{tox} F(x, y, \theta) dx dy \cdot \int_0^\infty n_{Si} \exp(-z/\lambda_{Si}) dz} \quad (9)$$

여기서의 T_{tox} 는 transmission function, $F(x, y, \theta)$ 는 위치 및 방출 각에 따른 엑스선의 flux이다. 이 때, 분석 대상 고분자 박막이 없는 상태에서 기판 물질의 측정 값이 참고값으로 요구되며, 이 때 N 은 식 (10)으로 주어진다.

$$N = \frac{I_{Si, SiO_2}(\theta)}{I_{Si, SiO_2}(90^\circ)} = \frac{\int_x \int_y T_{tox} F(x, y, \theta) dx dy}{\int_x \int_y T_{tox} F(x, y, \theta) dx dy} \cdot \sin \theta \quad (10)$$

위의 두 식을 조합하여 박막의 두께를 계산하는 식은 식 (11)

로 주어진다.

$$N = \frac{I_{Si, SiO_2}(\theta)}{I_{Si, SiO_2}(90^\circ)} = \frac{\int_x \int_y T_{tox} F(x, y, \theta) dx dy}{\int_x \int_y T_{tox} F(x, y, \theta) dx dy} \cdot \sin \theta \cdot e^{\frac{d}{\lambda_{Si} \sin \theta}} \cdot (1 - \frac{1}{\sin \theta}) \quad (11)$$

$\lambda_{Si \rightarrow l}$ 은 Si에서 박막을 통과할 때의 비탄성 평균 자유 행로이다. 식 (11)을 통하여 d 값, 즉 박막의 두께를 측정이 가능하며, 측정 가능 두께가 수 나노미터 정도에 불과하지만, 이러한 매우 얇은 박막에 대하여서는 다양한 방법의 박막 분석법과 더불어 신뢰성이 있는 방법으로 알려져 있다.¹⁷ 첨언하여, 이 방법은 2.3절에서 설명한 정량 분석법과 같은 형태의 식 전개를 보여주고 있으며 이는 모두 식 (3)을 기반으로 하고 있다. 이러한 형태의 분석법은 XPS 분석 이론의 비탄성 평균 자유 행로에 관한 내용과 맞닿아 있다.

2.5 수직적 화학 조성 및 분포 분석법

XPS의 유효 측정 거리인 3λ 보다 더욱 두꺼운 시료의 경우, XPS 측정 결과는 시료의 표면 부분만을 보여준다는 것이 단점이라 할 수 있다. 이러한 단점을 극복하여 시료의 더 깊은 부분을 분석하기 위하여 이온건(ion gun)을 이용하여 시료를 에칭하면서 연속적으로 XPS 스펙트럼을 측정하여 분석하는 방법을 사용하며 이를 수직 분포 분석 기술(depth profiling)이라고 한다. C₆₀ 클러스터 이온 혹은 아르곤 클러스터 이온과 같은 시료에 화학적 변화를 주지 않는 이온 빔

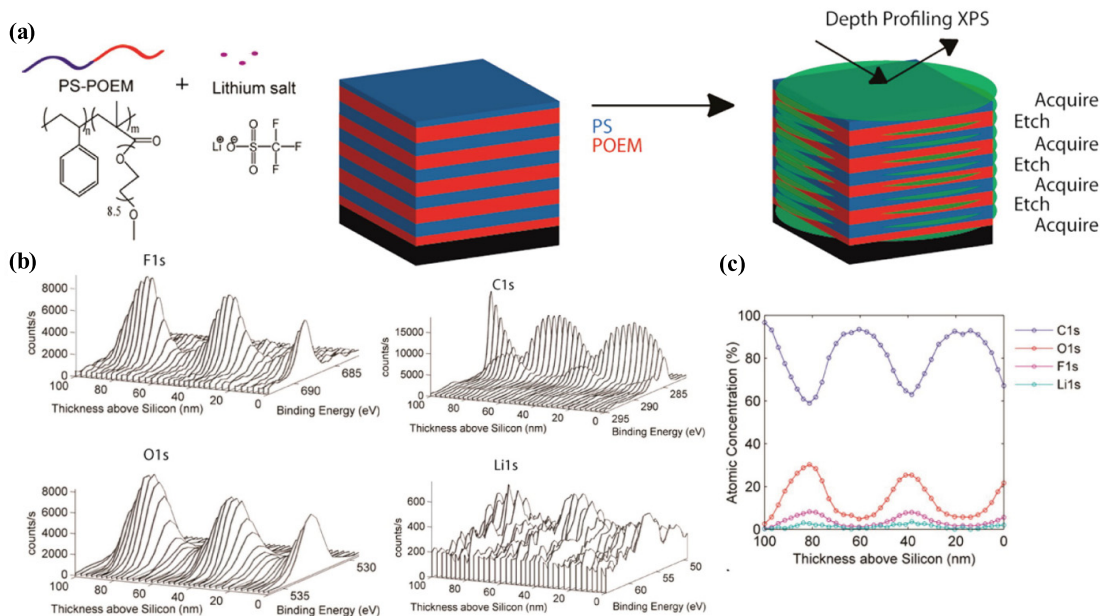


그림 7. (a) 판상 구조를 갖는 블록 공중합체와 리튬 염을 혼합한 후 에칭을 이용한 수직적 화학 조성 분석 방법, (b) 두께에 따른 네 가지 원소의 XPS 스펙트럼, (c) 이를 바탕으로 분석한 두께에 따른 원자 백분율, 즉 수직적 화학 조성.¹⁸ Reproduced with permission of ACS Nano, Copyright (2015) American Chemical Society.

을 표면에 조사하면 화학적 스퍼터링이 아닌 물리적 스퍼터링으로 인한 에칭을 기대할 수 있으며, 이 때 엑스선을 조사하면 표면으로 드러난 시료 내부의 화학적 조성, 정성 및 정량 분석이 가능하게 된다. 이렇게 얻은 스펙트럼들을 기존의 XPS 스펙트럼에 시간 축을 추가하여 나타내어 3차원 스펙트럼을 얻을 수 있다. 결과적으로 표면을 깎아내면서 샘플의 3차원적 정보를 알아낸다. 시료의 전범위를 분석할 수 있는 매우 강력한 방법이지만, 표면에 손상을 가하면서 수행하는 파괴적 분석이기 때문에 분석이 끝난 시료는 더 이상 초기의 화학적 구조를 기대할 수 없다는 단점이 있다.

그림 7은 수직 분포 분석 기술을 이용하여 예로서 판상 구조를 형성할 수 있는 polystyrene-*b*-poly(oligo(oxyethylene)methacrylate) (PS-*b*-POEMA) 블록 공중합체를 리튬이 포함된 작은 분자와 섞어 실리콘 기판 위에 코팅한 후 기판에 평행한 판상 구조를 형성하여 리튬 이온이 수직 구조 상 어느 위치에 존재하는 지를 C₆₀ 클러스터 이온 빔 에칭을 이용하여 연구한 결과이다.¹⁸ 그림 7c에서 볼 수 있듯이, O(1s) 원자가 많이 위치한 POEMA 블록 상에 Li(1s) 광전자의 세기가 강한 것을 확인할 수 있다. 이 연구를 통하여 리튬 이온/고분자 복합재료 기반의 전지 응용 분야뿐 아니라 나노 구조 분석에 대한 XPS의 가능성을 확인할 수 있다.

각분해 XPS 기술은 줄기 세포 분화 및 배양 등의 의공학 분야에서도 이용될 수 있다. Schmitt *et al.*은 azlactone을 함유하는 열가교가 가능한 공중합체 박막을 1차 아민 혹은 티

올 기능기가 말단에 있는 알기닌(R) - 글리신(G) - 아스파틱 산(D)으로 이루어진 RGD 서열을 포함한 펩타이드를 기능화한 후(그림 8), 펩타이드가 박막 표면에 기능화되었는지, 혹은 박막 내부까지 기능화가 되었는지를 아르곤 이온 클러스터 이온 빔 에칭을 이용하여 확인하였다.¹⁹ 그림 8c는 에칭 시간에 따른 원자 백분율을 나타내고 있으며, N(1s) 광전자가 박막의 전 범위에서 검출되고 있음을 알 수 있다. 이는 인간 중간엽 줄기세포(human mesenchymal stem cell, hMSC)의 배양에 효과적임이 입증되어 줄기세포 배양을 위한 인공적인 환경 조성에 효과적인 고분자 합성 및 개발 연구가 가능하였음을 증명한 예시이다.

또한 반응성 고분자 브러쉬에 특정 분자가 반응할 때 분자의 크기에 따른 반응 가능 깊이와 같은 표면 반응과 고분자의 팽창의 상관관계 연구 등에 XPS가 이용될 수 있다.

Barbey *et al.*은 표면에 공유 결합으로 연결된 poly(glycidyl methacrylate)(PGMA) 브러쉬에 1차 아민을 포함한 매우 작은 크기의 화합물과 소혈청알부민(bovin serum albumin)을 용액 상에서 반응시킬 때 각 반응물이 어느 깊이까지 들어가서 브러쉬 상 에폭시기와 반응이 진행되는 지를 확인하기 위하여 XPS 수직 분포 기술을 적용하였다.²⁰ 1차 아민기를 포함한 작은 분자로는 프로필 아민(propyl amine)을 사용하였으며, C₆₀ 클러스터 이온 빔 스퍼터링법으로 고분자 박막을 에칭하면서 XPS를 측정, 발생하는 광전자들의 결합 에너지를 측정하였다. 실험에 사용된 PGMA 브러쉬에는 질소

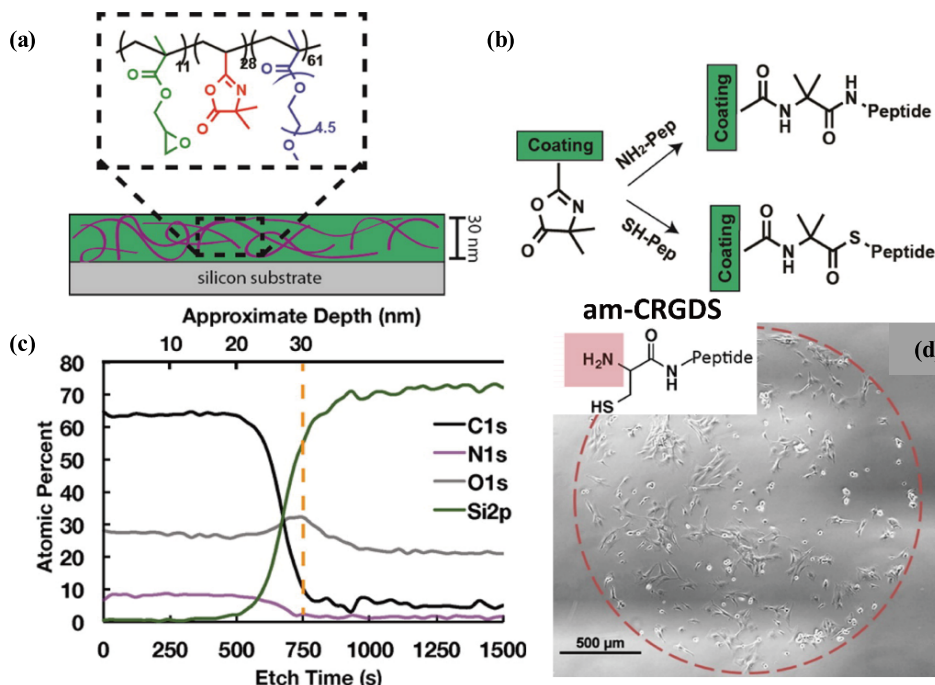


그림 8. (a) 열가교를 통하여 제작한 반응성 표면을 갖는 고분자 박막, (b) 표면의 azlactone 기능기를 이용한 펩타이드 기능화, (c) 고분자 박막 내 기능화된 펩타이드의 분포를 확인하기 위한 XPS 수직적 화학 조성 분석, (d) 확인된 표면 위에서 배양한 hMSC. Reproduced with permission of *Biomacromolecules*, Copyright (2016) American Chemical Society.

원자가 포함되어 있지 않기 때문에 N(1s) XPS 스펙트럼을 통해 반응의 정도를 추적할 수 있다. 이를 통해 PGMA 브러쉬 내부로 프로필 아민이 어느 깊이까지 침투하여 반응을 일으키는가에 관한 자세한 정보를 얻을 수 있으며, 이는 분자의 크기와 고분자 박막 내 확산의 상관관계를 찾을 수 있는 중요한 연구라 할 수 있다.

3. 결론

지금까지 XPS 분석법의 기초적인 원리와 이를 이용한 고분자 박막에 대한 다양한 분석 방법에 대하여 살펴보았다. XPS 분석법은 고분자 박막 표면의 다양한 정보에 쉽게 접근할 수 있기 때문에 표면 및 계면을 연구하는 과학자들이 즐겨 사용하는 분석 방법이다. XPS를 통해 고분자 표면의 정성 분석 및 정량 분석뿐만 아니라 표면의 화학 조성 및 화학 결합 상태, 깊이에 따른 원소들의 분포 상태를 확인할 수 있다. XPS 분석 기술의 원리 및 응용에 관한 연구 내용들을 바탕으로 한 특정 분자의 박막 내 수밀도 분석 및 수직적 분포 등의 분석이 통하여 고분자 화학 및 표면 화학의 다양한 연구 주제, 예를 들어 표면 개시 중합법에 의한 고분자 브러쉬 합성 및 분석, 가교된 고분자 박막 및 낮은 표면 에너지를 갖는 기능성 표면, 블록 공중합체 박막, 생체 적합성을 가진 박막 등의 성질을 연구하기 위한 기초적인 분석 방법들이 제시되어 왔다. 이러한 표면 상 고분자 중합법 혹은 중합 후 개질 반응 등에 대한 깊이 있는 이해가 가능하며, 이는 의공학, 나노 재료 과학 등의 여러 분야에 유용하게 이용될 수 있을 것이다.

참고문헌

1. N. S. Bhairamadgi, S. P. Pujari, C. J. M. van Rijn, and H. Zuilhof, *Langmuir*, **30**, 12532 (2014).
2. E. Han, M. Kim, and P. Gopalan, *ACS Nano*, **6**, 1823 (2012).
3. E. Han, M. Leolukman, M. Kim, and P. Gopalan, *ACS Nano*, **4**, 6527 (2010).
4. D. P. Sweat, M. Kim, X. Yu, and P. Gopalan, *Langmuir*, **29**, 3805 (2013).
5. D. P. Sweat, M. Kim, S. K. Schmitt, E. Han, J. W. Choi, and P. Gopalan, *Langmuir*, **29**, 12858 (2013).
6. P. E. Libinis, C. D. Bain, and G. M. Whitesides, *J. Phys. Chem.*, **95**, 7017 (1991).
7. A. I. Martin-Concepci, F. Yubero, J. P. Espinos, J. Garcia-Lopez, and S. Tougaard, *Surf. Interface Anal.*, **35**, 984 (2003).
8. C. J. Powell and A. Jablonski, *Surf. Interface Anal.*, **29**, 108 (2000).
9. <http://srdata.nist.gov/xps/>; <http://www.nist.gov/srd/nist71.cfm>
10. H. S. Sundaram, Y. Cho, M. D. Dimitriou, J. A. Finlay, G. Cone, S. Williams, D. Handlin, J. Gatto, M. E. Callow, J. A. Callow, E. J. Kramer, and C. K. Ober, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **3**, 3366 (2011).
11. S. Krishnan, R. Ayothi, A. Hexemer, J. A. Finlay, K. E. Sohn, R. Perry, C. K. Ober, E. J. Kramer, M. E. Callow, J. A. Callow, and D. A. Fischer, *Langmuir*, **22**, 5075 (2006).
12. E. Martinelli, S. Agostini, G. Galli, E. Chiellini, A. Glisenti, M. E. Pettitt, M. E. Callow, J. A. Callow, K. Graf, and F. W. Bartels, *Langmuir*, **24**, 13138 (2008).
13. C. M. Kassis, J. K. Steehler, D. E. Betts, Z. Guan, T. J. Romack, J. M. DeSimone, and R. W. Linton, *Macromolecules*, **29**, 3247 (1996).
14. Y. Xuan, J. Peng, L. Cui, H. Wang, B. Li, and Y. Han, *Macromolecules*, **37**, 7301 (2004).
15. T. Xu, J. Stevens, J. A. Villa, J. T. Goldbach, K. W. Guarini, C. T. Black, C. J. Hawker, and T. P. Russell, *Adv. Funct. Mater.*, **13**, 698 (2003).
16. B. S. Kim, S. H. Choi, X.-Y. Zhu, and C. D. Frisbie, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 19864 (2011).
17. C. Ton-That, A. G. Shard, and R. H. Bradley, *Langmuir*, **16**, 2281 (2000).
18. J. B. Gilbert, M. Luo, C. K. Shelton, M. F. Rubner, R. E. Cohen, and Thomas H. Epps, III, *ACS Nano*, **9**, 512 (2015).
19. S. K. Schmitt, D. J. Trebatoski, J. D. Krutty, A. W. Xie, B. Rollins, W. L. Murphy, and P. Gopalan, *Biomacromolecules*, **17**, 1040 (2016).
20. R. Barbey, V. Laporte, S. Alnabulsi, and H.-A. Klok, *Macromolecules*, **46**, 6151 (2013).