

Modified Gas-jet Boosted Radio-frequency Glow Discharge 셀의 개발 및 최적화에 관한 연구

조원보* · 스튜어드 보든 · 정종필 · 강원규 · 김규환 · 김효진*

에이치아이티 부설 연구소
동덕 여자 대학교 약학과*
(2002. 1. 18. 접수)

Study for Conductive and Non-conductive Multi-layers Depth Profiling Analysis of Radio Frequency Gas-jet Boosted Glow Discharge Spectrometry

Won Bo Cho*, Stuart Borden, Jong Pil Jeong, Won Kyu Kang,
Kyu Whan Kim, Hyo Jin Kim*

Institute of development, High integrated technology Inc

**College of pharmacy, Dongduk women's university*

(Received Jan. 18, 2002)

요 약 : 고체 시료를 직접 분석하기 위하여 글로우 방전 원자 방출법을 이용한 새로운 장치를 개발하였다. 이 시스템은 기존의 gas-jet boosted nozzle을 개선한 새로운 방전 셀과 Radio-frequency 전원장치를 사용하였다. 기존의 gas-jet boosted nozzle의 경우 재침전이 적고, 시료 손실량이 많아서 낮은 방전 전력에서 저 합금강의 미량 분석에 적합하였다. 하지만 높은 방전 전력을 사용할 경우 시료 손실량이 많아지고, 재석출(redeposition)이 증가함으로 해서 플라스마가 불안정해지는 단점을 지니고 있었다. 기존의 글로우 방전 셀의 경우 방전 전력을 높일 수록 플라스마의 들뜸 온도가 증가하는 경향을 가진다. 이 때문에 높은 방전 전력에서는 플라스마의 온도가 높아져서 극미량 분석이 가능할 수 있지만, 기존의 노즐 부분에 문제점으로 인해 높은 방전 전력으로 분석하기에는 부적합하였다. 이러한 문제점을 modified gas-jet boosted nozzle은 시료 손실량이 같은 방전 전력에서 기존의 가스 제트 흐름 노즐에 비하여 감소하지만 높은 방전 전력에서는 플라스마 안정도가 증가하여 극미량 분석이 가능하도록 개선하였다.

본 시스템은 여러 가지 방전에 미치는 실험 변수인 압력과 가스 흐름량 그리고 방전 전력의 변화에 따른 시료 손실 속도와 방출 세기 등의 변화를 측정하여 최적화 하였으며, 표준 시료 Fe합금을 이용하여서 미량 분석을 하였다.

Abstract : The new system using a glow discharge atomic emission spectrometer for the direct analysis of solid samples has been developed and characterized. The system was consisted of new glow discharge cell improved previous gas-jet boosted nozzle and radio-frequency power supply. In the case of previous type glow discharge chamber, it had been fitted trace analysis of low alloy steel with low discharge power, because it was to decrease redeposition and increase sample weight loss. But it had a problem that plasma becomes unstable due to increased sample weight loss and redeposition resulting from the high discharge power. Because of being problem of previous glow discharge, it is impossible to analyze using high

★ Corresponding author

Phone : +82-(0)31-333-8585 Fax : +82-(0)31-333-8586

E-mail : cho@orgio.net

power. The modified gas-jet boosted glow discharge to solve this problem would improve to be less sample loss rate of modified nozzle than sample loss rate of previous nozzle on the equal discharge condition, and improve to increase stability of plasma.

The effect of discharge parameters such as discharge pressure, gas flow rate and power on the sample loss rate, emission intensity has been studied to find optimum discharge conditions. The calibration curves of Fe were obtained with 3 low-alloy samples.

Key words : modified gas jetting nozzle , radio-frequency, trace analysis,

1. 서 론

글로우 방전 장치는 1912년부터 시작하여, 초기의 연구는 글로우 방전을 작동시키는 전력이 낮은 것과 충돌 환경이 풍부함으로 인하여 원자구조의 연구에 많이 사용되어왔다^{1,3}. 글로우 방전장치는 질량분석뿐만 아니라, 원자 흡수³, 방출, 형광 등을 포함한 많은 분야의 분광 분석학에 폭넓게 응용되었고, 최근의 응용 분야는 laser-enhanced ionization과 resonance ionization MS가 포함되어 있다. 최근에는 Atomsources^(T.M)라 불리는 gas-jet enhanced sputtering atomizer^{4,6}가 개발 보급되어 실용화되고 있다. 이 장치는 시료 표면 위에 6개의 작은 구멍을 통하여 빠른 속도의 가스가 시료와 충돌하게 고안되어 있으며 시료 손실 속도의 증가와 sputtering된 후 시료 표면이 매우 균일하다는 장점이 보고되었다.

이러한 연구들은 기존의 Grimm형태의 방전 방식을 이용한 실제 시료의 분석법 또는 새로운 형태의 글로우 방전 셀을 개발하였다. 그 중에서 Gough⁷와 Bernhard⁸의 연구에 의해 기존의 Grimm 형태의 방전 방식에 비해 시료 손실량과 전류와 전압의 관계가 많은 차이가 보고되었고, Pipmeier와 Kim⁹등은 가스 흐름이 방전에 중요한 영향을 주고 있는 것으로 보고하였다. 특히 gas-jet boosted 방전 셀을 사용하여서 원자 방출형태로 개선하였고, RF 전원 장치를 사용함으로써 DC 전원장치에 비해 시료 손실량은 적으면서 방출선 세기 및 검출한계가 향상됨을 확인할 수 있었다¹⁰.

본 연구는 종래의 gas-jet boosted 방전 셀이 RF 전원장치를 통해 합금 분석에 적합하였지만, 시료 손실 속도와 시료 부분이 가열되는 문제로 인해 높은 RF power에서 플라즈마의 안정성에 문제가 있었다¹¹. 이러한 단점을 modified gas-jet boosted 방전 셀을 사용하여서 시료 손실 속도를 최소화하고, 시료 접촉 부분에

수냉 장치를 제작하여 냉각하였다. 그리고 여러 가지 방전에 미치는 실험 변수인 압력과 가스 흐름을 변화시키면서 원자 방출선 세기를 확인함으로써 시료 손실량을 측정하였고, 철(Fe)합금을 이용하여서 검량선을 측정하였다.

2. 실험

본 연구에 사용된 원자 방출용 RF 글로우 방전 시스템을 Fig. 1에 나타내었다. 원자 방출 분광기는 에이치아이티(주)의 부설 연구소에서 제작된 것이다. JY 640의 단색화 장치(2400 l/mm grating, 초점거리 0.64 m)와 광 검출기로 PMT(Hammatsu R106UH)를 사용하여서 근자외선 측정까지 가능하도록 되어있고, 개선된 가스 제트 흐름 노즐의 글로우 방전 셀을 설계 제작하였다. 가스 흐름을 조절할 수 있는 MKS사의 MFC(mass flow controller)를 사용하였으며, 진공 펌프로는 Leybold사의 rotary 진공 펌프(Model Trivac D15E Max. 15 m³/hr)를 사용하였다. 그리고 압력 조절을 위한 needle valve를 사용하여서 방전 셀의 가스 흐름과 방전 압력을 자동으로 조절할 수 있도록 하였다.

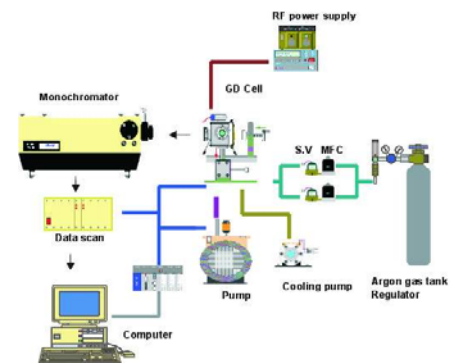


Fig. 1. Schematic diagram of the gas-boosted glow Discharge atomic emission spectrometry.

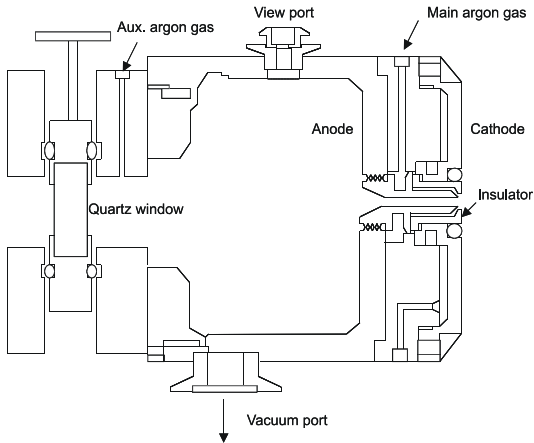


Fig. 2. Schematic diagram of the gas-boosted glow discharge chamber.

Fig. 2는 글로우 방전 셀의 전체적인 개략도에 관한 것이다. 방전 셀의 몸체는 100 mm의 스테인레스강이고, 몸체에서 플라즈마의 상태를 확인하기 위하여 유리창을 사용하여서 확인할 수 있도록 하였고, 진공 펌프와의 연결을 위해서 몸체에 진공 연결부가 있다. 그리고 플라즈마를 관찰하기 위해서 석영 창을 몸체 앞 부분에 설치하였다. 이 석영 창은 재침전이 되는 것을 방지하기 위해서 보조가스를 석영 창 부분에 주입하였다. 시료와 구리판을 사용하여서 전기적으로 음극이 되었고, 몸체는 양극이 되었다. 음극과 양극사이에는 전기적으로 절연을 위해서, 테프론판을 사용하였다. 현재의 방전 셀과 기존의 방전 셀의 두드러진 차이점으로 본다면 냉각 부분에 해당된다. 기존의 방전 셀은 시료 냉각을 위하여 시료 후면부에 설치하여 시료 냉각에 있어 방전 부위의 정반대 부분에 설치하여 스퍼터링 효율을 높이려고 하였으나¹², modified gas-jet boosted 방전 셀의 경우에는 방전 부위 주변을 냉각하여 플라즈마의 안정성을 높이는데 그 목적이 있다. 방전 셀의 절연체인 테프론판은 시료의 냉각을 위하여 테프론판과 베릴륨판 사이에 수냉을 할 수 있는 냉각관을 제작하여 시료의 온도를 일정하게 유지하도록 하였다. 아르곤 가스는 테프론판 내부에 연결되어 설치되었으며, 노즐에 의한 가스가 제트가 되도록 하였다. 몸체 내부압력을 측정하기 위하여 convectron gauge(Granville-Phillips, Model 275, Boulder, CO)를 사용하였으며, 방전가스 및 방전압력을 각각 조절하기 위하여 방전 몸체와 진공 펌프 사이에 needle valve를

사용하였다. 방전관내에 500 W까지 공급할 수 있는 13.56 MHz인 라디오파 전원장치와 matching network를 사용하였다. Fig. 3은 본 연구에서 사용된 글로우 방전 셀의 노즐이다. 원자 방출법을 적용하기 위하여 가스 제트 흐름 노즐을 사용하였고, 시료 표면과 45° 각도로 가스가 시료와 충돌하도록 하였다. 가스 노즐은 직경 6 mm의 노즐 부분과 O-ring 직경 10 mm인데, 시료 표면에 10 mm정도 내의 모든 비전도성 및 전도성 시료의 측정이 가능하였다. 구리판을 사용하여 음극 전극과 노즐 부분의 양극 전극으로 설계하였고, 절연체로써는 세라믹을 이용하였는데, 기존의 방전 셀에서 절연체로 사용한 Macor보다도 열팽창율과 비전도성이 우수한 알루미늄 세라믹으로 하였다. 특히 Macor의 문제점은 노즐사이의 플라즈마의 간접 영향을 받아 온도가 상승하는데 열팽창율이 높아서 알루미늄 세라믹에 비해 빠른 시간 내에 쉽게 깨어지는 문제점을 안고 있다. 그리고 음극판과 맞닿지 않게 하기 위해서, O-ring을 넣어서 열팽창에 따라서 음극판의 충격에 의해 깨어지는 문제점을 해결하면서 글로우 방전 몸체가 제대로 진공이 될 수 있도록 하였다.

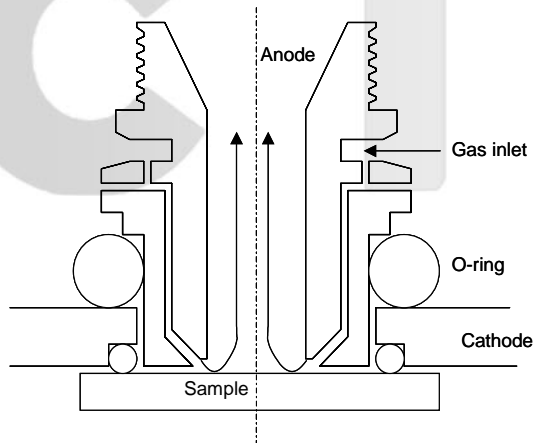


Fig. 3. Schematic diagram of the modified gas-jet boosted flow assembly.

3. 결과 및 고찰

3.1 방전 압력과 방전 전력이 시료 손실량과 방출 세기에 미치는 영향

방전 압력과 방전 전력이 방출 세기와 시료 손실량에 미치는 영향을 연구하기 위하여 가스 흐름은 500

ml/min에서 압력은 2, 3, 4, 5, 6 torr에서, 방전 전력은 20, 30, 40, 50, 60 W를 변화시키면서 방출선 세기 및 시료 손실량을 측정하였다. 시료 손실량은 일정 시간 방전 후에 방전 전과 후의 무게를 측정하여 얻었다.

Fig. 4는 방전 전력을 증가시키면서 2, 3, 4, 5, 6 torr의 압력에서 시료 손실량을 측정한 결과이다. 시료 손실량은 4가지 압력에서 방전 전력이 증가할수록 커짐을 알 수 있었다. 종래의 시스템 경우에는 어느 시점에서 급격히 시료 손실량이 많아짐으로 해서 재석출 현상에 의해 시료 손실량이 감소함을 알 수 있었다¹⁰. 하지만 modified gas-jet boosted 글로우 방전 셀 경우에는 일정하게 증가함으로 해서 더 높은 방전 전력에도 안정하게 되는 특징을 가지고 있다. 시료 손실량에 대한 방전 압력에 관한 변화는 방전 전력과는 다른 경향을 띠고 있다. 방전 압력이 3, 4, 5 torr에서는 방전 전력이 증가할수록 시료 손실량이 일정하게 비례적으로 증가하여 종래의 gas-jet boosted 글로우 방전 셀과 경향이 다르게 나타났다¹⁰.

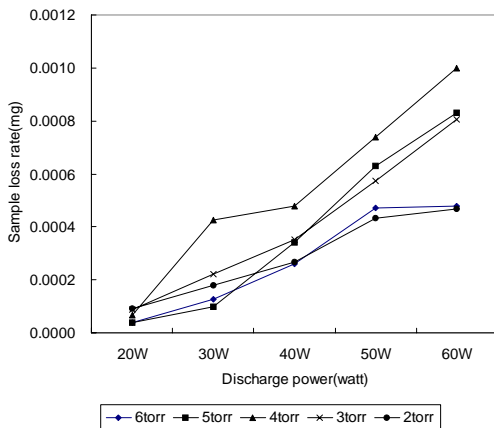
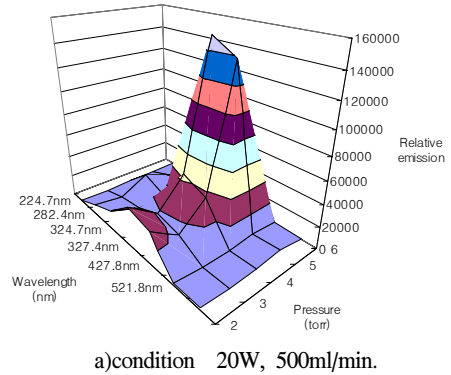
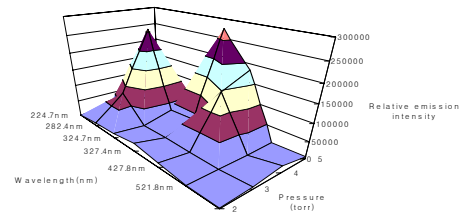


Fig. 4. Effect of power on weight loss at pressure 2, 3, 4, 5 and 6 torr 500 ml/min.

Fig. 5는 방출선 세기에 대한 방전 압력이 미치는 영향을 나타낸 것이다. Fig. 5-a는 20 W, 500 ml/min의 가스 흐름량을 주입하였을 때, 2 torr에서부터 6 torr까지 방출선 세기를 측정하였고, Fig. 5-b는 조건 중에서 방전 전력을 20 W에서 30 W로 증가시켰다. Fig. 5-a에서 알 수 있듯이 가장 높은 방전 압력인 6 torr에서 Cu(II) 224.7 nm의 방출선 세기는 방전 압력 2 torr에 비해 많은 변화를 보이지 않는 반면에 Cu(I)



a) condition 20W, 500ml/min.



b) condition 30 W, 500 ml/min.

Fig. 5. Effect of pressure on the emission intensity of Cu(II) 224.7 nm, Cu(I) 282.4 nm, Cu(I) 324.7 nm, Cu(I) 327.4 nm, Cu(II) 427.8 nm, Cu(I) 521.9 nm. a) Power 20 W, Gas flow rate 500 ml/min. b) Power 30 W, Gas flow rate 500 ml/min.

324.7 nm의 원자 방출선 세기의 경우에는 방전압력 2 torr에 비해 뚜렷한 변화를 확인할 수가 있었다. 이러한 변화에 의해서 방전 압력의 증가는 방전내의 밀도가 증가할수록 원자 방출선 세기가 뚜렷하게 차이는 것을 보여주고 있다. 그리고 방전 압력 2 torr에서는 Fig. 5-b에서 방전 전력을 30 W로 할 때, 방전 압력이 증가할수록 Cu(II)와 Cu(I)의 방출 세기가 Fig. 5-a보다 차이가 많이 나는 것으로 보여지고 있다. 이렇게 차이가 나는 이유는 Fig. 4와 Fig. 5를 서로 비교해 보면 20 W에서 방전 압력 변화에 비해 시료 손실량이 30 W에 비해 현격한 차이가 보여짐을 알 수가 있었고, 30 W와 4 torr에서 가장 많은 시료 손실량이 나타나고, 이 때의 방출선 세기도 많은 변화가 보여지고 있었다. 이와 같이 방출선 세기는 시료 손실량과 관련이 있음을 나타내고 있다.

Fig. 6은 특정 방전 압력에서 방전 전력을 변화시킴

으로 해서 방출선 세기에 미치는 영향의 결과를 나타낸 것이다. Fig. 6-a에서 처럼 40 W에서 급격하게 상승하는 것을 볼 수 있다. 즉 Cu(I) 282.4 nm의 방출선 세기는 40 W보다 높아짐에 따라 많이 나타나지만 Cu(I) 324.7 nm는 의외로 줄어드는 것을 볼 수 있다. 이것은 자체 흡수가 일어나는 것으로 볼 수 있다. 종래의 방전 셀에 비해 modified gas-jet boosted 글로우 방전 셀에서 자체 흡수가 많이 일어나는 것이 그 특징이라고 할 수 있다.

Fig. 6-b에서는 5 torr, 500 ml/min인 경우에 Cu(I) 327.4 nm가 방전 전력이 커짐에 따라 줄어드는 것을

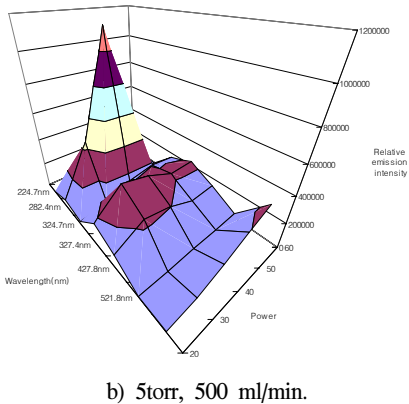
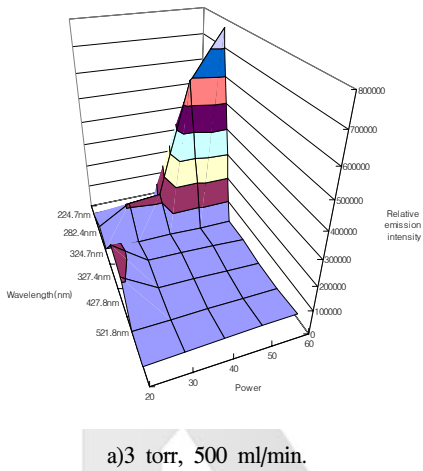


Fig. 6. Effect of power on the emission intensity of Cu(II) 224.7 nm, Cu(I) 282.4 nm, Cu(I) 324.7 nm, Cu(I) 327.4 nm, Cu(II) 427.8 nm, Cu(I) 521.9 nm. a) Pressure 2 torr, Gas flow rate 500 ml/min. b) Pressure 5 torr, Gas flow rate 500 ml/min.

볼 수가 있는데, 이러한 현상은 자체 흡수에 의한 효과라고 볼 수 있다. Cu(II) 282.4 nm에서는 자체 흡수가 일어나지 않고 방전 전력이 증가함으로 해서 같이 증가하는 경향을 알 수가 있지만 Cu(I)만이 증가하지 않음을 알 수가 있다.

Fig. 7은 방전 전력과 방전 압력을 증가시킬때의 DC 바이어스 전압의 변화를 나타낸 것이다. DC 바이어스 전압은 시료 손실 및 플라즈마의 스퍼터링에 연관된 값으로 나타나게 된다. 방전 압력이 낮을수록 바이어스 전압이 커지는 것을 볼 수 있는데, 이는 방전 압력이 낮을수록 방전 셀의 저항이 커지기 때문이다. 즉 저항이 커질수록 방전 전압이 올라가고 방전 전압의 차이는 노즐 부분과 시료와의 사이에 dark space 부분으로 결과적으로 스퍼터링에 직접적으로 영향을 줄 수 있다. 스퍼터링은 낮은 압력에서 많이 일어나지만 스퍼터링의 효율이 높아도 중성 원자와 이온 원자 중에서 중성 원자만이 negative glow 부분으로 이동하기 때문에 효율이 높다하여 최적 조건이 될 수는 있는 것이 아니다. 바이어스 전압 중에 또 다른 특징으로 방전 전력이 높을수록 바이어스 전압이 올라가는 것으로 볼 수 있다. 이는 전류가 낮은 방전 전력에 비해 높게 흘러 결과적으로 플라즈마의 밀도가 크게 된다는 것을 알 수가 있고, 이 플라즈마 밀도는 플라즈마의 온도를 높게 하여 동작 범위가 크고, 감도가 좋아짐을 알 수가 있다.

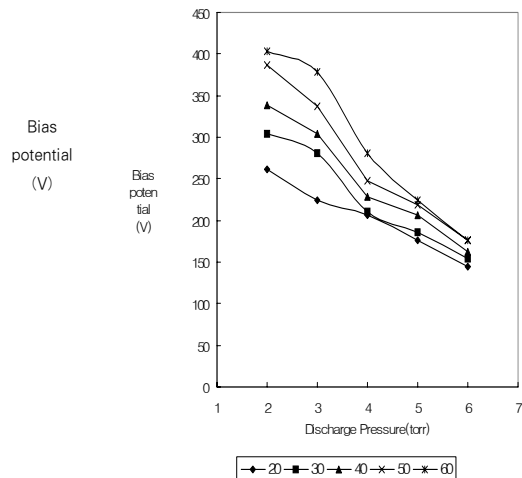


Fig. 7. Effect of pressure on bias potential at power 20, 30, 40, 50 and 60 W.

3.2 가스 흐름의 변화에 따른 시료 손실량과 방출 세기의 변화

글로우 방전은 원자 방출법에서 사용할 때 고려해야 할 부분의 하나는 스퍼터링된 시료 원자가 측정 지역까지 운반되어야 한다는 사실이다. 방전 압력을 4 torr와 방전 전력을 40 W로 고정시킨 상태에서 가스 흐름량은 100, 200, 300, 400, 500 ml/min으로 변화하면서 방출선 세기를 측정하였다. Fig. 8을 보면 일정 압력 및 전력을 사용할 때 가스 흐름량이 400 ml/min 이후부터는 Cu(I) 324.7 nm의 경우 계속적으로 증가하지 않고 반대로 줄어드는 경향을 보이고 있다. Cu(I)의 원자방출선 세기만 줄어드는 이유는 자체 흡수인 것으로 생각된다. 그리고 이 방출 선을 계속적으로 측정할 경우 방출선 세기가 줄어드는 경향을 보이고 있는데, 시간이 갈수록 방출선 세기가 줄어드는 이유는 방전 셀의 측정용 창에 코팅이 일어나는 현상이 일어났다.

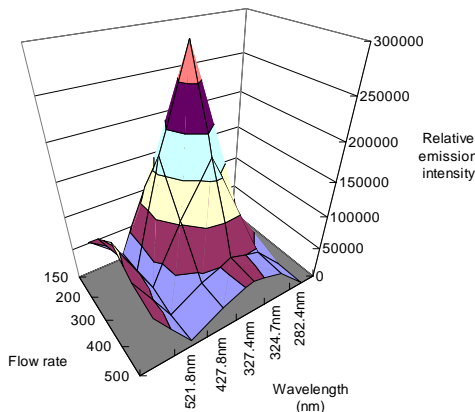


Fig. 8. Effect of gas flow rate on the emission intensity of Cu(II) 224.7 nm, Cu(I) 282.4 nm, Cu(I) 324.7 nm, Cu(I) 327.4 nm, Cu(II) 427.8 nm, Cu(I) 521.9 nm. Pressure 4 torr, Power 40 W.

Fig. 9와 같이 측정용 창에 보조가스를 주입하지 않았을 경우 시간이 흐를수록 방출선 세기가 줄어드는 것을 볼 수 있다.

3.3 글로우 방전 셀의 플라즈마 안정성에 관한 연구

글로우 방전 셀에서 플라즈마의 안정성을 연구한 결과를 보면 Fig. 9와 같이 방전 시간이 흐를수록 보

조 가스를 주입하지 않았을 때 방출세기가 감소하였다. 이러한 문제점을 보완하기 위해 본 방전 셀은 측정용 창에 보조 가스를 주입하여 방출 세기가 감소되는 것을 해결할 수 있었다. 보조가스를 주입하지 않았을 때 100 초부터는 완만한 곡선으로 방출선 세기가 줄어드는 것을 볼 수 있으며, 약 600 초에서는 방출선의 세기가 거의 2배로 줄어드는 것을 볼 수 있는 반면, 보조 가스를 주입했을 때는 방출선의 세기의 변화가 없었다. 초기 방전의 분해 전압에 의해 플라즈마가 생성될 때 많은 전류가 흐른 후에 일정한 전류만이 흐르게 되는데 초기 방전에서는 보조 가스가 주입되지 않을 때 플라즈마가 안정하게 되는 시간이 보조가스가 주입된 플라즈마의 안정되는 시간에 비해 다소 길어졌는데, 보조가스가 들어감에 따라 플라즈마의 안정되는 시간이 짧아졌다.

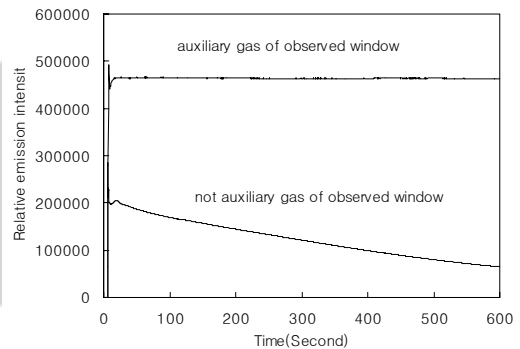


Fig. 9. Temporal stability of without purging and with purging gas for trace elemental Emission line.

3.4 검량 곡선

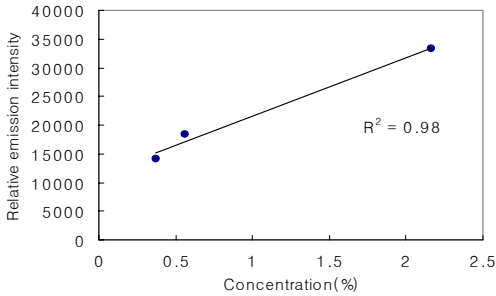
3.4.1 표준 시료 Fe 합금에 함유된 미량 분석

본 연구 결과들을 바탕으로 최종 방출 세기에 미치는 변수들인 방전 압력, 가스 흐름량, 방전 전력 등에 관한 최적 조건을 조사하여 방전 조건을 구하였다.

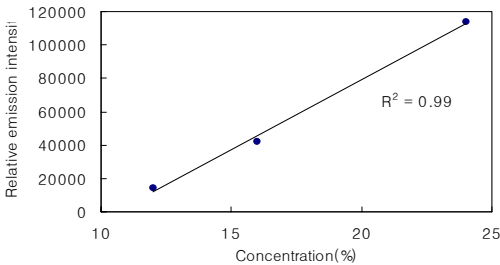
Fe 합금 표준물질에서 Ni이 0.37%, 0.56%, 2.16%가 존재하여, 검량 곡선을 작성하여서 상관 계수(R^2)를 구하였을 때 Fig. 10-a와 같이 0.98이었다. 그리고 Cr의 경우에는 12%, 16%, 24%가 함유되어 있으며 검량 곡선을 작성하여 R^2 을 구하였을 때 Fig. 10-b와 같이 0.99이었다. 하지만 인(P)성분 측정은 253 nm부근에서 다른 성분과 간섭이 심하여 되도록 측정하지 않고 있어,

본 연구에서는 P측정용 파장을 213 nm에서 측정하여 검량 곡선을 작성하였는데, Fig. 10-c에서와 같이 표준 물질인 Fe합금에서 P성분은 0.016%, 0.022%, 0.03%가 함유되어 있고, 상관계수(R^2)가 0.99로 직선성을 보였다. P성분에 있어서는 0.016%에서 0.03%까지 넓은 동작 범위를 가지고 있음을 보여주고 있다.

(a)



(b)



(c)

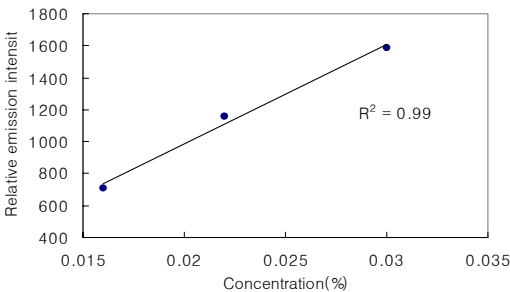


Fig. 10. Calibration curves of Ni in alloy iron(a) Cr in alloy iron(b), P in alloy iron(C) measured with RF-GDS. Condition 2 torr, 500 ml/min, 30 W.

4. 결 론

Modified gas-jet boosted nozzle과 Radio-frequency 전원장치를 이용하여 글로우 방전 방법으로 플라즈마의 안정성과 정밀도를 향상시키기 위하여 글로우 방전 셀에 보조 가스를 주입하였다. 플라즈마의 안정성은 보조 가스가 주입이 되지 않을 때에는 방출선 세기가 시간이 지남에 따라 세기가 감소하는 반면 보조 가스가 주입이 될 때는 방출선 세기가 시간에 따라 변화가 없었다. 그리고 시료 손실량이 60 W에서도 지속적으로 증가하였고, 시료 부분에 냉각을 함으로 해서 높은 전력을 사용하여도 장시간 안정된 플라즈마를 형성할 수 있어서 검출 한계 및 재현성과 정밀도가 높은 것으로 나타났다.

참고 문헌

1. W. Grimm, *Spectrochim. Acta*, **23B**, 443(1968).
2. J. B. Ko, *Spectrochim. Acta*, **39B**, 1405(1984).
3. R. K. Marcus, "Glow Discharge Spectroscopies", 24, Plenum Press, New York, U.S.A.(1993).
4. P. R. Banks and M. W. Blades, *Spectrochim. Acta*, **44B**, 1117(1992).
5. P. R. Banks and M. W. Blades, *Spectrochim. Acta*, **44B**, 1287(1992).
6. P. R. Banks and M. W. Blades, *Spectrochim. Acta*, **44B**, 1435(1992).
7. D. S. Gough, *Anal. Chem.*, **48**, 1926(1976).
8. A. E. Bernhard, *Spectrosc.*, **2**, 24(1987).
9. H. J. Kim and E. H. Piepmeier, *Anal. Chim.*, **60**, 2040(1988).
10. W. B. Cho and H. J. Kim, *Appl. Spectrosc.*, **51**, 1060(1997).
11. W. B. Cho and H. J. Kim, *Appl. Spectrosc.*, **51**, 1062(1997).
12. W. B. Cho and H. J. Kim, *Appl. Spectrosc.*, **51**, 1061(1997).