

# Radio frequency gas-jet boosted 글로우 방전 원자 방출 분광법을 이용한 전도성 및 비 전도성의 다층 두께 분석에 관한 연구

조원보\* · 이성훈 · 정종필 · 최우창 · 스투어드 보든 ·  
김규환 · 김경미\* · 김효진\* · 정성욱\*\* · 이종주\*\*

에이치아이티 부설 연구소

\*동덕 여자 대학교 약학과

\*\*포항 산업 과학 기술 연구원

(2002, 3. 29 접수)

## The Studies of Conductive and Non-Conductive Multi-Layer Depth Analysis by Radio Frequency Gas-Jet Boosted Glow Discharge Atomic Emission Spectrometry

Won Bo Cho\*, Seong Hun Lee, Jong Pil Jeong, Woo Chang Choi, Stuart Borden,  
Kyu Whan Kim, Kyung Mi Kim\*, Hyo Jin Kim\*, Seong Uk Jeong\*\*, Jung Ju Lee\*\*

*Institute of development, High integrated technology Inc*

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

*\*\* Pohang research institute of industrial science & technology*

(Received Mar. 29, 2002)

**요 약** : RF 글로우 방전 원자 방출 분광법을 사용하여 다층 도금강판 두께분석을 하였다. 일반적으로 gas jet boosted 글로우 방전은 플라즈마 안정성과 스퍼터링 효율이 우수하여 기존의 두께 분석법에서 측정이 어려운 다층 두께분석이 가능하며, RF를 사용하여 비전도성 실리콘 수지계열의 다층 도금강판 두께분석이 가능하였다. RF gas-jet boosted 글로우 방전은 방전전원과 가스 흐름량 그리고 방전압력에 의해 스퍼터링을 조절할 수 있다. 그래서 스퍼터링 효율에 의해 다층 도금된 강판의 경우 소재에 따라 서로 다른 조건에서 측정할 수가 있었다. 본 연구에서 두께 20  $\mu$ m의 아연층을 가진 아연 도금강판의 두께 및 조성을 분석하기 위해서 최적조건에 대한 연구를 하였고, 두 가지 기준물질로 구성된 수지 도금강판을 이용해서 검량선을 측정하였다. 본 연구에 최적조건 및 검량률 하기 위해서 아연합금 도금강판 및 실리콘 수지 도금강판은 포항 산업 과학 기술원(RIST)에서 제공하였다.

**Abstract** : A method was investigated to determine the thickness of coating on steel sheet using rf glow discharge atomic emission spectrometer. The RF gas-jet boosted glow discharge has such salient feature as good pleasure stability and high sputtering efficiency that it was possible to determine the thickness of silicon resin film on zinc electroplated steel. The erosion speed variation is dependent on discharge power, gas flow rate and discharge pressure. therefore determine discharge condition to measure the thickness of coating on steels. The fundamental studies have been carried out to investigate

★ Corresponding author

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

E-mail : cho@orgio.net

an optimum condition for in-depth analysis and composition of zinc coating on steel. In this study, the calibration curve for thickness determination of silicon resin film was found to be linear in the range of 1000~3500 mg/m<sup>2</sup> film thickness. The developed rf gas-jet boosted glow discharge was applied to the analysis of zinc coating and silicon resin film on steel made by RIST.

**Key words :** RF gas-jet boosted nozzle, Depth profiling, atomic emission spectrometry

## 1. 서 론

고체 시료의 직접 분석에는 글로우 방전이 매우 효과적으로 이용되고 있는데, 이 방법은 시료의 전처리 없이 고체 시료 중의 미량 성분들을 분석할 수 있기 때문이다. 고체 직접 분석법을 이용한 두께 분석에 있어 기존의 방식을 보면 Auger 전자 분광법, 형광 X선 분석법(XRF), 스파이크/아이크(Spark/Arc-OES) 방법이 있다. Auger 전자 분광법은 미소 영역에서 깊이 별 조성 분포를 측정할 수 있는 데, 스퍼터링 효율이 비교적 느리며 넓은 면적의 평균 정보를 얻는데 부족한 단점이 있다.<sup>1,2,3,4</sup> 한편 형광 X선 분석법은 비교적 넓은 면적을 분석할 수 있으나, 얇은 박막(1 μm 이하) 이외에 다층으로 구성된 도금강판은 층이 깊어서 측정할 수는 없으며, 스파이크 및 아이크 방법은 대기압에서 방전하여 다층 분석을 하므로 두께에 대한 정밀도가 떨어지는 문제점을 안고 있다.<sup>1</sup> 이러한 기존 분석법의 문제점과 달리 글로우 방전은 진공상태에서 아르곤 가스를 이용하여 고전압을 사용하여 도금강판의 깊이를 일정하게 스퍼터링하여 도금강판의 각각의 층의 조성을 알 수 있다. 본 시스템은 Kim과 Piepmeier<sup>5</sup>가 빠른 속도의 가스jet를 이용할 경우 기존의 글로우 방전 보다 감도가 3배 이상 증가하는 것을 연구하였으며, Bank와 Blade<sup>6,7</sup> 등은 시료의 스퍼터링 효율이 3배 이상 증가하였으나 구리원자 및 이온의 방출선 세기가 증가하지 않는다고 보고하였다. 이와 같이 가스 jet을 이용할 경우 시료 손실 속도가 향상되고, 기존의 글로우 방전에 사용하고 있는 grimm-type nozzle과 달리 일정한 깊이의 스퍼터링에 의한 다층 도금강판 분석에 적합한 gas-jet boosted nozzle을 사용하였다.<sup>8</sup>

본 연구는 종래의 글로우 방전에서 사용되는 grimm-type nozzle을 개선한 gas-jet nozzle을 사용한 시스템으로 여러 가지 방전에 미치는 실험 변수인 압력과 가스 흐름 그리고 RF 전원을 변화시키면서 시간 변수를 통한 원자 방출선 세기를 측정하였고 일반 음향기 등에 사용되는 수지 도금강판을 이용하여 검정 곡선을 작성하였다.

## 2. 실험

### 2.1. RF gas-jet boosted 글로우 방전 원자 방출 분광시스템

Fig. 1은 본 연구에 사용된 원자 방출용 RF gas-jet boosted 글로우 방전시스템이다. 원자 방출 분광기는 에이치아이티(주)의 부설 연구소에서 제작된 것으로, 단색화 장치(monochromator)로 JY 640(회절발 2400 grooves/mm grating, 초점거리 0.64 m, 입구 출구 슬릿 직경 20 μm)을 사용하였고, PMT(Hammatsu R106UH) 검출기와 이 신호를 디지털로 변환시켜주는 JY사의 데이터 수집장치(spectralink, DAC)가 있다. 방전에 사용되는 가스로 고 순도 아르곤 가스(99.999%)를 사용하는 데, 이 가스는 비 활성화 기체이기 때문에 이온화 에너지가 높아 시료의 스퍼터링 효율이 높다. 그리고 관측용 석영창은 제침전이 되는 것을 방지하기 위해서 보조가스를 석영 창 부분에 주입하였다. 또한 비전도성 시료 및 다층 시료의 두께분석에서 신속하게 다층 막을 분석하기 위해 RF 전원장치를 사용하였다. RF 전원장치는 DC 전원장치에 비해 스퍼터링 효율이 동일한 전원에서는 작은 것으로 나타났지만,<sup>8</sup> RF 전원장치는 DC 전원장치에 비해 높은 전원에 사용할 수 있고, 원자 방출선 세기가 DC 전원장치에 비해 높고, 얇은 막 분석에도 적합하다.<sup>9</sup> 그러므로 본 연구에서는 RF-PP사의 RF 전원장치(13.56 MHz, 500 W)를 사용하였다. RF 전원장치는 3부분으로 구성되어 있다. RF

★ Corresponding author

Phone : +82+(0)- , Fax : +82+(0) - -

E-mail : @

전원장치 및 주파수 공진 조절장치(matching box)와 주파수 자동 조절장치(auto-matching controller)로 구성되어 일정한 주파수만 글로우 방전 셀까지 공급되도록 하였다. 그리고 글로우 방전 셀에 진공펌프를 연결하였

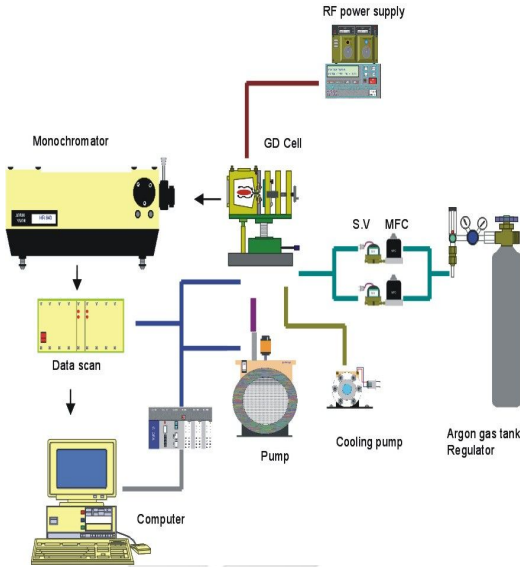


Fig. 1. Schematic diagram of the gas-jet boosted glow Discharge atomic emission spectrometry.

는데, 진공 펌프는 Varian사의 진공펌프(Varian SD 450, 15 m<sup>3</sup>/hr)를 사용하였고, 글로우 방전 셀과 진공 펌프사이에는 압력 게이지(Granville -Phillips, Model 275, Boulder, CO)를 사용하여서 압력 측정을 하였다. 글로우 방전 셀의 압력을 조절하기 위하여 펌프와 방전 셀 사이에 니들 밸브를 사용하였다. 또한 가스를 일정한 양을 주입하기 위해 글로우 방전 셀에 MKS사의 가스 조절 장치(MFC, 500 ml/min, 2000 ml/min)를 사용하였다. Fig. 2에서와 같이 글로우 방전 셀의 경우에는 알루미늄으로 제작된 가로 100 mm × 세로 100 mm의 몸체로 되어 있다. 방전 관측용 석영창이 있으며, 방전 관측용 석영창은 근자외선 측정이 가능하도록 하였다. 전기적으로는 방전 셀 몸체는 양극이고, 시료는 음극에 해당된다. 방전 셀 몸체는 노즐과 연결되어있어, 노즐도 양극으로 하며 음극인 시료와 대전되도록 하였다. 방전 셀의 노즐은 구리를 사용하였고, 양극과 음극 시료사이에 절연체로 세라믹(Macor, SiO<sub>2</sub>)를 사용하였다. 그리고 음극인 시료와 접촉하는 부분

에는 수냉이 되도록 하였으며, 수냉 몸체는 스테인레스강으로 제작되었다.

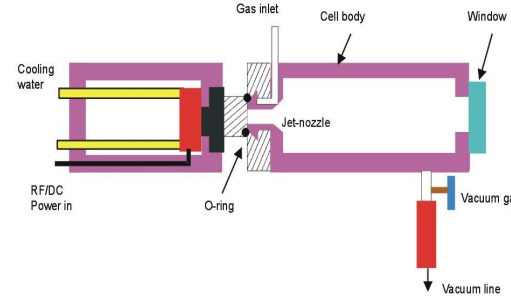


Fig. 2. Schematic diagram of the gas-jet boosted glow discharge chamber.

## 2.2. 다층 도금강판 시료의 준비

최근에는 자동차 외장 재료로서 무 도금강판보다 부식저항이 큰 도금강판이 크게 각광받고 있다. 이러한 도금 강판에서 전기 아연합금 도금강판과 수지 도금강판을 가지고 실험을 하였다. 첫 번째 시료는 주로 자동차용 강판 및 자동차 내장재료에 사용되는 아연 도금강판을 사용하였다. 이 강판의 경우에는 철 기질에 아연을 층으로 입힌 것으로 아연 층에 아연이 12%~18% 함유되어 있고 나머지는 철로 함유된 합금도금강판을 이용하여 기초 실험을 하였다. 두 번째 시료는 Table. 1과 Table. 2에서 보는 바와 같이 주로 음향 기기에 사용되는 수지/크롬/아연 철로 구성된 다층 도금강판을 사용하였다. 시료는 각각 5 개와 4 개의 기준 물질로 C03AF와 C25AF 계열이다 이 소재는 철 기질에 아연, 크롬 그리고 수지를 순차적으로 도금한 것이다. 마지막으로 최적 조건을 측정하기 위해 크롬도금강판을 사용하여 실리콘 수지 도금강판과 다른 조건에서 분석하였다. 이 시료들은 포항 산업 과학 기술 연구원에서 제공한 것이다.

Table 1. Multi-layers sample of Resin/Cr/Zn C03AF series made by RIST.

Coating layer Sample name	Resin	Cr	Zn
C03AF032	1145.4 mg/m <sup>2</sup>	41.1 mg/m <sup>2</sup>	14.0 mg/m <sup>2</sup>
C03AF062	1477 mg/m <sup>2</sup>	37.9 mg/m <sup>2</sup>	20.5 mg/m <sup>2</sup>
C03AF111	1995.0 mg/m <sup>2</sup>	39.0 mg/m <sup>2</sup>	13.9 mg/m <sup>2</sup>
C03AF162	3289.2 mg/m <sup>2</sup>	40.1 mg/m <sup>2</sup>	20.1 mg/m <sup>2</sup>
C03AF1810	3400.8 mg/m <sup>2</sup>	40.2 mg/m <sup>2</sup>	20.4 mg/m <sup>2</sup>

Table 2. Multi-layers sample of Resin/Cr/Zn C25AF series made by RIST.

Coating layer Sample name	Resin	Cr	Zn
C25AF021	959.9 mg/m <sup>2</sup>	468.2 mg/m <sup>2</sup>	15.9 mg/m <sup>2</sup>
C25AF062	1484.2 mg/m <sup>2</sup>	451.7 mg/m <sup>2</sup>	17.8 mg/m <sup>2</sup>
C25AF102	1878.2 mg/m <sup>2</sup>	380.7 mg/m <sup>2</sup>	18.5 mg/m <sup>2</sup>
C25AF132	3289.2 mg/m <sup>2</sup>	365.4 mg/m <sup>2</sup>	18.5 mg/m <sup>2</sup>

### 2.3. 분석 시료의 측정

다층 도금 강판을 사용하여 본 시스템에서 두께 분석을 하기 위하여 층의 성분별로 측정하였다. 층의 분석을 위해서 글로우 방전셀에 의해 방전시킨 후에 단색화 장치를 이용하여<sup>10,11</sup> 파장별 성분 측정을 한 후 성분의 파장을 선택한 후에 파장을 고정시키고 시간에 따른 성분 측정을 하였다. 시간에 따른 성분 측정을 하여 선택된 성분의 포함된 층에서 다른 층으로 식각이 될 때까지 측정을 할 수 있다. 아연 도금강판인 경우 아연층은 측정할 때는 아연 파장을 선택한 후 시간별 측정을 하였으며, 강판은 철 파장을 선택한 후 시간별로 교대로 측정하였으며, 동일한 방법으로 2~3회 정도 반복하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 아연합금 도금강판(아연/철)의 방출 복사선 세기 변화에 따른 최적화 연구

아연합금 도금강판을 이용해서 방출 복사선 세기를 방전 압력 및 방전 가스흐름량 그리고 방전 전원을 변화하면서 최적화연구를 하였다. 아연층의 경우에는 아연/철로 구성된 시료를 일정한 방전전원과 일정 가스흐름 량에서 방전압력을 2에서 5 torr로 변화시키면

서) 원자 방출세기를 측정하였다. 이때 압력이 낮을수록 아연층의 식각 속도가 증가하였다<sup>12</sup>. Fig. 3a와 b를 보면 2와 3 torr부근에서는 스퍼터링 시간이 200초 미만에서 아연층이 완전히 제거가 되지만. c와 d의 경우처럼 4 torr이상에서는 200초 이상에서 제거되는 것을 볼 수가 있다. 이것은 압력에 변화에 따라 약 100초 이상의 시간이 차이를 볼 수 있었다. 또한 원자 방출선 세기를 본다면 압력이 높을수록 증가하는 것을 볼 수 있었다.

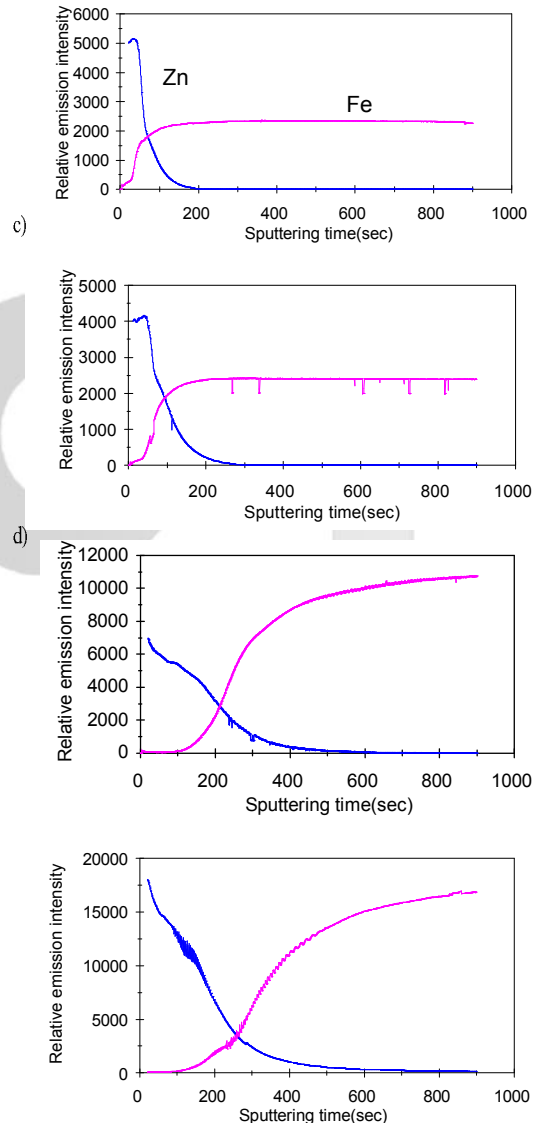


Fig. 3. Effect of pressure on the emission intensity in Zn/Fe alloyed steel.

- a) Pressure 2 torr, Gas flow rate 200 ml/min, Power 30 W.
- b) Pressure 3 torr, Gas flow rate 200 ml/min, Power 30 W.
- c) Pressure 4 torr, Gas flow rate 200 ml/min, Power 30 W.
- d) Pressure 5 torr, Gas flow rate 200 ml/min, Power 30 W.

일정한 방전 압력과 일정한 방전 전력에서 가스 흐름량을 변화하면서 층의 식각시간 및 방출선 세기를 연구하였다. Fig. 4에서와 같이 가스 흐름량의 경우에는 100, 200, 300, 400 ml/min까지 증가시킬 때, 식각 속도는 거의 차이가 나지 않는 것을 볼 수 있고, 가스 흐름량이 증가할 경우에는 300 ml/min에서부터 플라즈마가 불안정한 것을 볼 수 있었다. 이것은 300 ml/min부터는 재 석출(redeposition)의 증가로 인해 불안정한 것으로 보인다<sup>13</sup>.

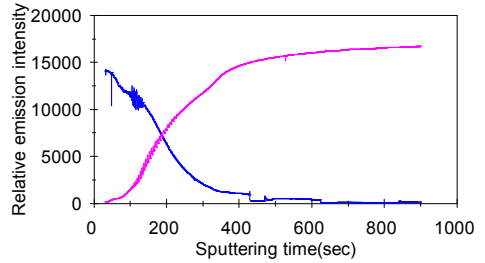
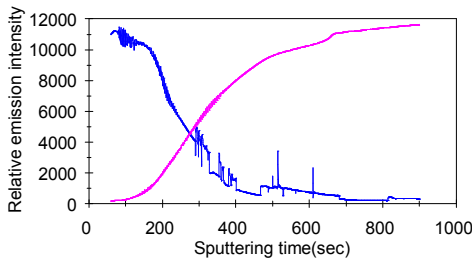
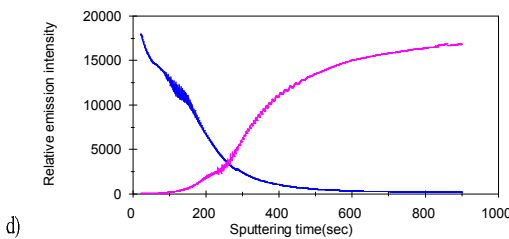
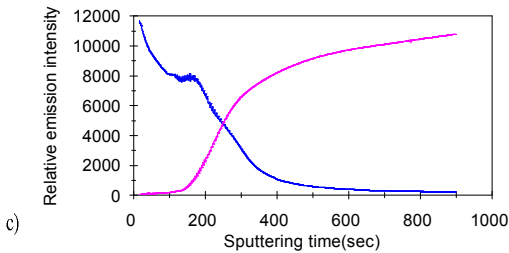


Fig. 4. Effect of gas flow rate on the emission intensity in Zn/Fe alloyed steel.

- a) Pressure 5 torr, Gas flow rate 100 ml/min, Power 30 W,
- b) Pressure 5 torr, Gas flow rate 200 ml/min, Power 30 W,
- c) Pressure 5 torr, Gas flow rate 300 ml/min, Power 30 W,
- d) Pressure 5 torr, Gas flow rate 400 ml/min, Power 30 W

일정 방전 압력과 일정한 가스 흐름량에서 방전전원을 30, 40, 50, 60 W로 증가시키면서 아연/철의 원자 방출선 세기의 변화를 측정하였다. Fig. 5와 같이 방전 전력이 증가함에 따라 원자 방출선 세기 증가 및 식각 속도가 증가한다. 20과 30 W에 비해 50과 60 W에서는 100 초 정도 식각되는 속도가 빨라지는 것을 볼 수 있었다<sup>14</sup>. 하지만 방전 전력이 증가할수록 플라즈마가 불안정하여 지속적인 자료를 얻을 수가 없었다. 철 기질 부분에서는 아주 불안정한 것을 볼 수 있는데 이는 재 석출에 의한 불안정한 것이다.



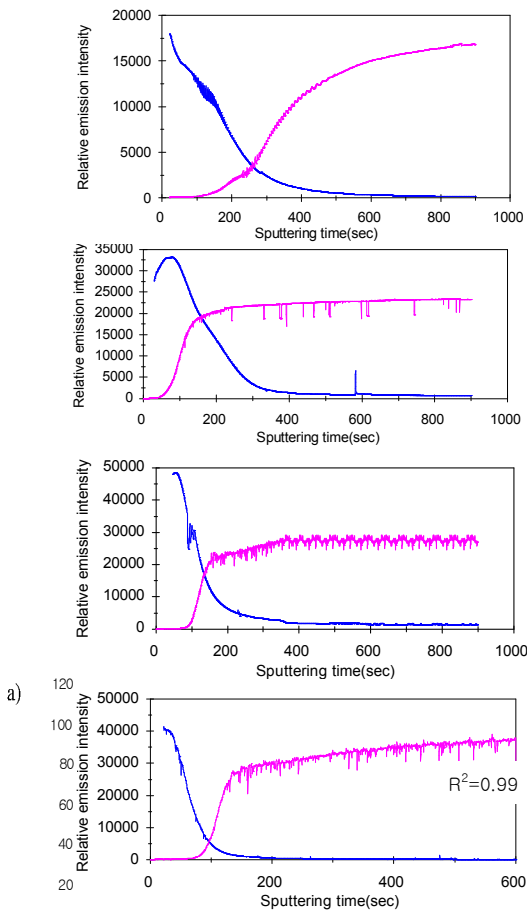


Fig. 5 Effect of pressure on the emission intensity in Zn/Fe alloyed steel

- a) Pressure 5 torr, Gas flow rate 200 ml/min, Power 30 W. b) Pressure 5 torr, Gas flow rate 200 ml/min, Power 40 W. c) Pressure 5 torr, Gas flow rate 200 ml/min, Power 50 W. d) Pressure 5 torr, Gas flow rate 200 ml/min, Power 30 W,  $R^2=0.99$ .

### 3 다층(수지/크롬/아연)도금강판의 방출 복사선에 의한 두께 분석 및 검량 곡선

아연합금 도금강판을 이용하여 방전 전력과 방전 가스 흐름량 그리고 방전 시간과 도금 두께를 선형적으로 상관시켜 다층 도금강판인 수지/크롬/아연 도금강판을 원자 방출선에 의해서 두께 분석을 하였다. CF03AF계열을 먼저 측정 한 후에 CF25AF계열을 후에 측정하였다. 우선 CF03AF계열의 경우에 수지는 실리콘 파장 원자 방출 파장인 288.1 nm에서 실리콘-수지를 측정하고, 크롬의 경우에는 425.4 nm에서 그 다음 마지막 도금층인 아연의 경우에는 481.0 nm에서 측정하였다. 파장별로 각

각의 성분을 개별 측정 한 후에 다시 재정리하였다. CF03AF계열의 경우에는 두께분석으로 알맞은 조건으로 3 torr, 200 ml/min, 30 W로 하였다. 실리콘 수지층의 두께에 다른 시료를 사용하여 분석해 본 결과 Fig. 6-a에서 상관 계수( $R^2$ )가 0.99로 직선성이 보였으며, 또한 같은 조건에서 CF25AF계열의 경우에도 동일한

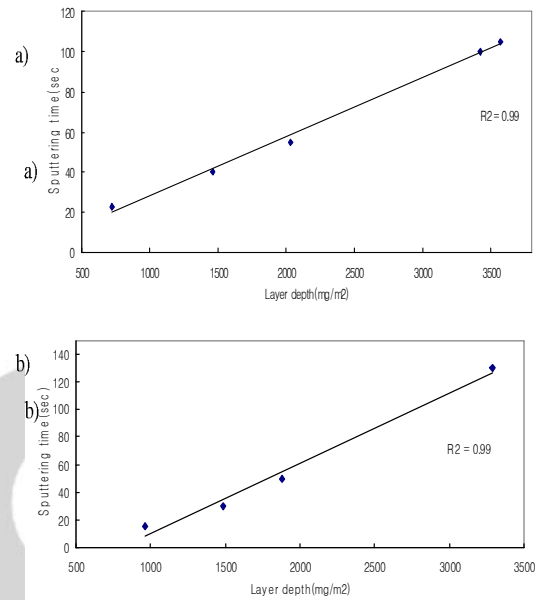


Fig. 6. Calibration curves of Resin/Cr/Zn/Fe alloyed steels.

- a) Calibration curves of resin layer depth in Resin/Cr /Zn/Fe C03AF series coating steels. (Operating condition: 3 torr, 200 ml/min, 30 W). b) Calibration curves of resin layer depth in Resin/Cr/Zn/Fe C25AF series alloyed steels. d) (Operating condition: 3 torr, 200 ml/min, 30 W). 조건에서 두께 분석한 결과 Fig. 6-b와 같이 상관 계수( $R^2$ )가 0.99로 직선성이 보여 다층 분석에 있어 각 층에 일정하게 식각되는 것을 알 수가 있었다. 그러나 Fig. 7-a와 7-b에서와 같이 실리콘 수지 도금 강판에서 크롬과 아연층이 비슷한 시간에 식각되는 것은 도금 강판의 식각 정도가 시료 가장자리가 아닌 시료의 테두리부터 식각이 되기 때문이다<sup>15</sup>.

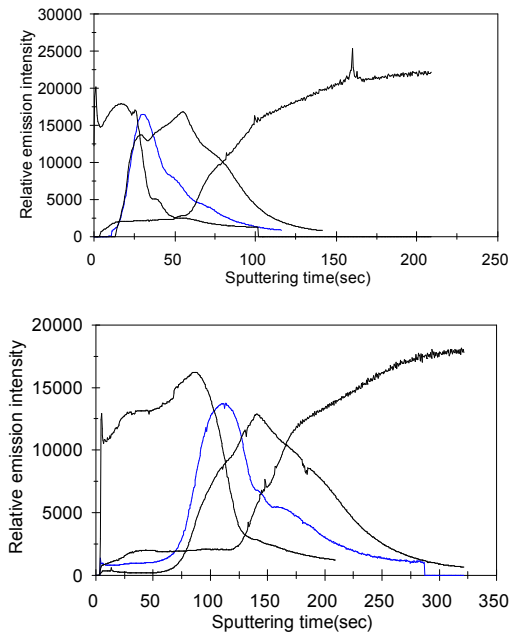


Fig. 7. Relative emission intensity vs sputtering time of a Resin/Cr/Zn/Fe C03AF, series alloyed steel. (Operating condition: 3 torr, 200 ml/min, 30 W).  
 a) Qualitative analysis of a multi-layer coating (sample name: C03AF032)  
 b) Qualitative analysis of a multi-layer coating (sample name: C03AF1810).

이러한 식각현상은 도금층의 두께가 서로 다르기 때문에 기인되는 데 이것은 조건에 변화에 따라 상당히 달라질 수 있다. Fig 8.에서와 같이 크롬 도금강판으로 데이터를 구한 결과 크롬/아연층이 확연히 구분되는 것을 볼 수 있었다. 이때의 두께 분석 조건은 5 torr,

200 ml/min, 30 W 이다 그러므로 각 소재의 층의 조성등을 고려해서 조건을 변화하여 각 층의 데이터를 확보할 수 있었다.

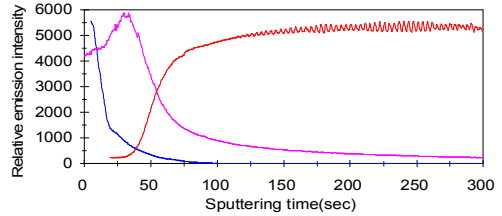


Fig. 8. Relative emission intensity vs sputtering time of a Cr/Zn/Fe alloyed steel. (Operating condition: 5 torr, 200 ml/min, 30 W).

#### 4. 결 론

다층 분석에 있어 RF gas-jet boosted 글로우 방전 시스템으로 측정할 때 각 층의 두께 조성 및 두께값 이에 따라 방전 시스템의 조건을 변화하면서 측정하였다. 결과적으로 한 층의 두께에 대한 정보를 기존 방식에 비해 정확하고 신속하게 얻을 수 있고, 조건에 따른 도금 강판의 불균일성과 또한 균일성을 비교하여 보았다. 여러층의 도금강판으로 구성된 소재의 경우에는 조건변화에 따라 식각형태가 변화되는 것을 알 수 있었고, 특히 비 전도성 실리콘 수지 도금강판의 경우에는 기존의 DC 전원으로 할 수 없는 도금강판까지 분석이 가능하였다.

#### 참고 문헌

1. R. Payling, D.G. Jones and A. Bengtson, "Glow Discharge Optical Emission Spectrometry", p 715-725, John Wiley & Sons, New York, USA.(1997)
2. R. J. MacDonald and B. V. King, "Surface Analysis Methods in Materials Science". p117-148, Springer-Verlag, Berlin, Germany.(1992)
3. J. S. Johannessen and A. P. Grande, *Matter. Sci. Eng.*, **42**, 321(1980)
4. Z. Weiss and J. Suba. *Czech. J. Phys.*, **42**, 539(1992)
5. H. J. Kim and E. H. Piepmeier, *Anal. Chem.*, **60**, 2040(1988)
6. P. R. Bank and M. W. Blades, *Spectrochim. Acta.*, **44B**(11), 1117(1989)
7. P. R. Bank and M. W. Blades, *Spectrochim. Acta.*, **46B**(4), 501(1991)
8. W. B. Cho and H. J. Kim, *Appl. Spectrosc.*, **51**, 1060(1997)
9. W. B. Cho and H. J. Kim, *Appl. Spectrosc.*, **51**, 1064(1997)
10. D. A. Skoog and D. D. West, "Principles of instrumental Analysis", Philadelphia. USA.,(1980)
11. K. Laqua, W. D. Hagenah, and H. Waechter., *Z. Anal. Chem.*, **142**, 225(1967)
12. D. Fang and R. K. Marcus, *Spectrochim. Acta.*, **43B**, 1451(1983)
13. C. Lazik and R. K. Marcus, *Spectrochim. Acta.*, **48B**, 863(1993)
14. P. W. J. M. Boumans, *Anal. Chem.*, **44**, 1216(1972)
15. S. Hoffmann and J. M. Sanz, "Depth Resolution and Quantitative Evaluation of AES Sputtering Profiles", p141, Springer, Berlin, Germany.,(1984)