

새로운 소프트 플라즈마 이온화(SPI) 장치의 개발 및 특성관찰

이희원 · 박현국 · 이상천★

경남대학교 대학원 화학과

(2008. 12. 1. 접수, 2009. 3. 24. 승인)

Development and characteristics investigation of new soft plasma ionization(SPI) source

Hiwwon Lee, Hyunkook Park and Sang Chun Lee★

Department of Chemistry, Kyungnam University, 449 Wolyoung-dong, Masan, Republic of Korea

(Received December 1, 2008; Accepted March 24, 2009)

요 약: 본 연구에서는 유기화합물의 효과적인 소프트 이온화를 위하여 기존의 SPI장치를 개선한 새로운 형태의 방전 장치를 제작하였다. 새로 제작된 소프트 플라즈마 이온화 장치는 반 원통 형태의 메쉬 음극과 속빈 원통 형태의 양극으로 구성하였다. 이온화원으로 사용하기에 앞서, 특정압력에서 전극간격에 따른 전압·전류 특성곡선을 조사하여 장치의 구성을 최적화 하였으며, 그 결과 넓은 전압·전류 영역에서 안정한 플라즈마를 생성하는 조건을 결정하여 다양한 이온화 패턴을 기대 할 수 있게 하였다. 최적화된 이온화장치를 사중극자 질량분석기와 연결하여 디클로로메탄의 질량 스펙트럼을 관찰하였고, 분석결과 디클로로메탄은 전자충격이온화에 의한 분리 패턴과 비슷하게 나타나는 것을 확인하였다.

Abstract: In this study, we made a new discharge source improving previous SPI source to ionize softly organic compounds. The new SPI source consists of two electrodes as a hollow mesh cathode of half cylindrical shape and a hollow anode. We optimized the geometrical parameter of the SPI source by investigating the I-V curves at the various distance between the cathode and the anode. As the results, we found stable conditions of the soft plasma on broad range of the current and the voltage. The new SPI source attached to quadrupole mass spectrometer (QMS), and we obtained the mass spectra of dichloromethane (DCM). The fragment patterns of DCM appeared similarly with the pattern of electron ionization (EI).

Key words : soft plasma ionization, glow discharge process, ionization source, plasma source mass spectrometry, organic mass spectrometry

1. 서 론

글로우 방전(Glow discharge; GD)은 원자의 여기

(excitation) 및 이온화(ionization) 장치로 분광분석과 질량분석 분야에 사용된 오랜 역사를 갖는 분석 방법 중 하나이며, 전도성·비전도성 고체 시료의 원소 분

★ Corresponding author

Phone : +82-(0)55-249-2236 Fax : +82-(0)55-248-5033

E-mail : sanglee@kyungnam.ac.kr

석에 성공적으로 응용되어 왔다.^{1,2,3} 최근 미국 인디애나 대학의 G. M. Hieftje 그룹에서는 할로겐이 포함된 유기화합물들에 대하여 ppb수준의 검출한계를 갖는 질량스펙트럼을 얻는데 성공하였으며,^{4,5} 미국 Clemson 대학의 Marcus 그룹에서는 particle beam glow discharge (PB-GD)를 개발하여 유기금속 화합물 및 단백질에 대한 질량분석 연구를 수행하였다.⁶⁻⁸ Marcus와 Hieftje의 연구에서 사용한 글로우 방전장치는 각기 다른 형태이지만, 두 그룹에서 공통적으로 전자빔을 사용한 전자 충격 이온화와 유사한 질량스펙트럼을 얻었다고 보고하고 있다. 아직 이들 두 그룹에서 이온화 메커니즘을 밝히는 것에 대한 연구는 수행하지 않았지만, 이러한 결과는 이들이 사용한 글로우 방전 장치 내에서 생성된 플라즈마의 주된 이온화 원리가 Penning 이온화나 전하 교환 이온화가 아닌 전자 충격 이온화에 기인한다는 것을 간접적으로 나타내는 것이라고 볼 수 있다. 따라서 이것은 전자빔에 의한 전자 충격 이온화 보다 더 소프트한 이온화를 구현하기는 어렵다는 것을 의미한다. 이와 달리 본 연구에서는 전자 충격 이온화 메커니즘의 확률을 줄여줌으로 앞의 두 연구와 구별된다 할 수 있다. 글로우 방전 안에서 가능한 이온화 메커니즘을 Table 1에 나타내었다.

표에서 첫 번째 충돌(collision of the first kind)에 해당하는 전자 이온화(electron ionization)의 경우는 전자가 가지는 운동에너지를 원자에 넘겨줌으로써 이온화가 되는 과정을 의미하며, 두 번째 충돌(collisions of the second kind)의 Penning 이온화 경우는 준안정 전위의 불활성 가스 원자나 시료 원자들이 갖고 있는 퍼텐셜 에너지를 전달함으로써 이온화가 되는 과정을 의미한다.⁹ 본 연구그룹에서는 글로우 방전 장치에 사용되는 전극의 형태를 새롭게 제작하여, 휘발성 유기화합물(VOCs)의 질량분석을 위한 이온화 장치로 사용한 것을 보고한 바 있다.¹⁰ 이 논문에서 글로우 방전 이온화 장치는 메쉬 음극을 사용하여 플라즈마 내부에 높은 에너지 전자(fast electron)들을 효과적으로

제거하였고 가스 이온 및 준안정 원자들이 풍부한 소프트 플라즈마를 생성하였다. 본 연구에서는 이전 연구에서 개발한 소프트 플라즈마 이온화(Soft plasma ionization; SPI) 장치를 개선하여 구조적 특징 및 가스 중에 따른 방전특성을 관찰하였고, 마지막으로 휘발성 유기화합물의 질량스펙트럼을 측정하였다.

2. 이 론

2.1. 소프트 플라즈마 이온화 장치(SPI source)

새로운 소프트 플라즈마 이온화 장치는 반 원통 형태로 제작한 mesh 음극과 속빈 원통 형태의 양극으로 구성하였으며, 두 전극사이에 직류전압을 인가하여 방전이 발생되도록 하였다. 두 전극에 전압이 인가되면 전위차가 발생하며, 이에 해당하는 에너지의 고속 전자(fast electron)들이 음극으로부터 양극을 향하여 이동하게 되고, 이들 고속 전자의 일부는 방전가스와 충돌반응을 일으켜 방전가스의 원자 및 이온을 생성시킨다(전자충격이온화). 이렇게 생성된 가스 이온들은 인가된 전기장에 의해 음극으로 가속되어 음극표면을 때리게 되는데 이것을 음극스퍼터링(cathode sputtering)이라고 한다. 음극스퍼터링은 글로우 방전에서 무기물질의 분석에 이용하고 있는 가장 주된 원리이다.¹¹ 그러나 본 디자인의 경우 음극이 mesh로 되어 있기 때문에 대부분의 가스 이온들은 음극표면을 때리지 못하고, 음극 전극을 그대로 통과하여 음극 내부로 들어오게 되어 전자 · 이온 · 원자가 모두 존재하는 중성의 플라즈마를 생성한다. 그 결과 고속 전자에 의한 이온화가 줄어들게 되어서 비교적 소프트한 이온화가 일어나게 된다.

기존의 소프트 플라즈마 이온화장치와 새로운 소프트

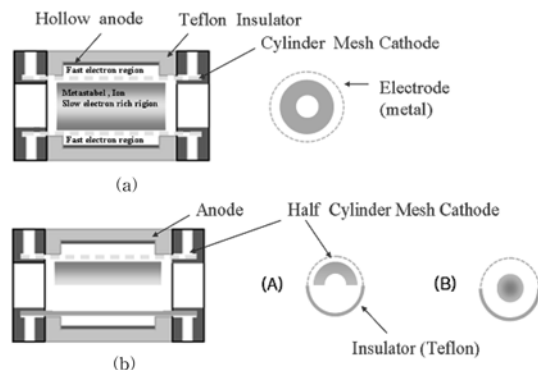


Fig. 1. Shape of electrodes and plasma about SPI source (a) previous SPI source⁸, (b) new SPI source.

Table 1. Ionization processes in glow discharge

Collisions of the first kind	
Electron ionization :	$A + e^- \rightarrow A^+ + 2e^-$
Collisions of the second kind	
Penning ionization :	$Ar^m + X \rightarrow Ar + X^+ + e^-$
Associative ionization :	$Ar^m + X \rightarrow ArX^+ + e^-$
Symmetric charge transfer :	$A + A^+ \rightarrow A^+ + A$
Asymmetric charge transfer :	$B^+ + C \rightarrow B + C^+$

트 플라즈마 이온화장치를 Fig. 1a 와 Fig. 1b에 비교하여 나타내었다. 기존의 소프트 플라즈마 이온화장치보다 효과적으로 고속 전자들을 제거하기 위해 전극의 간격을 조절하여 전위차를 줄여 주었으며, 반 원통 형태로 제작한 메쉬 음극을 사용하여 보다 소프트한 이온화 조건을 찾고자 했고, 구조적인 부분을 개선하여 조립을 간편하게 하였다.

3. 실험

3.1. 소프트 플라즈마 이온화 장치의 분광학적 특성 관찰

새로 제작한 글로우 방전 장치를 이온화원으로 사용하기에 앞서 전압, 전류, 압력, 흐름가스 및 전극간격 변화에 따른 방전특성을 분광학적으로 관찰하였다. 음극과 양극이 조립된 방전챔버의 압력을 수~수십 mtorr까지 낮춘 후 챔버 내부 압력이 1~10 torr가 되

도록 흐름가스를 흘려주고 두 전극에 직류전원을 인가하면 방전이 발생된다. 플라즈마로부터 나오는 분광학적 정보는 광학창과 집광 렌즈를 거쳐 단색화 장치의 입구슬릿으로 들어가고 회절발에 의해 분리된 빛이 PMT를 통해 전류신호로 변환되어 하나의 스펙트럼으로 화면에 출력된다. 분광학적 특성을 관찰하는데 사용된 실험 구성과 자세한 정보는 Fig. 2와 Table 2에 도시하였다.

3.2. 소프트 플라즈마 이온화장치를 갖춘 글로우 방전 질량분석기(SPI-GDMS)

SPI-GDMS는 모세관(99 $\mu\text{m} \times 150 \text{ mm}$)과 샘플병을 이용한 시료도입부, 직류전원발생장치(D.C. power supply)가 연결된 소프트 플라즈마 이온화(SPI) 장치, 시료도입 중 질량분석챔버의 압력을 유지시켜주기 위한 인터페이스(interface), 터보 펌프가 연결된 질량분석챔버에 SRS사의 사중극자 질량분석기를 연결하여

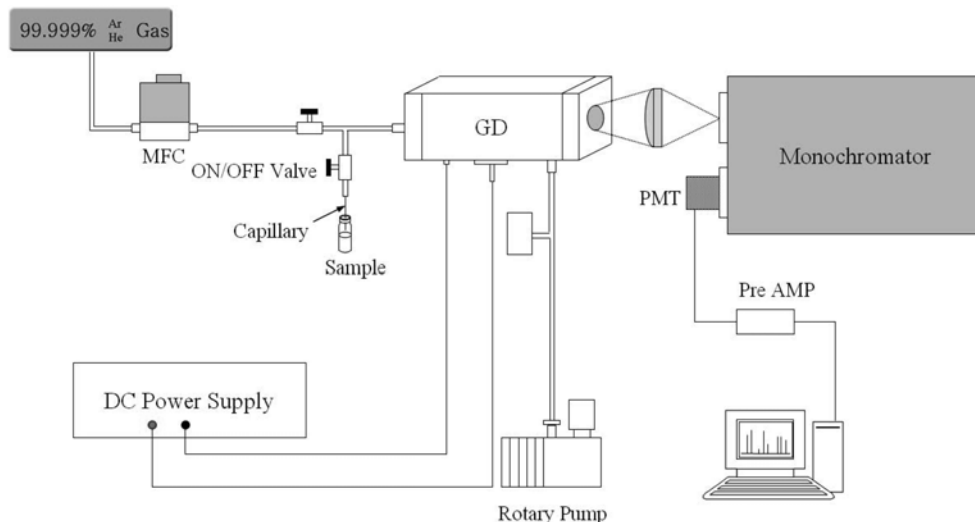


Fig. 2. A schematic diagram of experimental setup for emission spectroscopy.

Table 2. Instrumentation for spectroscopic analysis

Instrument	Company	Model	Reference
Monochromator	McPherson	207 (F=0.67 meter)	0.3 nm at 1200 g/mm 185~1300 nm
Grating	Acton Research		1200 g/mm
Preamplifier (A to V)	NF corporation	LI-76	10^4 V/A to 10^8 V/A
Data Acquisition B/D	National Instruments	M6251	1.25 MS/s
Detector(PMT)	Hamamatsu	H967-08	200 KS/s

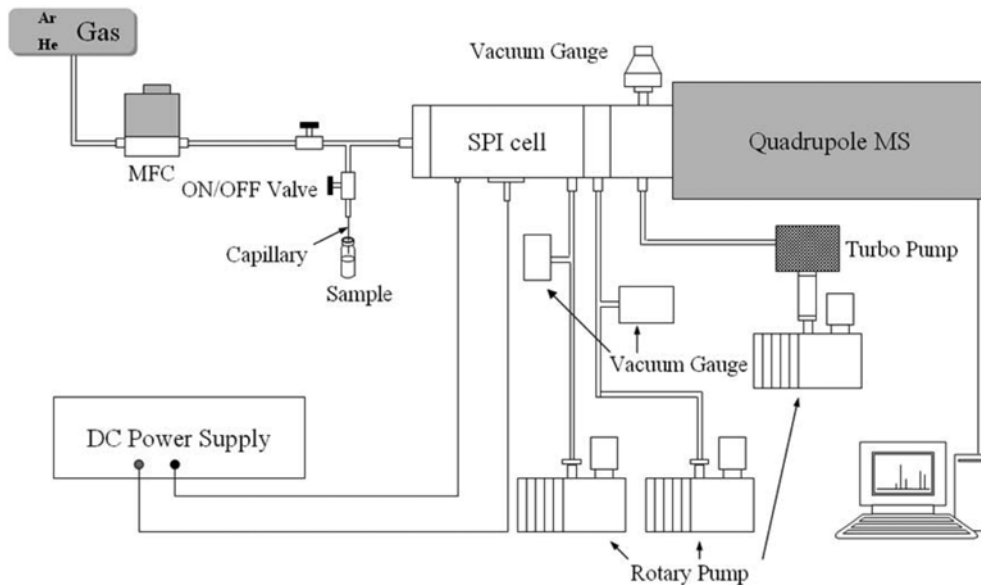


Fig. 3. A schematic diagram of experimental setup for mass spectrometry.

Table 3. Instrumentation for constructing SPI-GDMS

Instrument	Company	Model	Reference
D.C. power supply	Korea switching		2 KV, 1A
Buffer gas	Praxair Korea	He	99.9995%
		Ar	99.99995%
Vacuum pump	Alcatel	pascal 2021 SD	10 m ³ /h
	Woosung Vacuum	ATP 100	Turbomolecular Pump
		TRP-24	400 L/min
		W2V20	200 L/min
Mass flow controller	MKS	1179A52CR1BN	500 sccm
Vacuum Gauge	Granville-Phillips ¹	275 MINI Convectron	
	Varian	TC 801	1 mtorr~2 torr
	MKS	Baratron 122BA-001	max. 100 torr
		Baratron 127	max. 1 torr
		Cold Cathode 423-MAG	~10 ⁻¹¹ torr
Mass spectrometer	SRS	RGA200	Quadrupole

구성하였다. 흐름가스로는 아르곤(Ar)과 헬륨(He)을 사용하였으며 MFC를 사용하여 유량을 조절하였고, 부분별로 적합한 압력 게이지(Pressure gauge)를 연결하여 압력을 측정하였다. SPI장치 내의 압력은 흐름가스의 유량을 조절하여 수 torr로 유지하였으며, 이때 질량분석챔버의 압력은 10⁻⁵ torr로 유지하였다. SPI-GDMS의 구성과 장치의 정보는 Fig. 3와 Table 3에 자세히 나타내었다.

4. 결과 및 고찰

4.1. 아르곤(Ar)과 헬륨(He)의 방전특성

방전가스가 플라즈마의 특성을 결정 짓는 중요한 요인 중 하나라는 것은 잘 알려진 사실이다.¹² 때문에, 본 실험의 목적에 적합한 방전가스를 결정하기위해 전극간격을 3 mm로 한 소프트 플라즈마 방전 장치에서 아르곤과 헬륨의 방전 특성을 측정하였고 이를 비교하였다.

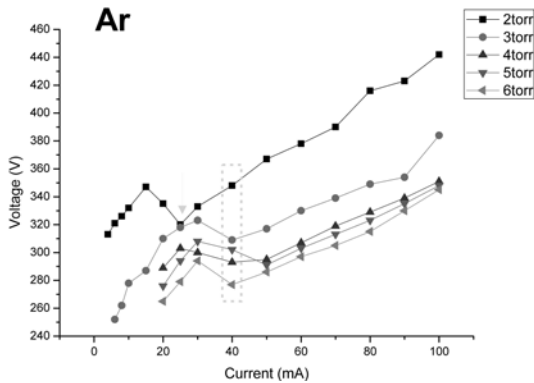


Fig. 4. I-V curves of new SPI source under Ar gas.

4.1.1. 아르곤 가스의 방전특성

Fig. 4에 나타난 그래프들은 전류증가와 함께 전압도 증가하는 전형적인 비정상글로우(abnormal glow) 방전의 특성을 나타내고 있으며, 동일 전류에서 압력이 증가할수록 전압이 감소하는 경향을 관찰할 수 있다. 특이한 점은 40 mA(2 torr는 20 mA) 부근(Fig. 3에서 점선으로 표시한 부분)에서 방전특성이 변했다는 것인데, 이 현상은 1차방전 이후 방전영역이 넓어지면서 전극사이의 저항값이 작아지고, 이로 인해 더 낮은 전압을 필요로 하는 방전으로 특성이 변화된 것으로 생각된다.

4.1.2. 헬륨 가스의 방전특성

Fig. 5에 나타난 헬륨 플라즈마의 방전특성은 뚜렷하게 두 개로 구분된다. 이것을 분석해 보면 각기 다른 특성의 플라즈마 두 개가 15 mA를 전후로 하여 생성

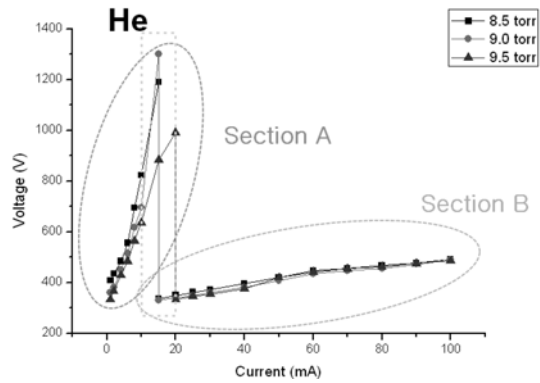


Fig. 5. I-V curves of new SPI source under He gas.

되었음을 알 수 있다. 이와 같은 현상이 나타난 이유는 본 실험에서 처음 사용한 반 원통형 메쉬 음극 때문으로 보인다. 금속 전극 부분과(상단부) 테프론 부분으로(하단부) 나뉘는 음극의 구조적 특성에 의해, 금속전극 부분과 양극 사이에 비교적 많은 가스가 존재하게 된다. 이 부분에서 전극간의 거리는 3 mm이며, 낮은 전류구간에서의 플라즈마는 이곳에서 생성된 후 전류증가에 따라 음극 내부로 확산되다가 음극내부를 가득 메우게 되는 순간 완전히 이동하는 것으로 생각된다.

4.1.3. 헬륨플라즈마의 분광학적 관찰

새로운 소프트 플라즈마 방전 장치를 이용하여 아르곤과 헬륨의 방전특성을 측정 한 결과 플라즈마의 형태와 특성이 다르게 관찰되었다. 아르곤 가스의 플라즈마는 모든 전류 영역에서 원의 형태로 생성 되었으며 전류의 증가에 따라 플라즈마의 영역이 넓어지

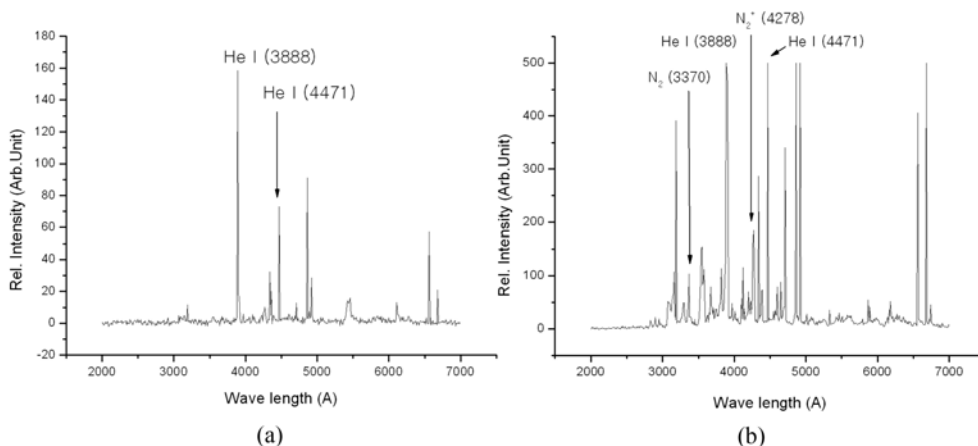


Fig. 6. Two different ionization patterns at same current, (a) 1190V/15 mA, Helium pressure 8.5 torr, (b) 336V/15 mA, Helium pressure 8.5 torr.

는 것을 관찰하였다. 이와 다르게 헬륨은 두 개의 플라즈마 형태(Fig. 1b)가 뚜렷하게 관찰되었다. 이 중 15 mA 이전의 전류영역에서 관찰된 플라즈마는 전극의 형태와 같았으며, 이것은 처음 방전장치를 구상할 때 기대했던 플라즈마의 형태(Fig. 1b-A)와 동일했다. 이러한 헬륨 플라즈마의 이동이 이온화 장치로서 어떤 영향을 주는지 관찰하기 위해서 플라즈마를 발생시킨 후 공기를 주입하여 공기의 방출 스펙트럼을 분광학적으로 관찰하였다. 전류는 15 mA로 고정하였으며 방전의 이동전(Fig. 6a)과 후(Fig. 6b)에 스펙트럼을 2000~7000Å에서 측정하였다. 그 결과 A구간(Fig. 5a) 15 mA의 스펙트럼에서는 공기를 주입하자 방전이 불안정해졌으며 주로 원자에 대한 선(line) 스펙트럼이 관찰되었다. B구간 15 mA에서는 비교적 분자의 띠(band) 스펙트럼이 많이 관찰 되었으나 압력변화에 따른 전압-전류 특성변화가 나타나지 않았다.

4.2. 전극간의 간격변화에 따른 I-V 특성곡선 측정

제작된 방전장치를 이온화원으로 사용하기에 앞서, 장치의 구성을 최적화 하기위해 특정압력에서 전극간격과 길이에 따른 전압-전류 특성곡선을 조사 하였다. 전극 간격이 3 mm인 경우(Fig. 5a)의 방전특성은 앞에서 살펴본 바와 같이 높은 전압으로 인해 방전이 불안정해지는 구간과 압력변화에 따른 전압-전류 특성변화가 관찰 되지 않음으로, 다양한 이온화 패턴과 소프트 이온화를 실현하고자하는 본연구의 분석목적에 적합하지 못하였다. 전극 간격이 2 mm인 경우(Fig. 7a)는 1-10 mA 구간에서 방전이 불안정 하여 소프트 플라즈마

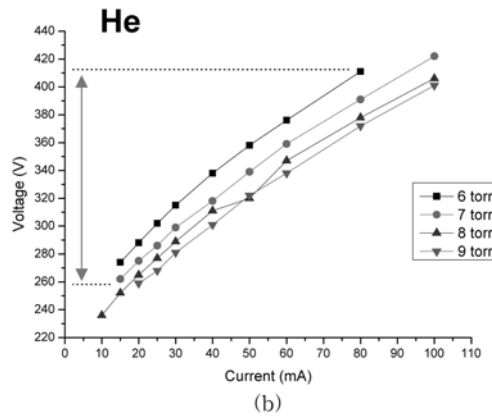
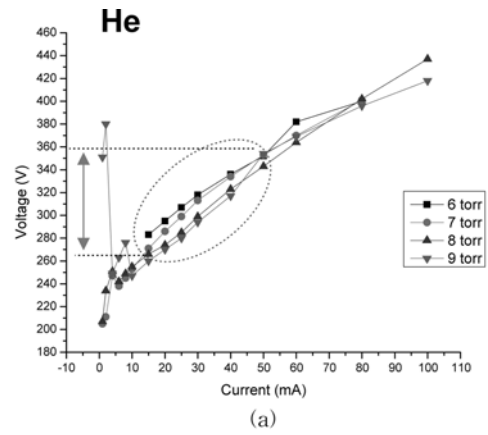


Fig. 7. I-V curves by various distance between cathode and anode, (a) 2 mm, (b) 1 mm.

생성에 적합하지 않았으며 안정한 전압구간이 좁아서 압력에 따른 이온화 패턴의 다양성을 기대하기 어려웠다. 결과적으로 전극 간격이 1 mm인 경우(Fig. 7b)가

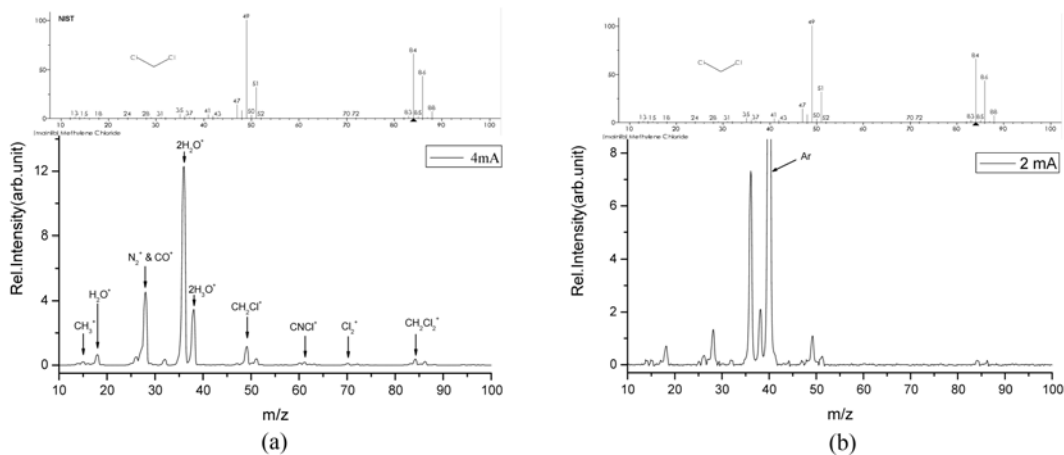


Fig. 8. MS spectra of DCM, (a) 4 mA, Helium pressure 2 torr, (b) 2 mA, Argon pressure 2 torr.

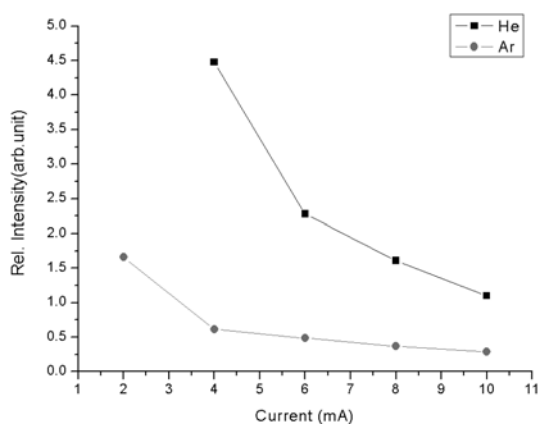


Fig. 9. Intensity variation of molecule ion of the DCM by increasing current in helium and argon, 2-10 mA/2 torr.

가장 분석목적에 적합하게 나타났다. 플라즈마가 안정한 전압구간이 넓게 확인되었으며, 압력에 따른 전압-전류 특성의 변화도 비교적 크게 나타났다. 넓은 전압-전류 영역에서 안정한 플라즈마를 생성하는 조건은 전류 조절에 따른 다양한 이온화 패턴을 가져올 것으로 기대한다.

4.3. 새로운 SPI-MS를 이용한 유기화합물의 질량스펙트럼 측정

양극과 음극의 간격을 1 mm로 결정한 소프트 플라즈마 이온화 장치에 Fig. 3에서와 같이 사중극자 질량분석기를 연결하여 디클로로메탄(dichloromethane; DCM)의 질량 스펙트럼을 측정하였다. Fig. 8a에 나타난 질량스펙트럼은 헬륨을 방전가스로 사용하여 측정된 것으로 분자이온과 분자이온으로부터 이탈된 중성 분자분해 및 양이온이 관찰 되었으며, 전체 분해 패턴이 전자충격이온화와 유사하게 나타났다. 아르곤을 방전가스로 사용하여 측정한 질량스펙트럼(Fig. 8b)의 분해 패턴은 헬륨을 사용한 경우보다 이온화 정도가 강하게 나타났다. 시료가 공기와 함께 글로우 방전 챔버로 도입되는 구조적 특징으로 인해 두 스펙트럼 모두 45 amu 이하에서 물과 공기의 질량 픽이 강하게 관찰되었다. 또한 특정 압력에서 전류를 증가시킬수록 강한 이온화가 일어나는 경향(Fig. 9)이 확인되었다.

5. 결 론

본 연구에서는 기존의 SPI 장치를 개선하기 위해

새로운 형태의 음극을 제작하여 적용하였다. 이를 구조적으로 최적화 하기위해 전극간의 간격과 전극의 길이에 따른 I-V 특성곡선을 조사하여 전극 간격을 1 mm로 결정하였다. 전극의 길이는 방전특성에 거의 영향을 주지 않는 결과를 보였으며, 실험에는 OD 12×80 mm의 음극과 ID 14×30 mm의 양극을 사용하였다. 구조적으로 최적화된 소프트 플라즈마 이온화 장치를 사중극자 질량분석기와 연결하여 디클로로메탄의 질량스펙트럼을 측정하였고, 헬륨가스를 사용한 질량스펙트럼이 전자충격이온화법의 이온화 패턴과 유사하게 나타나는 것을 확인 하였다.

감사의 글

이 연구결과물은 2008학년도 경남대학교 학술연구 장려금 지원에 의한 것임.

참고문헌

1. L. Jacob, W. Venzie, R. Clay Davis and Kenneth Marcus, *J. Anal. At. Spectrom.*, **10**, 1309-1314(2004).
2. Beatriz Fernandez, Antonio Martin, Nerea Bordel, Rosario Pereiro, Alfredo Sanz-Medel, *J. Anal. At. Spectrom.*, **12**, 1412-1418(2006).
3. M. R. Webb, F. J. Andrade and G. M. Hieftje, *Anal. Chem.(Technical Note)*, **79**(20), 7899-7905(2007).
4. J. P. Guzowski, Jr., J. A. C. Broekaert, S. J. Ray and G. M. Hieftje, *J. Anal. At. Spectrom.*, **14**, 1121-1127(1999).
5. J. P. Guzowski, Jr. and G. M. Hieftje, *J. Anal. At. Spectrom.*, **15**, 27- 36(2000).
6. M. Strange Cynthia and R. Kenneth Marcus, *Spectrochim. Acta. Part B*, **46**, 517-526(1991).
7. Fuxia Jin, Keith Lenghaus, James Hickman and R. Kenneth Marcus, *Anal. Chem.*, **75**, 4801-4810(2003).
8. L. Jacob, W. Venzie, Davis Clay and R. Kenneth Marcus, *J. Anal. At. Spectrom.*, **19**, 1309-1314(2004).
9. 이익희, 학위논문, 경남대학교 대학원 (2005).
10. H. K. Park, I. H. Lee, K. S. Choi, Kazuaki Wagatsuma and S. C. Lee, *Talanta*, **72**, 1659-1666(2007).
11. Eric Oxley, C. L. Yang and W. W. Harrison, *J. Anal. At. Spectrom.*, **9**, 1241-1245(2000).
12. Volker Hoffmann, Martin Kasik, Peter K. Robinson and Cornel Venzago, *Anal. Bioanal. Chem.*, **381**, 173-188 (2005).