ANALYTICAL SCIENCE & TECHNOLOGY
(*Journal of the Korean Society of Analytical Sciences*)
Vol. 7, No. 4, 1994
Printed in the Republic of Korea

Gas-Jet-assisted Glow Discharge에서 전류, 가스 흐름 속도, 압력에 따른 영향 연구

이계호† · 김동수 · 김은희 · 강성식 · 박민춘 · 송혜란 · 김하석# · 김효진*
충남대학교 자연과학대학 화학과†
서울대학교 자연과학대학 화학과#
동덕여자대학교 약학대학 약학과*
(1994. 9. 26. 접수)

Current, flow rate and pressure effects in a Gas-Jet-assisted Glow Discharge source

Gaeho Lee†, Dongsoo Kim, Eunhee Kim, Seongshik Kang, Minchun Park, Haeran Song, Hasuck Kim#, Hyojin Kim*
† *Department of Chemistry, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea*
# *Department of Chemistry, Seoul National University, Seoul, 151-742, Korea*
* *Department of Pharmacy, Dong Duck Women's University, Seoul 136-714, Korea*
(Received Sept. 26, 1994)

요약 : Glow Discharge를 이용한 고체 시료의 극미량 원소분석은 흡광, 방출, 형광, 그리고 질량 분석 방법들이 특히 금속 시료들의 분석을 위해 많이 연구되어지고 있다. 본 연구에서는 자체 제작한 Gas-Jet-assisted Glow Discharge(GJGD)를 이용하여 각 실험변수에 따른 영향을 비교하여 보았다. 제작한 글로우 방전의 특성화 실험에 사용한 실험 변수로는 전류, 방전 가스의 흐름 속도, 압력 등이었고 시료는 황동을 사용하였다. 시료의 주원소인 구리(Cu)와 아연(Zn)의 방출선세기와 방전가스인 아르곤(Ar)의 상대적인 세기를 비교하여 보았는데, 대체적으로 전류의 증가는 튕겨나옴(Sputtering) 현상을 촉진시켜 방출선의 세기가 증가하였고 가스 흐름 속도는 플라즈마 속으로의 수송과 확산에 관여하여 증가될수록 방출선의 세기를 감소시켰다. 글로우 방전 내의 압력의 증가는 튕겨나옴 현상을 감소시킴과 더불어 시료 표면으로의 재부착을 증가시켜 방출선의 세기가 급격히 감소함을 보여 주었다.

Abstract : Direct solid analysis of various kinds of metal samples has been conducted by glow discharge. In this laboratory, the gas-jet assisted glow discharge(GJGD) device has been developed and characterized. The effect of changes in applied current, cell pressure and flow rate on atomic emission signals obtained from a jet-assisted cathodic sputtering was investigated. The emission intensities of Cu, Zn, and Ar were measured. They were increased with the current. But the intensities were decreased by increasing the flow rate of argon due to the diffusion and transportation of particles into plasma. By increasing the pressure of the cell, the intensities were greatly decreased because of enhancement of redeposition onto the surface of the sample.

Key words : Glow Discharge, Direct Solid Analysis, Atomic Emission Spectroscopy

서 론

신소재 분석을 위해서 시료 전처리 과정 없이 직접 고체 시료를 분석할 수 있는 방법들을 개발하기 위한 연구들이 구미 선진국에서 아주 활발히 진행되고 있다. 특히 특수 합금, 세라믹, 반도체 재료, 상온 초전도체 등의 신소재에 존재하는 주요 및 극미량 원소들에 대한 분석법에 대한 연구는 구미 선진국에서 국가 주도하에서 아주 활발히 수행되고 있다. 신소재 분석 기술의 개발에 대한 연구를 활발히 수행하는 이유는, 분석 기술의 발달이 병행되지 않으면 궁극적으로 신소재 개발이 불가능하기 때문이다. 또한 고순도(99.99% 이상)의 신소재 개발에 대한 연구들을 성공적으로 수행하기 위해서 미국, 일본, 독일 등의 국가들이 중심이 되어서 정확한 원소 분석 기술의 개발에 많은 노력을 하고 있다.

최근에는 많은 원자분광분석법 중에서 Glow Discharge에 대한 연구가 관심을 끌고 있는데, 그 이유는 Glow Discharge에 의한 분석법이 이상적인 특성을 가장 많이 포함하고 있기 때문이다. 다른 분석 방법들과 비교해 볼 때 glow discharge의 분석학적 기능에 대한 장점들은, 첫째로 Glow Discharge는 다른 원자화 장치들에 비해서 매우 간단하게 제작할 수 있다는 점이다. 플라즈마를 형성시키는 에너지원은 간단한 DC power supply[1~6]나 Radio Frequency Generator[7]를 사용하고 약 1~10 torr 정도의 진공을 유지하기 때문에 Glow Discharge 원자화 장치의 크기 및 제작이 매우 간단하다. 둘째로 Glow Discharge로서 형성된 플라즈마의 안정도가 0.1~1% 정도로 매우 안정되어 있기 때문에 분석 결과의 재현성이 다른 원자화 장치에 비하여 매우 탁월하다는 것이며, 아울러 형성된 플라즈마의 gas-kinetic temperature는 낮고 electron temperature는 상대적으로 높기 때문에 측정된 스펙트럼의 선 폭(Line Width)이 매우 좁다. 따라서 여러 가지 방출 복사선에서 시료에 의한 방출 복사선을 분리하기가 용이하다. 셋째로 전도성 및 비전도성 고체 시료[8]를 분석할 경우 산(Acid)으로 녹이거나 하는 시료 준비과정을 생략할 수 있으므로 시료 준비과정에서 생길 수 있는 여러 가지 문제점들을 배제할 수 있기 때문에 시료 분석 시간이 짧아진다는 장점이 있다. 넷째로 비싼 표면 분석기기를 사용해야만 하는 Thin Film 분석이나 시료 구성 원소들의 깊이 분석(In-depth Profile) 등이 가능하다는 장점들이 있다.

그러나 기존의 Glow Discharge를 원자화 장치로 사용하는 데에는 고체 시료의 선택적인 튕겨나옴(Selective Sputtering)으로 인하여 시료를 이루고 있는 구성 물질들의 농도를 측정하는 데 오차를 가져오기가 쉽다. 즉, 시료를 이루고 있는 한 가지의 원소가 다른 원소들에 비해서 결합력이 강할 경우 상대적으로 결합력이 약한 원소들이 있는 부분들만이 튀어 나오게 되므로 기존의 Glow Discharge를 이용해서 측정이 끝난 시료의 표면을 전자현미경으로 살펴보면 평평하지 않고 아주 작은 봉우리(Cone-Shape Structure)[9]들이 많이 있어서 울퉁불퉁한 것을 발견하게 된다. 따라서 시료의 표면으로부터 선택적으로 튕겨나온 원소들의 정성, 정량적인 분석 결과는 시료의 구성 성분을 대표하기가 어렵다. 즉, 결합력이 약한 원소들의 농도는 증가하게 되고, 상대적으로 결합력이 강한 원소들의 농도는 감소한다.

이러한 선택적인 튕겨나옴 현상으로 인해 시료의 매트릭스 효과(matrix effect)가 심각함을 알 수 있다. 이러한 문제점들을 해결하고 아울러 입자의 튕겨나옴 정도(Sputtering Rate)도 높일 수 있도록 개조된 Glow Discharge에 대한 연구가 약 3~4년 전부터 진행되고 있다. 빠른 속도의 Ar 기체를 시료 표면에 수직 방향으로 주입시키도록 개조된 Gas-Jet-assisted Glow Discharge에 대한 기초 연구 결과에 의하면 Cu 시료인 경우 휘광도[10~14]가 약 40배 가량 증가하였고 전자현미경으로 표면을 관찰한 결과 기존의 Glow Discharge에서 발견되는 작은 봉우리들을 찾아볼 수가 없었다. 아울러 현재까지의 연구 결과에 의하면 기존의 Glow Discharge에서 관찰된 시료 표면으로 재부착되는 문제점을 해결할 수가 있다.

본 실험실에서는 기존의 Glow Discharge가 가지고 있는 여러 가지 문제점들을 보완할 수 있는 Gas-Jet-assisted Glow Discharge를 직접 제작하여 사용하였다.

실험 기기 및 장치

Glow Discharge-Atomic Emission Spectrometer의 제작 : 아르곤 기체를 시료 표면에 주입할 수 있는 글로우 방전 분광 분석기의 구성은 크게 글로우 방전부, 광 측정 장치부 및 이를 조절하는 자동화 회로 부분으

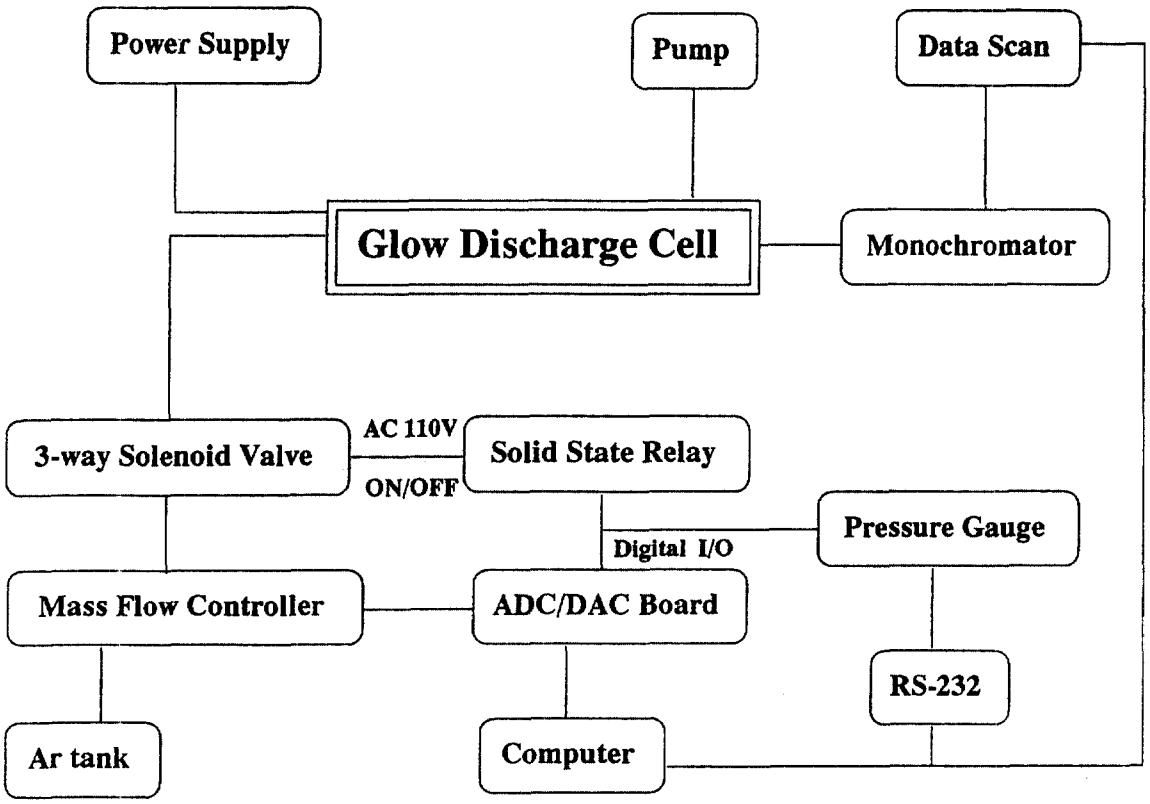

Fig. 1. Schematic diagram of Lab-constructed glow discharge system

로 나누어지는데, *Fig.* 1에 장치의 구성도를 나타내었다. 본 연구에서는 아르곤(Ar) 기체를 시료 표면에 주입할 수 있는 장치를 제작하였다. 글로우 방전 장치내의 진공을 유지하기 위해 300L/min의 진공 펌프를 사용하였고, 시료의 열에 의한 영향를 제거하기 위해 물을 순환시키는 냉각 부분 등으로 구성되어 있으며, 사용된 기기의 재원은 *Table* 1에 요약하였다.

글로우 방전 장치의 제작 : *Fig.* 2에서는 Glow Discharge-Atomic Emission Spectrometer의 전체적인 단면도를 보여 주고 있는데, 글로우 방전부는 크게 시료가 sputtering되는 몸체 부분, 일정한 압력을 유지하기 위한 감압 펌프 및 압력측정 부분과 전원을 공급하는 부분 등으로 나뉜다. 글로우 방전 몸체 부분은 음극, 양극, 노즐, arrestor, 모체, 지지대, 석영창 등으로 구성되어 있다. 몸체 부분의 재질은 테프론이며, 방출된 시료 원자의 흐름이 플라즈마까지 운반될 수 있도록 진공펌프를 연결하였다. 몸체 양쪽 끝 부분은 방전에 의해 방출되는 빛을 측정하기 위하여 석영창을 사용하였다. 양극의 재질은 구리로 되어 있으며, 가스의 흐름을 위하여 작은 홈을 파서 이곳을 통하여 빠른 속 의 가스가 시료에 충돌하도록 하였다. 몸체는 튕겨나옴(sputtering)으로 방출된 원자가 기벽에 재부착되지 않고 원자 흡수용 광원이 지나가는 지역까지 운반될 수 있도록 진공펌프에 연결되어 있는 부분을 두 곳으로 하였으며, 제작할 때 생긴 여러 군데의 구멍 중 필요 없는 부분은 나중에 다시 막았다. 가운데 부분의 구멍의 경우 크기가 클 경우 가스 흐름 속도가 떨어져 측정 지역까지 방출된 원자가 효율적으로 이동하지 못하며, 작을 경우에는 방출된 시료가 기벽에 재부착되므로 이 두 가지 면을 고려하여 직경을 9.0mm로 하였다. 방전에 필요한 아르곤 가스를 글로우 방전관으로 주입하기 위한 가스 주입부와 방전관 안의 압력을 일정하게 유지하는 것은 글로우 방전에서 가장 중요한 부분 중의 하나이다. 따라서 아르곤에 함유되어 있는 수분과 불순물을 제거하기 위해 분자망 장치를 설치하였다. 먼저 아르곤 가스통에서 나온 가스는 3-way 솔레

Table 1. Specification of instrument

Instruments	Specification
Dc Power Supply	IMACE 1000V, 200mA
DAC/ADC Data Acquisition	PCLAB-821PG(Advantech Ltd.)
	16 Analog/Digital Input
	3 Analog Output
	12 Bit ADC/DAC
Solid State Relay	PCLD 786
	AC Power : 110-240 V
Solenoid Valve	CKD AG31-02-01
	Three-way Valve
Mass Flow Controller	MKS 247C, 4 Channel
Mass Flow Meter	MKS 1159B
	0 ~ 2000 sccm
Pressure Gauge	Balzers TPG300
Monochromator	Spex 1000M
	Focal Length 1.0 M
	1800 grooves/mm
	f/number 7.8
PMT	Hamamatsu R928
Rotary Vacuum Pump	WooSung Co.
	300L/min

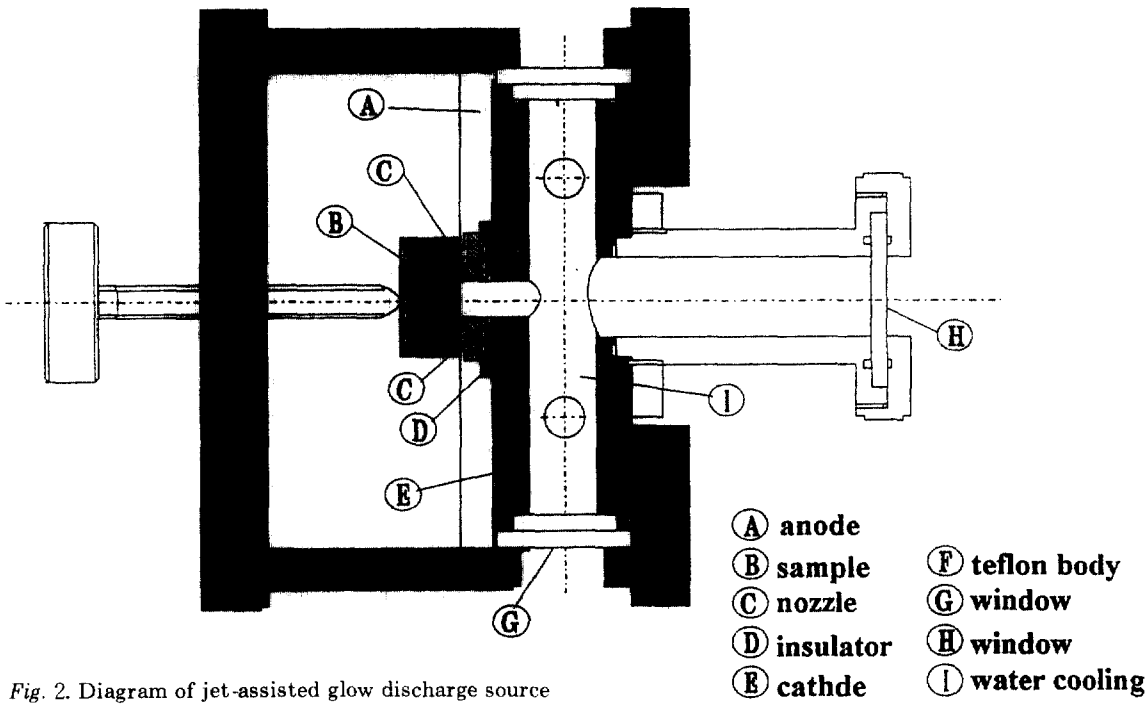

Fig. 2. Diagram of jet-assisted glow discharge source

노이드 밸브에 의하여 한쪽은 가스흐름 조절기(MFC, Mass Flow Controller)를 통하고 다른 부분은 바로 글로우 방전관으로 통하도록 고안하였다. 여기에 사용한 솔레노이드 밸브는 110V 교류에 의하여 작동하므로 컴퓨터의 프로그램에 의하여 조작하기 위해 PCLD-786 Solid State Relay를 사용하였다. 연결에 사용한 관은 1/4 inch 구리관이며, 각 연결부위에는 Swagelock 제품을 사용하였고 필요시 결합과 분해를 하여야 하는 부분은 UltraTorr fitting을 사용하였다.

자동화 회로 및 소프트웨어 프로그램 : 자동 제어 및 data acquisition을 위해서 자체 개발한 프로그램 〈GDAAS〉는 크게 12개의 부 프로그램으로 구성된다. 모든 프로그램은 Microsoft사의 QuickBASIC V4.5를 이용하여 개발하였으며, RS-232c serial communication port가 2개이고, Advantech의 PCL-812PG가 내장되어 있어야 작동이 가능하다.

결과 및 토의

실험변수에 따른 영향 : 진공 상태에서 방전가스를 일정 속도로 흘려보내 주면서 전류를 흘려보내면 플라즈마가 형성되어 튕겨나옴이 일어나고 이 순간부터 튕겨나온 원소들이 방출선을 내기 시작한다. 이 때 순간적으로 방전 가스 흐름, 또는 전원을 차단시켰을 때, 다시 플라즈마가 회복되는 시간과 이전 상태와 차이를 나타내는지를 알아보았다. *Fig.* 3에서 보는 바와 같이 약 5분 동안 방출 복사선 세기를 측정하면서 방전 가스의 흐름을 차단시켜 본 것이 첫번째 피크이고, 두번째 피크는 전원을 순간적으로 차단시켰을 때이다. 기기의 작동 시간을 제외하면 두 조건에서 모두 2~3초의 시간 안에 플라즈마가 형성되어 이전의 초기상태로 회복된다. 이것으로 미루어 볼 때 플라즈마는 매우 안정하다고 볼 수 있다.

먼저 황동시료에 대해 글로우 방전 분광법을 이용하여 실험변수에 따른 방출선의 세기를 측정하여 실험실에서 자체 제작한 글로우 방전의 특성을 알아보고자 하였다. 황동시료를 25.2mA, 1.6 torr, 50sccm의 조건

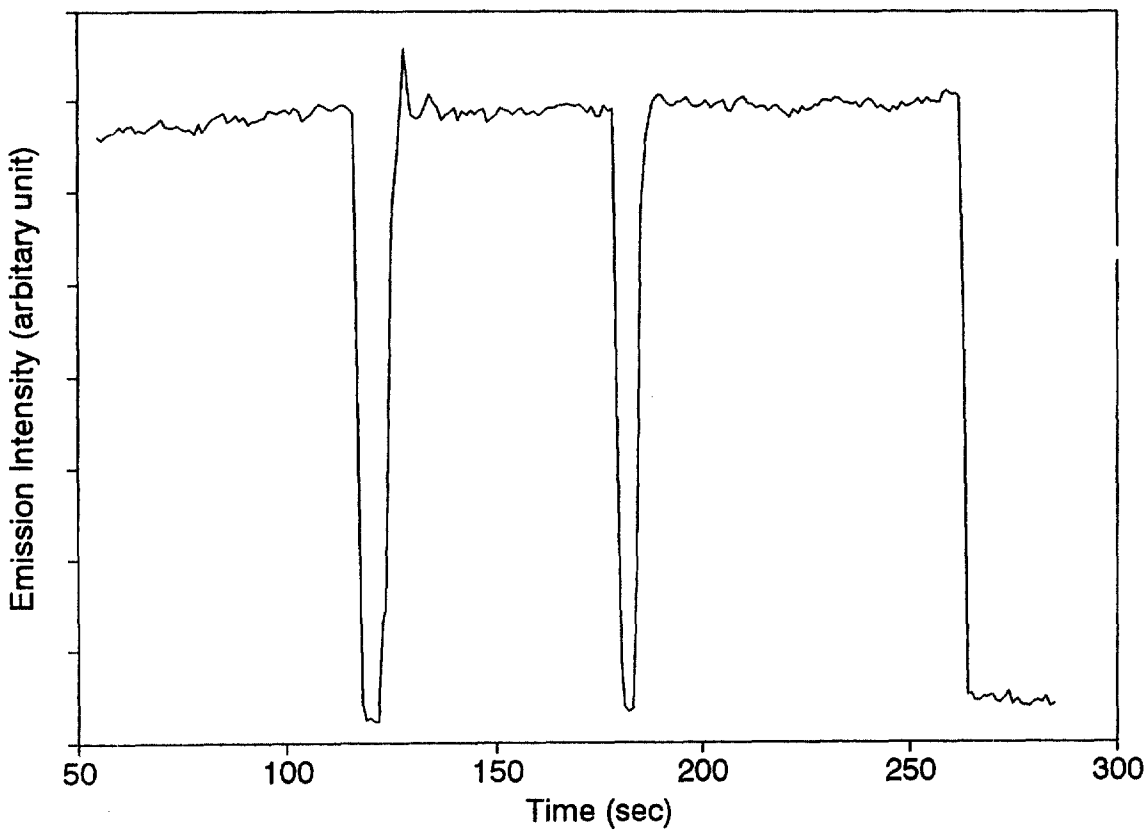

Fig. 3. Time-base scanning spectrum

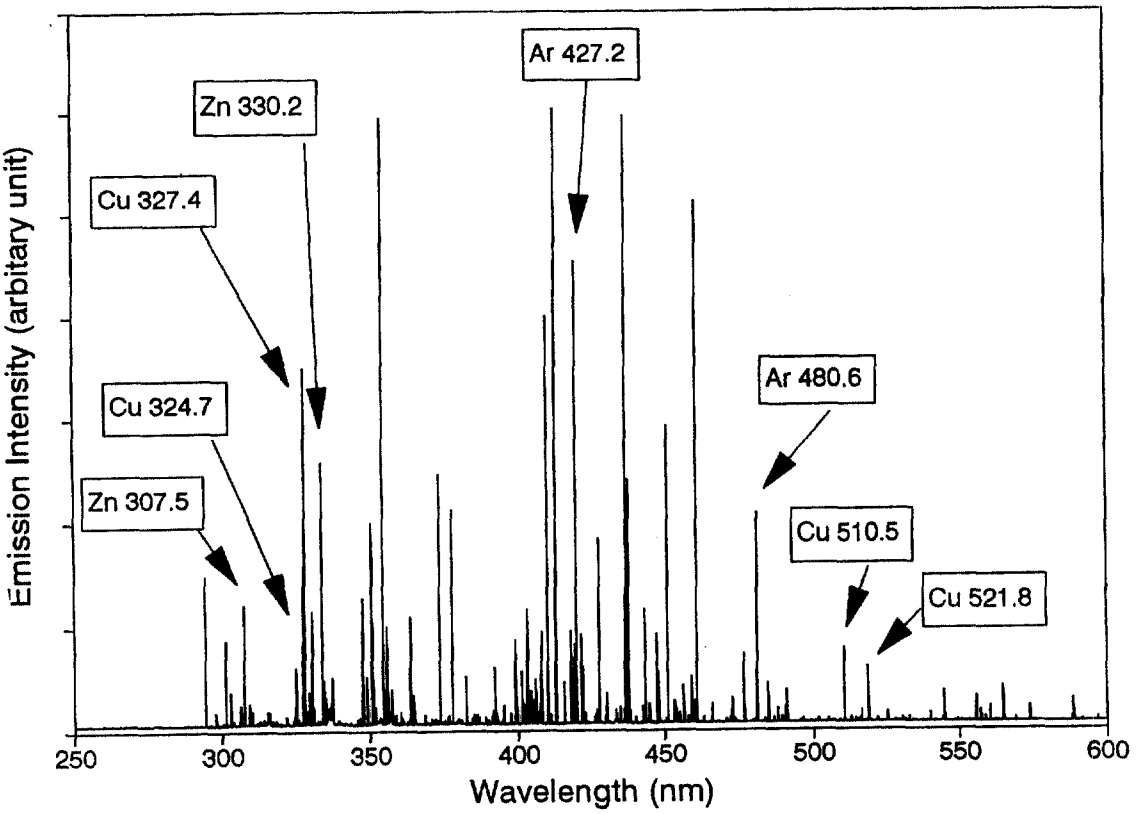

Fig. 4. Full-wavelength scanning spectrum of Brass sample

에서 2500Å부터 6000Å까지 측정하여 얻은 전체 스펙트럼을 *Fig.* 4에 나타내었다. 여기에서 우리는 황동시료의 주원소인 구리와 아연, 그리고 내부 충전가스인 아르곤을 공명선과 비공명선 또는 이온선과 중성원자선으로 구별하였으며, 전류의 세기, 가스 흐름 속도, 압력 등을 변화시키면서 각 원소들의 파장에 따른 방출선의 세기를 비교하였다.

전류의 변화에 따른 방출선의 변화를 알아보기 위해 1.8 torr, 100sccm의 고정 조건에서 전류를 13mA에서 48.2mA까지 약 5mA씩 증가시켜 가면서 구리와 아연, 그리고 아르곤에 대한 방출 복사선의 세기를 측정해 보았다. 이 조건에서 모든 원소들은 전류의 세기가 증가할수록 방출세기가 증가하였으며, *Fig.* 5-a에서 보는 바와 같이 구리의 경우에는 공명선(3247.54Å, 3273.96Å)과 비공명선(5105.54Å)이 비슷한 세기로 증가하나 *Fig.* 5-b의 아연의 경우에는 공명선(3075.9Å)일 때보다 비공명선(3302.59Å, 3345.02Å)일 때 더욱 크게 증가함을 보여 주고 있다. 또한 방전 가스인 아르곤의 경우에도 전류가 증가되어지면서 방출선의 세기가 증가하고 있다(*Fig.* 5-c). 이와 같이 전류의 세기가 증가함에 따라 방출선 세기는 크게 증가하고 있는데, 그 원인은 전류의 양이 증가함에 따라 전자들의 생성이 많아져 튕겨나옴(sputtering)이 촉진되기 때문이라고 할 수 있다. 이처럼 전류의 세기, 즉 power가 증가함에 따라 방출세기가 증가하는 경향을 보이는 것은 P. R. Bank와 M. W. Blades[1,2]와 그밖의 여러 논문[3,4,15]에서도 이미 알려진 바 있으며, Grimm-type 글로우 방전의 실험[5]에서도 같은 결과를 보여주고 있다.

이번에는 전류를 23.2mA로 고정시켜 놓고 가스 흐름 속도를 50sccm에서 400sccm까지 50sccm씩 증가시키면서 방출세기를 측정해 보았다. 글로우 방전에서 방전가스의 흐름속도 변화는 플라즈마의 안정성에 큰 영향을 미치기 때문에 이 실험에서는 MFC(Mass Flow Controller)를 사용하여 컴퓨터로 정확히 조절하였다. *Fig.* 6의 경우에는 가스 흐름속도가 증가하면서 내부 압력이 변하도록 그대로 둔 가변압력상태에서

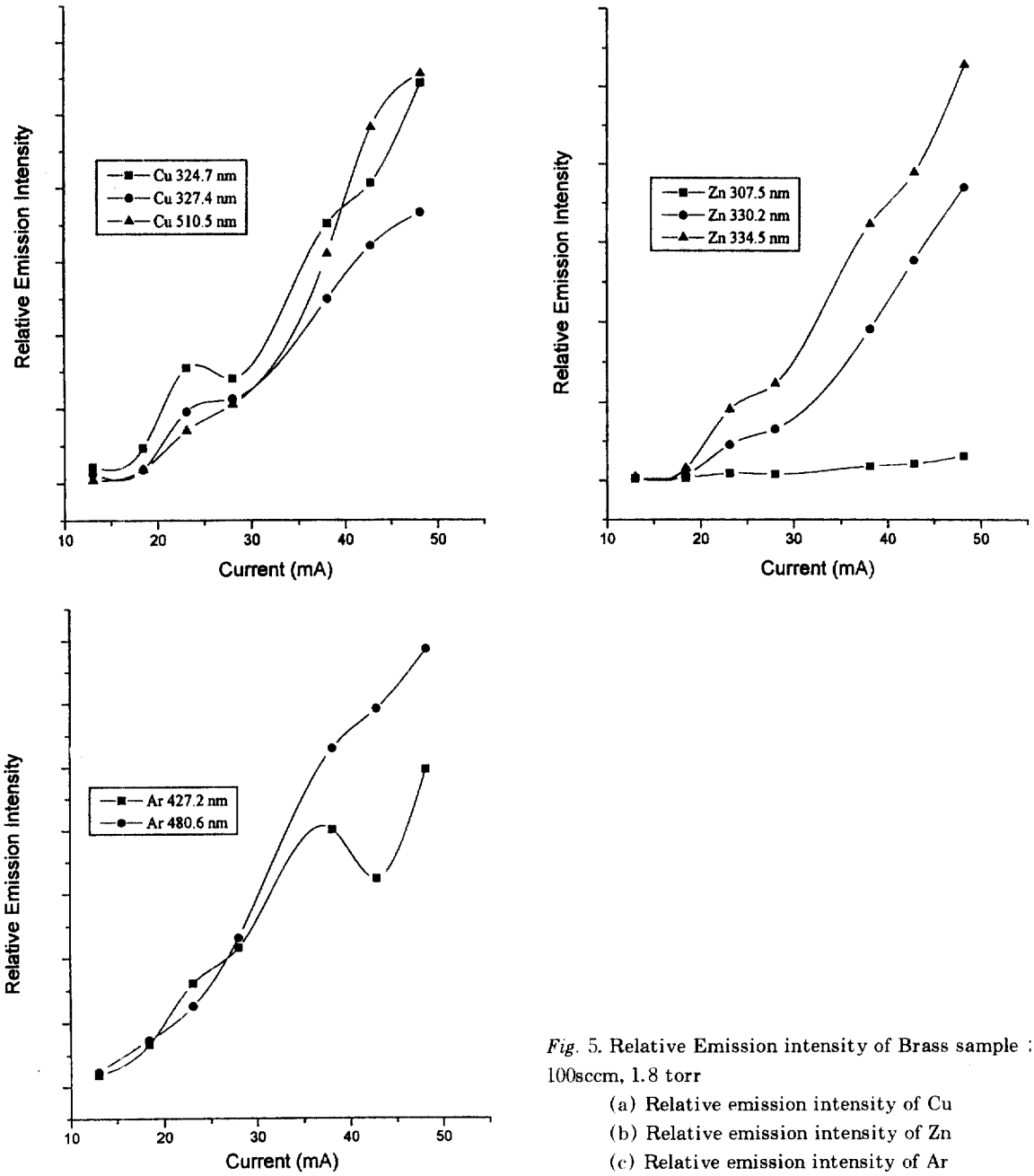

Fig. 5. Relative Emission intensity of Brass sample : 100sccm, 1.8 torr
(a) Relative emission intensity of Cu
(b) Relative emission intensity of Zn
(c) Relative emission intensity of Ar

측정하였으므로 가스 흐름속도가 증가하면서 내부 압력은 증가하였다. 그 결과, 모든 경우에 있어서 가스 흐름속도가 증가할수록 방출세기는 급격히 감소하였다. 이와 같은 감소의 원인은 두 가지로 설명할 수 있는데, 첫째는 가스 흐름 속도가 증가할수록 플라즈마가 냉각되어 방출세기가 감소한 것이라 할 수 있고, 둘째는 아르곤 가스 젯이 증가할수록 글로우 방전에 물리적 변화를 야기시켜 음극 글로우를 확산시켜 여기의 안정성이 떨어지기 때문에 생기는 재부착(Redeposition) 때문이라고 할 수 있다. 이러한 현상은 시료 손실 속도를 측정하였을 때 그 값이 가스 흐름 속도가 증가하면서 압력이 증가하는 경우 현저하게 감소하는 것으로도 확

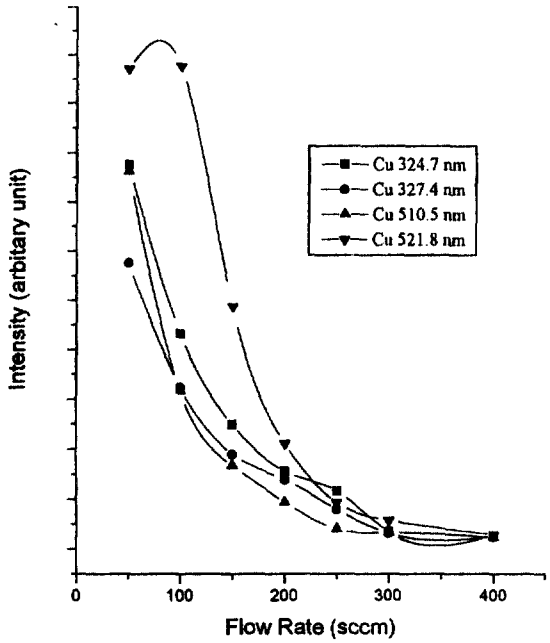

Fig. 6. Relative Emission intensity of Cu : 23.2mA

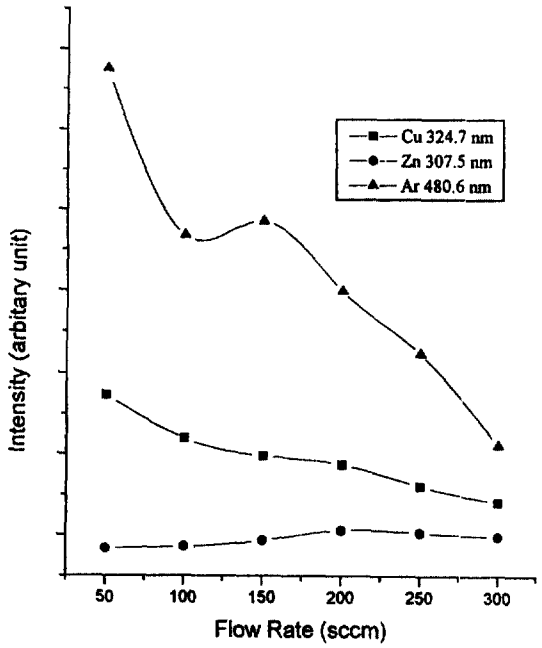

Fig. 7. Relative Emission intensity of Brass sample : 23.2mA, 2.6 torr

인이 된다.

Fig. 7은 앞에서와 마찬가지로 전류를 23.2mA로 고정시킨 다음 압력 역시 2.6 torr로 고정시켜 놓고 가스 흐름 속도를 증가시켜 가면서 방출세기를 측정한 결과를 나타낸 것이다. 고정 압력이 아닌 경우(*Fig.* 6)와 마찬가지로 대부분의 방출선이 가스 흐름 속도가 증가할수록 방출세기는 감소하였으나, 압력이 종속적으로 함께 변하는 *Fig.* 6의 조건에서와는 달리 방출세기가 급격한 감소를 보이지 않았다. 특히 구리 공명선이나 아연의 공명선의 거의 일정한 세기를 보이는데, 이로써 고정 압력에서는 가스 흐름 속도의 변화가 큰 영향을 주지 않는다는 것을 알 수 있다. 마찬가지로 이 때의 시료 손실 속도를 측정하여 보았을 때도 거의 변화하지 않았으므로 고정 압력에서는 가스 흐름 속도를 증가시켜도 충돌효과가 증가하지는 않는다고 생각할 수 있다. 이러한 변화하는 P. R. Bank의 M. W. Blades[1]의 실험결과와 일치한다. 이번에는 가스 흐름 속도를 100sccm으로 고정시킨 후 28mA, 38mA, 48mA의 세 조건에서 각각 압력을 1.8 torr, 2.8 torr, 3.8 torr로 변화시키면서 구리의 공명선(3247.54Å, 3273.96Å)과 비공명선(5105.54Å, 5218.2Å)의 방출 세기를 측정하였다. *Fig.* 8에서 보여 준 결과를 보면 공명선, 비공명

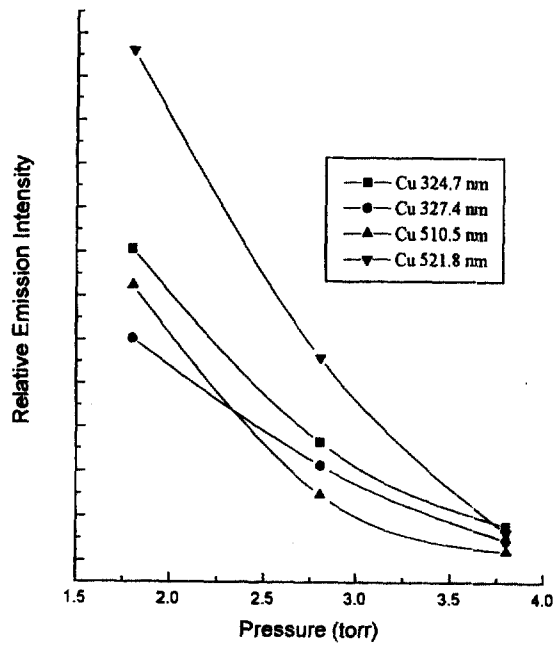

Fig. 8. Relative Emission intensity of Cu : 38mA, 100sccm

선 모두 압력이 증가함에 따라 상대적인 방출선의 세기가 감소하는 경향을 나타내는데, 1.8 torr에서 2.8 torr로 압력을 증가시킬 경우 특히 매우 급격한 감소를 보인다. 이는 압력이 높은 조건에서는 튕겨나옴이 덜 일어난다는 데 가장 큰 이유가 있다고 생각할 수 있다.

즉, 압력이 높아질수록 아르곤 이온의 평균 자유 행로(Mean Free Path)가 짧아지므로 음극 시료쪽으로의 운동에너지도 감소하게 되어 튕겨나옴이 덜 일어나게 된다. 그리고, 튕겨나온 원소들도 dark space를 거쳐서 플라즈마 속으로 수송될 때 압력이 높아질수록 시료쪽으로 재부착이 많아져 그 수송 효율이 떨어지므로 방출선의 세기의 감소를 야기시키기 때문이다. 같은 조건에서 아연의 공명선(3075.9Å)과 비공명선(3302.59Å, 3345.02Å)의 방출 세기를 측정한 결과를 *Fig.* 9에 나타내었다. 결과는 구리의 경우와 같은 경향성을 나타내며, 아연의 공명선은 낮은 압력에서와 높은 압력에서의 방출선의 세기가 매우 작은 감소폭을 나타냄을 알 수 있다. 이와 마찬가지로 같은 조건에서 아르곤의 비공명선(4274Å, 4806Å)의 방출 세기를 측정하였을 때의 결과도 앞에서와 같이 압력이 증가함에

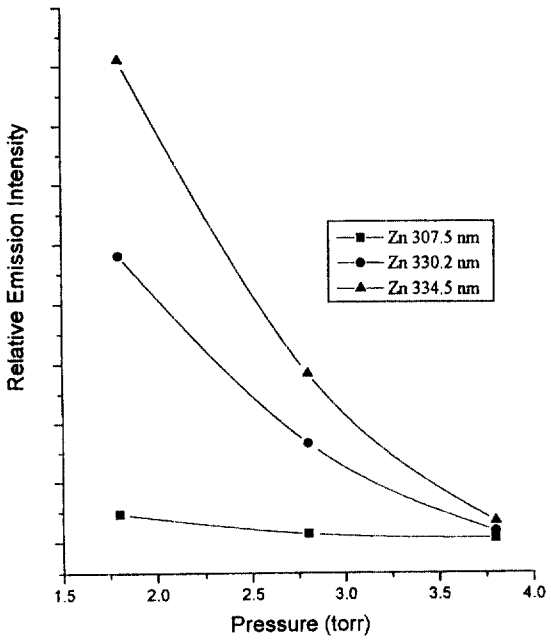

Fig. 9. Relative Emission intensity of Zn : 38mA, 100sccm

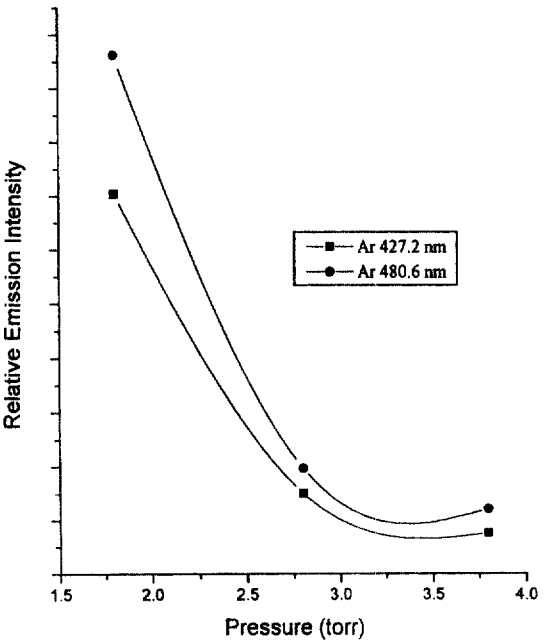

Fig. 10. Relative Emission intensity of Ar : 38mA, 100sccm

따라서 방출선의 세기가 감소하는 경향을 나타내었다 (*Fig.* 10). 압력의 증가는 아르곤 원자나 이온들의 유효충돌을 제한함으로써 방출선의 세기의 감소를 가져온다.

결 론

자체 제작한 jet-assisted 방전 장치를 실험변수의 변화에 따른 영향을 비교해 봄으로써 분석적 특성과 응용성을 검토하여 보았다. 황동시료의 경우 Cu와 Zn의 방출 복사선의 세기가 가스 흐름속도가 증가함에 따라 상당히 감소되는 것을 확인하였고, 기체분사에 의한 충돌효과(Gas Impact Effect)는 크게 영향을 미치지 못하는 것으로 나타났다. 그러나, 방전전류와 power에 의해 크게 변화되는 것을 알 수 있었다. 여러 실험 변수들을 조절함으로써 깊이에 따른 원소분석의 가능성을 찾을 수 있었고 높은 전류와 낮은 가스 흐름 속도에서 튕겨나옴(Sputtering) 현상과 플라즈마 속으로의 수송효율(Transport Efficiency)이 원활하여 방출선 세기가 최대가 됨을 알 수 있었다. 본 연구는 jet-assisted 방전 장치에 대한 기초적인 연구 결과로

서 앞으로 충돌효과, 전류 및 크기, 기체 분사속도 등에 대한 연구를 계속 수행할 예정이다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단(KOSEF 921-0300-012-2)의 지원으로 이루어졌으며, 이에 감사를 드립니다.

참고문헌

1. P. R. Banks, M. W. Blades, *Spectrochimica Acta.*, **45B**, 1117(1990).
2. P. R. Banks, M. W. Blades, *Spectrochimica Acta.*, **46B**, 501(1991).
3. V. Pavski, C. L. Chakrabarti, J. C. HUTTONS, *Spectrochimica Acta.*, **48B**, 413(1993).
4. C. L. Chakrabarti, J. C. HUTTONS, *Spectrochimica Acta.*, **46B**, 193(1991).
5. K. R. Brushwyler, C. A. Monnig, G. M. Hiefje, *Spectrochimica Acta.*, **45B**, 769(1990).
6. D. S Gough, *Anal. Chem.*, **48**, 1926(1978).
7. Chris Lazik, R. K. Marcus, *Spectrochimica Acta.*, **48B**, 863(1993).
8. M. R. Winchester, R. K. Marcus, *Applied Spectroscopy.*, **42**, 941(1988).
9. P. R. Banks, M. W. Blades, *Spectrochimica Acta.*, **47B**, 1203(1992).
10. B. J. Russell, A. Walsh, *Spectrochim. Acta.*, **15**, 883(1959).
11. D. S. Gough, *Anal. Chem.*, **48**, 1926(1976).
12. D. C. Mcdonald, *Anal. Chem.*, **49**, 1336(1977).
13. N. P. Ferreira, H. G. C. Human, *Spectrochim. Acta.*, **36B**, 215(1981).
14. D. C. Mcdonald, *Anal. Chem.*, **54**, 1052(1982).
15. H. J. Kim, E. H. Piepmeir, *Anal. Chem.*, **60**, 2040(1988).