

준탄성광산란을 이용한 0.3 μm 폴리스티렌구의 평균지름 측정 불확도 향상

박병천 · 정명세

한국표준과학연구원 역학연구부 길이연구그룹, 유성우체국사서함 102호, 대전 305-600

(1998년 5월 18일 받음, 1998년 6월 25일 수정본 받음)

준탄성광산란(QELS)을 이용하여 지름이 0.3 μm 인 폴리스티렌구의 평균지름을 측정하였다. 폴리스티렌구가 표준입자로 사용되기 위하여는 평균지름의 불확도가 수 % 이내가 되어야 한다. 본 연구에서는 QELS장치중 시료용기의 정렬방법 및 온도측정방법을 특별히 보완하여 계통오차를 대폭 줄였다. 표준입자 인증물질인 NIST SRM 1691 (0.269 \pm 0.007 μm : TEM; 0.275 \pm 0.007 μm : QELS)을 측정하여 평균지름이 0.273 \pm 0.006 μm 인 결과를 얻었다. 개선된 측정방법 및 측정불확도를 상세히 기술하였으며 NIST의 측정결과와 비교하였다.

I. 서 론

오늘날 반도체를 비롯한 고집적디바이스산업에서 제품의 수율에 직접적인 영향을 미치는 미세한 먼지 입자들에 대한 제어의 중요성이 나날이 증대되고 있다. 무진실(clean room), 진공조, 세척액, 시약, 가스중의 오염입자가 모두 그 제어 대상이며 집적도가 클수록 제어해야할 입자의 크기가 작아지고 있다. 예를 들어 반도체 메모리의 집적도가 64M, 256M, 1G 일 때의 최소회로선폭은 각각 0.35, 0.25, 0.18 μm 로써 이때 제어해야 할 입자의 크기는 이보다 작아야 한다.^[1]

미립자를 실시간적으로 알기 위하여 주로 광학식 입자계수기(Optical Particle Counter, OPC)가 사용되는데, 이것은 미립자들이 레이저광속을 통과할 때 발생하는 산란광 펄스열로부터 입자의 크기 및 개수를 구하는 측정기이다. 일반적으로 입자의 크기는 측정영역을 몇 개의 구간으로 나누어 읽는데 감도가 0.1 μm 인 OPC의 경우 문턱(threshold)이 0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 0.7, 1.0, 2.0, 5.0, 10.0 μm 으로 되어 있거나 이보다 덜 세분화되어 있다. 그러므로 이들 문턱전압(threshold voltage)이 정확하게 설정되어야 OPC에 의한 측정이 정확해지며 이들 문턱전압을 설정하기 위하여 표준입자를 사용하게 된다.

표준입자란 그 크기가 정확히 측정된 미립자를 말하며 크기분산이 작은 폴리스티렌구의 현탁액(water suspension)이 주로 사용된다. 표준입자의 측정이 정확히 이루어져야 OPC의 문턱전압이 정확히 설정될 수 있고 OPC의 측정결과도 정확해진다. OPC를 포함하여 모든 종류의 입자크기측정기에 있어서 측정정확도의 소급성은 교정시 사용한 표준입자의 정확도로부터 나온다.

폴리스티렌구는 이상적인 구의 형태에 가까운 모양을 하고 있고 지름이 매우 균일한 특징을 가져서 일반적으로 지름의 표준편차가 평균지름의 수 %에 불과하다. 이러한 특성으로 말미암아 폴리스티렌구는 현재 측정정확도를 가장 높일 수 있는 입자이며 표준입자로 널리 사용되는 기본 이유이다. 폴리스티렌구는 굴절률이 633 nm 파장에서 1.588이며 비중은 1.05 g/ml 이므로 1 μm 이하인 입자의 경우 서로 엉겨붙지 않

는 한 충분히 오랜시간 동안 가라앉지 않는다. 크기의 범위는 20 nm~100 μm 으로 가장 큰 입자는 가장 작은 입자의 약 10 000배에 이른다. 폴리스티렌구의 측정방법은 크기에 따라 달리 선택되되 해당 크기영역에서 가장 정확도가 높아야 하는 것이 선택의 기준이 된다. 가능할 경우 역시 정확도가 우수한 다른 방법으로도 측정하여 기준방법의 측정결과를 지원하는 것이 바람직하다.

폴리스티렌구는 표준기관 또는 표준입자 제조판매회사등에서 측정하여 인증하며 판매회사의 측정결과는 표준기관의 측정결과에 소급성을 갖는다. 이 분야를 가장 체계적으로 연구하는 곳은 미국의 NIST(National Institute of Standards and Technology)가 유일한데, 현재 공칭크기 30, 10, 1, 0.3, 0.1 μm 의 폴리스티렌구를 인증하여 판매하고 있다.^[2] 광학현미경(CDF, center distance finding), 공명광산란(RLS, resonance light scattering), 전자현미경(MEM, metrological electron microscope), 미 산란(Mie scattering), 준탄성광산란(QELS, quasi-elastic light scattering), 정전분류법(electrostatic classification)등을 이용하여 이러한 입자들의 평균지름을 95% 신뢰수준에서 0.2~2.6%의 불확도로 측정하고 있으며 동일한 입자에 대해서 다른 두가지 방법이 사용된 경우에도 서로의 불확도내에서 잘 일치하고 있다. 다만 0.1 μm 폴리스티렌구에 대해서는 정전분류법으로만 측정하였으며^[3] 측정결과를 지원할 수 있는 다른 측정방법을 찾고 있는 중이다. 일본의 계량연구소에서는 준밀리칸방법에 의하여 0.1 μm 입자를 측정하고 있으며 역시 비교할 수 있는 방법을 찾고 있다.^[4] 투과형 전자현미경(TEM)을 이용한 측정 또한 진행중인데 강한 전자빔에 의한 입자의 축소현상등에 의해 측정결과가 안정되지 못하다. 그러므로 현재의 표준입자 인증 수준으로의 폴리스티렌구 측정기술의 한계는 0.1 μm 라고 할 수 있다. 물론 표준입자판매회사에서는 20 nm 까지 자체적으로 측정하여 인증하고 있으나 엄밀한 불확도산정이 보고되지 않으므로 신뢰도는 떨어진다고 볼 수 있다.

한국표준과학연구원에서는 sub- μm 입자측정의 산업수요가 증가함에 따라 미국 NIST의 표준입자 개발사례를 참조하여

입자크기 측정 표준화 연구를 수행하고 있다. 본 논문은 QELS기술을 이용하여 OPC를 비롯한 입자크기 측정기 및 현미경의 배율교정을 위한 표준입자로서 사용될 수 있는 0.3 μm 폴리스티렌구 측정기술 개발에 관하여 다루었다. Lettieri 등이 TEM을 이용하여 표준입자 인증물질인 NIST SRM 1691(여기서 SRM은 Standard Reference Material의 약어임) 측정기술을 개발하였으며 지원측정기술로서 QELS를 이용한 0.3 μm 폴리스티렌구 측정기술을 개발하였다.^[5,6] 또한 듀크사(Duke Scientific Corporation)에서는 지름 20 nm에서 90 nm까지의 폴리스티렌구 측정시 QELS를 사용하고 있다.^[7] 본 연구로서 QELS를 이용하여 0.3 μm 폴리스티렌구 측정기술을 자체 개발하였으며 QELS를 이용한 sub-μm 폴리스티렌구 측정시 가장 큰 불확도요인이 되는 각도 정렬 및 시료용기의 온도에 특별히 주의를 기울여서 측정의 계통오차를 30%, 그리고 전체적인 입자측정 불확도를 15% 줄였다. 제2장에서는 QELS를 이용한 측정원리를 소개하였고 제3절에서는 실험방법 및 결과를, 제4절에서는 불확도 분석결과를 기술하였다.

II. QELS 측정이론

PCS(photon correlation spectroscopy) 또는 DLS(dynamic light scattering)로도 잘 알려진 이 방법에서는 현탁액속 입자들의 브라운운동의 평균수명을 산란각도의 함수로 잰다.^[8,9] 이로부터 확산계수가 나오며 스토크스-아인슈타인(Stokes-Einstein) 관계식으로부터 평균 유체역학적 지름을 구한다. 이와 같이 얻어진 지름은 입자의 광학적 성질에 영향을 받지 않으며, 그림 1은 사용된 QELS 장치도이다.

수직편광된 레이저광속은 폴리스티렌구 현탁액의 중심으로 집속되는 데, 현탁액은 유리와 굴절률이 비슷한 데칼린(Decalin, decahydronaphthalene, anhydrous, 99+%, mixture of cis and trans)이 들어 있는 투명한 용기(이후 데칼린용기라 한다)속에 들어 있다. 데칼린용기의 온도는 현탁액의 점도와 밀접히 연결되어 있으므로 데칼린용기 온도의 측정 및 조절은 매우 중요하다. 입사광과 검출산란광은 모두 입사면에 수직된 편광으로 한다. 조리개, 렌즈, 편광프리즘(analyzer) 및 광파이버의 수광광학계가 고니오미터(goniometer)의 회전팔위에서 함께 움직이며, 광파이버로 전달된 빛은 광증배관

(PMT)을 거쳐 전기적인 펄스로 바뀐 후 상관기(digital correlator)로 보내어진다. 상관기는 입력된 펄스열의 시간상관함수(temporal correlation function)를 계산하는 기능을 가진 전용기판이다. 계산된 상관함수는 컴퓨터에 의해 읽혀진다.

시간상관함수는 식(1)로 표현되는데

$$g(\tau) = \langle n \rangle^{-2} (1 + f(A)e^{-2\Gamma\tau}) = \langle n \rangle^{-2} (1 + f(A)e^{-\tau/\tau_c}) \quad (1)$$

τ , τ_c , Γ 는 각각 지연시간, 상관길이, 이완률이며 $f(A)$ 는 coherence factor 로써 개구(aperture)의 크기 및 파이버전송에 따른 적분효과에 의해서 상관함수값이 감소하는 정도를 나타낸다. 얻어진 시간상관함수로부터 상관길이 τ_c 및 이완률 Γ 를 구할수 있다. 한편 스토크스-아인슈타인 관계식, 식(2)로부터 입자의 지름 d 는 식(3)과 같이 주어진다.

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta r} \quad (2)$$

$$d = 2r = \frac{k_B T}{3\pi\eta \cdot D} \quad (3)$$

단, D 는 확산계수, k_B 는 볼츠만 상수, η 는 점도, r 은 입자의 반지름, 그리고 Γ 는 현탁액의 절대온도이다. 점도 η 는 온도의 함수로써 식(4)와 같은 관계식을 만족한다.^[10]

$$\eta(T_c) = 1.002 \cdot 10^{\frac{1.327(20 - T_c) - 0.001(T_c - 20)^2}{T_c + 105}} \quad (4)$$

이때 T_c 는 온도로서 단위가 °C 이며 이 때 η 의 단위는 centipoise (cp=mPa·s)이다. 그리고 $\Gamma = \frac{1}{2\tau_c}$ 이며 확산계수 D 와 식(5)를 만족한다.

$$D = \Gamma/q^2 \quad (5)$$

여기서 q 는 산란인자이며 식(6)과 같이 정의되는 인자이다.

$$q = \frac{4\pi n}{\lambda} \sin(\theta/2) \quad (6)$$

단, n , λ , θ 는 각각 폴리스티렌구와 매질의 상대굴절율, 레이저파장, 산란각이다. 식(3)과 (5)로부터 식(7)을 얻을 수 있다.

$$d = \frac{k_B}{3\pi} \cdot \frac{Tq^2}{\eta\Gamma} \quad (7)$$

$\frac{Tq^2}{\eta\Gamma}$ 는 Tq^2 대 $\eta\Gamma$ 의 그래프로부터 기울기를 실험적으로 구할 수 있고 결과적으로 입자의 지름을 알 수 있다.

III. 실험 및 측정결과

3.1. 실험장치

그림 1은 sub-μm 입자의 크기를 측정하기 위한 QELS 장치도이다. 시준된 488 nm 파장의 레이저(RGB laser, Coherent 사)광을 초점거리 1 m인 렌즈를 사용하여 시료용기(sample cell)의 중심에 집속시켰다. 시료용기는 지름 11.73 mm, 진원

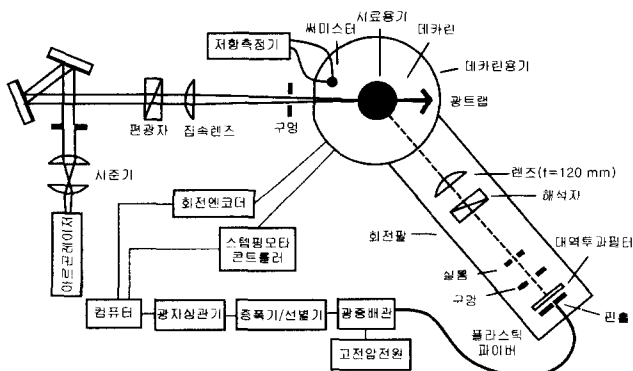


그림 1. 준탄성광산란(QELS) 장치도

도(roundness)가 0.0041 mm인 시험관으로 데카린이 들어있는 데카린용기(원통도 84.930±0.077 mm: 윗부분의 지름 84.954 mm, 진원도 0.047 mm: 밑부분의 지름 84.9182 mm, 진원도 0.056 mm)의 중심에 설치하였다. 시료용기를 데카린 용기와 동심이 되도록 하기 위해 원통형의 데카린용기 덮개를 제작하고 중심축에 시료용기의 지름으로 구멍을 낸 후 시료용기를 끼웠다. 데카린은 20°C일때 sodium D-line에 대한 굴절률이 1.4750으로 유리와 매우 유사하므로 데카린용기 내 공기/유리의 경계면을 데카린/유리로 바꿔주게 되어 이들 경계면에서의 반사를 크게 줄여준다. 데카린용기의 바깥표면 중 레이저 광이 입사하는 부분은 데카린용기 자체에 의한 렌즈효과를 없애주기 위하여 평면으로 되어 있다. 데카린용기 내 시료용기의 뒷부분에는 직각 프리즘형태의 광트랩(light trap)을 설치하여 산란되지 않고 투과된 광은 직각으로 꺾여 올라간 후 광트랩주위에 입혀진 검정 페인트(origin B)에 의하여 흡수되도록 하였다.

시료용기의 온도는 시료용기를 둘러싸고 있는 데카린용기 내 데카린의 온도와 같다고 보고 데카린속에 써미스터(thermistor, HP-44414A)를 집어넣어서 온도를 측정하였다. 절연과 산란방지를 위하여 저온용 검정 에폭시로 써미스터의 리드선을 코팅하여 사용하였다. 10~30°C 범위의 다섯온도(단위: oK)에서 백금표준저항을 사용하여 써미스터저항(단위:Ω)을 측정하고 식(5)의 상수 A와 B를 결정한 후 입지크기측정시 써미스터의 저항을 읽어서 온도를 측정하였다. 이 경우 온도의 교정불확도는 10~30°C 범위안에서 0.01도이다.

$$R_T = A \exp\left(\frac{B}{T}\right) \quad (8)$$

온도측정시 써미스터의 저항은 2선식저항측정방식을 써서 멀티미터(HP 34401A)로 측정하였다. 그림 2는 사용된 써미스터의 교정곡선이다.

폴리스티렌구들에 의해 입사면으로 산란된 광은 두 개의 개구를 거쳐 렌즈에 의해 모여진 후 초평면에 놓여 있는 편홀(지름 200 μm)을 통과한 부분만 플라스틱 파이버 입구로 들어가 광증배관에서 검출된다. 편홀의 크기에 의한 수광각은

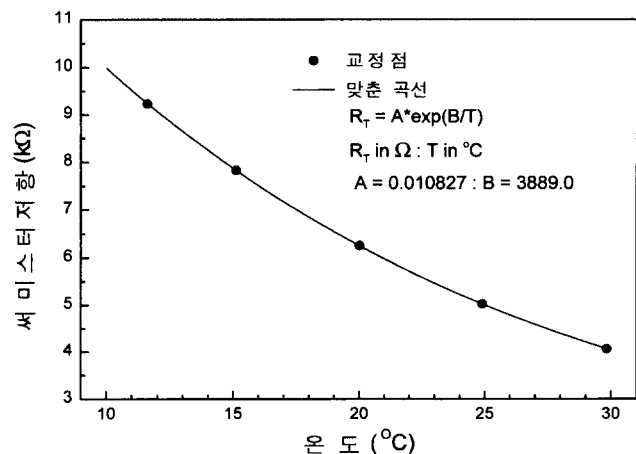


그림 2. 써미스터(thermistor)의 교정곡선

200 μm/120 mm = 1.7 mrad = 0.098도이다. 그리고 데카린용기의 전후에 편광자(Galv Taylor prism) 및 해석자(Glan Thompson prism)를 설치하여 VV-scattering를 측정하도록 하였다. 배경 잡음광을 최소화하기 위하여 검출시 편홀 앞에 대역투과필터(Melles Griot 03FIL002, λ=488 nm, FWHM=10±2 nm)를 설치하였다. PMT로는 9863B/350(H.V. = -1950 VDC)를 광자계수(photon counting) 방식으로 사용하였으며, 출력 펄스는 TTL 방식이다. digital correlator로는 Brookhaven 사의 컴퓨터내장형인 BI-9000AT correlator(256 channels, sampling time = 0.5 μs - 40 ms)를 사용하였다.

사용한 고니오미터는 회전대(Daedal M30012-P)와 회전엔코더(Heidenhain ERO 725)로 구성되어 있으며 분해능 및 오차는 각각 0.36초와 20.9초이다. 회전대 운동판(윗판)에 회전팔을 부착하였으며 회전팔은 무게중심이 회전중심과 일치하도록 반대쪽에 균형추를 달았다. 고정판(밑판)은 실험대에 고정하였다. 회전팔의 회전각도를 읽기 위하여 분해능이 0.36초인 회전엔코더를 회전대에 설치하였다. 회전엔코더는 눈금원판(graduated disc)과 주사부(scanning unit)의 조합으로 이루어지는데 회전대의 운동판과 고정판에 각각 부착시켰다. 편심운동에 의한 각도측정오차를 줄이기 위하여 눈금원판에 새겨진 원의 중심과 회전중심이 가능한 한 일치하도록 현미경으로 관찰하며 정렬하였다. 정확도가 0.1초인 인덱스 테이블(indexing table)로 교정한 결과 제작된 고니오미터의 최대각도오차는 20.9초이었다. 회전대는 스테핑모터로 구동시켰으며 모터의 회전방향 및 스텝펄스는 DIO보드(NI, DIO96)를 통하여 주었다. 회전엔코더의 각도값은 역시 DIO보드를 이용하여 읽었다. 한편 회전대의 고정판에는 시료용기를 올려놓기 위한 기둥을 부착시켰다. 기둥은 회전대와 회전엔코더의 중앙구멍을 관통하여 회전팔보다 높이 올라오도록 하였다. 기둥위에는 시료용기의 위치를 조절하기 위한 XYθ₂ 이송대를 붙였다.

3.2. 실험방법 및 결과

시료는 NIST SRM 1691(무게농도 0.5%) 0.0363 g을 물 500 ml로 희석하여 사용하였다. 그래서 결과적인 시료의 무게농도(weight concentration)는 약 3.6×10⁻⁷이며, 폴리스티렌구의 비중이 1.05, 지름이 270 nm라 했을 때 부피농도(volume concentration)는 약 3.4×10⁻⁷이고 입자수농도(particle number density)는 약 4.2×10⁶ ptls/ml 이 되므로 다중산란이나 또는 입자끼리의 충돌효과는 무시할 정도가 되어서 단일산란만을 고려한 QELS 이론을 적용할 수 있다.^[11] 그러나 폴리스티렌구 원액 희석시 입자의 엉겨붙음을 방지하는 계면활성제도 같이 희석되어 엉겨붙을 가능성이 있으나, 육안 관찰에 의하면 최소한 5일내에는 뚜렷한 변화가 없었으며 모든 측정은 희석 후 3시간이내에 이루어졌으므로 엉겨붙음에 의한 영향은 없다고 가정하였다.

레이저광 및 시료용기의 정렬은 정확한 측정을 위해 가장 중요하다. 기본적으로 레이저광이 회전면에 놓이고 회전팔의 회전중심을 지나야 하며 시료용기의 중심이 회전팔의 회전중심과 일치하여야 한다.

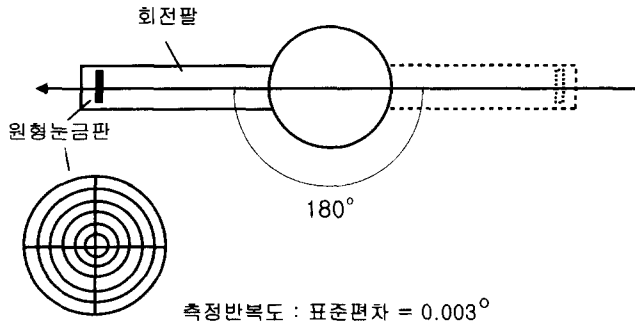


그림 3. 레이저광축을 회전팔의 회전중심에 맞추기.

그림 3은 레이저광의 정렬방법 및 각도오차를 보인 것이다. 회전팔의 끝에 원형눈금판을 놓고 0도와 180도(고니어미터의 각도값)에서 동시에 눈금판의 중심을 지나도록 하였다. 이와 같이 되었을 때 레이저 광축은 회전중심을 지나게 되며 또한 회전면과 평행하게 된다. 다음 시료용기와 데카린용기의 중심이 회전팔의 회전중심과 일치하도록 하였다.

먼저 시료용기의 중심축을 데카린용기의 중심축에 일치시키기 위하여는 기계적인 원통가공에서 보장할 수 있는 정확한 진원도를 이용하였다. 즉, 데카린용기의 바깥원통면에 약한 억지끼워맞춤이 되도록 실린더형태의 덮개를 가공하고 덮개의 중심에 실린더형태로 시료용기에 구멍을 내었다. 시료용기구멍의 높이는 데카린용기덮개의 두께보다 높게 하였는데 이는 시료용기의 구멍에 억지끼움을 하면 시료용기의 표면이 상하므로 구멍의 내경을 약간 크게 한 대신 높이를 크게 하여 시료용기가 데카린용기축에 평행하게 서게 하기 위해서였다. 다음 시료용기의 중심을 회전축에 맞추기 위하여 시료

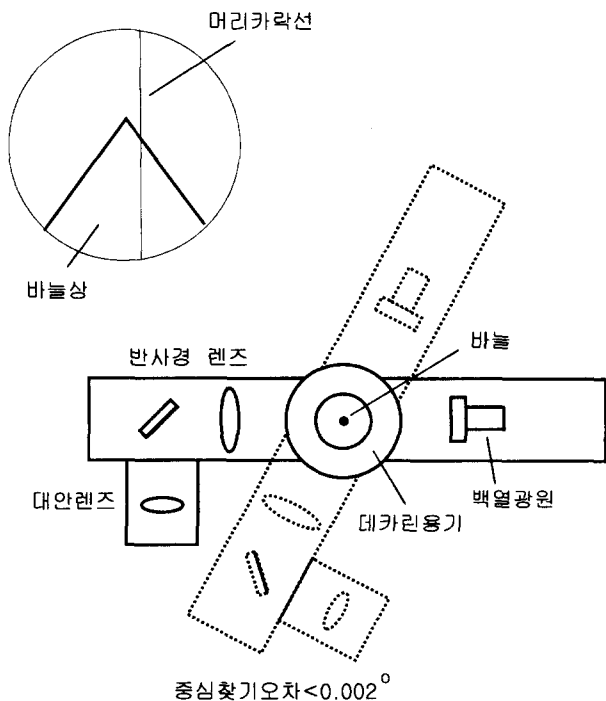


그림 4. 회전팔의 회전중심과 시료용기(sample cell)중심 맞추기.

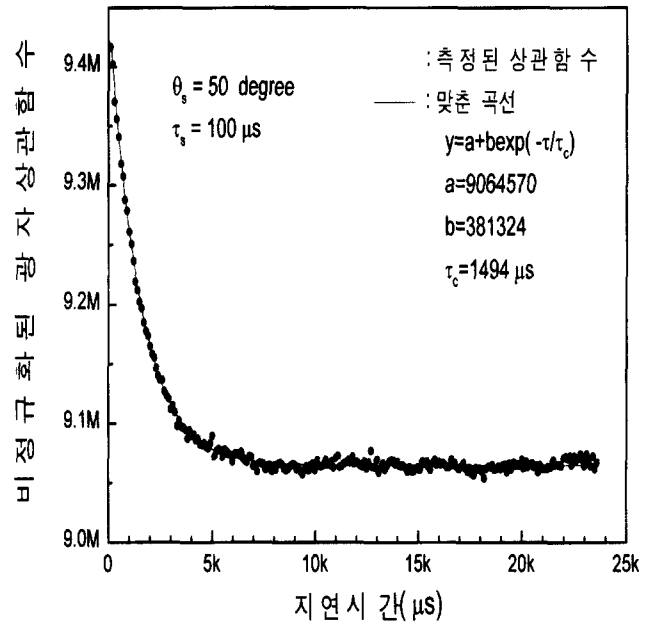


그림 5. 산란각 50 도에서 측정된 시간상관함수 및 맞춘 곡선 (fitted curve).

용기의 외경과 같은 지름의 바늘을 가공하고 시료용기대신에 시료용기구멍에 넣은 후 그림 4와 같은 현미경시스템을 이용하였다. 백열광원으로 데카린용기내의 바늘을 비추고 회전팔이 0도와 90도 사이에서 움직일 때 현미경상에서 바늘의 움직임을 현미경으로 관측하면서 바늘의 움직임이 최소가 되는 XY의 위치를 찾았다. 이러한 방식으로 바늘의 중심을 회전축에 맞출 때 최대오차는 0.002도 이었다. 이상의 정렬이 끝난 후 바늘을 제거하고 대신 시료용기를 끼우면 시료용기는 결국 회전팔의 중심과 일치할 뿐 아니라 레이저광축이 시료용기의 중심을 지나게 된다.

산란각 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65도에서 각각 시간상관함수를 측정하였다. 그리고 구해진 상관함수를 식(9)에 맞추어 각 산란각에 해당되는 상관길이 $\tau_c(\theta)$ 를 구하였다. 여기서 a와 b는 상수로써 각각 식(1)의 $\langle n \rangle^2$ 과 $\langle n \rangle^2 f(A)$ 에 해당한다.

$$g(t) = a + b e^{-t/\tau_c} \quad (9)$$

그림 5는 산란각 50도에서 샘플링시간 100 μs으로 측정한

표 1. 0.3 μm 폴리스티렌구에 대한 QELS 실험결과

θ	T	q^2	Tq^2	$\eta(T)$	Γ	$\eta\Gamma$
degree	°K(°C)	$10^{13} \times m^{-2}$		cp	s^{-1}	
25	291.14(17.99)	5.5512	1.6162	1.0533	60.26	63.47
30	291.79(18.64)	7.9379	2.3162	1.0363	96.14	99.63
35	291.64(18.49)	1.0715	3.1249	1.0402	132.5	137.8
40	291.89(18.74)	1.3862	4.0462	1.0337	181.0	187.1
45	291.92(18.77)	1.7354	5.0660	1.0330	242.0	250.0
50	291.96(18.81)	2.1165	6.1793	1.0319	298.9	308.4
55	291.99(18.84)	2.5365	7.3771	1.0311	350.1	361.0
60	292.02(18.87)	2.9625	8.6511	1.0304	421.9	434.7
65	292.07(18.92)	3.4209	9.9914	1.0291	504.0	518.7

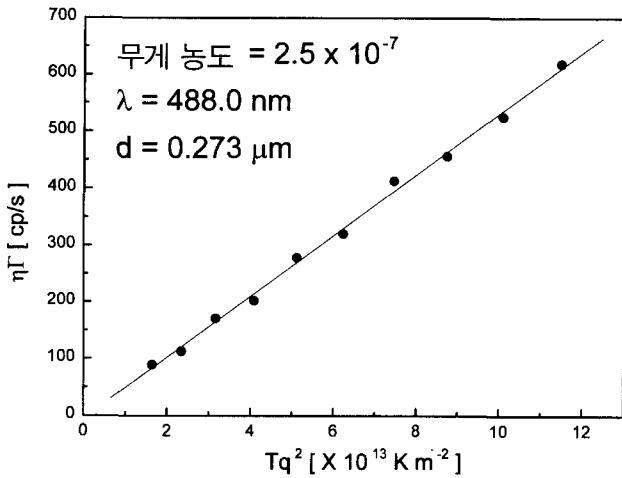


그림 6. Tq^2 대 $\eta\Gamma$ 곡선.

시간상관함수이다. 시간상관함수는 지수적으로 감소함을 볼 수 있다. 그리고 표 1은 측정된 시간상관길이 및 온도, 산란각에 의한 실험결과이며 그림 6은 $\eta\Gamma$ 대 Tq^2 의 그래프이다. 구하여진 기울기는 $(53.61 \pm 1.13) \times 10^{-19} \text{kg} \cdot \text{m}/\text{oK} \cdot \text{s}^2$ 이고 이로부터 구한 폴리스티렌구의 평균지름은 $0.2733 \pm 0.0058 \mu\text{m}$ 이었다. 3개월 후 재실험결과 기울기는 $(53.82 \pm 0.70) \times 10^{-19} \text{kg} \cdot \text{m}/\text{oK} \cdot \text{s}^2$, 평균지름은 $0.2722 \pm 0.0035 \mu\text{m}$ 이었다. 이상의 2회 측정결과로부터 폴리스티렌구의 평균지름은 $(0.2733 + 0.2722)/2 = 0.2728 \mu\text{m}$, 표준편차는 $(0.0058^2 + 1/0.0035^2)^{-1/2} = 0.0030 \mu\text{m}$ 로 주어졌다.

IV. 불확도 분석

불확도산정방법은 최근 NIST의 불확도지침서에 따라서 본 절에서의 불확도는 coverage factor가 2인 확장불확도로 나타내는 것을 기준으로 하였다.^[12]

불확도중 우연성분(random component)의 주로 지름측정값의 표준편차에 기인한다. 그러므로 우연성분의 표준불확도는 앞절에서 구한 $0.0030 \mu\text{m}$ 로 주었으며 확장불확도는 $0.0060 \mu\text{m}$ 이다.

다음 QELS를 이용한 입자크기측정방법에서 계통불확도의 요인들에는 산란각, 점도, 온도, 굴절을, 레이저파장 및 이완률등이 있다. 계통불확도의 크기를 알기 위하여 식(7)을 미분하면 식(10)을 얻는다.

$$\frac{\Delta d}{d} = \frac{\Delta T}{T} + 2\frac{\Delta q}{q} - \frac{\Delta \eta}{\eta} - \frac{\Delta \Gamma}{\Gamma} \tag{10}$$

시료용기의 온도는 측정중에도 미소한 흐름(drift)가 있었다. 표 2는 각 산란각에서의 측정시간 100초동안 처음과 마지막의 온도를 보인 것이다. 그리고 써미스터의 교정불확도는 0.01도 미만이며 각 산란각도에서의 중심온도를 측정온도로 했으므로 본 실험에서의 온도측정불확도는 최대 $0.01 + 0.01 = 0.02^\circ\text{K}$ 로 놓을 수 있다. 측정과정전체동안의 평균온도는

표 2. 산란각도별 측정시간 동안의 시작온도와 마지막 온도

θ	시작온도	끝온도	온도차
degree	$^\circ\text{K} (^\circ\text{C})$	$^\circ\text{K} (^\circ\text{C})$	$^\circ\text{K}$
45	291.92(18.77)	291.93(18.78)	0.01
50	291.95(18.80)	291.97(18.82)	0.02
55	291.98(18.83)	292.00(18.85)	0.02
60	292.02(18.87)	292.03(18.88)	0.01
65	292.05(18.90)	292.07(18.93)	0.02

291.9°K 이므로 온도에 의한 지름측정의 불확도는 $d \cdot \Delta T/\bar{T} = 0.273 \cdot 6.85 \times 10^{-5} = 0.00002 \mu\text{m}$ 로 무시할 수 있을 정도로 작다.

측정시간중의 온도변화는 식(4)에서 보듯이 점도에 영향을 준다. 온도 1도 변화시 점도의 변화는 약 2%이므로, 본 실험에서 0.02°K 의 온도불확도는 약 0.03%의 점도 불확도를 주고 이는 다시 약 $0.0001 \mu\text{m}$ 의 지름측정 불확도를 준다. 이것은 점도의 최대변화에 따른 지름측정 오차이므로 점도변화에 의한 확장불확도는 $0.0001 \cdot 2/3 = 0.00007 \mu\text{m}$ 이다.

한편, 식(6)으로부터 산란인자의 미분은 다음식과 같다.

$$\frac{\Delta q}{q} = \frac{\Delta n}{n} + \frac{\Delta \lambda}{\lambda} + \frac{\Delta \theta}{2 \tan(\theta/2)} \tag{11}$$

알려진 폴리스티렌구의 굴절을 1.588 및 레이저파장 488.0 nm에 의한 불확도는 각각 0.1%, 0.01% 이하로 무시할 수 있다. 그러므로 산란인자 q 의 불확도는 주로 θ 의 불확도에 기인한다. 산란각의 불확도는 주로 시료용기의 정렬과 유한한 수광각(0.098°)에서 비롯된다. 정렬오차에는 고니어미터의 정확도 20.9초(0.006°), 시료용기의 정렬방법에 따른 오차(0.009, 0.002°), 기계적 원통가공오차에 의한 센터링오차(0.004°), 그리고 시료용기 및 데카린용기의 진원도에 의한 오차(0.006°, 0.02°) 등이 있다. 각도오차성분들은 가능한 최대오차들이며 이들의 합성오차(제곱합의 제곱근)는 0.1°가 되는데 이는 다른 각도오차요인은 유한한 수광각에 의한 오차에 비해 무시할 정도로 작음을 말해 준다. 그러므로 산란각의 가능한 최대오차는 0.1°가 되며 이로 인한 입자지름 최대측정오차는 식(11) 우변의 마지막 항으로부터 $\theta = 25^\circ$ 에서 $0.002 \mu\text{m}$ 가 된다. 최대불확도는 표준불확도의 3배정도(신뢰구간 99%에 해당)이므로 산란각에 의한 확장불확도(k=2)는 $0.0013 \mu\text{m}$ 로 놓을 수 있다.

이완률 Γ 의 불확도는 주로 폴리스티렌구의 크기분산(size dispersion)에 기인한다. 입자의 지름분포가 좁은 가우스함수 형태이고 그 표준편차가 σ_d 일때 Γ 의 불확도에 의한 입자평균 지름의 불확도는 $\sigma_d/3$ 로 주어지는데,^[13] 본 실험에서 사용된 폴리스티렌구의 표준편차는 $0.003 \mu\text{m}$ (TEM 측정결과임)로 알려져 있으므로 입도측정의 불확도는 $0.001 \mu\text{m}$ 로 할 수 있다. 각 산란각도에서 산란함수 fitting 오차나 디지털 상관기의 시간정확도도 Γ 의 불확도요인이지만 무시할 수 있다. 이상 불확도에 의한 분석내용을 표로 정리하면 표 3과 같다. 결과적으로 공칭지름이 $0.3 \mu\text{m}$ 인 폴리스티렌구인 NIST SRM 1691의 평균지름은 $0.273 \mu\text{m}$ 이고 확장불확도(k=2)는 $0.006 \mu\text{m}$ (2.2%)이다. 이것은 NIST의 결과에 비해 계통불확도가 30%, 그리고 전체불확도는 15% 줄어든 것이다.

표 3. QELS를 이용한 0.3 μm 폴리스티렌구지름측정 불확도

불확도의 종류	불확도요인	확장불확도[μm]	cf. NIST
우연(random)	측정표준편차	0.006	0.0025
계통(systematic)	온도(T)	0.0000	0.0000
	점도(η)	0.0001	0.0003
	산란인자(q)	0.0013	0.0032
	이완상수(G)	0.002	0.0012
합성불확도(k=2)	$U_c = \sqrt{U_1^2 + U_2^2 + \dots}$	0.006	0.007

참고문헌

V. 결론 및 토론

NIST SRM 1691(0.269±0.007 μm: TEM; 0.275±0.007 μm: QELS)을 측정하여 평균지름이 0.273 μm±0.006 μm의 결과를 얻었다. 본 측정결과는 NIST의 측정결과와 서로의 불확도 내에 일치한다. 측정불확도는 비슷한 값을 가지지만 표 3에서 보듯이 불확도성분의 크기는 서로 큰 차이를 보이고 있다. 본 측정에서는 우연오차가 크고 계통오차는 무시되는 반면에 NIST의 결과에서는 우연오차 및 계통오차가 각각 절반 정도씩을 차지하고 있다. 본 실험에서 시료용기의 정렬시스템을 특별히 보완하여 계통오차를 대폭 줄일 수 있었던 반면 스펙클의 크기가 검출개구의 크기보다 매우 작아서 검출신호의 신호대 잡음비가 작아진 것으로 판단된다. 이것은 측정시간을 줄이기 위함이었는 데 보다 정확한 측정을 위하여 이 부분에 대한 보완이 필요함을 알수 있었다. 향후 QELS를 이용하여 0.1 μm, 0.03 μm의 순서로 폴리스티렌구의 지름측정연구를 수행할 계획이다.

감사의 글

이 논문에서 사용된 써미스터를 교정하고 시료용기의 온도 측정에 도움말씀을 주신 표준과학연구원 온도그룹의 감기술 연구원께 감사드립니다.

[1] A. Diebold, "Metrology Roadmap : A Supplement to the National Technology Roadmap for Semiconductors," Technology transfer# 94102578A-TR, SEMATECH, Jan. 25, 1995.

[2] "Standard Reference Materials Catalog 1995-96," N. M. Trahey eds., NIST Special Publication 260.

[3] P. D. Kinney, *et al.*, "Use of the Electrostatic Classification Method to Size 0.1 μm SRM Particles-A Feasibility Study," J.R. NIST, 96, 147 (1991).

[4] K. Ehara, *et al.*, "Quasi-Millikan Method for Absolute Size Measurement of Monodisperse Particles," J. Aerosol. Sci., 27, Suppl. 1, S315 (1996).

[5] T. R. Lettieri *et al.*, NBSIR 88-3730 (1988).

[6] T. R. Lettieri, "Dimensional Calibration of the NBS 0.3-μm-Diameter Particle-Sizing Standard," J. Coll. Interf. Sci. 127, 566 (1988).

[7] S. D. Duke, "Calibration of Spherical Particles by Light Scattering using Photon Correlation Spectroscopy," Particulate Science and Technology, 7, 223 (1989).

[8] B. Chu, *Laser Light Scattering*, (Academic Press, New York, 1974).

[9] B. Berne and R. Pecora, *Dynamic Light Scattering*, (John Wiley and Sons, New York, 1976).

[10] "CRC Handbook of Chemistry and Physics(60th Edition)," R. Weast, ed., CRC Press, Boca Raton, FL, 1979, pp. F-51.

[11] D. Napper and R. Ottewill, J. Coll. Int. Sci., 19, 72 (1964).

[12] B. N. Taylor, *et al.*, "Guidelines for Evaluating and Expressing the Uncertainty of NIST Measurement Results," NIST TN 1297 (1994).

[13] D. Koppel, J. Chem. Physics. 57, 4814 (1972).

Uncertainty improvement in measurement of mean diameter of 0.3-μm-diameter polystyrene sphere by using quasi-elastic light scattering

Byong Chon Park and Myung Sai Chung

Length Group, Korea Research Institute of Standards and Science, P.O.Box 102, Yusong, Taejeon 305-600

(Received May 18, 1998, Revised manuscript received June 25, 1998)

Quasi-elastic light scattering is utilized to measure the mean diameter of the 0.3 μm-diameter polystyrene sphere. The mean diameter of the polystyrene sphere is required to be known within the uncertainty of a few per centages. The systematic error has been considerably reduced by improving the system for the angle alignment and temperature measurement of cell. NIST SRM 1691 (0.269±0.007 μm: TEM; 0.275±0.007 μm: QELS) is measured to be 0.273 μm±0.006 μm in mean diameter. Detailed description is given of the improved method and the resultant uncertainty, and the comparison of results with NIST is followed.