

## 이차이온질량분석기의 원리와 지질학적 응용

최 변 각

서울대학교 지구과학교육과

### Secondary Ion Mass Spectrometry: Theory and Applications in Geosciences

Byeon-Gak Choi

Department of Earth Science Education, Seoul National University

**요 약:** 이차이온질량분석기는 고속으로 가속된 일차이온을 고체 시료 표면에 충돌시켜, 이차이온을 발생시킨 후 질량분석 장치를 통해 분석하는 장치이다. 시료에 충돌하는 일차이온빔의 크기를 마이크론 단위까지 줄여 미세영역에 대한 분석이 가능하므로 이온현미분석기라고도 불린다. 이차이온질량분석기의 정밀도와 정확도는 고전적인 질량분석기에 비해 떨어진다. 하지만, 극소량의 시료로 분석이 가능하며, 화학적 전처리 과정 없이 연마편을 이용하여 매우 좁은 영역에서 동위원소의 분포를 연구할 수 있다는 장점이 있다. 지구화학/우주화학 분야에서 이차이온질량분석기의 활용은 최근 급속히 증가하고 있으며, 주로 (1) 수소, 탄소, 산소, 황 등의 안정동위원소 연구, (2) 함 우라늄/토륨 광물의 절대연령측정, (3) 광물 내 미량원소의 분포 연구, (4) 선태양계 광물 발견 및 이들의 동위원소 연구 등에 사용되고 있다.

**핵심어:** 이차이온질량분석기, 이온현미분석기, 안정동위원소, 절대연령측정, 미량원소, 선태양계 광물

**Abstract:** Secondary ion mass spectrometry (SIMS) uses focused high-speed primary ions to produce secondary ions from sample surface that are analyzed through a mass filter. SIMS is often called as ion microprobe, since it offers a micrometer-scale spatial resolution. Although the precision and accuracy of SIMS are not as good as many conventional mass spectrometers, it has several advantages such as small sample-size requirement, high spatial resolution and capability of *in-situ* analysis. In the field of geochemistry/cosmochemistry, SIMS is widely used for (1) stable isotope geochemistry of H, C, O, S, etc., (2) geochronology of U/Th-bearing minerals, (3) lateral distribution of trace elements in a mineral, and (4) discovery of presolar grains and investigation of their isotopic compositions.

**Key words:** Secondary ion mass spectrometry, ion microprobe, stable isotopes, geochronology, trace elements, presolar grains.

## 서 론

이차이온질량분석기(Secondary Ion Mass Spectrometry)는 고속으로 가속된 일차이온(primary ion)을 고체 시료 표면에 충돌시켰을 때 시료 표면에서 방출되는 이차이온(secondary ion)을 질량분석 장치를 통해 분석하는 기기다. 시료 표면에 충돌하는 일차이온 빔의 크기에 따라 마이크론(micro-meter) 단위 영역에 대한 미세분석이 가능하므로 이온현미분석기(ion microprobe)

라고 불리기도 한다.

이차이온질량분석기가 처음 고안된 것은 1960년대로 지질학 분야에서 폭 넓게 활용되고 있는 전자현미분석기(Electron Microprobe)와 거의 같은 시기이지만, 정량화의 어려움 때문에 비교적 최근에 와서야 지질학 분야에서 본격적으로 사용되기 시작했다. 현재 보급된 이차이온질량분석기의 대부분은 반도체 회사와 같이 미세영역에서 시료 표면의 미량성분의 분석이 필요한 분야에서 운용하고 있으며, 극히 일부가 지구화학/우주

\*Corresponding author: Tel. 82-2-880-7778, E-mail. bchoi@snu.ac.kr

화학(Geochemistry/Cosmochemistry)을 포함한 지질학 분야에서 활용되고 있다. 지질학 분야에서 이차이온질량분석기의 활용 분야는 크게, 1) 수소, 탄소, 질소, 산소, 황 등의 안정동위원소 연구(Deloule *et al.*, 1991; Valley and Graham, 1991; Choi *et al.*, 1998a), 2) 저어콘, 모나자이트, 인회석(apatite), 갈렙석(allanite) 등의 함 우라늄/토륨 광물(U/Th-bearing minerals)의 연대 측정(Compston *et al.*, 1984; Sano *et al.*, 1999), 3) 운석(meteorites)에서 발견되는 선태양계 광물(presolar grains)의 동위원소 연구(Nittler *et al.*, 1994; Choi *et al.*, 1998b, 1999) 그리고, 4) 광물 내 미량원소의 분포 연구(Zinner and Crozaz, 1986; Hinton, 1990) 등으로 세분할 수 있다.

이 논문의 목적은 이차이온질량분석기의 기본 원리를 간단히 살펴보고, 현재 활발히 연구되고 있는 대표적인 지질학적 응용 사례를 소개하는데 있다. 따라서, 기기에 대한 자세한 설명이나 각 응용분야에 대한 구체적인 이론적인 배경 등에 대한 설명은 생략하거나 가능한 한 간단히 기술하였다. 이차이온질량분석기를 소개하는 대표적인 기존 논문으로는 Shimazu and Hart (1982), Reed(1984), Zinner(1989), Ireland(1995) 등이 있다.

### 기본원리와 구성

#### 이차이온질량분석기의 구성

이차이온질량분석기는 일차이온을 생성시키는 일차

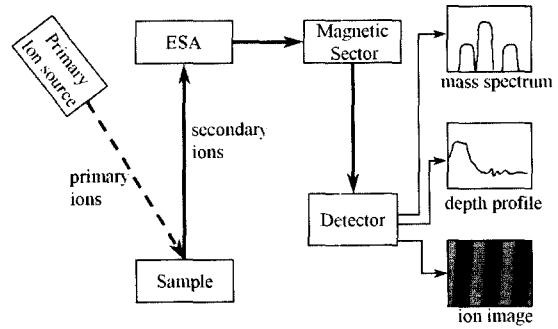


Fig. 1. Schematic diagram of secondary ion mass spectrometry. ESA represents electrostatic analyzer.

이온 발생장치(primary ion source), 생성된 일차이온을 시료까지 운반하는 일차칼럼(primary column), 시료로부터 이차이온이 생성되고, 가속되는 시료 장착부(sample chamber), 생성된 이차이온을 에너지차와 질량차 등에 의해 걸러내고 검출기(detector)까지 운반하는 이차칼럼(secondary column), 그리고 선별된 이차이온의 양을 측정하는 검출부로 구분된다(Fig. 1).

#### 일차이온의 생성과 운반

이차이온질량분석기는 일차이온을 발생시키기 위해 듀오플라즈마트론(Duoplasmatron)과 표면이온화 일차이온발생장치(surface ionization primary ion source) 등을 이용한다(Fig. 2). 듀오플라즈마트론은 주로 산소 이온을, 표면이온화일차이온발생장치는 주로 세슘(Cesium)

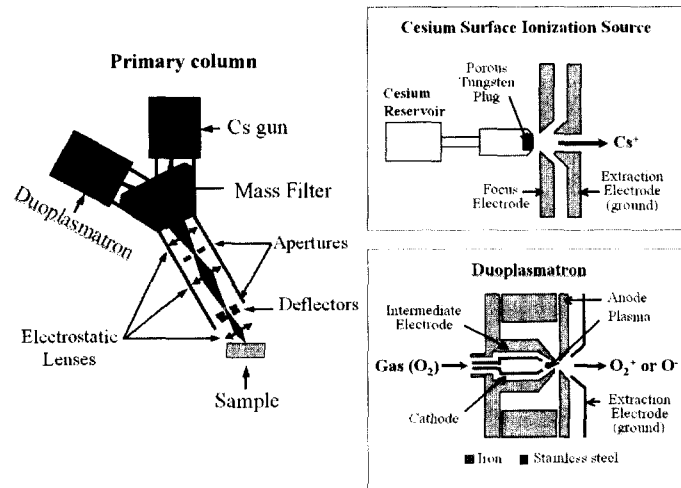


Fig. 2. Primary ion sources and primary column of secondary ion mass spectrometry. Primary ions are deflected and focused on the sample by mass filter, electrostatic lenses and deflectors. Apertures are used in order to control the primary beam intensity.

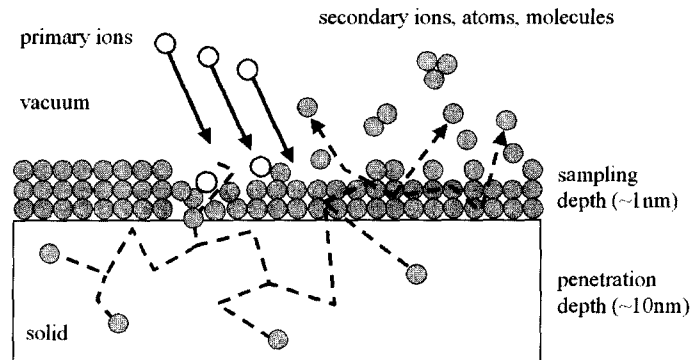


Fig. 3. A cartoon showing the sputtering of solid sample by high-energy primary ions and generation of secondary ions, atoms and molecules.

이온을 발생시키기 위해 사용된다. 원소마다 일차이온의 종류에 따라 생성되는 이차이온의 양에 커다란 차이가 있으며, 그 차이는 수천-수만 배에 달한다. 그러므로, 대부분의 이차이온질량분석기는 두 종류의 일차이온발생장치를 모두 갖추고 분석에 적합한 일차이온을 선택할 수 있도록 하고 있다. 일반적으로 음이온의 형태로 분석하고자 할 때는  $^{133}\text{Cs}^+$ 를, 양이온의 형태로 분석하고자 할 때는  $^{16}\text{O}$ 를 일차이온으로 사용하게 된다. 생성된 일차이온은 가속 전압에 의해 일차칼럼을 통과하여 시료로 운반된다(Fig. 2).

### 스퍼터링(Sputtering)

일차이온은 약 350 km/s의 고속으로 시료 표면에 충돌한다. 시료 준비는 전자현미분석기와 마찬가지로 표면을 연마 처리한 후, 시료 표면의 전기 전도성을 높이고 등전위차를 얻기 위해 탄소 또는 금으로 코팅하는 것으로 충분하다. 고속의 일차이온이 고체시료 표면에 충돌하게 되면 충돌에너지가 시료 표층부의 입자들에 전파되게 되고 일부 입자들은 결합팔(bonding)을 끊고 시료에서 방출되게 된다. 이러한 현상을 스퍼터링(sputtering)이라 부른다(Fig. 3). 충돌에너지가 전파되는 깊이는 약 10 nm에, 입자가 방출되는 깊이는 약 1 nm에 불과하다. 방출된 입자 대부분은 중성의 원자 또는 분자들이지만, 일부는 이온의 형태로 방출된다(Sigmund, 1983). 따라서, 시료 표면에 적절한 전압(4.5~10 kV)을 걸어주게 되면 방출된 이차 이온들은 질량 분석 장치를 향해 가속되게 된다. 스퍼터링에 의해 특정 원소가 이온화 되는 정도를 이온화 효율(ionization efficiency)이라고 한다. 이온화 효율이 일반적으로 매우 낮으며, 일차이온의 종류, 시료의 구조와 성분 등에 크게 의존한다는 사실은 이차이온질량분석기에서 얻어

진 결과의 정량화를 어렵게 하는 대표적인 요인들이다. 스퍼터링 현상을 이용하므로, 액체나 기체 시료는 이차이온질량분석기로 분석할 수 없으며, 고체 시료의 경우에도 헬륨(He), 네온(Ne), 아르곤(Ar) 등 불활성 기체는 스퍼터링에 의해 이온화 되지 않기 때문에 분석할 수 없다.

### 질량분석

스퍼터링에 의해 생성되어 가속된 이차이온은 질량 분석장치를 통과하여 걸러진 후 검출기로 운반된다. 이차이온질량분석기는 일반적으로 고체시료를 화학적 처리과정 없이 바로 분석한다. 따라서, 표면에서 생성되는 이차이온의 종류는 매우 다양하며, 이 때문에 이차이온질량분석기의 검출기에 도달하는 신호(질량스펙트럼)는 매우 복잡하여 분석을 어렵게 만드는 요인이 된다. 이를 극복하기 위하여, 일반적인 질량분석기에 비해 분해능이 좋은 대형 편자장 장치(magnetic sector)를 장착한다. 또한, 분자이온의 간섭을 최소화하기 위해 질량과 에너지에 의해 이중으로 이차이온을 걸러내는 이중초점방식(double focusing method)을 채택하기도 한다(Shimizu, 1978).

질량분해능(mass resolving power: MRP)은 측정하고자 하는 질량(M)을 분리하고자 하는 질량차( $\Delta M$ )로 나눈 값이다. 예를 들어, 산소 동위원소 중  $^{17}\text{O}$ 를  $^{16}\text{OH}$ 와 분리하기 위해서는 최소 5,000의 질량분해능이 필요하다. 즉,

$$\text{MRP} = \frac{M}{\Delta M} = \frac{M(^{17}\text{O})}{M(^{16}\text{OH}) - M(^{17}\text{O})} = \frac{16.99931}{17.00274 - 16.99931} \cong 5,000$$

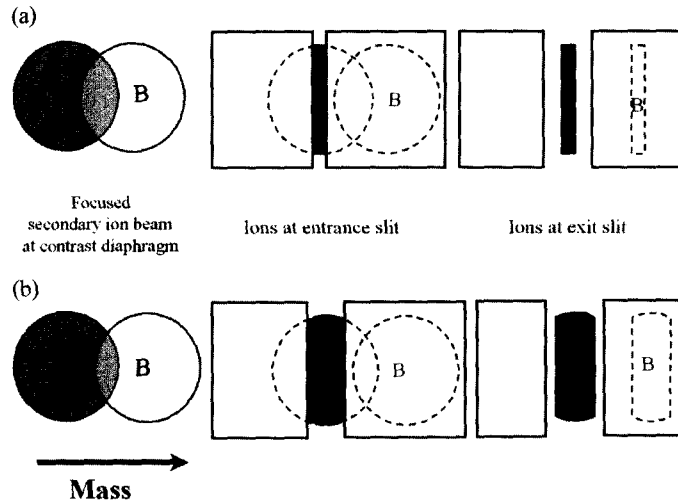


Fig. 4. Shapes of secondary ions at various positions in SIMS, where (a) with a smaller magnet and (b) with a larger magnet. Ion images A and B represent the ion signal to be measured and the nearby interference, respectively. It can be seen that SIMS with a smaller magnet must filter more ion signals to remove the interference.

검출기로 들어오는 인접한 질량 사이의 물리적인 거리는 반지름이 큰 편자장 장치를 사용할수록 그리고, 편자장 장치와 검출기 사이의 거리가 멀수록 커진다. 하나의 질량분석기에서는 편자장 장치의 반지름과 검출기까지의 거리는 고정되어 있으므로, 질량분해능을 크게 하기 위해서는 슬릿을 이용하여 이차이온의 일부를 걸러내야 한다(Fig. 4). 따라서, 생성된 이차이온이 검출기까지 도달하는 비율, 즉, 운반 효율(transmission efficiency)은 질량분해능을 크게 할수록 떨어진다. 또한, 같은 질량분해능에서는 규모가 큰 질량분석기일수록 운반효율이 좋으므로, 미량원소를 분석하는데 유리하다.

**검출**

일반적으로 이차이온질량분석기는 파라데이컵(Faraday cup)과 전자증폭기(Electron multiplier), 두 종류의 검출기를 모두 장착하고 있어, 이차이온의 강도에 따라 검출기의 종류를 선택할 수 있다. 따라서, 주성분원소로부터 적게는 ppm(100만분의 1) 또는 ppb(10억분의 1) 이하의 미량원소까지 분석할 수 있다. 최근 생산되는 대형 이차이온질량분석기의 경우 다중 검출계(multi-collector system)를 사용하여 동시에 최대 5개의 동위 원소를 분석할 수가 있다. 복수의 검출기를 사용하는 경우에는 각 검출기의 검출 효율(detection efficiency)에 대한 보정이 반드시 필요하다.

**정량화**

이차이온질량분석기의 단점 중 하나는 스퍼터링 현상에 대한 물리적 이해가 부족해 정량화에 어려움이 있다는 것이다. 일차이온의 세기(intensity), 검출기에서 측정되는 이차이온의 세기, 그리고 알고자 하는 성분의 농도와의 관계를 간단한 수식으로 표시할 수 있다.

일차이온의 세기가  $\dot{N}_p$  (particle/sec)이고 시료의 원자 밀도가  $n$ (atoms/cm<sup>3</sup>), 스퍼터링에 의해 단위시간 당 방출되는 시료 내 원자의 개수를  $\dot{N}$ 이라고 하면, 단위시간당 침식되는 시료의 부피  $\dot{V}$ 는,  $\dot{V} = \dot{N}/n = \dot{N}_p Y_{total}/n$ 으로 쓸 수 있다. 여기서  $Y_{total}$ 은 총 스퍼터링 효율(total sputtering yield)이며,  $Y_{total} = \dot{N}/\dot{N}_p$ 와 같다. 스퍼터링 효율은 일차이온 세기와 일차이온의 진입각도(impinging angle), 그리고 시료의 화학성분, 구조, 밀도 등의 함수이며, 일반적으로 1보다 크다 (Gnaser and Oechsner, 1989).

시료의 부피  $V$ 내의 어떤 원소 A의 원자농도(atomic concentration,  $C(A)$ )는  $n'(A)/n$ 와 같다. 그러므로, 단위시간당 스퍼터링에 의해 방출되는 원소 A의 수는,  $N^s(A) = n'(A)\dot{V} = C(A)n\dot{V} = C(A)\dot{N}_p Y_{total}$ 이며, 여기서 위 첨자 s는 스퍼터링에 의해 방출된 원자를 의미한다. 스퍼터링의 초기에는 선택적 스퍼터링(preferential 또는 non-stoichiometric sputtering) 때문에 방출되는 물질의 성분비는 시료와 다를 수 있다. 하지만, 일정한 시간이 지나고 나면, 평형이 이루어져 시료의 성분과

일치하게 된다. 즉,  $C^s(A) = C^r(A) = c(A)$ 가 되므로,  $N^s(A) = C(A)N_p Y_{total}$ 가 된다.

스퍼터링에 의해 방출된 원자 A의 총 개수는 A를 포함하고 있는 모든 원자와 분자 수의 합이다. 즉,  $N^s(A) = \sum_j i_j N^s(M_j)$ 이다.

여기서,  $N^s(M_j)$ 는 단위시간당 방출된 원자 또는 분자  $M_j$ 의 수이며,  $i_j$ 는  $M_j$ 내에 있는 원자 A의 수이다. 어떤 원자와 분자  $M_j$ 는 여러 전자가( $q$ )를 가질 수 있다 (즉,  $q=0, \pm 1, \pm 2, \pm 3$  등). 특정 전자가  $q$ 를 가질 확률을 라고 하면, 전자가  $q$ 를 갖는 단위시간당 방출된 원자 또는 분자의 수,  $N^{s,q}(M_j) = \alpha^q(M_j)N^s(M_j)$ 이다.

생성된 이차이온 중 일부만이 검출기에 도달하게 되며,  $f$ 를 기기의 총효율이라고 하면, 측정된 이차이온의 세기는,  $N^m(M_j) = f \times N^{s,q}(M_j)$ 이다. 기기의 총효율은 다시 기기의 운반효율  $\tau$ 와 검출기의 검출효율  $\eta$ 로 나눌 수 있다(즉,  $f = \tau \times \eta$ ).

위의 식들을 정리하면 이차이온질량분석기의 일반식 (general SIMS equation)이 얻어진다.

$$c(A) = \frac{1}{N_p Y_{total}} \sum_j \frac{N^m(A)}{\alpha^q(A) \cdot \tau \cdot \eta}$$

많은 경우, 스퍼터링에 의해 형성된 이온들은 분자 이온(molecular ions) 상태보다는 원자이온(atomic ions)의 상태로 방출된다(즉,  $j=1$ ). 이 경우에는 좀 더 간단히 아래와 같이 표현할 수 있다.

$$c(A) = \frac{1}{N_p Y_{total}} \frac{N^m(A)}{\alpha^q(A) \cdot \tau \cdot \eta}$$

위의 식에서  $c(A)$ 는 알고자 하는 값이며, 나머지는 이론적으로 측정이 가능하므로 특정 원자 A의 성분비를 구할 수가 있다. 하지만 실제 분석에 있어는 위 식에 포함된 여러 함수들은 정확히 측정하는 것이 매우 어려우므로, 표준시료를 사용하게 된다. 위 식을 표준시료에 대해 바꿔 쓰면 아래와 같다.

$$c^r(A) = \frac{1}{N_p Y_{total}^r} \frac{N^{m,r}(A)}{\alpha^{q,r}(A) \cdot \tau^r \cdot \eta^r}$$

여기는 위 첨자  $r$ 은 각 함수의 표준시료에 대한 값을 나타낸다. 검출기에서 측정되는 시료와 표준시료의 이차이온의 세기의 비는 아래와 같다.

$$I(A,r) \equiv \frac{N^m(A)}{N^{m,r}(A)} = \frac{c(A)}{c^r(A)} \times N_p(A,r) \times Y_{total}(A,r) \times \alpha^q(A,r) \times \tau(A,r) \times \eta(A,r)$$

여기서  $(A,r)$ 은 시료와 표준시료에 대한 각 함수의 비를 나타낸다.  $Y_{total}$ 과  $\alpha^q$ 는 시료에 따라 달라지지만, 시료와는 무관한 기기의 분석 조건인  $N_p$ ,  $\tau$ ,  $\eta$ 는 일정하게 유지할 수 있다. 이 경우, 위 식을 알고자 하는 시료 내의 원자 A의 농도를 구하는 식으로 고쳐 쓸 수 있다.

$$c(A) = c^r(A) \frac{N^m(A)}{N^{m,r}(A)} \times Y_{total}(A,r) \times \alpha^q(A,r)$$

시료와 표준시료의 성분과 구조가 정확히 일치하는 경우에는  $Y_{total}(A,r)$ 과  $\alpha^q(A,r)$  또한 1이다. 시료에 따라 스퍼터링 효율과 이온화 효율이 달라지는 현상을 기질효과(matrix effect; Slodzian, 1982)라고 하며, 시료와 표준시료의 성분과 구조가 정확히 일치하지 않는 경우에는 기질효과에 대한 보정이 필요하다(Eiler *et al.*, 1997).

### 종류 및 장단점

이차이온질량분석기는 1 ng 이하의 시료로도 분석이 가능해 일반적으로 수 mg 이상의 시료가 필요한 다른 질량분석기에 비해 극소량의 시료로도 분석이 가능하다는 장점이 있다. 또한, 스퍼터링에 의해 이차이온을 발생시키는 분석기술은 시료표면에 도달하는 이차이온의 크기를 매우 작게 조절하여 마이크론 단위의 좁은 영역에 대한 미세분석을 가능하게 한다. 이차이온질량분석기와 다른 질량분석기의 차이점이며, 이차이온질량분석기의 최대 장점 중 하나는 분석하고자 하는 원소에 대한 화학적 전처리 과정이 필요 없이 연마편이나 연마박편 상의 광물을 직접 분석(*in-situ analysis*)할 수 있다는 것이다(Fig. 5). 따라서, 광학현미경에서 얻어지는 암석학적 정보, 전자현미분석기 등 다른 표면 분석기기에서 얻어지는 광물화학적 정보와 이차이온질량분석기에서 얻어지는 동위원소 정보를 1:1로 비교할 수 있다.

이차이온질량분석기의 단점으로는 정량화의 어려움, 복잡한 질량 스펙트럼에 따른 질량 간섭 등이 있다. 정량화의 어려움은 가능한 한 분석하고자 하는 시료와 동일한 조성과 구조를 갖는 표준시료를 사용하

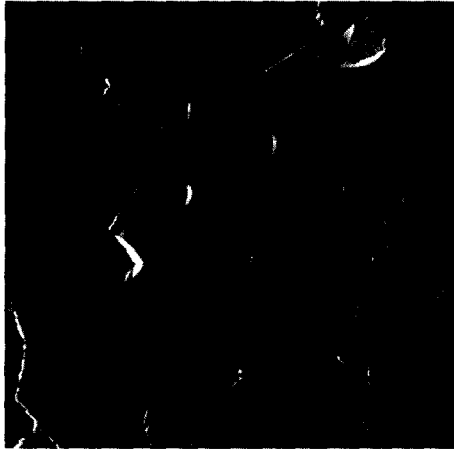


Fig. 5. A secondary electron image of magnetite and silicates in the Semarkona chondrite. Two sputtered craters in magnetite were produced as a result of SIMS measurements. The diameters of craters are approximately 15  $\mu\text{m}$ .

여, 질량 간섭 문제는 높은 질량분해능을 사용하거나 이중 초점 방식을 이용하여 부분적으로 해결 가능하다. 앞서 설명한 바와 같이 질량분해능을 크게 하면서도 운반효율을 높게 유지하게 위해서는 기기를 대형화 시켜야 한다.

양이온을 분석할 때 양이온이 시료에서 빠져나가면서 시료 표면은 음으로 대전된다. 음이온을 분석하는

경우에는 반대 현상이 나타난다. 시료 표면이 일차이온과 같은 극을 갖게 되므로, 일차이온을 편향 시키게 되고, 심한 경우 일차이온을 분석하고자 하는 위치에서 완전히 벗어나게 하므로 분석이 불가능해진다. 탄소나 금으로 시료 표면을 코팅하는 것으로 이러한 문제점을 부분적으로 해결할 수는 있다. 하지만, 음이온을 분석하는 경우에는 음이온 뿐 아니라 전자가 시료에서 방출되므로, 특히 비전도체 시료의 경우 코팅으로는 이를 완전히 해결할 수 없다. 이 경우에는 전자총(electron flood gun)을 이용하여 전자를 인위적으로 시료 표면에 공급해 주는 방법을 사용하게 된다(Lorin, 1992).

현재 널리 사용되는 이차이온질량분석기는 소형 기종인 프랑스 카메카의 f-계열(Cameca 3-f, 4-f, 5-f, 6-f), 대형 기종으로는 카메카 1270(Cameca ims 1270) (Fig. 6)과 호주국립대학교(Australia National University)에서 개발한 고감도-고분해능-이온현미분석기(Sensitive High Mass Resolution Ion Microprobe: SHRIMP) (Fig. 7) 등이 있다. 질량분석기의 규모는 편자장 장치의 회전 반경(turning radius)으로 나타낼 수 있는데, 카메카 f-계열의 경우 0.127 m, 카메카 1270은 0.585 m, SHRIMP는 1 m의 회전 반경을 갖는다. 대형 기종의 경우 소형 기종에 비해 약 6,000 정도의 질량분해능에서 운반효율이 10배 이상 높다. 카메카 기종은 주로 산소 이온( $^{16}\text{O}^+$ )을 발생시키는 듀오플라즈마트론과 세슘 이온( $^{133}\text{Cs}^+$ )을 발생시키기 위한 표면이온화 일차이온발

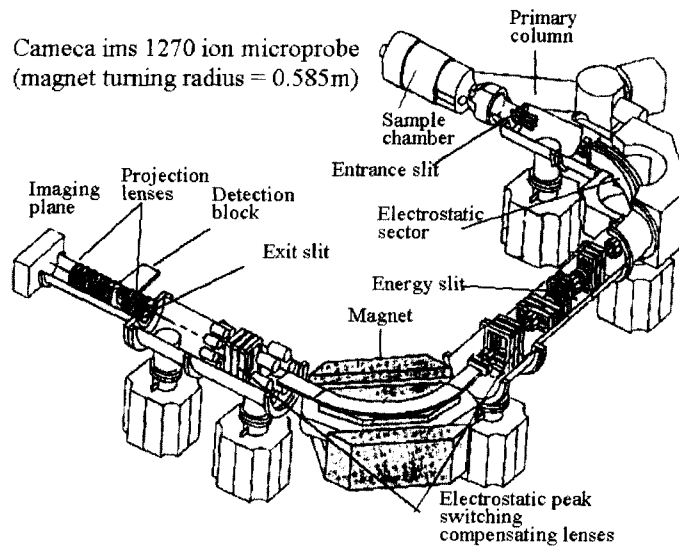


Fig. 6. Schematic diagram of the Cameca ims 1270. The instrument is capable of both negative and positive secondary ion measurements.

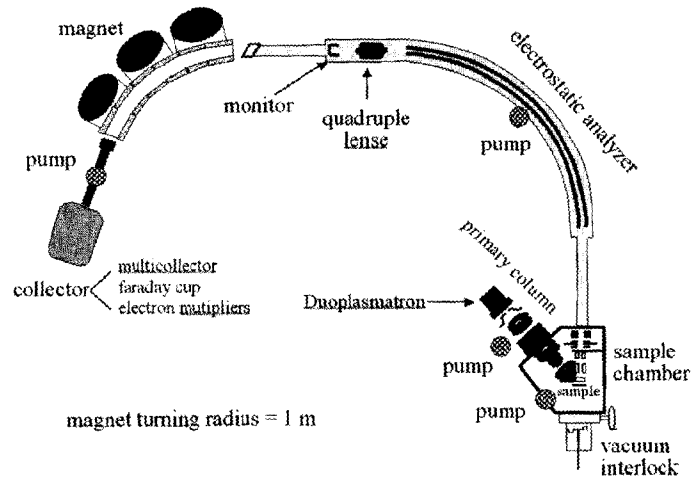


Fig. 7. Schematic diagram of Sensitive High Mass Resolution Ion Microprobe (SHRIMP). Main application of the instrument is *in-situ* U-Th/Pb age dating of zircon and monazite.

생장치를 모두 가지고 있으며, 전자총을 장착하고 있어, 음이온과 양이온을 모두 분석할 수 있는 반면, SHRIMP는 일반적으로 듀오플라즈마트론만을 일차이온 발생장치로 사용하며, 전자총이 없어 일반적으로 음이온은 분석하는데 불리하다. 이는 SHRIMP가 양이온의 형태로 분석을 수행하는 함 우라늄/토륨 광물의 연대 측정을 위해 고안되었기 때문이다(Clement *et al.*, 1977).

### 이차이온질량분석기의 활용

이차이온질량분석기는 지질학 분야 뿐만이 아니라, 재료공학, 금속공학, 반도체 연구 및 생물학 분야에도 활용이 가능하며, 그 외에도 고체시료에서 원소와 동위원소 함량을 측정하고자 하는 거의 모든 분야에 응용될 수 있다. 지질학 분야에서 소형 기종은 안정동위원소와 미량원소의 수평, 수직적인 분포를 연구하는데 널리 이용된다. 대형 기종의 경우 이외에도 함 우라늄/토륨 광물의 절대 연령 측정에 이용되고 있다.

#### 안정동위원소 분석

지질학 분야에서 이차이온질량분석기를 이용하여 연구하는 안정동위원소로는 수소, 보론, 탄소, 산소, 황, 칼슘, 티타늄 등이 있다.

수소동위원소 분석에는 일반적으로 O가 일차이온으로 사용되며, H<sup>2+</sup>와 D<sup>+</sup> 이온을 분리하기 위해서는 약 1,000의 질량분해능이 요구된다. 중수소의 함량이 상대

적으로 매우 적기 때문에(지구의 평균 D/H 비는 0.00015576; Hagemann *et al.*, 1970), 이차이온질량분석기로는 10% 이하의 정밀도를 얻기가 매우 힘들다. 이 경우,  $\delta D$  값의 범위가 수 천 %에 달하는 운석 시료의 수소동위원소 연구에는 어려움이 없으나,  $\delta D$  값이 -200에서 +20% 범위를 갖는 지구상의 암석 연구에는 한계가 있을 수 있다(Deloule *et al.*, 1991).

보론은 질량수가 10과 11인 두 안정동위원소를 가지며, <sup>10</sup>B/<sup>11</sup>B 비의 평균값은 0.24726이다(De Bièvre and Debus, 1969). 일차이온은 O가 주로 사용되며, <sup>10</sup>BH<sup>+</sup>을 <sup>11</sup>B<sup>+</sup> 신호에서 분리하기 위해서는 2,000 정도의 질량분해능이 필요하다. Chaussidon and Albaredo (1990) 등은 전기석(tourmaline) 내의 보론 동위원소비를 1% 이내의 정밀도로 분석하여 보고하였다.

탄소는 <sup>12</sup>C와 <sup>13</sup>C 두 개의 안정동위원소를 갖는다. PDB(Pee Dee belemnite)의 <sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C비는 0.011237이며(Craig, 1957), <sup>12</sup>CH<sup>+</sup> 이온과 <sup>13</sup>C 이온을 분리하기 위해서는 약 3,500의 질량분해능이 필요하다. 탄소분석에는 O와 Cs<sup>+</sup>가 모두 일차이온으로 사용될 수 있지만, 일반적으로 Cs<sup>+</sup>을 이용하는 것이 좀 더 높은 이온화효율을 보인다.

산소는 <sup>16</sup>O, <sup>17</sup>O, <sup>18</sup>O 세 안정동위원소를 가지며, 표준해수(standard mean ocean water: SMOW)의 <sup>17</sup>O/<sup>16</sup>O 비는 0.0003828(Holmden *et al.*, 1997), <sup>18</sup>O/<sup>16</sup>O 비는 0.0020052(Baertschi, 1976)로 보고되어 있다. 일반적으로 지구상의 시료의 경우 <sup>18</sup>O/<sup>16</sup>O 비만을 측정하게 되는데, 이는 균질한 조성으로부터 안정동위원소분배가

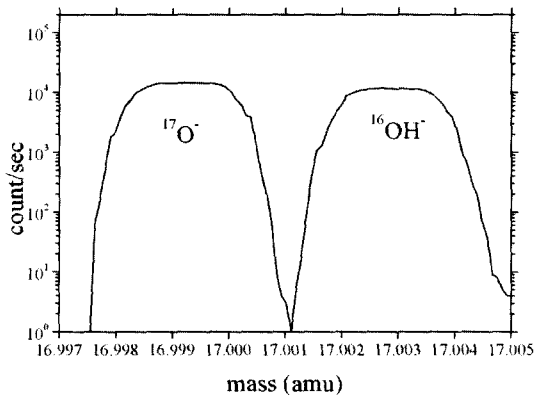


Fig. 8. A mass scan of  $^{17}\text{O}^-$  and  $^{16}\text{OH}^-$  on a magnetite grain at mass resolving power of 6,500 using the Cameca ims 1270. The  $^{16}\text{OH}^-$  peak is completely resolved from the  $^{17}\text{O}^-$  peak.

이루어진 경우  $^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$  비는  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  비로부터 계산이 가능하기 때문이다(Becker and Clayton, 1976). 하지만, 운석 시료의 경우에는 균질한 조성에서 출발한 것이 아니기 때문에  $^{16}\text{O}$ ,  $^{17}\text{O}$ ,  $^{18}\text{O}$  모두를 분석해야 하며, 이 경우  $^{16}\text{OH}^+$ 를 분리하기 위해 6,000 정도의 높은 질량분해능이 요구된다(Fig. 8). Valley and Graham (1991, 1992)과 Choi *et al.*(1998a)은 각각 변성암과 운석에 포함된 자철석(magnetite)의 산소동위원소 조성을 분석하여, 단일 결정 내에서도  $\delta^{18}\text{O}$  값이 10% 가까이 차이가 난다는 결과를 보고하였다. 이러한 분석 결과는 공존하는 광물들의 산소동위원소비를 고전적인 방법으로 분석하여 산소동위원소지온계(oxygen isotope geothermometry)를 적용할 때 매우 세심한 주의가 필요함을 시사하고 있다.

이외에도 황(Eldridge *et al.*, 1987; Macfarlane and Shimizu, 1991), 칼슘과 티탄(Ireland, 1990) 등의 안정 동위원소 연구에도 이차이온질량분석기가 활용되고 있다.

**연대측정**

이차이온질량분석기를 이용하면 저어콘, 모나자이트, 인회석, 갈렙석 등 우라늄과 토륨을 함유한 광물에 대한 연대 측정이 가능하다(Compston *et al.*, 1984; Sano *et al.*, 1999). 단일 광물 내에서도 10-30  $\mu\text{m}$  크기의 영역에 대해 점분석(spot analysis)을 수행하므로, 복잡한 생성 역사를 기록하고 있는 광물 시료의 연대 측정에 매우 유용하게 사용된다. 이차이온질량분석기로 우라늄/토륨-납 연대측정을 하는 경우, U-Th/Pb 비와 납의 동위원소비를 동시에 측정하게 된다.

이차이온으로는 O가 이용되며, 우라늄, 토륨, 납의 동위원소 신호로부터 미량원소와 희토류원소가 수소 등과 결합한 분자이온을 분리해 내야 하므로, 매우 높은 질량분해능이 요구된다. 따라서, 높은 질량분해능에서 운반효율이 낮은 소형 기종으로는 함 우라늄/토륨 광물의 연대 측정이 불가능하다. 일반적으로 6,000 정도의 질량분해능이 사용되는데, 이 경우에도 수소화합물(hydrides)은 완전히 분리해 내지 못한다. 예를 들어,  $^{207}\text{Pb}^+$ 에  $^{206}\text{PbH}^+$  신호가 일부 포함되는 것을 피할 수 없으며, 이 경우 측정된  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  비는 실제보다 커지게 된다. 이차이온질량분석기에서는 가벼운 원소가 선택적으로 많이 이온화 되는 기기에 의한 동위원소분별(instrumental mass fractionation)이 일어나는데, 이러한 효과는  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  비를 실제보다 적게 만들어  $^{206}\text{PbH}^+$ 의 간섭에 의한 효과를 어느 정도 상쇄시키는 결과를 가져온다. 이런 상쇄 효과와  $^{206}\text{PbH}^+$ 의 간섭 효과가 무시할 수 있을 정도로 매우 작다는 관찰 사실로부터 Compston *et al.*(1984)은 측정된  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  비를 그대로 사용하였다. 하지만, 생성 연대가 젊은 광물은  $^{206}\text{PbH}^+$ 의 간섭 효과를 보정해 주어야 한다. 이 경우  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  비를 알고 있는 표준시료를 측정하여  $^{206}\text{PbH}^+$  간섭 효과를 추정 후 시료에 적용하게 된다.

이차이온질량분석기를 이용하여 광물의 연대를 측정하는 경우 가장 큰 장점으로서는 크기가 작은 함 우라늄/토륨 광물이 하나만 발견되어도 연대를 측정할 수 있다는 점과, 하나의 광물 내에 복잡한 생성사가 기록되어 있는 경우 이를 밝힐 수 있다는 것이다.

**선태양계 광물 연구**

미분화운석(primitive meteorites 또는 chondrites) 내에서 크기는 수십 마이크론에서 작게는 1  $\mu\text{m}$  이하의 선태양계 광물(presolar grains)이 소량 포함되어 있다. 이들 광물은 태양계 이전에 존재했던 항성들에서 유래한 광물들로 태양계의 성인연구는 물론 항성의 진화와 항성에서의 핵융합반응을 연구하는데 매우 중요한 시료이다. 이차이온질량분석기는 선태양계 광물을 발견하고 이들의 탄소, 산소, 마그네슘, 규소, 티탄 등의 동위원소 조성을 연구하는데 활용되고 있다(Nittler *et al.*, 1994; Huss *et al.*, 1997; Choi *et al.*, 1998b, 1999).

**미량원소의 정량분석**

이차이온질량분석기는 광물 내의 미량원소의 함량을 구하는데도 사용된다. 하지만, 원소 간의 이온화 효율이 크게 다르며, 하나의 원소에 대해서도 시료의 종류에 따라 이온화효율이 달라지기 때문에 정량화가 매우



어렵다는 단점이 있다. 특히, 희토류 원소의 경우 수소와 결합한 분자이온 등에 의한 간섭 효과를 정확히 보정해 주기가 매우 어렵다. 간섭 효과를 최소화하기 위해서는 높은 질량분해능을 적용하고, 에너지 차에 의해 분자이온을 걸러내는 이중초점방식을 채택한다. 검출기에서 측정된 이온들의 세기를 농도로 환산하기 위해서는 표준시료를 사용하여 각 원소간의 이온화 효율에 대한 실험식을 구하는 방법을 사용한다. 예를 들어 주성분원소와 미량원소 사이의 이온화 효율에 대한 실험식을 표준시료를 이용하여 구하고, 시료의 주성분원소 함량을 전자현미분석기 등을 통해 측정한다면, 측정된 이온들의 세기를 농도로 환산할 수 있다(Zinner and Crozaz, 1986; Hinton, 1990).

### 이온영상분석

카메라 기종과 같은 일부 이차이온질량분석기는 이온현미분석기로서 뿐만 아니라 이온현미경(ion microscope)과 같은 역할을 수행할 수 있다. 따라서, 앞서 소개한 다양한 정량분석 영역 외에, 이차이온질량분석기는 시료 표면의 특정 이온에 대한 영상분석(image analysis)이 가능하다. 암석이나 광물 내 특정 원소의 분포는 흔히 전자현미경을 이용하여 얻어지는 X-선 영상(X-ray image)을 이용하여 연구된다. 이차이온질량분석기를 이용하면, 전자현미경을 통해서 얻은 수 없거나 매우 어려운 가벼운 원소와 미량원소에 대한 영상분석이 가능하며, 물론 특정동위원소에 대한 이온영상도 얻을 수 있다.

### 수평적 분포와 수직적 분포 연구

이차이온질량분석기는 특정 성분의 수평적 분포와 수직적 분포를 연구하는데 모두 사용될 수 있으며, 두 방법을 함께 사용하는 경우에는 3차원적 분포를 얻을 수 있다.

이차이온질량분석기를 이용하여 점분석을 통해 수평적 분포를 연구하는 경우, 공간 분해능(spatial resolution)은 일차 이온빔의 크기에 따라 결정되며, 일반적으로 5-30  $\mu\text{m}$  정도의 직경을 가지는 일차 이온빔이 사용된다. 최근, Kunihiro *et al.*(2001)은 초소형 검출기를 이차원적으로 배열시켜 높은 공간분해능을 얻는 기법을 개발하였다. 이온영상분석과 유사하지만, 이 방법은 약 1  $\mu\text{m}$  정도의 공간분해능을 가지면서도 높은 정밀도를 보인다. 예를 들어, 산화물이나 규산염 광물의 산소동위원소비를 수 % 정도의 정밀도로 분석할 수 있다.

수직적 분포를 연구하는 경우(depth profiling)에는 일차 이온빔을 시료의 특정 위치에 장시간 고정시켜 스

퍼터링에 의해 시료가 깎여 나가면서 연속적으로 얻어지는 이차이온 신호를 검출하게 된다. 분석 후에 스퍼터링에 의해 깎여나간 총 깊이를 측정하면, 깊이에 따른 성분 변화를 구할 수 있다(Wilson *et al.*, 1989). 수직적 분포를 연구하는 경우에는 매우 짧은 시간 간격으로 이차이온 신호를 취합하기 때문에 상대적으로 정밀도는 점분석에 비해 크게 떨어진다. 정밀도는 분석하고자 하는 동위원소의 농도, 시료의 종류 등에 따라 달라지고, 이차이온을 취합하는 시간이 짧을수록(즉, 깊이에 따른 분해능을 크게 할수록) 떨어지며, 일반적으로 25% 이하의 정밀도를 얻기는 매우 힘들다(Wilson *et al.*, 1989, Ireland, 1995). 수직적 분포 연구는 주로 재료 공학, 특히 반도체 관련분야에서 많이 이루어지고 있다.

## 결 론

이차이온질량분석기는 하나의 기기를 다양한 연구 영역에 활용할 수 있다. 하지만, 일부 분석의 경우 고전적인 질량분석기나 미량원소분석 기법에 비해서는 정확도와 정밀도가 떨어진다. 또한 매우 고가의 기기이며, 상대적으로 운용이 매우 어렵다는 단점 등이 있다. 그럼에도 불구하고, 지질학 분야에 활용되는 이차이온질량분석기의 수는 최근 크게 증가하고 있다. 이는 불활성 기체를 제외한 거의 모든 원소를 분석할 수 있으며, 극소량의 시료에 대해서도 비교적 정확한 정량분석이 가능하다는 점, 연마편이나 연마박편 상의 수 마이크로 크기의 특정 영역에 대해 분석할 수 있으므로, 미시적 규모에서 안정 또는 방사성 동위원소의 불균질성을 연구하거나 미량원소의 분배와 확산 등을 연구하는데 매우 유용하다는 장점 등이 있기 때문이다.

## 감사의 글

이 논문에 대해 조언을 아끼지 않으신 서울대학교의 조문섭 교수와 부경대학교의 박계현 교수께 깊이 감사드립니다. 이 논문은 2000년도 학술진흥재단의 지원에 의하여 수행되었다(KRF-2000-015-DS0045).

## 참고문헌

- Baertschi, P., 1976, Absolute  $^{18}\text{O}$  content of standard mean ocean water. *Earth Planet. Sci. Lett.* 31, 341-344.  
 Becker, R. H., and Clayton, R. N., 1976, Oxygen isotope study of a Precambrian banded iron-formation. *Geochim. Cosmochim. Acta* 40, 1153-1165.

- Chaussidon, M., and Albarède, F., 1990. An ion microprobe study of secular variations in tourmalines. *Geol. Soc. Austr. Abstracts* 27, 18.
- Choi, B.-G., McKeegan, K. D., Krot, A. N., and Wasson, J. T., 1998a. Extreme oxygen-isotopic compositions in magnetite from unequilibrated ordinary chondrites. *Nature* 392, 577-579.
- Choi, B.-G., Huss, G. R., Wasserburg, G. J., and Gallino, R., 1998b. Presolar corundum and spinel in ordinary chondrites: Origins from AGB stars and supernova. *Science* 282, 1284-1289.
- Choi, B.-G., Wasserburg, G. J., and Huss, G. R., 1999. Circumstellar hibonite and corundum and nucleosynthesis in Asymptotic Giant Branch stars. *Astrophys. J.* 522, L133-L136.
- Clement, S. W. J., Compston, W., and Newstead, G., 1977. Design of a large, high resolution ion microprobe. Extended Abstract, Int. Conf. On SIMS, Muenster.
- Compston, W., Williams, I. S., and Meyer, C., 1984. U-Pb geochronology of zircons from lunar breccia 73217 using a sensitive high mass-resolution ion microprobe. *J. Geophys. Res. Suppl.* 89, B525-B534.
- Craig, H., 1957. Isotopic standards for carbon and oxygen and correction factors for mass spectrometer analysis of carbon dioxide. *Geochim. Cosmochim. Acta* 12, 133-149.
- De Bièvre, P. J., and Debus, G. H., 1969. Absolute isotope ratio determination of a natural boron standard. *Int. J. Mass Spectrom. Ion. Phys.* 2, 15-23.
- Deloule, E., Albarède, F., and Sheppard, S. M. F., 1991. Hydrogen isotope heterogeneities in the mantle from ion probe analysis of amphiboles from ultramafic rocks. *Earth Planet. Sci. Lett.* 105, 543-553.
- Eiler, J. M., Graham, C., and Valley, J. W., 1997. SIMS analysis of oxygen isotopes: matrix effects in complex minerals and glasses. *Chem. Geol/Isotope Geoscience* 138, 221-244.
- Eldridge, C. S., Compston, W., Williams, I. S., Walshe, J. L., and Both, R. A., 1987. In situ microanalysis for  $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$  ratios using the ion microprobe SHRIMP. *Int. J. Mass Spectrom. Ion. Proc.* 75, 65-83.
- Gneser, H., and Oechsner, H., 1989. Preferential sputtering of isotopes: Fluence and emission-angle dependence. *Physical Rev. Lett.* 63, 2673-2676.
- Hagemann, R., Nief, G., and Roth, E., 1970. Absolute isotopic scale for deuterium analysis of natural waters. Absolute D/H ratio for SMOW. *Tellus* 22, 712-718.
- Hinton, R. W., 1990. Ion microprobe trace-element analysis of silicates: measurement of multi-element glasses. *Chem. Geol.* 83, 11-25.
- Holmden, C., Papanastassiou, D. A., and Wasserburg, G. J., 1997. Negative thermal ion mass spectrometry of oxygen in phosphates. *Geochim. Cosmochim. Acta* 61, 2253-2263.
- Huss, G. R., Hutcheon, I. D., and Wasserburg, G. J., 1997. Isotopic systematics of presolar silicon carbide from the Orgueil (CI) chondrite: Implications for Solar System formation and stellar nucleosynthesis. *Geochim. Cosmochim. Acta* 61, 5117-5148.
- Ireland, T. R., 1990. Presolar isotopic and chemical signatures in hibonite-bearing refractory inclusions from the Murchison carbonaceous chondrite. *Geochim. Cosmochim. Acta* 52, 2827-2839.
- Ireland, T. R., 1995. Ion microprobe mass spectrometry: Techniques and Applications in cosmochemistry, geochemistry and geochronology. In *Advances in analytical geochemistry* (M. Hyman and M. W. Rowe eds.) JAI Press, pp. 1-118.
- Kunihiro, T., Nagashima, K., and Yurimoto, H., 2001. High precision mapping of O isotopes of a CAI, HN3-1, using SIMS with SCAPS. *Lunar Planet. Sci.* XXXII, #1585.
- Lorin, J. C., 1992. Oxygen isotope analysis on the CAM-ECA ims-300. *Chem. Geol/Isotope Geoscience* 101, 193-195.
- Macfarlane, A. W., and Shimizu, N., 1991. SIMS measurements of  $\delta^{34}\text{S}$  in sulfide minerals from adjacent vein and stratabound ores. *Geochim. Cosmochim. Acta* 55, 525-541.
- Nittler, L. R., Alexander, C. M. O'D., Gao, X., Walker, R. M., and Zinner, E. K., 1994. Interstellar oxide grains from the Tieschitz ordinary chondrite. *Nature* 370, 443-446.
- Reed, S. J. B., 1984. Geological applications of SIMS. In *SIMS IV*. (A. Benninghoven, J. Okano, N., Shimizu and H. W. Werner eds.) Springer-Verlag, pp. 451-455.
- Sano, Y., Oyama, T., Terada, K., and Hidaka, H., 1999. Ion microprobe U-Pb dating of apatite. *Chem. Geol/Isotope Geoscience* 153, 249-258.
- Shimazu, N., and Hart, S. R., 1982. Applications of the ion microprobe to geochemistry and cosmochemistry. *Ann. Rev. Earth. Planet. Sci.* 10, 483-526.
- Shimizu, N., 1978. Analysis of the zoned plagioclase of different magmatic environments: a preliminary ion-microprobe study. *Earth Planet. Sci. Lett.* 39, 398-406.
- Sigmund, P., 1983. Fundamentals of sputtering. In *SIMS IV*. (eds. A. Benninghoven, J. Okano, N., Shimizu and H. W. Werner), Springer-Verlag, pp. 2-7.
- Slodzian, G., 1982. Dependence of ionization yields upon elemental composition, isotopic variations. In *SIMS III*. (A. Benninghoven, J. Okano, N., Shimizu and H. W. Werner eds.), Springer-Verlag, pp.115-123.
- Valley, J. W., and Graham, C. M., 1991. Ion microprobe analysis of oxygen isotope ratios in metamorphic magnetite-diffusion reequilibration and implications for thermal history. *Contrib. Mineral. Petrol.* 109, 38-52.
- Valley, J. W., and Graham, C. M., 1992. Oxygen isotope measurement of magnetites. *Chem. Geol/Isotope Geo-*

- science 101, 173-176.
- Wilson, R. G., Stevie, F. A., and Magee, C. W., 1989, Secondary ion mass spectrometry: a practical handbook for depth profiling and bulk impurity analysis. Wiley Interscience 379pp.
- Zinner, E. K., and Crozaz, G., 1986, A method for the quantitative measurements of rare earth elements in the ion microprobe. Int. J. Mass Spectrom. Ion, Proc. 69, 17-38.
- Zinner, E., 1989, Isotopic measurements with the ion microprobe. US Geol. Surv. Bull. 1890, 145-162.
- 
- (2001년 11월 12일 접수, 2001년 11월 22일 채택)**