

CO와 H₂ 혼합기체에 대한 Quadrupole Mass Spectrometer의 감도 특성

신용현 · 홍승수 · 정광화

한국표준과학연구원
(1993년 8월 10일 접수)

Characteristics of Quadrupole Mass Spectrometer for Partial Pressure Measurement in CO-H₂ Gas Mixture

Y. H. Shin, S. S. Hong and K. H. Chung

Korea Research Institute of Standards & Science
(Received August 10, 1993)

요 약 - Quadrupole mass spectrometer는 부분압 측정 및 잔류기체 분석에 널리 이용되고 있는 장비이다. CO, H₂, Ar이 혼합되어 존재할 때 quadrupole mass spectrometer의 감도를 $10^{-4} \sim 10^{-8}$ torr 영역에서 측정하고 단일기체로 존재할 때의 감도와 비교하였다. 그 결과 일정한 부분압을 유지하고 있는 경우라도, 주위 분위기 기체 종류와 분위기 기체 압력에 따라 감도 변화가 심한 것을 알 수 있었다. 따라서 QMS를 부분압 측정이나 조성분석에 이용하기 위해서는 이에 대한 특성조사가 반드시 필요하다.

Abstract - Quadrupole mass spectrometer is a widely used instrument for partial pressure measurement and residual gas analysis. Sensitivities of QMS has been investigated over the pressure range of $10^{-4} \sim 10^{-8}$ torr for CO, H₂, Ar and their mixed gases. The dependence of the signal developed from a constant partial pressure trace gas as a function of the pressure of matrix gas was studied. The results demonstrated that sensitivities of CO, H₂ were greatly influenced by matrix gas species and pressure. Thus for all the quantitative applications, it is necessary to characterize quadrupole mass spectrometer carefully.

1. 서 론

최근 대부분의 진공 응용분야에서는 진공 시스템 내에서 파생되는 여러 현상들을 해석하기 위해서 용기내의 기체조성과 기체별 압력을 측정하는 것이 필요하게 되었다. 이를 측정하는 것이 부분압 측정기술이다. 부분압 측정에는 주로 mass spectrometer가 많이 쓰이는데 특히 quadrupole mass spectrometer (QMS)는 질량주사 조절이 쉽고 규격을 작고 가볍게 그리고 저렴한 가격으로 제작할 수 있어, 진공 챔버내의 부분압 측정 및 잔류기체 분석에 유용하게 쓰이며 널리 이용되고 있다. 그러나 널리 쓰이는 것에

비해 사용시 유의하여야 할 특성에 대한 조사결과는 잘 알려져 있지 않은 편으로 사용자들이 계기를 너무 믿는 경향이 있는 것도 사실이다. Mass spectrometer를 부분압 측정에 사용하기 위해서는 QMS의 출력값을 압력으로 환산하는 작업 즉 감도(sensitivity) 측정이 필요하다. 일부 QMS의 경우 아예 출력값이 부분압으로 표시되는 경우도 있고 일반적으로는 QMS의 기체별 출력값이 바로 부분압과 비례할 것이라는 가정하에 QMS를 사용하고 있는 경우가 많으나 실제 QMS의 감도는 기체 종류에 따라서 뿐 아니라 기기사용 이력, 동작 조건, 사용압력 범위에 따라 매우 심하게 변하는 것으로 보고되어 있다[1-8].

그러므로 QMS 출력값의 크기만으로 기체 조성을 정량적으로 파악하는 것은 매우 부정확하며, 직접 압력값으로 출력되는 QMS의 지시값을 그 기체의 부분압으로 믿는 것은 더욱 문제가 있다. 본 연구실에서도 quadrupole mass spectrometer의 기체 종류별, 동작 조건별, 감도 변화를 측정하고 그 결과를 발표한 바 있다[9-11]. 실제 상황에서는 이 data만으로는 정량적인 측정의 정확도에 있어 한계에 부딪치게 되는데 이는 진공펌프를 이용 고진공 상태를 만들었을 때 고진공 용기 안에 한 종류의 기체 종류만이 남아 있을 확률은 거의 없으며 두 가지 이상의 기체가 혼합되어 잔류하기 때문이다. 이렇게 기체가 혼합되어 있는 경우 QMS의 기체별 감도는 조성비에 따라 단일 기체로 존재할 때에는 또 달라진다는 것이 Ar, He, Kr 등 불활성 기체에 대해 측정 보고된 바 있으며[12, 13], 또 다른 실험에서는 기체가 일정한 부분압을 유지하고 있는 상황에서 비교적 활성이 적은 N₂, Ar, He 기체를 주입하였을 때는 별 변화를 보이지 않던 QMS peak별 출력값이 비교적 활성이 큰 CO, O₂ 등을 주입하자마자 10%까지 변한다고 보고하고 있다. 그 뿐 아니라 이런 변화 경향은 일정하게 나타나는 것이 아니고 기기별로 증가 혹은 감소하는 심한 기기 의존성을 보인다[7]. 실제로 고진공 시스템에서 가장 문제가 되는 잔류가스는 CO와 H₂이다. 본 연구에서는 CO와 H₂ 혼합가스에 대하여 조성비를 바꾸어 가며 QMS의 감도를 측정하고 감도의 압력 의존성을 보았으며, 불활성 기체인 Ar과 섞었을 때 대해서도 감도를 측정 그 결과를 비교하였다. CO와 H₂의 반응에 의한 감도변화의 정량적인 해석을 위해서는 계속적인 연구가 필요하다.

2. 실험장치

혼합가스에 대한 QMS 감도 측정 실험장치는 초고진공 표준기의 원리에 따라 구성된 것으로 지난번 발표된 단일 가스에 대한 감도 측정장치[11]에 분위기 기체주입 포트를 한 개 더 붙이도록 개조한 것이다. 감도 측정장치는 교정 챔버, 배기 챔버, 측정 기체주입 챔버, 분위기 기체주입 포트로 구성되어 있다. 분위기 기체주입 포트는 variable leak valve를 통해 고순도 가스통 그리고 기체 순환용 rotary pump와 연결하였다. 그러므로 분위기 기체는 분위기 기체주입 포트를 통해 그리고 측정 기체는 측정 기체주입 챔버를 통해

교정 챔버에 각각 독립적으로 주입되도록 하였다. 혼합가스 감도 측정에 사용한 QMS는 Balzers사 QMG 420C model로 QMA125 analyzer에 대하여 혼합가스에 대한 감도 특성을 조사하였다. 이 analyzer의 기체별 감도는 미리 측정하였다. QMA125 analyzer의 이온전류 검출장치는 Faraday cup이며 질량 분리용 rod 직경이 6 mm 길이 100 mm이고 최고 검출 가능한 범위는 3×10^{-11} mbar 검출 가능 질량범위는 1~200이다. 측정시에는 IBM PC와 연결하여 Balzers Quadstar 420 software를 사용하였다. QMA는 두 개의 가스 주입 포트로부터 기하학적으로 같은 거리 같은 높이에 위치하고 있고 가스 주입 방향과 QMS pole 방향은 수직을 이루므로, 가스 주입시 주입된 가스가 직접 QMS에 영향을 주지 않도록 하였다. 배기 챔버와 교정 챔버 사이에는 conductance가 $C = 2.76(T/M)^{1/2}$ 인 orifice가 장착되어 교정 챔버내의 배기속도를 일정하게 하고 압력구배가 적도록 하였으며 입력은 선형성(linearity)이 좋다고 확인된 교정받은 extractor gauge로 측정하였다. 배기 펌프로는 Balzers TPU510 터보분자 펌프를 기본 펌프로 하고 titanium sublimation 펌프(T.S.P.)를 이용 최저 도달 진공도를 낮추는데 사용하였으며 측정시에는 T.S.P.는 가동시키지 않았다. 가스 주입 챔버에 연결된 이온 펌프도 주입 가스의 압력 조절시 불가피한 경우 외에는 연결된 metal 밸브를 닫고 사용하여 펌프에 의한 가스조성 변화가 생기지 않도록 하였다.

3. 감도 측정 실험

전체 시스템을 진공배기하고 교정 챔버는 290°C 가스주입 챔버는 220°C까지 온도를 올려 40시간 baking한 후 최저 도달 압력은 5.8×10^{-10} torr였다. Baking 중에 extractor gauge degassing과 T.S.P.의 initial degassing을 하였고 터보 분자펌프와 T.S.P.도 같이 baking하였다. QMA의 tuning 상태는 단일 기체별 감도 측정시 사용하였던 조건을 변경하지 않았으며 주 peak에 대해 peak 위치를 정확하게 맞추는 adjust 작업만 하고 사용하였다. 혼합가스의 종류별 간섭 효과를 보기 위해서 먼저 분위기 기체를 주입, 이 기체만으로 일정한 압력을 유지하도록 leak valve 유량을 고정시킨 상태에서 측정가스를 주입하기 시작, 측정가스의 압력을 높여가면서 각 압력별 감도를 측

정하는 방식을 택하였다. 분위기 기체주입시에는 고순도 가스통에 붙은 regulator를 이용 주입 line의 압력이 대기압보다 약간 높은 900 torr 정도의 압력을 유지하도록 한 상태에서, leak valve의 고압 포트쪽에 연결한 뒤 leak valve를 조절하여 분위기 기체만으로 1×10^{-7} torr 혹은 1×10^{-6} torr로 일정한 압력을 유지하도록 맞춰두고, 한 실험이 끝날 때까지 이 leak valve는 움직이지 않도록 하였다. 일단 분위기 기체의 압력이 안정되면 측정기체를 주입하여 압력을 10^{-4} torr 범위까지 증가시키며 감도 측정을 하였는데 챔버의 압력이 10^{-8} torr에서 10^{-4} torr까지 변한다 하더라도 leak valve 양단의 압력차이 변화는 $900 - 0.0001 = 899.9999$ torr에서 $900 - 0.00000001 = 899.99999999$ torr로 무시할 수 있을 만큼 적으므로 분위기 기체 주입용 leak valve의 conductance는 변하지 않는 것으로 생각할 수 있다. 이 방법을 사용하기 전에는 미리 일정한 비율로 섞어 놓은 혼합가스를 가스주입 챔버를 통해 주입하면서 감도 변화를 측정하고자 하였으나 이 경우 가스통에서부터 porous plug와 leak 밸브를 거치면서 생기는 conductance 차이, 점성흐름에서 분자흐름으로의 전환 등 고려해 주어야 할 요인이 많아 실제 교정 챔버에서의 기체 조성비를 정확하게 파악할 수 없었으며 측정된 data의 일관성을 얻을 수가 없었으므로, 두 개의 독립된 주입 포트를 이용하는 방법으로 바꾸었다. CO와 H₂를 섞기 전에 우선 Ar을 분위기 기체로 하여 CO와 H₂의 압력 변화에 따른 감도 변화 측정을 하였으며 그 후에 H₂를 분위기 기체로 하여 CO의 감도를 측정하고 다시 CO를 분위기 기체로 하여 H₂의 감도를 측정하였다. 측정순서를 정리하면 다음과 같다. 우선 최저 도달 압력까지 진공을 뽑고 가스주입 line의 진공도 뽑은 뒤 가스주입 포트에 달린 variable leak valve를 조절하여 분위기 기체를 주입, 10^{-5} torr까지 압력을 올렸다가 배기하는 과정을 반복하여 시스템 전체를 flush하였다. Flush 과정 중에 출력 전류가 나오는 질량값 별로 peak 위치를 미세조절하여 주는 adjust 작업을 software 기능을 이용하여 하였다. Flush가 끝나면 다시 variable leak valve를 조절하여 분위기 기체를 주입 일정한 압력 1×10^{-7} torr 혹은 1×10^{-6} torr를 유지시킨다. 압력이 안정되게 유지되면 이 상태에서 각 (m/e) peak별 지시값을 10초 간격으로 10번 측정된 값을 시간축으로 적분한 뒤 이 값을 다시 시

간으로 나누어 평균값을 취하였다. 적분과정은 software에 내장된 program을 이용하여 하였다. 분위기 기체주입 후의 측정이 끝나면 이때부터 분위기 기체주입 포트와 연결된 valve나 regulator는 건드리지 않고 측정 기체주입 포트를 이용해서 측정 가스를 주입 압력을 증가시킨다. 압력이 안정되면 같은 방법으로 전류값들을 측정하였으며 그 압력에서의 감도 측정이 끝나면 분위기 기체주입 포트는 그대로 유지시키고 측정가스의 압력을 다시 증가시켜 가면서 extractor gauge 측정 한계인 1×10^{-4} torr까지의 감도 측정을 하였다. 감도 측정이 끝나면 분위기 기체의 압력을 변화시키거나 분위기 기체와 측정 기체 종류를 바꾸어 처음부터 같은 과정을 반복하였다. 압력 측정에 사용한 extractor gauge의 경우 역시 혼합가스에 대한 교정은 안되어 있으므로 QMS 감도 계산시에는 우선 분위기 기체 주입시에는 분위기 기체에 대한 extractor gauge 감도로부터 압력을 환산하고, 분위기 기체의 압력은 유지하면서 측정 기체를 주입할 때 생긴 압력 증가는 순수하게 측정가스에 의해 생긴 것으로 보고 순수한 측정 기체에 대한 extractor gauge 감도를 적용하여 구했다. 물론 extractor gauge 역시 혼합기체에 대해서 감도가 일정하지는 않다고 생각되며 앞으로 이에 대한 보완이 필요하다.

4. 실험 결과

측정 기체 x 에 대한 감도(sensitivity)는 각 (m/e) 값에 대해 QMS 평균 지시값 변화분을 압력 변화로 나누어 계산하였다.

$$S(x) = [I(x) - I_0(x)] / [P(x) - P_0(x)]$$

$I(x)$ 는 부분압 $P(x)$ 에서의 이온전류이며 $I_0(x)$ 는 분위기 기체만으로 압력 $P_0(x)$ 를 유지하고 있을 때의 이온전류이다. 이 값은 단순히 QMS 전류값이 압력에 비해 얼마만한 변화를 보이는가를 보기 위한 값으로, emission current가 바뀌면 따라 변하는 값이다. Ion gauge의 감도를 구할 때는 위의 식을 다시 emission current 값으로 나누어주므로 여기서 말하는 감도와는 의미가 다르다. Fig. 1은 Ar을 분위기 기체로 1×10^{-7} torr를 유지하도록 주입하고 있는 상태에서, 각각 CO와 H₂를 주입해 부분압을 증가시켜 가면서 Ar⁺에 해당하는 (m/e)=40에서의 QMS 지시값 변화를 측

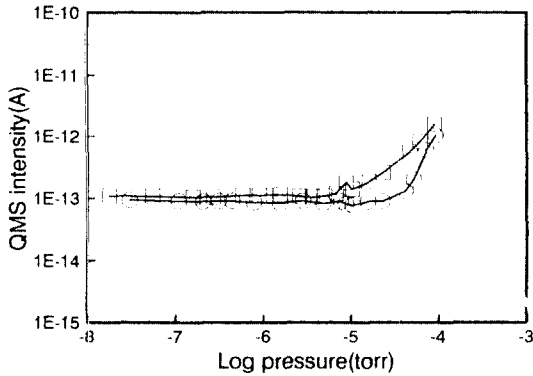


Fig. 1. QMS signal intensities of Ar⁺ developed from a constant Ar pressure 1×10^{-7} torr as the partial pressure of CO (□) and H₂ (○) is varied.

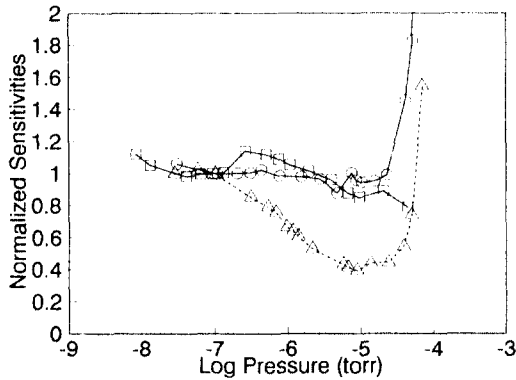


Fig. 2. Pressure dependance of QMS sensitivities in CO for various matrix gases (□: pure CO, ○: 1×10^{-7} torr Ar, △: 1×10^{-7} torr H₂).

정한 값이다. 여기서 x 축의 압력눈금은 측정 기체주입에 의한 extractor gauge reading 값의 증가분으로부터 구한 측정 기체의 부분압이다. Ar은 CO나 H₂ 압력 증가에 크게 영향을 받지 않는 것처럼 보이며 비교적 안정된 값을 지시하였다. 10^{-4} torr를 넘어가면서 전류지시값이 급격하게 증가하는 것을 볼 수 있다. 이것은 QMS가 직선성을 유지하는 압력 범위가 10^{-4} torr 정도까지 이므로 CO나 H₂ 영향 때문에 전류지시값이 급격하게 증가한 것이라고 할 수는 없다. 그러나 Ar과는 달리 CO와 H₂의 경우에는 분위기 기체에 의한 영향이 큰 것으로 나타났다. 차례로 Ar과 CO, Ar과 H₂, CO와 H₂ 혼합시켜 가면서 각각의 감도를 측정해 본 결과를 Fig. 2와 Fig. 3에 정리하였다. Fig. 2는 여러 기체 분위기 아래에서 CO의 부분압

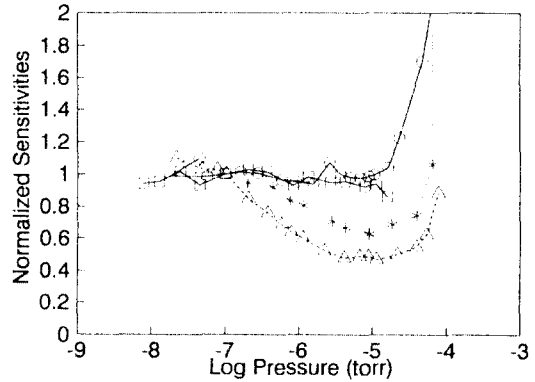


Fig. 3. Pressure dependance of QMS sensitivities in H₂ for various matrix gases (□: pure H₂, ○: 1×10^{-7} torr Ar, △: 1×10^{-7} torr CO, *: 1×10^{-6} torr CO).

증가에 따른 감도 변화를 1×10^{-7} torr에서의 감도값으로 normalize하여 정리한 것이다. 순수한 CO 단일 기체로 존재할 때와 분위기 기체로 Ar 혹은 H₂를 1×10^{-7} torr로 유지시켰을 때, 각각의 CO 부분압변화에 따른 감도 변화를 표시하였다. Ar 분위기에서는 CO 단일 기체로 존재하던 때와 비슷한 경향을 보인 반면 H₂와 섞었을 때는 감도 변화가 심하였으며 10^{-7} torr 영역부터 급격한 감도 감소현상을 볼 수 있었다. 마찬가지로 Fig. 3에 H₂의 부분압에 따른 감도 변화를 1×10^{-7} torr에서의 감도로 normalize하여 정리하였다. 순수한 H₂일 때와 Ar과 섞었을 때는 별 차이가 없는 반면 역시 CO 분위기하에서는 감도가 급격하게 줄어들었다. 분위기 기체의 압력과의 연관성을 보기 위해 CO 분위기 압력을 1×10^{-6} torr로 올리고 같은 실험을 해보았는데 Fig. 3에 표시된 대로 측정 기체의 압력의존 경향은 비슷했던 반면 감도 변화의 크기는 오히려 줄어들었다. 먼저 측정할 때의 분위기 기체나 시험순서가 측정에 주는 영향을 우려하여 같은 시험을 기체순서를 바꾸어 가며 하였을 때도 거의 일치하는 결과를 얻었다. CO와 H₂ 모두 10^{-7} torr 영역부터 감도가 줄어드는 것이 그 압력에서 CO와 H₂가 반응하여 다른 화합물을 만드는 것이 아닌가 하여 H₂O⁺에 해당하는 (m/e)=18에서의 전류지시값과 CH₃⁺에 해당하는 (m/e)=16에서의 전류지시값을 측정하였다. 측정압력이 높아짐에 따라 출력값이 증가하기는 하였으나 이것이 실제 화합물 생성에 의한 것인지 아니면 주위환경 변화에 따른 간접 효과 때문에 출력이

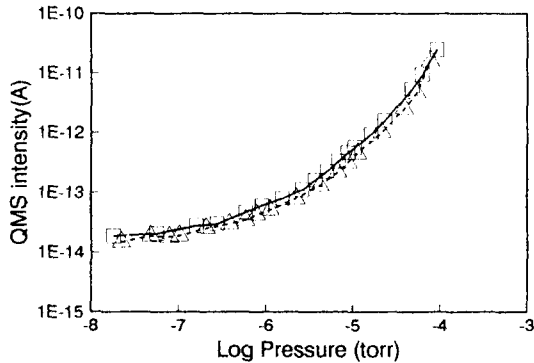


Fig. 4. QMS signal intensities of H_2O^+ as the partial pressure of H_2 is varied in different matrix gases (\square : 1×10^{-7} torr Ar, \triangle : 1×10^{-7} torr CO).

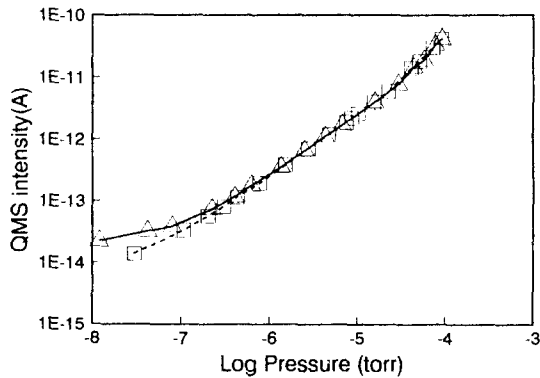


Fig. 5. QMS signal intensities of CH_4^+ as the partial pressure of H_2 is varied in different matrix gases (\square : 1×10^{-7} torr Ar, \triangle : 1×10^{-7} torr CO).

증가한 것인지를 구분할 수 없으므로 Ar 분위기일 때의 출력값과 비교하였다. 예상과는 달리 Fig. 4와 Fig. 5에서 보듯 특별한 차이를 볼 수 없었으며 H^+ ($m/e=1$), C^+ ($m/e=12$), O_2^+ ($m/e=32$)에서의 전류값에서도 마찬가지였다. 따라서 CO와 H_2 가 섞인 혼합 기체의 경우 서로 반응하여 H_2O 나 CH_4 를 생성하는 것만이 감도 변화의 원인이라고 말할 수 없다. 다만 간섭효과가 CO와 H_2 사이에도 있다는 것을 알 수 있었으며 이의 원인으로는 두 기체의 반응에 의한 화합물 생성 외에도 화합물 생성 후 고체벽에 흡착되는 경우, ion화 확률의 변화, 혹은 mass filter 과정에서 기기 표면에 흡탈착되는 기체효과, 이로 인한 mass filter나 collector에서 기체 이온에 의한 미세한 전위변화 등을 추측해 볼 수 있으나 이에 대한 정확한 원인을 찾지는 못하였다.

5. 결 론

Ar과 CO, Ar과 H_2 , CO와 H_2 가 한 챔버안에 혼합되어 존재할 때, 그 조성비를 바꾸어 가며 QMS의 감도를 측정하고 감도의 압력 의존성을 보았다. 고진공 시스템내에서 가장 흔하게 잔류하는 CO와 H_2 의 경우, 모두 단일 기체로 존재할 때나 불활성 기체인 Ar과 같이 혼합되어 있을 때보다 CO나 H_2 가 섞여 있을 때 감도 변화가 심했으며 10^{-7} torr 이상의 압력영역부터 감도가 감소하는 경향을 보였다. 일정 조성비에서 두 기체의 감도가 줄어드는 경향을 보이는 것이 H_2O 나 CH_4 기체가 생성되어 실제 CO와 H_2 가 줄어들었기 때문인가를 알기 위해 Ar과 섞은 경우를 비교해 보았으나 이 때문만은 아니라는 결과를 얻었으며, 정확한 간섭 효과에 대한 원인을 알기 위해서는 지속적인 연구가 필요하다. 앞서 발표한 QMS에 대한 감도 특성 결과와 본 연구 결과로 볼 때 QMS에 대한 정확한 특성 파악없이 이를 정량적인 측정이나 조성 분석에 이용하는 것은 곤란하며 QMS 이용 측정 data의 신뢰도 향상을 위해서는 보다 폭넓은 특성 조사 연구가 수행되어야 할 것으로 생각된다.

참고문헌

1. G. F. Weston, Ultra high vacuum practice (Butterworths, 1985), Chap. 5.
2. D. Lichtman, *J. Vac. Sci. Technol.* **A5**, 140 (1987).
3. P. H. Dawson, *J. Vac. Sci. Technol.* **A5**, 1709 (1987).
4. D. Lichtman, *J. Vac. Sci. Technol.* **A2**, 200 (1984).
5. D. J. Santeler, *J. Vac. Sci. Technol.* **A5**, 129 (1987).
6. R. E. Ellefson, D. Cain and C. N. Lindsay, *J. Vac. Sci. Technol.* **A5**, 134 (1987).
7. L. Lieszkovszky, A. R. Filippelli and C. R. Tilford, *J. Vac. Sci. Technol.* **A8**, 3838 (1990).
8. Partial Pressure Measurement in Vacuum Technology (edited by Balzers, 1989).
9. 정광화 등, 고진공 측정 및 응용 기술 개발 (한국표준연구소, KSRI-89-60-IR, 1989), Chap. 3.
10. 정광화 등, 초고진공 실현 및 진단 기술 개발 (한국표준과학연구원, KRIS-92-141-IR, 1992), Chap. 3.
11. 신용현 등, 한국진공학회지 **2**, 9 (1993).
12. W. E. Austin et al., *J. Vac. Sci. Technol.* **A5**, 2389 (1987).
13. F. M. Mao, *Vacuum* **37**, 335 (1987).