

고주파 글로우 방전을 이용한 GRIMM형 방전원의 특성 및 방출/흡광분석법 연구

서정기 · 우진춘†

한국표준과학연구원 무기분석실

(1994. 3. 3. 접수)

Characterization and Emission/Absorption Study of a Grimm-type Glow discharge source in the application of high frequency Glow Discharge

Jung-Gee Suh and Jin-Chun Woo†

Inorganic Analysis Lab., KRISS, Taejeon 305-606, Korea

(Received Mar. 3, 1994)

요약 : 전형적인 Grimm형 방전관을 제작하고 고주파 방전에 의한 금속 및 세라믹시료 분석에 적용하였다. 금속 알루미늄과 알루미늄에 대해 방출 스펙트럼을 관찰하였고 방전에 미치는 고주파의 전력과 알곤 기체의 압력에 대한 영향을 관찰하였으며, 시료와 접촉된 전극에 나타나는 DC-bias voltage를 확인하였다. 또한 SEM 사진을 관찰함으로써 rf-sputtering에 의한 알루미늄나 표면의 미세구조를 확인하였다. 저합금강(BAS 404-405) 중의 망간성분과 황동시료(NIST 1108-1117) 중의 아연성분에 대해 검량곡선을 작성한 결과 양호한 직선성을 보여 주었다.

Abstract : A conventional Grimm-type glow discharge source was constructed and applied to radio-frequency(13.56MHz) discharge for metal and ceramic analysis. We investigated the emission spectrum for aluminium and aluminium oxide and the influence of discharge operating paramaters including argon pressure, rf-power and DC-bias voltages at the sample-side electrode. Scanning Electron Microscope(SEM) also was used to investigate the effect of rf-sputtering on the microstructure formation of the aluminium oxide. Linear analytical calibration curves were constructed for Manganese and zinc element in samples of low alloy steel(BAS 401-405) and brass(NIST 1108-1117).

Key words : rf-Glow Discharge, Ceramic analysis, Emission spectrometry, Absorption spectrometry.

1. 서론

직류 글로우 방전을 이용한 흡광 분석법^{1,2,3}, 방출 분석법^{4,5}, 질량 분석법^{6,7}은 금속 시료의 분석시 재현성과 정확성이 탁월한 분석 방법으로 알려져 있다. 특히, 글

로우 방전 질량분석법으로는 금속 시료 중의 ppb 미량 분석이 가능하기 때문에 최근 많은 연구와 더불어 산업용 분석기로의 응용연구도 활발히 진행되고 있다. 그러나 직류 글로우 방전은 전기가 통하는 시료, 즉 전도성 시료에 국한되어 있어서 세라믹 등 비전도성 소

재에 대한 분석시 직접 응용되지 못하고 있다. 그간 비전도성 소재 분석시, 세라믹 분말과 전도성 구리 분말을 섞어서 만든 pellet형 시료를 직류 글로우 방전 분석 기술에 이용되어 왔으나^{8,9}, 시료 제작시 발생하는 시료 오염 및 플라즈마의 불안정성에 의해 많은 문제점을 야기시켜 왔다. 한편, 고주파 방전시 방전관 내의 유리벽이 sputtering되는 것을 발견한 이후¹⁰, 고주파 글로우 방전에 대한 많은 연구가 수행되어 왔으나, 이 연구는 오직 재료공학과 이와 관계된 분야에 국한되어 왔다.¹¹ 고주파 글로우 방전의 장점은 비전도성 소재가 전극으로 사용될 때, 시료가 sputtering되고 플라즈마를 형성할 수 있다는 것이다. 분석화학적 관점에서 볼 때 비전도성 소재가 sputtering 및 원자화 현상을 보이는 것은, 비전도성 소재를 분석할 수 있게 하기 때문에 매우 매력적인 현상임에 틀림 없다.

Coburn Kay¹²가 처음으로 라디오파(rf) 글로우 방전을 질량 분석법에 응용한 이후, Donohue와 Harrison¹³, 그리고 DuckWorth와 Marcus^{14, 15}가 rf 글로우 방전 질량분석법에 대한 응용 연구를 계속하였다. 최근에 Kawaguchi¹⁶와 Marcus^{17, 18}는 rf 글로우 방전/방출 분광법을 금속과 비전도성 소재 분석에 응용하였다. 또한, 본 연구 그룹¹⁹에서도 그 동안 Grimm형의 글로우 방전관을 이용한 rf 글로우 방전으로 세라믹 및 금속 소재의 방전특성과 방출 분광분석에로의 이용 가능성에 대한 연구를 계속하여 왔다.

본 연구에서는 Grimm형 방전관의 기본 특성을 그대로 유지하며, 원자흡광분석 및 방출 분광분석에 응용할 수 있게 제작된 분석용 글로우 방전관의 방전특성과 방출 및 흡광분석에 응용 가능성을 검토하였다. 제작한 방전관에 세라믹 또는 금속시료를 전극으로 rf 전력 200W 이상까지 안정한 플라즈마를 형성하였다. 또, 세밀한 최적화실험 후 금속소재에 대한 방출 분광분석 및 흡광분석에 의한 검량선을 작성하였고, 비전도성 시료에 대한 검량선 작성에 대한 가능성을 검토하였다. 끝으로, 비전도성 소재의 방전 결과 중에서 특이한 현상을 보이는 세라믹과 금속시료의 방출 스펙트럼 및 SEM 사진을 검토하였다.

2. 이론

재료공학에서, 고품질의 비정질 반도체를 만들기 위해서는 소재 표면에 충돌하는 입자에 에너지를 잘 조

정하는 것이 매우 중요한 것으로 알려져 있다.²⁰ 이와 마찬가지로, 소재의 조성분석을 위한 고주파 방전에서 시료가 sputtering되어야 하기 때문에, 시료에 충돌하는 입자의 에너지는 분석특성에 큰 영향을 미친다. 시료에 충돌하는 입자의 에너지는 플라즈마와 각각의 전극 전압과 큰 관계가 있으므로 시료와 전극, 그리고 플라즈마의 전압 분포를 예상하는 것은 매우 중요하다. 또한, 현재까지 조성분석에 많이 이용되어 온 직류 글로우 방전의 원리로부터 부도체전극에 방전현상을 설명할 수는 없다. 고주파 방전의 이러한 현상은 재료공학과 관련된 여러 문헌에서 잘 설명되고 있으나, 분석화학적 목적으로 이 현상을 이용한 예가 거의 없기 때문에 여러 가지 관계 문헌^{11,20}을 토대로 간략하게 설명하기로 한다.

2.1. 직류 자기 편기전압

직류글로우 방전에서, 시료의 한쪽 전극이 부도체일 때는 방전이 일어나지 않지만, 고주파 글로우 방전에서는 시료의 한쪽 전극이 부도체이더라도 방전이 일어나며, 이에 따른 플라즈마를 형성시키게 된다. 직류 글로

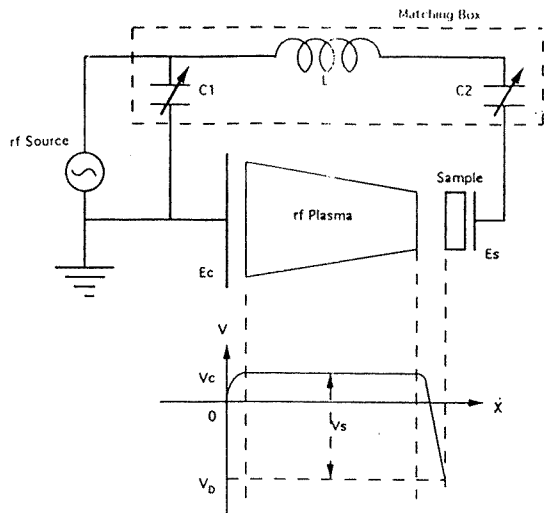


Fig. 1. Simplified circuit and potential distribution at the inner space of rf glow discharge chamber. (L, inductor; C1, C2, capacitors; Es, sample electrode; Ec, counter electrode; V_0 , DC self-bias voltage; V_c , voltage drop between plasma and counter electrode; V_s , Voltage drop between plasma and sample surface.)

우 방전의 관점에서, 두 개의 금속 전극에서 이루어지는 고주파 글로우 방전은 한 주기 동안 음극과 양극이 바뀌면서 두 번 발생된다고 설명할 수 있으나, 이것으로 부도체 전극에 의한 방전현상을 설명할 수는 없다. 따라서 부도체전극의 방전현상과 시료전극에 발생하는 직류 편기전압을 Butler와 Kino²¹의 이론을 토대로 간략하게 설명하기로 한다.

재료공학이나 분석화학에 이용하려 하는 글로우 방전관과 일반적으로 이에 사용되는 고주파 전원 및 matching부의 모양은 Fig. 1과 같다. 고주파 글로우 방전 회로의 경우, 일반적으로 시료전극(E_s)의 넓이는 반대 전극(E_c)에 비해 작다. 시료가 도체인 경우, 직류 전기적으로 시료전극은 콘덴서(C_2)에 의해 전원과 분리되어 있으며, 시료가 부도체인 경우에도 부도체의 정전용량과 콘덴서(C_2)에 의해 분리되었다고 생각할 수

있다. 이때 고주파 교류전원에서 Fig. 2와 같이 sine파의 교류전압이 인가되더라도, 시료 표면에는 콘덴서나 시료의 정전용량에 의해 상이한 전압이 발생된다. 한편, 일정한 전기장에서 질량이 m 이고 e 로 하전된 입자의 가속은 $f=Ee/m$ 식에 따라 이루어지며, 가벼운 입자일수록 같은 힘을 받을 경우 더 크게 가속되고, 같은 시간에 속도는 크게 된다. 따라서 시료 표면이 양으로 하전되는 반주기 동안에는 전자가 플라즈마로부터 시료 표면으로 이동하며, 음으로 하전되는 반주기 동안에는 양이온이 시료 표면으로 이동하게 되는데, 전자가 가볍고 속도가 크기 때문에 전자에 의한 전류량이 이온에 의한 전류량보다 크게 된다. 그러나 전극은 한 주기 동안에 중성을 유지하여야 하기 때문에 Fig. 2의 a와 같이 전원으로부터 sine파가 인가되더라도, 시료 표면의 전압은 직류전압(V_D)이 추가적으로 발생되어야만 중성을 유지할 수 있다. 즉, 시료 표면에 전압이(직류 자기 편기전압 포함) Fig. 2의 b와 같이 형성되어야, 반주기 동안에 전자에 의해 흐르는 전류와 다음 반주기 동안에 이온에 의해 흐르는 전류의 양은 같을 것이다. 이에 따라, 흐르는 총 전류량의 형태는 알 수 없지만 Fig. 2의 c와 유사한 모양을 유지할 것이다. 이와 같은 방법으로 부도체 표면에 고주파가 흐르게 되고 직류 편기 전압에 의한 sputtering 현상이 유지되게 된다.

2.2. 전극의 전압 분포

시료전극과 플라즈마 사이에 발생하는 전압과 마찬가지로 반대 전극과 플라즈마 사이에도 전압이 발생하는데, 이들 전압의 관계는 Koenig과 Maissel²²에 의해 처음 설명이 시도되었다. 이들은 이온들이 dark space에서 전극까지 충돌 없이 통과하며, 이온의 flux는 dark space에 형성된 공간전하에 의해 제한된다고 가정하고, sheath라고 알려져 있는 dark space에서의 이온 전류밀도(J)는 식 (1)과 같은 Child-Langmuir 공간전하의 법칙을 따른다고 생각하였다.

$$J = \frac{K V^{3/2}}{\sqrt{m} d^2} \tag{1}$$

식 (1)에서, K 는 상수, m 은 양이온의 질량, V 는 dark space 사이의 전압, 그리고 d 는 dark space의 두께이다. 또한 두 개의 전극과 각각의 dark space 시

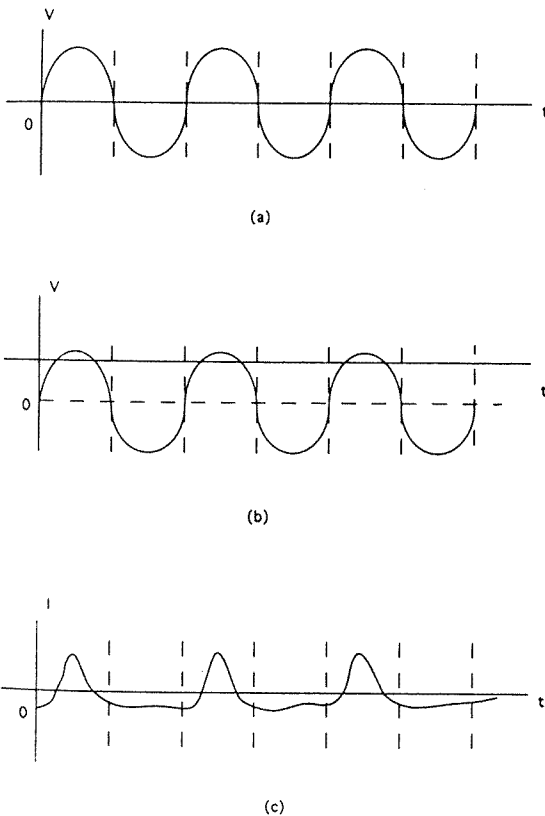


Fig. 2. Voltage at generator (a), Voltage at sample surface (b) and Expected current at sample surface (c).

에서 흐르는 이온전류의 밀도가 균일하고 같다고 하고 각각의 dark space의 전압분포가 평행 콘덴서의 원리를 따른다면, 식 (1)을 이용하여 식 (2)를 유도할 수 있다.

$$\frac{V_s}{V_c} = \frac{A_c^4}{A_s^4} \tag{2}$$

식 (2)에서 V_s 와 V_c 는 시료전극과 반대 전극의 플라즈마에 대한 전압이며, A_s 와 A_c 는 각 전극의 넓이이다 (Fig. 1 참조). 식 (2)로부터 다음과 같은 사실을 알 수 있다. 첫째, 넓이가 작은 전극에서 큰 sheath 전압이 발생한다. 둘째, 구조적으로 두 극의 크기가 불균형인 경우 전압은 넓이의 4승에 반비례한다. 셋째, 전극이 접지되었을 때도 sheath 전압이 전극에 나타난다. 두 개의 전극 중에 어느 것도 접지시킬 수 있으나, 분석화학적인 응용에서 시료의 반대 전극을 접지시키게 된다.

그러나 Maniv는 두 전극의 이온 전류가 같다고 가정하고, 식 (3)과 같이 발생 전압이 전극 넓이의 2승에 반비례하는 것으로 유도하였다.

$$\frac{V_s}{V_c} = \frac{A_c^2}{A_s^2} \tag{3}$$

이러한 모델들은 고주파 방전 시스템에서 잘 적용될 수 있지만 이것을 적용하는 데는 몇 가지 문제점이 있을 수 있으며, 특히 높은 압력에서 심각히 나타난다고 알려져 있다.

3. 실험

3.1. rf 글로우 방전관

개략적인 글로우 방전관의 모양을 Fig. 3에 도시하였으며, 이에 대한 설계는 종래의 Grimm형 방전관의 모양을 준용하였다.⁴ 특히, 이 방전관에는 원자흡광 분석기의 속빈음극 램프로부터 빛을 통과시키기 위하여 지름 15mm의 광로를 시료 표면으로부터 6mm 전방에 시료 표면에 평행한 방향으로 만들었다. 일반적인 실험에서, 시료가 닿는 전극과 반대 전극과의 거리는 150 μ m로 고정하였고, 시료 표면이 플라즈마에 노출되는 부분의 직경은 7mm로 만들었다. 방출빛을 통과시키기 위해서는 석영창을 시료의 반대편에 설치하고, 원자흡

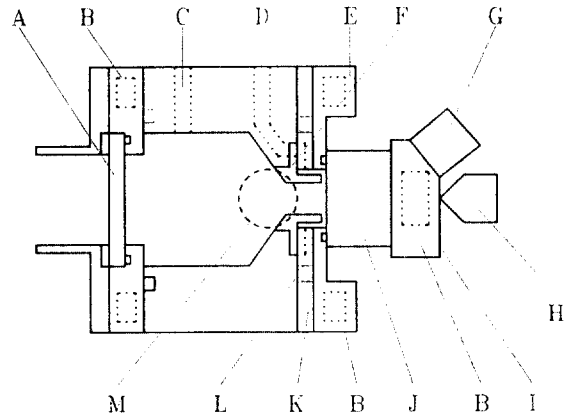


Fig. 3. Schematic diagram of glow discharge lamp for emission and absorption Spectrometry. (A, quartz window for AES ; B, cooling block ; C, vacuum pump ; D, gas inlet ; E, sample-side electrode ; F, counter electrode ; G, rf lead wire ; H, pushing rod ; I, brass block ; J, sample ; K, insulator ; L, teflon ; M, quartz window for AAS.)

광분석기의 중공음극 램프로부터 빛을 통과하기 위한 창을 양쪽에 2개 추가로 설치하여, 총 3개의 석영창을 장착하였다. rf 출력단은 시료 뒷편에 있는 황동편에 연결하였고 rf 접지는 반대 전극에 연결하였다. 발생 열의 효과적인 방출을 위하여 각 전극에는 냉각수가 통과하게 만들었으며, rf 출력단이 연결된 시료 뒤의 황동편에도 냉각수가 통과하게 만들었다. 방전시 사용된 분위기 가스로는 불활성 가스로서 고순도의 알곤을 사용하였다.

3.2. 사용 기기

rf 발생장치와 matching부는 두 짝의 기구를 사용하였다. 그 하나의 짝은 monochromator와 함께 사용된 RFS-002A(ULVAC, 13.56MHz, 250W)와 MB-002M(ULVAC)이며, 다른 한 짝은 Polychromator, 그리고 원자흡광분석에 사용된 RS-5S(RF Plasma Product, 13.56MHz, 500W)와 AM-5(RF Plasma Product, Auto-matching Unit)이다. Tuning부의 회로는 병렬 capacitor와 coil, 그리고 직렬 capacitor로 구성된 "L"형이다. MB-002M의 경우에는, 실험할 때마다 반사파가 0.5W 미만으로 유지되도록 하였다.

단색화 장치로는 Nikon P-250(f=250mm, 1200 grooves/mm)를 사용하여 방출 스펙트럼을 얻었다.

정량분석에 사용된 것은 원래 ICP 방출 분광 분석기 (Labtam Inc.)에 장착된 것을 사용하였으며, 측정된 방출선과 이 기기의 구조를 Table 1에 정리하였다. 원자흡광 분석을 위해서는 원자흡광 분석기(Instrumentation Laboratory Inc., IL-251)의 burner부를 제거하고 방전관을 장착한 후 실험하였다. 시료전극에 발생하는 DC 전압을 측정하기 위해서는 직렬 choke coil ($80\mu\text{H}$), 그리고 접지된 1000 pF capacitor 사이를 input impedance가 10 Mohm 인 DVM으로 측정하였다.

Table 1. Wavelength and Specificaiton of the polychromator used for quantitative appliation.

Specification	style	Vacuum-type, direct -reading spectrometer
	grating	2160 grooves/mm
	focal length	1m
	primary slit	$20\mu\text{m}$
	secondary slit	40, 75 and $150\mu\text{m}$
Wavelength (unit, nm)	Carbon	191.10
	Chromium	267.72
	Copper	324.75
	Manganese	257.61
	Molybdenum	202.03
	Nickel	341.47
	Phosphorus	178.20
	Sulfur	180.70
	Silicon	288.15
	Vanadium	311.07

3.3. 시료 가공

세라믹 시료 중 alumina, zirconia, 그리고 silicon nitride는 소결체를 이용하였으며, 1mm 두께의 편편한 면으로 가공하기 위해서는 다이아몬드 가공기와 paste를 사용하였고, 사용하기 전 acetone으로 세척하였다. 철강 및 황동 시료는 두께에 상관 없이 700 mesh alumina 종이로 연마 후 사용하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1. 초기 실험

Grimm형의 글로우 방전관을 사용하여 rf 전력 $10\sim 50\text{W}$ 범위에서 초기 실험을 수행하였으나 방출 스펙트

럼의 강도와 sputtering 속도가 원자흡광분석의 목적에 적합하지 않았다. 그간 본 연구 그룹에서는 알곤의 방전압력이 약 2 torr 에서 sputtering 속도가 최대가 되고, rf 전력을 증가시키에 따라 증가함을 보고한 바 있다.¹⁹ 이에 따라 방출분석 및 흡광분석시 목적에 따라 이들을 조정함으로써 감도를 조정하였고, 200W 까지의 범위에서 실험을 할 경우에도 안정한 플라즈마를 형성시킬 수 있었다.

rf 글로우 방전에서 전극의 넓이가 방전 과정에 영향을 미치며 전극 넓이에 역관계를 가진다는 것은 잘 알려진 사실이다. 본 실험에서 플라즈마에 노출된 시료의 직경은 넓이는 약 0.5m^2 (직경, 약 7mm)이며, 반대편 전극의 유효 넓이는 약 20cm^2 정도였다. 따라서 이 구조의 전극 넓이 비율은 40이었다. 본 실험에서 사용된 impedance matching 시스템은 "L"형이며, 이러한 구조에서 200W 까지 안정한 플라즈마를 형성시킬 수 있었다.

높은 전력값에서 실험하는 경우에는 실험 중에 방전관, tuning box 및 전원의 위치에 따라 출력 impedance가 많이 변하는 것을 발견하였고, 200W 의 rf 출력 실험시 rf 잡음이 주변의 여러 control부 또는 컴퓨터에 심각한 영향을 끼쳤다. 따라서 방출 분광분석 실험시, 이러한 rf 잡음의 영향을 피하기 위하여 Faraday cage가 필수적으로 필요하였다. 본 실험에서 정량분석을 위해 사용된 polychromator에는 ICP용 Faraday cage가 있는 것이어서 본 실험 중에 사용하였으며, 200W 의 출력에서도 rf 잡음에 의한 작동 불능 상황이 발생하지 않았다. 또한, 원자흡광분석기도 rf 잡음에 의해 심한 간섭을 받았기 때문에, 분석기의 방전관 주위에 Faraday cage를 설치하여 흡광도를 측정하였다.

또한, 본 그룹에서는 세라믹 시료에 대한 rf 방전실험 결과 비전도성 시료의 sputtering 속도는 두께에 반비례하는 것을 보고한 바 있다. 이에 따라 여러 가지 ceramic에 대한 rf 실험시 비교적 얇게 1mm 의 두께로 가공하여 시료로 사용하였다.

4.2. 세라믹 시료의 직류 자기 편기전압

시료전극에 발생하는 직류 자기 편기전압은 이론에서 설명된 바와 같이, rf 방전 실험에서, 직류 전기적으로 단락되어 있는 시료전극 표면에 나타나게 된다. 세라믹 시료와 Grimm형 방전원의 rf 전력에 대한 각 압

력에서의 직류 자기 편기전압을 예상하기 위하여 silicon nitride 시료를 이용하여 측정하였다. 실제적으로 부도체 시료 표면에 발생하는 직류 자기 편기전압은 시료가 접촉하고 있는 전극의 직류 편기전압과 차이가 있을 수 있겠으나, 비례적인 값을 나타낸다고 가정할 수는 있다. 따라서 silicon nitride를 방전시키고 전원 전력 150W의 범위까지 각 압력값에서 전극의 직류 전압을 측정함으로써 직류 자기 편기 전압을 예상하였다. 본 실험에서 제작한 방전관의 두 전극 넓이 비율은 40이며, 이 방전관에 발생하는 직류 편기 전압을 Fig. 4에 정리하였다. 직류 편기전압은 일정 압력에서 rf 전력의

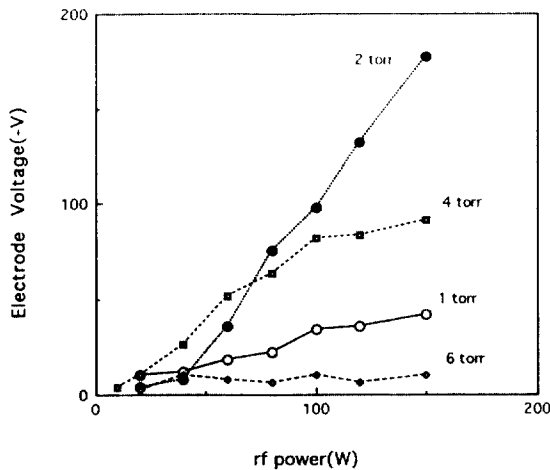


Fig. 4. Dependence of the voltage at sample side-electrode. The voltage was measured with silicon nitride sample with 1mm in thickness.

증가할수록 증가하고, 일정 rf 전력에서는 2 torr의 압력에서 최대치를 나타낸다. 이 실험에서 rf 전원에서 시료까지 전력의 손실 없이 전달되는지는 확실하지 않으나, rf 전원에서 전력에 비례하여 시료까지 전달된다고 가정할 수는 있다. rf 출력 50W 범위 이내에서 DC bias 전압의 효과는 압력이 감소하면 증가하는 것이 Winchester¹⁷ 등에 의해 보고되었고, 이 효과가 sheath 두께의 변화에 기인한다고 보고하였다. 본 그룹에서도 금속시료의 직류 편기전압이 rf 전력 150W 범위까지 Winchester의 결과와 같은 현상을 나타냄을 확인한 바 있다.¹⁹ 그러나 본 실험에서와 같이 부도체

표면과 접촉한 전극의 직류 편기 전압이 2 torr에서 최대치를 갖는 것은 흥미로운 사실이다. 이러한 불일치 현상은 이론에서 언급한 바와 같이 압력이 다소 높아져 발생하는 복잡성 때문에 기인하는 것이거나, 일정 전력 모드에서의 rf 전원 회로의 복잡성에서 기인하는 것으로 여겨진다. 그러나, 본 그룹에서는 일정 전력하에서 금속시료의 sputtering 속도가 2 torr에서 최대치를 갖는다는 것을 발표한 바 있는데¹⁹, 이것이 부도체 표면의 직류 편기 전압의 최대일 때의 압력과 같다는 것은 흥미 있는 사실이며, 더 연구하여야 할 사항이라 여겨진다.

4.3. 방출 스펙트럼

Fig. 5a 및 5b에는 rf 고주파 방전시 측정된 알루미늄과 알루미늄 시료의 방출 스펙트럼을 예로서 보여 주고 있다. Fig. 5a와 같이, 알루미늄 스펙트럼에서는 308.21, 309.28, 394.40 및 396.15nm 등에서 알루미늄 (Al I)의 강한 피크를 보여 주며 분자 스펙트럼이 없는데, 알루미늄 등 세라믹 시료는 분자 스펙트럼을 많이 보여 주고 있다. Fig. 5b와 같이, 310nm 부근에 넓은 띠 스펙트럼은 OH 분자 스펙트럼임을 알 수 있고, 이것은 세라믹 시료 내의 산소에 의한 것으로 추정된다. 또한 350~500nm에서 많은 전이 스펙트럼을 볼 수 있는데, 이것의 대부분은 분위기 가스로 사용된 알곤의 스펙트럼으로서, 알루미늄 금속 스펙트럼에서보다 알루미늄 스펙트럼에서 상대적으로 매우 큰 감도를 나타내고 있다. 이것은 세라믹이 금속보다 sputtering 속도가 훨씬 떨어진다는 문헌 결과¹⁹에서 잘 알 수 있듯이, 플라즈마 내의 시료 원자의 밀도가 금속에 비해 상대적으로 떨어지기 때문에 나타나는 현상임을 알 수 있다.

4.4. SEM 사진 결과

여러 가지 시료의 방전면을 Scanning Electron Microscope(SEM)으로 관찰하였으며, 이 중에서 구리와 알루미늄의 결과를 Fig. 6a 및 Fig. 6b에 실었다. rf 글로우 방전에서 시료 표면이 직류 글로우 방전과 마찬가지로 가속된 이온들에 의해 sputtering되는가 하는 것은 매우 흥미 있는 관심거리이다. 여러 문헌에 나타난 직류 글로우 방전 후의 금속시료에 대한 방전면의 SEM의 결과와 Fig. 6a의 결과는 같은 것으로 판단할 수 있었다. 다시 말해서, 이 방전면에서 시료 표면이 용해된 자국이 없고, 직류 글로우 방전에서와 마찬가지로

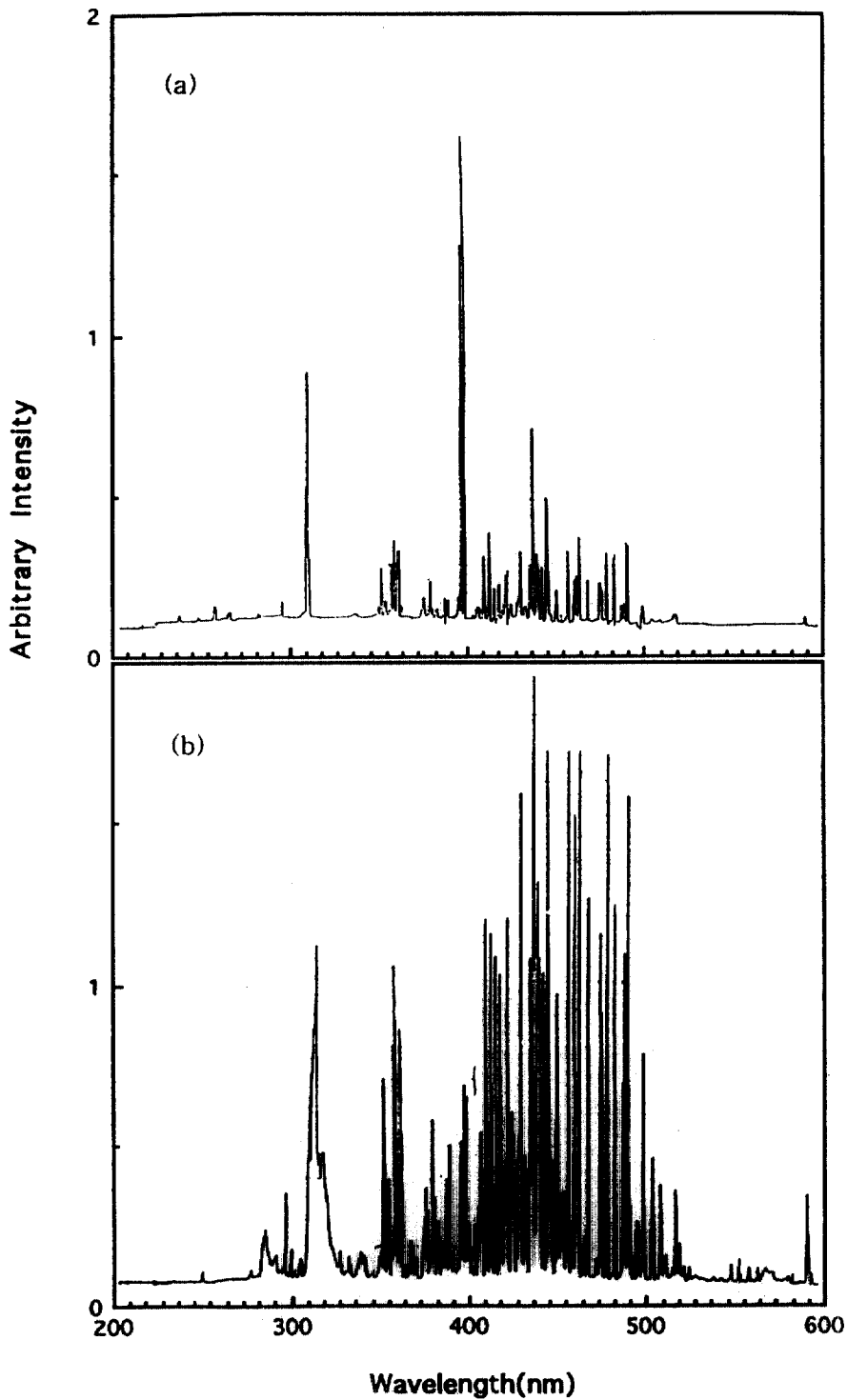
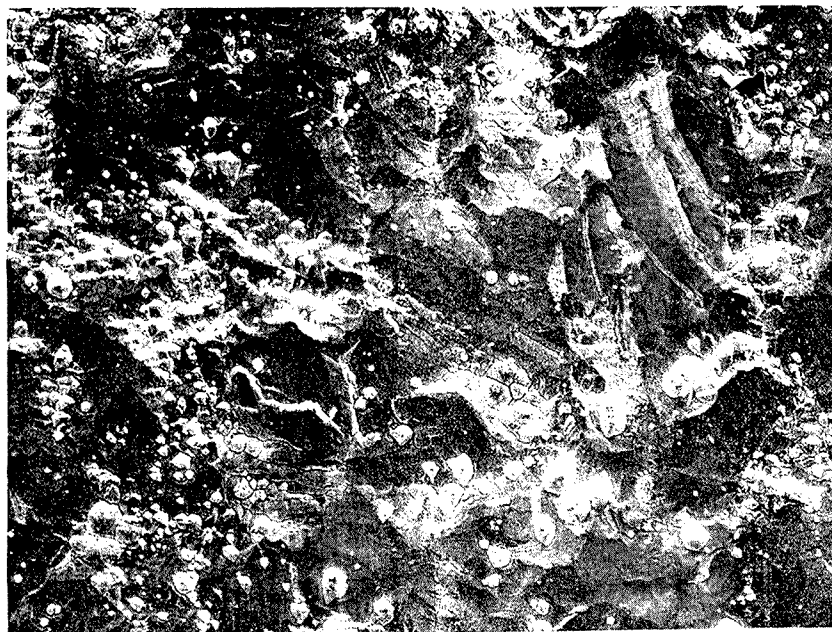
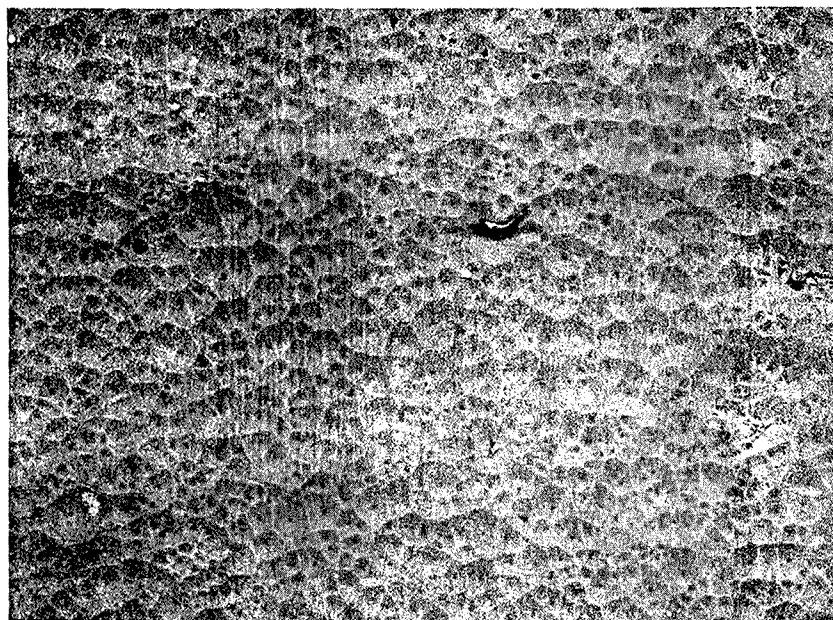


Fig. 5. (a) A Spectrum of aluminium in the range of 200~600nm. (b) A spectrum of aluminium oxide in the range of 200~600nm. (rf discharge with 150W, 2 torr in argon pressure.)



(a)



(b)

Fig. 6. (a) A SEM picture of pure copper (b) A SEM picture of aluminium oxide. (rf discharge with 150W, 2 torr in argon pressure ; Magnitude, about 250.)

의 방전면을 보여 주고 있는 것은 이 rf 글로우 방전의 시료 표면이 이온들에 의해 sputtering되고 원자화되었다는 것으로 판명할 수 있다. 마찬가지로 Fig. 6b의 세라믹 시료의 경우에도 구리의 표면과 마찬가지로 용융의 흔적을 찾아볼 수 없어서, 방전면이 sputtering되어 나타난 결과라고 볼 수 있다.

4.5. 원자흡광 및 방출분석

제작된 Grimm형 방전관을 rf 글로우 방전에 이용하고, 원자흡광 분석법 및 방출 분광 분석으로 금속 시료를 분석하였다. 방출 분광분석을 위해서는 시료 표면 수직인 방향으로 나오는 방출선을 Table 1의 특성을 갖는 polychromator에 연결하고 저압급강 시료(BAS, 401-105 표준시료)에 대해 적용하였다. 먼저 원소별 스펙트럼의 안정성을 조사하기 위하여 10분 동안 5초씩 적분한 각 원소 방출 스펙트럼의 세기를 Fig. 7에 도시하였다. 그림에서, 스펙트럼의 안정성이 확보된 것으로 생각되는 시간을 5분이라 생각하여 예비 방전시간 5분 동안 방전한 후 각 표준시료의 원소별 스펙트럼을 측정하여 원소별로 정리하였으며, 그 예로서 망간의 검량곡선을 Fig. 8에 도시하였다. Table 1의 모든 원소가 Fig. 8과 같이 아주 좋은 직선성을 보여 주었다.

제작된 방전관을 원자흡광 분석에 적용하기 위하여는 황동시료 7종(NIST 표준시료 1108-1117 중 7종)에 대해 분석하였다. 사용된 IL-251 흡광 분석기에 방전관

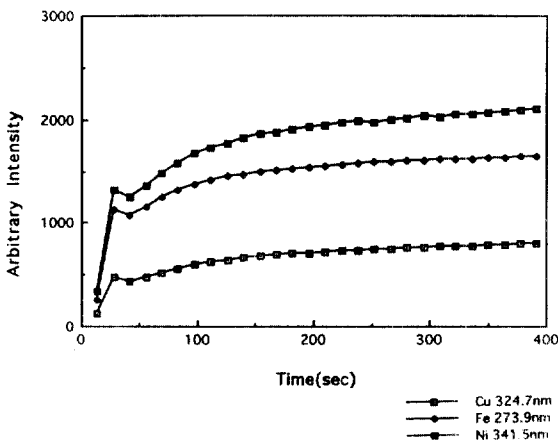


Fig. 7. Stability diagram of spectral intensity. (rf discharge with 200 W, 2 torr in argon pressure ; Sample, low alloy steel.)

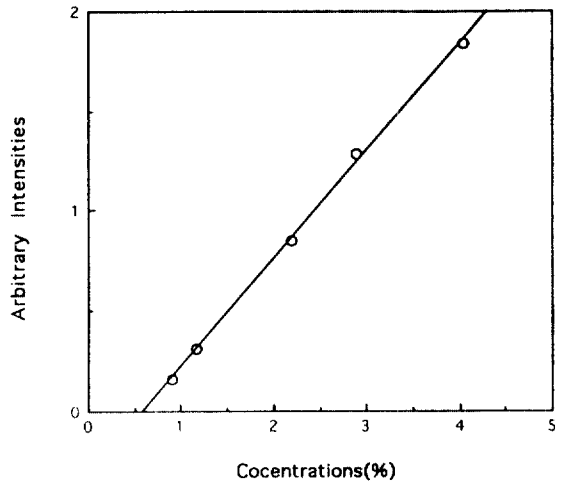


Fig. 8. Calibration curve of manganese by rf-GD/AES. (rf discharge with 200W, 2 torr in argon pressure ; Sample, BAS 401-405 ; Pre-discharge time, 5 min.)

을 장착하여 방전시키며, 속빈음극 램프로부터 방출되는 아연 213.92nm 빛의 흡수도를 시료 표면으로부터 6mm 전방에 설치된 광로로 통과시키면서 측정하였다. 측정된 흡광도값으로부터 작성된 흡광도의 검량곡선은 Fig. 9와 같이 양호한 직선성을 나타내었다. 흡광 및 방출 분광분석법 모두 양호한 직선성의 검량선을 얻을

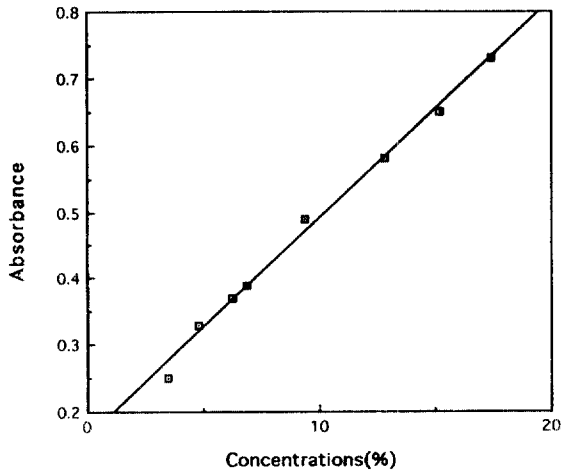


Fig. 9. Calibration curve of zinc by rf-GD/AAS. (rf discharge with 80W, 1.5 torr in argon pressure ; Sample, NIST 1108-1117 ; Pre-dscharge time, 3 min.)

수 있어서, 금속시료 분석에 이용할 수 있을 것으로 사료된다. 만약 세라믹 표준시료가 확보되고 두께를 1mm로 가공하여 방전한다면 세라믹 시료 직접 분석에도 충분히 응용할 수 있을 것으로 여겨진다.

5. 결론

Grimm형의 글로우 방전관을 rf 글로우 방전을 이용한 원자흡광 분석법과 원자 방출 분광 분석법에 성공적으로 응용하였다. 부도체 표면의 직류 자기 편기전압이 일정 rf 전압 모드에서 압력이 2 torr에서 최대값을 나타내는 것을 발견하였고, 금속 시료의 경우 원자 흡광 분석법 및 방출분광 분석법으로 모두 직선성이 매우 양호한 검량선을 작성할 수 있었다. 금속 시료와 세라믹 시료에 대해 각각 방출 스펙트럼을 얻었으며, 방전 후에는 방전면에 대한 각각의 SEM 사진을 얻었다. 이들로부터 rf 글로우 방전에서 시료가 sputtering되는 것을 유추하였고, 알루미늄과 알루미늄의 방출 스펙트럼을 직접 비교하여 플라즈마의 상태를 비교하였다.

이러한 Grimm형의 방전관을 이용하여 금속을 정량 분석하고, 비전도성 소재의 정량분석을 위하여 보다 더 많은 실험이 필요하리라 생각된다. 특히, 비전도성 소재의 표준 기준물이 확보되면 비전도성 소재의 직접 분석이 가능하리라 생각된다.

참고문헌

1. D. C. McDonald, *Anal. Chem.*, **49**, 1336(1977).
2. K. Z. Ohls, *Anal. Chem.*, **327**, 111(1987).
3. M. R. Winchester and R. K. Marcus, *Appl. Spectrosc.*, **42**, 941(1988).
4. W. Grimm, *Spectrochim. Acta.*, **23B**, 443(1968).
5. K. Wagatsuma, K. Hirokawa, *Spectrochim. Acta.*, **42B**, 523(1987).
6. B. L. Bentz and W. W. Harrison, *Prog. Anal. At. Spectrosc.*, **11**, 53(1988).
7. N. Jakubowski, D. Stuewer and W. Vieth, *Anal. Chem.*, **59**, 1825(1987).
8. S. El Alfy, K. Laguna and H. Massmann, *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, **263**, 1(1973).
9. G. Ehrlich, U. Stahlberg, V. Hoffman and H. Scholze, *Spectrochim. Acta.*, **46B**, 115(1991).
10. J. K. Robertson and C. W. Clapp, *Nature*, **132**, 479(1933).
11. B. N. Champman, *Glow Discharge Processes*, Chap. 5, p. 139, John Wiley, New York(1980).
12. J. W. Coburn, E. Taglauer, Eric Kay, *J. Appl. Phys.*, **45**, 1779(1974).
13. D. L. Donohue and W. W. Harrison, *Anal. Chem.*, **47**, 1528(1975).
14. D. C. Duckworth and R. K. Marcus, *Anal. Chem.*, **61**, 1879(1989).
15. D. C. Duckworth and R. K. Marcus, *Appl. Spectrosc.*, **44**, 649(1990).
16. H. Kawaguchi, T. Tanaka and H. Fukaya, *Anal. Sci.*, **7**, 537(1991).
17. M. R. Winchester, C. Lazik and R. K. Marcus, *Spectrochim. Acta*, **46B**, 483(1991).
18. T. R. Harville and R. K. Marcus, *Anal. Chem.*, **65**, 3636(1993).
19. J. C. Woo, K. H. Cho, T. Tanaka and H. Kawaguchi, *Spectrochim. Acta*, in print.
20. J. L. Vossen and J. J. Cuomo, *Thin film processes*. Ed. L. Vossen, p. 12, Academic Press, New York(1978).
21. H. S. Butler and G. S. Kino, *Phys. Fluids*, **6**, 1346(1963).
22. H. R. Koenig and L. I. Maissel, *IBM J. Res. Develop.*, **14**, 168(1970).