

공명 이온화 질량분석장치 (RIMS) 제작 및 특성연구 Studies on the characteristics of the Resonance Ionization Mass Spectrometer

노시보, 성낙진, 이종훈, 송규석, 차병현, 이종민

한국원자핵연구소 원자분광학연구실

기체 시료의 정밀한 질량 분석이 가능한 공명이온화 질량분석장치(Resonance Ionization Mass Spectrometer)를 설계, 제작하고 그 특성을 분석하였다. 두개의 터보펌프(turbo-molecular pump)로 차공펌핑하여 1×10^{-7} Torr의 진공도를 얻었으며, Nd:YAG 레이저로 광범위한 색소레이저를 분자빔에 조사하여 공명다광자 이온화현상에 의해 발생하는 이온들을 가속시켜 질량을 측정하였다. 아님민을 시료로 사용하여 분석한 결과 최대 분해능 200을 얻었다.

I. 서론

원자 및 분자의 질량을 분석하는 장치로는 양극자석 또는 전자석을 이용한 질량분석기가 보편적으로 사용되고 있다. 이 장치는 분해능이 높지만, 구조가 복잡하고 대형이며 온, 습도를 적절하게 유지해야 한다는 단점이 있다. 그리고 sampling rate가 느려 레이저를 이용한 원자 분광실험 결과의 실시간 분석이 불가능하다. 기존의 자기장을 이용한 질량 분석기에 비하여 레이저 공명 이온화 time-of-flight mass spectrometer (TOF-MS)는 구조가 간단하며, 하나의 이온 펄스로 모든 질량 분포를 얻을 수 있으며, 이온의 붕괴 효율(transmission rate)이 높다는 장점이 있어 분자 및 원자의 분광 실험장치로 많이 사용되고 있다.[1-2]

TOF-MS는 1955년 W. C. Willy 등에 의하여 발명된 후로 분해능 향상을 위하여 많은 연구가 진행되었다. 그 결과 pulsed nozzle를 이용하여 시료를 supersonic-jet로 만들어 전자 사이에 주입시키는 방법

[3], 초기 운동에너지 효과를 보정시키기 위하여 ion-reflector를 사용하는 방법등이 개발되었다[4]. 이들 방법을 이용하고, 더불어 전자공학의 발달로 검출기에서 나오는 전기신호의 신속한 처리가 가능하여 분해능은 현재 10,000에 도달하였다[5].

본 연구실에서는 현재 수행되고 있는 원자 분광학 연구에 필요한 질량분석장치로 Time-of-Flight 방식을 채택하여 장치설비를 진행하고 있다. 본 논문에서는 레이저를 이용한 다광자 이온화 연구에 적합한 구조로 질량 분석 장치를 제작하고, 그 구조적 특성과 분해능을 살펴 보았다.

II. 실험 장치

본 실험에서 사용한 장치는 그림 1과 같으며 미세 조정 밸브로 조절하여 아님민(aniline)을 진공의 하단에 주입하고, 여기에 레이저 빔을 조사하여 발생한 이온을 가속시켜 다중채널 전자 증폭기(multichannel

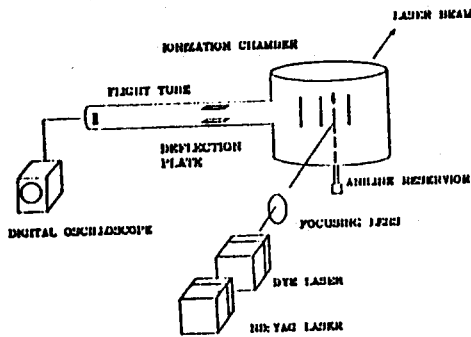


그림 1. 레이저를 이용한 다중자 이온화용 TOF 질량 분석 실험 장치 개략도

plate)로 증폭하여 질량을 분석하였다. 이 장치는 크게 다음 1), 2), 3)과 같이 세 부분으로 나눌수 있다.

1) 분자빔과 진공장치

질량 분석 장치의 복성을 조사하기 위하여 아닐린($C_6H_5NH_2$)을 시료로 사용하였는데, 시료는 1/4 인치 구리관으로 제작한 챔버에 저장하였다. 아닐린의 증기 압은 300 K에서 1.34 Torr 보다 높은 분자압에 비하여 크므로 실험가능한 조건으로 만들기 위하여, 미세조정밸브(Nupro Co. SS-41MG)를 이용하여 주입량을 조절하였다. 진공 용기에 주입된 아닐린은 1/16 인치 관을 통하여 가속전극의 하단에서 분사되었다. 이와 같은 시료 주입 장치를 이용하여 전극에 주입되는 시료의 양이 수 백시간 동안 거의 변하지 않는 것을 ion gauge로 알 수 있었다. 참고적으로 시료가 주입되지 않을 때의 진공용기의 진공도는 1×10^{-7} Torr 이었으며, 주입되고 있을 때의 진공도는 시료가 분사되는 영역에서 30 cm 이격된 지점에서 측정하였을 때 7×10^{-6} Torr 이었다.

진공 장치 개략도가 그림 2.에 나타나 있다. Turbo-molecular pump (Varian Turbo-V1000, 1000 l/s)와 보타리 펌프 (Varian SD-450, 450 l/min.)를 사용하여 진공용기의 진공도를 유지하였다. 304 스테인레스로 제작한 진공용기(직경 450 * 높이 550 mm)에, 진

공펌프 및 전극연결을 위한 port와 레이저 투과 창을 설치하였다. 그리고, 또 하나의 소형 터보 펌프(80 l/s)를 비행관에 부착하고 차동펌핑을 하여 다중채널 전자증폭기를 보호하였다.

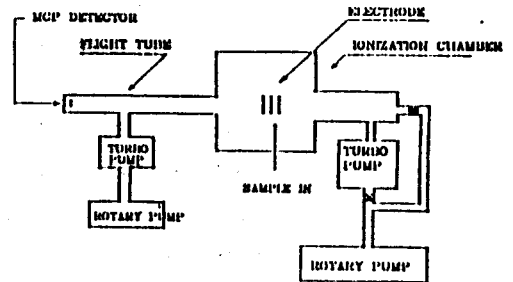


그림 2. TOF 질량 분석기의 진공 장치 구성도

2) Time-of-Flight 질량 분석 장치

Time-of-Flight 질량분석장치는, 시료가 이온화되는 이온화 구역 및 생성된 이온을 가속시키는 가속화 구역으로 이루어진 전극과, 길이 100 cm의 비행관(flight tube) 및 다중채널 전자 증폭기로 구성되어 있다. 이온 형성위치에 의한 효과를 보정하지 않은 기존의 단일 전기장에 의하여 이온을 가속시키는 방법을 사용한 TOF-MS는 최대 분해능이 100 amu 정도이다 [6]. 본 실험에서 채택한 Wiley-McLaren의 space-focusing 방법을 이용하면, 이온 형성 위치에 무관하게, 질량수/전하량(M/q)의 비가 같은 이온들은 일정 거리를 이동하는 데 소모되는 비행시간이 같게되어 분해능 향상이 가능하다.

전극은 스테인레스 판으로 제작되었으며, 그 중심에 직경 10 mm의 구멍을 뚫고 스테인레스 망(mesh # 400)을 끼워넣었다. 전극의 간격을 필요에 따라 조절할 수 있도록 조립식으로 하였으며, 전극 전체를 레이저 광축에 대하여 수직 이동이 용이하게 양방향 motion

feedthrough 에 연결하였다. 모든 고전압은 고진공, 고전압용 진선 (MDC Co., KAP1) 이나 유리 보색관에 구리선을 집어넣은 진선을 사용하여 각 전극에 걸어주었다. 사용한 고전압은 1-2 kV 정도이며, 전원공급장치 (Bertan Inc., 205A-03R)에서 진공용기까지는 고전압용 MHV 동축선을 사용하였다.[그림 3].

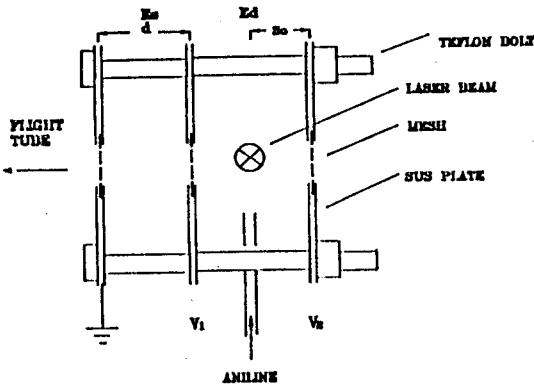


그림 3. TOF 질량분석기 전극의 구조

시료 용기에서 분사된 도달한 아닐린 분자는 레이저에 의하여 이온화되며, 이 때 발생된 이온들은 가속 전압을 받아 가속화 구역을 통과하여 직경 2 인치 관을 따라 비행한다. 신호 검출의 효율을 높이기 위하여 비행관 내부에 x, y 편향판을 설치하고 약 + 50 V/cm 의 전기장을 각 각 걸어주었다. 비행관의 끝에 위치한 다중채널 전자 증폭기 (Varian Co., double channel plate, active area 10 cm²)에 검출되고 이온신호가 10⁸ 배 증폭되어 디지털 오실로스코프 (Hewlett Packard 54501A, 100 MHz 또는 LeCroy 9450, 350 MHz) 로 입력된다. 진공 용기를 통과한 레이저 빔을 포토다이오드를 이용하여 오실로스코프의 외부 동기신호 (external trigger) 로 사용하였다. 본 실험에서 사용한 전극의 전압 및 각 각의 거리는 다음 표 1. 과 같다.

표 1. 레이저를 이용한 다광자 실험용 TOF-MS 변수

거리	전기장 (V/cm)	에너지 (eV)
D = 102 cm	E _d = 3000	U _d = 2000
d = 0.6 cm	E _a = 200	qdE _a = 1800
s ₀ = 0.5 cm		qs ₀ E _a = 100
T = 1.73 M ^{1/2} μsec		

3) 레이저 시스템

본 연구에서는 시료를 이온화시키기 위하여 Nd:YAG 레이저 (Lumonics, HY-750) 의 제 3 조화파 (150 mJ/pulse) 파장인 355 nm 와 아닐린의 'A₁ -> 'B₂ 전이와 일치하는 293.77 nm 의 레이저 파장을 사용하였다. 293.77 nm 파장은 Nd:YAG 레이저의 제 2 조화파로 색소 레이저를 범용하여 얻은 파장의 제 2 조화파이다. 색소 레이저에 사용된 색소는 Rhodamine 610 Chloride (581-607 nm) 이다. 실험 초기에는 355 nm 로 아닐린을 다광자 이온화시켰으며, 시스템이 안정된 후에는 큰 전기 신호를 보기 위하여 293.77 nm 레이저 빔을 사용하였다. 그리고 레이저 에너지 변화에 의한 질량 스펙트럼의 변화를 조사하기 위하여, neutral density 필터 (CVI Co.) 를 사용하여 입사 에너지를 변화시켰다. 진공 용기 외부에서 75 cm 볼록렌즈로 전극의 중심에 레이저를 맞추었으며, 레이저 광축의 미세조정은 5 축 광학대 (Newport LP1-XYZ) 를 사용하였다. 자외선 영역에서 레이저빔이 투과할 수 있도록 2.37 인치 수정창 (MDC Co., VI-250) 을 용기에 설치하였다.

III. 실험 결과 및 분석

그림 4. 는 아닐린 분자 빔에 293.77 nm 의 레이저 파장을 입사하여 공명 다광자 반응에 의하여 생성된 아닐린 이온의 time-of-flight 신호이다. 가. 는 레이저가 산란되어 생긴 피크이고, 그로부터 16 μsec 간격을

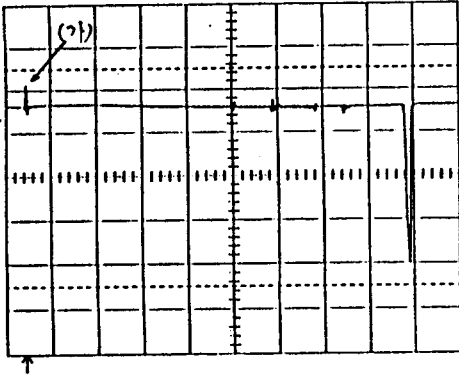


그림 4. 293.77 nm 레이저 파장에 의한 아닐린의 TOF 질량 스펙트럼 (2 $\mu\text{sec}/\text{div.}$, 2 mV/div.)

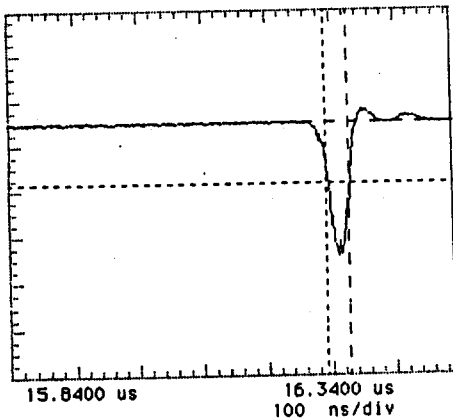


그림 5. 293.77 nm 레이저 파장에 의한 아닐린의 TOF 질량 스펙트럼 (100 nsec/div., 100 mV/div.)

두고 아닐린 이온에 의한 신호가 나타나 있다. 최적 조건을 찾기 위하여 여러 가지 실험 변수를 변화시킨 결과, 질량 분해능에 가장 큰 영향을 주는 요인으로는 레이저 출력, 가속 전압, 평행판 사이의 전기장의 세기 및 레이저의 focusing 위치 등이 있음을 알 수 있었다. 특히 레이저의 focusing 위치에 따라서 time-of-flight 스펙트럼 신호의 민감한 변화가 관측되었으며, 이로부터 본 실험에서 사용한 아닐린 분자 빔 발생장치에 의하여 생성된 분자빔이 퍼지지 않고 전극 사이의 일정한 영역에 분사됨을 확인하였다. 그림 5. 는 레이저 출력이 20 μJ 일 때 얻은 아닐린의 time-of-spectrum 이다.

본 결과로부터 질량 분석장치의 최대 분해능은 ($R = T/(2\delta T) = 16 \mu\text{sec}/2*0.040 \mu\text{sec}$) 200 이었다. 본 실험장치의 분해능과 시료검출 한계를 높이기 위한 연구가 계속되고 있는 중이다.

참고 문헌

[1] W. C. Wiley and I. H. McLaren, Rev. Sci. Instr. 26, 1150(1955)
 [2] A. Montone, P. Morales, and A. Nardi, Rev. Sci. Instr. 60, 2639(1989)
 [3] D. M. Lubman and R. M. Jordan, Rev. Sci. Instr. 56, 373(1985)
 [4] V. I. Karataev, B. M. Mamyrin and D. V. Shikk, Sov. Phys.-Tech. Phys. 16, 1177(1972)
 [5] K. Walter, U. Boesl and E. W. Schlag, Int. J. Mass Spectrum, Ion Phys. 71, 309(1986)
 [6] 김양신, 문대인, 이장우, 세물리 30, 322(1990)