

# 사중극 질량 분석기의 이온소스 오염이 이온전류에 미치는 영향

이규찬<sup>a,b</sup> · 박창준<sup>a</sup> · 김진태<sup>a\*</sup> · 오은순<sup>b</sup> · 홍기성<sup>a</sup> · 홍승수<sup>a</sup> · 임인태<sup>a</sup> · 윤주영<sup>a</sup> · 강상우<sup>a</sup> · 신용현<sup>a</sup>

<sup>a</sup>한국표준과학연구원 진공센터, 대전 305-340

<sup>b</sup>충남대학교 물리학과, 대전 305-764

(2009년 5월 6일 받음, 2009년 5월 20일 수정, 2009년 5월 20일 확정)

사중극 질량분석기(Quadrupole Mass Spectrometer, QMS) 이온전류의 안정성은 진공공정 가스를 모니터링 하는데 중요한 요소 중 하나이다. 진공챔버에 질소가스를 주입하여 압력을 일정하게 유지하면서 시간에 따른 이온전류의 변화를 모니터링 하였다. 진공챔버는 측정하기 전에 잡음신호를 줄이기 위해  $\sim 3 \times 10^{-9}$  Torr 까지 배기하였고, 두개의 이온소스를 측정했다; 하나는 오염된 것으로 갈색 또는 검은색을 띠고 있고 다른 하나는 새 것이다. 질소 압력  $1 \times 10^{-5}$  Torr에서, 오염된 이온소스의 이온 전류는 시간이 지남에 따라 더 빨리 감소했다. 대략 5.5 시간이 지난 후, 감소율은 새 것이  $\sim 46\%$ 이고 오염된 것은  $\sim 84\%$ 였다. 필라멘트 재질이 이온 전류감소에 미치는 영향을 관찰하기 위해서 텅스텐 선의 반을 산화이트륨( $Y_2O_3$ )으로 코팅하여 필라멘트를 제작하였다. 유사한 이온전류 감소현상이 재질이 다른 두 필라멘트에서 나타났는데 이것은 필라멘트 재질에 의한 온도의 변화 즉 baking 효과로는 이온전류 감소의 원인을 개선할 수 없다는 것을 의미한다. 전반적으로 이온전류의 감소율은 필라멘트 재질보다 이온소스의 오염과 더 밀접하게 관계되어 있다.

주제어 : Vacuum, QMS, RGA, Gas analysis, Mass spectrum

## I. 서 론

질량분석장치는 반도체 및 디스플레이산업에 많이 사용되고 있으며 그 응용범위가 우주항공, 식품, 의료산업 등 전 분야로 확대되고 있다. 질량분석장치 중에 소형이면서 정밀도가 우수한 사중극 질량 분석기(Quadrupole Mass Spectrometer, QMS)가 진공챔버내의 잔류기체 및 리크를 분석하는데 특유의 장점을 갖고 있어서 QMS가 고진공 영역에서 주로 사용되었지만, 최근에는 반도체공정이 저진공 영역에서도 이루어지고 있어서 이 영역에서도 공정가스 모니터링을 할 수 있게 보완된 QMS가 반도체 생산라인에서 사용되고 있다 [1]. 다양한 공정가스를 사용하는 저진공 환경에서 QMS가 사용되고 있어서 진공시스템이나 QMS 센서가 쉽게 오염에 노출되어 문제가 많이 발생하고 있다. QMS 센서를 구성하는 이온소스, 사중극 질량 필터, SEM (secondary electron multiplier), 검출기(detector)가 모두 오염될 수 있는데, 특히 이온소스는 열전자를 방출하는 고온의 필라멘트와 양이온이 생성되는 anode로 구성되어

있어서 오염에 민감하게 반응할 수 있다. 열전자 및 양이온들이 anode 표면과 충돌하면서 표면에 있는 가스를 분리시키거나 이온들을 생성시키는 등 복잡한 과정이 발생하므로 anode 표면상태가 QMS 감도에 밀접하게 연관되어 있다. 이온소스가 오염되면 열전자들에 의해 일종의 세정 작용 (cleaning process)이 발생하고 anode 표면에 전하가 쌓이는 현상(charging effect)도 동시에 생기기 때문에 QMS 측정값도가 영향을 받아 기체조성비의 정량분석을 어렵게 만든다. 본 실험에서는 이온소스 오염이 가스조성분석에 미치는 영향을 관찰했고, 이온전류 측정 시 센서의 오염이 미치는 영향을 최소화하기 위하여 측정방법을 개선하고자 시작되었다.

## II. 실험 방법

### 1. QMS 이온소스

QMS 이온소스는 필라멘트, anode, 양이온들을 사중극

\* [전자우편] kimjt@kriss.re.kr

필터로 모으는 전극들로 구성되어 있다. 방출 전류 (emission current)는 1.0 mA로 고정해서 사용하였다 [2]. 필라멘트에서 나오는 방출 전류가 클수록 열전자충격으로 발생하는 양이온 수도 많아져 이온전류가 증가하지만, 너무 커지면 anode 안 공간에 전자밀도가 증가하여 전자의 공간 전하(space charge) 효과 때문에 QMS 축 안으로 생성된 양이온들이 효과적으로 들어가지 못하므로 결국 이온 전류가 감소해 감도가 떨어진다 [3].

본 실험에 사용한 이온소스는 open type으로 Fig. 1에서 보여주듯이 필라멘트가 anode 바깥쪽 주변을 원형으로 둘러싸고 있다. Fig. 1의 점선으로 표시된 곳이 anode와 필라멘트인데 anode 표면이 오염되어 갈색 혹은 검게 변색된 것을 발견할 수 있다. 이렇게 5년 이상 다양한 가스에 노출되어 사용한 이온소스와 새 이온소스 두 종류를 비교 실험 하였다 [4].

1.0 mA의 방출 전류를 만들기 위해 산화이트륨을 코팅한 텅스텐 필라멘트는 상대적으로 낮은 온도에서 전자방출을 하므로 두 필라멘트를 동시에 이온소스에 장착하여 anode 및 주변을 다른 온도로 가열하여 이온전류의 변화를 비교하였다. 동시에 같은 환경에서 비교해야 하므로 하나의 필라멘트 텅스텐 선의 반쪽을 산화이트륨으로 코팅해서 사용하였다.

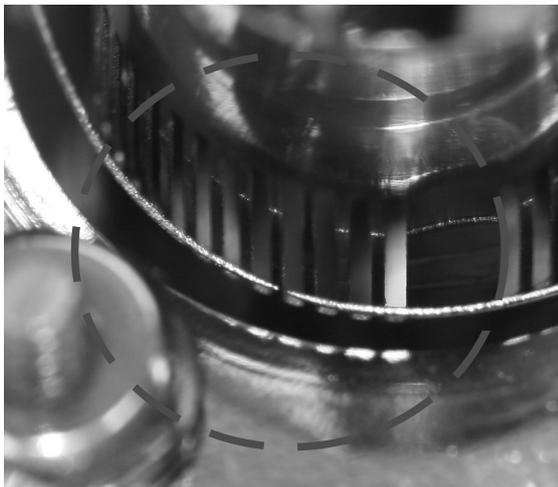


Figure 1. Contaminated anode of ion source is shown in dot circle.

## 2. QMS 평가장치

QMS 평가장치는 주 챔버에 장착되어 있으며 baking하

지 않고도  $\sim 10^{-9}$  Torr 정도까지 고진공에 도달할 수 있게 설계하였고 가스조절은 variable leak valve로 조정하여 주 챔버의 압력을  $10^{-9} \sim 10^{-4}$  Torr 영역에서 제어할 수 있다. 배기부와 주 챔버 사이에 고진공밸브를 설치하여 주 챔버를 사용하지 않을 때에 QMS가 대기에 노출되어 오염되지 않도록 하였다. 펌프오일의 역류에 의한 오염을 없애기 위해 스크롤펌프와 터보분자펌프를 사용하였다 [5].

주 챔버에 가스를 공급해주는 가스 챔버를 별도로 제작하여 일정한 유량을 공급하는 가스 저장소(reservoir)로 사용하였다. 고순도 질소가스(99.9999%)를 가스 챔버에 주입하기 전에 가스 챔버 내에 있는 잔류 가스를 터보분자펌프와 스크롤펌프로 배기하였다. Variable leak valve를 주 챔버의 상단부에 설치하여 가스주입을  $10^{-9}$  Torr 영역에서 제어했는데 주 챔버에 주입한 미세유량(flow rate)은  $\sim 10^{-8}$  Torr · L/s 정도였다 [6,7].

가스 챔버에 고순도 가스를  $\sim 100$  Torr로 채우고 주 챔버 압력이  $1 \times 10^{-5}$  Torr가 되도록 variable leak valve를 열어 주입되는 가스유량을 일정하게 조절하였다. 3일 동안 압력의 변화를 관찰한 결과, 압력이 약 3% 정도 줄어들었다. 본 실험에서는 5시간 정도 이온전류의 변화를 관찰하는 동안 가스 챔버의 압력이 약 0.2% 정도 감소하였고 이것을 결과 분석에 반영하였다 [8].

실험하는 동안 가스 챔버와 주 챔버의 압력을 동시에 모니터링하기 위하여 열음극이온게이지(hot cathode ion gauge), SRG(spinning rotor gauge), CDG(capacitance diaphragm gauge)를 사용하였다. QMS 종류에 따른 변화도 동시에 비교 관찰할 수 있도록 주 챔버에 3개의 QMS를 장착하였다.

## 3. 시간에 따른 질소 이온전류(mass 28) 모니터링

챔버의 불순물을 제거하고 청정도를 유지하기 위하여 압력이  $\sim 3 \times 10^{-9}$  Torr가 될 때까지 배기하였다. 대기압에서 이 압력에 도달하려면 일반적으로 1주일 정도 소요된다. 챔버 내부 및 QMS가 대기에 노출되어 오염되는 것을 줄이기 위하여 챔버 vent 또는 개방 시 질소 가스를 사용하였다. 실험하는 동안 실험실과 챔버의 온도는  $22 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 로 유지하였다 [9].

가스 챔버와 가스 라인에 있는 불순물을 제거하기 위하여 스크롤펌프로 배기하고 고순도 질소가스를 주입하는 과

정을 2~3 회 반복한 후, 가스 챔버의 진공도가  $10^{-8}$  Torr 이상까지 배기되면 고순도 질소가스를 주입하여 100 Torr 압력으로 만든다. 주 챔버를 배기하는 과정에서 QMS 이온소스로부터의 outgassing을 줄이기 위하여 주 챔버의 진공도가  $10^{-7}$  Torr 정도가 되었을 때 이온소스의 필라멘트(산화이트륨이 코팅된 이리듐)를 켜고, 진공도가  $\sim 3 \times 10^{-9}$  Torr가 될 때까지 배기하였다 [10].

주 챔버에 질소가스를 주입하여 진공도를  $1 \times 10^{-5}$  Torr에서 유지하면서 질소 이온전류의 변화를 QMS로 측정했다. Fig. 2는 QMS를 사용하여 1~50 amu까지 mass scan한 spectrum이고, 실험에 사용한 질소이온인  $N^+$ 와  $N_2^+$ 에 의한 이온전류는 각각 14 amu와 28 amu에서 보인다. 주로 28 amu에서 이온전류의 변화를 관찰하였는데 peak 위치변화에 의한 영향은 거의 없는 것으로 확인하였다 [11,12]. 그 후에 본 실험인 질소 이온전류의 안정성 평가를 위하여 28 amu에서 이온전류의 시간에 따른 변화를 모니터링 하였다. 이온소스 오염에 의한 영향을 관찰하기 위하여 QMS에 새 이온소스(clean) 대신에 오염된 이온소스(contaminated)를 장착하여 비교하였다.

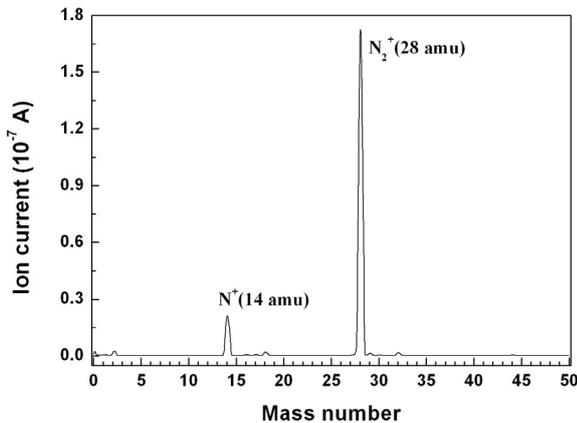


Figure 2. Typical mass spectrum shows two major ion currents of  $N^+$  and  $N_2^+$  at a nitrogen partial pressure of  $1 \times 10^{-5}$  Torr.

### III. 실험결과 및 고찰

Fig. 3은 새 이온소스(clean)와 오염된 이온소스(contaminated)를 사용하여 질소 부분압  $1 \times 10^{-5}$  Torr을 유지하면서 질소 이온전류(28 amu)를 5시간 측정된 결과이다. 두 이온소스는 산화이트륨이 코팅된 이리듐(yttria

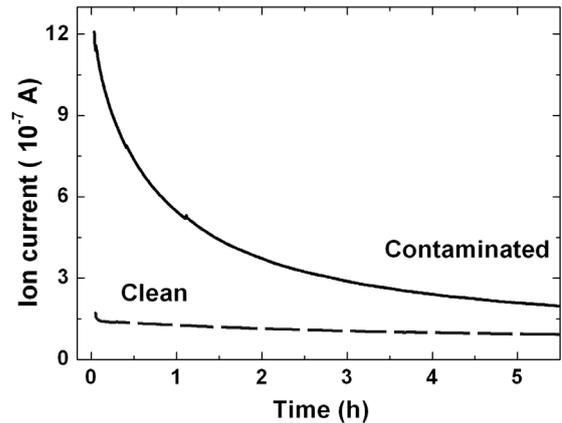


Figure 3. Ion currents of two ion sources decrease with time; clean or contaminated ion source.

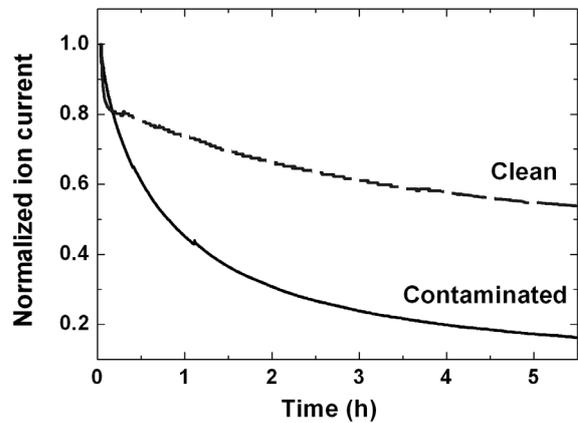


Figure 4. Temperature dependence of normalized ion currents of two ion sources; clean or contaminated ion source.

coated iridium) 필라멘트를 사용하였다. 시간이 지남에 따라 이온전류가 감소되었는데 오염된 이온소스의 경우 감소량은  $\sim 84\%$  ( $1.05 \times 10^{-6}$  A)이고 처음 사용하는 이온소스의 경우  $\sim 46\%$  ( $6.60 \times 10^{-8}$  A) 감소하였다. Fig. 4는 이온전류를 normalize한 것이다.

오염된 이온소스를 사용한 경우, 초기 이온전류가 더 크게 나타났고 시간이 지남에 따라 이온전류가 더 빨리 감소하였다. 새 이온소스의 경우, 초기 이온전류와 그 감소폭이 상대적으로 적었다. 이 현상은 필라멘트 주위 특히 anode 표면상태가 질소가스의 표면흡착 뿐 아니라 열전자에 의한 cleaning과도 밀접하게 연관되어 있다는 것을 시사한다. 그 밖에 표면의 오염이 전하가 쌓이는 현상(charging effect)에도 영향을 주어 이온전류가 감소할 수 있다.

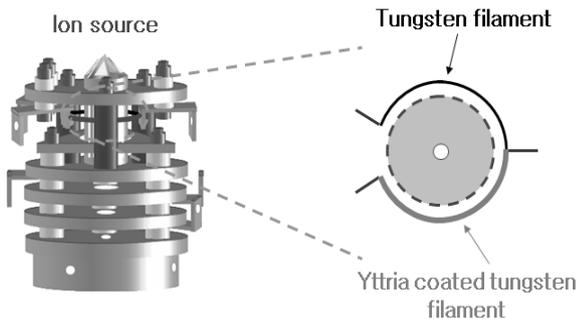


Figure 5. Tungsten filament and Yttria coated tungsten filament are fabricated in a tungsten wire; tungsten filament and Yttria coated tungsten filament are respectively shown in upper and lower part of right diagram.

필라멘트 재질이 위의 이온전류 감소현상에 미치는 영향을 관찰하기 위하여 아래와 같이 필라멘트를 제작하였다 [13]. Fig. 5와 같이 텅스텐 선(직경 0.15 mm)의 반이 산화이트륨( $Y_2O_3$ )으로 코팅된 필라멘트를 하나의 이온소스에

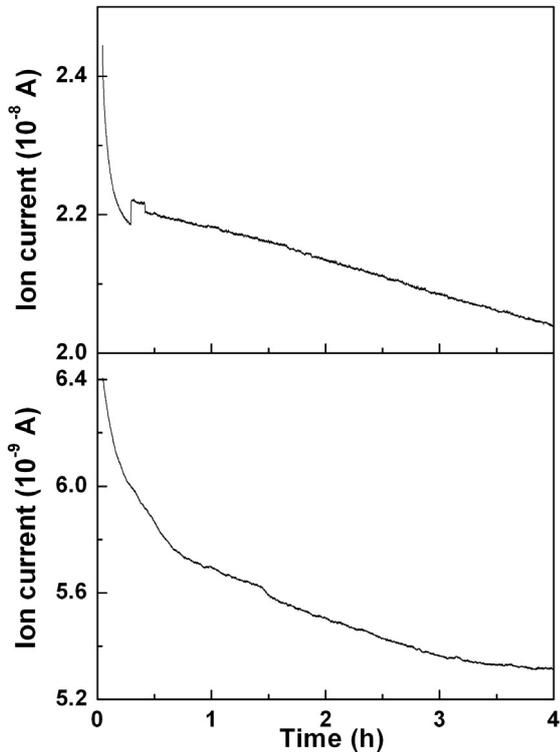


Figure 6. Ion currents decrease with time for tungsten filament(upper graph) and yttria coated tungsten filament(lower graph) in a nitrogen partial pressure of  $1 \times 10^{-5}$  Torr (Emission current : 1.0 mA).

장착하여 같은 환경과 조건에서 두 종류의 재질이 다른 필라멘트를 비교 실험하였다. 방출 전류를 1.0 mA로 설정했을 때, 산화이트륨 코팅을 한 텅스텐 필라멘트에 흐르는 전류는 2.61 A였고 코팅을 하지 않은 텅스텐의 경우는 2.87 A였다. 즉 코팅을 하지 않은 필라멘트는 코팅을 한 필라멘트에 비해 17% 정도 열을 더 발생하게 되고 주변에 있는 anode 표면을 더 가열하여 baking 효과가 더 커진다.

4시간 동안 질소 이온전류를 모니터링 하였는데 Fig. 6에서 보여 주듯이 코팅을 하지 않은 텅스텐 필라멘트를 사용했을 때, 초기 이온전류가 약 4배 정도 더 크게 나타났고 이것은 위에서 예측한 baking 효과와 일치한다. 코팅을 하지 않은 경우, 이온전류가 초기에 더 급격하게 감소했으나 코팅을 한 필라멘트 경우와 이온전류를 비교해보면 시간에 따른 감소율은 다소 다르지만 4시간 경과 후에 약 16%로 서로 비슷하게 감소되었다. 즉 필라멘트에 의한 baking은 초기 이온전류를 증가시키지만 시간에 따른 이온전류 감소율에는 크게 영향을 미치지 않았다.

#### IV. 결론

진공챔버에 질소 부분압을  $1 \times 10^{-5}$  Torr로 일정하게 유지하면서 QMS로 질소의 이온전류(mass 28)를 측정하였다. 그 결과 오염이 많이 된 QMS 이온소스는 새 이온소스에 비해서 이온전류 측정값이 시간에 따라 더 많이 감소하였다. 두 종류의 재질이 다른 필라멘트(텅스텐, 산화이트륨 코팅된 텅스텐)를 새 이온소스에 장착하여 비교 실험하였는데 baking 효과가 큰 재질에서 이온전류가 더 크게 나타났지만 이온전류 감소율은 서로 비슷하게 나타났다. 이것은 이온소스 표면에 흡착된 기체를 baking으로 제거할 수 있지만 이온전류 감소현상을 근본적으로 개선할 수 없다는 것을 의미한다.

위의 이온전류 감소현상은 closed type 이온소스에서도 나타났으며, 다양한 종류의 필라멘트(레늄, 텅스텐, 산화이트륨 코팅된 레늄, 산화이트륨 코팅된 텅스텐, 산화이트륨 코팅된 이리듐)와 여러 가스(질소, 아르곤, 헬륨)를 사용하여도 유사하게 이온전류의 감소현상이 나타났다. 이 현상은 이온소스의 구조 및 전하가 쌓이는 현상(charging effect)등 여러 원인에 의해 영향을 받을 수 있으므로 이온소스 디자인, anode의 재질과 모양 등에 따른 영향을 체계

적으로 분석하여 시간에 따른 이온전류 감소 원인을 규명하고 개선해야만 QMS 센서 신뢰도를 향상시킬 수 있다.

### 감사의 글

본 연구는 2008~2009년 지식경제부 표준기술력향상사업에 의하여 수행되었음.

### 참고문헌

- [1] 박종도, 한국 진공학회지 **17(1)**, 1 (2008).
- [2] L. Lieszkovszky, A. R. Filippelli, and C. R. Tilford, J. Vac. Sci. Technol. **A8**, 3838 (1990).
- [3] S. Watanabe, H. Oyama, S. Kato, and M. Aono, American Institute of Physics. **70**, 1880 (1999).
- [4] K. Jousten, Handbook of vacuum technology, (WILEY-VCH, 2008), p. 631-662.
- [5] 홍승수, 임인태, 김진태, 한국진공학회지 **16(2)**, 91 (2007).
- [6] J. A. Basford, M. D. Boeckmann, R. E. Ellefson, A. R. Filippelli, D. H. Holkeboer, L. Lieszkovszky, and C. M. Stupak, J. Vac. Sci. Technol. **A11**, A22 (1993).
- [7] James E blessing, J. Vac. Sci. Technol. **A25(1)**, 167 (2007).
- [8] James A. Basford, J. Vac. Sci. Technol. **A9**, 1991 (1991).
- [9] H. Yoshida, Stability test for Quadrupole mass spectrometer(QMS) in NMIJ (2009), in private communication.
- [10] 박창준, 한국진공학회지 **17(4)**, 262 (2008).
- [11] Fu Ming Mao and J. H. Leck, Vacuum. **37**, 669 (1987).
- [12] N. Takahashi, T. Hayashi, H. Akimichi, and Y. Tuzi, J. Vac. Sci. Technol. **A19**, 1688 (2001).
- [13] R. J Ferran and S. Boumsellek, J. Vac. Sci. Technol. **A14**, 1258 (1996).

## The Effect of Contamination of Ion Source on Ionic Current of Quadrupole Mass Spectrometer

K. C. Lee<sup>a,b</sup>, C. J. Park<sup>a</sup>, J. T. Kim<sup>a\*</sup>, E. S. Oh<sup>b</sup>, K. S. Hong<sup>a</sup>, S. S. Hong<sup>a</sup>, I. T. Lim<sup>a</sup>,  
J. Y. Yun<sup>a</sup>, S. W. Kang<sup>a</sup>, and Y. H. Shin<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Vacuum center, Korea Research Institute of Standards and Science, Daejeon 305-340

<sup>b</sup>Physics Department, Chungnam National University, Daejeon 305-763

(Received May 6, 2009, Revised May 20, 2009, Accepted May 20, 2009)

The long term stability of ion current of QMS has been one of key parameters for monitoring gas process in vacuum. The time dependence of ionic current was monitored while the pressure of nitrogen gas was kept at a fixed pressure by introducing the gas into vacuum chamber. The chamber was evacuated to  $\sim 3 \times 10^{-9}$  Torr to reduce background signals before the measurement. Two ion sources were tested; one had brownish or black color due to gas contamination and the other one was new, i.e. cleaner. At a nitrogen pressure of  $1 \times 10^{-5}$  Torr, the ionic currents measured by the contaminated ion source decreased faster with time. The decrease rate was respectively  $\sim 46\%$  for cleaner one and  $\sim 8\%$  for contaminated one after  $\sim 5.5$  hours. In order to test the effect of filament material on the ion current decrease, we fabricated a tungsten(W) filament which consisted of two parts; one half was made of W and the other was coated with yttria. The similar decrease of ionic currents were shown for the two types of filaments, indicating that slight change of temperature of filament due to material difference i.e. baking effect could not improve the origin of ionic current decrease. Overall the decreasing rate of ionic current is more closely associated with contaminated ion source of QMS rather than its filament materials.

Keywords : Vacuum, QMS, RGA, Gas analysis, Mass spectrum

\* [E-mail] kimjt@kriss.re.kr