

고분자 표면분석을 위한 비행시간형 이차이온 질량분석(TOF-SIMS) 기술

이 연 회

1. 서 론

최근들어 고체물질 연구의 중요한 부분을 차지하고 있는 것이 재료의 표면 측정 및 분석이다. 물질 자체의 성질과는 크게 다를 수 있는 표면이라는 영역을 여러 측면에서 정의할 수 있는데 일반적으로 표면이란 다른 상과 계면을 이루는 한 상의 경계면을 말한다.¹ 고체물질의 표면성분은 산업체, 생의학 및 여러 기술적인 응용분야에서 매우 중요하다. 고분자, 반도체, 금속, 세라믹 그리고 다른 고체물질의 복잡한 성분의 특성분석은 표면측정 기술에 의해 상당히 향상되어 왔다. 표면분석의 다양한 방법들이 개발되었고 거의 모든 종류의 유기, 무기 물질들을 성공적으로 확인, 규명하고 있다.

1982년 이래로 Benninghoven 그룹은 표면분석을 위해 Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry(TOF-SIMS)를 성공적으로 개발하였다.²⁻⁴ SIMS장비에서는 일차이온으로 표면을 때리는 동안 방출하는 양이온 혹은 음이온을 분석하는데, 이와 같은 SIMS를 이용하여 화학적 성분과 표면구조를 얻어낼 수 있다.⁵⁻⁸ SIMS의 초기응용은⁹ 미세탐침을 사용하여 물질의 표면에 있는 금속 측정이나 벌크 분석 등이었으나, 지금은 표면의 구조를 알아내고 거대유기 분자와 고분자의 특징한 토막 이온들을 관찰할 수 있다. Hercules와 Bletsos는 TOF-SIMS를 고분자 특성 평가를 위한 유용한 기술로써 확립하였다.¹⁰⁻¹² TOF-SIMS는 고분자 기술에서 발

생하는 중요한 문제에 대한 해결점을 제공하며 거대 분자들의 이온 스퍼터링에 대한 기초연구에 중점을 두고 있다. 고분자의 TOF-SIMS 스펙트럼은 고분자 형태, 작용기, 반복단위, 말단기, 그리고 가지친 사슬의 데이터를 얻어 고분자를 확인할 수 있고 올리고머 분포와 평균 분자량을 얻을 수 있으며, 공중합체 구조확인, 고분자 표면의 불순물 및 불량부위 확인 등 여러 가지 형태의 중요한 정보를 제공한다.

SIMS 개발에 있어서 자기부채꼴(magnetic sector)이나 사중극자(quadrupole) 질량 분석기로는 높은 감도, 넓은 질량영역, 그리고 높은 질량 분해능의 독특한 조합을 이룰 수 없으므로 Time-of-Flight(TOF) 질량분석관을 갖춘 정적 TOF-SIMS를 이용하여 극표면에 있는 고분자 성분분석에 유용하게 사용되고 있다.

본 해설에서는 TOF-SIMS의 원리 및 이론, 기기 장치를 간단히 설명하고 TOF-SIMS 기술을 이용하



이연희

1984 고려대학교 화학과(학사)
1986 고려대학교 화학과(석사)
1993 미국 Univ. of Pittsburgh
화학과(박사)
1994~ 미국 Argonne National Laboratory Chemistry Div.
(Post Doc.)
1995~ 한국과학기술연구원 특성분석
센터 선임연구원

Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry(TOF-SIMS) for Polymer Surface Analysis

한국과학기술연구원 특성분석센터(Yeonhee Lee, Advanced Analysis Center, Korea Institute of Science & Technology, #39-1 Haweolgok-Dong, Sungbuk-Ku, Seoul 136-791, Korea)

여 고분자 종류, 작용기, 반복단위, 말단기 그리고 올리고머 분포와 평균 분자량에 대한 정보를 얻어 고분자의 특성평가를 하며 표면의 오염물질 및 불량 부위 확인, 그리고 표면처리된 고분자를 분석하기 위하여 TOF-SIMS와 다른 표면장비를 함께 활용하였던 응용 예를 몇가지 소개하고자 한다.

2. 원리 및 이론

표면분석의 현대적 방법들은 여러 가지 화학적 정보를 제공한다. 예를 들면 원소분석, 산화수와 유기 작용기에 관한 정보, 분자량, 정량분석 그리고 물질의 분포에 대한 많은 정보들을 표면 분광학을 통하여 얻게 된다. 이와 같은 표면 분광학적 기술은 들어오는 빔(입사입자)과 나가는 빔(방출입자)을 광자, 전자, 이온 중 어느 것을 사용하였느냐에 따라 다양하게 나눌 수 있다.¹ SIMS의 경우 일정한 에너지를 가진 일차이온을 고체표면에 입사시킨 후 방출되어 나오는 이차이온의 질량을 측정하므로써 재료 표면을 구성하고 있는 원소 및 분자의 종류 그리고 양을 분석하는 장비이다. 그러므로 SIMS는 질량 분석기의 모든 장점을 갖춘 표면분석 장비라고 할 수 있다.

재료의 표면에 입사된 일차이온들은 **그림 1**에서 보는 바와 같이 재료를 구성하고 있는 원자 및 분자들과 충돌하여 수 백 Å 크기의 충돌연속단계(collision cascade)를 형성하는데 표면의 일부는 표면 결합에너지보다 큰 운동에너지로 전달받아 표면 밖으로 방출하게 된다(sputtering 현상). 이와 같이 재료의 표면에서 sputtering되는 원자 혹은 분자들의 대부분은 전기적으로 중성인 중성자들이고 5% 미만인 양이온 혹은 음이온으로 방출하게 되는데 이러한 이온들의 질량을 측정하여 재료구성 물질을 확인하고 분석하게 된다.

고체 시료로부터 이차이온의 방출은 SIMS 분석의 기초가 되는 현상이다. 시료표면에서 방출되는 이온이 많을수록 더욱 정확하고 감도높은 분석을 수행할 수 있으므로 이온수율은 매우 중요한 요소이다. 이온수율과 그들의 분포도는 일차이온의 종류, 에너지, 입사각, 방출되는 에너지 각도, 시료의 성분과 결정 구조에 의존한다. 경우에 따라서 시료의 성분이 SIMS 분석 과정에서 이온주입과 파괴 등의 일차이온 빔과의 작용이나 남은 가스분자나 금속기체의 흡착을

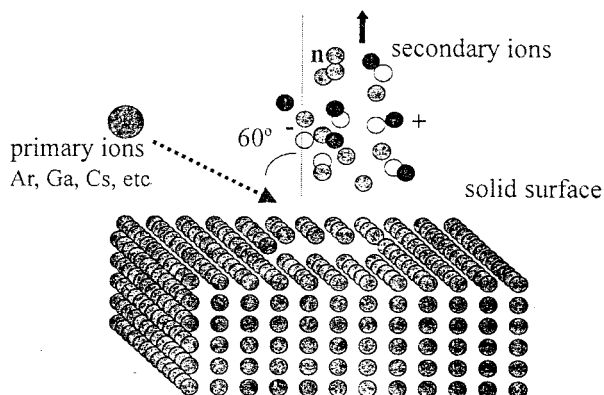


그림 1. Interaction of an energetic ion with a solid surface.

통한 시료환경과의 반응으로 영향을 받을 수 있다.

SIMS는 입사되는 이온의 양에 따라 정적 SIMS와 동적 SIMS의 두 가지로 나눌 수 있는데, 먼저 개발된 동적 SIMS의 경우 재료표면에 입사되는 이온의 양을 $10^{13}/\text{cm}^2$ 이상을 사용하므로 높은 이차이온 전류를 생성시키고 주위환경에서 기인되는 표면 오염을 줄일 수 있다. 동적 SIMS에서는 높은 스퍼터 속도를 사용하여 표면을 깎아내려 가면서 고체 물질의 깊이방향에 따른 원소의 분포를 측정할 수 있다. 정적 SIMS는 재료표면에 입사되는 이온양이 $10^{13}/\text{cm}^2$ 이하로 제한함으로써 표면의 단위자층을 파괴시키지 않으면서 표면분석을 수행할 수 있다. 동적 SIMS의 경우 원소 감도가 매우 뛰어나며 각 원소의 깊이에 따른 분포도를 얻을 수 있다. 정적 SIMS는 극표면 분석에 유리하며 원소분석 뿐 아니라 유기물질, 고분자 물질, 생화학물질의 성분 분석에 사용할 수 있고, 특히 분자 확인에 큰 장점을 지니고 있다. 그러나 정량분석과 데이터 해석에 시간과 노력이 많이 소비되는 단점을 가지고 있기도 하다.

표면을 파괴시키지 않으면서 단위자층을 분석할 수 있을 정도로 일차이온 전류밀도를 줄여 표면을 구성하고 있는 원소와 분자를 확인하는 정적 SIMS가 개발되는데 있어서 TOF 질량분석관의 도래는 필수적인 사건으로 간주된다. 이것은 ‘한 번에 하나의 질량측정’ 개념의 자기부채꼴 장비나 사중극자의 심각한 한계를 극복했다. TOF-SIMS 장비는 중요한 분석적 특징의 독특한 조합으로 특징지을 수 있다. 먼저 분석적으로 유용한 분자의 이차이온을 형성하여 직접적으로 분자에 관한 정보를 얻을 수 있고 분자뿐만 아니라 원소들에 대해 감도가 높으며 미세하

게 초점이 맞추어진 이온빔에 의해 높은 공간 분해능을 가지며 특히 절연체 시료에 이용할 수 있어 시료에 대한 제한성이 없는 것이 중요한 장점중의 하나이다.

3. 기기장치

TOF-SIMS는 이온 광학, 일차이온 펄스 시스템, 검출기, 그리고 데이터 조작 시스템의 개발과 분석 관련 문제의 해결에 중점을 둔 수준높은 이차이온 질량분석기이다. SIMS 장치의 기본구성은 **그림 2**에 나타내었다. SIMS는 그림에서 보는 바와 같이 일차 이온빔으로 사용되는 이온건과 시료에서 방출되는 이차이온의 질량을 측정하는 질량분석관, 시료 조작대, 부도체 시료 분석시 전하를 막기 위한 전자 전하 중성화 장치 등으로 구성되어 있고 스퍼터되는 중성 원자나 분자의 후이온화(postionization)를 위한 레이저가 부착되기도 하는데 이들은 10^{-8} torr 이하의 진공 속에 장착되어 있다.

SIMS에 사용되는 이온건으로는 Ar, O₂ 등의 기체를 이용하는 전자충돌 이온건, 혹은 duoplasmatron 이온건과 표면이온화 시키는 이온원으로써 Cs 이온건, 그리고 Ga, In 등을 이용하는 액체금속 이온건 등이 있는데 액체금속 이온건의 경우 $0.5 \mu\text{m}$ 이하의 작은 이온빔을 얻을 수 있다. **그림 2**에서 보인 장치는 8 keV 빔에너지의 Cs⁺ 이온원과 25 keV Ga⁺ 액체금속 이온원을 사용하는데, Cs⁺ 이온건은 화학적 성분확인을 위해 높은 질량 분해능을 주고,

TOF-SIMS

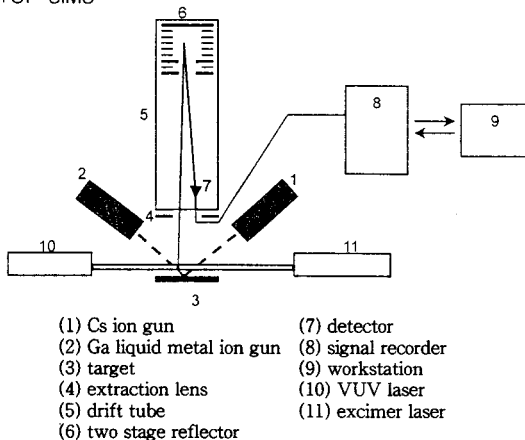


그림 2. TOF-SIMS instrumentation overview.

반면에 Ga⁺ 이온건은 작은 영역의 이미지 실험을 위해 요구되어지는 높은 공간 분해능을 제공한다. Cs⁺ 혹은 Ga⁺ 이온의 펄스가 바닥 포텐셜 상태에 있는 시료의 분석하고자 하는 영역을 때리면 이차이온들과 중성입자들이 떨어져나오는데, 그중에 이온들이 -3 kV의 추출 렌즈에 의해 질량분석관으로 가속화된다. 분석관을 통과하여 검출기에 도착한 이온들의 질량이 측정되며 절연체 시료의 경우 낮은 에너지의 전자총(35 eV)을 이용한 전하 중성화 장치가 있어 시료표면에 쌓이는 전하를 없애면서 분석을 할 수 있다.

이차이온의 질량을 측정하는 질량분석관으로는 TOF를 포함하여 사중극자, 자기부채꼴 세 종류가 널리 사용되고 있다. 이 중에서 고분자분석에 가장 유용하게 사용하는 TOF 질량분석관의 원리는 다음과 같다. 같은 운동에너지를 갖고 질량이 다른 이온들이 다른 속도를 갖는다는 것이다. 일정한 길이의 비행관에서 질량이 다른 이온들은 **그림 3**에서 보듯이 각각 다른 시간에 검출기에 도착한다. 가속시키는 포텐셜이 V_{Drift} 이고, 이온의 질량 m , 운동속도 v 라 할때 이온의 운동에너지는 다음과 같다.

$$V_{Drift} = \frac{1}{2} m v^2$$

비행관의 길이가 L 일 때 이온의 비행시간은 다음과 같다.

$$\text{Time-of-Flight } (t) = \frac{L}{v} = \frac{L(m)^{1/2}}{(2ZV_{Drift})^{1/2}}$$

단위전하당 질량은 다음과 같이 비행시간의 제곱에 비례한다.

$$\frac{\text{mass}}{\text{charge}} = \frac{2V_{Drift}}{L^2} (\text{Time-of-Flight})^2$$

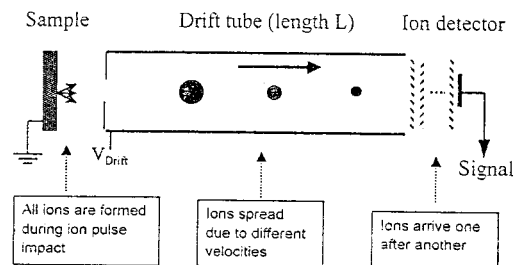


그림 3. Principle of a time-of-flight mass analyzer.

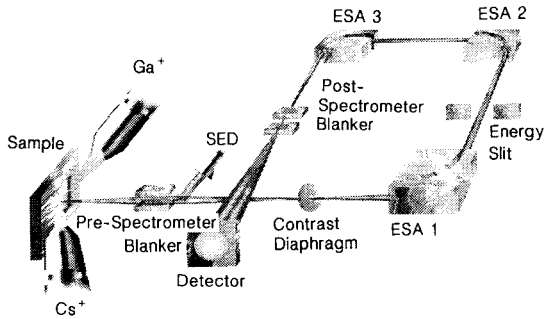


그림 4. Schematic diagram of TRIFT.

이차이온 생성시 발생하는 에너지 분포는 reflectron에 의해 좁힐 수 있다. 에너지가 높은 이온은 reflector 가까이에서 굽어져서 비행거리가 긴 반면에 에너지가 낮은 이온은 reflector 멀리서 굽어져서 비행거리가 짧아지므로 에너지 차이에 의한 퍼짐효과를 보정하여 질량분해능을 향상시킨다. 그림 4에서 보여주는 또 다른 종류의 TOF-SIMS인 TRIFT는 고성능의 TOF-SIMS 장비로써 이러한 TOF 질량 분석관의 특징은 10,000 amu 이상의 질량 측정 범위와 10,000 이상의 높은 질량분해능을 얻을 수 있으며 모든 질량을 동시에 측정할 수 있고 (intrinsic multiplexing), 이온 통과율도 30% 정도로 매우 높다. 한편 이온건 등이 펄스로 작동되므로 depth profile 속도는 다소 늦으나 정적, 동적 분석이 모두 가능하며 위치고정화를 위한 레이저 장착이 용이하다. TRIFT는 다음 세가지 기술적인 측면에서 향상되었는데 첫째 높은 이온투과율과 함께 같은 명목이온질량을 갖는 무기원소와 유기물질을 분리하기 위한 높은 질량분해능을 가지며, 둘째 극히 낮은 배경잡음과 함께 높은 동적세기 범위와 동시 신호측정을 제공하는 질량분석관과 검출기 기술을 확보하였으며, 셋째로 빠르게 데이터를 얻을 수 있는 높은 펄스속도와 높은 전류밀도의 이온건을 개발하였다.

4. 본 론

4.1 고분자 평균분자량 측정

TOF-SIMS 기기의 특성으로 절연체 물질인 고분자의 성분분석, 반복단위, 말단기, 올리고머 분포, 평균분자량, 표면의 첨가제나 불순물 등 여러 정보를 얻어낼 수 있다. TOF-SIMS 스펙트럼에서는 일반적으로 올리고머, 반복기, 그리고 토막이온의 세가

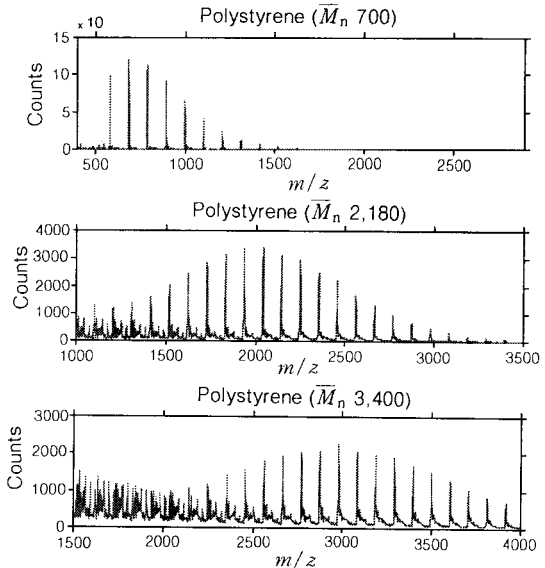


그림 5. Positive ion TOF-SIMS spectra of $\bar{M}_n$ 700, 2,180, and 3,400 polystyrene.

지 종류의 연속적인 피크들로 나눌 수 있다. 깨지지 않는 고분자 사슬의 들뜸으로 해서 올리고머 피크들이 나타나고 반복기 피크들은 고분자를 이루고 있는 반복단위의 정수배로 구성된다. 고분자에서 큰 토막이온 형성은 긴 고분자사슬이 끊어지는 것에 의해 생성된다.

Ag 판위에 수평균 분자량($\bar{M}_n$)이 700인 폴리스티렌의 얇은 필름을 만들어 측정한 TOF-SIMS 스펙트럼의 낮은 질량 영역인 $m/z=0-500$ 사이에서는 m/z 23, 39, 107/109의 Na^+ , K^+ , Ag^+ 이온이 각각 보이고, 탄화수소 이온들이 m/z 29, 41, 57에서 나타나며 폴리스티렌의 방향족 고리에서 생성되는 토막이온들인 m/z 77, 91, 107, 115들이 관찰된다. 또한 폴리스티렌 반복단위(R)와 Ag 이온이 결합된 피크들이 $\text{R}+\text{Ag}$, $2\text{R}+\text{Ag}$, $3\text{R}+\text{Ag}$ 등으로 스펙트럼에 나타난다.

$\bar{M}_n$ 700, $\bar{M}_n$ 2,180, 그리고 $\bar{M}_n$ 3,400인 폴리스티렌 표준시료를 용매에 녹여 Ag판 위에 주형한 후 각각 높은 질량영역에서 측정한 스펙트럼이 그림 5이다. 작은 세기의 토막이온들과 함께 올리고머의 분포를 잘 나타내고 있는 일정한 간격의 올리고머 피크들을 관찰할 수 있다. 인접한 두 올리고머 피크의 질량 차이에 의하여 고분자의 반복단위의 질량을 알아낼 수 있는데 그림에서 두 피크의 질량차이가 172 amu이므로 이것이 폴리스티렌의 반복단위의 질량이다. 이와 같이 TOF-SIMS 스펙트럼에서 보이

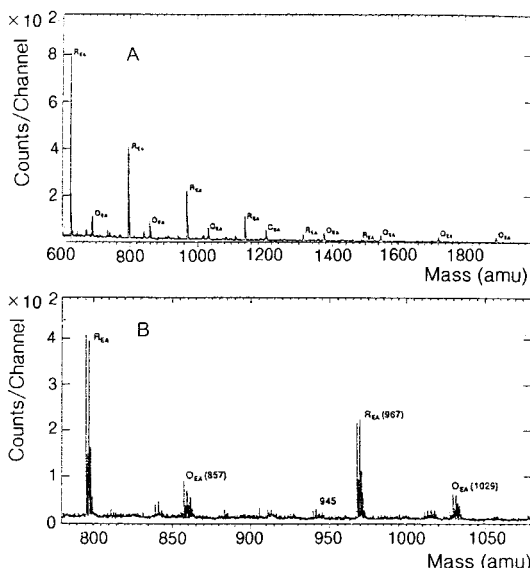


그림 6. Positive TOF-SIMS spectrum of poly (ethylene adipate) in the mass range $m/z=600-2,000$.

는 올리고머들의 전형적인 분포도를 통하여 고분자의 평균분자량을 계산할 수 있는데 얻어진 평균분자량은 gel permeation chromatography(GPC)나 matrix assisted laser desorption/ionization (MALDI)의 결과와 일치한다.

4.2 고분자의 말단기와 반복기 측정

Ag 판위에 poly(ethylene adipate)(PEA)의 얇은 필름을 만들어 양이온 TOF-SIMS 스펙트럼을 얻으면 $m/z=0-600$ 영역에서 탄화수소의 토막이온들과 금속판에서 나오는 $Ag^+(m/z 107)$, $Ag_2^+(m/z 214)$, $Ag_3^+(m/z 321)$ 외에 에스터의 단위체, $R+H$ (R =반복기)가 $m/z 173$ 에서 보이고 이 합체 $2R+H$, 삼합체 $3R+H$, 사합체 $4R+H$ 등이 각각 $m/z 345, 517$, 그리고 689 에서 이온세가 감소하면서 나타난다. 그림 6에서 보이듯이 $m/z=600-2,000$ 영역에서는 PEA의 올리고머와 반복기의 연속 피크들이 나타나는데 각각 O_{EA} 와 R_{EA} 로 표시한다.¹³ 스펙트럼에서 관찰되는 피크들은 Ag^+ 와 Na^+ 에 의해 양이온화된 올리고머와 반복기들이다. 올리고머의 연속피크들은 반복기의 정수배, 두 개의 말단기, 그리고 금속이온으로 구성되어 있다. 반복기의 연속피크들은 반복기의 정수배와 금속이온 질량의 합으로 구성된다. 올리고머의 반복기의 연속피크들에서 두 개의 인접해 있는 피크 차이가 PEA 반복기의 질량이다. PEA의 올리고머 피크들 중에 n

$=4$ 인 $m/z 857$ 피크와 $n=5$ 인 $m/z 1029$ 의 질량 차이가 172인데 이것이 PEA의 반복기 질량이다. 같은 반복기 개수를 갖는 올리고머와 반복기 피크의 질량차이는 PEA의 말단기들의 질량합과 같다. $m/z 1029$ 에 있는 O_{EA} 피크와 $m/z 967$ 에 나타나는 R_{EA} 피크의 질량차이는 62인데 이것은 말단기인 H와 $O(CH_2)_2OH$ 의 질량합과 같다. 그러므로 TOF-SIMS 스펙트럼을 통하여 고분자의 반복기와 말단기 그리고 분자구조를 확인할 수 있다.

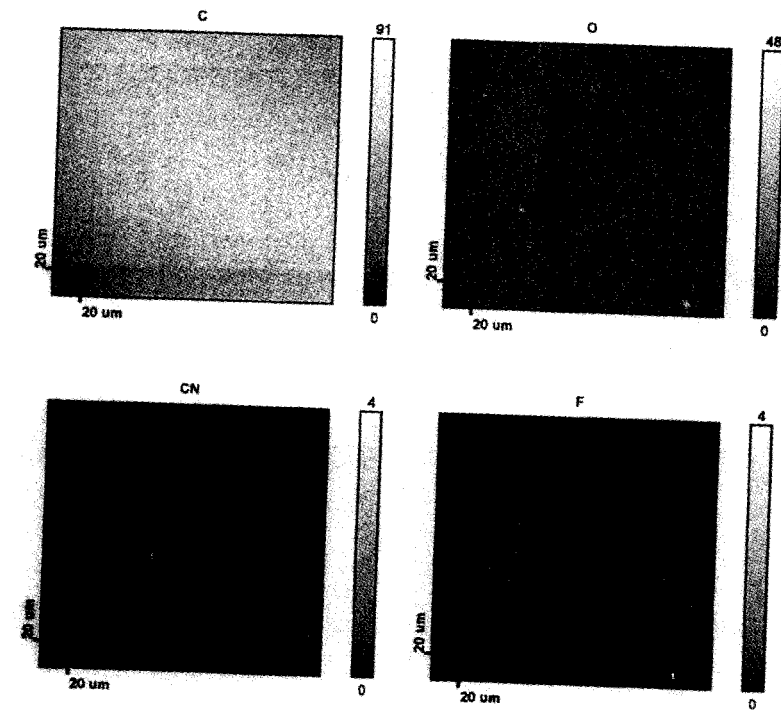
4.3 표면이미지 분석

스퍼터된 입자들에 의한 단층 이미지에 있어서 중요한 문제는 모든 이온의 동시측정과 높은 이온통과율이다. 단층 이미지를 위해 가장 효과적인 장비는 TOF 이온 미세탐침이다. 작은 표면영역($\phi > 0.1 \mu m$)에 초점이 맞추어진 펄스 일차이온빔에 의해 때려진 후 발생한 이차이온 스펙트럼이 다음 화소(pixel)가 분석되기 전에 컴퓨터에 저장된다. 이미지를 뜯 영역의 모든 화소들의 이차이온 스펙트럼으로부터 어떤 이차이온의 공간분포든지 재구성할 수 있다.

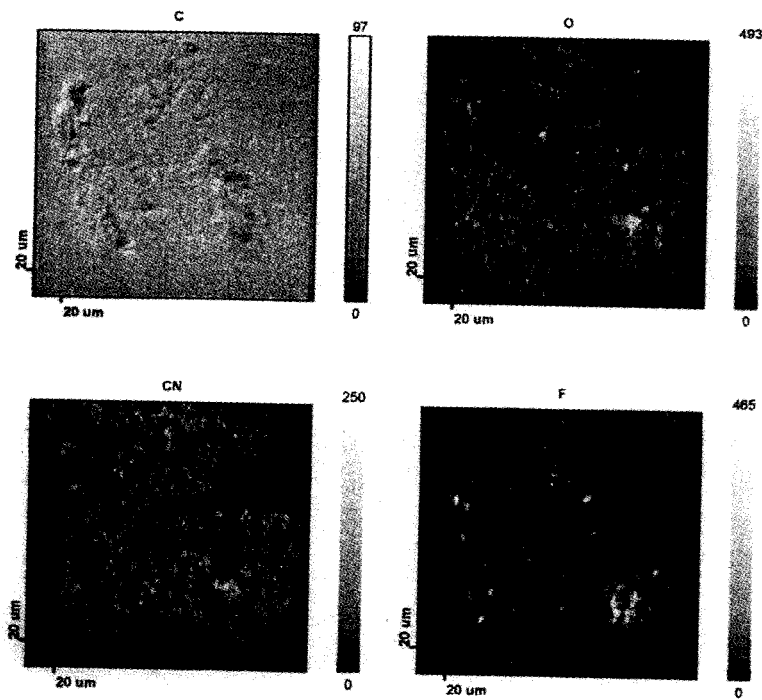
원소와 분자들의 mapping을 통하여 원소와 분자의 공간적인 분포를 분석할 수 있다. 이온 미세탐침의 공간분해능과 감도가 일차이온원의 펄스너비, 빔 지름 그리고 한 펄스당 이온의 수 등에 의해 주로 결정된다. 전하를 띠거나 중성자 입자에 의한 표면 이미지의 개발로 새로운 응용분야가 점점 넓어지고 있는데 직물표면, 입자표면, 생물학적인 시료들, 미세구조의 웨이퍼 표면 등의 표면이미지 분석에 활용할 수 있다.¹⁴

코로나처리한 폴리프로필렌 필름에 시간이 지남에 따라 이물질이 표면에 생성되었는데 불순물의 성분과 영역을 확인하기 위해 SIMS 이미지를 측정하였다. 그림 7은 $200 \times 200 \mu m$ 영역의 SIMS 이미지를 얻었는데 이물질이 없는 깨끗한 폴리프로필렌 표면의 이미지는 균일한 탄소의 분포도를 보인다. 그림 7(b)에서 보이듯 이물질이 생긴 표면의 이미지에서는 CN^- 이온, F^- 이온, O^- 이온의 불균일한 분포도를 나타낸다. 이와 같은 이온들은 고분자 필름 제조 시 첨가되는 산화방지제 및 핵제에서 기인한 것으로 확인되었다.

Poly(ethylene terephthalate) (PET) 필름에 존재하는 삼합체(trimer)를 확인하기 위하여 In 액체 금속 이온건을 사용하여 TOF-SIMS 이온 이미지를 그림 8에 보였다. 일차 이온도스 $1.5 \times 10^{13}/cm^2$ 을



(a)



(b)

그림 7. Negative ion SIMS image ($200 \times 200 \mu\text{m}$) of (a) clean area and (b) impurity-observed polypropylene film.

PET Image (In⁺ Bombardment)

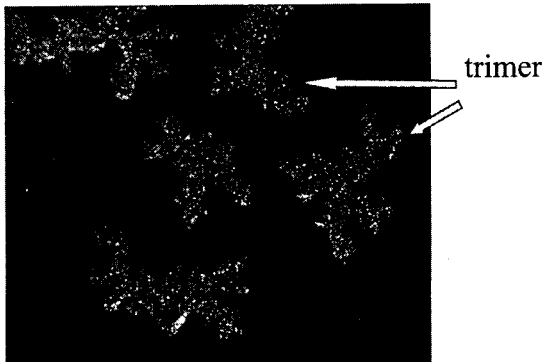


그림 8. Positive ion SIMS image (200×200 μm) of PET trimer image.

사용하였으며 이미지 크기를 200×200 μm²로 하여 삼합체의 공간 분포도를 얻었다. 표면 스펙트럼중 삼합체 질량인 m/z 577을 선택하여 이 질량에 대한 이미지실험을 하였다. 그림 8에서 보는 바와 같이 PET 중에서 삼합체가 존재하는 영역이 뚜렷하게 나타난다.

4.4 표면처리된 고분자 분석

TOF-SIMS 장비는 고분자 표면의 최외각층에 있는 분자구조와 성분에 관한 정보를 제공하는 장점을 가지고 있으므로 플라즈마 이온주입(PSII) 기술로 표면을 개질한 고분자 시료를 분석하기에 적당한 장비이다.¹⁵ TOF-SIMS 장비는 같은 명목질량에서 나타나는 무기와 유기 물질을 분리할 수 있는 높은 질량분해능을 가지는데 표면개질된 폴리스티렌의 양이온 TOF-SIMS 스펙트럼을 얻어보면 낮은 질량의 토막 이온들의 증가와 산소를 포함한 작용기의 생성을 관찰할 수 있다. 처리하지 않은 폴리스티렌 음이온 TOF-SIMS 스펙트럼은 피크 m/z 13과 25(각각 CH⁻와 C₂H⁻)에서 아주 강한 피크들이 존재한다. 처리한 표면의 스펙트럼은 산소를 포함한 피크가 많이 보이고 아르곤과 산소 플라즈마 이온을 가지고 처리한 후 SIMS 스펙트럼을 살펴보면 산소를 포함한 피크는 증가하고 탄화수소를 포함한 피크의 세기는 감소한다.

그림 9에서는 폴리스티렌을 Ar, N₂, O₂, CF₄ 가스로 플라즈마를 발생시켜 PSII 처리를 한 후 TOF-SIMS로 표면을 측정하였다. 각각 산소를 포함한 피크를 탄화수소 피크에 대한 비율로 계산해 본 결과, C₃H₅O⁻/C₄H₉⁻ 피크비는 산소, 질소, 아르곤

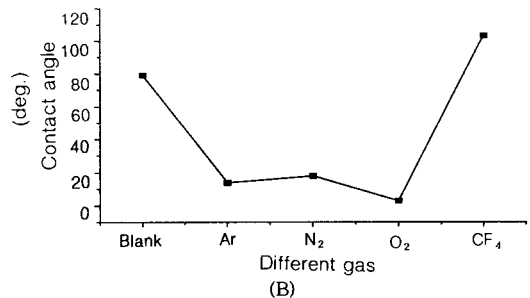
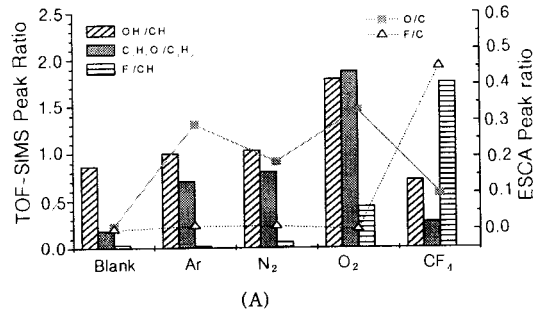


그림 9. Dependence of (A) TOF-SIMS peak ratios and (B) water contact angles for PSII-treated polystyrene on the treatment gas.

순으로 감소되었는데 이것은 그림 9(B)에 나타난 물과의 접촉각 측정결과와 경향이 일치하는 것을 보인다. CF₄ 가스로 처리한 경우는 F⁻/CH⁻ 피크비가 매우 크고 물과의 접촉각이 100도 이상되는 소수성 표면으로 바뀐 것을 알 수 있다.

5. 결 론

가속화된 일차이온 빔을 물질의 표면에 때린 후 튀어나오는 이차이온들이 검출기에 도착한 시간을 측정하여 질량 스펙트럼으로 바꾸는 TOF-SIMS를 이용하여 다양한 고분자표면의 특성평가 결과를 얻을 수 있다. 높은 질량분해능을 가지고 있는 Cs⁺ 이온 건을 이용하여 고분자 물질의 반복단위, 토막이온, 올리고머 분포도, 평균분자량의 정보를 얻고, 질량이 같은 이성질체의 경우 토막이온들의 패턴을 관찰하여 구별할 수 있다. TOF-SIMS 이온 mapping을 통하여 고분자표면의 원소와 분자의 공간적 분포를 확인하는데 유용하므로 TOF-SIMS의 새로운 응용분야를 넓히고 있다.

금속, 세라믹, 반도체 등의 소재분야에서 활발하게

사용하고 있는 플라즈마 이온주입기술을 고분자표면 개질에 활용하여 처리하지 않은 표면과 비교분석하여 표면개질후 생성된 물질을 TOF-SIMS로 확인할 수 있다. 물질측각과 TOF-SIMS를 사용하여 처리된 폴리스티렌 표면의 정보를 얻어내고 각각의 측정 장치로 얻은 결과를 상호보완하고 비교하면서 정확한 결론에 도달한다. 이와 같은 다양한 고분자 재료 표면의 분석결과로 TOF-SIMS 장비가 고분자표면 특성평가에 매우 유용한 기술임을 알 수 있다.

TOF-SIMS는 복잡한 고분자의 표면구조뿐만 아니라 금속, 반도체, 세라믹 등 모든 종류의 물질에 적용할 수 있다. 평평한 단결정 표면뿐만 아니라 거친 다결정성 표면, 직물, 입자, 마이크로 구조표면 등 어떠한 구조의 시료도 측정이 가능하며 현재 TOF-SIMS는 고분자, 마이크로 전자, 촉매 연구에서부터 임상분석, 환경분야 그리고 모든 종류의 미세구조 기술에 까지 널리 사용되고 있으며 앞으로 그 응용 분야는 더욱 확대될 것이다.

참 고 문 헌

1. D. M. Hercules and S. H. Hercules, *J. Chem. Educ.*, **61**, 402 (1984).
2. A. Benninghoven, F. G. Rudenauer, and H. W. Werner, "Secondary Ion Mass Spectrometry", Chemical Analysis, vol. 86, Wiley&Son, New York, 1987.
3. E. Niehuis, T. Heller, H. Field, and A. Benninghoven, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A5**, 1243 (1987).
4. H. Feld, R. Zurmullen, A. Leute, and A. Benninghoven, *J. Phys. Chem.*, **94**, 4594 (1990).
5. C. J. Riviere, "Surface Analytical Techniques", Clarendon, Oxford, 1990.
6. J. M. Walls, "Methods of Surface Analysis", 1987.
7. D. Briggs and M. P. Seah, "Practical Surface Analysis", vol. 2, Wiley&Sons, New York, 1990.
8. A. Benninghoven, "Surface Science 299/300", p. 246, 1994.
9. A. Benninghoven, D. Jaspers, and W. Sichtermann, *Appl. Phys.*, **11**, 35 (1976).
10. I. V. Bletsos, D. M. Hercules, D. Greifendorf, and A. Benninghoven, *Anal. Chem.*, **57**, 2384 (1985).
11. I. V. Bletsos, D. M. Hercules, D. vanleyen, A. Benninghoven, C. G. Karakatsanis, and J. N. Rieck, *Macromolecules*, **23**, 4157 (1990).
12. M. P. Chiarelli, A. Proctor, I. V. Bletsos, D. M. Hercules, H. Feld, A. Leute, and A. Benninghoven, *Macromolecules*, **25**, 6970 (1992).
13. Y. L. Kim and D. M. Hercules, *Macromolecules*, **27**, 7855 (1994).
14. J. Schwieters, H. G. Cramer, T. Heller, U. Jurgens, J. Niehuis, J. Zehnpfenning, and A. Benninghoven, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A9**, 2864 (1991).
15. Y. Lee, S. Han, J. Lee, J. Yoon, H. Lim, and K. Kim, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **16**, 1710 (1998).