

비행시간형 이차이온질량분석(TOF-SIMS) 장비를 이용한 고분자 표면분석 및 최근동향

Characterization of Polymer Surfaces by Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry (TOF-SIMS)

이연희 · 이지혜 | Yeonhee Lee · Jihye Lee

Advanced Analysis Center, Korea Institute of Science and Technology,

39-1 Hawolgok-dong, Seongbuk-gu, Seoul 136-791, Korea

E-mail: yhlee@kist.re.kr

1. 서론

최근 고체물질 연구의 중요한 부분을 차지하고 있는 것은 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 한상의 경계면을 말한다.¹ 고체물질의 표면성분은 기초과학 뿐 아니라 산업발전 및 여러 기술 응용분야에 매우 중요한 역할을 차지하고 있다. 고분자를 포함한 다양한 고체물질의 복잡한 성분의 특성분석은 표면 측정 기술에 의해 상당히 향상되어왔으며 표면분석의 여러 가지 방법들이 개발되어 거의 모든종류의 유기, 무기 물질들을 성공적으로 확인, 규명하고 있다.

SIMS(secondary ion mass spectrometry) 장비는 일차이온으로 표면을 때리는 동안 방출하는 양이온 혹은 음이온을 분석하여 화학적 성분과 표면구조를 얻어낼 수 있다.^{2,3} SIMS의 초기응용은 마이크로탐침을 사용하여 물질의 표면에 있는 금속 확인이나 벌크 분석등이었으나⁴ 지금은 표면의 화학적 구조를 알아내고 거대유기 분자와 생체분자의 특정한 토막 이온들을 보통 관찰할 수 있다. SIMS는 특히 고분자 특성 평가를 위한 유용한 기술로써 확인되었으며⁵⁻⁷ 이를 이용하여 고분자에서 발생하는 중요한 문제를 풀기 위한 기반을 마련하고 거대 분자들의 이온 스펙터링에 대한 기초연구를 발전시키고 있다.

SIMS 개발에 있어서 자기부채꼴(sector) 이나 사중극자(quadrupole) 질량 분석기로는 높은 감도, 넓은 질량 영역, 그리고 높은 질량 분해능의 독특한 조합을 이룰 수 없으므로 비행시간형(time-of-flight, TOF) 질량분석관을 갖춘 SIMS로 극표면에 있는 성분분석을 수행하고 최근 클러스터 이온빔 기술을 사용하므로써 미세 영역에서 높은 감도와 분자이온의 이미지 및 깊이분포도를 측정하는 SIMS기술을 크게 향상 시키고 있다.

2. SIMS 기본원리

표면 분석의 현대적 방법들은 여러 가지 화학적 정보를 제공한다. 예를 들면 원소분석, 산화수와 유기 작용기에

Author



이연희

1984 고려대학교 화학과 (학사)
1986 고려대학교 화학과 (석사)
1987-1993 미국 University of Pittsburgh,
Department of Chemistry (박사)
1994-1995 미국 Argonne National
Laboratory, Chemistry Division
(Post-Doc.)
1995-현재 한국과학기술연구원 특성분석센터
책임연구원



이지혜

2006 고려대학교 신소재화학 (학사)
2008 고려대학교 소재화학 (석사)
2012 고려대학교 화학과 (박사)
2012-현재 한국과학기술연구원 특성분석센터
(박사후 연구원)

관한 정보, 분자량, 정량분석 그리고 물질의 분포에 대한 많은 정보들을 표면 분광학을 통하여 얻게 된다. 이와같은 표면 분광학적 기술은 들어오는 빔(입사입자)과 나가는 빔(방출입자)을 광자, 전자, 이온 중 어느 것을 사용하였느냐에 따라 다양하게 나눌 수 있다. SIMS의 경우 일정한 에너지를 가진 일차 이온을 고체표면에 입사시킨 후 방출되어 나오는 이차 이온의 질량을 측정하므로써 재료표면을 구성하고 있는 원소 및 분자의 종류, 그리고 존재량을 분석하는 장비이다. 그러므로 SIMS는 질량 분석기의 모든 장점을 갖춘 표면분석 장비라고 할 수 있다.

재료의 표면에 입사된 일차이온들은 그림 1에서 보는 바와 같이 재료를 구성하고 있는 원자 및 분자들과 충돌하여 수 백 Å 크기의 충돌연속단계를 형성하는데 표면의 일부는 표면 결합에너지보다 큰 운동에너지를 전달받아 표면 밖으로 방출하게 된다(스퍼터링 현상).⁸ 이와같이 재료의 표면에서 스퍼터링되는 원자 혹은 분자들의 대부분은 전기적으로 중성이고 5% 미만이 양이온 혹은 음이온으로 방출하게 되는데 이러한 이온들의 질량을 측정하여 재료구성 물질을 확인하고 분석하게 된다.

SIMS는 입사되는 이온의 양에 따라 static SIMS와 dynamic SIMS의 두 가지로 나눌 수 있는데, 먼저 개발된 dynamic SIMS의 경우 재료표면에 입사되는 이온의 양을 $10^{13}/\text{cm}^2$ 이상을 사용하므로 높은 이차이온 전류를 생성시키고 주위 환경에서 기인되는 표면 오염을 줄일 수 있었다. Dynamic SIMS에서는 높은 스퍼터 속도를 사용하여 표면을 깎아 내려가면서 고체물질의 깊이방향에 따른 원소의 분포를 측정할 수 있도록 제작되었다. Static SIMS는 재료표면에 입사되는 이온 양이 $10^{13}/\text{cm}^2$ 이하로 제한함으로써 표면의 단위자층을 파괴시키지 않으면서 표면 분석을 수행할 수 있도록 하였다.

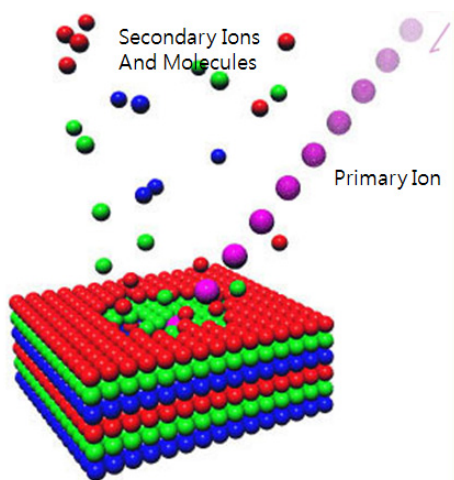


그림 1. A schematic drawing of the secondary ion emission process initiated by the impact of a primary ion.⁸

물질의 10-20 Å 으로부터 얻어지는 양이온과 음이온 질량 스펙트럼으로 표면의 분자구조에 관한 자세한 정보를 얻을 수 있으며 이와 같은 static SIMS는 이미지 모드로 사용될 수 있다. 1970년대에 Münster 대학의 Benninghoven 그룹에 의해 static SIMS 기술의 초기 개발이 이루어졌으며 1980년대에는 전하중성화 장치개발로 고분자 및 다른 유기재료의 static SIMS 분석이 가능해 졌다. 이와 같은 초기연구는 저렴한 가격과 초진공 표면분석 시스템에 도입이 쉬운 이유로 quadrupole 질량분석관을 사용하였으나 표면을 파괴시키지 않으면서 단위자층을 분석할 수 있을 정도로 일차이온 전류밀도를 줄여 표면을 구성하고 있는 원소와 분자를 확인하는 static SIMS 개발의 필요에 따라 TOF 질량분석관의 도래는 필수적인 사건으로 간주된다. 이것은 ‘한번에 하나의 질량측정’ 개념의 magnetic sector 장비나 quadrupole의 심각한 한계를 극복했다. 1990년대에 들어서면서 장치와 데이터 분석의 진보로 TOF-SIMS 장비는 분석적으로 유용한 분자의 이차이온을 형성하여 직접적으로 분자에 관한 정보를 얻을 수 있고 분자 뿐만 아니라 원소들에 대해 감도가 높으며 미세하게 초점이 맞추어진 이온빔에 의해 높은 공간분해능을 가지며, 특히 절연체 시료에 이용할 수 있어 시료에 대한 제한성이 없는 중요한 표면장비의 하나가 되었다.

3. SIMS 구성장치

SIMS는 이온광학, 일차이온 펄스시스템, 검출기, 그리고 데이터조작 시스템의 개발과 분석관련 문제들의 해결에 중점을 둔 수준높은 이차이온 질량분석기이다. SIMS에 사용되는 일차이온의 반응성, 질량, 에너지 및 입사각은 static SIMS 분석의 한계를 결정하는 주요한 요소들이다. SIMS에 사용하는 이온건으로는 Ar, O₂ 등의 기체를 이용하는 전자

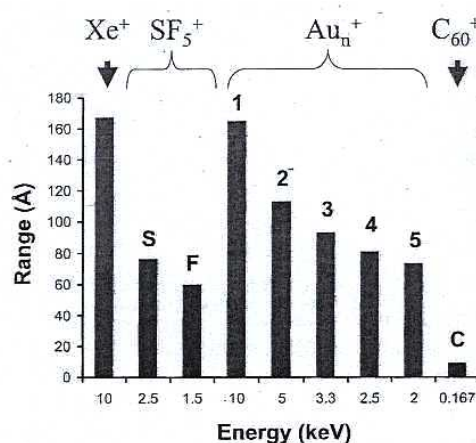


그림 2. Estimated ranges for atomic projectiles and atomic constituents of polyatomic projectiles calculated using the SRIM code. The projectile energy used was 10 keV.⁹

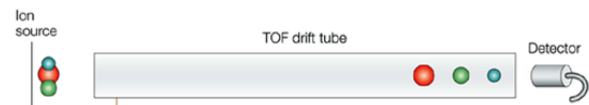
충돌 이온건, 혹은 듀오플라즈마트론 이온건과 표면이온화를 이용한 Cs 이온건, 그리고 Ga, In 등의 액체금속 이온건등이 있는데 액체금속 이온건의 경우 수 백 nm 이하의 작은 이온빔을 얻을 수 있다. 최근 연구에서 SF_5^+ , Au_n^+ , C_{60}^+ 다원자의 원자 진행범위를 이론적으로 계산하여 비교하였고 다원자 이온원을 사용하여 이차이온 수율을 증가시키는 연구가 활발히 진행되고 있다(그림 2).⁹ 높은 이온세기, 긴 수명, 마이크로 크기의 공간분해능을 제공하는 C_{60} 와 금클러스터 이온원은 재료표면에 대한 SIMS 분석의 새로운 가능성을 열었다. C_{60} 와 Au 클러스터 이온원의 주된 특징은 대부분의 유기 및 생물학적 시료들로부터 상당한 수율을 가진 높은 분자량의 토막이온을 만들어 내는 것이다.

최근 개발되어 많은 관심을 모으는 Ar 기체클러스터 이온빔(ar gas cluster ion beam, GCIB)은 그림 3에서 보이듯이 수백개 내지 수천개의 기체상태 원자로 구성되는데 이것은 먼저 각각의 아르곤 원자가 중성클러스터로 응축된 후에 초음속의 팽창을 통해 냉각되면서 만들어 진다. 다양한 크기의 중성클러스터는 전자충돌을 통해 이온화 시킨 후 가속화 된다.¹⁰ 이미 예상할 수 있듯이 기체클러스터 이온빔은 기존의 이온 건에 비하여 스퍼터링 효율이 훨씬 높아 고분자 코팅 및 OLED등 다양한 유기다층박막 분석에 획기적인 도구로 사용되어 지고 있다.

이차이온의 질량을 측정하는 질량분석관으로는 TOF를 포함하여 quadrupole, magnetic sector 세종류가 널리 사용되고 있다. TOF는 높은 이온 통과율을 가지고 모든 질량을 가진 이온들을 동시에 측정하며, 우수한 질량 분해능을 가진 질량분석관이다. 이에 비교하여 quadrupole과 magnetic sector 질량분석관은 훨씬 낮은 이온통과율과 질량측정범위

에 한계를 가지고 있다(표 1).¹¹ 이와같은 질량 분석관은 한번에 한 이온의 질량을 측정하여 유용한 정보를 얻을 수 있으며, TOF에 비하여 스펙트럼에서 이차이온의 똑같은 수를 얻기 위하여 더 많은 이온조사량을 사용하여야 한다.

TOF는 개념적으로 이온의 질량을 분리하기에 가장 단순한 장치이다. 일차이온에 의해 생성된 이차 이온을 동일한 포텐셜(3-8 keV)로 가속화하여 일정한 비행거리를 지나 검출기에 도착하도록 한다.



$$E_{kin} = mv^2/2 = eV$$

$$t = L/v = L(m/2zV)^{1/2}$$

운동에너지 식에 따라서 무거운 질량을 가진 이온은 비행관을 서서히 통과하고 가벼운 이온은 빨리 통과하게 되어 측정한 비행시간, t 와 단위전하당 질량, m/z , 가속시키는 포텐셜, V , 비행관의 길이, L 의 관계식을 통하여 질량스펙트럼을 얻을 수 있다.

4. TOF-SIMS를 이용한 고분자 표면분석

TOF-SIMS를 이용한 표면분석에는 표면구성원소의 정성 및 정량분석, 분자구조분석, 깊이방향의 원소분포분석인 수직분포도, 그리고 이미지 분석등을 들 수 있다. TOF-SIMS의

표 1. Comparison of Mass Analysers for SIMS¹¹

Type	Resolution	Mass range	Transmission	Mass detection	Relative sensitivity
Quadrupole	10^2 – 10^3	$<10^3$	0.01–0.1	Sequential	1
Magnetic sector	10^4	$<10^3$	0.1–0.5	Sequential	10
Time-of-flight	$>10^3$	10^3 – 10^4	0.5–1.0	Parallel	10^4

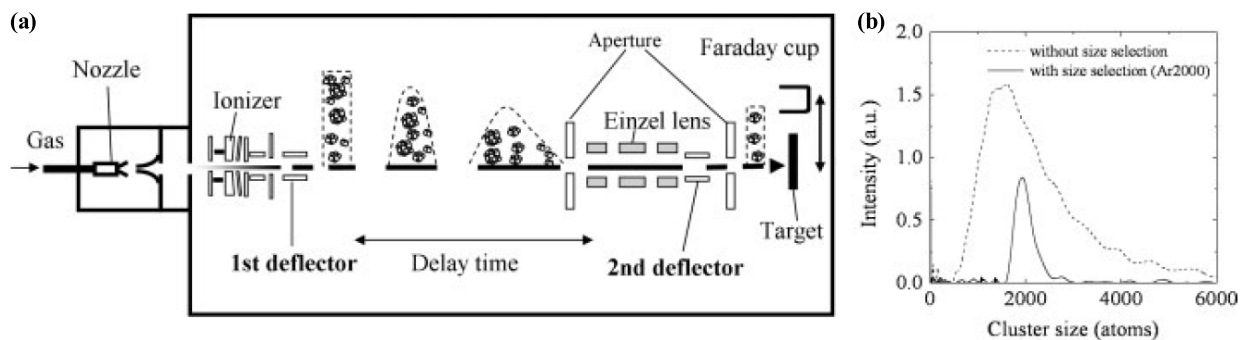


그림 3. The experimental setup for the size-selected GCIB irradiation system.¹⁰

기학적 특성으로 분자량 10,000 Da 이하 고분자의 분자량 분포도를 측정할 수 있고 올리고머 피크의 정확한 질량측정으로 두 개의 말단기와 반복기 개수, 그리고 표면의 첨가제나 불순물등 여러 정보를 얻어 낼 수 있다. 그림 4는 분자량이 약 1,500 Da 이고 부틸과 탄화불소 말단기를 가진 polystyrene의 전형적인 TOF-SIMS 스펙트럼인데,¹² 수평균분자량(Mn), 무게평균분자량(Mw), 그리고 분자량 분포도(MWD) 값을 스펙트럼에서 보이는 질량과 피크면적으로부터 계산 하였다.

대부분 고분자들의 TOF-SIMS 스펙트럼들을 살펴보면 oligomer peak series와 repeat unit peak series가 나타나는데 그림 5에서는 poly(ethylene adipate)의 oligomer peak(O_{EA})와 repeat unit peak(R_{EA})들의 series를 볼수 있고 이 피크들의 차이에 의해 각각 반복단위와 말단기에 대한 정보를 얻을 수 있다.⁷ 분자량이 높은 고분자이거나 고분자 사슬이 잘 끊어지지 않는 고분자의 경우에는 유도체 반응을 이용하여 고분자 사슬을 끊어내고 이온화가 잘되고 쉽게 구별이 가

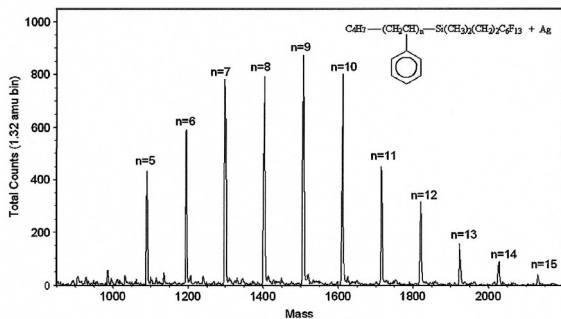


그림 4. High mass range TOF-SIMS spectrum from a thin film of butyl and fluorocarbon terminated polystyrene on silver.¹²

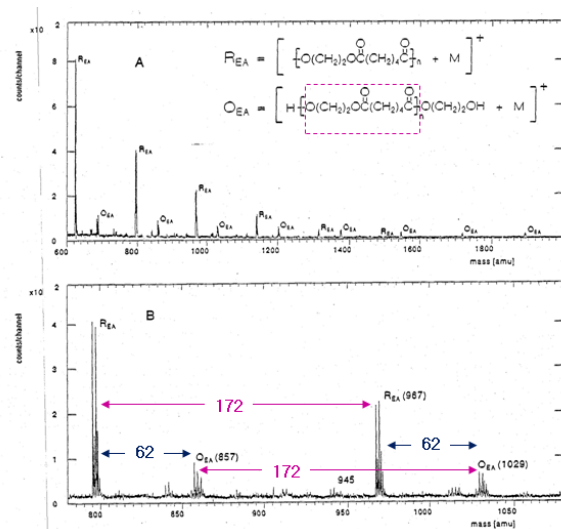
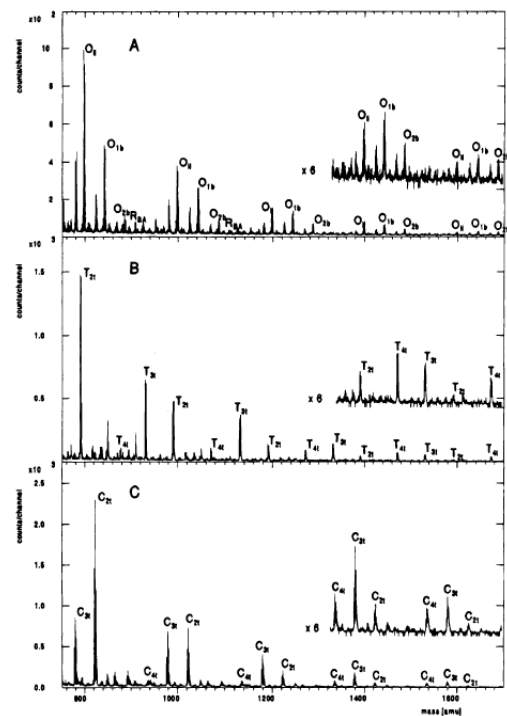


그림 5. Positive TOF-SIMS spectrum of poly(ethylene adipate) in the mass range $m/z = 600-2,000$.⁷

능한 tag를 붙이므로써 TOF-SIMS 측정이 가능하도록 한다. polyester를 TFA(Trifluoroacetic acid)나 CFA(Chlorodifluoroacetic acid)와 Transesterification 반응을 하여 각각의 사슬에 trifluoroacetate tag가 붙은 이온들을 스펙트럼에서 확인하고 반응이 진행되는 정도도 반응물과 생성물의 특징적인 피크를 조사하여 확인하였다(그림 6). 또 다른 예로 재료나 제품 표면에 묻어 있는 오염의 측정 및 확인을 들수 있는데, 이는 미량의 분자분석에 대한 TOF-SIMS의 역할을 나타내며 전자소재 및 소자분석에 대한 미래활용도 클것으로 기대되어 진다.¹³

수직분포분석은 이온빔을 이용하여 표면을 스퍼터링하면서 분당 수십에서 수백 Å 씩 깎아내려가는 동안 깊이 방향으로 원소의 분포도를 측정하는 방법이다. 이와같은 SIMS 수직 분포도의 가장 큰 특징은 수 ppm 영역까지 측정할 수 있는 우수한 검출한계와 1-2단층 깊이에 대한 정보, 매우 빠른 분석속도라고 할 수 있다. 스퍼터이온빔이 수백 μm의 면적을 깎으면서 크레이터 (crater)중심에서 방출된 이차이온을 분석하게 된다.

최근 TOF-SIMS를 이용한 고분자의 깊이분포도 측정에 연구자들이 많은 관심을 가지게 되어 polyethers, polyesters, polymethacrylates, polyurethanes, polypeptides 그리고 fluoropolymers들의 깊이분포도를 성공적으로 얻게 되었다. 그동안 일반적인 TOF-SIMS 방법으로는 가교되거나 분해가 되어 분자의 이온세기를 충분히 얻기 어려웠던 polystyrene,



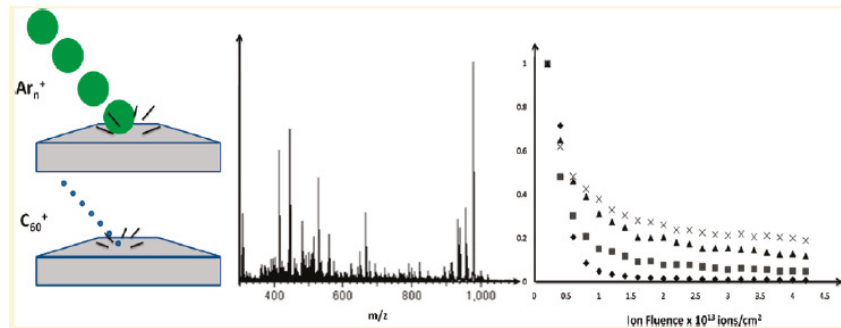


그림 7. Ion intensity of angiotensin III $[M+H]^+$ m/z 931 plotted as a function of increasing primary ion dose.¹⁴

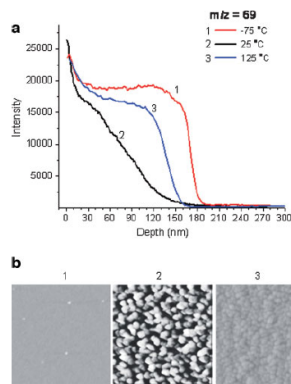


그림 8. Positive secondary ion intensities of $m/z=69$ for a PMMA film on Si measured at -75 °C, 25 °C, and 125 °C.¹⁵

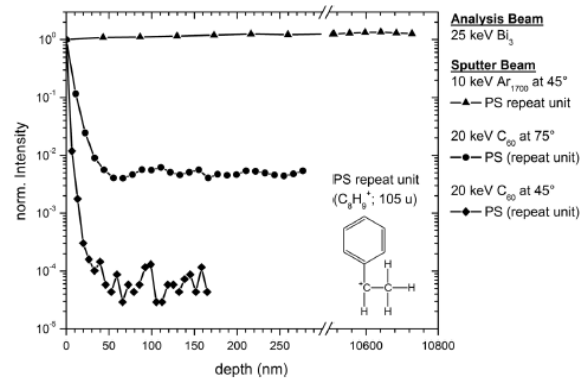


그림 9. Depth profile of polystyrene obtained in dual beam mode under different sputter conditions.¹⁶

polyethylene, polypropylene, polycarbonate의 경우에도 다원자 이온 건을 사용하거나 아주 낮은 에너지의 이온 건을 이용하여 고분자 시료의 깊이분포도를 성공적으로 측정하는 것이 가능하여 졌다. J. Vickerman 그룹에서는 다원자 이온 건인 Ar GCIB(Ar_n^+ , $n = 60-3,000$)과 C_{60}^+ 이온건을 고분자, 고분자 첨가제, 그리고 바이오 시료에 적용하여 damage accumulation과 스퍼터 속도에 의한 분자 깊이분포도를 측정하여 비교하였고, 스펙트럼 질 및 이차이온 효율과 관련되는 분석이온빔으로서 이들 이온건을 비교분석하였다.¹⁴ 그림 7에서와 같이 Ar 클러스터는 C_{60} 이온건에 비하여 감소된 damage accumulation을 보였고 Ar 클러스터 크기에 따라 일정한 스퍼터 속도를 보였다.

그림 8에서는 고분자 깊이분포도 측정에 스테이지 온도가 중요한 요소임을 나타내고 있는데 이 실험에서 Si 기판 위에 160 nm의 PMMA 필름을 SF_5^+ 이온건을 이용하여 각기 다른 온도 (-75 °C, 25 °C, 125 °C)에서 깊이분포도를 측정하였고 크레이터바닥의 AFM 이미지도 함께 나타내었다.¹⁵ -75 °C의 깊이분포도 결과에서 일정한 signal과 향상된 계면두께, 그리고 감소된 크레이터 형상이 관찰되었다.

깊이분포도를 얻기 위하여 낮은 에너지의 스퍼터건과 강하고 높은 에너지의 펄스 분석건의 각각 장점이 필요하므로 서로 엇갈리게 작동하는 ‘이중빔 모드’를 최근 사용하여 높

은 깊이분해능을 가지고 얇은 박막측정을 시도하고 있다. TOF-SIMS 이중빔 수직분포도는 높은 질량분해능과 높은 이온통과율과 함께 모든 질량의 동시측정으로 박막 및 계층의 화학적 성분에 대하여 자세하고 가치 있는 정보를 제공하여 다양한 응용성을 갖는 아주 유망한 기술이라고 생각된다. 최근 이중빔 모드를 이용하여 각기 다른 스터터 조건에서 polystyrene(PS)의 깊이분포도를 측정하였는데 반복기 토막이온인 $C_8H_9(m/z=105)$ 는 PS의 특징적인 분자 signal과 같은 이온으로 C_{60} 스퍼터링에서는 거의 0에 가까운 이온세기로 감소하였으나 Ar 클러스터이온을 이용하여 10.8 μm 의 두꺼운 깊이까지 특징적인 피크세기가 일정하게 유지되는 것을 확인할 수 있다(그림 9).¹⁶

Homopolymer의 측정 뿐아니라 리소그래피적 표면코팅, 마이크로 전자소자, 계면활성제등으로 사용되는 블록 공중합체의 분석에도 TOF-SIMS의 활용이 증가하고 있다. 그림 10은 열처리 후에 마이크로 상변이가 일어난 deuterated polystyrene-b-poly(2-ethyl hexyl acrylate)(dPS-PEHA) 다이블록 공중합체 필름의 TOF-SIMS 깊이분포도를 측정한 것으로 두 개의 다른 고분자 사슬의 특징적인 피크들이 반복적으로 관찰되어 dPS-PEHA 공중합체의 라멜라구조 형성을 관찰할 수 있다.¹⁷ 특히, -100 °C의 낮은 온도에서 깊이분포도를 측정함으로써 사슬의 분해를 일으키는 damage accumulation을 줄이

고 분자이온의 피크세기가 증가하여 더욱 뚜렷한 라멜라 구조 형상을 보여주었다.

스퍼터된 입자들의 단층이미지에 있어서도 모든 이온의 동시측정과 높은 이온통과율은 중요한 요소인데 이를 위한 가장 효과적인 장비는 TOF 이온 미세 탐침이다.¹⁸ 작은 표면영역 ($\phi > 0.1 \mu\text{m}$)에 초점이 맞추어진 펄스 일차이온빔에 의해 때려진 후 발생하는 이차이온 스펙트럼이 다음 화소(pixel)가 분석되기 전에 컴퓨터에 저장된다. 이미지를 뜯 영역의 모든 화소들의 이차이온 스펙트럼으로부터 어떤 이차이온의 공간분포든지 재구성 할 수 있다. 원소와 분자들의 지도화(mapping)를 통하여 원소와 분자의 공간적인 분포를 분석하도록 하였다. 이온 미세탐침의 공간 분해능과 감도가 일차 이온원의 펄스너비, 빔크기, 그리고 한 펄스당 이온의 수 등에 의해 주로 결정되므로 이에 대한 연구와 전하를 띠거나 중성자 입자에 의한 표면 이미지개발로 새로운 응용분야가 넓어질 것이 예상된다.

한 예로 고분자 재료에 들어간 첨가제나 제품표면에 묻어 있는 오염 성분을 측정하고 확인하는 것을 들수 있는데 그림 11은 Low Density Polyethylene(LDPE) 내에 첨가제로 사용한 Tinuvin 770을 확인할 수 있는 표면스펙트럼과 표면이미지이다.¹⁹ 표면 스펙트럼에서 볼수 있듯이 낮은 질량영역에서는 LDPE의 hydrocarbon species들의 피크들이 나타나며 높은 질량영역에서는 Tinuvin 770의 분자이온피크를 확

인할 수 있다. 이 Tinuvin 770 물질이 표면에 존재하는 분포도를 표면이미지를 통하여 관찰되었다.

그림 12에서도 초점을 맞춘 이온빔으로 일정한 영역을 raster하면서 표면이미지를 얻은 결과로 polypropylene(PP)은 matrix로 붉은색으로 표시되었고 각종 고분자의 색깔을 효과적으로 보호하여 산화방지제로 사용하는 3,9-Bis(2,4-bis(1,1-dimethylethyl)phenoxy)-2,4,8,10-tetraoxa-3,9-diphosphaspiro(5,5)undecane(Ultrinox 626)의 분포도는 초록색으로 나타내었으며 리튬스테아레이트는 파란색으로 표시하여 PP 내에 존재하는 첨가물들이 표면에 어떻게 존재하는지 분포도를 보여주고 있다.¹⁹ 이미지에서 리튬스테아레이트는 표면에 작은 spot으로 존재하나 Ultrinox 626은 결정질 구조로 존재하는 것을 명확히 볼 수 있다.

TOF-SIMS의 3차원 이미지 기술이 발달되면서 스핀 코팅된 고분자 필름의 표면패턴에 대한 정확한 구조를 측정할 수 있게 되었다(그림 13). 클로로포름과 THF 용매를 이용하여 poly(bisphenol A decane ether)(BA-C10) 필름을 스핀 코팅한 후 Bi 클러스터 이온건으로 이온 이미지를 얻고 C_{60}^+ 클러스터 이온건으로 깊이분포도를 측정하였다.²⁰ TOF-SIMS의 3D 이미지 분석과 광학기술로 제조된 필름의 표면패턴이 속이 비어 있는 형태의 고분자 필름이 형성된 것을 처음으로 보였다. 더욱이 마이크로 영역의 깊이분포도 측정으로 속이

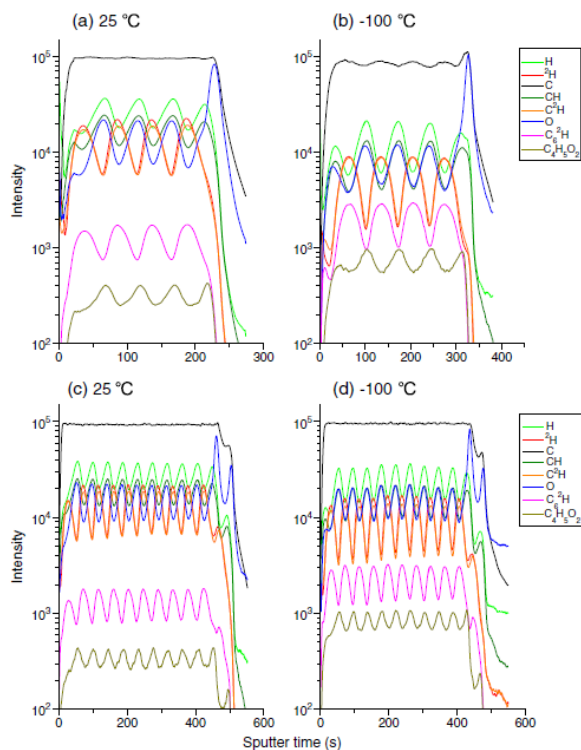


그림 10. Negative ion depth profiles obtained from the dPS-PEHA diblock copolymer films at a different sample-stage temperatures.¹⁷

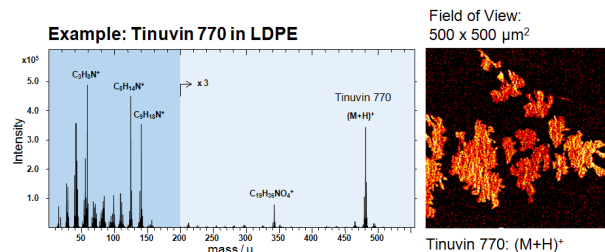


그림 11. TOF-SIMS spectrum and molecular ion image of Tinuvin 770 in LDPE.¹⁹

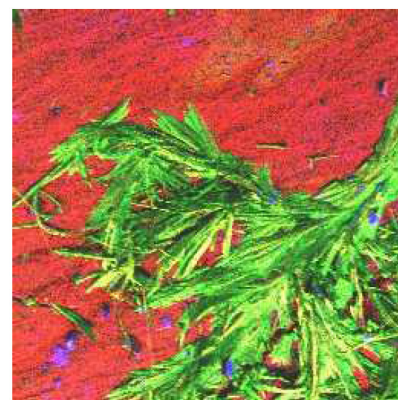


그림 12. RGB color overlay of the PP matrix(red), the phosphate antioxidant Ultrinox 626(green) and the release agent Li Stearate(blue).¹⁹

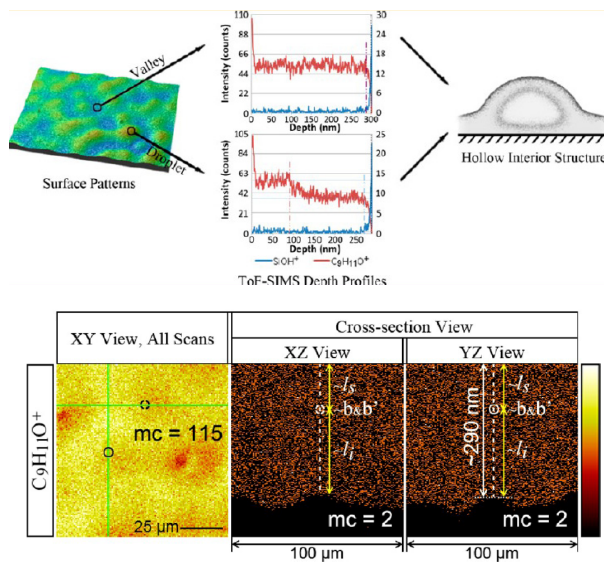


그림 13. TOF-SIMS depth profiles and ion images of spin-coated BA-C10 films with CHCl_3 .²⁰

비어 있는 구조가 기관위에 바로 고분자 필름이 덮여 있는 형태가 아니라 두 개의 고분자 층에 의해 둘러싸여 있는 구조임을 밝히고 속이 빈 구조의 위치, 크기, 높이, 그리고 위층과 아래층의 필름두께를 깊이분포도 결과에서 계산하였다.

TOF-SIMS 이미지는 그밖에 스텐트 코팅과 약물전달구슬에 사용되는 여러 가지 고분자 코팅물질 내에서 약물의 분포를 지도화하는데도 매우 유용하다.²¹

5. 결론

TOF 질량분석관을 가진 SIMS는 표면과 계면의 화학적 성분이 중요한 역할을 하는 모든 재료 및 소재 분야에 성공적으로 활용하고 있다. TOF-SIMS 적용범위는 기초적인 연구에서부터, 불량분석, 공정조절, 마이크로 전자, 신약개발, 환경, 촉매연구, 페인트 접착 혹은 코팅등의 고분자를 사용하는 다양한 분야에 퍼져 있다. 오늘날 SIMS장비는 전 세계적으로 450대 이상이 사용되고 있으며 그 중 300대 이상이 TOF 질량분석관을 가진 SIMS 장비로 대부분의 TOF-SIMS는 상업적 장비로 일본의 ULVAC-PHI사와 독일의 ION-TOF사가 주로 생산하고 있다.

표면분석에 SIMS의 사용은 다른 표면 분석장비에 비하여 수 attomole 범위까지 내려가는 우수한 감도가 특징이며 이와 같은 TOF-SIMS는 고분자를 포함한 모든 시료에 적용할 수 있는데, 특히 최근들어 표면이 거친 시료와 섬유나 입자시료에 많은 연구가 진행되고 있다. TOF-SIMS의 분석적 능력은 아주 우수하며 고분자 재료내의 원소나 분자의 미량분석 분야의 발전이 기대된다. 극히 작은 양의 분자 물질의 측정과 확인, 위치확인 등을 기체클러스터 이온빔을 통하여 분자 깊이분포

도 및 3D 분자이미지에 많은 발전을 이루었지만 고분자를 이용한 태양전지, 전자소자 및 바이오시료의 새로운 해결책을 제시하기 위하여 장비개발과 시료처리 방법에 더 많은 획기적인 발전이 요구된다. 극미세 영역에 존재하는 극미량 물질의 측정과 확인이 필수적인 나노과학 분야의 활용을 넓히기 위해서는 더 작은 빔 크기를 갖고 초점이 맞추어진 이온건과 나노재료의 취급기술에 앞으로 상당한 발전이 병행되어야 한다.

참고문헌

1. D.M. Hercules and S.H. Hercules, *J. Chem. Educ.*, **61**, 402 (1984).
2. E. Niehuis, T. Heller, H. Field, and A. Benninghoven, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A5**, 1243 (1987).
3. D. Briggs and M.P. Seah, *Practical Surface Analysis*, Vol.2, Wiley&Sons, New York, 1990.
4. A. Benninghoven, D. Jaspers, and W. Sichtermann, *Appl. Phys.*, **11**, 35 (1976).
5. I.V. Bletsos, D.M. Hercules, D. Greifendorf, and A. Benninghoven, *Anal. Chem.*, **57**, 2384 (1985).
6. M.P. Chiarelli, A. Proctor, I.V. Bletsos, D.M. Hercules, H. Feld, A. Leute, and A. Benninghoven, *Macromolecules*, **25**, 6970 (1992).
7. Y.L. Kim and D.M. Hercules, *Macromolecules*, **27**, 7855 (1994).
8. G.L. Glish and R.W. Vachet, *Nat. Rev. Drug Discov.*, **2**, 140 (2003).
9. J.F. Ziegler, IBM-Research, Yorktown, NY. SRIM can be obtained from <http://www.research.ibm.com/ionbeams/#SRIM>.
10. K. Ichiki, S. Ninomiya, Y. Nakata, H. Yamada, T. Seki, T. Aoki, J. Matsuo, *Surf. Interface Anal.*, **43**, 120 (2011).
11. L. Sabbatini and P.G. Zambonin, *Surface characterization of advanced polymer analysis*, VCH, Weinheim, 1993.
12. R.W. Linton, M.P. Mawn, A.M. Belu, J.M. DeSimone Jr, and Y.Z. Menceloglu, *Surf. Interface Anal.*, **20**, 991 (1993).
13. M. Grasserbauer and H.W. Werner, *Analysis of Microelectronic Materials and Devices*, Wiley&Sons, New York, 1991.
14. S. Rabbani, A.M. Barber, J.S. Fletcher, N.P. Lockyer, and J.C. Vickerman, *Anal. Chem.*, **83**, 3793 (2011).
15. C.M. Mahoney, A.J. Fahey, and G. Gillen, *Anal. Chem.*, **79**, 828 (2007).
16. D. Rading, R. Moellers, H.-G. Cramer, and E. Niehuis, *Surf. Interface Anal.*, **45**, 171 (2013).
17. J. Lee, M. Kang, W. Lim, K. Shin, and Y. Lee, *Surf. Interface Anal.*, **45**, 498 (2013).
18. J. Schwieters, H.G. Cramer, T. Heller, U. Jurgens, J. Niehuis, J. Zehnpfenning, and A. Benninghoven, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A9**, 2864, (1991).
19. Tasconusa Newsletter, TAS-AN-O2E, <http://www.tasconusa.com>.
20. X. Ren, L. Weng, C. Chan, and K. Ng, *Anal. Chem.*, **84**, 8497 (2012).
21. A.M. Belu, M.C. Davies, J.M. Newton, and N. Patel, *Anal. Chem.*, **72**, 5625 (2000).