CCD 및 CID Solid-State 검출기

기술 개요

5100 ICP-OES



개요

오늘날 많은 ICP-OES 기기는 전통적인 광전자 증배관(PMT) 검출 시스템에서 전하 결합 소자(CCD) 및 전하 주입 소자(CID)를 포함한 Solid-State 전하 이동 소자로 발전했습니다. 검출기의 역할은 플라즈마에서 생성되는 분석 물질이 방출되는 빛 에너지(광자)를 정량화 가능한 전기적 신호로 변환한다는 측면에서 변하지 않았습니다. 이러한 유형의 solid-state 검출기는 PMT 검출기에 비해 다음을 포함한 많은 이점을 제공합니다.

- PMT 기반 대비하여 동시분석형 ICP-OES는 분석물질의 파장선택이 용이하여 유연성 증대
- 동시측정은 순차측정 방식의 ICP-OES에 비해 훨씬 더 빠른 분석 시간 제공
- 검출기의 2차원 레이아웃을 보완하는 더 작고, 분석 안정성이 높은 echelle 광학 디자인

Agilent Technologies

1990년대 중반 이전까지 PMT 기반의 동시 ICP-OES는 순차 시스템에 비해 시료 처리량 측면에서 훨씬 더 유리했지만 실험실의 변화하는 요구 사항에 적응하는 데 있어 유연성은 떨어졌습니다. 파장 선택이 제한되었고, 구입 전에 분석 물질 파장에 대한 예상이 필요한 경우가 많았습니다. 부가적인 분석 물질 파장에 액세스하기 위해 추가 PMT 검출기가 필요한 경우가 많았습니다. CCD 및 CID와 같은 solid-state 검출 시스템은 PMT 기반 동시 시스템에서 발생하는 결점의 많은 부분을 극복합니다. 이러한 최신 ICP는 실험실에서 요구한 생산성의 향상과 함께 낮은 유지 비용, 높은 유연성, 더 강력한 하드웨어 및 소프트웨어 기능이라는 부가적인 이점도 제공했습니다.

초기 CCD 검출기가 ICP-OES용으로 개발되었을 당시 CCD 기술 비용과 관련 개발 비용은 높았습니다. 또한 초기에는 CCD의 제어 방식에 기술적인 제약이 있었고 특히 측정에 사용된 회로는 오늘날 기준으로 매우 느리고 다루기 어려웠습니다. 이러한 이유로 ICP-OES용 초기 CCD 검출기 중 일부는 분할된 CCD(SCD)였습니다. 새로운 CCD 설계와 관련된 개발 비용으로 인해 이러한 SCD의 일부는 지금도 ICP-OES 시스템에 사용되고 있습니다. SCD 설계의 제약은 곧 이러한 검출기가 파장 범위의 일정 부분, 즉 선택한 '분할된 부분(segments)'만 처리함을 의미합니다. 파장을 추가로 선택하는 경우 또는 단일 시료에서 강도가 변화하는 파장을 측정하는 경우 느린 측정 회로는 부가적인 시간의 추가로 이어집니다. 이로 인해 동일한 분석법을 사용하는 경우에도 시료마다 측정 시간이 다르게 됩니다.

ICP-OES에서 사용하기 위한 최초 CCD 및 CID 검출기가 등장한 이후, 각 소자의 이점에 대해서 많은 논쟁이 일어났습니다. CCD는 높은 감도와 낮은 노이즈 특성으로 잘 알려졌으며, 낮은 검출 한계와 뛰어난 신호 대 노이즈 비율 성능을 제공합니다. 역으로 CID는 누적된 신호가 노출된 픽셀에서 제거, 측정된 다음 추가 수집을 위해 픽셀로 복귀하는 비파괴 판독(NDRO)을 포함한 더 뛰어난 검출기 제어를 제공하는 것으로 인식됩니다. CID의 노이즈 성능이 일반적으로 떨어진다는 점을 감안하면 비파괴판독(NDRO)는 신호 대 노이즈 비율 성능을 개선하기 위한 대안을 제공합니다.

검출기 냉각

전하 이동 소자 검출기는 전부는 아니지만 영하 온도로 냉각되는 경우가 많습니다. 이는 보통 Peltier 냉각 소자를 통해 수행됩니다. CCD와 CID는 반도체 소자이며, 검출기가 광원에 노출되지 않은 경우 '암전류'라는 백그라운드 신호 노이즈가 발생합니다. 검출기의 냉각은 암전류를 낮춤으로써 검출 한계를 대폭 개선합니다.

동시 ICP-OES 중에서도 검출기 냉각을 제공하지 않는 경우도 있으며, 많은 경우 이는 비격자 광학 설계의 제약입니다. 하나의 설계에서 필요한 파장 범위를 처리하기 위해 많게는 32개의 검출기가 사용되는데, 각각을 냉각시키기 위한 비용을 감안하면 이는 실행 불가능한 옵션입니다. 그 결과 검출 한계가 희생됩니다. solid-state 검출기의 2차원 배열을 보완하며 일반적으로 하나의 검출기만 있으면 필요한 파장 범위를 처리할 수 있는 격자식 광학 시스템이 자주 사용되는 이유가 여기에 있습니다.

단일 배열 검출기로 전체 파장 범위를 처리할 수 있는 반면, 많은 ICP-OES시스템은 여러 개의 CCD/CID 검출기를 사용하거나 하나의 CID검출기에 여러개의 입구 슬릿(entrance slit)을 사용하여(순차적인 측정이 필요한)관심 파장 범위를 처리하는 것이 가능합니다.

최신 ICP에서 CCD와 CID가 냉각되는 온도는 15°C ~ –70°C입니다. 앞서 언급했듯이 높은 온도에서 작동하는 검출기에서는 높은 암전류 신호가 발생하는 경향이 있으며 이는 검출 한계에 부정적인 영향을 미칩니다. 암전류와 온도의 관계는 비선형적이며 낮은 검출기 온도에서 얻는 이점이 미미해지는 지점이 있습니다. 추가 냉각의 부가 비용과 응결 위험 상승도 고려해야 합니다. –45°C 미만의 극히 낮은 온도는 검출기 근처의 이슬점을 위험한 수준까지 낮추어 검출기를 표면 응결

위험에 노출시킵니다. 이는 검출기의 작동에 해가 됩니다. 이 상황에서는 검출기를 통과하는 아르곤 가스 흐름에서 수분을 제거하기 위해 많은 비용이 드는 가스 필터링 시스템이 필요합니다. 또는 검출기를 비활성 가스 내에 밀폐하여 검출기 퍼지 가스 및 가스 필터링 시스템의 필요성을 없앨 수 있습니다.

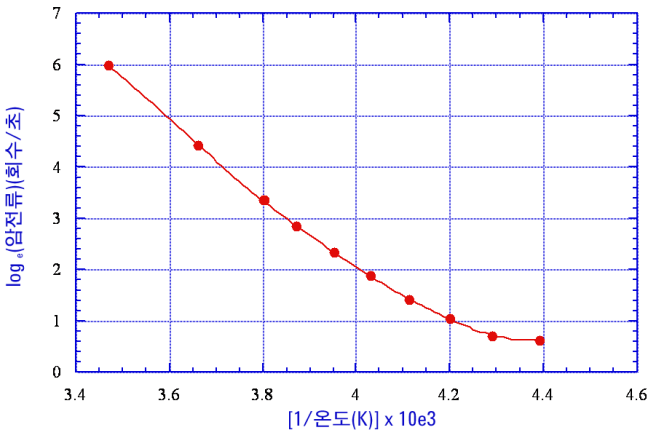


그림 1. 애질런트 VistaChip II CCD 검출기의 검출기 온도와 암전류 성능의 관계. –40°C에서 작동 (X축에서 4.3), 암전류 성능은 픽셀당 초당 약 7전자(Y축에서 0.7). 이와 비교하여 CID는 비슷한 암전류를 달성하기 위해 –45°C 미만으로 냉각됩니다.

낮은 UV 영역에서의 성능

ICP-OES의 낮은 파장 범위는 많은 경우 낮은 UV 영역, 일반적으로 ~167nm까지 확장됩니다. 검출기의 감광성 픽셀을 절연하기 위해 사용되는 이산화규소 층은 167–200nm 범위에서 분석 물질의 방출되는 빛을 흡수하여 알루미늄, 황, 인, 비소 및 셀레늄의 중요한 분석 물질 파장 감도를 낮춥니다. UV 범위의 광자 효율성을 개선하기 위해 CID는 형광성 표면 코팅을 사용합니다. 수신되는 낮은 UV 광자가 코팅과 충돌하면 높은 파장의 두 번째 광자가 방출되어 이산화규소 층을 통과할 수 있도록 합니다. 형광성 코팅은 시간이 지나면서 약화되므로 정기적인 교체가 필요합니다.

ICP-OES에 사용되는 CCD 검출기의 경우 형광성 코팅은 일반적으로 추가되지 않습니다. 대신 낮은 UV 파장의 전송 효율은 지속적인 유지보수 비용이 필요 없는 더 나은 설계를 통해 개선됩니다. 여기에는 다음이 포함됩니다.

- 화학적 방법을 통해 바깥쪽 이산화규소 층을 얇게 함
- 이산화규소 화합물에 도핑액 추가
- CCD의 배경광으로 온칩 회로를 피함으로써 검출기의 활성 영역 증대
- 제어 회로를 픽셀과 떨어진 곳에 위치

CID 특성

현대의 CID는 랜덤 액세스 적분(RAI)과 비파괴 판독(NDRO)을 제공하여 누적된 전하(신호)를 파괴하지 않고 다양한 속도에서 검출기 픽셀을 조사할 수 있도록 합니다. RAI는 분석 물질 파장(또는 관심 영역)에서 수신되는 신호 강도에 대하여 적분 시간의 자동 조정을 가능하게 합니다. 조사 시 백그라운드 노이즈 위로 충분한 신호가 수집되면 측정을 위해 처리됩니다. 그렇지 않은 경우 처리 전에 신호 대 노이즈 비율을 개선하기 위해 신호를 누적하는 데 추가 시간이 소비됩니다. 픽셀 수가 260,000개를 초과하는 경우 일반적으로 관심 영역(ROI)만 조사됩니다. 그렇지 않은 경우 많은 수의 픽셀을 반복적으로 적분하는 데 필요한 시간이 너무 길어져서 분석 시간이 늘어나고 픽셀 포화 위험도 커집니다. 이 특성은 측정할 파장을 추가할 경우 판독 시간이 늘어나며, 따라서 파장이 더 있는 분석법의 시료 측정 시간이 늘어나게 됨을 의미합니다.

애질런트 5100 VistaChip II CCD

ICP-OES에 사용되는 대부분의 CCD 및 CID 검출기 픽셀 레이아웃은 넓은 면적의 픽셀 배열로 구성되는 반면 애질런트 5100 ICP-OES는 맞춤 설계된 독자적 CCD 검출기(그림 2)를 활용합니다. VistaChip II로 알려진 이 검출기는 CCD의 낮은 노이즈 및 뛰어난 감도 성능과 CID의 픽셀 제어를 결합합니다. VistaChip II는 Image Mapping Technology(I-MAP)를 활용하며 70개의 대각 선형 배열(DLA)에 70,000개의 감광 픽셀만 위치하면 167 ~ 785nm의 전체 파장 범위를 처리할 수 있으므로 낭비되는 픽셀이 없습니다. 각 선형 배열 사이에는 VistaChip의 고속 제어 전자 장치가 위치하여 모든 픽셀에 대해 블루밍 방지 보호 기능, 전체 픽셀 제어 및 Adaptive Integration 기능을 제공합니다.



그림 2. 맞춤 설계된 독자적인 CCD 검출기. 고유한 I-MAP 및 AIT를 통해 속도와 다용도성이 뛰어나며 167–785nm의 전체 파장이 측정 가능합니다.

애질런트 CCD는 비활성 가스 내에 밀폐되어 수분, 탄화수소, 미립자로부터 보호되며 부가적인 가스 퍼지, 시작 전 대기상태 또는 유지보수가 필요 없습니다. VistaChip II는 암전류 노이즈를 최소화하기 위해 애질런트 700 시리즈 ICP-OES의 이전 VistaChip II 응용에 비해 5°C 더 낮은 –40°C까지 정확히 냉각하기 위한 3단계 Peltier 소자에 장착됩니다.

AIT(Adaptive Integration Technology)

Adaptive Integration Technology(AIT)는 픽셀의 실시간 조사 기능을 제공하여 수신되는 신호 강도에 관계없이 모든 분석 물질 파장의 동시 적분을 가능하게 합니다. 적분 시간은 각 파장에 맞게 동시에 조정되어 최적의 신호 대 노이즈 비율을 달성합니다. VistChip II 및 AIT를 이용한 동시 분석으로 파장을 추가할 때 시간적 손해가 없습니다.

또한 Adaptive Integration은 크로마토그래피 및 Laser ablation을 포함한 원소별 분리 애플리케이션에도 적합하며 모든 원소에 대해 동시에 과도(transient) 신호를 수집할 수 있도록 합니다.

1MHz 픽셀 처리 속도를 갖춘 VistaChip II는 ICP-OES 검출기 속도의 기준을 정립합니다. 이중 회로는 검출기의 양쪽에서 픽셀을 읽을 수 있도록 하여(그림 3a 및 3b) 경쟁사 시스템에 비해 훨씬 더 빠른 판독 속도를 보장합니다. 이는 다른 CCD 및 CID에 비해 검출기의 상위 동적 범위(dynamic range)를 확장하여 픽셀 포화 및 신호 범위 초과 가능성을 낮춰 줍니다. 1마이크로초 ~ 100초 범위의 적분 시간을 사용하여 능동적으로 적응할 수 있는 VistaChip II는 10^8의 동적 범위(dynamic range)를 제공합니다.

강한 신호로 인해 픽셀이 포화되는 경우 VistaChip II는 모든 픽셀에 대해 블루밍 방지 보호를 제공하여 범위를 초과하는 신호가 존재할 때 약한 신호를 측정할 수 있도록 합니다.

블루밍 방지(Anti-blooming)

픽셀 블루밍은 과다 노출되거나 포화된 픽셀의 전하가 인접한 픽셀 또는 회로로 흘러 넘칠 때 발생하며, 그 영역에서 수집된 정보의 무결성을 훼손합니다. 기술이 떨어지는 전하 이동 소자 검출기는 블루밍에 더 민감합니다. 일부 CCD는 픽셀 세그먼트 사이에 블루밍 보호 기능을 제공하지만 세그먼트 내의 개별 픽셀은 보호하지 못할 수 있습니다. 반면 애질런트 VistaChip II CCD는 모든 픽셀에 대해 블루밍 보호 기능을 제공하여 과잉 전하를 블루밍 방지 드레인으로 유도합니다.

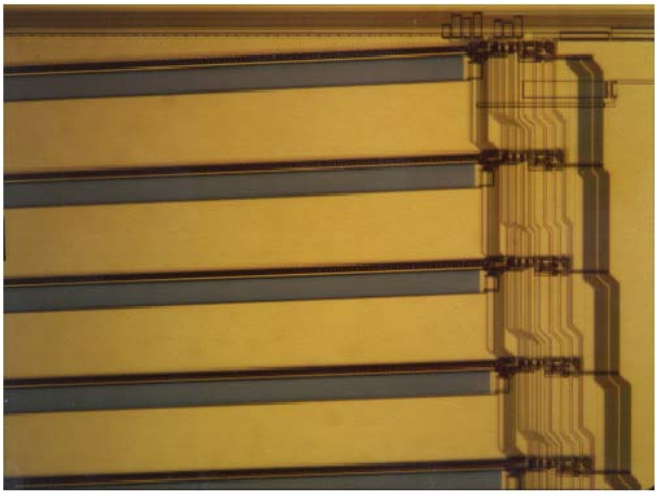


그림 3a. 애질런트 VistaChip II CCD 검출기에서 감광성 픽셀 및 관련 측정 회로를 포함한 5개의 선형 배열을 확대한 이미지.

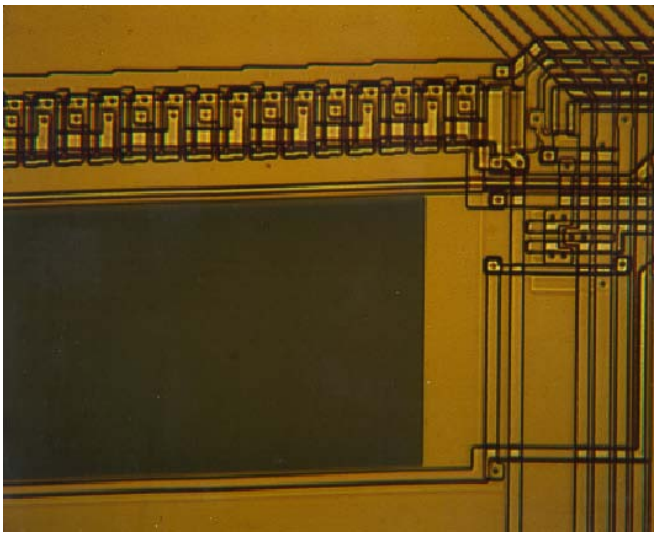


그림 3b. 더 확대하면 각 픽셀 위에 Adaptive Integration 기능을 제공하는 제어 회로를 볼 수 있습니다. 각 픽셀 배열 아래에 위치한 블루밍 방지 회로(드레인)도 볼 수 있습니다.

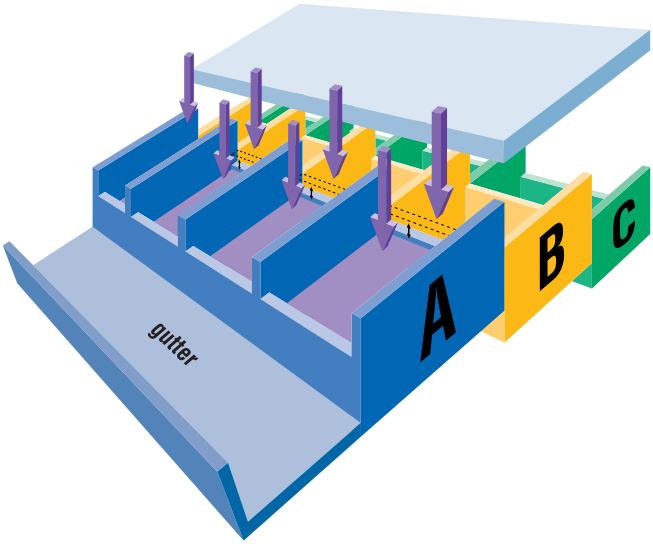


그림 4. VistaChip II CCD의 단일 DLA 회로도. 픽셀과 블루밍 방지 드레인 사이에 형성될 수 있는 벽을 보여 줍니다.

요약

이제 2세대에 들어선 애질런트 VistaChip II는 CCD의 뛰어난 분석 성능에 Adaptive Integration 성능과 CID에 보편적인 블루밍 보호 기능을 하나로 결합하여 '두 영역의 장점'을 모두 제공합니다. VistaChip II는 밀폐 구조이므로 가스 퍼지, 시작 전 대기상태가 필요 없습니다.

VistaChip II를 중심으로 하는 애질런트 5100 ICP-OES는 여러 검출기 또는 여러 슬릿 없이 한 번의 노출로 전체 파장 범위를 측정할 수 있습니다. Synchronous Vertical Dual View(SVDV), Vertical Dual View(VDV), 전용 Radial View(RV)를 포함한 모든 구성에서 수직형 토치를 갖춘 애질런트 5100 ICP-OES는 탁월한 견고성, 정밀성과 생산성을 제공하여 업계를 선도하는 시료 처리량과 시료당 가장 낮은 가스 소비 특성을 제공합니다.

www.agilent.com/chem

애질런트는 이 발간물에 포함된 오류나, 이 발간물의 제공, 이행 또는 사용과 관련하여 발생한 부수적인 또는 결과적인 손해에 대해 책임을 지지 않습니다.

이 발간물의 정보, 설명 및 사양은 사전 공지 없이 변경될 수 있습니다.

© Agilent Technologies, Inc. 2014

2014년 7월 1일 발행
발행물 번호: 5991-4842KO

경기도 수원시 영통구 광교로 109 9층 (KANC) 우)443-270
서울 강남구 역삼로 542 신사제2빌딩 2층 우)135-848
한국애질런트테크놀로지스(주) 생명과학/화학분석 사업부
고객지원센터 080-004-5090 www.agilent.co.kr

Agilent Technologies