

<연구논문>

레이저빔 조사에 의한 Al 금속표면과 기체의 물리적 상호작용에 관한 연구

권명희 · 박인호 · 김남춘 · 서동만 · 최성을

인천대학교 물리학과
(1994년 7월 27일 접수)

The Study of Physical Interaction Between Al Metallic Surface and Gas by Irradiation of Laser Beam

M. H. Kwon, I. H. Park, N. C. Kim, D. M. Seu, S. E. Choi

Department of Physics, Incheon University, Incheon 402-749
(Received July 27, 1994)

요 약 - 본 연구에서는 Al 금속 표면에 CW CO₂ 레이저 빔의 조사시 표면 온도의 증가에 따른 표면과 기체 분자의 계면사이에서 발생하는 다양한 물리적 현상을 측정하였다. 온도 증가에 따른 계면에서의 물리적 현상은 Al 표면에 힘의 변화를 초래하는데, 이 힘의 변화를 시간에 따라 정확하게 측정하고, 측정된 힘을 온도와 연계하여 분석하면 계면의 상호작용에 의한 물리적 현상을 설명할 수 있다. 즉 레이저와 표면의 상호작용은 레이저 강도에 따라 기체와 표면 사이의 에너지 및 선운동량의 전달, 표면 흡착 원자의 방출 및 표면 물질의 증발 등으로 구분되는데, 이러한 상호 작용시 수반되는 힘의 변화를 이용하여 Al 금속 표면에 대한 기체 종류별 Momentum Accommodation Coefficient (MAC)를 계산하였고, Al 표면에 흡착된 원자의 종류, 갯수 및 결합 에너지를 구하였다.

Abstract - In this study, we have investigated various physical phenomena between gas molecules and Al surface which is experienced temperature increasing by irradiation of CW CO₂ laser beam. The surface has force change during the interactions with gas molecules at the interface. We can explain those physical interactions from the accurate measurement and analysis of those changed forces with surface temperature. Those interactions can be categorized in 3 different phenomena, energy and momentum transfer at the interface, desorption of adsorbed molecules and ablation of materials at the surface, depend on laser intensity. Using these force changes by the gas-surface interaction, we can calculate momentum accommodation coefficient of different gases and number and binding energy of adsorbed molecules at the Al surface.

1. 서 론

최근 전자부품 소자의 박막 성장 및 전극 성형 기술에 레이저를 사용하는 연구가 많이 보고되고 있다. 예를 들면 레이저를 이용한 물질의 용발현상을 이용한 박막 증착, 비정질 박막의 결정화, 또는 레이저를 이용한 photo-lithography에서의 sub-micron

단위 미세 전극 형성 등에 광범위하게 응용되고 있다[1, 2]. 그러나 이러한 많은 응용에 비하여 레이저와 물질의 상호작용에 관한 체계적인 연구가 부족한 실정이다.

본 연구는 CW CO₂ 레이저의 우수한 열적 특성을 이용하여, 레이저 조사시 발생하는 레이저와 물질 표면, 물질 표면과 주변 기체와의 상호작용에 의하여

나타나는 Al 표면과 주변 기체의 충돌에 의한 선운동량의 교환과 Al 표면에 흡착된 원자의 방출 등의 여러 물리적 현상에 대하여 연구하였다. 즉 CO₂ laser로 조사된 Al 금속의 표면과 주변기체 분자는 상호충돌에 의한 선운동량의 교환이 일어나며, 이 선운동량의 교환에 의해 Kundsen Force가 발생한다 [3]. 반면에 높은 온도에서 발생하는 흡착된 기체 분자의 방출이나 입자의 용발은 Langmuir 형태의 표면에 대한 반발력으로 나타난다[4].

본 연구팀은 자체적으로 고안한 Cavendish 형태의 회전진자와 LRDC 트랜스듀서를 장착한 Momentum Gauge를 사용하여[5], 이러한 물리적 현상에 의하여 발생하는 힘을 물질 표면의 온도와 시간에 따라 정확하게 측정하였고, 획득된 데이터를 이용하여 Al 금속 표면과 주변 기체의 상호작용으로 발생하는 여러 종류의 물리적 현상에 대한 설명을 시도하였다. 이러한 상호작용에 의해 발생하는 힘은 모든 경우에 물질의 표면 반발력을 남기는데, 이 힘은 물질과 레이저의 coupling constant C로 정의된다. 최근 C의 크기가 Laser-lithography 과정에서 중요한 변수로 인식되어 높은 온도에서 몇 종류의 표면 물질 용발에 관한 레이저의 C를 구한 실험이 보고되어 있다[6]. 본 연구에서는 레이저의 세기에 따른 C값을 정밀하게 측정하여 표면과 레이저 상호작용시 일어나는 제반 물리적 현상에 대한 설명을 시도하였다. 대상 물질로 Al을 택하고, 주변 기체로는 Ar, He, N₂를 택하였는데, 이는 Al 물질과 Ar, He, N₂ 기체 등이 진공장비 및 실험에 사용되는 주된 구성 요소이거나, 박막소자의 전극형성 물질로서, 또는 최근에 연구되고 있는 AlN 압전소자의 주 성분으로 많이 사용되고 있으며, 이들의 기본적인 특성에 대하여도 많이 연구된 물질이기 때문이다.

이러한 다양한 연구를 통하여 우리는 레이저와 물질의 표면사이에서 발생하는 제반 물리적 현상을 종합적으로 이해할 수 있으며, 앞으로 Laser를 이용한 소자의 개발 및 가공에 있어서의 기초 자료를 습득할 수 있을 것으로 판단된다.

2. 연구방법 및 실험장치

레이저-표면 상호작용시 발생하는 힘의 변화를 측정하기 위하여 본 연구팀은 linear rotary differential

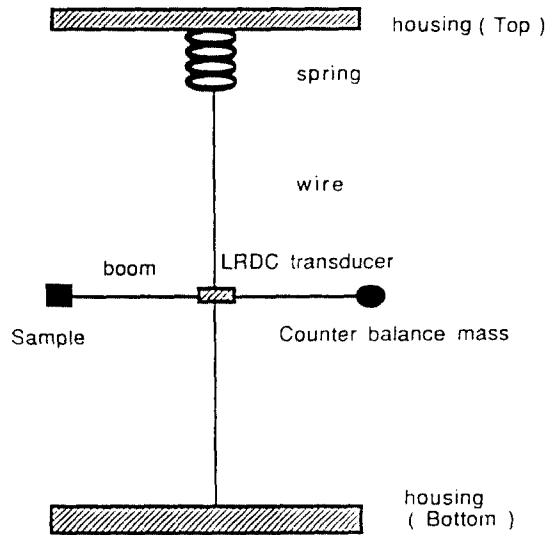


그림 1. Momentum Gauge의 개략도

transducer(LRDCT)와 회전진자로 구성된 Momentum Gauge를 제작, 사용하였다. 본 기기의 모형과 작동원리는 그림 1과 같고, 힘의 측정범위는 수십 dyne에서 10^{-8} dyne 사이이며, 그 분해능은 10^{-8} dyne에 이른다. 본 실험에서는 Momentum gauge를 로타리 펌프와 액체질소 트랩의 diffusion 펌프와 연결하여 1×10^{-7} Torr의 압력을 얻은 후, 측정하고자 하는 종류의 기체를 주입할 수 있도록 장치하였다. 레이저 조사시 Al 표면과 주변기체 사이에서의 기체 종류별 MAC의 측정을 위하여 사용한 기체는 He의 경우 MAC가 작은 크기 임을 고려하여 다른 불순물에 의한 영향을 줄일 수 있는 순도 99.995%의 기체를 사용하였고, N₂, Ar의 경우는 99.9%의 공업용 마른 기체를 사용하였다. 주변 기체의 주입은 Sapphire leak valve를 사용하였으며, 주변 기체의 주입량은 10^{-5} 에서 10^{-2} Torr 범위의 압력 분위기를 형성할 수 있도록 하였으며, 모든 실험의 시작에 앞서 QUALRUVAC Q-100 질량분석기와 Viscosity manometer로 기체의 종류 및 압력을 측정, 분석하였다.

Al 물질 표면은 다결정 Al판을 다이아몬드 톱을 이용하여 5 cm^2 의 면적과 0.1 mm의 두께를 가진 타겟으로 만들어 사용하였는데, 그 표면은 여러 종류의 Al₂O₃ 분말을 이용하여 0.005 micron의 표면 거칠기를 형성한 후, HF 용액을 사용하여 식각하고 고순도의 아세톤으로 세척하였다. 이 샘플은 그림 2의 fused

silica Yoke에 의하여 회전진자에 고정시켰으며, 전체적인 실험장치의 구성도는 그림 3과 같다. 레이저로는 원다 레이저에서 제작한 50 W급의 CW CO₂ 레이저와 Laser Application 9550 모델의 Nd/Yag 레이저를 사용하였다. 조사된 레이저 빔의 세기는 0 W에서 50 W 사이이며, 샘플의 온도는 copper constantan thermocouple과 Omegascope사의 Hg-CdTe radiometer를 이용하여 측정하였다. 진공 챔버의 윈도우는 CO₂ 레이저의 파장인 10.6 μm를 고려하여 NaCl 결정을 하였으나, CO₂ Laser를 사용할 경우 파장 흡수에 의한 약간의 문제가 발생하였다.

3. Kundsens Force 측정에 의한 기체와 Al 금속 표면의 물리적 상호작용

3.1. 개스종류별 Momentum Accommodation 측정

CO₂ laser에 의하여 열적으로 여기된 Al 금속 표면과 주변 기체 분자의 에너지 전달은 기체 분자의 운동에 의한 표면과의 충돌로 일어나며, 이 현상은 energy accommodation coefficient의 크기로 잘 알려져 있는 현상이다. EAC의 값은 온도의 변화에 따른 스칼라 양으로 거시적인 에너지 교환만을 설명할 수 있을 뿐 이어서, 주변 기체와 표면의 상호작용시 일어나는 제반 물리적 현상을 정확하게 설명하지 못한다[7]. 이러한 문제를 보완하기 위해 1980년 이후 많이 이용되고 있는 분자선의 time of flight 방법 등과 같은 몇몇 방법이 사용되어 기체 분자선과 물질 표면 상호작용시 일어나는 선운동량의 교환 현상을 측정하는 연구가 많이 수행되었다[8]. 그러나 이러한 방법들은 표면-기체 충돌 운동의 부분적이고 미시적인 상호 작용만을 묘사할 수 있을 뿐이어서 전체적인 설명에 한계를 가지게 되었다. 본 연구에는 Kundsens force로 잘 알려진 물리적 크기가 주변 기체분자와 표면의 상호 선운동량 교환에 의하여 일어나는 물리적 현상을 착안하여, Al 금속 표면과 주변 기체 사이에서 발생하는 Kundsens force를 정밀하게 측정하여, 공기분자와 Al 표면의 선운동량 교환 현상을 설명하였다. 표면과 기체 사이의 선운동량 전달 크기는 momentum accommodation coefficient의 법선 방향 성분인 α_n으로 표시되는데, 그림 2로 구성된 Yoke의 경우 α_n과 Kundsens force 사이의 관

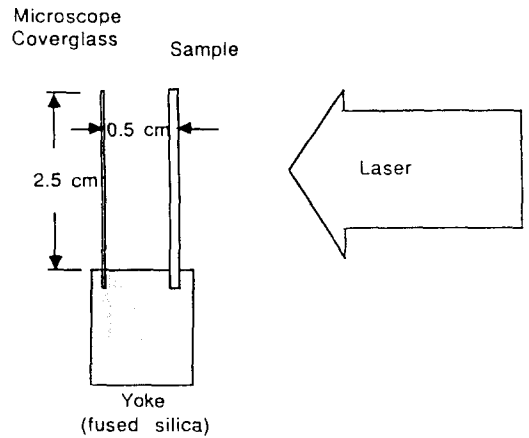


그림 2. Sample Holder의 개략도

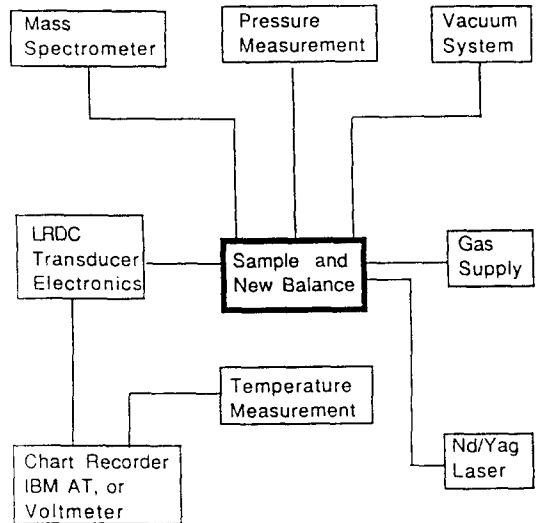


그림 3. 전체적인 실험장치의 구성도

계식은

$$\alpha_n = \frac{2 F_{tot} u}{\left(\frac{T_i^{1/2}}{T_0^{1/2}} - 1\right) A}$$

으로 주어진다. 이식에서 F_{total}은 kundsens force를 의미하고, T₀, T_i, A는 각각 그림 2에서 보여주는 target의 앞면과 뒷면의 온도와 면적을 나타낸다.

MAC 값 α_n은 그림 4에서 보여주는데, Al 표면온도를 300 K에서 550 K로 증가시키는 경우 He의 경우 0.51에서 0.57, Ar의 경우 0.91에서 0.98, N₂의 경우 0.80에서 0.81까지 온도에 따라 증가함을 보여주고

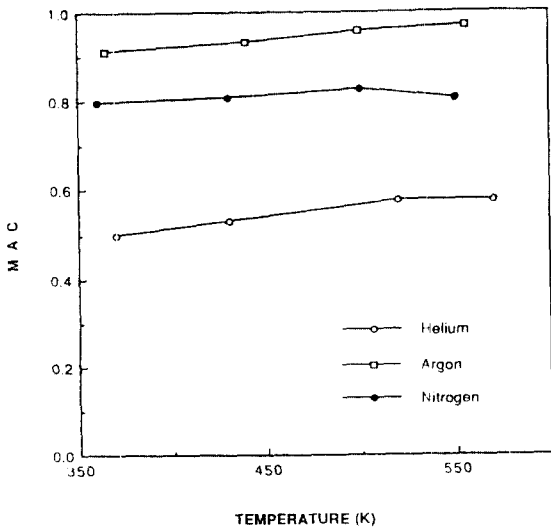


그림 4. Al 표면온도에 따른 Ar, He, N₂ 분자의 MAC

있다. 이 결과에서 단원자 분자의 온도에 따른 α_n 의 증가가 다원자 분자의 경우보다 높는데, 이는 기체 분자를 탄성구로, 표면원자를 탄성체로 생각할 때, 표면원자의 운동이 주로 표면에 수직인 운동을 하고 있어 기체분자의 충돌에 의한 선운동량의 변화가 접선 성분에 비하여 법선 성분의 변화가 주로 일어나기 때문이다. 이러한 현상은 다음 절의 산란기체 분자의 공간적 분포 실험에서 명확하게 설명하고 있다.

3.2. 산란된 기체 분자의 공간적 분포

표면에 입사한 기체분자의 충돌 후 산란되는 공간적 분포를 측정하기 위하여 그림 5와 같은 2개의 beam block을 이용한 collimating device 장치를 하였다. 두개의 beam block에서의 홀 반경은 0.15 cm으로 서로 2.5 cm의 간격을 가지며, Al 금속 표면과 3 cm의 거리에 놓여있다. 이 경우 표면에서 산란된 기체분자 중에서 산란각이 기준에서 최대 3도 이하 되는 경우의 산란기체 분자가 빔 블록을 통과하여 momentum gauge에 놓인 collector와 충돌하게 된다.

산란각의 설정은 모든 기체의 경우 같은 조건을 유지하기 위하여 0도, 22.5도, 45도로 설정하였다. 본 실험에서는 산란된 기체 분자의 산란각별 산란 기체의 양을 측정할 수 있었으며, 그 결과는 그림 6-a, 6-b, 6-c에서와 같다.

그림에서 보는 바와 같이 Al의 표면에서 산란된

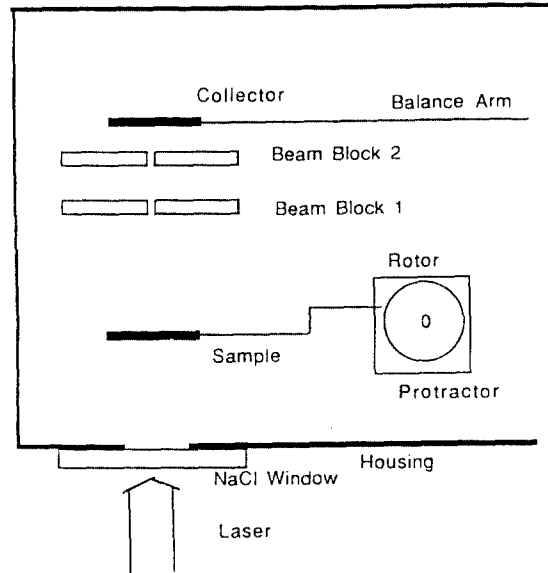


그림 5. Al 표면에서 산란된 기체분자의 공간적 분포를 측정하기 위한 실험장치

N₂ 분자의 공간적 분포는 표면온도의 변화에 영향을 적게 받고 있으나, Ar, 특히 He의 기체는 온도에 따른 산란 기체분자의 공간적 변화가 큰것을 알 수 있다. 그림 7은 Ar, He, N₂ 기체 분자가 600 K 온도의 Al 표면에서 산란된 경우를 종합적으로 보여주고 있다. N₂와 같은 다원자 기체 분자의 경우, 표면과의 충돌에서 교환된 에너지가 병진 운동 이외의 회전 및 진동 에너지 형태로 변화됨을 의미하고, Ar이나 He 같은 단원자 기체분자의 경우에는 획득 에너지가 주로 병진운동으로 변환됨을 알 수 있다. 이와 같은 실험의 결과는 질량에 따른 선 운동량의 변화 개념을 기초로하여 설정된 hard cube model로 명확하게 설명되고 있다[9].

4. Langmuir Recoil Force 측정을 이용한 흡착원자의 갯수 및 흡착에너지 분석

Al 표면에 포획된 원자, 분자는 물리적 흡착과 화학적 흡착의 두종류로 구분할 수 있다. 물리적 흡착에서의 표면원자와 흡착원자의 결합력은 Van der Waals 결합에 의한 수십 meV의 약한 결합으로 recoil force의 측정과 Arrhenius type의 방정식을 이용하여 흡착원자의 갯수, 종류 및 결합에너지를 측정하였다.

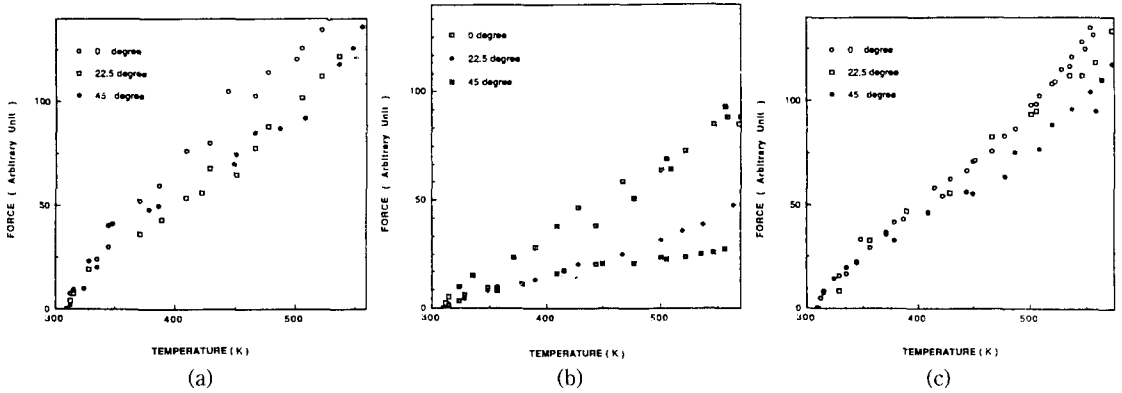


그림 6. (a) Al 표면에서 산란된 Ar 기체분자의 온도별 공간적 분포, (b) Al 표면에서 산란된 He 기체분자의 온도별 공간적 분포, (c) Al 표면에서 산란된 N₂ 기체분자의 온도별 공간적 분포

표면에 흡착된 원자나 분자가 에너지를 얻어 표상태에서는 존재하지 못한다. 화학적 흡착의 경우는 결합에너지 eV 단위의 강한 결합으로 진공상태에서 존재하고 있어, 정밀한 실험에서 중요한 역할을 한다. 이러한 흡착원자는 표면물질의 종류와 상태에 따라 넓은 범위의 결합 에너지와 흡착분자의 종류가 결정된다. 흡착 분자의 결합에너지와 갯수는 TDS, UPS 등의 여러 방법을 동시에 사용하여 연구되고 있으나, recoil force의 측정과 Arrhenius type의 방정식을 이본 연구에서는 레이저빔 조사에 의한 Al 표면 온도의 상승에 따른 흡착원자의 방출에 의한 Langmuir recoil force를 사용하여 흡착원자의 갯수, 종류 및 결합에너지를 측정하였다.

표면에 흡착된 원자나 분자가 에너지를 얻어 표면에서 방출할 때 표면에 반대방향의 선운동량을 남기고, 이 선운동량이 Langmuir recoil force 형태로 나타나게 된다. 즉 Langmuir recoil force는 방출원자의 비율R(T)에 의존하고 있으며, 이 크기는 Arrhenius 방정식에 따라 묘사할 수 있어 총 흡착원자의 갯수는 R(t)를 적분한 형태로 얻어진다. 즉 Langmuir recoil force와 흡착 원자의 갯수, 흡착 에너지는 아래의 식으로 표시되므로, 역으로 시간 및 온도에 따른 Langmuir recoil force의 분석을 통하여 표면에 흡착된 기체분자의 종류, 갯수 및 결합에너지를 구할 수 있다.

$$R(t) = vN(t) \exp\left[\frac{-E_{th}}{\kappa T(t)}\right]$$

$$N_0 = \int R(t) dt$$

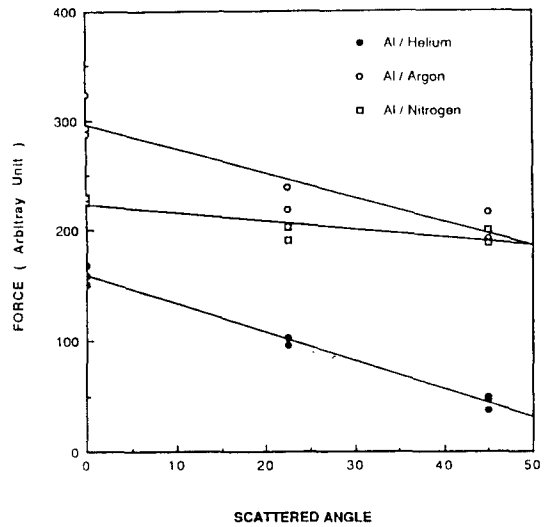


그림 7. 600 K의 Al 표면에서 산란된 기체분자의 산란 각별 공간적 분포

$$F(t) = [m\kappa T(t)]^{1/2} R(t) \int F(\theta, \phi) \cos\theta d\theta d\phi$$

이 식에서 v , κ , $F(\theta, \phi)$ 는 각각 흡착 원자의 진동수, 볼츠만 상수 및 방출된 흡착원자의 공간적 분포이다. 그림 7은 주변 기체의 압력이 10^{-5} Torr에서 Al 표면의 온도를 실온에서 520 K까지 9분 동안 높인 실험결과를 보여주고 있는데, 실험결과에 두개의 peak을 가진 Langmuir recoil force와 Kundsen force의 두종류 힘이 결합한 형태로 나타남을 알 수 있다. 이 실험 결과를 Arrhenius 방정식을 이용하여 fitting 하면, 처음의 peak은 약 1×10^{15} 개의 H₂O 분자의 OH가 1.08 eV의 에너지로 결합하고 있으며, 두번째

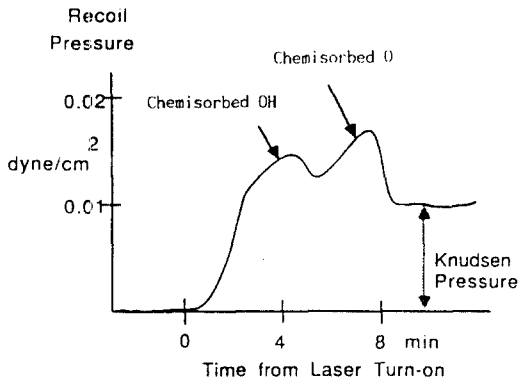


그림 8. Al 표면에서 흡착기체 방출에 의한 Langmuir Recoil Pressure

의 Peak는 1.7×10^{15} 개의 O원자가 1.3 eV의 에너지로 결합하고 있는 결과로 분석되며, 이는 다른 실험 결과와 일치하고 있다[10,11].

5. 표면물질의 용발에 의한 운동량

높은 에너지의 레이저 빔 조사는 물질 표면의 국지적 영역에 순간적인 고온의 열을 전달하여 표면 물질이 용발하게 된다. 레이저 빔에 의한 용발 과정에 있어서 레이저와 물질사이의 실제적인 물리적, 화학적 작용에 대하여 아직은 완벽하게 알려지고 있지 못하다. 그러나 레이저의 세기, 파장과 펄스 폭에 의한 용발 및 플라즈마의 형성과 용발된 입자의 가속과정은 박막의 특성을 구별하는 중요한 요소이며, 용발된 입자의 공간 및 속도 분포는 박막의 성장속도 및 균일성 등에 크게 영향을 미치고 있어 이의 이해는 매우 중요하다. 특히 레이저의 세기, 펄스 폭 등의 선택을 통하여 고온 초전도체 박막을 형성한 경우 다른 방법에 의한 결과보다 우수한 결과를 보여, 다른 분야에서도 이의 응용이 가속화되고 있다.

레이저를 이용한 박막의 성장에서 중요한 요소는 종류별 물질에 따른 레이저 세기와의 선운동량 전달치인 C_r 의 값이 중요한데, Pulse레이저를 이용한 C_r 값을 측정된 몇몇 결과가 보고되고 있다. 물질의 종류와 레이저에 따른 C_r 값의 크기는 물질에 따라 0.1에서 수 dyne s/J의 값을 갖는 것으로 알려지고 있다[6]. 본 연구팀은 pulase 레이저 외의 집속화된 CW 레이저빔에 대한 C_r 값의 측정을 시도한 결과 최대 25 dyne s/J의 값을 얻었으나, 용발된 입자의

구름 형성에 의한 레이저 빔의 산란으로 정확한 값의 측정이 불가능하였다. 앞으로 실험장치의 보안을 통하여 용발에 의한 shielding 효과를 제거하여 레이저 빔의 세기에 따른 물질의 용발양 등의 물리적 및 화학적인 현상에 대하여 연구를 계속하고자 한다.

6. 결 론

레이저와 물질의 상호작용을 연구하는데 C_r 측정은 매우 중요한 역할을 한다. 즉 레이저의 세기에 따른 C_r 의 크기는 Knudsen force, Langmuir recoil force, 용발입자의 recoil force 등에 기인하는데, 이 힘의 변화량을 시간에 따라 정확하게 측정할 수 있다면, Arrhenius rate 방정식을 이용하여 산란, 또는 용발하는 물질의 양, 공간적인 분포, 속도 분포에 대하여 직접적으로 계산할 수 있다. 이러한 측정 및 계산은 레이저에 의한 물질의 용발방법에 의한 증착또는 Laser를 이용한 photo-lithography에 중요한 자료를 제공할 수 있을 뿐만 아니라, 물질과 레이저의 전반적인 상호 작용에 관한 물리적, 화학적으로 보다 명확하게 설명할 수 있게 할 것이다.

참고문헌

1. J. T. Cheung and H. Sankur, *CRC Critical Review, Solid State Material Science* **15**, 109 (1988).
2. P. E. Dyer et al., *Applied Surface Science* **54**, 160 (1992).
3. M. Kundsen, *Annals of Physics* **34**, 6 (1930).
4. I. Langmuir, *Physical Review* **2**, 329 (1913).
5. R. D. Peters, *Review of Scientific Instruments* **60**, 2789 (1989).
6. Judd, O., *Target Interaction Phenomenology for Impulse Discrimination*, Los Alamos Matinal Lab. Report ADDRA/DJ, 87-1 (1987).
7. N. Shimo et. al., *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **191**, 91 (1990).
8. David B. Geohegan et. al., *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **191**, 211 (1990).
9. F. O. Goodman and H. Y. Wachman, *Dynamics of Gas Surface Scattering*, Academic Press, New York, (1976).
10. J. R. Chen, K. Narushima, and H. Ishimaru, *Journal of Vacuum Science and Technology* **A3**, 2186 (1985).
11. W. Eberhard and C. Kunz, *Surface Science* **75**, 709 (1978).