

레이저 용삭법에 의한 탄소입자 운동모델 - 플라즈마와의 상관관계 -

소순열, 정해덕, 이진, 민용기, 박계춘, 김창선, 문채주,
목포대학교 전기제어신소재공학부, 광주대학교

The Carbon Plume Simulation by Pulsed Laser Ablation Method - Interactions between Ar plasmas and Carbon Plume -

(Soon-Youl So, Hae-Deok Chung, Jin Lee, Gye-Choon Park, Chang-Sun Kim, Chae-Joo Moon)
Division of Electrical Engineering, Control System and Advanced Materials, Mokpo National University

Abstract : A pulsed laser ablation deposition (PLAD) technique is an excellent method for the fabrication of amorphous carbon (a-C) films. This paper was focused on the understanding and analysis of the motion of carbon atom (C) and carbon ion (C⁺) particles in laser ablation assisted by Ar plasmas. The simulation has carried out under the pressure P=10~100 mTorr of Ar plasmas. Two-dimensional hybrid model consisting of fluid and Monte-Carlo models was developed and three kinds of the ablated particles which are C, C⁺ and electron were considered in the calculation of particle method. The motions of energetic C⁺ and C deposited upon the substrate were investigated and compared.

Key Words : Laser ablation, Ar plasmas, Hybrid model

1. 서론

아몰퍼스 탄소 (a-C) 필름은 우수한 기계적 강도, 적외선 영역에서의 광학적 투명성, 높은 열 전도성 그리고 높은 전기저항을 갖는 재료에 주로 이용되며, 현재 레이저 용삭 기술 (PLAD)로부터 이러한 재료를 제작하고 있다 [1,2]. 상대적으로 낮은 온도에서 고속으로 위와 같은 필름을 증착할 수 있는 장점을 가지고 있어, 최근에 널리 사용되고 있는 방법 중의 하나이다[3,4,5].

그러나 보다 세밀하고 신뢰성 높은 필름을 제작하기 위해서는, 레이저에 의해 방출된 탄소 입자들의 운동을 정확하게 분석하여 탄소 입자들의 운동 에너지 및 분포를 제어하는 것이 필수적으로 고려된다. 특히, 재료 표면에서 방출된 이온의 에너지에 의해서, 기판에 증착된 박막은 정질 및 비정질 등의 다양한 결합 구조로 이루어지는 것을 볼 수가 있다. 따라서 적절한 이온의 운동 에너지 제어 및 버퍼 가스와의 상호 충돌 반응의 선택성 등이 주요한 연구 과제로 부각되고 있다.

본 논문에서는 시뮬레이션을 통하여 PLAD법에 의해 방출된 탄소 입자들의 운동을 이해 및 분석한다. 방출된 탄소 입자들이 Ar 플라즈마 상태에서 어떠한 운동을 하는지 확인하며, 탄소 입자들의 운동을 분석하여 이온의 운동을 제어하는 하나의 파라메타를 제시하고자 하였다. 따라서 레이저 (ArF)를 이용한 탄소계 재료인 Graphite를 타겟으로 한 PLAD법으로부터 방출된 각 입자의 운동 및

기판 부근에서의 C⁺ 및 C의 에너지 분포를 조사하였다.

2. 모델링

2.1. 기본 방정식

본 시뮬레이션에서는 유체 모델과 입자 모델을 융합한 2차원 하이브리드 모델을 새롭게 개발하여 Ar 플라즈마의 방전 공간내에서 PLAD법에 의한 전자, 탄소 이온 (C⁺) 및 탄소 원자 (C)의 운동 과정을 계산하였다. 그림 1에 Ar 가스의 전자 충돌 단면적을 나타내었다. 이 데이터는 Sakai 등의 결과를 인용한 것이다[6]. 유체 모델은 각 하전입자의 연속방정식, 전자 에너지 보존 방정식 및 포아송 방정식으로 구성되어 진다. 대전입자의 전송의 식을 아래에 표시하였다.

$$\frac{\partial N_j}{\partial t} = -\frac{\partial \Gamma_j}{\partial x} + S_j \quad (1)$$

$$\Gamma_j = s \mu_j N_j E_j - D_j \frac{\partial N_j}{\partial x} \quad (2)$$

여기서 j는 전자 및 양이온을 나타낸다. N_j 는 각 하전입자의 밀도, S_j 는 전자 충돌 및 화학 반응에 의한 각 입자의 발생 및 소멸 항을 나타낸다. 또한 v_j 는 입자속(flux), D_j 는 확산 계수, μ_j 는 이동도, E_j 는 전계를 나타낸다. s는 전자의 경우 -1, 이온의 경우 +1을 나타낸다.

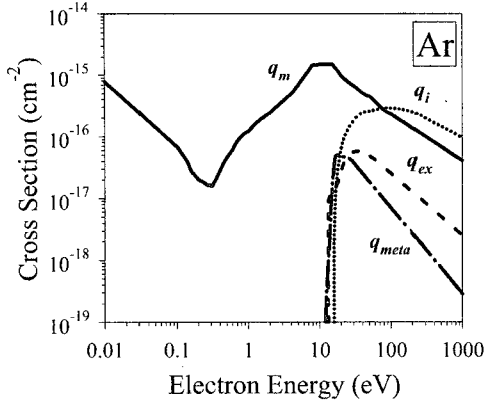


그림 1. Ar 가스의 전자 충돌 단면적 (q_m , 모멘트; q_i , 전리; q_{ex} , 여기; 그리고 q_{meta} , 준안정여기 상태).

전극방향으로 입사하는 전자속은 전자 열속도의 함수로 결정되어진다. 그리고, 전극 면으로 향한 전자는 전부 흡수되는 것으로 가정하였다. 전극 면 에너지 및 전자 2차 방출 계수를 0.5 eV, 0.01로 설정하였다[7]. 평균 전자 에너지 및 전계의 함수로 구해지는 각 파라메타를 결정하기 위해, 연속방정식에 에너지 보존식 및 포아송 방정식이 포함되어 진다.

$$\frac{\partial(\epsilon \cdot N_e)}{\partial t} + \frac{\partial q_e}{\partial x} = -\Gamma_e e E - \sum_k H_k \cdot R_k \quad (3)$$

$$\nabla^2 V = -\frac{\rho}{\epsilon_0} \quad (4)$$

여기서, q_e 는 엔탈피 유속(e 는 전자 전하), H_k 는 전자 충돌에 의한 에너지 손실, R_k 는 반응 계수, k 는 전리 및 여기 반응을 나타낸다. V 는 전극 전위, ρ 는 실 전하 밀도, ϵ_0 는 진공 유전율을 나타낸다.

Ar 플라즈마가 주기적인 정상상태에 도달하게 되면, PLAD법에 의해서 증발된 입자의 운동을 입자 모델을 통하여 계산한다. 입자 모델은 (1) 입자의 비행 시간 결정 ($\tau = -\frac{1}{C} \ln(1-\xi)$), (2) 입자 운동의 추적 ($v = v_0 + \frac{eE}{m} \tau$), (3) 충돌의 판단 (ξ), (4) 충돌 후의 운동 방향 결정 ($\cos\theta = 1 - 2\xi_0$, $\xi_\phi = \frac{1}{2\pi} \phi$) 및 (5) 충돌 후의 속도 및 에너지 결정 ($v' = v - \delta v$)에 의한 과정으로 수행되어 진다. 여기서, ξ 는 랜덤 상수이며, θ 및 ϕ 는 산란각 및 방위각을 나타내며, ϵ 및 $\delta\epsilon$ 는 운동 에너지 및 충돌 후의 에너지 손실을 나타낸다.

2. 챔버 및 외부 회로

평행 평판 전극에 콘덴서를 직렬 연결한 용량결합형 플라즈마 (CCP)의 모델을 그림 2에 나타내었다. 방전 챔버의 높이는 $H=5.1$ cm, 방전 여가 RF 전원 주파수는 13.56 MHz, 전원 전압은 $V_r=300$ V, 가스온도는 $T=300$ K로 설정하였다. 또한 블로킹 콘덴서 용량은 $C_b=40$ pF, Ar 가스

압력은 $P=10\sim 100$ mTorr로 설정하였다.

본 연구에서는 ArF 레이저 ($\lambda=193$ nm, $\tau=20$ ns 및 레이저 선량 $=3.0$ J/cm²)가 Graphite 타겟에 입사하는 것으로 고려하였으며, 이러한 ArF 레이저 범위에서는 C_n ($n=1\sim 3$)의 분자가 주류를 이루어 방출되는 것으로 보고되고 있다[8,9]. 충돌후의 산란각은 $\cos\theta$ 로 설정하였고, 탄소 입자들의 움직임은 입자 모델로부터 3차원 좌표계를 이용하여 계산하였으며, 이 입자들의 초기 운동 방향은 z 축으로 한정하였다 (0, 0, z). 전극간에 인가되는 방전 전압(V_g) 및 전류(I_g)는 다음과 같이 계산되어 진다.

$$V_g = \frac{C_b}{C_b + C_g} V_r - \frac{1}{C_b + C_g} \cdot \int_0^t I_g dt \quad (5)$$

$$I_g = \frac{e}{V_g} \int_0^t (\Gamma_p - \Gamma_e) \cdot E_s dt \quad (6)$$

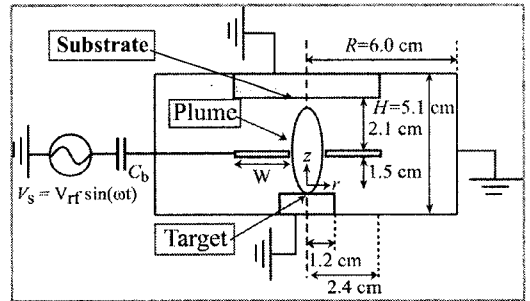


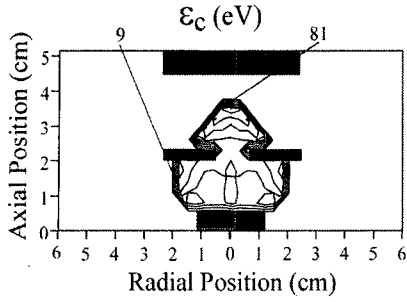
그림 2. CCP 모델의 외부 회로 및 방전 챔버의 모식도. 전극 반경 $R=6.0$ cm, 블로킹 커패시터 $C_b=40$ pF, 가스압 $P=50$ mTorr, RF 주파수 $f=13.56$ MHz 그리고 링 전극의 폭 $W=18$ mm.

3. 결과 및 고찰

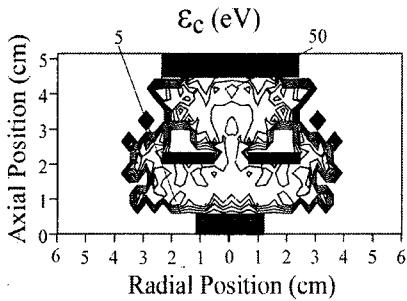
그림 3은 시간 변화에 따른 탄소 원자 에너지의 공간적 분포를 보여주고 있다. 하부전극에 위치한 Graphite로부터 100 eV의 에너지로 방출된 탄소 입자들은 충돌 과정을 통하여 에너지를 소실하게 되고, $3\mu s$ 를 경과해서 50 eV 정도의 에너지를 가진 탄소 입자가 기판에 도달하는 것을 알 수 있다.

그러나 탄소 이온 (C^+)의 입자 운동은 링 전극 주변에 C 원자에 비해 높은 에너지를 가진 입자들이 존재하는 것을 볼 수가 있다 (그림 4 참조). 이것은 높은 공간 전계 및 전위가 구동 전극면에서 형성되어 있으므로 탄소 이온은 이러한 높은 전위 벽을 넘지 못하고 회향하여 구동 전극 면에 모이게 된다. 그러나 주기적으로 변하는 RF 전위의 상대적으로 낮게 형성되는 위상에서 이온은 이러한 전위 벽을 넘어서 상부 전극 (기판)으로 가속되는 것을 알 수 있다.

따라서 쉬스내에 형성되는 전위를 제어함으로써 기판에 도달하는 C^+ 의 밀도 및 에너지를 제어할 수 있을 것으로 기대된다.

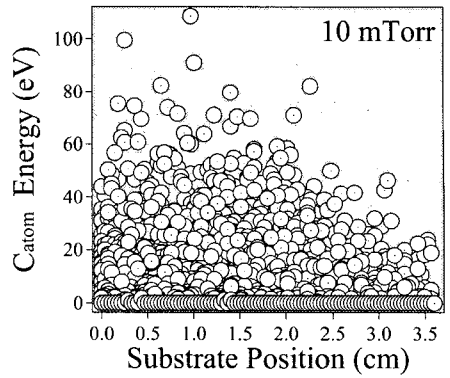


(a)

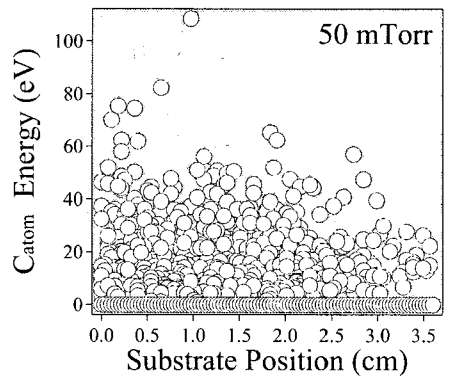


(b)

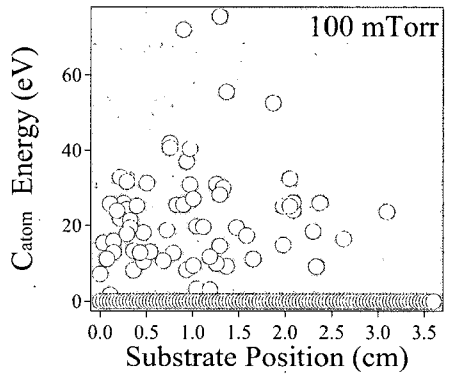
그림 3. 시간 변화에 따른 탄소 원자 에너지 분포. (a) 1440ns, (b) 3 μ s.



(a)

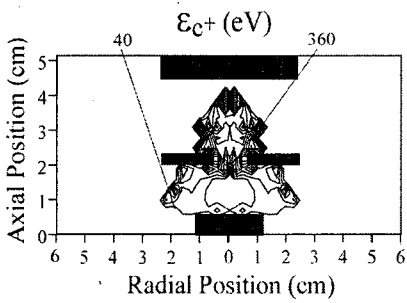


(b)

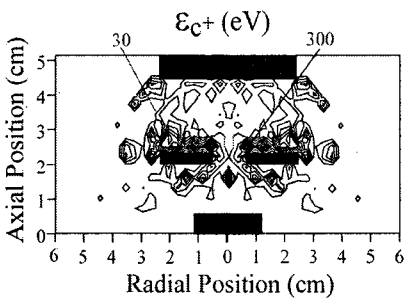


(c)

그림 5. 기판위에 증착되는 입자들의 에너지 분포. (a) C, (b) C⁺



(a)



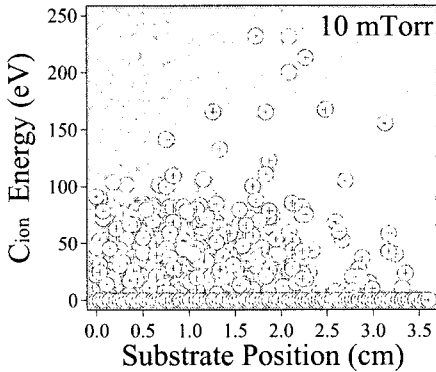
(b)

그림 4. 시간 변화에 따른 탄소 이온 에너지 분포. (a) 1440ns, (b) 3 μ s.

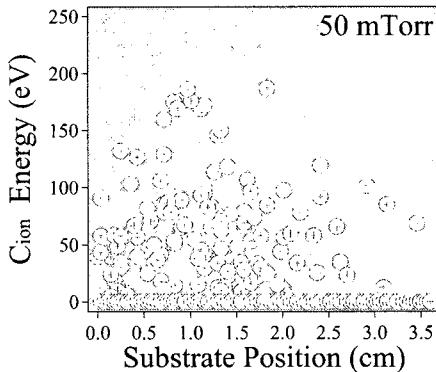
그림 5는 압력의 변화에 따라 상부 전극면에 부착하는 C 입자들의 에너지 분포를 보여주고 있다. 입자간의 상호 충돌 과정이 적은 C 입자가 상부 전극면을 향하여 전진함에 따라, 에너지가 높은 입자들이 기판 중앙 ($r=0.0\text{cm}$)에 위치하게 되며, 중앙에서 멀어질수록 에너지도 낮아지는 것을 확인할 수 있다. 또한, Ar 플라즈마 압력이 높아짐에 따라, C 입자와 Ar 입자와의 충돌 가능성도 높아지게 되므로 상부전극면 기판에 도달하여 부착하는 입자의 에너

지 및 밀도도 상당히 저감되는 것을 알 수 있다.

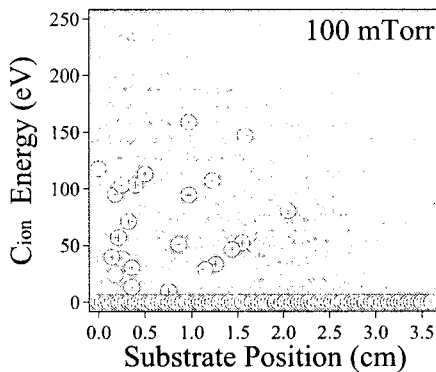
그림 6에서는 Ar 플라즈마 기체 압력의 변화에 따른 기판에 도달하는 C⁺입자의 에너지 분포를 보여주고 있다. 압력이 증가함에 따라, 높아진 충돌 확률에 의해서 기판에 도달하는 입자의 수도 현저히 급감하는 것을 알 수 있으며, 상부 전극면 (z=4.5cm)에 가까울수록 기판 주위에 형성된 쉬스의 영향으로, C 원자들이 가지는 에너지보다 매우 높은 입자들이 분포하는 것을 알 수 있다.



(a)



(b)



(c)

그림 6. 기판위에 증착되는 입자들의 에너지 분포. (a) C, (b) C⁺

4. 결론

본 연구에서는 레이저 용삭 증착법 (PLAD)을 이용하여 탄소계 재료인 Graphite로부터 방출된 탄소 입자들이 Ar 플라즈마 중에서 어떠한 과정으로 운동 및 전전하는가를 2차원 하이브리드 모델을 통하여 시뮬레이션하였다. Graphite로부터 방출된 입자들은 전자, 탄소 원자 (C) 및 탄소 이온 (C⁺)의 세 종류를 고려하였으며, 이 입자들과 Ar 플라즈마를 구성하는 요소들과의 상관관계를 분석하였다.

Ar 플라즈마 중에서는 탄소원자 (C)는 공간 전하 전계에 의존하지 않고 링 전극을 통과하여 기판에 도달하며, 그때의 에너지는 50 eV 이하로 형성되는 것을 알 수 있었다. 그러나 C⁺는 구동 전극 주변에 형성된 높은 전계 및 전위에 의해서 기판이 놓여 있는 상부 전극으로 이동하지 못하고 회항하여 링 전극면에서 전하를 잃게 되는 것을 알 수 있었다. 소수의 이온들은 전위 벽을 넘어서 기판에 도달하는 것을 볼 수 있었다. 따라서 쉬스 내에 형성되는 전위를 제어함으로써 기판에 도달하는 C⁺의 밀도 및 에너지를 제어할 수 있을 것으로 기대되며, 링 전극의 폭의 변화로부터 쉬스 전위를 제어하여 C⁺의 에너지도 제어할 수 있을 것으로 고려되어진다.

참고 문헌

- [1] B-Y Lee, K-D Song, J-K Chong and K-Y Park, "Steady State Analysis of Nozzle Ablation Under High Temperature and High Pressure Arc Plasma", Trans. KIEE, Vol. 52C, No. 9, pp. 395-399 (2003)
- [2] Dong-Hee Rhie, "Effects of Two-Step Annealing Process on the Pulsed Laser Ablated Lead Zirconate Titanate Thin Films", KIEE International Trans. on EA, Vol. 3-C, No. 2, pp. 43-47 (2003)
- [3] Suda Y, Nishimura T, Ono T, Akazawa M, Sakai Y and Homma N, "Deposition of fine carbon particles using pulsed ArF laser ablation assisted by inductively coupled plasma", Thin Solid Films, Vol. 374, pp. 287-290 (2000)
- [4] Suda Y, Suganuma Y, Sakai Y, Suzuki K, Tsujino J and Homma N, "Preparation of double layer film of boron and carbon by pulsed laser deposition", Appl. Surface Sci., Vol. 197-198, pp. 603-606 (2002)
- [5] D.B. Chrisey and G.K. Hubler, "Pulsed Laser Deposition of thin film", Wiley-Interscience, 1994
- [6] Y Sakai, S Sawada and H Tagashira, "Effect of Penning ionisation on an electron swarm in Ar/Ne mixtures: Boltzmann equation analysis", J. Phys. D., Vol. 19. No. 9, pp. 1741-1750, 1986
- [7] Yang J, Ventzek P.L.G., Sakai Y, Date H, Kitamori K, Tagashira H, and Meyyappan M, "Simulations of step responses of electronegative radio-frequency capacitively

coupled discharges", J. Appl. Phys., Vol. 84, No. 4, pp. 1848-1858 (1998)

- [8] Dougals H. Lowndes, Vladimir I. merkulov, A. A. Puretzky, D. B. Geohegan, G. E. Jellison, Jr., C. M. Rouleau and T. Thundat, "Amorphous Diamond Films Deposited by Pulsed-laser Ablation: The Optimum Carbon-ion Kinetic Energy and Effects of Laser Wavelength", Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Vol. 526, pp. 325-330 (1998)
- [9] Seung Min Park, Heebyung Chae, Sangwook Wee and Inhyung Lee, "Anomalous enrichment of C_2^+ ions by laser ablation of graphite in Ar jet", J. Chem. Phys., Vol. 109, No. 3, pp. 928-931 (1998)