

편광변조 타원해석법에 의한 정밀 흡착측정기술

최병일[†] · 남현수 · 박남석

한국표준과학연구원

Ⓣ 305-340 대전시 유성구 도룡동 1번지 유성우체국 사서함 102호

윤화식

포항가속기연구소

Ⓣ 790-330 경북 포항시 남구 효자동 산31번지

임동건

고려대학교 물리학과

Ⓣ 136-713 서울시 성북구 안암동 5가 1번지

(2004년 8월 19일 받음, 2004년 11월 15일 수정본 받음)

균일한 표면에서 일어나는 가파른 계단형식의 흡착에 대한 연구는 이차원 현상에 대한 이해를 한층 높일 수 있다. 이를 위해 편광변조 타원해석법을 이용한 흡착측정장치를 제작하였다. 타원해석법 신호가 흡착막 형성의 과정을 원자층 이하 (~0.3 Å)로 매우 예민하게 측정할 수 있음을 확인할 수 있었다. HOPG (highly oriented pyrolytic graphite) 표면에서의 아르곤의 흡착 다층막을 측정할 결과, 34.04 K에서는 수천여개의 흡착층이 형성되어 완전 젖음이 일어남을 관찰할 수 있었다. 또한 67.05 K에서는 선명한 계단 형식으로 일어나는 9개의 흡착과 탈착을 확인할 수 있었다. 이에서 얻은 등온흡착곡선들은 많은 열역학적 상태에 관한 정보, 표면과 기체의 결합에너지에 대한 정보, 흡착막의 구조전이에 대한 정보 등을 줄 수 있을 것이다.

주제어 : ellipsometry, photoelastic modulator, ellipsometry angle, adsorption, adsorbed film, isotherm.

I. 서 론

고체표면에서의 가스흡착에 대한 열역학적 측정은 20세기 초부터 보고되기 시작했으며, 1970년 Tomy와 Duval은 균일한 표면의 그래파이트에서 Kr, Xe, 메탄의 등온흡착을 측정하였는데, 이때 흡착층이 가파른 층계형식으로 4~5개가 형성함을 보였다.^[1] 이때 형성된 2차원의 흡착층에서는 3차원 덩어리 물질과 유사하게 상(phase)과 전이(transition)가 존재함을 보임으로서, 물리흡착에 대한 상당한 관심을 이끌어 내었다. 이후 고전 열역학적 방법이나 새로운 표면분석기술 그리고 이론적인 연구와의 상호 연계를 통하여 흡착연구는 급격한 발전을 이루게 되었다.^[2,3] 이제까지의 많은 연구가 단분자층에 대해 이루어 졌고, 단분자층에서의 상은 잘 연구되어 알려져 있는데, 최근의 흡착연구에 대한 관심은 다층막으로 옮겨지고 있다. 이러한 결정표면에서의 다층흡착에 대한 연구는 2차원 현상에 대한 이해뿐만 아니라, 2차원 흡착층에서 3차원 결정체로의 발전과정에 대한 이해를 한층 높일 수 있게 하여준다. 흡착연구에는 많은 다양한 기술들이 이용되고 있는데, 실험적으로 크게 열역학적인 방법과 표면분석 방법이 있고, 이에 컴퓨터 모사방법과 이론의 연구가 병행되고

있다. 열역학 방법은 체적식(volumetric) 측정법,^[2] 타원해석법,^[4] 석영 미소질량(quartz micro-balance) 측정법 같은 등온 흡착방법과, 비열측정방법^[5]이 있고, 표면분석방법에는 LEED (low energy electron diffraction),^[6] RHEED(reflection high energy electron diffraction),^[7] neutron and x-ray diffraction,^[8] inelastic and quasi-electron neutron scattering^[9] 등이 있다. 이러한 각각의 방법들은 각각의 장단점을 가지고 있고, 서로 보완적인 관계에 있다. 최근에 많이 연구되고 있는 체적식 흡착방법은 흡착량을 정량적으로 측정할 수 있어 각광을 받고 있으나, 측정시간이 길고 모세관 응축현상을 피할 수 없다. 이 방법에 의한 MgO 분말이나 그래파이트 상에서의 다층막 흡착은 모세관 응축현상 때문에 4~5층 이상의 구분이 어려운 것으로 보고되고 있다.

타원해석법은 100여년 전에 독일의 Paul Drude^[10]에 의해 개발된 후 이것이 가지는 몇 가지 고유의 장점, 즉 편광상태가 물질의 광학적 성질과 층의 두께에 매우 예민함으로 인하여 최근의 박막 및 표면분석 장비로서 각광을 받고 있다. 타원해석법의 물리흡착연구에의 응용은 G. Quental^[11]에 의해 처음 시도되었으며, 그 후 G. B. Hess^[4] 등에 의해 희유기체의 그래파이트에서의 물리흡착 연구가 많이 이루어 졌으며, 다수의 논문이 발표되고 있다. 이는 체적식 측정법에 비해 정량적인 흡착량의 정보는 주지 못하지만, 비교적 짧은 시간

[†]E-mail: cbi@kriss.re.kr

에 등은 흡탈착을 실시간으로 관측할 수 있고, 이의 재현이 용이하다는 장점을 가지고 있다. 본 연구는 타원해석법을 이용한 흡착측정장치를 제작했으며 그래파이트 표면에 아르곤의 흡착다층막을 형성하여 등온흡착곡선을 얻을 수 있었다. 타원해석법은 단지 아주 작은 면적의 표면만 필요하므로 잠재적으로 고품질의 이상적인 표면의 접근이 가능하였으며, 두꺼운 흡착막에 대해서도 모세관 응축을 피할 수 있어서 많은 흡착층의 구별이 가능하였다. 이에서 얻은 결과들은 2차원 흡착막에서의 열역학적 상태에 관한 정보, 표면과 기체의 결합에너지에 대한 정보 등 많은 정보를 줄 수 있을 것이다.

II. 타원해석법

기저층의 표면에 두께 d_1 의 박막이 덮여있는 경우를 고려하자. 박막은 Fig. 1에서와 같이 거의 무한대의 공기(혹은 진공)와 기저층 사이에 존재하여, 세 개의 매질이 균질하고 광학적으로 등방성인 경우를 고려하자. 빛이 세 매질계로 입사하면 빛은 경계면에서 반사와 투과로 겪게 되고, 결국 공기(매질 0)로 반사되는 빛은 박막 내부에서 다중 반사과정을 거친 파들과 처음 반사된 파의 합이 된다. 이때 반사율은 p 편광과나 s 편광과 모두 식 (1)과 같이 표현된다.^[12,13]

$$R = \frac{r_{01} + r_{12} e^{-i2\beta}}{1 + r_{01} r_{12} e^{-i2\beta}} \quad (1)$$

여기서 r_{01} , r_{12} 는 Fresnel 반사계수를 나타내며, β 는 진공에서의 파장 λ 인 파가 두께 d_1 , 굴절률 N_1 인 박막을 한번 뚫고 지나갈 때의 위상변화량으로 다음과 같이 표현된다.

$$\beta = 2\pi \left[\frac{d_1}{\lambda} \right] N_1 \cos \phi_1 \quad (2)$$

한편 R_p 는 R_s 는 복소수의 양이므로 다음과 같이 표현된다.

$$R_p = |R_p| e^{i\Delta_p}, \quad R_s = |R_s| e^{i\Delta_s} \quad (3)$$

우리의 주 관심은 편광의 변화이므로 관심있는 양은 다음의 비(ratio)이다.

$$\rho_r = \frac{R_p}{R_s} = \tan \Psi e^{i\Delta_r} \quad (4)$$

여기서 $\tan \Psi = |R_p|/|R_s|$, $\Delta_r = \Delta_p - \Delta_s$ 이며, Ψ 와 Δ 를 타원해석법 각도라 한다. 지금 우리의 관심은 타원해석법 각도를 두께 d_1 와 연관시키는 것이다.

우리가 흡착문제에서 자주 접하게 되는 두 경우가 있는데, 이는 다음과 같다.

- (1) isotropic ambient / isotropic film / uniaxially anisotropic substrate
- (2) isotropic ambient / uniaxially anisotropic film / uniaxially anisotropic substrate

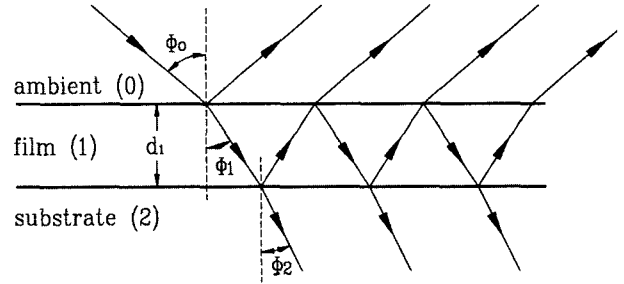


Fig. 1. Reflection and transmission of a plane wave at the interface of a three media, ambient(0)-film(1)-substrate(2) system. d_1 is the film thickness. ϕ_0 , ϕ_1 and ϕ_2 are the angle of incidence and refraction in the ambient, film and substrate respectively.

전자의 경우는 그래파이트 상에서의 Ne, Ar, 메탄 등이고, 후자의 경우는 그래파이트 상에서의 N_2 , CO 등이 있다. 후자의 경우 각 경계면에서의 반사계수 r_{01p} , r_{12p} , r_{01s} , r_{12s} 는 다음과 같이 표현된다.^[14]

$$r_{01p} = \frac{N_{1o} N_{1e} \cos \phi_0 - N_0 (N_{1e}^2 - N_0^2 \sin^2 \phi_0)^{1/2}}{N_{1o} N_{1e} \cos \phi_0 + N_0 (N_{1e}^2 - N_0^2 \sin^2 \phi_0)^{1/2}} \quad (5)$$

$$r_{12p} = \frac{N_{2o} N_{2e} (N_{1e}^2 - N_0^2 \sin^2 \phi_0)^{1/2} - N_{1o} N_{1e} (N_{2e}^2 - N_0^2 \sin^2 \phi_0)^{1/2}}{N_{2o} N_{2e} (N_{1e}^2 - N_0^2 \sin^2 \phi_0)^{1/2} + N_{1o} N_{1e} (N_{2e}^2 - N_0^2 \sin^2 \phi_0)^{1/2}} \quad (6)$$

$$r_{01s} = \frac{N_0 \cos \phi_0 - (N_{1o}^2 - N_0^2 \sin^2 \phi_0)^{1/2}}{N_0 \cos \phi_0 + (N_{1o}^2 - N_0^2 \sin^2 \phi_0)^{1/2}} \quad (7)$$

$$r_{12s} = \frac{(N_{1o}^2 - N_0^2 \sin^2 \phi_0)^{1/2} - (N_{2o}^2 - N_0^2 \sin^2 \phi_0)^{1/2}}{(N_{1o}^2 - N_0^2 \sin^2 \phi_0)^{1/2} + (N_{2o}^2 - N_0^2 \sin^2 \phi_0)^{1/2}} \quad (8)$$

만약 박막이 비등방성이라면 p 편광과 s 편광의 위상변화량 β 도 다르게 주어진다.

$$\beta_p = 2\pi \left(\frac{d_1}{\lambda} \right) \left(\frac{N_{1o}}{N_{1e}} \right) (N_{1e}^2 - N_0^2 \sin^2 \phi_0)^{-1/2} \quad (9)$$

$$\beta_s = 2\pi \left(\frac{d_1}{\lambda} \right) (N_{1o}^2 - N_0^2 \sin^2 \phi_0)^{-1/2} \quad (10)$$

위의 방정식에서 N_0 , (N_{1o}, N_{1e}) , (N_{2o}, N_{2e}) 는 각각 공기, 박막, 기저층의 굴절률이다. 위의 결과는 uniaxially anisotropic film / uniaxially anisotropic substrate의 경우이나, 우리가 $N_{1o} = N_{1e} = N_1$ 를 대입하면 쉽게 isotropic film/uniaxially anisotropic substrate의 결과도 얻을 수 있다.

본 연구에서 구성한 타원해석법 배열은 Fig. 2에서 보듯이 PMSCA(polarizer-modulator-sample(graphite)-compensator ($\frac{1}{4} \lambda$ plate)-analyzer)구조로 구성되어 있다. 파장이 632.8 nm인 He-Ne 레이저 광은 입사면에 대한 주축의 각도가 $\alpha = 45^\circ$ 로 정렬된 편광자를 지나게 되고, 다시 입사면에 대해 수평으로 놓여있는 편광변조기를 지나서, 시료에 입사한 후 반사하게 된다. 반사된 광은 각 θ 만큼 입사면에 대해 기울어 있

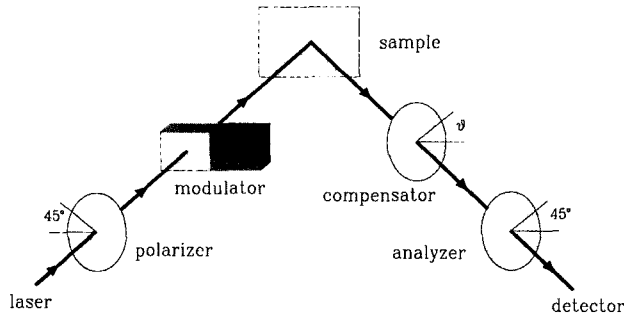


Fig. 2. Configuration of PMSCA ellipsometry.

는 보상기를 지나고, 각도 $\beta = 45^\circ$ 로 기울어 있는 검광자를 지나 광검출기에 이르게 된다. 실험에서는 이외에도 몇 개의 렌즈나 창을 통과하게 되나, 본 논의에서는 이들의 영향을 무시하였고, 실제로 대부분의 경우에는 그러한 요소들을 무시할 수 있다. 사용된 시료는 균일한 표면을 갖는 그래파이트이며, 시료에의 입사각은 45° 이다. 편광변조기로 사용된 광탄성변조기(HINDS사 PEM-90)의 구조는 막대모양의 용융 석영의 끝단에 압전소자인 석영결정이 접착되어 있다.^[15] 만약 석영결정에 교류전압을 걸어 진동하는 변형력을 발생시키면, 이는 용융석영에 전달되어 복굴절을 발생시킨다. 이는 마치 시간에 따라 변하는 선형지연기처럼 작동하게 되어, 선 편광에 대해 주기적인 편광의 변조를 주게 된다. 이때 입사면에 평행한 파가 갖게 되는 상대적인 위상지연 $\delta(t)$ 는 다음과 같다.

$$\delta(t) = \left(\frac{2\pi d}{\lambda} \right) P \sin(2\pi ft) \quad (11)$$

여기서 d 는 석영결정 막대의 두께, λ 는 레이저의 파장, f 는 가해진 진동수(50 kHz), P 는 변형력의 진폭에 비례하는 수이다. 변형력의 진폭은 변조기에 가해주는 전압과 계의 공명 Q 값에 비례하므로, 위 식은 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\delta(t) = a \sin(2\pi ft) \quad (12)$$

여기서 상대적 위상 진폭인 a 는 VQ/λ 의 함수이고, V 는 봉우리 전압이다.

입사파의 E_i 가 PMSCA의 모든 경로를 거쳐친 후 광검출기에서의 최종 세기 E_f 는 아래와 같다.

$$E_f = A \cdot R(\beta) \cdot R(-\theta) \cdot C \cdot R(\theta) \cdot S \cdot M \cdot R(-\alpha) \cdot E_i \quad (13)$$

Jones matrix에 의한 표현으로 E_i 바꾸면, R 은 회전자를 나타내고, M 은 변조기를 나타내며 식 (12)에 의해 아래와 같이 표현할 수 있다.

$$M = \begin{bmatrix} j\delta(t) & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (14)$$

S 는 시료를 나타내며, 식 (4)에 의해 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$S = \begin{bmatrix} R_p & 0 \\ 0 & R_s \end{bmatrix} = R_s \begin{bmatrix} \tan \Psi e^{j\Delta_r} & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (15)$$

C 는 $\lambda/4$ 판의 보정기를 나타내며, $\Delta_c \approx \pi/2$ 이다.

$$C = \begin{bmatrix} e^{j\Delta_c} & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (16)$$

A 는 검광자를 나타낸다. 그러므로 식 (13)은 다음과 같다.

$$E_f = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \cos \beta & \sin \beta \\ -\sin \beta & \cos \beta \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \cos \theta & -\sin \theta \\ \sin \theta & \cos \theta \end{bmatrix} \begin{bmatrix} e^{j\Delta_c} & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \cos \theta & \sin \theta \\ -\sin \theta & \cos \theta \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \tan \Psi e^{j\Delta_r} & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} j\delta(t) & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \cos \alpha & -\sin \alpha \\ \sin \alpha & \cos \alpha \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix} \quad (17)$$

위 식에서 $\alpha = \beta = 45^\circ$ 로 놓고, 분석기에서의 최종 광세기 $I = E_f^* \cdot E_f$ 를 식 (17)에 의해 구하면, 이의 결과는 다음과 같다.

$$I(t) = \frac{\tan^2 \Psi + 1}{4} + \frac{\tan^2 \Psi - 1}{8} \sin 4\theta + \tan \Psi \left[\frac{\sin^2 2\theta \cos \Delta_r - \cos 2\theta \sin \Delta_r}{2} \right] \cos(\delta(t)) - \tan \Psi \left[\frac{\sin^2 2\theta \sin \Delta_r + \cos 2\theta \cos \Delta_r}{2} \right] \sin(\delta(t)) \quad (18)$$

여기서 $\delta(t) = a \sin(\omega t)$ 이므로 다음의 Bessel 함수 전개로 표시하자.

$$\sin \delta(t) = \sin[a \sin(\omega t)] = 2J_1(a) \sin(\omega t) + 2J_3(a) \sin(3\omega t) + \dots \quad (19)$$

$$\begin{aligned} \cos \delta(t) &= \cos[a \sin(\omega t)] \\ &= J_0(a) + 2J_2(a) \cos(2\omega t) + 2J_4(a) \cos(4\omega t) + \dots \end{aligned} \quad (20)$$

이를 식 (18)에 대입하고, ω 와 2ω 항에만 관심을 가지면 다음의 식으로 표현된다.^[16-18]

$$\begin{aligned} I(t) &= I_0 + I_1 \sin(\omega t) + I_2 \cos(2\omega t) \\ &= \frac{\tan^2 \Psi + 1}{4} + \frac{\tan^2 \Psi - 1}{8} \sin 4\theta + (J_0(a) \text{ term}) \\ &\quad - \tan \Psi \left[\sin^2 2\theta \sin \Delta_r + \cos 2\theta \cos \Delta_r \right] J_1(a) \sin(\omega t) \\ &\quad + \tan \Psi \left[\sin^2 2\theta \cos \Delta_r - \cos 2\theta \sin \Delta_r \right] J_2(a) \cos(2\omega t) \end{aligned} \quad (21)$$

앞에서 언급했듯이 상수 a 는 변조기의 전압의 함수이므로 $a = 137^\circ$ 로 택함으로서 $J_0(a) = 0$ 으로 놓을 수 있다. 이

값에서 $J_1(a)$ 과 $J_2(a)$ 는 그들의 최대값의 89%의 값을 갖는데, 이는 I_1 과 I_2 를 거의 최대 분해능에 있게 해준다. 실험에서 I_0 은 광검출기로 직접 측정되고, I_1 과 I_2 lock-in amp를 통해 기본주파수와 제 2 조화주파수에서 측정된다. 광세기 I 의 대응되는 Fourier 성분은

$$I_0 = \left[\frac{\tan^2 \psi + 1}{4} + \frac{\tan^2 \psi - 1}{8} \sin 4\theta \right] \quad (22)$$

$$I_1 = -\tan \psi \left[\sin^2 2\theta \sin \Delta_r + \cos 2\theta \cos \Delta_r \right] J_1(a) \quad (23)$$

$$I_2 = \tan \psi \left[\sin^2 2\theta \cos \Delta_r - \cos 2\theta \sin \Delta_r \right] J_2(a) \quad (24)$$

실험에서는 I_1 신호가 가장 중요한데, 이는 기저층 위의 박막의 두께변화를 가장 잘 보여줄 수 있다. Fig. 3은 그래파이트 표면에 아르곤이 흡착되어 있을 때 보정기의 각 θ 에

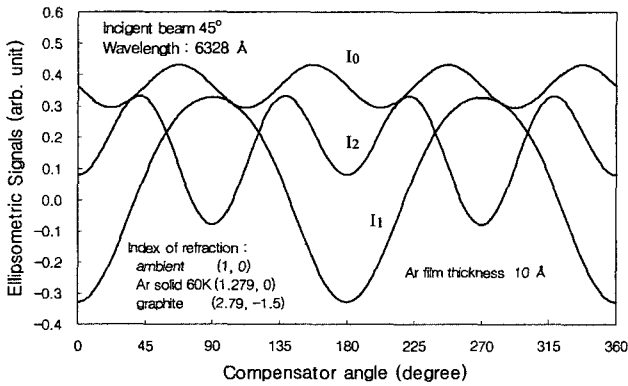


Fig. 3. Calculated ellipsometric signals I_0 , I_1 and I_2 for argon film on graphite at the incident angle $\theta_0 = 45^\circ$ as function of the compensator angle θ . The thickness of film is 10 Å. For refraction indices, we get (1, 0) for ambient, (1.279, 0) for argon solid film at 60 K, (2.79, -1.5) for graphite substrate.

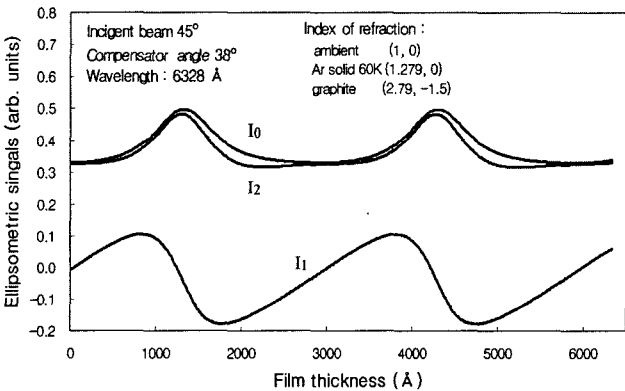


Fig. 4. Calculated ellipsometric signals I_0 , I_1 and I_2 for argon film on graphite at the incident angle $\theta_0 = 45^\circ$ as function of the film thickness for the compensator angle $\theta = 38^\circ$. The thickness of film is 10 Å. For refraction indices, we get (1, 0) for ambient, (1.279, 0) for argon solid film at 60 K, (2.79, -1.5) for graphite substrate.

따른 계산된 I_0 , I_1 과 I_2 신호의 값들을 보여주고 있다. 아르곤 박막의 두께는 10 Å이었다. 여기서 입사각은 45° , $\lambda = 6328$ Å이었으며, 굴절률은 공기(1, 0), 60 K 아르곤 고체(1.279, 0), 그래파이트(2.79, -1.5) 값을 사용하였다. Fig. 4은 같은 조건에서 보정기 각도를 38° 로 고정시키고, 아르곤 박막의 두께 변화에 따라 계산된 신호들의 변화를 보여주고 있다. 이 그림들에서 보듯이 I_1 가 I_0 나 I_2 에 비해 박막의 두께나 보정기의 각도에 민감하게 변하는 것을 알 수 있었고, 또한 수십 개의 흡착층 두께에 해당하는 ~ 100 Å 영역에서는 I_1 신호가 박막의 두께 변화에 거의 선형적으로 증가함을 알 수 있었다. 실제로 본 연구에서 구성한 타원해석법의 신호 I_0 , I_1 , I_2 들도 이론적으로 계산된 결과와 잘 일치함을 보였는데, 아르곤 분자가 그래파이트에 한층의 흡착층을 형성할 때 보정기의 각도 변화량은 대략 0.13° 로 매우 민감하였다.

III. 흡착측정장치

타원해석법에 의한 흡착연구를 위하여 흡착 시스템을 구성하였다. 이에에는 시료에서의 흡착의 실현을 위한 고진공(UHV) 용기 시스템, 흡착 용기의 저온 유지를 위한 냉각장치, 타원 해석법을 위한 광학 시스템, 흡착가스의 공급을 위한 가스운용시스템(gas handling system : GHS), 용기의 각 부분의 온도 조절 및 측정을 위한 전자 시스템, 압력 측정장치, 그리고 정보 수집 시스템으로 구성되어 있다. 제작된 시스템의 개략도는 Fig. 5와 같으며 Fig. 6은 이의 사진이 나와있다.

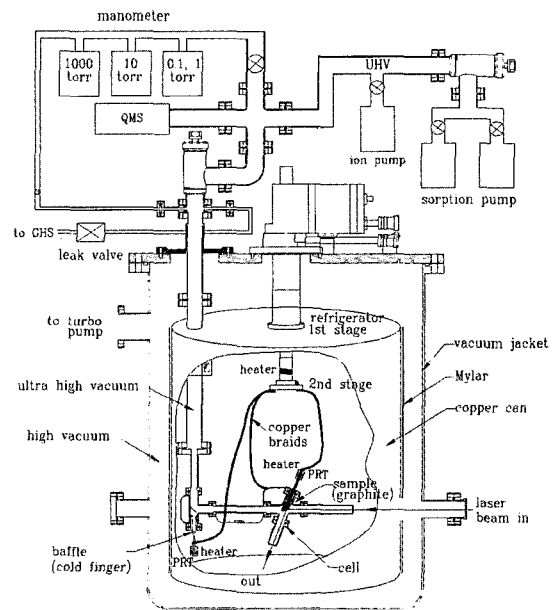


Fig. 5. Overall view of UHV adsorption system. Most parts are drawn close to the scale except for the manometer and vacuum pump parts GHS : Gas Handling System. QMS : Quadrupole Mass Spectrometer.

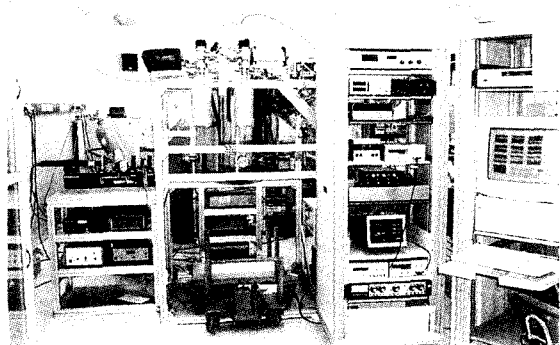


Fig. 6. Photograph of UHV adsorption system.

시료에서의 이상적인 흡착의 실현을 위해서는 불순물에 의한 영향을 가능한 제거해야 하므로 흡착 용기는 고진공($\sim 10^{-9}$ Torr)이 가능해야 한다. 일반적으로 존재하는 수분 같은 불순물들은 기저층과 아주 강하게 상호작용을 하므로 아주 미세한 양일지라도 흡착의 특성에 큰 영향을 미친다. 고진공을 위한 UHV 시스템은 거의 모든 부분은 SUS 304로 제작하였는데, 배관은 전해연마 처리된 것들을 사용하였고, 밸브 등 모든 부품들도 고진공용으로 가열이 가능한 것들을 사용하였다. 또한 UHV 용기 내의 진공은 진공오일에 의한 오염의 걱정이 없는 두 개의 흡수펌프와 이온펌프에 의해 얻어졌다. 흡착 용기에는 두 개의 Pyrex 창이 있어서 타원해석법의 구성에 사용된다. UHV 용기 아랫부분에 위치한 시료인 그래파이트는 구리로 된 시료지지대에 부착되어 있는데, 구리는 매우 얇은 스테인리스 튜브로 용기 외부와 용접되어 있어 시료를 열적으로 단열 시켜주며 온도조절을 용이하게 해준다. 시료의 온도는 온도조절기(Lake Shore DRC-91CA)에 의해 조절된다. 시료지지대와 같은 구조로 된 완충기(baffle)는 흡착가스의 압력을 조절하는데 사용되었는데, 이의 온도도 다른 온도조절기(Lake Shore 330)에 의해 조절된다. UHV 용기, 시료지지대 그리고 완충기는 냉동기와 구리 묶음선으로 연결되어 냉각되어 진다. 사용된 냉동기는 closed-cycle helium refrigerator(CTI, model 350)이다. UHV 용기의 상온부분과 챔버 내의 저온부분과의 이음부분은 얇은 스테인리스 튜브를 이중으로 하여 열적인 단절이 되도록 하였다. 또한 챔버 내에 있는 튜브의 중간위치에는 냉동기의 1st stage로부터 구리판으로 연결하여 냉각을 하였는데, 이는 상온에서 활성화된 가스 분자에 의한 흡착특성에의 영향을 줄여줄 것이다. 챔버는 스테인리스로 제작된 진공 뚜껑으로 되어 있고, 터보펌프에 의해 진공($\sim 10^{-7}$ Torr)을 유지하였다. 또한 안에는 구리로 만든 차폐판과 초 단열재인 Mylar로 몇 겹 쌓여 있어 복사에 의한 열의 전달을 막아준다. 챔버 내는 원하는 온도 분포의 조절을 위해 여러 개의 히터 들이 설치되었으며, 이들의 조절과 각 부분의 온도분포 측정을 위하여 10여개의 백금저항온도센서가 사용되었다. UHV 용기 상온부분에는 3개의 압력측정장치가 설치되어 압력을 측정한다. 압력계(MKS Baraton Type)는 1(혹은 0.1), 10, 1000 Torr를 적당한 범위에

따라 선택하여 측정하였고, 측정된 압력은 열증발효과를 Takaishi와 Sensui의 공식^[9]에 의해 보정해 주었다. 흡착가스는 누설 밸브를 통해 가스조절장치(GHS)로부터 유입되었고, 잔류가스를 분석하기 위한 QMS(quadrupole mass spectrometer)를 설치하였다. 흡착측정에서의 데이터 수집은 Data Acquisition/Switch Unit(hp 34970A)를 통하여 LabVIEW 프로그램에 의해 0.5~1초 단위로 읽혀졌다. 읽혀지는 데이터는 시료와 완충기를 포함한 각 부분의 온도, 흡착가스의 압력, 타원해석법 신호 I_1 , I_0 , 시료 히터의 전압, 실내온도, 시간 등이다. 사용된 시료는 HOPG(highly oriented pyrolytic graphite)로서 Union Carbide 사 제품이었다. HOPG는 고온에서 탄소의 열분해에 의해 증착 시킨 후 고압 하에서 열처리를 거쳐 만들어진다. 이는 비록 다결정 구조이지만 그래파이트 결정체의 c-axis으로의 정렬도가 매우 높아서(mosaic spread 0.4°) 균일하며 넓은 표면을 얻을 수 있다. HOPG의 층간의 간격은 $3.355 \sim 3.359 \text{ \AA}$ 이고, 밀도는 $2.255 \sim 2.265 \text{ g/cm}^3$ 로서 이론적인 그래파이트 값과 매우 유사하다.

IV. 흡착다층막의 측정

시료인 HOPG는 아르곤 분위기 하의 500°C 에서 3~4 시간 동안 가열한 후 시료지지대에 부착된다. UHV 용기는 흡수펌프와 이온펌프에 의해 먼저 진공($\sim 10^{-7}$ Torr)을 만든 후, 250°C 에서 이온펌프 작동하에서 4~5일 동안 가열을 한다. 가열을 마친 후에 용기는 $\sim 10^{-9}$ Torr 정도의 고진공도를 이룰 수 있었다. 고진공 도달 후 다시 시료 HOPG 만을 따로 300°C 에서 10시간 이상 가열하였는데, 이는 시료에 흡착되어 있을 수 있는 오염물질을 제거하기 위한 것이다.

시료 가열 종료 후 전체 냉동기와 용기 외부에 구리차폐판을 설치하고 그 위를 Mylar로 감싼 다음 진공챔버 뚜껑을 닫는다. 챔버 안은 터보펌프에 의해 $<10^{-7}$ Torr를 유지한 다음, 냉동기를 가동시켜 흡착용기를 냉각시킨다. 냉각시 시료의 온도는 250 K 정도에서 2~3시간 동안 유지시킨 다음, 완충기보다 약간 높은 온도까지 냉각시킨다. 이는 잔존하는 오염 가스의 시료에의 응축을 막기 위한 것이다. 시스템의 다른 부위는 설치된 가열기들에 의해 시료 온도보다 높은 온도(보통 40 K 이상)를 유지한다. 계와 시료의 온도가 원하는 영역에서 안정이 되었을 때(보통 1일 정도 소요) 타원해석기가 안정된 신호를 얻도록 광축정렬을 한다. 원하는 신호를 얻은 후 이온펌프 쪽 밸브를 잠근다. 흡착가스를 유입하기 전에 유입된 흡착가스가 시료에 흡착시키기 위하여 완충기의 온도를 시료 온도보다 5 K 정도 높게 올린다(이때는 시료가 가장 낮은 온도 상태인). 흡착 가스는 GHS로부터 누설밸브를 통해 유입되는데, 흡착 층의 형성을 관찰하면서 유입량을 조절한다. 이때 흡착용기 안의 압력의 증가에 따라 타원해석기 신호 I_1 이 층계 형식으로 증가를 하게 되어, 흡착의 형성이 층층이(layer-by-layer) 일어남을 관측할 수가 있다. 흡착용기 내의 가스압력이 흡착가스의 포화압력에 도달했을

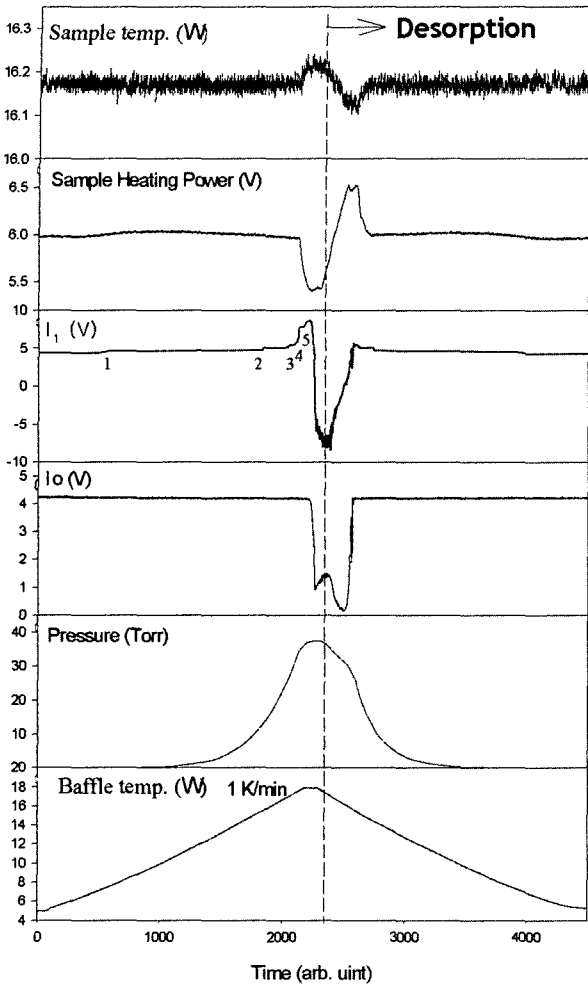


Fig. 7. Process of argon adsorption and desorption on graphite at 67.7 K. The dashed line is the beginning point to desorb.

때, I_1 , I_0 신호가 갑자기 감소하는데. 이때 누설밸브를 잠가서 가스유입을 중단시킨다. 다음, 완충기의 온도를 내리면 압력이 감소하면서 탈착이 진행하는데, 결국 완충기 온도를 충분히 냉각(~ 20 K)시켜 첫 번째 층까지 탈착 시킨다. 이후의 연속적인 등온흡착곡선은 완충기의 온도조절에 따른 압력의 조절에 의하여 얻을 수 있으며, 만약 좀 더 높은 시료 온도에서 가스가 부족 시에는 누설밸브를 열어 필요한 만큼 보충하면 된다.

Fig. 7은 HOPG에서의 아르곤 가스의 흡착과 탈착 과정을 보여주고 있다. 시료의 온도는 67.7 K에서 안정된 값을 유지하고 있고, 초기의 완충기는 15 K 정도로 가장 낮은 온도를 유지하고, 흡착용기의 벽 등 그 외 부분의 온도는 시료 온도보다 40 K 이상 높다. 이때 완충기의 온도를 높이면 초기 완충기에 응축되어 있던 아르곤 가스는 탈착 하므로 흡착용기 내의 압력은 증가하게 되고, 어느 특정 압력 값에 이르게 되면 아르곤 가스가 HOPG 표면에 응축을 하게 된다. Fig. 7에서 완충기 온도를 일정 승온속도(1 K/min)로 가열할 때의 흡

착용기 내의 압력, 타원해석기 I_1 , I_0 신호, 시료 온도 및 시료의 가열기에 입력되는 전압의 변화를 보여주고 있다. 완충기의 온도가 상승하면서 용기 내의 압력이 증가하고, 흡착층의 두께를 나타내는 I_1 신호 값이 어느 특정 압력 값에서 갑자기 층계 형식으로 증가함을 보인다(Fig. 4-14 표시 1). 이는 아르곤 가스의 단분자층(monomolayer)의 응축을 나타낸다. 이후 연속적인 압력의 증가에 따라 두 번째, 세 번째, 그리고 이후 몇 개의 흡착층의 형성을 I_1 신호에서 관찰할 수 있다. 완충기의 일정한 승온 속도에 따라 연속적인 증가를 보이던 압력이 어느 지점에서 꺾이는 모양을 보이며, 더 이상 증가를 하지 않는다(그림에서는 약간 증가를 보이는데, 이는 완충기의 승온속도(1 K/min)가 빠르기 때문). 이는 3차원의 아르곤 결정체의 형성을 의미하는 포화압력에 이르렀음을 보인다. 이 덩어리의 형성은 시료 온도를 관찰하면 더 선명하게 알 수 있는데, 덩어리의 형성시 갑자기 많은 가스의 응축으로 인하여 시료의 온도가 갑자기 증가하게 된다. 하지만 실제의 측정에서는 시료의 온도는 정밀한 온도조절기의 적절한 PID 값에 의해 유지되고, 압력의 증가속도는 매우 천천히 일어나므로 시료온도의 큰 변화는 관측되지 않는다. 하지만 시료에 입력되는 가열기의 전압을 온도 조절기에서 관찰하면 포화증기압에서 급격히 변하는 것을 관찰할 수 있다. 그러므로 본 실험에서는 포화증기압의 관측으로서 압력의 꺾임과 더불어 시료 가열기 전압의 변화를 측정하였고 실제 둘은 같은 시간에 동시에 관측된다. 포화증기압 직후 I_0 신호는 어느 정도 일정한 값을 유지하다가 급격히 떨어지는데, 이는 포화압력 초기에는 두꺼운 균일한 흡착막을 형성하다가 덩어리 형태로 변해 가는 것으로 생각된다. 반면에 I_1 신호는 포화압력 직후 평편하게 유지되다, 약간 증가한 후, I_0 신호를 따라 급격히 떨어지게 된다. 이의 패턴은 온도영역에 따라 다르게 나타나며, 보통 고온(> 70 K)에서는 I_1 , I_0 신호가 덩어리 형성 직후 바로 떨어진다.

탈착의 과정은 완충기의 온도를 내림으로서 얻을 수 있다. 흡착과정과 반대로 탈착시에는 흡착질의 증발에 의해 시료의 온도가 떨어지게 되는데, 덩어리가 많이 형성되었을 때는 그 변화량이 적지 않다. 이런 시료 온도의 변화는 덩어리의 탈착 직후 고층 흡착막에서 증발이 응축할 때의 압력 보다 낮은 곳에서 일어나게 한다. 실제 등온 흡탈착의 측정시, 어느 온도에서는 흡착시 보다 탈착시 더 선명한 층을 얻을 수 있다. 하지만 탈착시 일정한 시료 온도 유지의 어려움으로 인하여 정보의 가치는 떨어지게 된다. 보통 덩어리 탈착 직후 고층 흡착막의 탈착이 연속해서 일어나며, 이 탈착 속도의 조절은 실험적으로 쉽지 않다.

Fig. 8은 이런 과정을 거쳐 얻은 34.04 K에서 Ar/HOPG에 흡착과 탈착 그래프를 보여주고 있다. 이에서 보듯이 흡착용기 내의 압력 증가에 따라 I_1 신호는 초기에 선명한 계단은 아니지만 1st, 2nd, 3rd, 4th의 흡착층이 층층식으로 형성된 후 계속 연속적인 증가를 보이다가, 결국 이론적으로 계산된

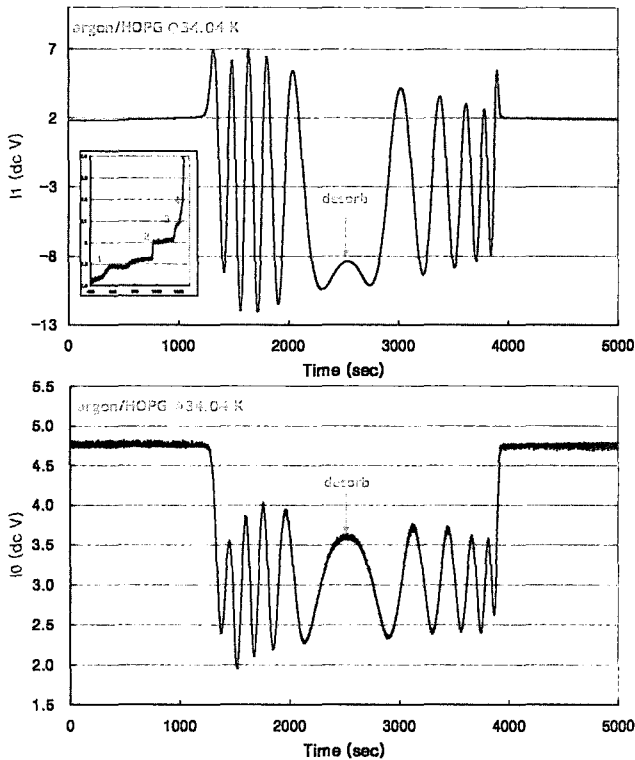


Fig. 8. Ellipsometric coverage signal I_1 and reflectance signal I_0 versus time during adsorption and desorption of argon on graphite at 34.04 K. The inset shows four sharp steps.

결과 (Fig. 4 참조)와 같은 형태를 보인다. 이때 I_1 신호의 한 주기 변화는 입사 레이저의 반 파장인 주기두께 만큼의 흡착막의 성장을 의미한다. 아르곤의 층간격이 $\sim 3.12 \text{ \AA}$ 이므로 한 주기 동안에 대략 1000개의 층이 형성되었음을 의미하며, Fig. 8에서는 5000개 이상의 흡착층이 형성되었음을 의미한다. 마찬가지로 I_0 신호도 I_1 신호와 동조하여 정형파의 형태를 보인다. 하지만 I_0 신호의 진폭은 감소된 상태에서 주기적인 경향을 보이는데, 이는 두꺼운 흡착층이 형성되면서 흡착층 내에 빈 공간이 많아져 투명도가 떨어진 것으로 생각되며, 이런 경향은 온도가 올라감에 따라 더욱 심하였다. 탈착의 과정도 흡착과 반대의 경향으로 쉽게 관찰할 수 있었다.

Fig. 9는 67.05 K에서 측정된 Ar/HOPG의 등온흡탈착 그래프를 보여주고 있다. 실험에서는 흡착층이 형성되는 지점에서는 완충기 온도의 상승속도를 느리게(0.1~0.5 K/min)하여 압력이 천천히 증가(혹은 감소)시키면서 측정하였다. 그림에서 보듯이 압력이 증가함에 따라 I_1 신호의 급격한 증가를 볼 수 있는데, 압력에 따른 I_1 신호를 관찰함으로써 9개의 선명한 층의 흡착/탈착이 계단의 형식으로 진행되는 것을 볼 수 있었다. 이때 타원해석법 신호 I_1 의 안정도에 영향을 주는 요인은 주로 계와 외부의 온도 변화이었다. 온도의 안정화를 위하여 전체시스템을 비닐로 덮었고, 측정은 충분한 계의 온도안정화를 기다린 후 하였다. 이때 외부의 온도변화 2°C 에

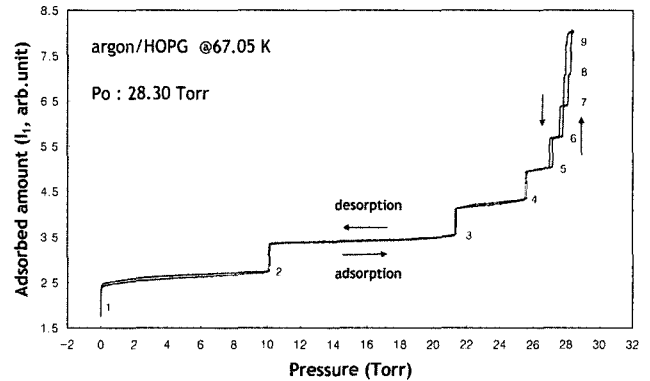


Fig. 9. Argon adsorption and desorption isotherm on graphite at 67.05 K. Nine layers with sharp steps are observed.

대해 I_1 신호의 불안정도는 대략 한 흡착층 크기의 10% 이었는데, 이는 대략 0.3 \AA 에 해당된다. 그러므로 제작된 측정 시스템이 원자층 이하의 매우 높은 분해능으로 흡착막을 측정할 수 있음을 알 수 있다.

34.04 K에서의 수천 개의 흡착층의 관찰은 이 온도에서 아르곤이 HOPG에 완전 젖음(complete wetting)이 일어났음을 의미한다. 완전 젖음의 관찰은 흡착층으로부터 3차원 덩어리로의 형성과정을 설명해 줄 수 있어 물리흡착연구에서 매우 큰 의미를 갖는데, 이제까지 아르곤은 그래파이트에서 불완전 젖음(incomplete wetting)이 있는 것으로 보고되고 있다.^[20] 두꺼운 흡착층 형성을 제한하는 불완전 젖음의 경향은 강한 흡착기체-기저층의 상호작용 하에서도 일어남이 보고되고 있는데, 이러한 현상의 요인은 흡착막에서의 결점, 기저층과 흡착층사이의 구조 불일치, 혹은 흡착막 구조와 덩어리 구조와의 부정합에서 오는 변형력 등인 것으로 보고되었다.^[21] 67.05 K에서는 9개의 흡착층만 관찰되므로 불완전 젖음이 있는 것으로 생각된다.

V. 결 론

균질한 표면에서 가파른 계단형식으로 일어나는 흡착현상에 대한 연구는 2차원에서 상과 전이가 존재함을 보일 뿐 아니라, 2차원의 이상적인 모델을 제공해 줄 수 있다. 이는 결국 2차원 흡착층에서 3차원 결정체로의 발전과정에 대한 이해를 높일 수 있어, 물리적으로 상당한 관심을 모으고 있다. 편광상태가 흡착막의 두께에 매우 예민함을 이용한 타원 해석법은 흡착측정에서 단지 아주 작은 면적의 표면만 필요하므로 잠재적으로 고품질의 표면이나 표면의 다양성에의 접근이 가능하며, 흡탈착의 실현을 빠르게 재현할 수 있고 실시간으로의 관측이 가능하다. 또한 두꺼운 흡착막에 대해서도 모세관 응축을 피할 수 있으므로 많은 흡착층 수의 구별이 가능한데, 이는 roughening 온도나 젖음(wetting) 등의 결정에 매우 중요하다. 본 연구에서는 이러한 흡착연구에 적합한 편광변조 타원해석법을 이용한 흡착측정장치를 제작하

였으며, 타원해석법 신호가 흡착막 형성의 과정을 원자층 이하($\sim 0.3 \text{ \AA}$)로 매우 예민하게 측정할 수 있음을 확인할 수 있었다. 제작된 시스템에 의해 HOPG(highly oriented pyrolytic graphite) 표면에서의 아르곤(Ar)의 흡착 다층막을 측정하였는데, 34.04 K에서의 흡착은 수천여개의 흡착층이 형성되어 완전 젖음이 일어남을 관찰할 수 있었다. 또한 67.05 K에서는 선명한 계단 형식으로 일어나는 9개의 흡착과 탈착을 확인할 수 있었다. 이에서 얻은 등온흡착곡선들은 많은 열역학적 상태에 관한 정보, 표면과 기체의 결합에너지에 대한 정보, 흡착막의 구조전이에 대한 정보 등을 줄 수 있을 것이다.

참고문헌

- [1] A. Thomy and X. Duval, *J. Chim. Phys.* 66, 1966 (1969); 67, 286, 1970.
- [2] A. Thomy, X. Duval, and J. Regnier, *Surf. Sci. Rep.* 1, 1-38, 1981.
- [3] G. B. Hess, in *Phase Transitions in Surface Films 2*, edited by H. Taub, G. Torzo, H. J. Lauter, and S. C. Fain, Jr., (Plenum, New York, 1991), pp. 357.
- [4] H. S. Nham and G. B. Hess, *Langmuir*, 5, 575 (1989)
- [5] A. D. Migone, Z. R. Li, and M. H. W. Chan, *Phys. Rev. Lett.* 53, 819, 1984.
- [6] C. G. Shaw, S. C. Fain Jr., M. D. Chinn and M. F. Toney, *Surf. Sci.*, 97, 128, 1980.
- [7] J. A. Venable, J. L. Seguin, J. Suzanne, and M. Bienfait, *Surf. Sci.* 145, 345, 1984.
- [8] J. P. McTague, J. Als-Nielsen, J. Bohr, and M. Nielsen, *Phys. Rev. B* 25, 7765, 1982.
- [9] J. Z. Larese, Q. M. Zhang, L. Passell, and J. M. Hastings, *Phys. Rev. B* 40, 4271, 1989.
- [10] P. Drude, *Wied. Ann.* 43, 126, 1891.
- [11] G. Quentel, J. M. Richard, and R. Kern, *Surf. Sci.* 50, 343, 1975.
- [12] 안일신, "엘립소메트리(Ellipsometry)", 한양대학교 출판부, 2000.
- [13] 김상열, "타원법", 아주대학교 출판부, 2000.
- [14] R. M. A. Azzam and N. M. Bashara, "Ellipsometry and Polarized Light", North-Holland, 1987.
- [15] Hinds Instruments, Inc., Model PEM-80 FS5.
- [16] B. I. Choi, Ph. D. dissertation, University of Korea, 2003
- [17] H. S. Nham, Ph. D. dissertation, University of Virginia, 1989.
- [18] H. S. Youn, Ph. D. dissertation, University of Virginia (1990)
- [19] T. Takaishi and Y. Sensui, *Trans. Faraday Soc.* 59, 2503, 1963.
- [20] J. A. Venable, J. L. Seguin, J. Suzanne, and M. Bienfait, *Surf. Sci.* 145, 345, 1984.
- [21] M. Bienfait, J. L. Seguin, J. Suzanne, E. Lerner, J. Krim, and J. G. Dash, *Phys. Rev. B* 29, 983, 1984.

Precise Adsorption Measurement Technique by a Phase Modulated Ellipsometry

B. I. Choi[†], H. S. Nham, and N. S. Park

Korea Research Institute of Standard and Science, Daejeon 305-600, Korea

[†]E-mail: cbi@kriss.re.kr

H. S. Youn

Pohang Accelerator Laboratory, Pohang, Kyungbuk, 790-784, Korea

Tong Kun Lim

Department of Physics, University of Korea, Seoul, 136-701, Korea

(Received August 19, 2004, Revised manuscript November 15, 2004)

Studies of adsorption isotherms with sharp step-wise layer condensation help us to better understanding of two dimensional layers. For this, an adsorption isotherm apparatus, using a phase modulated ellipsometric technique, has been constructed and an adsorption experiment has been performed. With subatomic scale resolution($\sim 0.3 \text{ \AA}$), the adsorption processes could be observed by ellipsometric signals. On measurement of multilayer adsorption of argon on highly oriented pyrolytic graphite(HOPG), thousands of adsorbed layers were observed at 34.04 K, which suggests that the adsorption is completely wet. On the contrary nine sharp layers of steps for adsorptions and desorptions were observed at 67.05 K. These isotherms obtained can provide a lot of information about thermodynamic states, bonding energies between adsorbate and substrate, and structure transitions in the adsorbed film.