

## 증기증착 공정 감시를 위한 반도체 레이저 흡수 분광학

정의창<sup>†</sup> · 송규석 · 차형기

한국원자력연구소 양자광학기술개발부  
(2004년 3월 26일 접수)

### Semiconductor laser-based absorption spectroscopy for monitoring physical vapor deposition process

E. C. Jung<sup>†</sup>, Kyuseok Song, Hyunki Cha

Laboratory for Quantum Optics, Korea Atomic Energy Research Institute  
(Received March 26, 2004)

#### 요 약

반도체 레이저를 광원으로 사용하는 원자흡수분광 방법으로 금속증기의 증착 공정을 감시하는 연구를 수행하였다. 전자빔 가열 방식을 이용하여 gadolinium (Gd) 금속을 대량으로 증발시켰다. 파장 영역이 770-794 nm (중심 파장 780 nm)인 반도체 레이저빔과 388-396 nm 영역의 제 2 고조파 빔을 진공용기에 입사시켜 증발되는 금속증기의 원자흡수 스펙트럼을 실시간으로 기록하였다. 흡수 스펙트럼을 분석하여 증기의 원자밀도를 구했다. 전자빔 출력을 변화시키면서 측정된 원자밀도를 수정 결정 모니터 장치를 사용하여 측정된 증착률과 비교하였다. 산업적으로 많이 사용되는 Ti 등의 증착 공정 감시에 이 실험에서 구현한 레이저 분광장치를 적용할 수 있다는 것을 제시하였다.

**주제어** : 반도체 레이저, 원자흡수 분광학, 물리적인 증기증착, 전자빔

#### Abstract

A study on the semiconductor laser-based atomic absorption spectroscopy was performed for monitoring physical vapor deposition process. Gadolinium metal was vaporized with a high evaporation rate by electron beam heating. Real-time atomic absorption spectra were measured by using tunable semiconductor laser beam at 770-794 nm (center wavelength of 780 nm) and its second harmonic at 388-396 nm. Atomic densities of metal vapor can be calculated from the absorption spectra measured. We plot the atomic densities as a function of the electron beam power and compare with the evaporation rates measured by quartz crystal monitor. We demonstrate that the semiconductor laser-based spectroscopic system developed in this study can be applied to monitor the physical vapor deposition process for other metals such as titanium.

**Key Words** : Semiconductor laser, Atomic absorption spectroscopy, Physical vapor deposition, Electron beam

## 1. 서 론

전자빔 가열을 이용한 물리적 증기증착 (physical vapor deposition, PVD) 방법은 금속 합금, 고온 초전도체, 광기전체 재료 및 박막 제조 등의 산업 분야에서 널리 사용되고 있다. 증착 재료의 구성 성분 (composition) 및 증착률 (deposition rate) 등을 정밀하게 제어하기 위해서는 PVD 공정을 실시간으로 감시하는 것이 매우 중요하다. 대상 시료의 증발률 (evaporation rate)이 낮은 경우에는 수정 결정 모니터 (quartz crystal monitor, QCM)를 사용해 증기 증착률을 측정하는 방법으로 PVD 공정을 감시할 수 있다 [1]. 또한 속이 빈 음극 방전관 (hollow cathode discharge lamp, HCDL)을 광원으로 사용하여 흡수 스펙트럼을 측정하면 증기의 원자밀도 측정뿐만 아니라 동시에 증발되는 여러 시료의 구성 성분을 구분할 수도 있다 [2-5].

그러나 시료의 증발률이 수 kg/hr 정도로 높은 조건에서는 이와 같은 방법으로 PVD 공정을 감시하는 것이 어려워진다. QCM의 경우에는 증착되는 시료의 양이 증가함에 따라 센서의 수명이 급속히 감소하기 때문에 장시간에 걸쳐 공정을 감시하는 것이 불가능하다. HCDL를 사용하는 경우에도 광의 세기 (light intensity)가 약할 때 발생하는 흡수 스펙트럼의 포화 현상이 공정 감시에 장애 요인으로 작용한다.

레이저를 이용한 흡수 분광학 (laser absorption spectroscopy, LAS) 방법에서는 세기가 강한 레이저 빔을 광원으로 사용하고 있다 [6-11]. 따라서 시료의 증발률이 높은 조건에서도 흡수 스펙트럼에 포화 현상이 발생하지 않으므로 지속적으로 PVD 공정을 감시할 수가 있다. LAS 방법의 대표적인 장점은 다음과 같다. 첫째, QCM를 사용하는 감시 장치에 비해 비접촉식 (non-invasive)이고 원자 전이선 (atomic transition line)의 흡수를 이용하므로 증발 시료의 구성 성분을 구분할 수가 있다. 특히 단일 종 모드 (single-longitudinal-mode)의 좁은 선폭을 가진 레이저빔을 사용하면 시료의 구성 성분뿐만 아니라 동일한 시료의 동위원소들도 구분할 수가 있다. 둘째, HCDL 광원에 비해 세기가 강한 레이저빔을 사용하므로 빔을 여러 갈래로 분배할 수가 있고, 이

빔들을 진공용기의 여러 곳에 보내어 PVD 공정을 공간적으로 감시할 수가 있다. 셋째, 원자증기의 도플러 이동 (Doppler shift)을 측정할 수 있으므로 밀도뿐만 아니라 속도 측정도 가능하다.

단일 종 모드 선폭을 가진 연속발진 (continuous wave) 레이저 광원으로는 고리 (ring) 구조의 색소 레이저 또는 Ti:Sapphire 레이저를 꼽을 수가 있다. 그러나 이러한 종류의 레이저빔은 흡수 스펙트럼을 측정하기에 적합한 분광학적 특성 (약 1 MHz 이하의 좁은 선폭, 파장가변성, 수백 mW의 출력 등)을 가지고 있음에도 불구하고, 레이저 시스템의 규모가 크고 고가이며, 빔 정렬을 비롯한 유지 및 보수에 난이도가 높아 PVD 공정 감시에 사용하기에는 실질적인 어려움이 있다. 이에 비해 1990년 이후에 본격적으로 상용화된 근적외선 파장 영역의 반도체 레이저는 규모가 작고, 손쉽게 이동시킬 수 있으며, turn-key 형태로 유지 및 보수가 쉬워 PVD 공정 감시용으로 사용하기에 적합하다.

이 논문에서는 전자빔으로 증발시킨 Gd 금속의 PVD 공정 감시에 반도체 레이저빔을 이용한 연구 결과를 보고한다. 실험장치 부분에서는 증발 시스템 및 레이저 시스템의 구성에 관해 설명한다. 결과 및 고찰 부분에서는 측정된 원자흡수 스펙트럼에서 원자밀도를 구하는 방법을 설명한 후, 전자빔의 출력 변화에 따른 Gd 금속증기의 원자밀도 변화를 QCM으로 측정된 증착률 변화와 비교한다. 이 연구에서 구성한 레이저 시스템을 사용하여 PVD 공정 감시가 가능한 Ti (titanium) 금속의 원자 전이선 파장 및 에너지 준위에 대해서도 언급한다.

## 2. 실험방법

그림 1에 보인 실험장치에서 (a) 부분은 증발기를 포함한 전체 구성을 나타내었고, (b) 부분은 레이저 시스템의 구성을 상세하게 나타낸 것이다. 그림 (a)에서 보인 진공용기와 전자총은 참고문헌 [12]에서 설명한 것과 동일하다.

Gd 금속을 150 cc 용량의 도가니에 담은 경우, 사용할 수 있는 전자빔 허용 출력은 약 7 kW 이며, 이 때 시간당 약 200 g의 금속이 증발된다. 이보다 더 큰 출력의 전자빔을 사용하면 Gd 금속 덩어리가

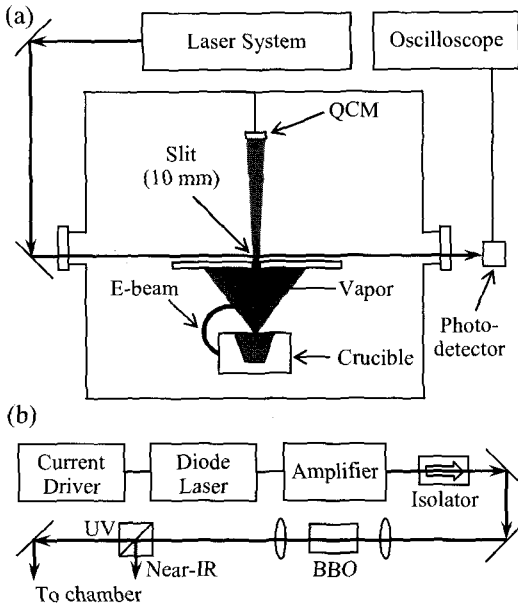


그림 1. 실험장치. (a) 증발기. (b) 레이저 시스템.

불꽃 형태로 튀어 오르는 spattering 현상 및 액체 상태의 표면에서 증기가 도가나 밖으로 흘러넘치는 splashing 현상이 발생한다.

증발 도가니에 담긴 시료의 표면에서 70 cm 높이에 QCM (Leybold Inficom, Co., model XTM/2)을 설치하여 증착률을 측정하였다. 금속표면에서 14 cm 높이에 흡수 스펙트럼 측정을 위한 레이저빔이 지나간다. 레이저빔이 원자증기를 통과하는 길이는 그림에서 보인 슬릿의 폭으로 결정된다. 표면에서 13.8 cm 높이에 스테인리스 스틸 재질의 사각형 판(두께 7 mm)을 설치하고, 판의 중앙에 레이저빔이 진행되는 방향으로 폭이 10 mm인 구멍을 뚫어 슬릿 역할을 할 수 있도록 만들었다. 원자증기를 투과한 레이저빔의 세기는 광 다이오드 (New Focus, Inc., model 2032)에서 검출되어 실시간으로 디지털 오실로스코프 (Tektronix, Inc., model TDS 380)에 기록된다.

그림 (b)에 보인 다이오드 레이저 (New Focus, Inc., model 6224)는 Littman형 외부 공진기 구조이고 중심 파장이 780 nm이며 단일 종 모드 선폭(약 2 MHz)으로 발진한다. 출력이 약 5 mW이므로 빔 출력의 증폭을 위해 반도체 증폭기 (SDL Inc.,

model 8630)를 사용하였다. 증폭된 출력은 약 500 mW이며 반사되는 빔이 재입사되어 증폭기 매질을 손상시키지 않도록 광 isolator (Isowave inc., model I-7090-CH)를 설치하였다. 증폭된 레이저빔을 초점이 10 cm인 렌즈를 사용하여 BBO 결정 (Casix Inc., 길이 10 mm)에 입사시켜 자외선 파장 (388-396 nm) 영역의 제 2 고조파 빔을 발생시켰다 [13]. 자외선 파장 영역에 있는 대부분의 원자 전이선은 가시광선 또는 근적외선 영역의 전이선에 비해 10배 이상 큰 전이확률 (transition probability) 값을 가지고 있다 [14]. 따라서 흡수 스펙트럼의 신호 대 잡음 (S/N) 비를 증가시킬 수 있기 때문에 원자밀도가 높지 않은 경우의 흡수 스펙트럼을 측정할 때 특히 유리하다. 함수 발생기 (Hewlett Packard, Inc., model 33120A)에서 발생된 삼각파 (진폭 0.4 V, 진동수 100 Hz)를 다이오드 레이저의 외부 공진기에 설치된 압전 (piezoelectric) 물질에 인가하여 공진기 길이를 변화시킴으로써 반도체 레이저빔의 파장을 변화시킬 수 있다. 레이저 공진기 길이를 변화시키는 함수 발생기의 진동수로 오실로스코프를 동기 (trigger)시켜 흡수 스펙트럼을 실시간으로 기록하였다. 이 방법을 사용하면 느린 시간에 대한 레이저빔의 요동을 줄일 수 있으므로 S/N 비가 좋은 흡수 스펙트럼을 기록할 수 있다.

### 3. 결과 및 고찰

이 실험에서 이용된 Gd 원자의 전이선에 대해 레이저빔 파장, 에너지 준위 및 전이확률 값을 표 1에 정리하였다. 근적외선 파장 영역에서 2개의 전이선, 자외선 파장 영역에서 5개의 전이선을 선택하였다. 전이확률 값으로 참고문헌 [13], [15]에서 조사된 값을 사용하였다.

레이저빔의 파장을 원자 전이선의 좌우로 변화시키면 흡수 스펙트럼을 측정할 수 있다. 입사되는 레이저빔의 세기를  $I_0$ , 투과되는 빔의 세기를  $I$  라고 하면 아래 식 (1), (2)를 이용하여 원자밀도( $N$ )를 계산할 수 있다 [16]. 식에서  $a$ ,  $L$ ,  $\lambda$ ,  $g_1$ ,  $g_2 A$ 는 각각 흡수계수 (absorption coefficient), 레이저빔이 원자증기를 통과하는 길이, 전이 파장, 아래 에너지 준위의 통계적 가중치 (statistical weight factor) 및 전이확률을 의미한다.

표 1. 이 연구에서 이용된 Gd 원자의 전이선.

파장 (nm)	에너지 준위 (cm <sup>-1</sup> )	전이확률 (x 10 <sup>8</sup> /sec.)
774.930	533-13433.85	0.023
773.350	999-13926.31	0.064
393.538	0-25403.27	0.431
390.429	215-25820.72	0.398
393.479	533-393.479	1.822
390.271	999-26615.04	0.963
390.565	1719-27315.79	1.592

$$\alpha_v = \frac{-\ln\left(\frac{I}{I_0}\right)}{L} \quad (1)$$

$$N_1 = \left(\frac{8\pi}{\lambda^2}\right) \cdot \left(\frac{g_1}{g_2 A}\right) \cdot \int \alpha_v \, dv \quad (2)$$

그림 2와 그림 3에 자외선 및 근적외선 파장에서 측정된 흡수 스펙트럼의 대표적인 예를 보였다. 그림의 가로축은 레이저빔 파장의 변화를 뜻하고 세로축은 투과한 빔의 세기를 식 (1)을 이용하여 흡수 계수로 나타낸 것이다. 그림에서 보인 스펙트럼의 총 면적은 식 (2)의 적분 값에 해당하며 적분 앞의 상수항에 표 1에 정리한 값들을 대입하면 원자밀도를 구할 수 있다.

LAS 방법을 이용한 PVD 공정 감시의 대표적인 장점은 증발되는 시료의 구성 성분 또는 동일한 시료의 동위원소들을 구분할 수 있다는 것이다. 그림 2와 그림 3에서 나타낸 가로축의 범위는 10 GHz이

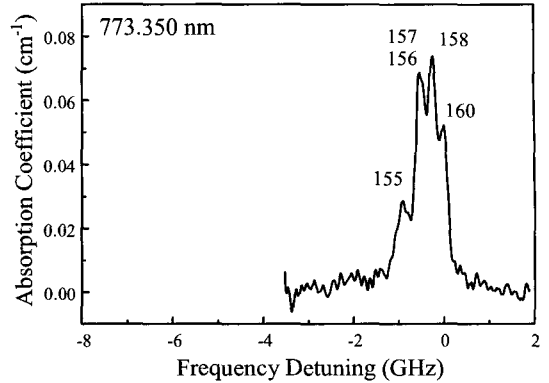


그림 3. 773.350 nm에서 측정된 원자흡수 스펙트럼.

며 각각의 레이저빔 파장을 0.005 nm, 0.02 nm 변화시킨 것에 해당한다. 그림 속의 스펙트럼에 표시한 아라비아 숫자는 Gd 원자의 동위원소를 의미하며 1 GHz 미만의 분해능으로 다른 종류의 원소들을 구분할 수 있다는 것을 보이고 있다.

표 1의 두 번째 열에 정리한 것과 같이 증발되는 Gd 원자의 대부분은 바닥 에너지 준위 (ground energy level, 0 cm<sup>-1</sup>) 및 네 개의 준안정 준위 (metastable energy level, 215, 533, 999, 1719 cm<sup>-1</sup>)에 분포되어 있다. 각각의 에너지 준위에 분포해 있는 원자밀도를 식 (1), (2)를 이용해 산출한 후, 전자빔 출력의 함수로 표현한 결과를 그림 4에 나타내었다. 전자빔 출력이 증가함에 따라 원자밀도가 증가하다가 약 4-5 kW 이상의 전자빔 출력에서는 더 이상 증가하지 않고 포화됨을 알 수 있다. 이러한 양상은 전자빔의 출력 증가에 따른 가열표면의 온도 변화

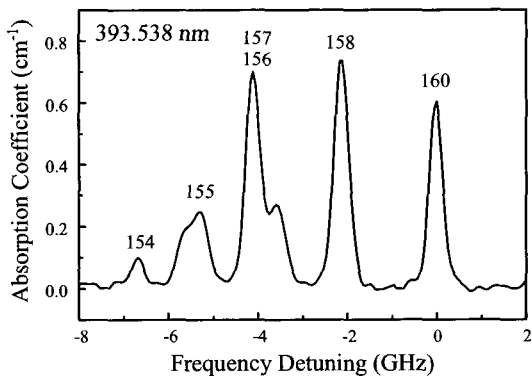


그림 2. 393.538 nm에서 측정된 원자흡수 스펙트럼.

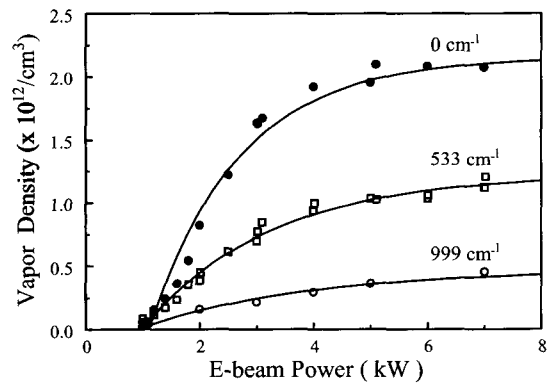


그림 4. 에너지 준위의 원자밀도 대 전자빔 출력.

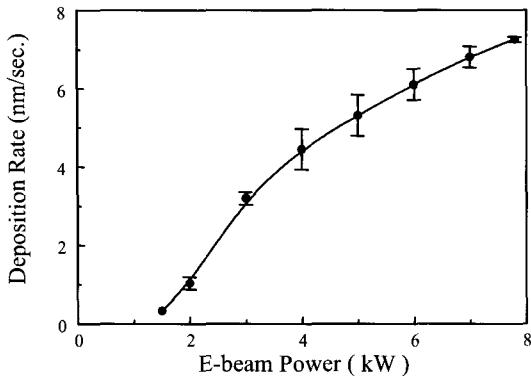


그림 5. QCM으로 측정된 증착률 대 전자빔 출력.

양상과 일치한다. 참고문헌 [12]의 그림 3에서 보인 것과 같이 표면온도는 증발이 시작될 때 약 1700 K (0.5 kW의 전자빔 출력)이며 4 kW의 전자빔 출력에서는 약 2450 K이다. 전자빔 출력을 7 kW 까지 증가시켜도 표면온도는 더 이상 증가하지 않고 약 2500 K에서 포화되는 현상을 보인다.

그림 5는 QCM을 사용하여 측정된 증기 증착률을 전자빔 출력의 함수로 나타낸 것이다. 그림 4에서 보인 원자밀도가 4-5 kW 이상의 전자빔 출력에서 포화되는 것과는 달리 그림 5에서는 전자빔 출력이 8 kW 까지 증가함에 따라 증착률도 지속적으로 증가하는 양상을 보이고 있다. LAS 방법으로 측정된 원자밀도와 QCM으로 측정된 증착률이 서로 다른 변화 양상을 보이는 이유를 이해하기 위해 QCM으로 증착률을 측정하는 원리를 살펴보았다.

QCM의 소자인 수정 (quartz) 결정은 압전 물질이므로 결정에 전기가 인가될 때 결정의 모양이 변하며 특정한 공명 진동수를 가진 전기가 인가되면 변형 현상이 두드러진다. 수정 결정에 증기가 증착되어 결정의 무게가 변하면 식 (3)과 같이 진동수가 변화하는 원리를 이용하여 증착률을 측정할 수 있다 [17]. 식 (3)에서  $\Delta f$ ,  $\rho$ ,  $N$ ,  $\Delta m$ ,  $A$ 는 각각 진동수 변화, 수정 결정의 밀도, 진동수 상수, 질량변화, 증착면적을 의미한다.

$$\Delta f = \frac{f^2}{\rho N} \cdot \frac{\Delta m}{A} \quad (3)$$

즉, 레이저빔의 흡수를 이용한 방법이 원자밀도

표 2. 자외선 파장 영역의 Ti 원자 전이선.

파장 (nm)	에너지 준위 (cm <sup>-1</sup> )	전이확률 (x 10 <sup>6</sup> /sec.)
391.474	0-25537	0.019
392.142	0-25494	0.23
392.453	170-25644	0.89
392.988	0-25439	0.70
394.778	170-25494	0.86
394.867	0-25318	3.4
395.634	170-25439	3.6

만을 측정하는 것에 비해 QCM을 이용한 방법은 원자증기의 증착뿐만 아니라 원자 덩어리 (cluster)의 증착으로 인한 질량변화도 신호에 포함시킨다. 전자빔의 출력이 증가함에 따라 금속표면 가열 부위의 출력밀도가 높아지므로 원자 덩어리 또는 금속 덩어리가 불꽃 형태로 튀어 오르는 spattering 현상이 발생한다. 이 실험에서는 약 7 kW 전후의 전자빔 출력에서 spattering 현상이 관측되었고 그림 5에서 보인 증착률의 지속적인 증가는 이러한 현상에 기인하는 것으로 해석할 수 있다. 전자빔을 주사 (scanning)시켜 출력밀도를 낮춤으로써 덩어리의 발생을 방지할 수는 있지만 증발률이 줄어드는 것 또한 감수해야 한다. 그림 4, 5의 결과는 약 5 kW의 전자빔 출력을 사용할 때 가장 효율적으로 Gd 원자를 증발시킬 수 있다는 것을 보이고 있다.

이 연구에서 개발된 반도체 레이저 시스템에서는 388-396 nm 파장 영역의 레이저빔을 발생시킬 수 있다. 이 영역의 레이저빔은 특히 Ti 금속의 PVD 공정 감시에 이용될 수 있으며, Ti 원자의 전이선 파장 및 에너지 준위를 표 2에 정리하였다 [14]. Ti 금속 합금은 단단하고 강도가 높기 때문에 차세대 항공기의 엔진을 비롯한 여러 산업 분야에서 대량의 수요가 있을 것으로 예측되며 따라서 PVD 공정을 실시간으로 감시하는 것은 흥미로운 연구 분야이다 [18].

#### 4. 결 론

반도체 레이저빔을 광원으로 사용하는 원자흡수

분광 시스템을 구성하여 Gd 금속 증기의 PVD 공정을 감시한 결과를 정리하였다. 흡수 스펙트럼을 측정하여 원자밀도를 산출했으며 전자빔 출력 변화에 대한 원자밀도 변화를 QCM으로 측정된 증착률 변화와 비교하였다. 5 kW 이상의 전자빔 출력 조건에서 원자밀도는 포화 현상을 보이고 있으나 증착률은 지속적으로 증가하는 현상이 관측되었으며 그 원인을 spattering 현상에 기인한 원자 및 금속 덩어리가 QCM에 부착되기 때문인 것으로 해석하였다. 이 해석은 PVD 공정 감시에 원자흡수 분광 방법을 사용하는 것이 QCM 방법에 비해서 유리한 점이 있다는 것을 시사한다. 측정된 흡수 스펙트럼은 1 GHz 미만의 분해능을 보이며, 이는 증발 시료의 구성 성분을 구분할 수 있다는 것을 의미한다. 개발된 반도체 레이저 시스템에서는 388-396 nm 파장 영역의 레이저빔을 발생시킬 수 있으며 대량의 Ti 합금 제조용 PVD 공정 감시에 이용될 수 있을 것으로 기대한다.

## 참고 문헌

- [1] C-S. Lu, J. Vac. Sci. Technol. **12**, 578 (1975).
- [2] S.J. Benerofe, C.H. Ahn, M.M. Wang, K.E. Kihlstrom, K.B. Do, S.B. Arason, M.M. Fejer, T.H. Geballe, M.R. Beasley, and R.H. Hammond, J. Vac. Sci. Technol. **B12**, 1217 (1994).
- [3] S.A. Chalmers and K.P. Killeen, Appl. Phys. Lett. **63**, 3131 (1993).
- [4] C. Lu and Y. Guan, J. Vac. Sci. Technol. **A13**, 1797 (1995).
- [5] A. Ray and A. Majumdar, J. Vac. Sci. Technol. **A16**, 2345 (1998).
- [6] W. Wang, R.H. Hammond, M.M. Fejer, C.H. Ahn, M.R. Beasley, M.D. Levenson, and M.L. Bortz, Appl. Phys. Lett. **67**, 1375 (1995).
- [7] W. Wang, M.M. Fejer, R.H. Hammond, M.R. Beasley, C.H. Ahn, M.L. Bortz, and T. Day, Appl. Phys. Lett. **68**, 729 (1996).
- [8] W. Wang, R.H. Hammond, M.M. Fejer, S. Arason, and M.R. Beasley, M.L. Bortz, and T. Day, Appl. Phys. Lett. **71**, 31 (1997).
- [9] L.V. Berzins, T.M. Anklam, F. Chambers, S. Galanti, C.A. Haynam, E.F. Worden, Surf. Coat. Technol. **76-77**, 675 (1995).
- [10] T.M. Anklam, L.V. Berzins, D.G. Braun, C. Haynam, T. Meier, M.A. McClelland, Surf. Coat. Technol. **76-77**, 681 (1995).
- [11] W. Wang, R.H. Hammond, M.M. Fejer, and M.R. Beasley, J. Vac. Sci. Technol. **A17**, 2676 (1999).
- [12] 정의창, 권덕희, 고광훈, 김택수, 한국진공학회지 **12**, 228 (2003).
- [13] E.C. Jung, K-H. Ko, S.P. Rho, C. Lim, C-J. Kim, Opt. Commun. **212**, 293 (2002).
- [14] C.H. Corliss, W.R. Bozman, in : *Experimental Transition Probabilities for Spectral Lines of Seventy Elements*, NBS, (Washington, 1962).
- [15] V.A. Komarovskii, Opt. Spectrosc. **71**, 322 (1991).
- [16] H.-L. Chen, in : L.J. Radziemski, R.W. Solarz, J.A. Paisner (Eds.), *Laser Spectroscopy and its Applications* (Marcel Dekker, New York, 1987).
- [17] J.W. Coburn, in : O. Auciello and D.L. Flamm (Eds.), *Plasma Diagnostics vol. 2, Surface Analysis and Interactions* (Academic Press, London, 1989).
- [18] J. Doychak, J. Organomet. Chem. **44**, 46 (1992).