

높은 플루언스 영역에서 금속의 펨토초 레이저 어블레이션 해석

Analysis of fs laser ablation of metals in the high-fluence regime

포항공과대학교 기계공학과 오부국, 김동식
한국기계연구원 나노공정그룹 김재구, 이제훈

I. 서론

펨토초(fs) 펄스폭을 갖는 레이저의 발전/증폭 기술의 상용화와 급격한 발전은 레이저 미세가공 기술에 있어서 새로운 장을 열었고, 근래 이에 관한 연구가 집중적으로 이루어지고 있다¹⁻³⁾ 펨토초 펄스의 경우 열확산 길이가 나노초에 비해서 매우 작고 플라즈마나 유동장의 형성 이전에 어블레이션(ablation)이 일어나므로 열영향부 생성과 유체역학적 효과로 인한 가공정밀도 저하를 크게 줄일 수 있기 때문이다 그러나 가공현상을 제어하고 가공형상의 재현성, 신물질에 대한 가공성을 확보하기 위해서는 펨토초 펄스와 물질사이의 에너지전달과정, 재료의 제거 기작 등을 이해하는 것이 필요하다 펨토초 어블레이션 기작으로 증발(vaporization), 상폭팔(phase explosion)⁴⁾, 정전기적(electrostatic) 어블레이션⁵⁾, 파쇄(spallation)⁶⁾ 등이 있다 금속의 경우, 어블레이션 한계 플루언스를 구하기 위한 연구가 수행을 뿐 아니라^{3,5,6)} 한계 플루언스를 넘어서는 영역에서는 상폭팔이 주요한 어블레이션 기작임이 밝혀졌다⁷⁻⁸⁾ 본 연구에서는 상폭팔을 이용하여 Ni, Cu, Au 에 대한 어블레이션 모델을 정립하고 수치계산 결과와 실험 결과를 비교분석 하고자 한다 Au⁸⁾, Cu⁹⁾ 의 경우 상폭팔 기작과 2온도 모델(Two temperature model)을 도입하여 어블레이션 현상을 설명할 수 있음이 기존연구를 통해 알려져 있다 하지만 Ni의 어블레이션 에 대해서는 실험과 수치계산 연구 모두 거의 수행되어지지 않았다 따라서 본 연구에서는 Ni의 어블레이션 깊이, 크레이터(crater) 형상 데이터를 통한 Ni의 어블레이션 한계플루언스와 상폭팔에 의한 제거깊이를 중점적으로 분석하였다

II. 이론 모델링

펨토초 레이저빔에 의해서 상대적으로 낮은 열용량을 갖는 전자들의 온도가 급격히 상승하게 되며 대략 수 피코초에서 수십 피코초에 이르는 시간 동안 전자에서 격자로 열전달을 하게 되어 평형상태가 된다 이때 조사된 레이저 펄스폭이 이 평형시간 보다 작게 되면 전자와 격자의 온도는 달라지어 기존의 열전달 모델을 사용 할 수 없게 된다 이러한 열전달현상은 전자와 격자의 온도를 구분지어 나타내는 2온도 모델¹⁰⁾에 의해서 표현된다

$$C_e \frac{\partial T_e}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(k_e \frac{\partial T_e}{\partial z} \right) - \alpha(T_e - T_i) + S(z, t) \quad (1)$$

$$C_i \frac{\partial T_i}{\partial t} = \alpha(T_e - T_i)$$

(t 시간, z 깊이, C_e , C_i 전자/격자 열용량, T_e , T_i 전자/격자 온도, k_e 전자열전도율 G 전자-격자 에너지결합계수, S 에너지 생성항)

또한 레이저 빔에 의한 에너지 생성항은 전자의 ballistic 깊이를 고려하여 식(2)와 같이 근사시킬 수 있다¹¹⁾

$$S(z, t) = 0.94 \frac{1-R}{t_p(\delta+\delta_b)(1-e^{-d/(\delta+\delta_b)})} F \exp\left[-\frac{z}{\delta+\delta_b} - 2.77\left(\frac{t}{t_p}\right)^2\right] \quad (2)$$

(t_p 펄스폭, δ 광침투깊이, δ_b ballistic 깊이, d 시편두께(2 μm), F 플루언스, R 반사율).

또한 전자의 열전도도¹²⁾와 비열¹³⁾은 식(3)과 (4)와 같이 표현되고, 자세한 파라미터는 Table 1 에 주어진다

$$k_e = K_0 \frac{(\theta_e^2 + 0.16)^{1.25} (\theta_e^2 + 0.44) \theta_e}{\sqrt{\theta_e^2 + 0.092(\theta_e^2 + \eta\theta)}} , \quad \theta_e = \frac{T_e}{T_F} , \quad \theta_i = \frac{T_i}{T_F} \quad (3)$$

$$C_e = \gamma T_e \quad (T_e < T_F) \\ = 3N_e k_B / 2 \quad (T_e > T_F) \quad (4)$$

(T_F 페르미온도(Fermi temperature), N_e 전자밀도, k_B 볼츠만상수)

격자의 온도가 임계온도(T_{cr}) 근처에 도달하게 되면 상폭팔 현상이 발생하게 된다⁴⁾ 최근 상폭팔을 통해서 금속의 펄초 펄스레이저 어블레이션을 모델링하고자 하는 연구가 이뤄지고 있으며⁷⁻⁸⁾ 상폭팔이 발생하는 spinodal 온도는 재료에 따라 다르지만 대략 $0.8T_{cr} - 0.9T_{cr}$ 의 범위에 있다^{14,15)} 따라서 본 연구에서는 어블레이션 조건으로서 격자의 온도가 $0.9T_{cr}$ ⁴⁾ 보다 커지게 되면 물질이 전부 제거되는 것으로 가정하였다

Table 1 Electron thermal conductivity and heat capacity

	Au ⁸⁾	Cu ⁶⁾	Ni
Electron thermal conductivity	$K_0=353[\text{W/mK}]$ $\eta=0.16$	$K_0=377[\text{W/mK}]$ $\eta=0.139$	$k_e=91[\text{W/mK}]$
Electron heat capacity	$\gamma=70[\text{J/m}^3\text{K}^2]$	$\gamma=97[\text{J/m}^3\text{K}^2]$	$\gamma=1065[\text{J/m}^3\text{K}^2]$

III. 실험 방법

실험에서는 Ti Sapphire (FWHM=220 fs, 800 nm) 펄초 펄스 레이저를 사용하였다 대기 상태에서 Ni 시편에 레이저 에너지를 200 - 2000 nJ 까지 변화시키면서 펄스 100개를 반복하여 가공된 크레이터의 폭과 깊이는 SEM(Scanning electron microscope) 과 LSM(laser scanning microscope) 을 이용하여 측정한다

IV. 결과 및 고찰

그림1은 상폭팔 모델을 이용한 금 어블레이션 수치계산 결과를 기존의 실험결과와¹⁶⁾ 비교도시한 것이다 이 때 인용된 실험결과는 단일펄스에 의한 것이 아니라 50개의 펄스에 의한 제거 깊이를 평균하여 얻은 것이다 다중펄스에 의해서 표면의 조도가 증가하게 되고¹⁷⁾ 초기 표면 상태보다 에너지 결합율이 증가하게 되어 표면의 변형이 더욱 증가한다¹⁸⁾ 따라서 표면의 반사율, 흡수계수는 펄스조사 시마다 달라질 수 있다 이러한 효과를 조정하기 위해서 Au 에 대해 반사율을 조정인자로 사용하여 계산을 수행하였다($R=0.332$) Au의 ballistic 깊이는 117 nm ¹⁹⁾ 이며 전자, 격자의 다른 물성값은 참고문헌 (8)

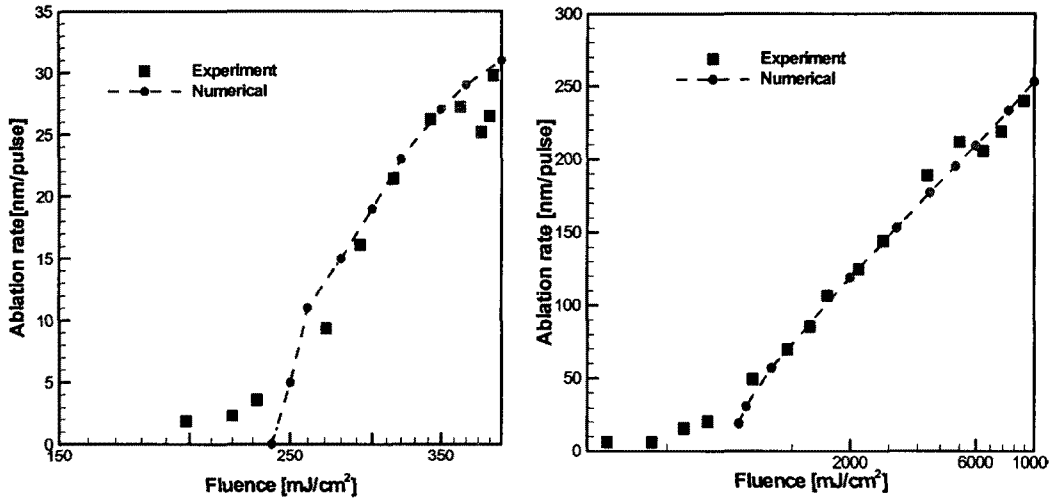


Fig 1 Numerical results are compared with the Fig 2 Numerical results are compared with the previous experimental results¹⁶⁾ (500 fs, 248 nm , Au previous experimental results²⁰⁾ (150 fs, 780 nm , Cu in vacuum)

의 자료를 인용했다 그림1로부터 식(1)-(4)를 이용하여 수치 계산한 결과가 고에너지 영역에서 실험값과 잘 일치함을 알 수 있다 Au의 어블레이션 한계 플루언스는 실험결과로부터 약 150 mJ/cm² 정도로 나타난다 그러나 수치계산에 의해 얻어지는 한계플루언스는 약 240 mJ/cm² 의 값을 갖는다 따라서 한계플루언스 근처에서 어블레이션 해석은 상폭팔 모델에 의해서 잘 설명되지 않음을 볼 수 있다 그림2는 Cu에 대한 수치와 기존 실험결과와²⁰⁾ 수치계산 결과를 비교하였다 이때 Cu의 경우 평균 반사율은 R=0.5 로 나타났고 ballistic 깊이는 70 nm¹⁹⁾, 나머지 물성치 값들은 참고문헌 (20) 에서 얻었다 Cu의 한계플루언스는 이론값과 실험값이 500 mJ/cm², 100 mJ/cm² 으로 각각 나타났다 이를 통해 Cu의 경우도 한계플루언스 근처에서 어블레이션 해석이 상폭팔 모델에 의해서 잘 설명되지 않음을 볼 수 있다

그림3은 Ni 시편의 펄초 레이저 펄스에 의해 생성된 크레이터의 형상을 LSM을 이용하여 측정 한 결과를 각 에너지에 따라서 보여주고 있다 플루언스가 높아짐에 따라 크레이터의 깊이와 직경이 증가하는 것을 관찰할 수 있다. 한계플루언스는 약 300 mJ/cm² 정도로 예측되며, 이 이하에서는 시편의 손상을 볼 수 없었다 또한 크레이터의 최대 깊이(빔 중앙에서의 깊이)를 플루언스에 대해서 측정하여 그림4에 나타내었다 실험결과를 통해서 한계플루언스가 약 300 mJ/cm² 임을 볼 수 있다 실험은 대기 중에서 수행되었으나 계산에 이에 대한 영향을 고려하지 않았다 따라서 그림4를 통해서 정량적인 어블레이션 양상을 설명하기 힘들다 하지만 어블레이션 양상은 실험, 계산결과 모두 직선성을 가지게 되어 정성적으로 일치하였다 이때 빔 직경은 그림3 (a) 결과로부터 알 수 있는 것처럼 약 10 μm 이다 측정된 깊이는

$$D_{ab}[nm] = C \ln(F/F_{th}) \quad (5)$$

와 같은 단순한 모델로 표현될 수 있다(C=262 nm, F_{th}=300 mJ/cm²) 펄초 어블레이션에서 어블레이션 양상은 저플루언스 영역에서는 광침투깊이 그리고 고플루언스 영역에서는 전자확산깊이(electron heat diffusion depth)와 깊은 관련이 있다³⁾ Ni의 광침투깊이는 약 15 nm 이며, 실험에 의한 값은 262

nm 이므로 광침투깊이를 특성길이로 이용하여 어블레이션 예측할 수 없음을 의미한다 전자확산깊이 (d_{ele})를 식(6)를 이용해 계산하면 다음과 같다³⁾

$$d_{ele} = a(M_i/2m_e)^{0.5} \approx 0.22 \times (97.47 \times 10^{-27} \text{ kg} / 3 \times 9.1 \times 10^{-31} \text{ kg})^{0.5} \approx 40 \text{ [nm]} \quad (6)$$

(a 원자간 평균길이, M_i 원자질량, m_e 전자질량)

따라서 그림4에 나타나는 어블레이션 양상은 전자 확산의 영향을 받는다고 말할 수 있다 한계 플루언스의 근사값³⁾은 $F_{th} = \rho \Omega d_{ele} / (1-R) \approx 250 \text{ mJ/cm}^2$ (ρ 밀도, Ω 증발잠열)이며 실험값과 비교적 잘 일치한다 그림5는 크레이터의 직경변화를 플루언스에 따라 측정한 결과를 보여주고 있다 또한 그림에는 크레이터 직경(D_{crater})과 플루언스에 대한 맞춤식을 식(7)과 같이 가정하고 곡선 맞춤한 결과를 비교하였다

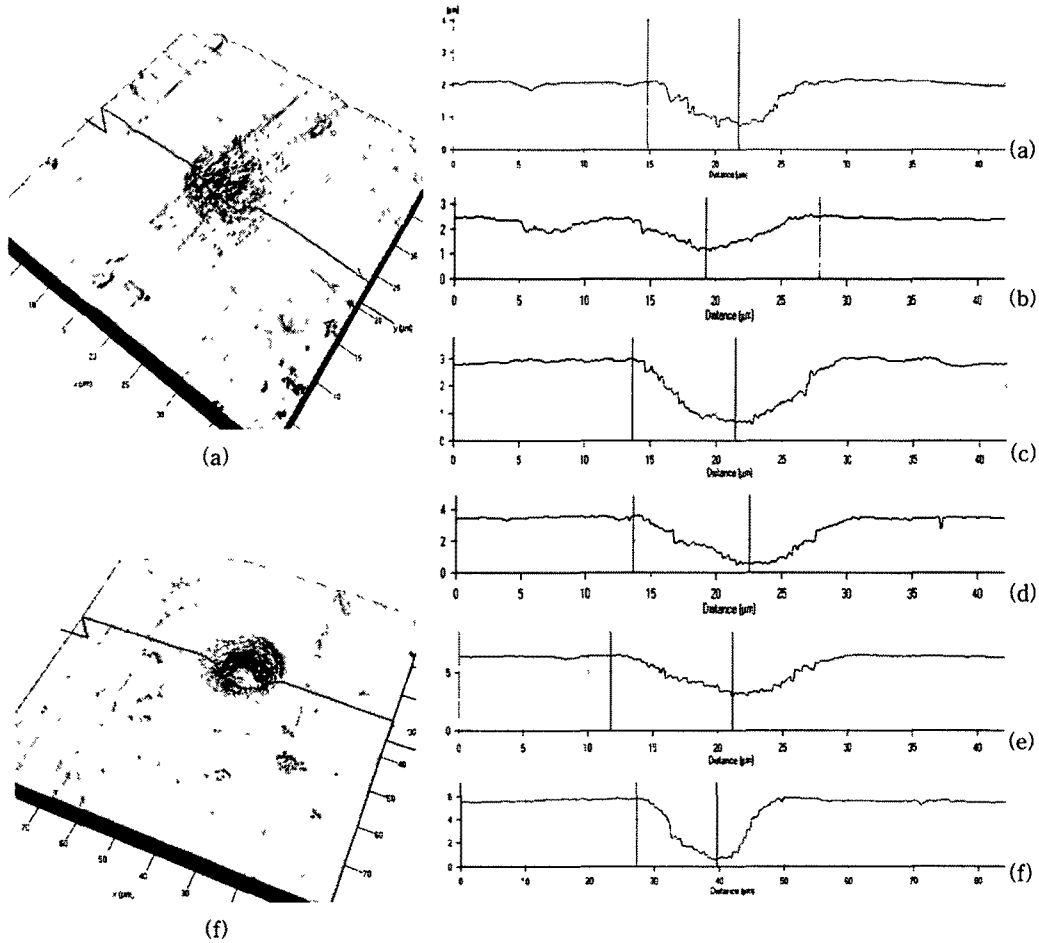


Fig 3 Laser scanning microscopy images of Ni sample irradiated by 100 pulses (220 fs, 800 nm)

with different pulse energies a) 265 nJ, b) 346 nJ, c) 635 nJ, d) 704 nJ, e) 871 nJ, f) 1900 nJ

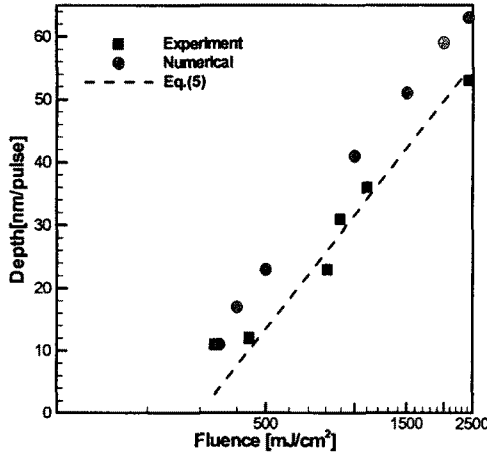


Fig 4 Crater depth as a function of laser fluence

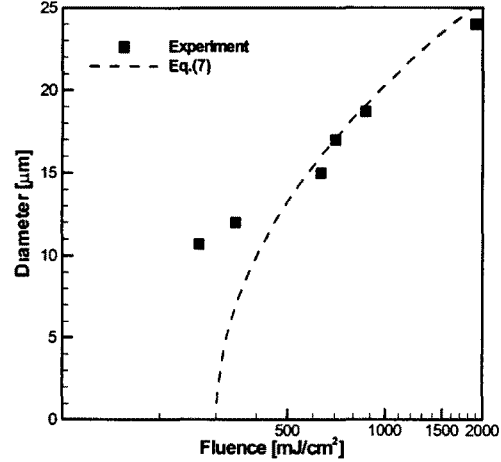


Fig 5 Measured crater diameter as a function of laser fluence

$$D_{crater} = C \left[\ln \left(\frac{F}{F_{th}} \right) \right]^{0.5} \quad (7)$$

그림5에 주어진 맞춤곡선의 각 파라미터는 $C=185 \mu\text{m}$, $F_{th}=300 \text{ mJ/cm}^2$ 이다

IV. 결론

고 에너지 영역에서 펄초 레이저 펄스에 의한 금속 어블레이션 현상을 2온도 모델과 상폭팔 기작을 이용하여 이론적으로 예측 할 수 있음을 보였다. 계산과 실험결과 비교를 통해 한계 플루언스 보다 높은 플루언스 영역에서는 상폭팔에 의한 어블레이션 기작이 금속의 주요한 어블레이션 모델임을 알 수 있었다. 하지만 한계 플루언스 근처에서는 어블레이션 현상이 상폭팔에 의해서 설명되지 않으며 정전기적 어블레이션, 파쇄와 같은 다른 어블레이션 기작이 주요한 작용을 하는 것으로 추정된다. 한편 기존 연구결과가 알려지지 않은 Ni을 대상으로 실험 및 수치해석을 시도하여 펄초 어블레이션의 한계플루언스, 어블레이션 깊이, 형상등을 분석하였다.

후기

본 연구는 핵심연구 개발사업(첨단레이저-재료 반응 모사용 전산해석 기법 개발) 지원으로 수행되었다.

참고문헌

1 F Dausinger, 'Femtosecond Technology for Precision Manufacturing' Fundamental and Technical Aspects, Riken Review 50 Focused on Laser Precision Microfabrication (LPM 2002), 77

(2003)

- 2 I V Hertel *et al*, On the Physics of Material Processing with Femtosecond Lasers, *Riken Review* 32 'Focused on Laser Precision Microfabrication (LPM 2000)', 23 (2001)
- 3 S Nolte *et al*, Ablation of Metals by Ultrashort Laser Pulses, *Journal of Optical Society of America B* 14, 2716 (1997)
- 4 A Miotello *et al*, Laser-Induced Phase Explosion New Physical Problems When a Condensed Phase Approaches the Thermodynamic Critical Temperature, *Applied physics A* 69, S67 (1999)
- 5 R Stoian *et al*, Coulomb Explosion in Ultrashort Pulsed Laser Ablation of Al₂O₃, *Physical Review B* 62, 13167 (2000)
- 6 C. Schafer *et al*, Metal Ablation by Picosecond Laser Pulses A Hybrid Simulation, *Physical Review B* 66, 115404-1 (2002)
- 7 N M Bulgakova *et al*, Phase Explosion under Ultrashort Pulsed Laser Ablation' Modeling with Analysis of Metastable State of Melt, *Applied Surface Science* 197-198, 41 (2002)
- 8 J K Chen *et al*, Modelling of Ultrashort Laser Ablation of Gold Films in Vacuum, *Journal of Optics A Pure and Applied Optics* 5, 168 (2003)
- 9 Y V Afanasiev *et al*, Abation of Metals By Ultrashort Laser Pulses Theoretical Modeling And Computer Simulation, in *Proceedings of the 28th European Physical Society Conference on Controlled Fusion and Plasma Physics, Protugal, 2001*, edited by C Silva et al (Madeira Technopol, Funchal, Portugal, 2001), p 2021
- 10 B N Chichkov *et al*, Femtosecond, Picosecond and Nanosecond Laser Ablation of Solids, *Applied Physics A* 63, 109 (1996)
- 11 I H Chowdhury *et al*, Heat Transfer in Femtosecond Laser Processing of Metal, *Numerical Heat Transfer Part A* 44, 219 (2003)
- 12 S I Anisimov *et al*, Theory of Ultrashort Laser Pulse Interaction with a Metal, *Proceedings of SPIE* 3093, 192 (1997)
- 13 M Ye *et al*, Time-of-Flight and Emission Spectroscopy Study of Femtosecond Laser Ablation of Titanium, *Journal of Applied Physics* 89, 5183 (2001)
- 14 J H Yoo *et al*, Explosive Change in Crater Properties during High Power Nanosecond Laser Ablation of Silicon, *Journal of Applied Physics* 88, 1638 (2000)
- 15 R Kelly *et al*, Comments on Explosive Mechanisms of Laser Sputtering, *Applied Surface Science* 96-98, 205 (1996)
- 16 S Preuss *et al*, Sub-Picosecond UV Laser Ablation of Metals, *Applied Physics A* 61, 33 (1995)
- 17 J Bonse *et al*, The Precision of the Femtosecond-Pulse Laser Ablation of TiN Films on Silicon, *Applied Physics A* 69, S399 (1999)
- 18 M Von Allmen, *Laser-Beam Interactions with Materials-Physical Principles and Applications* (Springer-Verlag, Berlin, 1987), Vol 2, p 43
- 19 J Hohlfeld *et al*, Electron and Lattice Dynamics Following Optical Excitation of Metals, *Chemical Physics* 251, 237 (2000)
- 20 C. Momma *et al*, Precise Laser Ablation with Ultrashort Pulses, *Applied Surface Science* 109-110, 15 (1997)
- 21 M Hashida *et al*, Ablation Threshold Dependence on Pulse Duration for Copper, *Applied Surface Science* 197-198, 862 (2002)