

# 眞空蒸着法(Vacuum metallizing)

朴 率 華\*

## 1. 緒 言

우리나라에 眞空蒸着(所謂 眞空鍍金)이 紹介된지 於 焉 十餘星霜이 지났는데 이제 著者が 이에 關하여 論하 게 될것은 感概無量이 아닐수 없다.

韓國의 蒸着技術은 1956年에 韓國사람의 손으로 獨 自的으로 開拓했다는데 意義가 있다고 본다. 오늘날 眞 空蒸着技術은 宇宙科學과 直接間接으로 連關되어 있어 그 應用分野도 廣範圍하나 여기에서는 蒸着을 包含한 眞空技術에 關心을 가진 이들에게 蒸着이 어느 程度의 可能性을 가졌으며 蒸着分野에서 問題點 및 各 操作의 目的 理由等을 理解하기 위한 材料를 提供하여 薄膜 製造技術로서의 蒸着技術의 一端을 概說하고자 하는 바 이다.

## 2. 蒸着的 意義

眞空中에서 物質을 加熱하여 蒸發 또는 昇華시켜 그 蒸氣를 他物體上에 凝縮시켜 薄膜을 形成하는 方法이 眞空蒸着이다. 여기에서 眞空은 蒸發過程의 效率을 높 이고 物質이 高溫에서 空氣(酸素)에 接하여 酸化 또는 分解에 의하여 變質하는 것을 막는 役割을 한다.

薄膜을 製造하는 데는 여러가지 方法이 있으나 이 中에서도 蒸着法은 對象物質에 相關없이 均一하고 緊密한 膜을 얻을수 있는 가장 一般的인 薄膜製造法이다 할수 있다. 卽 蒸着手段만 適當히 選擇하면 大部分의 金屬, 非金屬 및 이들의 合金物質을 薄膜狀으로 할 수 있다. 또한 10數Å~數10μ 이란 廣範圍한 두께를 比較的 容易하게 制御한수 있으며 더욱 分(原)子의 規模로 純粹하고 깨끗한面(atomically clean surface)을 얻을수 있다. 따라서 蒸着은 單只 薄膜自體를 對象으로 하는 以外에 깨끗한 表面을 만드는 手段으로서도 注目된다.

文獻에 나타난 바로서는 最初로 眞空蒸着이 試圖된 것이 1912年(Pohl and Pringsheim)이다. 그後 主로 金屬膜 또는 誘電體膜을 應用하는 光學薄膜分野에서 많은 發展이 있었으나 第2次 大戰後 플라스틱의 加工技術이 向上함에 따라 裝飾物質 電氣用 部品面에도 應用을 보게

되었다. 特히 半導體工學의 進歩는 從來의 回路樣式에 革命的인 變化를 가져왔고 回路素子의 小型高密度化 高速 高能率化를 要求하게 되었다. 이 要求를 充足시키는 手段으로서 蒸着複合回路, 마이크로모듈, 蒸着能動素子 등이 出現하였고, 1960年前後 부터는 薄膜物性의 基礎 研究와 아울러 蒸着技術은 비약적인 發展을 보게 되었다.

表面物性의 領域에서는 이미 1930~40年 頃부터 主로 金屬膜에 對하여 表面吸着, 觸媒反應의 研究가 이루어 졌으나 1950年代 初에 超高眞空技術이 開拓됨에 따라 超高眞空蒸着技術도 開發되어 表面物性 薄膜物性等 基礎研究 領域에서 有力한 研究手段이 되었다.

以上 蒸着技術의 現狀과 그 過程에 關하여 略述하였 으나 蒸着과 가장 關聯있는 技術로서 陰極스퍼터링 (Cathode sputtering)이 있다. 蒸着이 物質이 蒸發 또는 昇華에 依함에 對하여 이는 物質塔를 두들겨 냄에 있다 卽 物質量이 큰 이온을 加速하여 目的物質의 타겟에 대고 表面의 分子(團)에 큰 運動量을 주어 두들겨 내는 것이다. 陰極스퍼터링은 一般的으로 不活性게스 雰圍氣 中에서 하나 여기에 活性价스를 混合하거나 或은 不活性价스 中에서 스퍼터링하여 陰極物質과 게스의 反應生成物을 折出하는 方法을 特히 Reactive sputtering이라 하여 氧化物, 窒化物, 水素化物, 黃化物 등의 薄膜製法으로 應用된다.

## 3. 蒸着原理

蒸着에 依한 薄膜形成過程은 現象의 所以 (1) 物質의 蒸發 또는 昇華 (2) 蒸氣分子의 비행 (3) 膜의 折出等 三段階로 나누어진다.

### 3.1 蒸發過程

#### 3.1.1 蒸發速度

지금 眞空中에서 加熱된 物質의 液相 또는 固相이 그 蒸氣와 平衡狀態에 있다고 하면 이 蒸發表面에서 蒸發하는 分子의 數  $\mu$  와 蒸着表面에 衝突하여(分子數  $\nu$ ) 凝結하는 分子數  $\alpha \nu$ 는 같다. 卽

$$\mu = \alpha \nu \dots\dots\dots (1)$$

\* 三寶工業社代表

$\alpha(\leq 1)$ 는 凝結係數 또는 蒸發係數라 칭하며 物理的으로 是 溫度, 蒸發의 活性化에너지 등에 依하여 그 크기가 決定된다.

그런데 1 Torr 以下의 蒸氣壓에서는 實際 蒸發速度는 작으므로 蒸氣를 없애 버렸을때도 蒸發面에서 뛰어나오는 原子數에 變化가 없다고 가정하면 (Langmuir의 假定) 物體表面을 때리는 分子數로 부터 蒸發速度를 計算할수 있다. 이제 溫度  $T(^{\circ}K)$ 에서의 飽和蒸氣壓을  $P$  Torr 로 하고 蒸發蒸氣가 理想氣體의 法則에 따르며 分子의 運動이 Maxwell의 速度分布則에 따른다고 하면 蒸發表面을 때리는 分子數  $\nu$ 는 다음 式으로 주어진다.

$$\nu = n\bar{v}/4 \dots\dots\dots(2)$$

$$= 3.513 \times 10^{22} P \sqrt{M/T} \dots\dots\dots(3)$$

- $n$ : 單位體積의 蒸氣에 含有된 分子數
- $\bar{v}$ : 分子의 平均速度
- $M$ : 蒸發分子의 gram 分子量
- $T$ : 蒸發表面의 溫度( $^{\circ}K$ )

따라서 蒸發速度  $G(g/cm.^2 \text{ sec})$ 는 (1)式, (3)式에 依하여

$$G = \alpha \nu M/A$$

$$= 5.833 \times 10^{-2} \alpha \cdot P \sqrt{M/T} \dots\dots\dots(4)$$

$A$ : Avogadro 數 =  $6.023 \times 10^{23} \text{ mole}^{-1}$

도가니 같은 蒸發容器를 使用 했을 경우, 그림 1과 같은 크누센도가니 型式일 때는 도가니의 噴出孔을 通하여 自由空間中에 噴出(effusion) 함으로써 流出하는 物質의 量은 다음 式으로 表現된다.

$$W = \frac{1}{4} mnv_c = AP \sqrt{M/2\pi RT}$$

$$= 5.833 \times 10^{-2} AP \sqrt{M/T} \dots\dots\dots(5)$$

여기에서

- $m$ : 蒸氣分子의 質量
- $n$ : 도가니內의 蒸氣密度(分子數/cm<sup>3</sup>)
- $v_c$ : 蒸氣分子의 平均分子速度
- $A$ : 噴出孔의 面積[cm<sup>2</sup>]
- $P$ : 도가니內의 蒸氣壓力[Torr]
- $T$ : 도가니內의 溫度[ $^{\circ}K$ ]
- $M$ : 分子量
- $R$ : 氣體常數

이 式은 (4)式에서  $\alpha=1$ 로 한것과 同一하다. 但 도가니內의 有效蒸發面積이 구멍面積에 比하여 充分히 小한것과 구멍의 크기에 對하여는 다음 條件을 滿足시켜야 한다.

$$\text{即 } 2r \leq 1/10 L, 2r \gg t \dots\dots\dots(6)$$

여기에서  $r$ 는 구멍의 半徑,  $L$ 은 도가니內의 蒸氣分子의 平均自由行路,  $t$ 는 구멍의 두께다.

구멍에 두께가 있을 때는 補正因子  $K$ 를 곱하여야 한다.

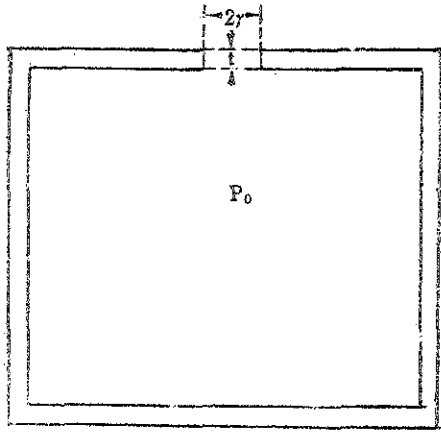


그림 1 크누센 도가니

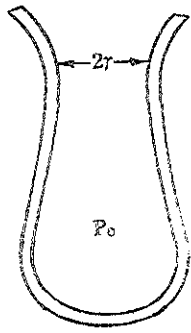


그림 2 노즐狀蒸發口를 가진 도가니

다. 이것은 一般的으로 亂來우징因子(clausung factor)라 칭하여 近似的으로는 다음 式으로 나타낸다.

$$0 \leq t/2r \leq 1.50 : K = \frac{1}{1 + 0.5(t/2r)}$$

$$t/2r > 1.50 : K = \frac{1 + 0.4(t/2r)}{1 + 0.95(t/2r + 0.15(t/2r)^2)} \dots\dots\dots(7)$$

도가니內의 壓力이 높아져 分子噴出條件으로 부터 벗어난때는 그림 2와 같은 노즐로 부터의 噴流式을 適用할수 있다.

$$G = AP_0 \sqrt{M/RT_0} \cdot \sqrt{2\gamma/\gamma+1} (2/r+1)^{1/(\gamma-1)} \dots\dots\dots(8)$$

$\gamma$ 는 恒壓比熱과 恒容比熱의 比이며 單原子分子蒸氣(金屬은 主로 여기에 該當한다)에서는  $\gamma=1.67$ , 二原子分子에서는 1.4, 三原子分子에서는 1.33이다.

但 이 關係가 通用될리면 도가니內 蒸發面積이 充分히 커서 노즐로 부터의 噴出量에 比하여 도가니內의 蒸發速度가 크고 系로써 既熱靜止狀態에 가까운 條件이 成立한 必要가 있다.

### 3.1.2 蒸發에 必要한 熱量

分子量  $M$ 의 物質  $w(g)$ 을 室溫  $T_0$ 로 부터 蒸發溫度  $T$ 까지 加熱하여 蒸發시키는데 必要한 熱量은  $Q(cal/$

mole)

$$Q = (wM) \left\{ \int_{T_0}^{T_m} C_s dT + \int_{T_m}^T C_l dT + L_m + Lv \right\} \quad (9)$$

$C_s$ : 固相의 比熱(Cal/deg. mole)  $C_l$ : 液相의 比熱(Cal/deg. mole)  $L_m$ : 分子融解熱(Cal/mole)  $L_v$ : 分子蒸發熱(Cal/mole) 固相에서 遷移가 있을때는 그 生成熱을 더하고 또 固相에서 昇華하는 것은  $C_l, L_m$ 은 考慮 안해도 좋다. 表 1에 主要元素의 蒸發溫度, 蒸發速度, 蒸發에 必要한 熱量, 蒸發源 構成材料를 提示한다.

融點이 높고 原子量이 적은 元素(C, B, Be)의 單量體의 蒸發에는 10 Kcal/g 程度以上의 熱量이 要하지만 大部分 元素에서는 數~數分の 1 Kcal/g 程度이다. 더욱 元素에 따라 多少差는 있지만  $Q$ 의 값이 80%程度以上은 蒸發에 直接 必要한  $Q$  外에 輻射 및 傳導에 依한 損失의 補充이 있다. 이 損失은 蒸發源의 方法形成에 關係되므로 計算키 어려우나 輻射損失  $W_r$ 는 一般의 輻射

$$W_r = \sigma \cdot \alpha_s \cdot T^4 \quad (10)$$

$\sigma$ : Stefan-Boltzmann 定數 =  $5.668 \times 10^{-12}$

$$\text{Watt/cm}^2 \text{deg}^4 = 1.35 \times 10^{-12} \text{ cal/cm}^2 \text{ sec deg}^4$$

$\alpha_s$ : 輻射率

로써 주어진다.

### 3.1.3 蒸發分子의 方向分布

點蒸發源의 경우 周圍空間에 對한 蒸發 分子束의 方向分布는 均一하므로 單位立體角中에 含有되는 分子束은

$$F = W/4\pi \text{ [g/sec]} \quad (11)$$

但  $W$ 는 全表面으로 부터의 蒸發速度이다. 面蒸發源의 경우는 Cosine law가 成立된다. 蒸發面에 세운 法線에 對하여 角  $\theta$  만큼 傾斜한 單位立體角中에 包含되는 分子束을  $F_\theta$ 라 하면  $F_\theta$ 와  $F_0$ 의 比  $T_\theta$ 는

$$T_\theta (= F_\theta/F_0) = T_{(0)} \cos \theta \quad (12)$$

$T_{(0)}$ 는 面의 形狀에 關係되는 因子이며 平面인 경우  $T_{(0)} = \text{常數}(=1)$ 이다(그림 3)

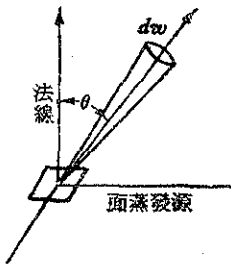


그림 3 面蒸發源

도가니로 부터 分子噴出에 依하여 蒸發하는 경우도 餘弦則이 適用된다. 이 경우  $T_\theta$ 는 도가니의 蒸發孔의 形成에 關係되는 因子이며  $\theta$ 의 函數이다.

크누센 도가니와 같이  $t/2r \rightarrow 0$ 인 경우는  $T_\theta$  常數이며 1이다.  $2r=t$ 의 경우에 關하여는 clausing이 計算한 結果를 그림 4에 表示한다.

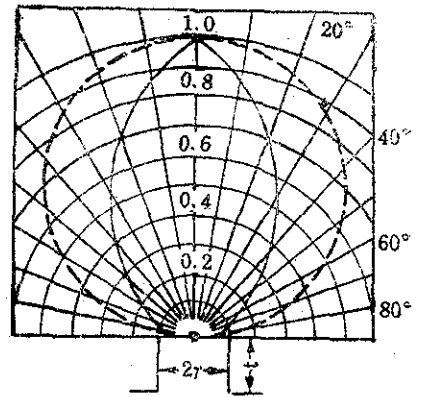


그림 4 두께있는 구멍으로 부터의 分子噴出

### 3.1.4 二成分의 蒸發

合金과 같은 混合物의 蒸發에는 分溜의 問題가 있다. 蒸發源과 合金의 各成分 金屬과의 反應性의 差異를 無視하고 또 成分金屬 間에 反應이 일어나지 않는 것으로 보고 理想溶液으로써 取扱하면 溶質 即 少量成分에 關하여는 Henry의 法則, 溶媒 即 多量成分에 關하여는 Raoult의 法則이 成立된다.

成分 A, B로 되는 二成分의 全壓은

$$P_{tot} = P_A \cdot X_A + P_B \cdot X_B$$

$P_A$ : A成分의 單獨蒸氣壓

$P_B$ : B成分의 單獨蒸氣壓

$X_A$ : A成分의 分子分率

$X_B$ : B成分의 分子分率

따라서 原系와 平衡關係에 있는 蒸氣相에서의 各成分 A, B의 分子分率은

$$V_A = \frac{P_A \cdot X_A}{P_A \cdot X_A + P_B \cdot X_B}, \quad V_B = \frac{P_B \cdot X_B}{P_A \cdot X_A + P_B \cdot X_B} \quad (14)$$

이것은 平衡蒸溜의 場合의 析出物의 組成과 같다. 여기에 對하여 原系로 부터 分子蒸發하여 올때의 各成分의 蒸發速度는 (4)式 또는 (5)式에 따르면, 兩成分의 蒸發速度의 比는

$$\frac{E_A}{E_B} = \frac{X_A P_A \sqrt{M_B}}{X_B P_B \sqrt{M_A}} \quad (15)$$

但  $M_A, M_B$ 는 各各 AB의 分子量

따라서 析出膜의 兩成分의 몰比는 다음과 같이 된다.

$$\frac{n_A}{n_B} = \frac{X_A P_A \sqrt{M_B}}{X_B P_B \sqrt{M_A}} \quad (16)$$

即 膜의 組成을 A, B 各成分의 分子分率로 表示하면

$$Y_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} = \frac{1}{1 + \frac{X_B \cdot P_B \sqrt{M_A}}{X_A \cdot P_B \sqrt{M_A}}} \quad (17)$$

$$Y_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} = \frac{1}{1 + \frac{X_A \cdot P_A \sqrt{M_B}}{X_B \cdot P_B \sqrt{M_A}}}$$

$$\frac{(Y_A/X_A)}{(Y_B/X_B)} = \frac{P_A}{P_B} \sqrt{\frac{M_B}{M_A}} \quad (18)$$

(18)式에 表示하는 값이 分子比 揮發度이다. 實際合金의 蒸發特性은 이와 같은 理想溶液에 對하여 計算한 것 보다 매우 떨어져 있다. Ni-Fe系에 對한 實驗結果는 그림 5와 같다.

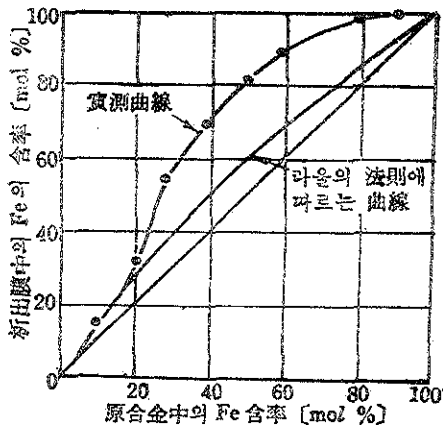


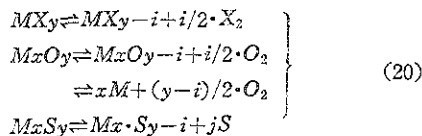
그림 5 Ni-Fe 合金의 蒸發特性(1,600°) 蒸發源: BeO의 도가나(두껍있음)

### 3.1.5 蒸發物質의 重合 解離

蒸發時 原物質의 分子는 반드시 그대로의 形態로 가지고 있다고는 할수 없다. 대개의 金屬은 大體로 原子狀으로 날은다고 생각되나 어떤 金屬原子나 化合物은 數分子가 結合하든지 또는 成分元素나 簡單한 組成의 化合物로 解離하는 수가 있다.

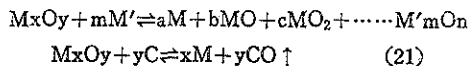


이 예는 알칼리金屬, 그할라이드 水酸化合物 등에서 흔히 보인다.

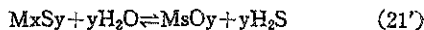


多價金屬의 할라이드, 酸化合物, 黃化合物等 高級化合物은 漸次로 低級化合物, 더 나아가서는 原金屬으로 進展하는 수가 많다. 이 같은 反應은 廣義의 還元反應이지만 蒸發源 또는 그 放出가스(특히 H<sub>2</sub>O)와 試料와의 接觸等으로 말미암아 酸化還元 또는 加水分解等이 促進되

는 수가 많다. 例컨대 多價金屬의 高級化合物 같이 比較的 還元 되기 쉬운 것이 還元性金屬이든가 炭素와 接觸해 있을 때는



또한 黃化合物이 H<sub>2</sub>O와 反應하면



一部는 다시 別個反應機構에 依하여 H<sub>2</sub>·SO<sub>2</sub> 등의 生成을 隨伴하여 低級酸化合物이 되기도 한다.

### 3.1.6 同伴現象

試料의 豫備 脫개스가 不充分 하든지 溶湯이 매우 粘稠하여서 局部的으로 加熱入力を 加했을 경우 氣의 突發의 放出 또는 突沸이 일어나는 수가 있다. 이때 微粒粉體와 溶湯의 液滴이 튀어 나온다. 이것은 때로는 噴출의 原因이 되고 또 어떤 種類의 誘電體膜(例컨대 MgF<sub>2</sub> 같은)에서는 膜厚가 두껍게 되면 內部歪가 커져서 膜의 再結晶을 誘引하여 龜裂이 생기게 된다. 後述하는 바와 같이 이 問題는 加熱方式을 適當히 選擇함으로써 어느程度 避할 수 있다.

### 3.2 蒸發分子의 飛行

蒸發分子는 分子相互와 잔유가스分子와의 衝突없이 分子線으로써 飛行한다면 이 分子線의 發散行路에서는 熱의 喪失은 없고 飛行分子의 平均速度  $\bar{v}$ 는 蒸發表面에 가장 가까이 있는 값 즉 (2)式에서 쓰인 값

$$\begin{aligned} \bar{v} &= \sqrt{8RT/\pi M} \\ &= 1.455 \sqrt{T/M} \quad (\text{cm/sec}) \end{aligned} \quad (22)$$

라 하면 된다.

氣體分子의 集團이 散亂을 받지 않고 直進하는 平均距離 即 平均自由行程을 L로 表示하면 密度 N<sub>0</sub>의 集團中 距離 l을 飛行한 後에도 散亂을 받지 않고 처음 方向으로 飛行하는 分子의 密度 N은

$$N = N_0 \cdot e^{-l/L} \quad (23)$$

으로 주어진다. 그런데 1個의 蒸發飛行分子가 分子密度 n의 殘留가스中을  $\bar{v}$ 란 速度로 飛行할때 그 衝突斷面積을  $\sigma$ 로 하면 平均自由行程 L은 다음式으로 주어진다.

$$L = 1/n\pi \cdot \sigma^2 \quad (24)$$

氣體分子의 衝突斷面積은 測定法에 따라 多少 差異는 있지만 가벼운 氣體, 무거운 金屬 比較的 分子량이 작은 炭水化合物을 包含하여 대략(數Å)<sup>2</sup> 程度이다.

따라서 10<sup>-4</sup> Torr의 殘留가스(分子密度 n=3×10<sup>12</sup> cm<sup>-3</sup>)에서의 蒸發分子 平均自由行程 L의 값은 50cm 程度로 보아도 된다.

殘留가스의 主成分은 空氣 H<sub>2</sub>O·CO 등이지만 溫度 25°C, 壓力 1×10<sup>-4</sup> Torr일때 L은 空氣이면 50cm, H<sub>2</sub>O면 34cm 程度이다. 普通蒸着에 관 쓰이는 金屬이나

誘電體에 대해서도 分子의 크기를 空氣같은 氣體分子와 別다를것 없다고 보아도 관계 없다.

그림 6. 7은 空氣分子에 關하여 飛行距離와 分子相互間 衝突하는 比率과의 關係를 表示한 것이다.

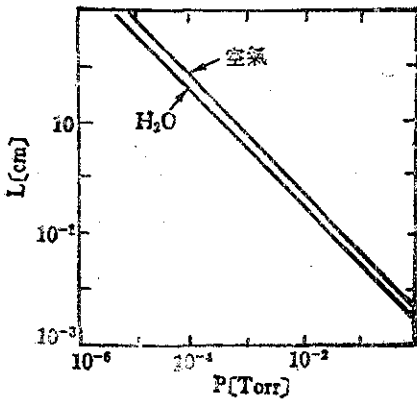


그림 6 空氣 및 H<sub>2</sub>O 分子의 平均自由行路

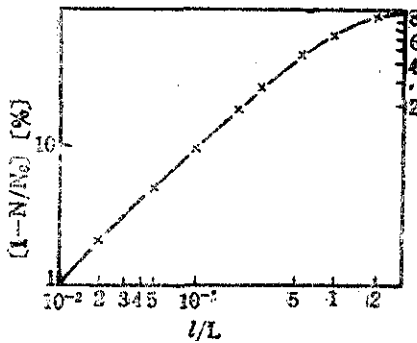
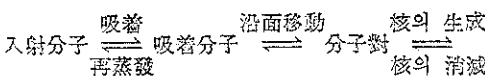


그림 7 空氣分子의 飛行距離와 分子相互間衝突比率의 關係

飛行距離가 平均 自由飛行路의 1/10 以下이면 衝突하는 比率은 10% 以下가 된다. 이 比率이 작을수록 beam의 散亂이 적고 또 飛行分子의 에너지 損失이 적으므로 折出膜은 단단한 것을 얻을 수 있다. 또한 普通 高眞空 蒸着에서 蒸發分子가 飛行中에 殘留分子와 衝突하여 化合하는 比率은 極히 적은것을 알수 있다.

### 3.3 膜의 折出

이 段階는 現象의 由로 매우 複雜하다. 素地表面에 蒸氣分子가 入射한 後 連續構造를 가진 膜을 形成할 때까지는 몇개 過程으로 나눌수 있지만 實際蒸着에 있어서의 여러가지 條件 因子는 모두 이 各 過程의 現象과 密接한 關係가 있다.



核成長  $\xrightarrow{\text{微細結晶}}$  結晶成長  $\xrightarrow{\text{島狀構造}}$  連續膜(25)

테로는 結晶子(crystallite)를 만들지 않고 二次元液體 또는 無定形狀의 分子集團을 만드는 수도 있다.

위에 表示한 바와 같이 結晶核의 生成 및 成長에 關하여는 Volmer 등이 提唱한 均一核生成理論을 基礎로 하여 꽤 오래전(1930年代)부터 取扱해 왔지만 電子顯微鏡이나 電子線回折장치 및 그 觀測技術의 向上 나아가서는 超高眞空技術의 開發等에 依하여 1950年以來 많은 觀察資料와 理論의 取扱이 새로이 發表되어 있다. 그러나 臨界結晶核 이라든가 分子集團(cluster)의 定義는 사람에 따라서는 微妙한 差異가 있으며 一義的으로 是 明確하지 않은 境遇도 있지만 여기에서는 Rhodin 및 Walton의 觀點을 主體로 하여 記述한다.

1)(25)式에 나타난 바와 같이 素地에 入射한 分子의 一部는 表面에서 反射되지만 大部分은 素地表面에 物理的으로 吸着된다. 이 比率 即 適應係數는 表面狀態에 크게 關係되며 極히 깨끗한 表面의 適應係數(accommodation coefficient:  $\alpha$ )는 거의 1에 가까와 入射分子의 거의 全部가 吸着된다.

表面吸着分子는 素地와 熱平衡이 되고 素地溫度에 依存한 滯留時間( $\tau$ )동안 表面에 머물었다가 다시 空間에 再蒸發(脫着)하는 것이지만 이동안 表面을 돌아다니며 (Surface migration) 相互衝突하여 分子相互間의 結合 即 分子對를 만든다. 分子對는 다시 分子와 結合하여 커다란 分子集團이 된다. 이 같은 分子集團의 初期의 것에서는 다시 表面移動分子를 捕獲하여 安定된 結晶粒으로 成長하는 方向으로 가는 경우와 다시 처음분자對로 解離하는 경우의 두가지 可能性이 있으며 두가지 確率은 같은 最少의 分子集團을 臨界核이라 부른다. (25)式에서는 臨界核의 生成까지의 各過程은 可逆的이며 各各에 對하여 平衡濃度를 생각할 수 있다. 素地溫度에 따라 平衡蒸氣壓이 定해지므로 素地表面으로 부터의 最大脫着 速度도 決定된다.

蒸着分子의 素地로의 入射頻度가 이값 以下이면 核의 生成은 되지 않는다. 即 素地溫度가 주어지면 核生成에 對한 臨界入射密度가 定해지고 또 入射密度가 주어지면 反對로 臨界溫度가 定해진다. 이같은 臨界條件을 넘은 過飽和條件이 成立하면 核의 生成이 進行된다. 過飽和 條件은 素地와 吸着分子 相互關係에 依하여 決定되는 것이며 예컨대 岩鹽單結晶의 劈開面같은 것에도 step의 가상사리와 平坦部와는 條件이 달다 核의 生成은 가상사리 部分에 일어나기 쉽다.

이 같이하여 臨界核의 生成과 이어 成長이 시작되면 核은 吸着分子뿐 아니라 작은 核까지도 吸收하여 成長은 계속하며 또한 큰核 일지라도 인접한 것은 서로併

습하여 島狀構造로 發達한다. 다음에 島의 數는 漸次減少하여 不規則한 모양의 不連續網狀構造로 進行된다. 또 核成長當初에 液狀 또는 無定形組織을 取한 것이라도 cluster 成長過程에서 微細結晶化를 일으키게 된다.

上述한 現象은 程度의 差는 있지만 蒸着原子 또는 分子相互間의 凝集力이 素地와의 附着力보다 크고 析出物質이 凝集하기 쉬운 경우에 일어나는 것이다. 여기에 對하여 素地와의 附着力이 原子間의 凝集力보다 小경우 例컨대 低溫 유리에 알카리金屬을 蒸着하게 될 때에는 最初에 알카리金屬의 單原子吸着層이 생기고 後 均一하게 膜厚가 增大하여 가므로 別로 顯著한 凝集은 보이지 않는다.

ii) 다음에 蒸着條件과 前項에 記述한 膜의 成長過程과의 關係를 記述한다.

素地溫度—素地溫度는 前述한 臨界過飽和條件에 影響을 受한 아니라 表面移動의 難易에도 커다란 影響을 준다.

即 素地溫度가 높아지면 表面의 過飽和度는 減少하고 生成하는 核의 數가 적어진다. 또 表面에 吸着된 分子의 滯留時間은 짧아지지만 表面移動速度는 反對로 커지고 個個의 結晶粒은 크게 成長한다. 例컨대 鉀水鉛鎳의 劈開面上에 蒸着한 Ag 膜은 素地溫度가 20°C 에서는 平均膜厚 <math>10\text{\AA}</math> 일때 結晶粒의 크기가 15Å 程度인데 素地溫度를 350°C 로 올리면 150Å 보다 큰 結晶粒도 생긴다 表面溫度上昇에 따르는 表面易動度の 增大는 다음에 記述하는 素地의 構造와 더불어 結晶子의 配向에 큰 影響을 준다.

素地의 影響—素地表面에 入射한 蒸着分子와 素地와의 사이의 結合에너지는 蒸着物質과 素地物質과의 組合에 따라 다르다. 이는 素地 表面에서의 蒸着分子滯留時間, 表面易動度 등을 本質의 因자로 決定하는 因子이며 膜의 析出條件이 素地に 따라 非晶質 또는 多結晶性質을 使用할 때는 結晶子의 配向이 제멋대로인 多結晶膜이 생긴다.

單結晶素地를 使用하여 蒸着條件을 適當히 設定하면 結晶子는 素地表面上에서 一定配向을 가져게 되어 單結晶膜을 얻는다. 유리같은 非晶質素地의 變遷에도 蒸着條件에 따라서는 單純한 格子面이 素地表面에 平行한 (素地에 對하여 하나의 結晶軸이 固定된) 纖維構造를 가지는 수도 있다.

同一素地に 있어서도 素地의 表面狀態例컨대 表面構造, 清淨度, 殘留氣스의 吸着有無가 크게 影響을 준다. 結晶素地의 경우에도 結晶사이에서 析出分子와의 親和力이 다를 것이며 또 同一結晶面內에도 空格子點이라던지 階段等의 格子不整이 있어 이것들은 核生成의 起源이 되기 쉽다. 研磨한 유리의 表面은 微觀적으로 溶融

되어 있으며 平滑하고 凹凸은 10Å 程度라고 하지만 酸, 알카리는 勿論 물에 浸漬하기만 해도 表面이 腐蝕(Corrosion)되어 파이게 된다. 이같은 傷痕이나 機械的傷痕도 核生成의 原因이 된다.

殘留氣스等 素地表面에 吸着되어 이미 吸着席을 占有하고 있는 것은 入射하여온 蒸着分子의 素地表面에서의 沿面移動을 妨害하지만 때로는 이것이 分子對形成의 豫備段階로서 有効하게 作用하는 수도 있지만 反對로 分子對의 形成 또는 臨界核生成의 障害가 되는 수도 있을 것이다. 그리스, 펌프油 같은 것이 吸着(蒸한 경우에는 蒸기었다) 되어 있는곳은 本來의 表面이라고 할수 없을 것이며 이같은 面에 連續膜을 析出시키기는 어렵다. 後述하는 바와 같이 豫備蒸着處理는 核의 生成을 쉽게하는 吸着分子의 効用을 利用한 것이다.

殘留氣스壓의 影響—殘留氣스壓의 高低는 그대로 吸着分子數의 多少와 結付되므로 前項에 記述한 影響이 나타나는 것은 當然하다. 이밖에 蒸着分子가 析出하는 동안에 表面에 入射한 氣體不純物은 그대로 膜內에 捕捉되어 結晶粒의 成長과 더불어 粒界에 析出한다. 이같은 異相의 存在는 結晶子의 併合에 依한 結晶成長을 妨害할 뿐 아니라 膜의 性질에도 커다란 影響을 주게 된다. 空函氣로부터 單位面積에 入射해오는 氣스 分子數는

$$V = n/4 v_a \quad (26)$$

$n$ : 氣體의 分子密度(分子數/cm<sup>3</sup>)

$v_a$ : 氣體分子의 算術平均速度

이러 膜의 析出速度를 10Å/sec 라 하면 殘留氣스壓이 10<sup>-5</sup> Torr 의 좋은 領域에 있어서도 析出膜分子와 入射氣스 分子의 比는 대략 1:1 로 된다. 實際로는 이들 不純物氣스의 捕捉確率은 그리 크지 않으며 10<sup>-5</sup> Torr 에서 蒸着한 Ni-Fe 合金膜中에 包含된 氣스 分子의 畧은 豫期值의 10%以下란 報告도 있다.

普通殘留氣스에 包含되는 氣스中에는 가장 活潑인 것은 O<sub>2</sub> 나 H<sub>2</sub>O 인데 O<sub>2</sub> 도 單獨으로는 膜에 큰 影響을 주지 못하며 濕氣 存在下에 비로소 反應性이 커진다.

이는 Fe, Fe-Ni 合金 같은 金屬膜, SiO 같은 低級酸化物이 있어서도 認定된다. 또 擴散펌프油의 蒸氣가 直接逆流하여오는데서 蒸着한 Fe 膜에서는 炭化物의 生成이 있다. 殘留氣스의 影響은 單只 殘留氣스壓 P 뿐 아니라 蒸着速度와 關連하여 나타난다.

蒸着分子束의 入射角의 影響(斜蒸着效果)蒸着分子束이 素地表面에 비스듬히 入射할 때는 膜의 構造나 性질에 여러가지 影響을 준다. 例컨대 膜의 磁化方向, 電氣抵抗, 光學的性質 機械的性質等에 異方性이 나타나게 된다.

斜蒸着效果에 依하여 膜의 構造에 나타나는 特異性은

로서는

1) 微結晶子(crystallite)의 結晶成長面에 세운 法線이 膜面의 法線方向으로 부터 入射方向으로 기울어져 있다

2) 微結晶子の 成長 및 凝集은 膜面內에서 入射方向과 直角이 되는 方向에 일어나며 結晶粒은 이 方向에 延長한 것이된다. 斜蒸着에 依하여 磁性體膜에 나타난 單軸磁異方性은 (2)의 形狀異方性에 依한 것으로 본다.

iii) 膜의 燒鈍

析出한 當初의 蒸着膜은 各種形의 結晶粒함과 結晶粒間에 空隙을 가지고 있지만 時間이 經過함에 따라 이 같은 格子不整은 消滅하고 結晶粒의 生長 再結晶化가 漸次로 進行하여 膜의 歪가 풀어진다. 이는 곧 燒鈍過程이 進行됨을 뜻하며 燒鈍은 相當한 低溫에서도 極히 徐徐히 進行되지만 所謂 再結晶溫度附近까지 加熱할때 急激히 促進된다.

再結晶溫度는 融點 $T_f$ (°K)의 1/3 정도다 하지만 大體로 1/2  $T_f$  정도까지 加熱하면 燒鈍效果는 充分하다. 表 2에 塊狀(bulk) 物質의 再結晶溫度를 表示한다. 勿論 舍有된 不純物이나 薄膜의 경우에는 膜厚에도 크게 關係된다. 前述한 바와 같이 膜의 燒鈍效果에는 (1)結晶內의 格子不整의 除去와 (2)結晶粒의 凝集作用이 있다.

(1)에서는 空格子點이라든가 格子間原子等의 格子不整이 擴散消滅하고 不純物原子는 結晶粒間에 析出된다. (2)에서는 系의 에너지를 적게 하도록 染地 및 結晶粒의 表面에 따라 原子가 移動하고 작은 結晶粒은 큰 結晶粒에 併合되어 漸次消滅하며 큰 結晶粒은 다시 成長

表 2 金屬의 再結晶溫度

金 屬	再結晶溫度[°C]	融點[°C]
Al	150	660.1
Cd	50	320.9
Cu	200	1,083
Au	200	1,063
Fe	450	1,539
Pb	0	327.3
Mg	150	650
Ni	620	1,453
Pt	470	1,769
Ag	200	960.8
Ta	1,020	2,980
Sn	0	231.9
W	1,210	3,380
Zn	15	419.5

함과 동시에 粒間의 空隙도 減少한다.

燒鈍에 의하여 密度, 屈折率이 增大하고 金屬膜의 電氣抵抗值가 減少하는 것은 이 같은 事實을 말해준다.

燒鈍過程에서 雰圈氣가 膜의 組成性質에 影響을 주므로 不活性雰圈氣 또는 眞空中에서 하는 것이 좋다. 또 酸化物 黃化物等은 蒸着時 分解또는 解離의 影響을 받아 折出膜의 組成이 化學量論的으로 崩괴되어 O.S等이 不足할 경우가 있는데 이런 경우에는  $O_2$  라든가  $H_2S$  等 特殊雰圈氣中에서 하면 O.S等을 充て서킬 수 있다.