

금속표면처리
Journal of the Metal Finishing Society of Korea
Vol. 19, No. 2, June, 1986

〈연구논문〉

真空蒸着에 관한 速度論的 모델

金 大 淳

韓國動力資源研究所 特殊金屬研究室

Kinetic Model on the Vacuum Deposition

DAE SOO KIM

Specialty Metals Laboratory
Korea Institute of Energy and Resources
Daejeon 300-32, Korea

ABSTRACT

A theoretical model was proposed to predict the rate of particles impinging on the negatively biased substrate and the total kinetic energy per unit time.

The model takes into an account of kinetic theory based on Maxwell statistics and elementary plasma theory, incorporated with Hertz-Knudsen's evaporation theory.

It is found that as the bias potential increases the ion flux and kinetic energy increases to a value above which the effect of potential is insignificant.

1. 緒 論

이온蒸着이란 蒸發源에서 放出, 이온化된 金屬蒸氣가 負電位의 基板에 衝突 蒸着되는 技術로서 잘 알려져 있다. 基板부근에서 글로우放電(Glow Discharge)을 유지하기 위해 약간의 不活性이나 反應性氣體를 注入하게 된다. 이때 負電位는 대략 100Volt DC에서 數千 VoltDC로 加해진다. 이러한 이온증착은 典統的인 真空蒸着보다 基板에 對한 증발금속의 結合力이 50~100倍 以上 強한 것으로 알려져 있다. 1) 증발원을 加熱하는 方法으로 여러가지가 있을 수 있다. 그중 Fig. 1처럼 單純히 電氣抵抗으로 加熱시키거나, Fig. 2에서와 같이 Hollow 캐소드에서 生成된 플라즈마에 의해 金屬을 溶解 증발시키거나, 또

는 電子銃에서 放出된 電子를 磁場에 의해 偏向加速시킨 後 金屬에 衝突시켜 용해증발시키는 方法等이 있다.

本 論文에서는 基板에 증착되는 速度 및 結合力을 좌우하는 에너지가 증착을 지배하는 여러 因子들, 即, 壓力, 温度, 蒸發源의 面積, 基板의 電位, 증발원과 기판과의 거리等과 어떠한 관계를 가지는 가에 對하여 氣體運動論에 立脚하여 고찰하였다. 그러나 이온증착이란 매우 複雜한 現象으로서 어떠한 分野의 理論으로 簡單하게 説明될 수는 없을 것이다. 다시 말해서 이온이 基板에 衝突하는 速度와 에너지는 위에 열거한 外의 여러 因子 即 基板의 温度 및 表面性質 基板 衝突時 放出되는 2차 이온, 전자 基板外의 真空槽 内部에 증착되는 量等에도 影響을 받

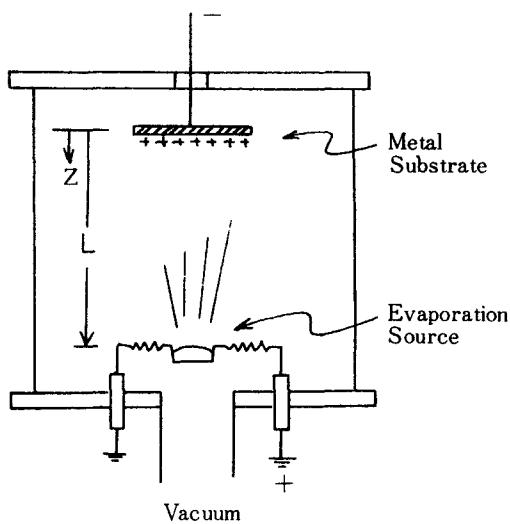


Fig. 1. Diagram of ion-plating apparatus.

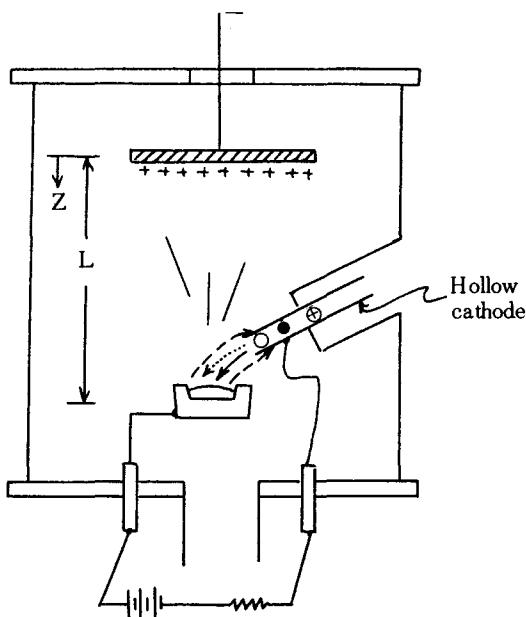


Fig. 2. Diagram of ion-plating apparatus with hollow cathode plasma beam heating.

- | | |
|----------------|-----------------------------|
| ○ Electron | → : Electron from plasma |
| ● Gas molecule | ··· : Electron from cathode |
| ⊕ Positive ion | ··· : Positive ion |

을 것이다. 이러한 運動學的外의 因子들은 本 論文에서는 고려하지 않기로 하고 증착속도 및 에너지를 重要變數인 壓力 및 温度로 表現하고자 한다.

2. 展開 및 考察

2. 1 重要術語

- A_e : 蒸發源의 面積
- A_s : 金屬基板의 面積(板狀)
- L : 蒸發源과 基板間 거리
- λ_0 : Debye 遮蔽 거리
- ϵ_0 : 誘電率
- q : 電荷量
- m : 이온의 質量
- ϕ : 電位
- λ : 平均自由行程 (Mean free path)
- K : Boltzman 常數
- R : 氣體常數
- Q_R^* : 興起 (Excited) 된 液相의 回転分配函數
- Q_{RV} : 氣相의 回転分配函數
- P^* : 증발源 表面에서의 平衡壓力
- U_i : 이온화 에너지
- n, n_i, n_n : 單位부피당 粒子數, 이온화된 粒子數, 中性粒子數
- N_i : 單位時間에 基板에 衝突하는 粒子數
- K : 單位時間에 基板에 衝突하는 總運動 에너지
- v_i, \bar{v} : 이온의 충돌속도 및 平均速度
- P, T : 壓力 및 温度 (T_e, T_i, T_s)
- Z : 基板부터 임의의 位置變數
- ϕ_0 : 基板의 바이어스 電位

2. 2 基板이 바이어스 되지 않은 塊偶, 衝突束 및 에너지

이 경우는 典統的인 真空蒸着으로서 다음 章에서 論議될 이온증착의 基楚가 될 것이다. Fig. 1의 증

발원에서放出된 금속증기는 空間內 모든 方向으로運動하게 될 것이다. 증발원의 크기에 比해 基板의 크기 및 거리가 상당히 크다고 할 때 即 $A_s > A_e$ 및 $L > \sqrt{A_s}$ 인 경우, 증발원과 基板이 이루는 固體角, Ω , 는 式(1)로 表示할 수 있을 것이다.

증발원에서放出된粒子들은基板에 도달될 때까지既存의粒子들과衝突하여一部는消滅되고消滅되지 않은粒子들이基板에 충돌하게 될 것이다. 이때使宣上基板의 温度 및 表面性質等이基板에서의粒子再放出을考慮하지 않아도 되는條件이 주어졌다고假定한다. 이消滅되지 않는確率를 P ,이라하면 이것은 L 에反比例, λ 에比例하는 것으로 생각할 수 있으며, 다음과 같이 Z 의函數로表現可能 할 것이다.

$P_i(Z)$ 를 충돌하지 않고 Z 만큼進行하는 確率이
라하면 $P_i(Z + \Delta Z)$ 를 충돌하지 않고 ΔZ 움직일 수
있는 確率로 생각 할 수 있다. 單位길이당 충돌을 일
으키는 確率은 $1/\lambda$ 이므로 $P_i(Z + \Delta Z)$ 는 式(2)로
表示할 수 있을 것이다.

式(2)를 展開한 後 高次 微分項을 無視하면 式(3)이
求해 진다.

$$P_i(Z + \Delta Z) = P_i(Z) + \frac{dP}{dZ} \Delta Z + \dots = P_i(Z) \left(1 - \frac{\Delta Z}{\lambda}\right)$$

..... (3)

$\lim \Delta Z \rightarrow 0$, 境界條件 ($Z \rightarrow 0, P_i \rightarrow 1$) 을 取하고 積分하면 P_i 은 式(4)와 같다.

式(4)에 L 을 대입하면 기판에 도달될 확률($P_1(L)$)이 얻어질 것이다.

眞空 또는 準眞空內에서 蒸發하는 粒子束(單位面積, 時間當 放出되는 粒子數), Γ , 에 다음과 같은 Hertz-Knudsen式을 適用하고자 한다.

压力과 温度를 變數로 둘 때 常數 a 를 式(7)로 定義하면 Γ 는 式(8)로 表現된다.

따라서 基板에 衝突하는 粒子數, N_1 , 는 式(9)와
같이 記述할 수 있을 것이다.

蒸發粒子들은 運動에너지를 갖게 되며 이 에너지는 Maxwell Boltzman統計 및 기체운동론에 의해 式(10) - (11)로 表現되며, 粒子密度와 速度로부터 N_i 는 式(12)로 求해진다.

$$\frac{1}{2} m \bar{v}^2 = \frac{4kT}{\pi} \dots \dots \dots \quad (10)$$

$$\bar{v} = \left(\frac{8kT}{\pi m} \right)^{\frac{1}{2}} \dots \dots \dots \quad (11)$$

이 경우 式(12)에 의한 총들 粒子數는 증발원에서放出되는 粒子數와 一致하여야만 定常狀態에서 真空槽內 壓力を 일정하게 유지할 수 있을 것이다. 이 관계는 式(13), (14)로 나타낼 수 있다.

$$\frac{A_s}{4} e^{-L/\lambda} = A_e \Gamma \frac{Q}{2\pi} e^{-L/\lambda} \dots \quad (13)$$

$$A_s \frac{n}{4} \left(\frac{8kT}{\pi m} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-L/\lambda} = A_e a m^{-\frac{1}{2}} T^{-\frac{1}{2}} (P^* - P) \frac{A_s}{2\pi L} e^{-L/\lambda}$$

式(14)로부터 $(P^* - P)$ 는 式(15)를 죬다.

$$P^* - P = \frac{(2\pi k)^{\frac{1}{2}} L^{\frac{1}{2}} n T}{a A} \dots \dots \dots (15)$$

鴻信空下에선 이온 밀 雷子의 溫庶는 이들의 道

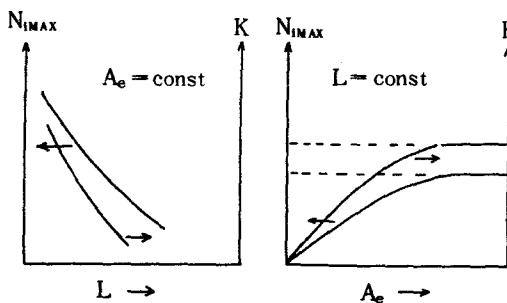


Fig. 3. Schematic diagram illustrating the relationship between N_{MAX} , K and L, A_e respectively, when the substrate is not biased.

그러나 A_e 의 증가에 따라 增加하지만 $A_e \gg L^3$ 인 경우
 式(32), (33)에서와 같이一定한 값으로接近하는 것을
 알 수 있다.

2. 3 基板이 負電位로 바이어스 되어있는 境
偶, 衝突粒子束 및 에너지

基板의 電位가 負로 되면 플라즈마 理論에^[4] 의
하여 基板주위에는 陽이온이 密集하게 되어 電場의
影響을 차폐시키게 된다. 실제로 陽이온 對 電子의
重量比는 數千倍로 양이온이 무겁기 때문에 차폐現
象은 電子들이 基板으로부터 배척되는 것으로 알려
져 있으며, 이때 電子分希는 基板 바로 근처에서 急
邊한 變化를 하게 된다. 陽이온도 따라서 分布變化
가 예상되나 Fig. 4에서와 같이 원만하게 될 것이다.
이러한 플라즈마 遮蔽原理로 因하여 基板주위의 電
子分布는 Fig. 5에서 보는 바와 같이 Debye거리, λ_D ,
內에서만 有效값을 갖는 것으로 가정해도 無方할것
이다^[5]. 다시 말해서 電場效果는 $Z < \lambda_D$ 에서만 存在한
다고 假定할 수 있을 것이다.

$Z > \lambda_D$ 領域에서 플라즈마는 陽이온과 陰이온이 거의 同分布를 이루어 電氣的으로 中性에 가깝게 될

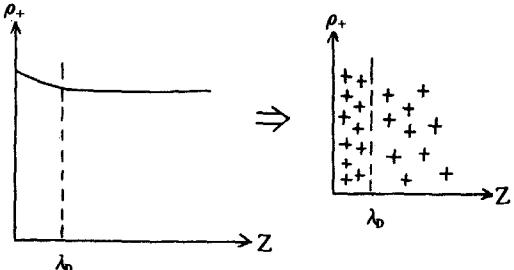


Fig. 4. Distribution of electrons near the negatively biased Substrate.

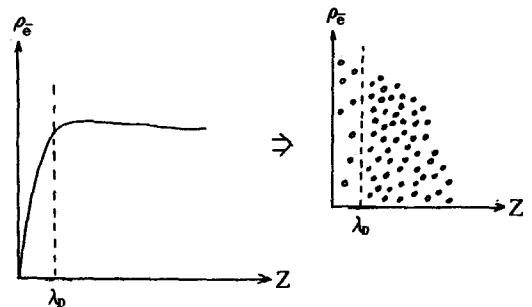


Fig. 5. Distribution of positive ions near the negatively biased substrate.

것이다.(Quasineutral Plasma). 이 λ_d 는 式(34)로 表現된다.

基板주위의 電位函數는 Maxwell Boltzman式 으로
부터 式(35)로 求해 진다¹⁰ (Fig. 6).

$Z \gg \lambda_p$ 領域에서는 Poisson 方程式(36)을 만족 시켜야 할 것이다.

$$\frac{d\phi}{dZ^2} = p_+ - \rho_e \approx 0 \quad \dots \dots \dots \quad (36)$$

式(36)의 解는 式(37)로 求해 진다.

但) C_1, C_2 는 임의常數로 定義된다.

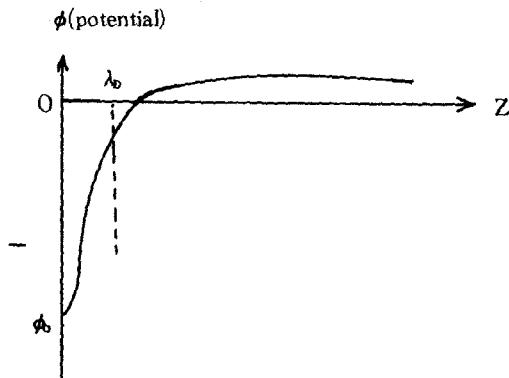


Fig. 6. Potential distribution near the negatively biased substrate.

境界條件(式(38), (39))을 式(37)에 代入하면 電場의 영향이 없음을 式(40)으로 알 수 있다.

$$Z = \lambda_0, \phi = \frac{1}{e} \phi_0 \quad \dots \dots \dots \quad (38)$$

$$Z = \infty, \phi \approx 0 \quad \dots \dots \dots \quad (39)$$

($L \gg \sqrt{A_s}$)

$$\phi = 0, E = -\frac{d\phi}{dZ} = 0 \quad \dots \dots \dots \quad (40)$$

따라서 $Z > \lambda_0$ 영역에서는 Fig. 6에서 보이는 바와 같이 ϕ 는 완만한 變化를 하게 될 것이다. 即 热運動等에 의해 엄밀한 電氣的 中性은 유지될 수 없을 것이다.

2. 3. 1 放出된 粒子의 이온화 確率

中性의 粒子가 이온화 되는 確率은 温度와 粒子密度에 관계하는 것으로 알려져 있다. 即 높은 温度, 낮은 密度에서는 이온화 確率이 상대적으로 크게 될 것이다. 이러한 理由로서 대부분 이온 중착은 극히 낮은 壓力下에서 행하여 지게 된다. 이때 中性粒子密度와 이온화된 粒子密度 사이에는 式(41)로 表現되는 平衡關係式이 存在한다.

$$\frac{n_i}{n_n} = 2.4 \times 10^n T^{3/2} e^{-V_i/kT} (\text{cm}^{-3} \text{K}^{-3/2}) \quad \dots \dots \dots \quad (41)$$

이온화前의 n 은 이온화後에도 式(42)으로서 不變일 것이다.

$$n = n_i + n_n \quad \dots \dots \dots \quad (42)$$

中性粒子가 이온화 되면서 電子를 發生하게 될 것이며, 이어서 $Z > \lambda_0$ 에서 전자와 양이온은 準平衡을 유지하게 될 것이다. 蒸發源에서 放出된 粒子의 이온화 確率, P_i , 是 式(43)으로 表現可能하다.

$$P_i = \frac{n_i}{n_i + n_n} = \frac{n_i}{n} \quad \dots \dots \dots \quad (43)$$

式(43)을 式(41)에 代入後 整理하면 이온화 確率은 式(44)~(45)로 나타낼 수 있게 된다.

$$P_i = 1.2 \times 10^n \frac{T^{3/2}}{n} e^{-V_i/kT} [\sqrt{1 + 1.7 \times 10^{-n} T^{-3/2}} e^{V_i/kT} - 1] \quad \dots \dots \dots \quad (44)$$

粒子密度項에 $n = P/RT$ 관계式을 삽입하면 P_i 는 式(45)와 같은 P, T 의 函数로 求해진다.

$$P_i = C_1 \frac{T^{3/2}}{P} e^{-V_i/kT} [\sqrt{1 + C_2 e^{V_i/kT} T^{-3/2}} P - 1] \quad \dots \dots \dots \quad (45)$$

但) $C_1 = 1.2 \times 10^n R$, $C_2 = 1.7 \times 10^{-n}/R$ 로 定義한다.

式(45)로 부터 $T \rightarrow 0, P_i \rightarrow 0$; $T \rightarrow \infty$ 또는 $P \rightarrow 0, P_i \rightarrow 1$ 되는 것을 알 수 있다. 即 理想的으로 100% 이온화를 위해서는 高温이나 粒子密度가 极히 작아야 할 것이다.

2. 3. 2 單位時間當 基板에 衝突하는 이온의 數 및 에너지

Debye遮蔽거리내에 入射하는 陽이온은 電場에 의해 基板으로 加速된다. 충돌속도는 式(46)~(51)의 過程을 거쳐 求해진다.

$$F = qE = -q \frac{d\phi}{dZ} \quad \dots \dots \dots \quad (46)$$

$$F = m \frac{dv}{dt} = mv \frac{dv}{dZ} \quad \dots \dots \dots \quad (47)$$

$$m \int_{\phi_0}^{V_i} \frac{dv}{v} = -q \int_0^{\phi_0} \frac{d\phi}{dZ} \quad \dots \dots \dots \quad (48)$$

이때 $Z = 0, \phi = \phi_0, v = v_i, Z = \lambda_0, v = \bar{v}$ 이 경계條件를 갖는다. 式(48)의 적분으로 式(51)와 같이 충돌

속도가 구해진다.

$$U_i = \sqrt{\frac{2q|\phi_0|}{m}} + \bar{v}, \dots \quad (50)$$

$$= \sqrt{\frac{2q|A_0|}{m}} + \frac{8kT}{\pi m} \quad \dots \dots \dots \quad (51)$$

衝突粒子數, N_i , 는 이온화粒子와 이온화되지 않은粒子들의 합으로 表現할 수 있을 것이다. 이온화되지 않을 確率은 $(1 - P_i)$ 이므로, N_i 및 K' 는 式(52)로 記述될 수 있을 것이다.

$$N'_i = \frac{A_s n^v}{4} e^{-L/\lambda} (1 - P_i) + A_s n P_i v_i \dots \dots \dots \quad (52)$$

式(20)을 적용하면 N' 는 式(53)이 될 것이고 K' 는 式(54)로 表現될 것이다.

$$N'_i = fPT^{-\frac{1}{2}} e^{-\frac{LP}{CRT}} (1 - P_i) + \frac{A_s P}{RT} \left(\sqrt{\frac{2q|\phi_0|}{m}} + \frac{8KT}{\pi m} \right)$$

前章에서와 마찬가지로 N'_i , K' 의 最大值는 壓力의函數로 나타낼 수 있을 것이다. 실제로 이온화 되는 확율은 현재까지 마그네트론 스파타링의 경우 50%를 넘지 못하지만 충돌속 및 에너지에 관한 제반 인자들의 영향을 살피기 위해 $P_i = 1$ 로 가정하면 N'_i 는 式(53)으로부터 式(55)으로 간략하게 될 것이다.

$$N'_i = \frac{A_s P}{R T} \left(\sqrt{\frac{2g |\phi|}{m}} + \frac{8K T}{\pi m} \right) \dots \quad (55)$$

式(56)을 式(53)i) 最大值를 갖는 P, T의 관계로 定한
後(55)에 代入하면 N_i에 對한 表現은 式(57) - (58)과 같
다.

$$N'_1 = \frac{A_s C_s}{R} \left(\sqrt{\frac{2q|\phi_0|}{m}} + \frac{8K\bar{P}}{\pi m C_s} \right) = \frac{\sqrt{2}C_s A_s}{R \sqrt{m}} \left(\sqrt{q|\phi_0|} + \frac{4}{\sqrt{\pi}} \frac{K\bar{P}}{C_s} \right) \quad (57)$$

但) $C_6 = \frac{\sqrt{2}C_5}{\sqrt{mR}}$, $C_7 = \frac{4}{C_5 \pi}$ 로定義한다.

K' 는 式(58)을 式(54)에 代入함으로서 式(59)로 求해진다.

$$K' = C_6 A_s \sqrt{q + \phi_0 + C_7 P} \left(q + \phi_0 + \frac{4KP}{\pi C_5} \right) \dots \dots (59)$$

여기서 바이어스 電位가 높을 때에는 $q \mid \phi_0 \mid > KT$ 또는 $q \mid \phi_0 \mid > \frac{KP}{C_s}$ 관계式을 假定할 수 있다. 이 경 우 N 및 K '는 式(60) - (61)과 같은 ϕ_0 의 函數로 결정 된다.

바이어스 電位의 增加에 따른 N'_1 및 K' 의 變化는

Fig. 7에서 알 수 있는 바와 같이 $|k|$ 값의 증가에 따라 출제곱 및 풀제곱에 비례하여 증가하는 경향을 보이고 있다. $|k| < 1$ 인 경우 N' 및 K' 는 以上의 근사치가 적용되지 않고 前章에서 論한 式(27), (31)에 의하여 求하여 진, $|k|$ 에 무관한 값을 가질 것이다. 또한 $|k| > 1$ 인 경우(바이어스 電位를 超高電位로 유지하는 경우) N' 는 $|k|$ 의 증가에 따라 증가하지 않고 일정

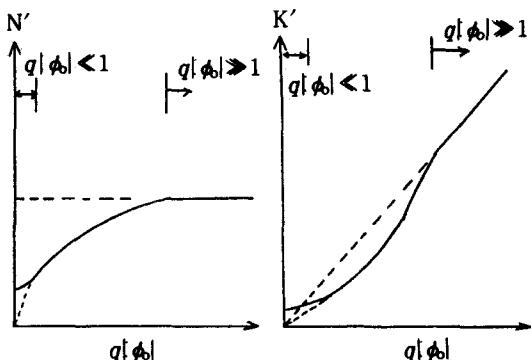


Fig. 7. Schematic diagram illustrating the effect of bias potential on Ni' and K.

한 값에接近하게 되며 K' 는 ϕ 의 풀제곱에比例하지 않고 ϕ 에比例하게 되는 것을 알 수 있다. 이러한現象은 다음과 같이 說明된다. 式(58)로表現되는 N' 는 중발원에서放出되는 粒子數(式14)와 항상 같은 값을 가져야 할 것이다. 即

$$N'_i = C_6 A_s \sqrt{q |\phi_0| + C_7 P} \\ = A_e \sin^{-\frac{1}{2}} T^{-\frac{1}{2}} (P^* - P) \frac{A_s}{2\pi L} e^{-LP/CRT} \dots \dots \dots (62)$$

式(56)을 式(62)에 代入하면 式(63)이 求해 진다.

$$C_6 A_s \sqrt{q |\phi_0| + C_7} P = A_e A_s C_8 (P^* P^{-\frac{1}{2}} - P^{\frac{1}{2}}) \dots (63)$$

但) $C_s = \frac{am^{-\frac{1}{2}} C_5^{\frac{1}{2}} e^{-LC_5/CR}}{2\pi I^2}$ 로 定義한다.

式(63)으로부터 P 는 式(64)로 表現된다

但) $C_9 = C_6 / C_8$ を定義한다.

式(64)에서 $q|\phi_0| > 1$ 을 가정하면 평방根內 $C_{10} q^2 |\phi_0|^2$ 를 제외한項은 무시 될 수 있을 것이다. 따라서 式(64)는 式(65)와 같이 일정한 값을 갖게 된다.

P_0 를 式(62)–(63)에 代入하면 式(66)과 같이 N'_i 는 일정한 값을 가지게 된다

이結果로 부터 K' 는 式(67)과 같이 $|f_0|$ 에 비례하는 것을 알 수 있다.

3 結論

基板이 바이어스 되어 있지 않은 경우 時間當衝
突粒子數는 A_e 가一定할때 L 에 따라 감소하며, 이
때 충돌에너지 역시 L 의 증가에 따라 猛烈히 減少

하는 것을 알 수 있다. 또한 L 이 一定할 때 兩者 모두 A_e 의 增加에 따라 증가하지만 $A_e \gg L$ 인 경우 即 蒸發源의 面積이 계속 증가한다. 해도 Fig. 3에서와 같이 一定한 값을 가지게 되는 것을 알 수 있다.

基板이 바이어스 된 경우(이온 蒸着), 時間當衝突하는 粒子數는 바이어스 電位의 재골근에 比例하여 一定한 電位以上($q|\phi_0| \gg 1$)에서는 충돌입자수에 變함이 없는 것을 알 수 있으며 이때 衝突에너지 바이어스 電位의 크기에 比例하는 것을 알 수 있다.

以上의 결과로 부터 蒸着速度와 基板과의 結合力
을 크게 하기 위해서는 바이어스 電位를 높여야 할
必要가 있으나 有限한 값 以上은 전혀 影響을 미치
지 않는 것을 알 수 있다. 實際로 너무 높은 바이어
스는 本 論文內容의 범위밖인 真空 絶緣, 基板表面
의 破壞, 逆스파타링 等 金屬學的 現象을 惹起할 것
이다. 本 内容이 實際에 應用되기 為해서는 金屬, 材
料科學의 考察이 並行되어야 할 것으로 생각된다.

또한 본 모델의 정확한 타당성은 실험결과와 비교검토후 이루어질 것이다.

4. 参考文献

- (1) W. Münz : Leybold-Heraeus GmbH Report, "Resistive Sputtering of Nitrides and Carbides".
 - (2) ULVAC (Japan) Report A8-0030E, "Hard Facing Coating".
 - (3) L. Matisson : "Handbook of Thin Film Technology", McGraw Hill Inc, New York, (1970), Chapt. 1.
 - (4) E. Sondheimer : "Handbook of Physics", (2nd) McGraw Hill Inc, New York, (1967) 4-188~4-216.
 - (5) F. Chen : "Introduction to Plasma Physics and Controlled Fusion" (2nd) Vol. 1, Plenum Press, New York, (1984) Chpt. 1-3.
 - (6) V. Golant : "Fundamentals of Plasma Physics", John Wiley & Sons Inc, (1980) 104.