

저항가열원에 의한 물질의 증발특성(I)

정재인,^{*,**} 임병문,^{**} 문종호,^{**} 홍재화,^{**} 강정수,^{**} 이영백^{*,**}

* 산업과학기술연구소 기초과학연구분야

** 산업과학기술연구소 고기능 표면처리 Project Team

Evaporation characteristics of materials from resistive heating sources(I)

Jae-In Jeong,^{*,**} Byung-Moon Lim,^{**} Jong-Ho Moon,^{*,**} Jae-Hwa Hong^{*,**}

Jeong-Soo Kang,^{*,**} Young-Pak Lee^{*,**}

Basic Sci. Branch, Research Institute of Industrial Science and Technology

Vacuum Deposition Project Team, Research Institute of Industrial Science and Technology

ABSTRACT

The evaporation characteristics of Ag, Al, Au, Cr, Cu, In, Mg, Mn, Pb, Pd, Si, SiO₂, Sn, Ti, and Zn with the various resistive heating sources have been studied. The employed sources are refractory metal (Mo, Ta and W) boats, W-wire, ceramic (usually Al₂O₃)-coated and -barriered refractory metal boats, and special boats such as baffled boats and intermetallic boats (nitride compound and graphite). We investigated the melting mode, evaporation rate at a specific power, and lifetime of the sources. A special boat holder is also discussed which is needed to cool the sources at a large heat capacity.

1. 서 론

최근의 많은 과학기술 연구는 직접적 또는 간접적으로 박막제조와 연결되어 진다. 본 연구팀에서도 저항가열식 증착기, 전자빔 가열식 증착기, 스퍼터링 증착기, 이온플레이팅 장비등 여러종류의 박막제조 장비를 구비하고 요구되어지는 박막의 특성에 맞추어 사용하고 있다. 본 논문은 이들 박막제조 장비중 가격이 저렴하면서, 특히 저융점 물질의 증발 및 박막 제조에 사용되어 광학용 피막제조, 반도체 공정용 피막제조, 내식성 보호피막 제조, 전자현미경 및 분석 기기용 시편제조에 많이 응용되고 있는 저항가열식 증착기를 이용하여, 본 연구팀이 각종 박막제조 과정에서 취득한 저항가열식 증발원의 증발특성 및 이와 같이 증착 제조된 박막의 여러특성을 요약, 정리한것

이다. 1960년도 이후 전자빔 증발원이 개발되어 상업화 되면서 저항가열 증발에 대한 관심은 상대적으로 제한되게 되었으나 많은 고유의 장점들로 인해 새로운 증발원 재료의 개발, 효과적인 증발방법의 개발등을 통해 여전히 대표적 증발방법의 하나로서의 위치를 유지하고 있다. 저항가열식 증발은 가격이 매우 저렴(전자빔 가열대비 1/5-1/10)하다는 장점에 반해 물질의 증발에 사용되는 증발원이 쉽게 파손되거나 증발물과 증발원 사이의 반응(고온에서의 합금형성등)으로 인하여 증발량이 일정치 못한 경우가 많으며, 따라서 박막의 정밀 제어가 어려울 뿐만 아니라 때에 따라서는 수천 Angstrom(Å) 이상의 후막형성에도 어려움이 있는등 그 응용성에 많은 제약을 갖는다. 이로인해 저항가열 증발원을 사용하는 사람들은 때때로 까다로움과 번거로움을 느끼게 되며, 안정된 공정을

찾기까지 많은 시간을 소비하게 된다. 특히 증발원의 수명은 경제적인 손실을 초래할 뿐만 아니라 실험하는 사람을 좌절시키는 가장 큰 요인이 되어왔다. 증발원 제조회사에서 발행되는 카다로그³⁾가 있긴하나 그 자료만으로는 충분하지 못한 경우가 많으며, 어떤 경우에는 저자등의 경험과 일치하지 않는 정보도 포함하고 있었다. 전자빔의 경우는 그 증발 특성이 논문화 되어 발표^{4,5)} 되고 있으나 저항가열원에 대해서는 체계적인 보고의 사례가 상대적으로 드물었다. 따라서 본 논문에서는 저자등이 저항가열식 증착기를 이용해 지금까지 경험해온 물질들을 중심으로 각 증발원의 특성과 물질의 증발 및 응축 특성은 물론 각 물질에 최적의 증발원의 선택 및 그 증발원의 lifetime을 정리, 보고 함으로써 저항가열식 증착기를 사용하여 보다 합리적이고 효율적인 실험을 하는데 일조코자 한다.

2. 실험 방법

모든 실험은 상용 저항가열식 증착기(신영 하이테크 Model HVIE-400M)에서 이루어 졌다. 진공챔버는 SUS 304로 만들어진 지름 400mm의 bell jar 형태이며, 유회전펌프(rotary pump)와 액체절소(LN₂) Trap이 달린 유화산 펌프(diffusion pump)로 이루어진 배기계, 두개의 증발원을 포함하는 내부장치 그리고 히터가 장착되어 최고600°C까지 가열할 수 있는 기판 홀더로 이루어져 있다. 진공도는 30분 배기했을 때 5×10⁻⁶ Torr를 얻을 수 있으며, 필요한 경우 LN₂trap을 사용하면 더 낮은 압력을 얻을 수 있다. 증발원은 두개를 설치하였고 각각의 power 공급은 10V, 300A(3kw)의 고전류 교류transformer를 사용하였으며, power의 조절은 SCR정류기를 사용하였다. 증발원 재질은 내화물 금속 보우트의 경우 R. D. Mattis사⁶⁾에서 제조한 것으로 내화물(W, Ta, Mo)foil을 적절한 형태로 제작한 보우트와 증발물질과 내화물 금속과의 반응을 줄이기 위해 증발물질과 접촉하는 표면을 세라믹(Al₂O₃)로 완전히 코팅(alumina-coated boat) 하였거나, 열효율을 높이기 위해 증발물질과의 접촉 표면은 그대로 두고 끝 부분만 코팅하여 장벽(alumina-barriered boat)이 형성된 것도 사용하였다. 내화물과 쉽게 반응하여 보우트가 파손되는 경우 코일 형태로 만들어진 W-wire가 종종 사용되었고, 보조가열원으로 간접 가열할 수 있는 세라믹 crucible은 특히 저응점 물질

이나 많은 양의 물질을 증발시킬때, 승화성 물질이나 폭발하는 물질은 덮개가 있는 보우트나 baffled boat를 사용하였다. 그리고 intermetallic보우트로 graphite의 경우는 Toyo Tanso사 제품⁶⁾을 TiB₂·BN보우트는 Vac's Metal사의 제품⁶⁾을 사용하였다.

증발원의 고정은 보조의 증발원 홀더를 사용하였으며 증발원 홀더는 다시 수냉이 되는 Cr이 코팅된 구리봉에 배열수 있도록 하였다. 증발원의 power가 1.5 kw 이상이 되어 열용량의 증대로 인해 홀더가 과열되는 경우는 특수하게 고안된 직접 수냉이 되는 구리 분락을 증발원 홀더로 사용하였다. 그림 1은 graphite나 TiB₂·

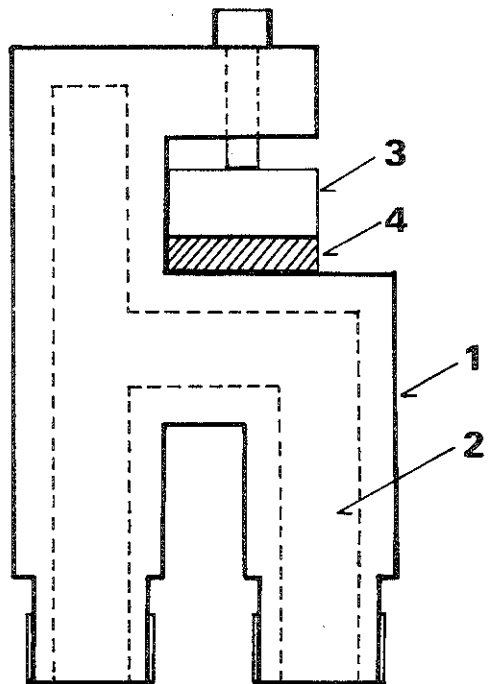


Fig. 1. Schematic diagram of the holder for the intermetallic boats.

1) Body, 2) water line, 3) boat fixture, and 4) boat.

BN 보우트와 같이 열용량이 큰 보우트를 사용할 경우에 이용하는 증발원 홀더의 개략도이다. 내부에는 직접 수냉이 되도록 수로를 만든 다음 증발원의 열팽창으로 인한 파손을 방지하기 위해 보조막대를 사용하여 홀더가 그 위를 미끄러지도록 제작하였다.

증발 물질은 특수한 경우를 제외하고는 적당한 순도(99.9+%)를 가진 2-10mm크기의 산탄형(shot)이나 난알형(grain)을 사용하였으며, 제조업체가 진공증발

용으로 제작한 것을 구입하여 그대로 사용하였다. 증발도중의 증발원 상태는 지름이 10cm인 시장을 통해 관찰하였다. 모든 증발은 증발중의 진공도가 5×10^{-5} Torr 이하인 상태에서 이루어졌다. 증발중 개스 방출이 심하여 진공도가 나빠지는 경우에는 탈개스 시간을 오래하거나 power공급을 중단했다가 다시 공급하는 것을 반복함으로써 원하는 진공도를 유지하였으며 녹는점이 낮거나 증기압이 높아 충분히 탈개스가 안된 상태에서 증발되는 물질은 순간적으로 증발 power를 증가시켜 탈개스 시킨다음 다시 Power를 낮추어 원하는 증발량에 맞추는 방법으로 효과적인 실험을 행할 수 있었다. Mg과 같이 증발원의 표면이 뜨거워지면 폭발하면서 밖으로 튀어 나오는 물질에 대해서는 덮개가 있는 보우트를 사용하였다. 기관으로는 유리, 실리콘웨이퍼, 스텐레스 강판, 냉연강판 등이 사용되었다.

3. 결과 및 고찰

표 1은 여러가지 증발원상에서의 각 물질의 증발특성을 비교한것이다. 증발이 잘 되는 정도를 4 단계 (poor, fair, good, excellent)로 구분하였으며, poor는 거의 사용할 수 없는 경우를 말하고, fair는 증발은 가능하나 여러가지 문제점을 내포하고 있는 경우이며, good은 증발이 잘되면서 증발량의 제어 또한 쉬운 경우이나 다만 증발원의 수명이나 증발량에서 제한을 받는 경우를, excellent는 증발이 매우 효과적으로 잘 될 뿐만 아니라 lifetime이나 증발량에도 거의 제한을 받지 않는 경우이다. Al의 경우 융점은 비교적 낮으나 기화되는 온도(vaporizing temperature)가 높고 대부분의 내화물 금속과 반응하여 저항가열방식으로는 매우 까다로운 물질중에 하나였다. Cu, Sn, Zn 등은 한개의 증발원으로 50회 이상 사용이 가능하여 저항가열방식의 적합성을 인정할 수 있었고, Ti의 경우는 전자빔 증발방식 이상의 일정한 증발율을 보였다. 표 1에서 볼 수 있듯이 언급된 대부분의 물질들이 증발원의 적절한 선택에 의해 lifetime에 의한 제한을 거의 받지않고 효과적으로 증발되어짐을 알수있다.

표 2는 저항가열 증발에서의 물질의 증발중의 상태와 증착후 형성된 피막의 제 특성을 요약하였다. 조절시간

(conditioning time)은 용융상태(melt)에서 증발되는 물질의 경우는 불순물로 덮인 얇은 피막을 제거하기 위한 시간이며, 승화성 물질이나 semi-melt되는 물질의 경우는 챔버내의 진공도가 안정될 때까지의 시간을 의미한다. 증발중의 물질의 상태(state at evaporation)은 3가지로 구분하였다. 첫째, 물질이 완전히 녹은 상태에서 증발하는 물질은 melt로 둘째, 완전히 녹지는 않으나 증발전의 형태를 그대로 보존하면서 증발되는 물질은 semi-melt로 표현하였으며 셋째, 증발전의 형태를 그대로 보존하면서 증발되는 물질은 sublime으로 표시하였다. 증발율은 증량법(gravimetric method)으로 측정하여 X-ray 두께 측정기로 보정한 것이다. 증발율은 보우트의 크기 및 두께, 증발전의 증발물질의 양, 증발중의 압력등 수 많은 인자에 의존하는 양이므로 매우 임의적인 성격을 가지며 특히 표 2에 제시된 증발율은 표 1의 증발원중 가장 우수한(excellent)것을 사용하였을 때의 값을 밝혀둔다. 안정성(stability)은 증발도중 증발율의 일정성과 용융 또는 승화 그리고 semi-melt상태에서의 안정성, 물질이 튀거나 기관에 덩어리가 형성되는가의 여부 등을 종합한 것으로 이는 실험하는 사람의 관점에 따라 다를 수 있다. 외관은 최적의 기관온도에서 유리기관에 생성된 증착막의 색깔을 나타낸 것이다. Al의 경우 박막의 두께가 수천Å 이하일경우 W-wire를 사용하면 가장 쉽게 양질의 피막을 형성할 수 있었다. Si은 저항가열원을 사용할 경우 매우 주의를 요하는 대표적인 물질이다. 특히 증착중의 압력이 2×10^{-5} Torr보다 높을 경우 잔류개스와 Si이 반응하여 깨끗한 증착막을 얻기가 힘들었다. 증착조건에 따라 피막이 붉은색에서 보라색까지 변화되어 투명박막의 간섭효과가 연상되었다.

4. 결 론

저항가열 증발원에서의 여러가지 물질의 증발특성을 조사하였다. 증발원으로는 금속 보우트를 비롯하여 세라믹 crucible, 그리고 graphite나 $TiB_2 \cdot BN$ 과 같은 intermetallic 보우트등 가능한 모든 증발원을 총 망라하였으며, 증발도중 및 그 결과로 이루어지는 증착피막의 여러 특성을 정리, 요약하였다. 본 실험에서의

표 1. 다양한 증발원에서의 물질의 증발특성

| Evaporant | Resistive Heating Sources | | | | | | | Remark (Lifetime) | |
|-----------|---------------------------|------------------------------------|-------------------------------|--|---|--------------------------------|----------------------------|----------------------|---|
| | Bare Metal Boats | Alumina-coated Metal Boats | Alumina-barriered Metal Boats | W-Wire | Ceramic Crucible with Additional Heater | Baffled or Covered Metal Boats | Graphitic | | |
| Ag | excellent | good (limited in lifetime) | excellent | good (limited in total thickness and life time) | good (depends on the types of heater) | good | good (limited in lifetime) | excellent | Evaporates well from all kinds of sources (Semi-permanent) |
| Al | poor | good (limited in lifetime) | poor | good (limited in total thickness and life time) | good (depends on the types of heater) | poor | good (limited in lifetime) | excellent | (Semi-permanent) (Several tens of time with TiB ₂ ·BN boat) |
| Au | good | excellent | excellent | good (limited in total thickness) Cr-coated W-wire can also be used | good | good | | excellent | (Semi-permanent) |
| Cr | fair | fair | good | Cr-coated W-wire can also be used | good | poor | excellent | | Sublimes (Several tens of times with graphite boat) Evaporates well from all kinds of sources (Semi-permanent) (Semi-permanent) |
| Cu | excellent | good (limited in evaporation rate) | excellent | | good | excellent | | | |
| In | excellent | good (limited in lifetime) | excellent | | good | good | | | |

| Evaporant | Resistive Heating Sources | | | | | | | Remark (Lifetime) |
|-----------|--|--|-------------------------------|--------|---|--------------------------------|-----------------------------|---|
| | Bare Metal Boats | Alumina-coated Metal Boats | Alumina-barriered Metal Boats | W-Wire | Ceramic Crucible with Additional Heater | Baffled or Covered Metal Boats | Graphite | |
| Mg | good | good | good | | excellent | excellent | | Explotes on the hot surface and may overflow (Semi-permanent) (Several tens of times) |
| Mn | good | good (limited in deposition rate) | excellent | | good | good | | (Semi-permanent) |
| Pb | excellent | good (limited in deposition rate) | excellent | | excellent | good | | (Semi-permanent) |
| Pd | poor | good (limited lifetime) | good | | (continued) fair | poor | excellent | (Semi-permanent with graphite boat) |
| Si | poor | poor (reacts with Al ₂ O ₃) | poor | | poor | poor | good (limited in life time) | (Several times with graphite boat) |
| Sn | good (may over- low at high rate) | good (limited in lifetime) | excellent | | good | good | | (Semi-permanent) |
| Ti | good (0.3mm or more thick boat should be used) | poor | fair | | poor | poor | excellent | Boats of large capacity are needed for the thickness of more than 1um. (Semi-permanent) with graphite boat) |
| Zn | good | good | excellent | | excellent | excellent | | (Semipermanent) (Several tens of times with baffled |
| SiO | good | poor | fair | | fair | excellent | | boat) |

※The material of metal boats is W unless noted.
 ※Baffled boats are mainly made of Ta.

많은 길과는 시장을 통해 파악될 수 있었던 바 저항가열 증발원을 사용하는데 있어서 시장의 역할이 매우 크다는 것을 알 수 있었다.

저항가열 증발원이 다루기가 까다로우며 증발시킬 수 있는 물질의 제한성 등 사용상 문제가 적지 않다는 것이 일반적으로 알려져 있으나, 본 논문결과가 보여 주듯이 증발원의 선택 및 다루는 방법만 적절하다면 저항가열원으로도 많은 종류의 물질을 양질의 박막으로 제조 할 수 있음을 알 수 있다. 저자들은 앞으로 물질계를 더욱 확장하여 보다 많은 종류에 대한 저항가열원을 사용한 양질 피막 제작 가능성 및 그 조건을 제시할 예정이다.

감 사 의 글

본 논문의 자료중 Ag, Au, In등의 자료는 많은 부분이 당 연구소 기초과학연구분야 고온초전도체 연구팀으로부터 인용한 것이며, 자료를 제공해준 이봉완, 김주진씨에게 감사 드린다. 또한 graphite 보우트에

대한 추천과, 증발원 홀더의 설계에 많은 조언을 해주신 일본 나고야 대학교의 다케오 오키(Takeo Oki) 교수께 감사드린다.

참고문헌

1. Vacuum Evaporation Sources, catalogue by R.D. Mattis Company, Long Beach, California U.S.A. (1989)
2. Vacuum Evaporation Sources, catalogue by Jori Resources Corp., Ventura, California, U.S.A. (1989)
3. Evaporation Sources, catalogue by Vac's Metal Corp., Tokyo, Japan(1989)
4. Edward Grapher, J.Vac. Sci. Technol. 8, 333 (1971)
5. Ibid A5(4), 2718(1987)
6. Graphite Applications, catalogue by Toyo Tanso, Osaka, Japan (1990)