

〈技術解説〉

Sputtering Deposition 의 특성과 그 응용

권 식 절*

1. 서론

지금까지 도금은 주로 전기화학적인 방법이 주로 행하여져 왔다. 그러나 도금 채수로 인한 공해문제가 대두되면서 폐수처리하는데 막대한 시설과 인력이 투자되지 않으면 안되게 되면서 무공해 도금법에 대해 관심을 기울이기 시작했다.

이 무공해 도금법중에서 특히 관심의 대상이 되는 것이 sputtering에 의한 도금이다. sputtering이라 함은 충분한 운동에너지를 갖은 이온이나 원자가 물질을 두드려서 물질표면으로 부터 원자를 끌어내는 현상을 가리킨다. sputtering 현상에 의한 얇은 막 생성기술은 진공증착기술-sputtering 기술보다 50년 늦은-이 발명되면서 얇은 막 생성기술에서 밀려나 이온총들을 연구하는데 국한되게 되었다. 그러나 60년대에 microelectronics와 저온학 응용에 대한 내화성 물질막에 관심이 쏠리면서 활발하게 부활되고 있다.

sputtering 현상을 영국에서 1842년 W.A. Grove가 처음 발견한후 1877년 이 현상을 얇은 막을 생성하는 기술로 처음 이용했다. 그 후 진공증착에 밀려 발전이 중단되었다가 1957년경 Wehner와 그의 동료에 의해 mercury pool을 이용하여 plasma 상태를 낮은 압력에서 유지하므로써 deposition rate를 증가시켰고 1952년 Gawehn이 1.8 MHz ~ 12 MHz의 고주파를 이용하여 낮은 압력에서 plasma를 유지케 하여 deposition rate를 증가시켰고 처음에는 부도체를 sputtering하기 위해 1960년대 후반에 고안된 radio frequency(RF) sputtering이 밀착성과 deposition rate를 높이고 1975년 Penfold와 Thornton에 의해 발명된 Magnetron sputtering은

더욱 deposition rate를 높였고 소지에 열을 적게 전달함으로써 plastic과 같은 열에 약한 소지에도 도금할 수 있게 되었다.

또한 sputtering은 evaporation이나 ion plating과 비교해서 밀착성과 균일성이 우수하므로 얇은피막을 입히는 전자 및 광학적응도에 널리 이용되리라 기대된다. 따라서 새로운 도금법으로써 sputtering에 관한 이해를 돕고저함에 본 연구의 목적이 있다.

2. 각종 Sputtering System의 원리와 그 특성

1842년 W.R.Grove가 cathodic sputtering 현상을 발견하고 1877년 막 coating 방법으로 처음 사용되어지면서 최근 J.A. Thornton, A.S. Pertold에 의해 magnetron sputtering 방법을 개발하기까지 여러가지 형의 system이 개발되어 왔다. 우선 sputtering의 원리와 일반적인 특성을 알고 각 형에 대한 특징을 알아 보기로 한다.

2-1 원리

우선 chamber속을 10^{-5} Torr 정도의 진공을 만든 다음 Ar gas로 10^{-2} Torr정도가 되게 하여 전압을 서서히 증가시켜 가면 어느 지점을 지나면 기체가 break-down되면서 갑자기 전류가 증가하게 되고 한동안 정전압을 유지하게 된다. 이때 방전을 normal glow라 한다. (Fig. 1)

이 영역을 넘어서면 정전압을 유지할 수 없게 되며 전류는 전압의 함수가 된다. 우리는 이 방전 상태를 abnormal glow라 부른다. Fig 2는 정상적으로 작동하는 D-C glow discharge를 도식적으로 부분별로 나타낸 그림이다. 즉 cathode 근처에 부분적으로 cathode를 덮은 밝은중인 cathode glow가 있고 그와 인접해서 어두운 영역이 있는데 이는 방전에서 가장 중요한 Crooke's

* 한국기계연구소 (KIMM) 표면처리 연구실장

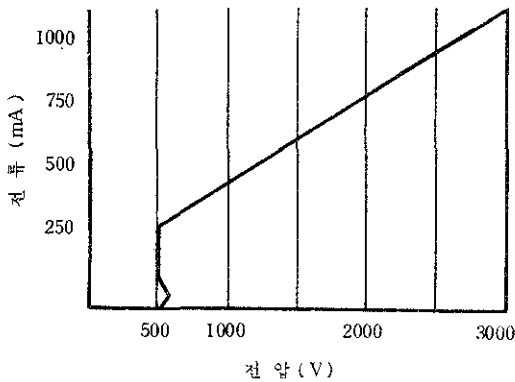


Fig. 1. Typical current-voltage characteristics of a discharge through a gas at low pressure

dark space (혹은 cathode dark space)이다. 그 영역을 넘어서 다시 밝은 negative glow가 있고 그 뒤를 따라 좀 불명확한 어두운 Faraday dark space가 있고 마지막으로 불명확한 positive column 층이 있다.

만약 극간 거리를 서서히 줄여간다면 처음에는 음극근처 영역에는 영향을 미치지 없이 positive

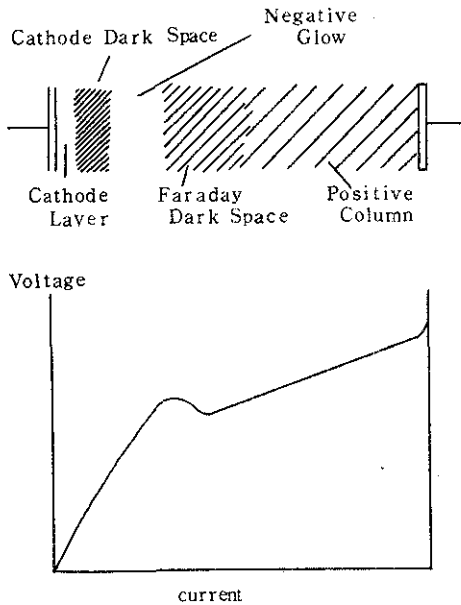


Fig. 2 Appearance of glow discharge at low Pressure

column 층이 줄어들기 시작해서 방전의 전기적 특성에 영향을 미치지 없이 positive column과 Faraday dark space가 사라지게 된다. 그러나 anode를 cathode dark space(CDS)까지 바짝 밀어 붙이려 한다면 system을 통과하는 전류는 떨어질 것이며 일정한 전류를 유지하기 위해서는 아주 높은 전압이 필요하게 된다.

glow 방전에 걸린 전압의 대부분이 Fig. 2에서 보여주는 것 처럼 CDS에서 떨어져 이 영역에는 강한 전장이 걸린다. 방전에서 움직이는 이온이나 전자는 이 영역 외에서는 전장에 의해 흐르는게 아니라 주로 확산에 의존하게 한다. 일단 CDS 끝 부분에 확산된 ion은 CDS에 들어서면서 급속히 가속되어 cathode를 때린다. 이때 때린 이온은 sputtering과 제 2 전자를 방출시킨다. cathode에서의 전류는 주로 양이온에 기인한다 하더라도 제 2 전자는 glow를 유지하는데 본질적인 역할을 하기 때문에 중요하다. 이때 이온이 원자에 전달할 수 있는 최대에너지는 $E_{max} = \frac{4m_1 m_T}{m_1 + m_T} E$ 이며

E_{max} 가 E_d -원자를 때어내는 데 필요한 에너지보다 크다면 정지된 원자를 격자로 부딪어 갈 수 있게 된다. 위식에서 m_1 와 m_T 는 incident와 Target 원자의 질량이고 E 는 incident 원자의 energy를 표시한다.

sputtering을 효과적으로 하기 위해서는 sputtering yield와 단위 시간당 cathode를 때리는 이온의 수를 증가시킬 필요가 있다. 이는 실제적인 sputtering을 하기 위해서는 abnormal glow에서 수행되어져야 한다는 것을 의미한다.

방전이 abnormal일 때 cathode로 나오는 제 2 방출을 유지하는데 필요한 이온의 대부분은 negative glow에서 생산되므로 negative glow를 방해하는 것은 glow discharge를 유지하는데 필요한 기본역할을 방해하는 것이다.

그러므로 음극과 양극사이의 거리가 negative glow(NG) 영역을 침입하지 않는 것이 바람직하다. Fig. 3은 sputtering 장치와 원리를 도식적으로 나타낸 것이며 Fig. 4는 Sputtered 원자의 에너지 분포를 이온에너지가 80에서 1200 eV까지 범위에서 나타낸 것이다.

2 - 2. 일반적인 특성

sputter deposition는 다른 도금법에 비해

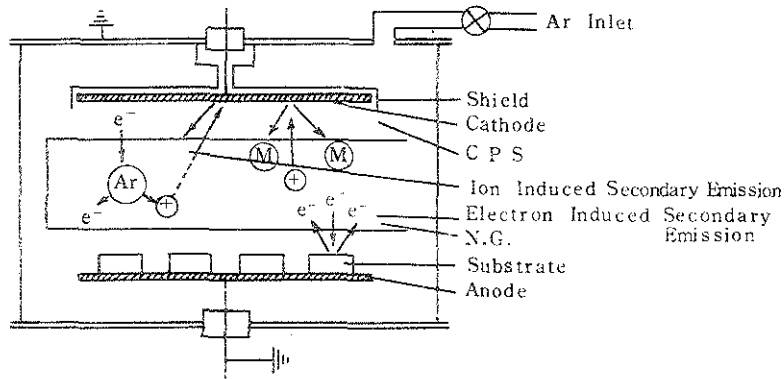


Fig. 3. Sputtering Apparatus and Principle

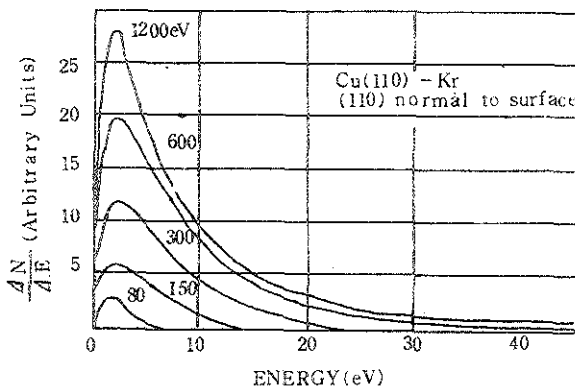


Fig. 4. Energy distributions of atoms ejected in the (110) direction for bombarding-ion energies from 80 to 1200 eV

deposition rate가 작다는 외에는 여러가지 장점을 갖고 있다. 이를 열거해 보면 아래와 같다.

1. sputtering은 물리적 충격에 의해 target atom을 페어 운동에너지로 주어 물리적으로 substrate에 coating되므로 금속, 합금, 반도체, 금속산화물, 탄화물, cermets와 같은 무기물질의 복잡한 혼합물등 소지와 도금물질 사이에 solid solubility나 immiscibility에 관계없이 도금할 수 있다.
2. vacuum evaporation에서 보다는 sputtered atoms이 보다 큰 운동에너지를 가짐으로서 adhesion이 좋은 막을 얻을 수 있다.
3. target크기를 별 어려움없이 확대할 수 있으므로 큰 substrate를 coating할 수 있어

deposition rate가 작다는 단점을 큰 substrate일 경우 극복할 수 있다.

4. substrate에 대한 target의 위치를 임의로 선정할 수 있어 복잡한 형상의 substrate에 도금하는데 유리하다.
5. Sputter-coating은 sputtered 원자가 높은 에너지를 가지므로 낮은 진공상태로도 coating을 시작할 수 있다.
6. plasma속의 전자나 이온이 substrate에 부딪혀서 substrate에 흡착된 이물질들을 제거함으로써 밀착성을 좋게 한다.
7. substrate온도와 deposition rate에 따라 막 구조를 결정할 수 있으므로 필요한 성질을 갖는 막 생성에 유리하다.

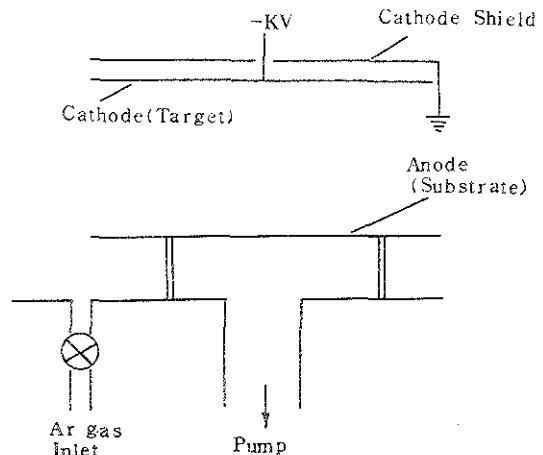


Fig. 5. Schematic diagram of D. C. Planar Diode Sputtering

8. pin hole 이 없어 내식도금과 귀금속 도금에 적절하다.

2-3 Sputtering System 종류

처음 sputtering 으로 도금한 후 많은 sputtering system 개발되었으며 빛가지 중요한 sputtering system 을 소개하면 다음과 같다.

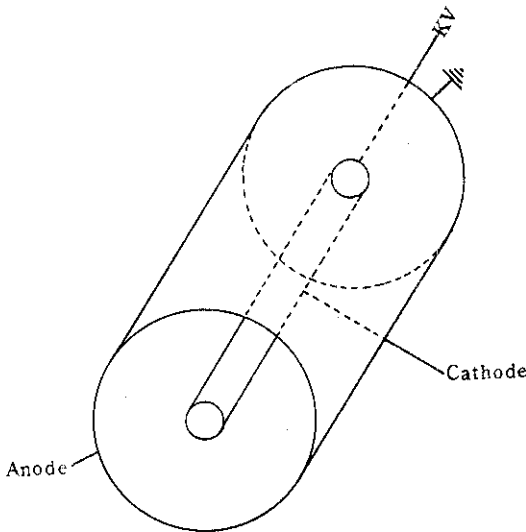


Fig. 6. Schematic diagram of Cylindrical Diode Sputtering

Diode Sputtering System — 맨 처음 sputtering 으로 막을 입힐때 사용한 것이 diode 형이었다. 이 diode 형의 sputtering system 은 가장 간단한 형으로 여러가지 형이 있으나 Fig. 5, Fig. 6. 이 대표적이 예이다 (Fig. 5, 6 위치). 그런데 sputtering 에서의 문제점은 전자가 Ar 기체를 통과할 때 Ar 과 충돌해서 Ar 을 이온화시킬 가능성이 그렇게 크지 않다는데 있으며, 특히 전자의 운동에너지가 200eV 이상일때 에너지가 증가함에 따라서 Ar 이온화 가능성이 줄어든다는 것이다. 그러므로 Fig. 3에서 보여주는 방전을 유지하기 위해서는 상대적으로 높은 Ar 압이 요구된다. 왜냐하면 높은 Ar 압에서 제 1 전자가 많이 생성될뿐만 아니라 전자가 Ar 과 충돌하여 이온화시킬 가능성도 높아지기 때문이다. 전압을 높임에 의해서 방전전류 (sputtering rate) 를 높이려고 할 때 에너지가 클수록 줄어드는 이온화 가능성 때문에 실패하게 되어 Ar 압을 증가시킴으로써 주어진 전압에서 효과적으로 전류를 증가시킬 수 있다. 그러나,

Ar 압이 너무 크다면 sputtered 원자가 substrate 에 도달하는데 저항을 받게 되어 deposition rate 가 떨어지게 된다. 그러므로 주어진 장치에서 최대 deposition rate 를 생성하는데는 최적 조건이 존재한다. D.C. diode 에 대한 최적조건은 아래와 같다.

- Cathode current density - 1mA/cm²
- Discharge voltage - 3000 V
- Argon pressure - 75mTorr
- Cathode to substrate separation - 4 cm
- Deposition rate - 400 Å / min

그래서 D.C. diode 로 최대의 deposition rate 를 얻는에는 한계가 있어 변형된 system 을 개발하지 않으면 안된다. deposition rate 를 높이기 위해 발달된 여러가지 형을 살펴보자.

R.F. Sputtering System — 만약 target 가 부도체라 한다면 이온에 의해 생긴 전하를 제거할 수 없어 이온 이온에 의해 sputtering 이 방해를 받는다. 이온 이온을 제거하기 위해서 Fig. 6과 같이 비대칭 교류 전원을 사용하므로써 반주기 동안은 sputtering 하고 반주기 동안은 전자가 target 을 때림으로써 target 에 흡착된 방전기체를 제거하거나 중성화시킨다.

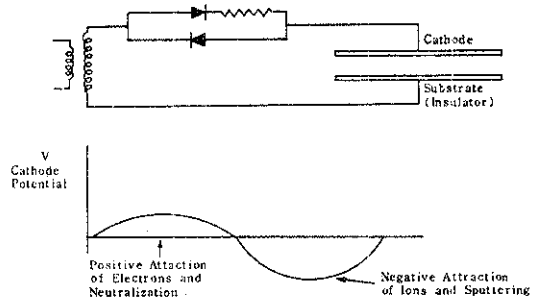


Fig. 7. Schematic diagram of R.F Sputtering

그런데 sputtering 이 일어나는 반주기 동안의 전압, 전류가 커서 deposition 에 불리함을 일으키지 않게 할 뿐만 아니라 substrate 가 흡인 반주기 동안 흡착된 방전기체를 제거함으로써 좀 더 높은 순도의 막을 생성시킬 수 있다.

R.F. sputtering 은 부도체 뿐만 아니라 도체에 사용하여 deposition rate 를 증가시킨다. R.F. sputtering 에서 deposition rate 는 Fig

8에 보여준다.

그리고 1MHZ 이상은 라디오 주파수 영역이므로 R.F. Sputtering에 사용되어지는 주파수는 13.56MHZ이어야 한다.

Biased Sputtering-substrate를 anode에 대한 음전압이 되게하여 plasma이온이 substrate를 때리게 함으로써 좀 더 순도가 높은 막을 얻는데 사용된다. 이 방법은 밀착성을 개선하기 위해 사용된다.

Triode Sputtering System - D.C나 R.F diode에서 sputtering을 일으키는 이온이 냉음극 방전에 의해 생성되어 졌다. 이 과정은 비교적 높은 전압과 높은 기체 압력 유지가 필요했다.

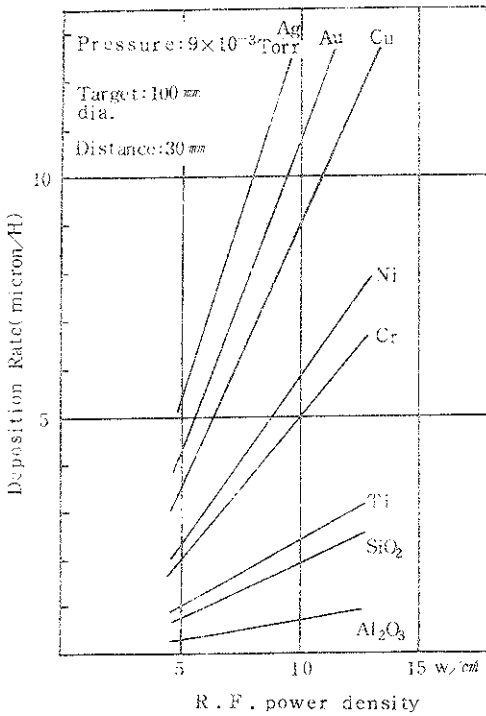


Fig. 8. Deposition rate as a function of R.F power density

Fig. 9에 보여지는 Triode System은 2500 °C로 가열된 tungsten filament에서 방사되는 전자에 의해 이온이 생성된다.

이 System의 장점은

1. target전압이 방전에 크게 영향을 미치지 않으므로 낮은 전압이 선택될 수 있어 target

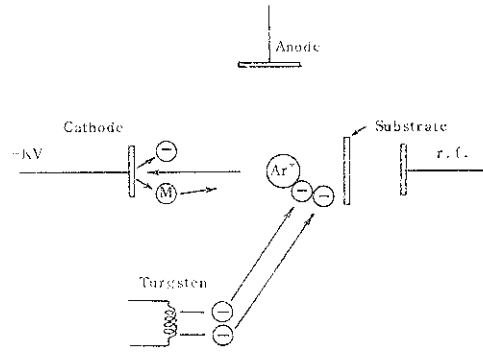


Fig. 9. Schematic diagram of Triode Sputtering

형상이나 위치 선택에 있어서 넓은 적용범위를 갖는다.

2. 10^{-4} Torr 정도의 낮은 압력에서도 방전을 유지할 수 있다. 한편 단점으로써는 조절하여야 할 매개변수가 많아 산업적으로 적용하기가 어렵다.

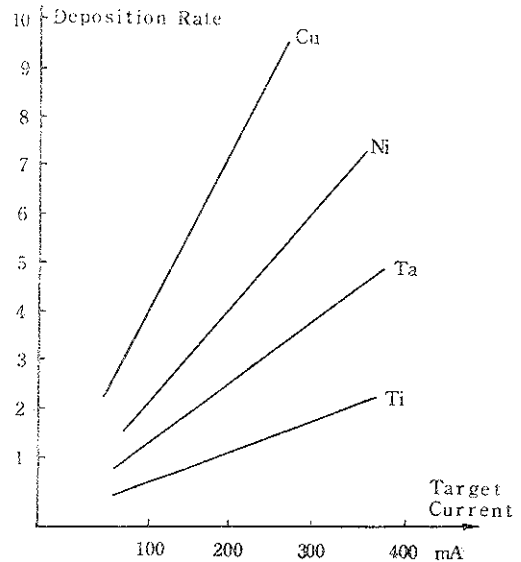


Fig.10. Deposition rate as a function of beam current for several common metals

Fig.10은 Triode에 있어서의 sputtering rates를 보여준다.

Magnetron Sputtering - 낮은 압력에서 기체방

전을 유지하기 위한 방편으로 Cathode 주위에 100 Gauss 정도의 자장을 걸어 ion과 전자를 Cathode 주위에 감금함으로써 밀도를 증가시켜 sputtering rate를 증가시키고 plasma 이온과 전자에 의한 substrate heating을 최소화 시키며 막두께의 균일성을 높일 수 있다.

Fig. 11은 전장과 자장속에서 움직이는 전자의 운동을 보여주고 있는데 이 운동을 상세히 살펴보면 전자가 균일한 자장속에서는 전자의 운동은 한 장선 주위에 수직방향의 제도를 그리면서 움직일 것이다. 이와 같이 붙잡힌 전자는 Fig. 11 c에서

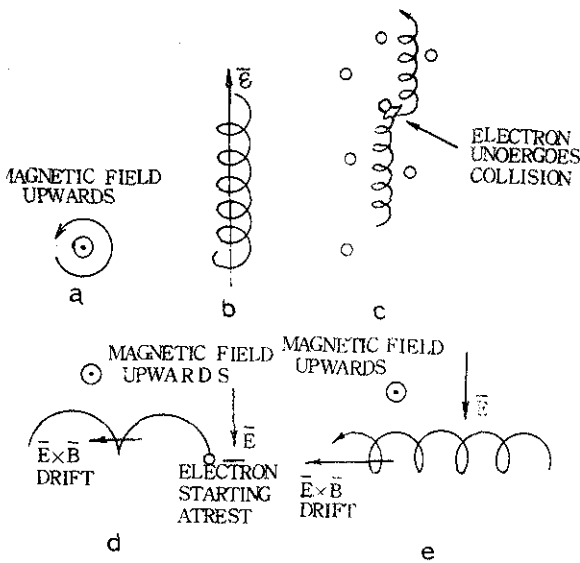


Fig. 11. Electron motion in static magnetic and electric fields

처럼 충돌함에 의해서만 열 장선으로 옮겨 갈수 있다. 여기에다 전장 E 가 걸리면 $E \times B$ 흐름이라 불리는 운동이 일어난다. 이 운동은 전자방향이 아니라 Fig. 11 d, e에서처럼 E 와 B 에 수직방향으로 나사형을 그리면서 운동한다. 그러므로 전자는 자장선에 따라 감금되고 나선운동을 하므로써 충돌가능성이 커져 낮은 기체 압력에서도 방전을 유지하고 sputtering rate 증가와 deposition rate가 증가하게 된다.

Magnetron Sputtering 형에는 Cathode 모양에 따라, 자장형태에 따라 분류되는데 Fig. 12, 13에 그 여러가지 형을 나타내었다.

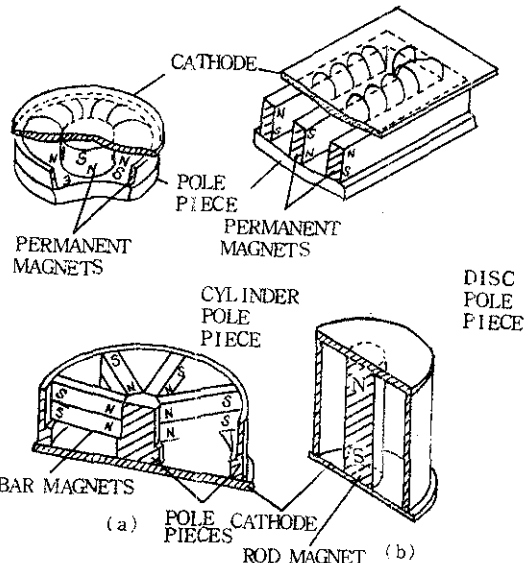


Fig. 12. Planar Magnetron의 여러가지 형

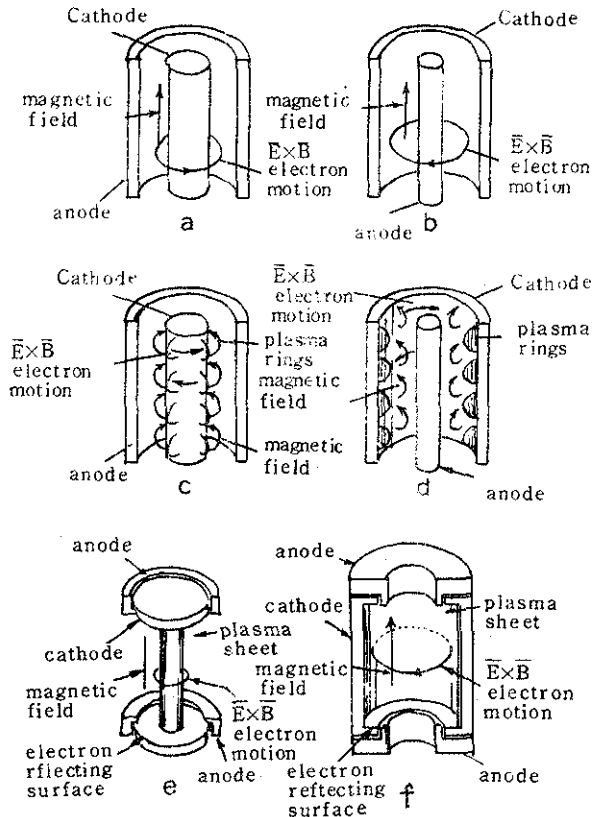


Fig. 13. Cylindrical magnetron의 여러가지 형.

자장원으로는 전자석, 영구자석 혹은 두가지 조합을 사용한다. 전자석을 사용하면 전원공급, 조절, 절연, 냉각등의 문제로 장치가 복잡해지나 Conventional Sputtering과 Magnetron Sputtering을 바꾸어 가면서 사용할 필요가 있을 때, 최대 효율을 얻기위해 자장을 최적화할 필요가 있을 때 사용한다.

영구자석을 사용할 때는 여러가지 자성체가 사용된다. Fig. 12a와 같은 배치의 경우 두께방향으로 자화되는 barium ferrites나 barium-strontium ferrites를, Fig. 12b, Fig. 13의 경우에는 길이 방향으로 자화되는 Alnico 합금을 사용하는것이 바람직하다. Table 1은 Magnetron Sputtering과 Conventional Sputtering의 deposition rate를 비교한 것으로 약 8배가량 속도증가를 보여준다.

Table 1. Typical Deposition Rates for magnetron sputtering

material	rate without magenetron (microns/hour)	rate with magnetron (microns/hour)
Titanium	3	25
Chromium	6	40
Silver	10	72
	15	120

3. 응용

Coating의 성능과 신뢰성은 부착력(adherence), 결합력(coherence), 조직성장(morphological growth)에 밀접적으로 의존한다. 부착력은 제면 유형과 표면 전처리에 직접 관계되어져 제면에서 경도, 열팽창 계수, 열전도 등의 성질이 갑작스럽게 변화하여 microcrack이나 spalling을 일으키는 내부응력이 생기지 않게끔 적당한 순서로 sputtering하는 것이 바람직하다. 그리고 sputtering에서는 target 면적이 넓어지므로 sputtered 원자가 여러각도에서 입사하므로 후미진 곳에서도 coating되며 강한 입자대 입자 결합력도 갖게 한다. 조직성장에 있어서는 특정한 substrate 조건(온도, 형상, 화학적인 성질)과 sputtering 조건에 의해 결정되는데 substrate 온도를 변화시킴에 의해 비정질에서 결정까지 변하는 조직을 갖게 할 수 있다. 낮은 온도에서는 원자 이온성이 작기 때문에 일반적으로 비정질 조

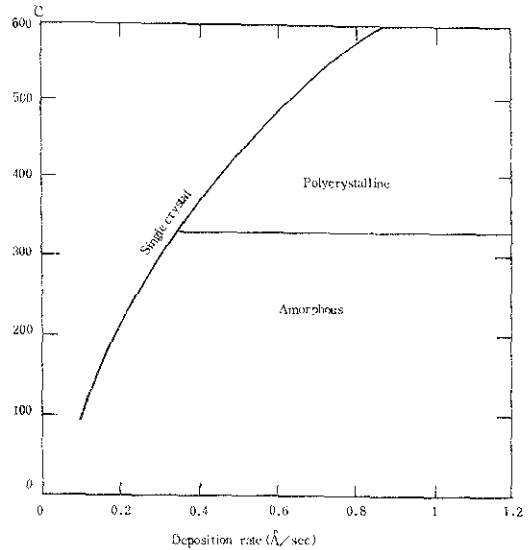


Fig. 14. Substrate 온도와 deposition rate가 조직에 미치는 영향

직을 갖는다. Fig. 14는 substrate 온도와 deposition rate가 Ge의 조직에 미치는 영향을 나타내고 있다.

Sputtering에 의한 도금의 필요성을 맨 처음 느낀 산업분야는 면도날과 자동차 산업이었다. 면도날의 부식을 방지하여 날끝을 보호하기 위해서

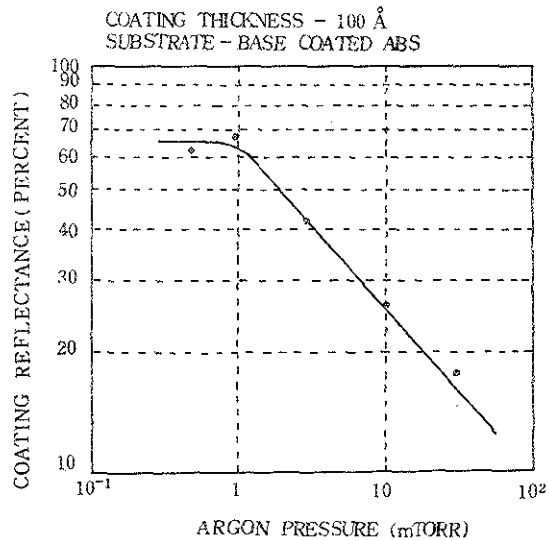


Fig. 15. Influence of working gas pressure of reflectance of chromium coatings on ABS

sputtered Cr 이나 Cr alloy 를 적용했다. 자동차 산업분야에서는 plastic 부품에 Cr 이나 Cr alloy 를 도금하는데 sputtering 기술을 이용했다.

Fig. 15는 Cr 도금의 표면광택에 미치는 기체 압력의 영향을 나타낸 것이다. Ar 압이 10^{-3} Torr 이상에서 반사율이 급격히 떨어짐을 보여주고 있다.

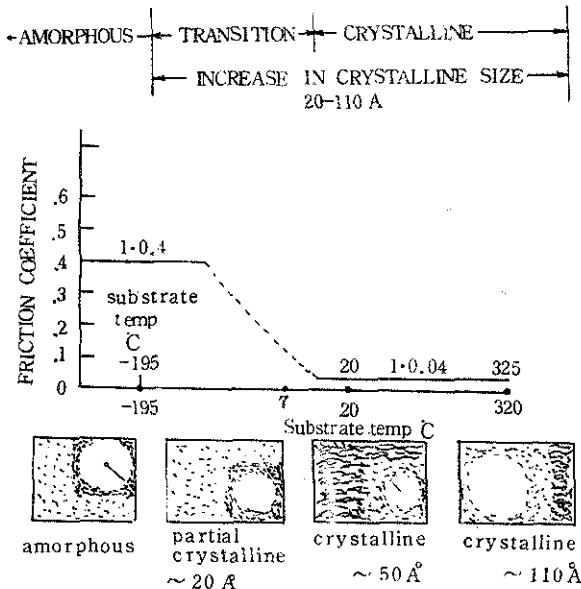


Fig. 16. Substrate temperature effects on MoS₂ film morphology and friction coefficient

이외 항공산업에서 윤활막으로 sputtered MoS₂, Au, Ag 막이 가장 폭 넓게 사용되어 진다. MoS₂ 막은 강한 밀착성 때문에 얇은막 (2 μm)으로도 다른방법에 의해 만들어진 더 두꺼운 막보다 효과적이고 Fig. 16 에서 보여주는 것처럼 적당한 조건하에서 막이 결정화되면서 마찰계수가 급속히 떨어져 좋은 윤활막을 생성함을 나타낸다. Bearing 수명을 연장하기 위해서 Cr₃Si₂를 먼저 1 μm 정도 coating 한 후 MoS₂를 6 μm 정도 coating 한 막의 수명을 Cr₃Si₂를 coating 하지 않고 MoS₂만 coating 한 막의 수명을 비교한 것이 Fig. 17인데 5 배 이상 수명증가를 보여주어 sputtering 순서의 중요성을 인식시켜 준다. 기체 이온의 높은 충격에너지는 다른 방법으로는 곤란

한 정질내화성 화학물막을 coating 하는데 sputtering 이 가장 적절하다.

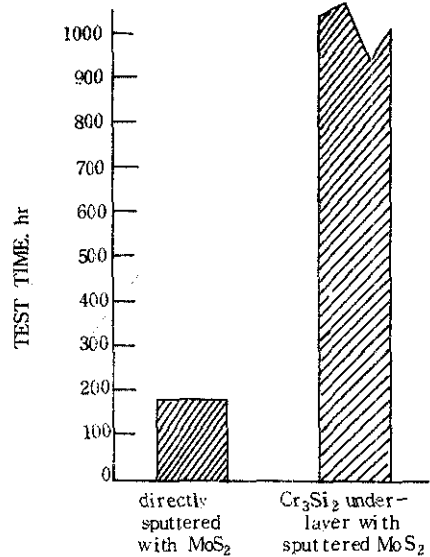


Fig. 17. 밑면에 Cr₃Si₂ 가 있을때와 없을때의 MoS₂ 의 수명 비교

Fig. 18 은 Coating 되지 않은 440-C Steel 과 TiB₂ Coating 한 시료를 비교한 것이다. 산화후 TiB₂ 도금한 것이 미처리 시료보다 약 3 배 가량 수면연장을 가져온 것이 보인다. 이 시료는 -300 V bias-rf Sputtering 한 2 μm 두께를 갖었다.

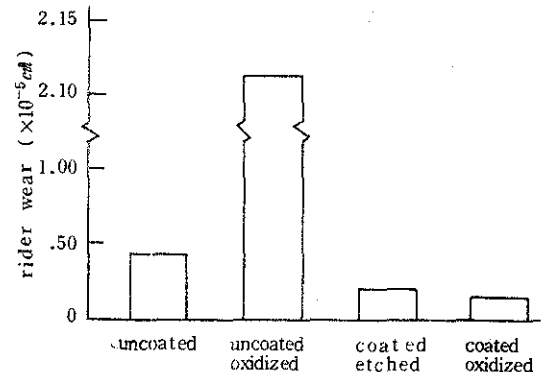


Fig. 18. Coating 하기 전후의 TiB₂ 의 마모량 비교

Fig. 19는 기체분위를 달리하면서 TiC를 r.f. Sputtering한 시료들을 비교한 것이다. 질소분위에서 TiC도금의 성질이 상당히 우수해지는 것을 나타내고 있다. 이 외에도 주사기에 PTFE도금을 하여 마찰력을 적게 하는데, Video

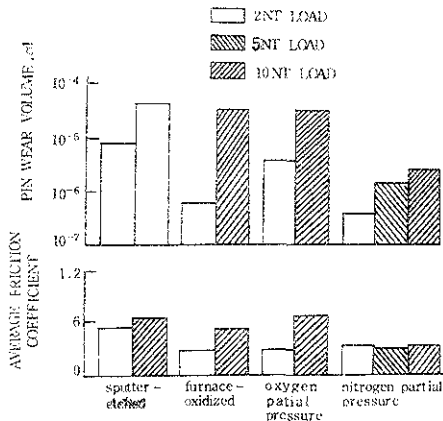


Fig. 19. 산소, 질소분위에서 r.f. Sputtering한 TiC도금의 마찰계수, 마모량 비교

disks에 윤활막을 형성시켜 윤유를 재생하는데에, solar cell 용으로써, Al이나 Cu에 metal carbides나 metal silicide를 sputtered 하므로써 선택흡수막을 만드는것의 화합물 도금이나 밀착성을 요구하는데 주로 sputtering기술이 이용된다.

4. 결론

sputtering에 의한 도금의 산업화하는데 있어 잠재적인 장애성은 물질선택에 제한이 없다는데 있다. 다른 방법에 의해 불가능하던 것을 가능케 할지도 모른다.

sputtering에 의한 도금은 밀착성이 뛰어나고 도금입자와 입자사이에 결합력이 강하고 화합물 도금이 가능하여 TiC, TiN, Al₂O₃와 같은 초경공구막에, MoS₂와 같은 윤활막 생성에, Al, Cu등에 metal carbide, metal silicide등을 도금함으로써 선택흡수막을 형성시켜 태양열 집열판을 만든데, CdS, Cu₂S막을 도금함으로써 solar cell를 만들는데 이용되고 있다.

장치가 전기도금 보다 복잡하고 통제하여야 할 인자가 많다 하더라도 도금폐수의 공해가 심각해

져 가는 시점에서 sputtering에 의한 도금방법이 전기도금의 전 영역을 침식하지 못한다 할지라도 부분적으로 점차 침식해 나갈 것이다.

앞으로 sputtering을 산업화 하는데는 deposition rate의 증가, 연속조업화 실현이 문제의 관건이며 sputtering기술에 대해 근본적으로 연구함으로써 응용분야를 상당히 넓힐 수 있으리라 기대된다.

參 考 文 獻

1. Robert W. Berry et al. "Thin Film Technology" VAN NOSTRAND REINHOLD Co. New York (1968)
2. Leon I. Maissel "The Deposition of Thin Film by Cathode Sputtering," New York (1968).
3. J. J. Bessot, Metal Finishing, 78, 21, 63 (Mar, Apr, 1980)
4. G. L. Harding, J. Vac. Sci. Technol., 15(1), 65 (1978)
5. John A. Thorton, J. Vac. Sci. Technol., 15(2), 171 (1978)
6. John A. Thorton Metal Finishing, 77, 45, 83 (Apr, May, 1979)
7. Talivaldis Spalvins, Metal Finishing.
8. John A. Thorton & David Hoffman, J. Vac. Sci. Technol., 14(1), (1977).
9. Richard A. Denton, Metal Finishing, 77, 43 (June, 1977).
10. John A. Thorton, Metal Finishing, 74, 46 (July, 1976)
11. Leo Missel, Metal Finishing, 76, 93 (May, 1978).
12. William A. Brainard & Donald R. Wheeler, J. Vac. Sci. Technol., 16(1) (1979).
13. William A. Brainard & Donald R. Wheeler, J. Vac. Sci. Technol., 15(6) (1978).
14. Robert K. Waits, J. Vac. Sci. Technol., 15(2), (1978).
15. Paul R. Forant, Metal Finishing, 77, 17 (Nov 1979).