



분자 동역학 모사를 이용한 Fe(100) 표면의 스퍼터링 해석

김 동 호*

한국기계연구원 재료기술연구소 표면기술연구센터

Sputtering of Fe(100) Substrate Due to Energetic Ion Bombardments: Investigation with Molecular Dynamics Simulations

Dong-Ho Kim*

Korea Institute of Machinery and Materials, Surface Technology Research Center,
 Changwon 641-010, Korea

(Received 3 March 2006 ; accepted 5 April 2006)

Abstract

Molecular dynamics simulations were carried out to investigate physical sputtering of Fe(100) substrate due to energetic ion bombardments. Repulsive interatomic potentials at short internuclear distances were determined with ab initio calculations using the density functional theory. Bohr potentials were fitted to the ab initio results on diatomic pairs (Ar-Fe, Fe-Fe) and used as repulsive screened Coulombic potentials in sputtering simulations. The fitted-Bohr potentials improve the accuracy of the sputtering yields predicted by molecular dynamics for sputtering of Fe(100), whereas Molière and ZBL potentials were found to be too repulsive and gave relatively high sputtering yields. In spite of assumptions and limitations in this simulation work, the sputtering yields predicted by the molecular dynamics method were in fairly good accordance with the obtainable experimental data in absolute values as well as in manner of the variation according to the incident energy. Threshold energy for sputtering of Fe(100) substrate was found to be about 40 eV. Additionally, distributions of kinetic energies of sputtered atoms and their original depths could be obtained.

Keywords: Molecular dynamics simulation, Sputtering, Ion bombardment, Fe

1. 서 론

플라즈마를 이용한 증착공정이나 식각공정을 상세히 파악하기 위해서는 플라즈마의 발생원리와 거시적 거동에 대한 이해와 더불어, 기판 표면에서 일어나는 하전입자들의 충돌과 이에 수반되는 반응에 대한 미시적 관점의 이해가 필요하다. 특히, 나노스케일의 미세구조를 구현하기 위하여 국내·외 반도체 제조업체와 연구기관에서는 원자·분자단위의 박막증착(ALD: atomic layer deposition)과 식각(ALET: atomic layer etching) 공정에 관한 연구를 활발히 수행하고 있는데, 이러한 나노박막공정에서는 원자 하나하나의 거동을 이해하고 관찰하는 것

이 중요하다. 이와 관련하여 최근에는 ToF-SIMS와 같은 입자-빔 기법을 이용한 원자단위의 실험적 분석법이 적용되고 있으며, 분자동역학(MD: molecular dynamics)을 이용한 이론적인 연구 또한 활발히 시도되고 있다¹⁻³⁾.

분자 동역학은 원자 수준에서 이용되는 시뮬레이션 기법으로서 원자들간의 상호작용을 기하학적 함수로 표현하고 시스템 내에 있는 모든 원자들에 대한 운동방정식을 동시에 계산함으로써 시간의 흐름에 따른 원자들의 거동과 에너지의 변화를 파악할 수 있다. 이러한 결과를 근거로 하여 재료의 거시적 물성과 물리적, 화학적 반응에 대한 예측이 가능하다⁴⁾.

분자 동역학을 이용한 전산모사 기법은 플라즈마 이온의 충돌과 이로 인한 스퍼터링 또는 증착 현상

*Corresponding author. E-mail : dhkim2@kmail.kimm.re.kr

을 연구하는데 유용하게 이용되고 있는데, 이온의 충돌로 인한 기판 표면의 형상변화와 스퍼터링 yield, sticking coefficient 등을 계산할 수 있다. 본 논문에서는 가장 널리 활용되는 순수 금속물질이며 자성 박막재료로 사용되는 철을 대상으로, 이온 충돌에 따른 스퍼터링 현상을 분자동역학 모사를 이용하여 해석한 결과를 기술한다.

2. 이론 및 기법

2.1 포텐셜 에너지 함수

분자동역학 모사는 원자간의 상호작용을 나타내는 포텐셜 에너지 함수(PEF: potential energy function)를 근거로 계산이 수행된다. 일반적으로 원자충돌에 대한 분자모델링에서는, 짧은 원자간 거리에서는 repulsive Coulombic 포텐셜을 적용하고 원자간 거리가 화학적 결합거리에 가까운 경우 재료의 결합특성과 벌크물성을 바탕으로 제안된 특정한 포텐셜 함수를 적용한다.

Coulombic 포텐셜함수는 원자핵간의 상호반발력을 나타내는데, 다음 식 (1)과 같이 스크리닝(screening) 함수를 포함한 형태로 이용된다.

$$U(r) = (Z_1 Z_2 e^2 / 4\pi\epsilon_0 r) \phi(r) \quad (1)$$

원자충돌 모사연구에 이용되는 스크리닝 함수는 다음과 같이 표현되는데,

$$\phi(r) = \sum_{k=1}^N c_k \exp(-b_k r/a) \quad (2)$$

하나의 항(N=1)을 가진 Bohr (또는, Bohn-Mayer) 포텐셜; 세 개의 항(N=3)으로 구성된 Molière 포텐셜; 네 개의 항(N=4)을 가진 Ziegler-Biersack-Littmark (ZBL) 포텐셜이 대표적으로 사용된다. 각 함수의 파라미터(b_k , c_k) 값과 스크리닝 길이(a)에 대한 정의는 참고문헌 5), 6)에 제시되어 있다.

이온과 기판원자 사이의 상호작용은 위와 같은 두 입자간의 Coulombic 포텐셜만으로 묘사되는데, 스퍼터링에 대한 분자모델링에서는 이온-원자간의 포텐셜 함수 선택에 따라 스퍼터링 yield의 절대값에 많은 차이가 날 수 있다⁷⁾. Karolewski는 이러한 문제점을 해결하고 보다 더 정확한 계산결과를 얻기 위해 density functional theory (DFT)에 근거한 전자구조 계산을 통하여 Cu와 Ni에 대한 비활성 가스 이온의 충돌 모사에 이용될 수 있는 Bohr 포텐셜을 제안하였다⁶⁾. 그는 Gaussian 03 프로그램을 이용한 계산에서 B3LYP exchange-correlation functional

을 사용하고 scalar relativistic effect는 2차 Douglas-Knoll-Hess (DKH2)법을 적용하여, 각 이온-원자 조합에서 입자간 거리에 따른 포텐셜 에너지 값을 얻었다. 본 연구에서도 동일한 방법을 이용하여 Ar-Fe와 Fe-Fe에 대한 포텐셜 값을 계산하고, 파라미터 fitting을 통해 분자모델링에 사용되는 Bohr 포텐셜 함수를 얻었다.

2.2 MD sputtering simulations

분자동역학 모사는 Kalypso package (version 2)를 이용하여 수행하였다⁸⁾. 수십 eV에서 수 keV에

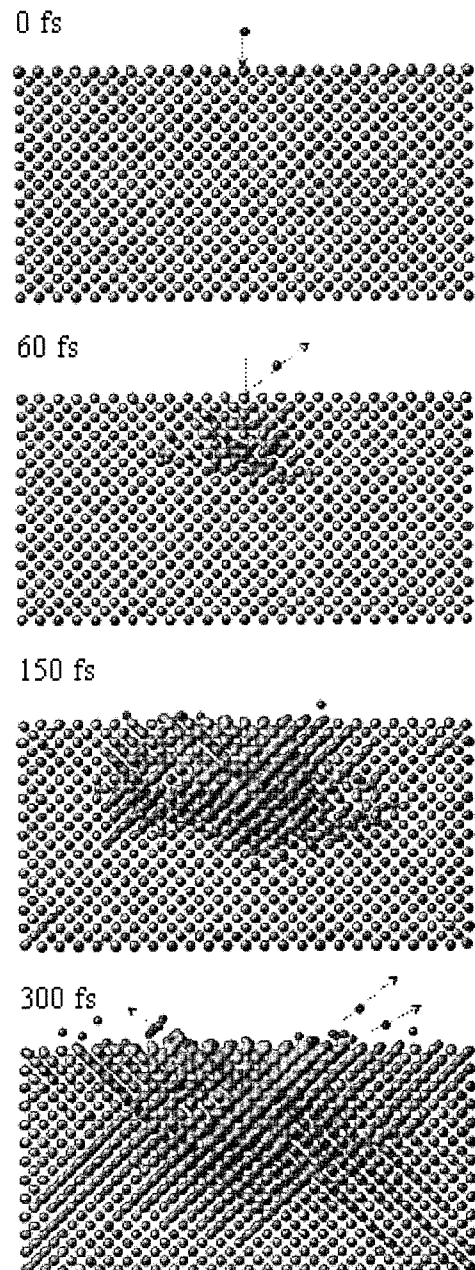


Fig. 1. Snapshot images of sputtering simulation of 1 keV Ar ion bombardment on Fe(100) surface.

Table 1. Simulation conditions for each ion impact energy

Impact energy (eV)	Simulation cell (unit cell)	Total No. of atoms	Δt_i (fs)	t_{end} (ps)	Total No. of impacts
30 / 40	12 × 12 × 6	2047	0.40 / 0.35	1	2145
50 / 70	14 × 14 × 7	3172	0.30 / 0.27		
100	18 × 18 × 9	6526	0.25	3	1035
200	20 × 20 × 10	8851	0.18		
500	22 × 22 × 11	11672	0.10		
1000	24 × 24 × 12	15037	0.07	5	
2000	30 × 30 × 15	28876	0.05		
5000	44 × 44 × 18	73323	0.03	7	630
7000	52 × 52 × 18	102043	0.025		

이르는 운동에너지를 지닌 Ar이온을 Fe(100) 기판에 수직으로 입사시켜 기판원자의 거동과 스퍼터링 현상을 관찰하였다. 그림 1은 그 한 예를 도시한 것으로, 1 keV의 입사에너지를 지닌 Ar이온이 기판에 충돌한 후 시간에 따른 원자들의 위치변화를 나타낸다. 기판원자간(Fe-Fe)의 상호결합력은 many-body tight-binding 포텐셜 함수를 적용하여 묘사되며, 포텐셜의 cut-off 거리는 4.3 Å으로 하였다. 가까운 원자간 거리에서의 상호반발력은 앞에서 언급한 Bohr 포텐셜을 이용하는데, 두 포텐셜 함수간의 interpolation은 0.7~1.7 Å 영역에서 적용되었다. 표 1은 각 입사에너지에서의 시뮬레이션 셀의 크기와 초기 적분시간간격, 총 묘사시간, 그리고 총 충돌횟수를 나타낸다. 기판 중앙에 위치한 BCC구조 (100) 면의 대표영역을 균등 분할하여 이온의 충돌위치를 설정하였다. 충돌 후 표면원자가 기판표면에서 이탈하여 8 Å 이상 멀어지면 스퍼터링된 것으로 간주하였으며, 경계조건을 설정하지 않았기 때문에 시뮬레이션 셀의 가장자리에서 이탈한 원자는 통계처리에서 제외시켰다.

3. 결과 및 고찰

3.1 이온-원자간 Coulombic 포텐셜 함수의 영향

원자간 거리 0.5~2.0 Å 범위에서 Ar-Fe, 그리고 Fe-Fe 원자간의 포텐셜 에너지를 Gaussian을 이용한 전자구조 계산을 통해 얻었다. Ar-Fe에 대해선 5가지의 spin state를, Fe-Fe에 대해선 7가지의 spin state를 고려하여 계산을 실행한 결과를 그림 2에 나타냈다. 비교를 위해 전통적인 스퍼터링 분자모델링 연구에서 사용되는 Molière 포텐셜과 ZBL 포텐셜 함수의 곡선을 같이 도시하였다. 스크리닝 길이(식 2의 a)에 대한 조정(scaling)은 Molière 포텐셜에서는 일반적으로 이용되는 $\times 0.8$ 을 적용하고,

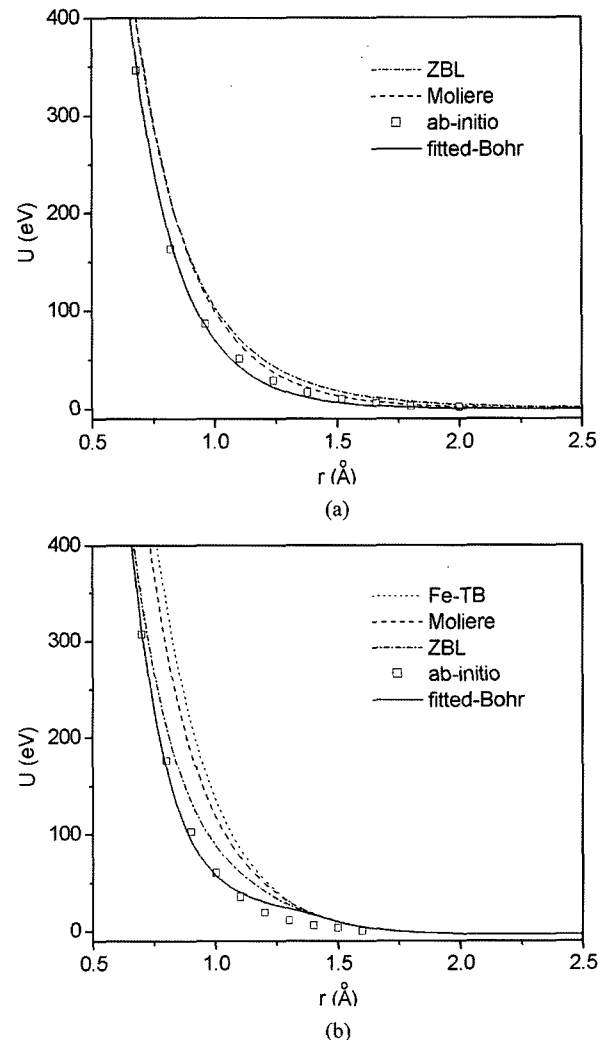


Fig. 2. Repulsive interatomic potentials for (a) Ar-Fe, (b) Fe-Fe interactions.

ZBL 포텐셜에서는 Fe에 대한 Doppler broadening 해석결과¹⁰⁾에 근거한 $\times 0.91$ 을 채택하였다.

그림 2(a)에 나타낸 바와 같이 전자구조 계산 결과와 비교해 보면, 상기한 두 개의 포텐셜이 이온

과 기관원자간의 과도한 반발(repulsion)을 야기하고 그에 따라 스퍼터링 해석결과에 영향을 미칠 것으로 예상된다. Shapiro와 Lu는 $Ar^+ \rightarrow Cu(100)$ 시스템에 대한 분자모델링 해석을 통해 약 0.7 Å에서의 포텐셜 크기가 스퍼터링 yield에 직접적인 상관관계가 있음을 보고하였다⁷⁾. 본 연구에서는 보다 신뢰성있는 분자모델링을 위해 전자구조 계산결과값에 Bohr 포텐셜함수를 대응시켜 각 파라미터를 결정하였다.

$$\phi(r) = 0.49672\exp(-3.8706r) \text{ for Ar-Fe,} \quad (3)$$

$$\phi(r) = 0.66609\exp(-4.8513r) \text{ for Fe-Fe} \quad (4)$$

그림 2(b)에 나타난 Fe-Fe간의 포텐셜 함수 곡선을 보면 1.2~1.5 Å의 범위에서 전자구조 계산값과 상대적으로 큰 차이를 보인다. 이는 원자간의 거리가 1 Å 이하로 짧을 때는 Bohr 포텐셜(식 4)이 적용되지만, Fe의 결합길이에 가까워지면 tight-binding 포텐셜을 사용하여야 하기 때문에 두 포텐셜간의 interpolation이 행해진 결과이다.

위의 Bohr 포텐셜과 Molière, ZBL 포텐셜 함수를 이용하여 스퍼터링 모사를 수행한 결과를 표 2에 나타냈다. 이상적 가정을 바탕으로 한 시뮬레이션의 한계와 실험측정상의 오류 등으로 인하여 계산값이 실험적으로 측정된 값과는 정량적 차이를 보이지만, 두 가지 입사에너지에서 모두 Bohr 포텐셜을 적용했을 때 실험치에 가까운 결과가 얻어졌다. 이는 앞에서 언급했듯이, 이온-원자간의 repulsive 포텐셜을 감안하면 예측 가능한 결과이다. 즉, Molière 포텐셜과 ZBL 포텐셜 함수는 이온-원자간의 반발력을 과도하게 모사하기 때문에 충돌에 따른 기관원자들의 움직임이 보다 급격해지고 그에 따라 스퍼터링 yield가 크게 예측된다. 한편, Molière 포텐셜과 ZBL 포텐셜의 결과차이는 Ar-Fe간의 포텐셜보다는 기관 원자간(Fe-Fe)의 상호작용에 관한 포텐셜 차이(그림 2(b))에 의존한 것으로 판단된다. 이온충돌 후 기관에 전달된 운동에너지는 기관내부 원자들의 연속적인 collision cascade를 통해 퍼져나 가는데, 이 과정에서 Fe원자간의 상호반발력이 클 경우 표면 원자들이 backscattering되어 스퍼터링될 확률이 커지기 때문이다.

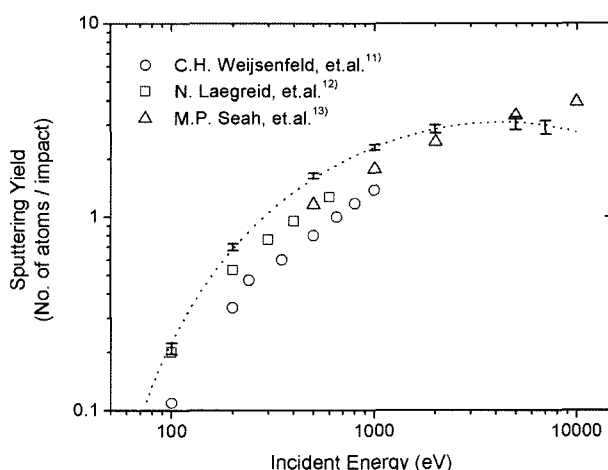


Fig. 3. Sputtering yields of Fe(100) according to incident energy of Ar ion.

3.2 스퍼터링 모사 결과

시뮬레이션을 통해 얻은 Ar이온의 입사에너지에 따른 스퍼터링 yield의 변화를 그림 3에 나타냈다. 실험적으로 측정된 값들(Laegreid¹²⁾ 또는 Seah¹³⁾과 비교해보았을 때, 100 eV에서 5 keV까지의 넓은 에너지 범위에서 전체적인 경향뿐만 아니라 정량적인 수치에서도 20~30% 정도의 오차만을 보인다. 이는 시뮬레이션과 실험측정상의 차이를 감안하면 매우 고무적인 결과로 판단된다. 이온의 입사에너지가 30 eV 이하인 경우 스퍼터링되는 원자가 하나도 나타나지 않았으며, 40 eV에 대한 모사에서 16개의 원자가 스퍼터링(Yield ≈ 0.007)되어 Fe(100)표면의 스퍼터링에 필요한 개시(threshold) 에너지는 약 40 eV로 예측되었다.

한편, 계산을 통해 얻은 스퍼터링 yield는 입사에너지가 5 keV일 때 최대값(≈3.05)을 나타냈으며 보다 큰 에너지에서는 약간 감소하는 경향을 나타냈다. 이러한 경향은 스퍼터링에 대한 대부분의 실험에서도 관찰되는 결과인데, 이론적으로는 이온이 아주 빠른 속도로 기관을 통과하면 원자핵 충돌 단면적(nuclear stopping cross section)이 감소하고 electronic stopping과 같은 비탄성적 에너지 손실이 나타나기 때문이라고 설명된다¹⁴⁾. 본 연구에서는 비탄성적 충돌을 고려하지 않았으므로 탄성충돌 단면적 감소가 주된 원인으로 판단되며, 완벽한 결정구

Table 2. Comparison of sputtering yields predicted by MD simulations for energetic ion bombardments on Fe(100)

Impact energy	Bohr	Molière	ZBL	Exp.
100 eV	0.210 ± 0.014	0.292 ± 0.016	0.260 ± 0.015	0.11 ¹¹⁾ , 0.20 ¹²⁾
1 keV	2.294 ± 0.078	2.915 ± 0.089	2.632 ± 0.087	1.37 ¹²⁾ , 1.767 ¹³⁾

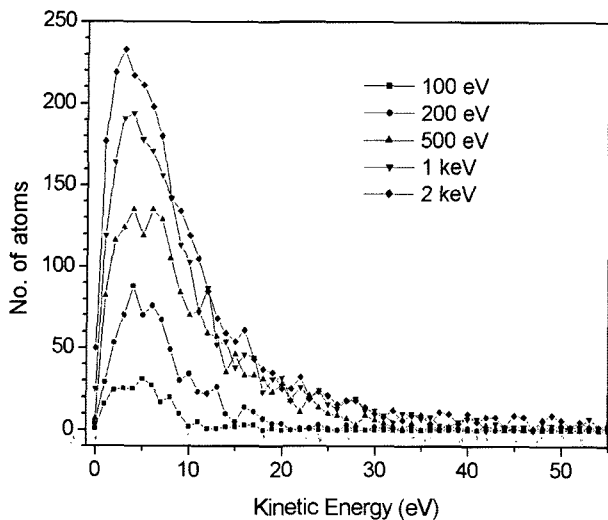


Fig. 4. Kinetic energy distribution of sputtered atoms.

조를 지닌 Fe(100) 표면에 대한 이온충돌을 대상으로 하였기 때문에 실험값보다는 낮은 입사에너지 (5 keV)에서 스퍼터링 yield의 최대치가 나타난 것으로 생각된다.

시뮬레이션을 이용하면 실험적으로 측정하기 어려운 다양한 분석자료를 얻을 수 있는데, 그림 4는 스퍼터링된 Fe원자의 운동에너지 분포를 나타낸다. 이온의 입사에너지가 커질수록 10 eV 이상의 비교적 큰 운동에너지를 지닌 원자들이 많이 관찰되지만, 최대 분포를 보이는 에너지 수준은 약 3~5 eV로 거의 변화하지 않음을 알 수 있다. 이는 Fe의 sublimation energy(4.34 eV)¹⁵⁾에 상응하는 값으로, Fe 원자가 이에 해당되는 운동에너지를 얻게 되었을 때 표면에서 이탈된다는 사실을 말해준다. 표 3은 스퍼터링된 원자들의 원래 위치를 되짚어보으로써 그 깊이 분포를 알아본 결과이다. 예상대로 대부분이 표면에서 이탈된 원자로 확인되었지만, 2 keV 이상의 운동에너지를 지닌 이온이 충돌할 경우 스퍼터링된 원자들 중 15% 이상이 표면 아래층으로부터 발생됨을 알 수 있다. 그리고 각 층에서 스퍼터링된 원자들의 평균 운동에너지를 계산해 본 결과, 깊은 곳에서 튀어나온 원자들이 보다 큰 운동에너지를 지니고 있음을 확인하였다.

4. 결 론

본 연구에서는 분자동력학을 이용하여 이온 충돌로 인한 Fe(100) 기판의 스퍼터링 현상을 모사하였다. Density functional theory에 근거한 전자구조 계산을 통하여 이온 또는 기판원자간의 포텐셜 에너지를 얻은 후, 계산값에 Bohr 포텐셜 함수를 대응시켜 분자모델링에 필요한 짧은 거리에서의 원자간 상호반발력을 묘사하였다. 스퍼터링 시뮬레이션에서 널리 이용되는 Molière 포텐셜이나 ZBL 포텐셜 함수를 적용할 경우 과도한 반발력으로 인하여 스퍼터링 yield가 큰 차이를 보였지만, 여기서 제한된 Bohr 포텐셜 함수를 적용해 본 결과 실험치에 가까운 값을 얻을 수 있었다. 계산상의 한계에도 불구하고 넓은 이온 에너지 범위(≤5 keV)에서 전체적인 경향뿐만 아니라 정량적인 수치에서도 비교적 정확한 예측이 가능했다. 더불어 시뮬레이션을 이용하여 Fe(100)표면의 스퍼터링 threshold 에너지(40 eV)와 스퍼터링된 입자들의 운동에너지 분포 및 초기 위치 등에 대한 정보를 손쉽게 얻을 수 있었다.

참고문헌

1. D.-H. Kim, G.-H. Lee, S. Y. Lee, D. H. Kim, *J. Cryst. Growth*, 286 (2006) 71.
2. L. A. Marques, M. Jaraiz, J. E. Rubio, J. Vicente, L. A. Bailon, J. Barbolla, *Materials Sci. Technol.*, 13 (1997) 893.
3. K. Beardmore, N. Gronbech-Jensen, *Phys. Rev. E*, 57 (1998) 7278.
4. D. Frenkel, B. Smit, *Understanding Molecular Simulation: From Algorithm to Application*, Academic Press, New York, (1996).
5. M. T. Robinson; in R. Behrisch (Ed.), *Sputtering by Particle Bombardment I*, Springer-Verlag, Germany, 1981.
6. M. A. Karolewski, *Nucl. Instr. and Meth. B*, 243 (2006) 43.
7. M. H. Shapiro, P. Lu, *Nucl. Instr. and Meth. B*, 215 (2004) 326.
8. M. A. Karolewski, *Nucl. Instr. and Meth. B*, 230

Table 3. Probability of depth origins of sputtered atoms

Impact energy	100 eV	200 eV	500 eV	1 keV	2 keV	5 keV	7 keV
Layer 1 (surface)	97.7	96.0	90.6	85.9	84.2	80.4	79.7
Layer 2	2.3	4.0	8.9	12.8	13.2	14.6	15.7
Layer 3			0.4	1	1.7	2.8	2.9
Under Layer 4			0.1	0.2	0.9	2.2	1.7

- (2005) 402.
9. M. A. Karolewski, *Radiat. Eff. Def. Solids*, 153 (2001) 239.
 10. N. Stritt, J. Jolie, M. Jentschel, H. G. Börner, C. Doll, *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol*, 105 (2000) 71.
 11. C. H. Weijnsfeld, A. Hoogendoorn, M. Koedam, *Physica*, 27 (1961) 763.
 12. N. Laegreid, G. K. Wehner, *J. Appl. Phys*, 32 (1961) 365.
 13. M. P. Seah, C. A. Clifford, F. M. Green, I. S. Gilmore, *Surf. Interface Anal*, 37 (2005) 444.
 14. K. Wittmaack, *Phys. Rev. B*, 68 (2003) 235211.
 15. J. F. Ziegler, J. P. Biersack, *SRIM-2003 Tables*, srim.com, Annapolis, MD, USA, 2003.