

글로우방전 질량분석법을 이용한 구리 박막내의 미량불순물 분석: 음의 기판 바이어스에 의한 불순물원소의 농도변화

임재원[†] · Minoru Isshiki
· 동북대학 다원물질과학연구소
(논문접수일 : 2004년 9월 2일)

Trace impurity analysis of Cu films using GDMS: concentration change of impurities by applying negative substrate bias voltage

Jae-Won Lim[†] and Minoru Isshiki

Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University, Sendai 980-8577, Japan
(Received September 2, 2004)

요 약

본 논문은 글로우방전 질량분석법(Glow Discharge Mass Spectrometry: GDMS)을 이용하여 구리 박막내의 미량 불순물의 농도분석과 음의 기판 바이어스에 대한 구리 박막내의 불순물의 농도변화에 대해서 고찰하였다. 구리 박막은 실리콘 기판 위에 비질량 분리형 이온빔 증착장비를 이용하여 기판 바이어스를 걸지 않은 경우와 -50 V의 기판 바이어스를 걸은 상태에서 증착하였다. 전기를 통하지 않는 분석 샘플의 경우, 직류(DC) GDMS에 의한 분석시, 샘플 표면에서의 charge-up 효과에 의해 분석에 어려움이 있었지만, 본 실험에서는 간편하게 분석이 가능하도록 샘플을 알루미늄 포일(foil)로 감싸서 구리 박막으로부터 실리콘 기판 뒤의 샘플 홀더까지 전기적 접촉이 이루어지도록 하였다. 구리 타겟과 증착된 구리 박막들에 대한 GDMS 분석결과에 의해서, 전체적으로 박막내의 불순물의 양이 음의 기판 바이어스에 의해 줄어들었으므로 구리 박막의 전체 순도를 높일 수 있다는 것을 알게 되었다. 음의 기판 바이어스에 의한 불순물들의 농도변화는 각각의 불순물의 이온화 포텐셜의 차이에 의한 것으로, 박막 증착시 플라즈마내의 Penning ionization effect와 본 논문에서 제시한 이온화 과정에 의해 각 불순물의 농도 변화가 설명되어질 수 있었다. 또한, 기판 위에서의 구리 이온들의 충격에 의한 cleaning effect도 박막내의 불순물의 농도변화에 기여했다고 판단된다.

주제어 : 이온빔 증착, 구리, 불순물, 기판 바이어스, 글로우방전 질량분석

Abstract

Glow discharge mass spectrometry(GDMS) was used to determine the impurity concentrations of the deposited Cu films and the 6N Cu target. Cu films were deposited on Si (100) substrates at zero substrate bias voltage and a substrate bias voltage of -50 V using a non-mass separated ion beam deposition method. Since dc GDMS has a little difficulty to apply to thin films because of the accompanying non-conducting substrate, we have used an aluminum foil to cover the edge of the Cu film in order to make an electrical contact of the Cu film deposited on the non-conducting

substrate. As a result, the Cu film deposited at the substrate bias voltage of -50 V showed lower impurity contents than the Cu film deposited without the substrate bias voltage although both the Cu films were contaminated during the deposition. It was found that the concentration change of each impurity in the Cu films by applying the negative substrate bias voltage is related to the difference in their ionization potentials. The purification effect by applying the negative substrate bias voltage might result from the following reasons: 1) Penning ionization and an ionization mechanism proposed in the present study, 2) difference in the kinetic energy of accelerated Cu⁺ ions toward the substrate with/without the negative substrate bias voltage.

Key Words : ion beam, copper, impurity, substrate bias voltage, glow discharge mass spectrometry

1. 서 론

ULSI용 배선재료로서 기존의 알루미늄에 비하여 상당히 낮은 비저항값과 전기적 이동(electromigration)에 대한 내성이 우수한 구리는 고집적화와 초고속화가 진행되고 있는 박막 소자에 적용시킬 재료로 도입되었다 [1]. 구리의 박막화에 있어서는 구리 bulk의 비저항값(1.67 $\mu\Omega$ cm)에 가까운 가능한 낮은 비저항값을 갖는 구리 박막을 제작하는 것이 요구되어지고 있다. 구리 박막의 비저항값을 감소시키기 위해서는 불순물이 적은 고순도 구리 박막의 제조가 필요하게 되었고 이러한 고순도 구리 박막은 또한 구리의 표면산화를 억제시키는데 효과가 있다고 보고되고 있다 [2]. 하지만, 지금까지 보고된 구리 박막의 특성에 관한 문헌들 중 구리 박막내의 미량불순물의 분석과 순도에 관한 문헌은 보고되지 않았는데, 이것은 박막내의 미량불순물의 분석에 있어서 정량적인 분석의 어려움에 기인했다고 판단된다.

최근, 원소의 분석분야에는 미량원소분석의 정확도를 높이는 것이 요구되어지는데, 글로우방전 질량분석법(Glow Discharge Mass Spectrometry: GDMS)은 다른 질량분석법에 비해 약 0.01 ppm의 미량단위까지 대부분의 원소들에 대해 정량적인 분석을 가능하게 하는 분석법으로 알려져 있다 [3]. 또한, 분석 시료에 대한 어떤 특별한 화학적 과정을 거치지 않고 고체 상태의 직접적인 분석이 가능하므로 상당히 유용하다 [4]. 하지만, 전기를 통하지 않는 샘플의 경우, 직류(DC) GDMS에 의한 분석으로는 샘플 표면에서의 charge-up 효과에 의해 분석상의 어려움이 있었다. 이를 극복하기 위해서 고주파(RF)

GDMS의 개발 [5,6]과 이차 음극(secondary cathode) 재료의 이용 [7,8] 등의 연구가 이루어지고 있지만, RF GDMS의 경우, 장비가 보편화되지 않았고 RF에 의해 발생된 열에 의한 샘플의 손상과 샘플 두께에 따른 분석감도의 영향 등의 문제점을 야기하고 있다 [8]. 이차 음극 재료의 경우도, 공정이 복잡하고 이차 음극 재료로부터의 불순물의 유입 등의 문제가 발생하고 있다 [9]. 본 실험에서 사용된 실리콘 기판 위의 구리 박막의 경우에는, 위의 방법들보다 간편하게 분석이 가능하도록 샘플을 알루미늄 포일(foil)로 감싸서 구리 박막으로부터 실리콘 기판 뒤의 샘플 홀더까지 전기적 접촉이 이루어지도록 하였다. 또한 구리 박막의 타겟으로 쓰인 99.9999% 구리 bulk에 대해서도 구리 박막과의 순도 비교를 위해 분석하였다. 본 논문에서는 GDMS를 이용하여 구리 박막내의 미량불순물의 농도분석과 음의 기판 바이어스에 대한 구리 박막내의 불순물의 농도변화에 대해서 고찰하였다.

2. 실험 방법

본 실험에서 이용된 비질량 분리형 이온빔 증착 장비의 자세한 설명은 이미 다른 논문에서 보고되었다 [10]. 고진공(3×10^{-5} Pa) 챔버내에 플라즈마 여기용 고주파 구리 코일(5 turns, 57.5 mm inner diameter)이 설치되어 있고 그 중심부에 봉상형 구리 타겟(99.9999%)이 놓여 있다. 실리콘(100) 기판은 아세톤으로 초음파 세척한 후, 5% 불산(HF) 용액으로 표면 산화막을 제거하였다. 실리콘 기판과 타겟의 거리는 35 mm부터 150 mm까지 조절가능하나 증착 속도의 향상을 위해 가장 가까운 거리인 35 mm에

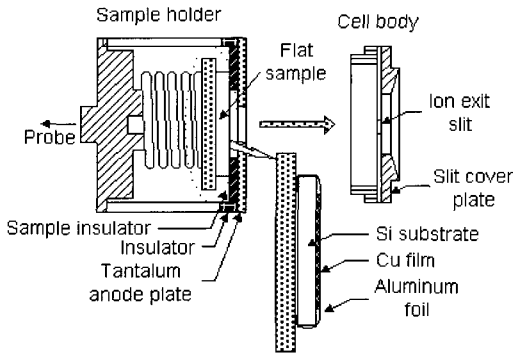


Fig. 1. Schematic diagram of the sample holder and the cell body.

서 박막을 증착하였다. 박막을 증착시키는 순서로는, 챔버내에 고순도(99.9995%)의 아르곤 가스를 주입시켜 9 Pa을 유지시킨 후, 고주파 전원(260 W)에 의해 아르곤 플라즈마를 생성시킨다. 이때 구리 타겟에 직류 마이너스 전압(-300 V)을 걸어줌으로써 이온화된 아르곤에 의해 구리 타겟이 스퍼터링되고 스퍼터링 현상에 의해 방출된 구리중성원자와 구리 이온, 또는 아르곤입자들이 실리콘 기판에 증착되어진다. 또한 음의 기판 바이어스를 걸어줌으로써 구리 이온들의 증착이 가속화되어진다.

GDMS(VG-9000: VG Elemental) 분석시, 편평한 표면을 가진 샘플의 질량분석에 이용되는 플랫폼(flat cell)의 구조를 그림 1에 나타냈다. 플랫폼은 좌측의 샘플 홀더와 우측의 셀 바다로 이루어

Table 1. Analytical conditions of glow discharge mass spectrometry.

| dc GDMS | Working conditions |
|----------------------------|--------------------|
| Cell type | Mega Flat cell |
| Crater diameter/mm | 15 |
| Accelerating voltage | 8 kV |
| Glow discharge potential | 0.5 kV |
| Sample current | 3 mA |
| Calibration/RSF set | Standard set |
| Number of scan point | 60 |
| DAC step size in peak scan | 6 |
| Faraday integration time | 160 ms |
| Daly integration time | 200 ms |

져 있으며, 위에서 언급한 것처럼, 실리콘 기판 위의 구리 박막과 샘플 홀더와의 전기적 접촉을 위해 알루미늄 포일이 사용되었다. GDMS 분석을 위한 시료로써 구리 bulk와 구리 박막을 준비하였는데, 구리 bulk는 25 mm 직경의 원형으로 표면 불순물을 제거하기 위해 전해연마($H_2O : C_2H_5OH : H_3PO_4 = 2 : 1 : 1$ 용액)를 하였다. 구리 박막은 실리콘(100) 기판 위에 20 mm 직경의 원형으로 기판 바이어스 0 V와 -50 V에서 60분간 증착하였는데, 이때 -50 V는 이전의 실험결과로부터 가장 우수한 특성을 보였던 기판 바이어스에서 증착된 구리 박막을 근거로 하였다 [11]. GDMS 분석시의 조건을 표 1에 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

표 2는 타겟으로 쓰인 구리 bulk와 0 V와 -50 V의 기판 바이어스에서 증착된 구리 박막들에 대한 미량불순물 원소들의 농도분포를 나타낸 것이다. 모든 데이터는 Fe matrix 원소에 의해 결정된 표준 RSF(Relative Sensitivity Factors, x/Fe)값에 의해 보정되었다 [12]. 구리 bulk의 경우는 99.9994 %의 순도를, 0 V와 -50 V에서 증착된 구리 박막들의 경우는 각각 99.9387 % 와 99.9970 %의 순도를 보이고 있다. GDMS 분석에 의한 불순물농도의 평가에서 주의해야 하는 부분은, 경원소나 가스성분원소들(C, N, O 등)의 경우 분석시 챔버내의 잔류가스로부터의 유입에 의해 실제 불순물의 양보다 많아진다는 점이다. 특히, 구리 bulk의 경우는 비록 잔류가스로부터의 불순물의 유입이 적을지라도 구리 박막에 비해 상당한 영향을 받을 수 있게 된다. 또한, 각각의 원소의 RSF값이 1.0-2.5 범위를 벗어날 경우, RSF값에 의해 보정된 데이터의 신뢰성이 1.0-2.5 범위내의 값보다 떨어지게 되는데 [12], 질소와 산소의 경우가 특히 심하게 벗어나 있는 경우로 각각 35.0 ± 10.0 과 50.0 ± 10.0 의 높은 RSF값을 갖고 있으므로 이 RSF값에 의해 보정된 데이터의 분석에는 신뢰성에 문제를 가지고 있으므로 특히 주의를 해야한다. 따라서, 본 실험에서는 이러한 원소들의 경우 정량분석보다는 상대적인 변화에 주안점을 두었다. 탄소, 질소 그리고 산소 성분을 제외하게

Table 2. Impurity concentrations of the Cu target and the Cu films deposited at VS = 0 and -50 V.

| Isotope | Cu target | Cu film (0V) | Cu film (-50V) |
|-----------------------------------|------------|--------------|----------------|
| ¹² C | 4.62 | 389 | 18 |
| ¹⁴ N | 0.32 | 12.6 | 1.54 |
| ¹⁶ O | 0.20 | 188 | 1.90 |
| ²³ Na | 0.01 | 0.32 | 0.38 |
| ²⁴ Mg | <0.006 | 0.03 | 0.02 |
| ²⁷ Al | 0.02 | 0.18 | 0.13 |
| ²⁸ Si | 0.09 | 8.83 | 0.41 |
| ³¹ P | <0.001 | 6.82 | 0.09 |
| ³² S | <0.003 | 1.74 | 0.42 |
| ³⁵ Cl | 0.024 | 2.64 | 0.77 |
| ³⁹ K | <0.004 | 0.06 | 0.14 |
| ⁴⁴ Ca | <0.002 | 0.16 | 0.23 |
| ⁴⁸ Ti | <0.001 | 0.04 | <0.005 |
| ⁵⁵ Mn | <0.001 | 0.02 | 0.03 |
| ⁵⁶ Fe | 0.01 | 0.14 | 0.19 |
| ⁶⁰ Ni | <0.004 | 0.54 | 0.56 |
| ⁶⁸ Zn | 0.011 | 0.10 | 0.25 |
| ⁷⁵ As | 0.008 | 0.41 | 0.09 |
| ⁹⁰ Zr | <0.001 | 0.02 | 0.03 |
| ⁹⁸ Mo | <0.001 | 0.03 | 0.08 |
| ¹⁰⁷ Ag | 0.016 | 0.35 | 0.57 |
| ¹¹¹ Cd | 0.012 | 0.08 | 0.25 |
| ¹²¹ Sb | <0.002 | 0.79 | 0.25 |
| ¹³⁰ Te | 0.019 | 0.04 | 0.27 |
| Purity (mass %) | ≈99.9994 % | ≈99.9387 % | ≈99.9970 % |
| Purity (mass %) (except C,N,O) | ≈99.9999 % | ≈99.9976 % | ≈99.9991 % |

되면 구리 박막들의 순도가 상당히 증가하게 됨을 알 수 있는데, 이는 박막내에 차지하는 불순물의 양이 이러한 원소들에 많이 의존한다는 것을 알 수 있다. GDMS 분석결과에 의해, 음의 기판 바이어스를 걸어줌으로써 박막내의 불순물의 양이 줄어 구리 박막의 전체 순도를 높일 수 있다는 것을 알게 되었다.

이전 실험결과 [11]에서 기판 바이어스를 걸지 않았을 때의 비저항값은 $5.0 \pm 0.34 \mu\Omega\text{cm}$ (박막 두

께: 약 450 nm)였고 -50 V의 기판 바이어스에서 $1.8 \pm 0.1 \mu\Omega\text{cm}$ (박막 두께: 약 350 nm)의 비저항값을 보였는데, 이러한 비저항값의 변화는 주로 박막의 밀도 및 미세구조에 기인한다. 기판 바이어스를 걸지 않은 박막의 비저항값이 높았던 주된 원인은 원주형 모양의 주상조직(columnar structure)과 작은 결정립 및 낮은 박막 밀도를 들 수 있지만, 많은 영향을 미치지 못하는 못하지만 박막내에 함유된 많은 양의 탄소(389 ppm), 질소(12.6 ppm) 그리고 산소(188 ppm) 등의 영향도 무시할 수는 없다. 이러한 불순물들이 구리의 비저항값에 미치는 영향을 고려해보면 몇몇의 원소들이 구리 내에 고용되었을 경우 비저항값을 증가시키는 것으로 알려져 있다 [13]. 특히 산소의 경우 저항값을 증가시키는데 가장 큰 영향을 주는 원소중의 하나으로써, 실온의 경우 만약 구리 내부에 산소의 양이 100 ppm 함유되어 있다면 구리의 비저항값을 $0.2 \mu\Omega\text{cm}$ 이상 증가시킨다고 알려져 있다 [13]. 따라서, bulk의 비저항값에 가까운 낮은 박막을 얻기 위해서는 이러한 불순물들의 함유량에 의한 비저항값의 증가를 제어해야 할 것으로 사료된다.

또한, 표 2에서 보듯이, 기판 바이어스에 의한 구리 박막내의 불순물 농도 변화에 상당히 흥미로운 차이점을 발견하였는데, 이를 알기 쉽게 그림 2(a)와(b)에 요약하였다. 탄소, 질소, 산소, 인, 황, 그리고 염소의 불순물은 기판 바이어스를 걸지 않은 구리 박막에서 구리 bulk에 비해 상당히 증가하였지만 -50 V의 기판 바이어스에서 증착된 구리 박막에서는 뚜렷하게 감소했다는 것을 알 수 있다. 이에 비해서, 나트륨, 칼륨, 칼슘, 철, 그리고 몰리브덴 등의 경우는 미량의 변화로써 GDMS 분석시의 조건 등 감도에 따라 달라지겠지만, 위의 불순물들과 다른 경향을 보였는데, 기판 바이어스를 걸지 않은 구리 박막내에서 증가했던 불순물들이 -50 V의 기판 바이어스를 걸어줌으로써 보다 불순물 농도가 약간 증가하는 결과를 나타냈다. 여기서 생각되어지는 것은, 음의 기판 바이어스가 각각의 불순물에 대해 미치는 영향이 다르다는 점이며, 이것에 대한 분석으로 고찰되어진 것은 각각의 불순물의 이온화 상태, 즉 이온화 포텐셜과 관련이 있을 것으로 판단되었다. 불순물이 증착과정 중에 이온화가 된다면 이

RF 로우방전 질량분석법을 이용한 구리 박막내의 미량불순물 분석: 음의 기판 바이어스에 의한 불순물원소의 농도변화

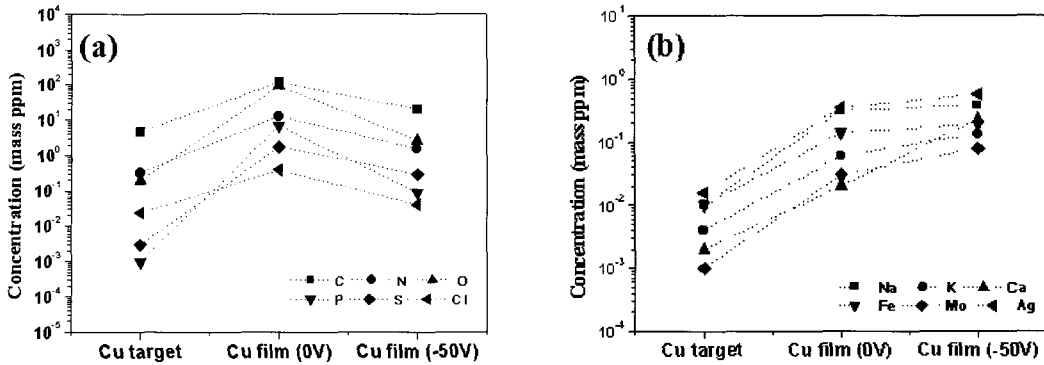
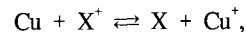


Fig. 2. Changes in the concentrations of the impurities between the Cu target and the Cu films deposited at VS = 0 V and -50 V.

온화된 불순물들은 음의 기판 바이어스에 의해 기판 쪽으로 가속화될 것이므로 이온화된 불순물의 농도가 증가할 수 있을 것이다. 고주파 방전 플라즈마(RF discharge plasma)내의 스퍼터링된 원자들의 이온화 과정은 주로 Penning ionization effect [14]에 의해 이루어진다. Penning ionization effect는 전자에 의해 여기된 준안정 상태의 Ar^* (11.53 eV 와 11.72 eV) [15]에 의한 Cu의 이온화 과정으로 다음과 같이 이루어진다. $Ar^* + Cu \rightarrow Cu^+ + Ar + e$, 여기서, 구리중성입자의 이온화 포텐셜(ionization potential)이 7.724 eV [16]이므로 Ar^* 에 의해서 충분히 이온화된다. 각각의 불순물의 이온화 포텐셜을 고찰해보면, 그림 3과 같이 기판 바이어스에 의한 불순물

의 농도 변화를 각 불순물의 이온화 포텐셜에 의해 이해하기 쉽게 표시될 수 있다. 가로의 점선을 기준으로 위쪽에 분포되어 있는 원소들은 구리 박막 내에서 기판 바이어스에 의해 증가된 불순물을 의미하며 기준선 아래쪽의 원소들은 기판 바이어스에 의해 감소된 불순물을 의미하게 된다. 이온화 포텐셜 영역은 Penning ionization 과정에 의해 Ar^* 의 이온화 포텐셜을 기준으로 불순물이 이온화되는 영역과 이온화되지 않는 영역으로 나누어지게 되며, 플라즈마 내에서 이온화된 불순물들은 기판 바이어스에 의해 가속되어 박막내의 불순물 농도를 증가시킬 것으로 생각된다. 하지만, 그림 3에서 보듯이, Ar^* 의 이온화 포텐셜의 좌측 영역에서의 모든 불순물들이 농도 증가의 결과로 나타나지 않았고 이 영역 또한 두 부분으로 나뉘는 것을 알 수 있다. 따라서, 플라즈마내의 Penning ionization 과정 이외의 다른 이온화 과정이 있을 것으로 판단되며, 본 실험에서 다음과 같은 이온화 과정을 도입해 보았다(그림 4 참조).



X는 불순물을 의미하며, 이온화된 X^+ 의 이온화 포텐셜이 Cu(7.724 eV)보다 높다면, X^+ 는 구리중성입자를 이온화시키고 자신은 중성입자로 되돌아갈 것이다. 또한 반대의 이온화 과정으로 이온화된 Cu^+ 가 낮은 이온화 포텐셜의 불순물들을 이온화시킬 것으로 보인다. 결과적으로 이온화 포텐셜 영역

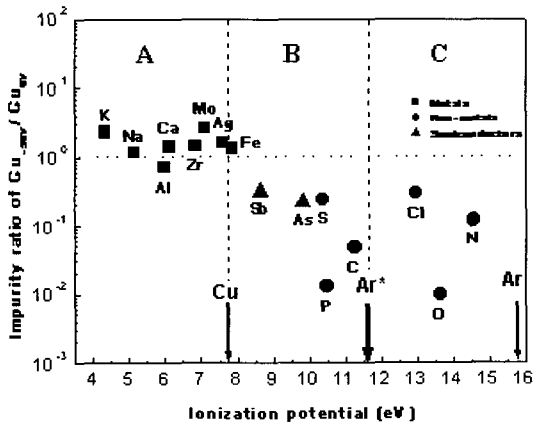


Fig. 3. Relation between impurity ratio and ionization potential in the Cu films deposited at VS = 0 V and -50 V.

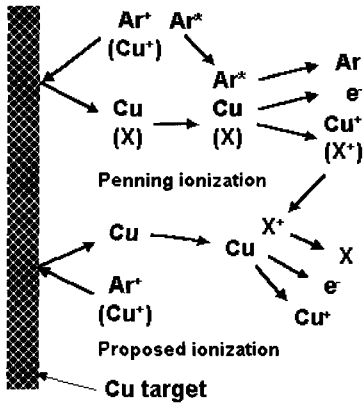
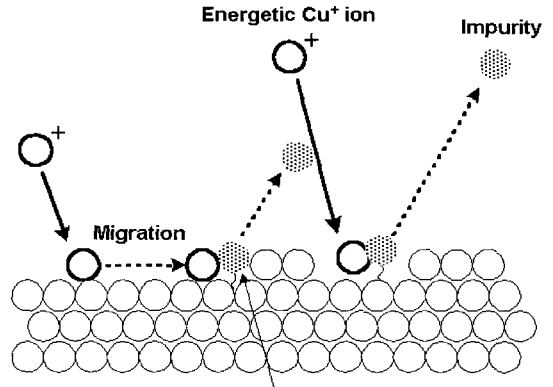


Fig. 4. Ionization processes in the discharge plasma: Penning ionization and a proposed ionization mechanisms.

은 세 영역으로 나누어지게 된다. 영역 A는 구리의 이온화 포텐셜(7.724 eV)보다 낮은 이온화 포텐셜 영역, 영역 B는 구리의 이온화 포텐셜과 Ar⁺(11.53 eV 와 11.72 eV)의 이온화 포텐셜 사이의 영역, 그리고 영역 C는 Ar⁺의 이온화 포텐셜보다 높은 이온화 포텐셜 영역을 의미한다. 영역 A에서의 불순물들은 Ar⁺ 뿐만 아니라 Cu⁺에 의해서도 이온화되기 때문에, 음의 기관 바이어스가 이온화된 불순물들을 끌어들이므로써 구리 박막내의 농도 증가로 이어진다. 영역 B는 Ar⁺에 의해 이온화되었던 불순물들이 Cu를 이온화시킴으로써 다시 중성입자로 돌아가게 되어 음의 기관 바이어스 영향을 받지 않게 된다. 영역 C에서는 불순물들이 이온화되지 않을 것으로 사료된다.

하지만, 위의 두 가지 이온화 과정에 의해 영역 A내의 불순물의 농도증가는 설명이 되지만, 영역 B와 C내에서 기관 바이어스에 의한 불순물들의 뚜렷한 감소에 대해서는 이온화 과정만으로는 설명되어 지지 않는다. 다만, 염소와 산소의 경우, 다른 불순물에 비해 음이온화 되기 쉬운 경향을 가지고 있으므로 증착 과정 중 플라즈마 내에서 음이온으로 될 가능성도 배제할 수 없다. 이 경우 음의 기관 바이어스는 음이온의 불순물들이 박막 내에 들어오는 것을 방지하는 역할을 하게 된다. 기관 바이어스에 의한 불순물 감소에 대한 메커니즘으로 보다 일반적인 관점에서 생각되어지는 것은, 기관 표면에서



Adsorption energy: 0.1 ~ 1.0 eV

Fig. 5. Schematic illustration of interactions between energetic incident atoms and the substrate.

의 구리 이온들의 충격에 의한 cleaning effect를 들 수 있다. 기관 표면에서의 이온 충격에 의한 불순물의 제거에 대한 개략도를 그림 5에 나타내었다. Takagi [17]에 의하면, 만약 증착되어지는 박막 표면에 물리적 또는 화학적으로 흡착되어 있는 불순물이 있다면 그들의 흡착에너지는 물리적인 경우, 대략 0.1 ~ 0.5 eV, 화학적인 경우, 대략 0.1 ~ 1.0 eV 이다. 영역 B와 C에 속하는 불순물의 경우 중성입자 상태로 증착이 이루어지게 되므로 영역 A에 속하는 불순물들이 이온화되어 음의 기관 바이어스에 의해 가속화된 상태로 증착되어지는 것보다 낮은 에너지 상태로 표면에 있을 확률이 높게 된다. 이 경우에 음의 기관 바이어스에 의해 가속화된 구리 이온들에 의한 cleaning effect가 클 것으로 판단되므로 이러한 불순물들을 표면으로부터 제거할 수 있을 것으로 보인다. 따라서 영역 B와 C에서의 불순물들의 농도 감소는 설명되어질 수 있다.

4. 결 론

본 논문에서는 GDMS를 이용하여 구리 박막내의 미량불순물의 농도 분석과 음의 기관 바이어스에 대한 구리 박막내의 불순물의 농도 변화에 대해서 고찰하였다. GDMS 분석결과에 의해, 음의 기관 바이어스를 걸어줌으로써 박막내의 불순물의 양이 줄어 구리 박막의 전체 순도를 높일 수 있다는 것을

알게 되었다. 또한 탄소, 질소, 산소, 인, 황, 그리고 염소의 불순물은 기관 바이어스를 걸지 않은 구리 박막에서 상당히 증가하였지만 -50 V에서 증착된 구리 박막에서는 뚜렷하게 감소했다는 것과, 이에 비해서, 나트륨, 칼륨, 칼슘, 철, 그리고 폴리브덴 등의 경우는 기관 바이어스를 걸지 않은 구리 박막 내에서 증가했던 불순물들이 -50 V의 기관 바이어스를 걸어줌으로써 보다 불순물 농도가 증가하는 결과를 얻었다. 이것은 각각의 불순물의 이온화 포텐셜의 차이에 의한 것으로, 박막 증착시 플라즈마 내의 Penning ionization 과정과 본 논문에서 제시한 이온화 과정에 의해 각 불순물의 농도 변화가 설명되어질 수 있다. 또한, 기관 위에서의 구리 이온들의 충격 효과에 의한 cleaning effect에 의해 박막내의 불순물의 농도가 감소되었다고 판단된다.

참 고 문 헌

- [1] C. A. Chang and C. K. Hu, *Appl. Phys. Lett.* **57**, 617 (1990).
- [2] M. O'Reilly, X. Jiang, J. T. Beechinor, S. Lynch, C. Ní Dheasuna, J. C. Patterson, and G. M. Grean, *Appl. Surf. Sci.* **91**, 152 (1995).
- [3] M. Van Straaten, K. Swenters, R. Gijbels, J. Verlinden, and E. Adriaenssens, *J. Anal. At. Spectrom.* **9**, 1389 (1994).
- [4] J. S. Becker and H. -J. Dietze, *Spectrochim. Acta B* **53**, 1475 (1998).
- [5] R. K. Marcus, *J. Anal. At. Spectrom.* **8**, 935 (1993).
- [6] T. E. Gibeau and R. K. Marcus, *J. Anal. At. Spectrom.* **13**, 1303 (1998).
- [7] D. M. Wayne, R. K. Schulze, C. Maggiore, D. W. Cooke, and G. Havrilla, *Appl. Spectrosc.* **53**, 266 (1999).
- [8] W. Schelles and R. V. Grieken, *J. Anal. At. Spectrom.* **12**, 49 (1997).
- [9] C. Lazik and R. K. Marcus, *Spectrochimica Acta.* **48B**, 1673 (1993).
- [10] 임재원, 배준우, Minoru Isshiki, *한국진공학회지* **12**, 174 (2003).
- [11] 임재원, Minoru Isshiki, *한국진공학회지* **12**, 136 (2003).
- [12] W. Vieth and J. C. Huneke, *Spectrochimica Acta.* **46B**, 137 (1991).
- [13] P. Gregory, A. J. Bangay, and T. L. Bird, *Metallurgia* **71**, 207 (1965).
- [14] J. W. Coburn and E. Kay, *Appl. Phys. Lett.* **18**, 435 (1971).
- [15] E. E. Muschlitz, *Science* **159**, 599 (1968).
- [16] D. R. Lide, *Handbook of Chemistry and Physics* (New York CRC press) pp. 10-207
- [17] T. Takagi, *Thin Solid Films* **92**, 1 (1982).