

MgO 증착을 위한 유도결합 플라즈마 마그네트론 스퍼터링에서 실시간 공정 진단

주 정 훈*

군산대학교 공과대학 재료 · 화학공학부

A Real-Time Diagnostic Study of MgO Thin Film Deposition Process by ICP Magnetron Sputtering Method

Junghoon Joo*

Kunsan National University, Department of Materials Science & Engineering,
 Kunsan 573-701, Korea

(Received 2 March 2005 ; accepted 31 March 2005)

Abstract

A real-time monitoring of ICP(inductively coupled plasma) assisted magnetron sputtering of MgO was carried out using a QMS(quadrupole mass spectrometer), an OES(optical emission spectrometer), and a digital oscilloscope with a high voltage probe and a current monitor. At the time of ICP ignition, the most distinct impurity was OH emission (308.9 nm) which was dissociated from water molecules. For reactive deposition, oxygen was added to Ar and the OH emission intensity was reduced abruptly. When the discharge voltage was regulated by a PID controller from 240V(metallic mode) to 120V(oxide mode), the emission intensity from Mg (285.2 nm) changed proportionally to the discharge voltage, but the intensity of Ar I(811.6 nm) was constant. At 100V of discharge voltage, Mg sputtering was almost stopped. Emissions from Ar I(420.1 nm) and Mg I were dropped down to 1/10, but Ar I(811.6 nm) didn't change. And the emission from atomic oxygen (O I, 777.3 nm) was increased to 10 times. These results are compatible with those from QMS study.

Keywords : Plasma display panel, MgO, Inductively coupled plasma, Sputtering

1. 서 론

플라즈마 디스플레이는 플라즈마 상태로 만들기 위해 외부에서 가해주는 전압인가를 위해 사용되는 전극이 플라즈마에 직접 노출되어 전도전류가 전극을 통해 직접 흐르는 직류(DC)형과 전극이 유전체로 덮여 있는 교류(AC)형으로 크게 구분되어 있다. 전극이 플라즈마에 직접 노출되어 있는 DC PDP의 경우 스퍼터링에 의한 음극손상이 일어나 패널의 수명이 단축되는 단점이 있다. 그러나 AC PDP의 경우는 유전체가 전극 위에 도포되어 전극과 플라즈마가 절연되어 있으며, 유전체 위에 내스퍼터링

성이 우수한 산화물 계열의 보호막을 입힘으로써 오랜 시간 동안 안정적인 방전 특성을 얻을 수 있다. AC PDP의 전극 보호막으로 사용되고 있는 산화막은 방전 시 내구성이 우수하여 장시간 안정된 동작을 하며 2차 전자를 많이 방출함으로써 방전 전압을 낮추는 기능을 가지고 있어야 한다. 이 기능을 만족시키는 재료로 7.3 eV의 큰 밴드 갭 에너지와 격자상수 4.21Å의 안정적인 NaCl 구조로 낮은 스퍼터링 산출량(Sputtering Yield)을 갖고 상대적으로 높은 2차 전자 방출 계수를 갖는 MgO (Magnesium Oxide)가 널리 사용된다. 본 연구에서는 PDP 셀내에서 방전 전압을 결정하는 중요한 요소가 되며, PDP 자체의 수명과 직결되는 MgO 박막에 대한 제작 과정에서 발생하는 공정의 특성을

*Corresponding author. E-mail : jhjoo@kunsan.ac.kr

실시간으로 모니터하였다. 질량 분석기, 방출광 분석기, 고전압 프로브, 전류 모니터를 이용하여 여러 가지 증착 조건에서 일어나는 공정의 변화를 해석하였다. 현재 MgO 보호막 증착은 전자빔 증착법 (Electron Beam Evaporation Method)에 의해 가장 많이 제작되나, 스퍼터링법은 막 특성이 좋고¹⁾, 대면적화의 유리함이 있다. 하지만 Mg를 타겟 물질로 사용하는 경우, MgO 박막을 형성할 때 산소의 유입에 의한 타겟 표면의 산화물 형성에 의해서 2차 전자 발생 계수가 증가하고, 이에 따른 방전 전압의 감소(240 V에서 100 V)로 스퍼터링이 거의 일어나지 않는 상태에서 방전만 유지되는 결과를 가져오게 된다. 이를 억제하기 위해서 고속의 PID controller를 이용하여 산소 유량을 제어하여 방전 전압을 조절하는데 이때 챔버 내 입자들의 거동을 실시간으로 모니터 하여 유도결합 플라즈마의 영향을 관찰하는 것이 본 논문의 목적이다.

2. 실험 방법

본 연구에 사용한 스테인레스 챔버는 직경 350 mm, 높이 300 mm로서 기존에 발표한 논문의 장비이다¹⁾. 챔버내부에 3.5회 감은 유도 결합 플라즈마 발생용 안테나가 표면에 유전체 피복을 하여 설치되어 있고, 여기에 2 MHz의 고주파를 L형 결합 회로를 이용하여 인가한다. 공정 압력은 Ar 10 mTorr 내외로 유지하였으며, 여기에 산소를 MFC를 통하여 조절하였다. 타겟은 직경 2인치의 Mg을 사용하였고, 스퍼터링 전원은 양극성 펄스 전원(ENI RPG-100, 50 ~250 kHz, +30V reversal)을 사용하였다. 방전 전압의 조절은 일정한 전력에서 산소 유량의 제어를 통해서 하였으며, 이를 제어하는 PID controller는 100 kHz의 고속 응답 특성을 갖는 모델을 사용하였으나(Stanford Research Systems: SRS-960), 실제 MFC의 응답 특성이 200 ms이므로 반드시 100 kHz 급의 고속 제어기가 필요한 것은 아니지만 대개의 범용 PID controller가 1초 이상의 응답 시간을 가지고 있어서 선택한 것이다. 방출광 분석은 CCD array를 사용하는 4채널 방식을 사용하였다(OceanOptics, SQ-2000). 이 장치는 12bit A/D converter를 사용하므로 4096($=2^{12}$)의 동적범위를 가지고 있는데, 피크 강도는 적분 시간에 비례하므로, 적분 시간을 조절하여 적절한 피크 강도를 얻을 수 있다. 또한, 전체 스펙트럼을 시간에 따라서 지속적으로 기록할 수 있으므로 full wavelength analysis나 principal component analysis 방법을 사용할 수 있도록 되어 있다. 최소 적분 시간은 5 ms

이며, 모두 4개의 grating을 이용하여 UV(200 nm)에서 VIS(1000 nm)까지 각기 중첩 영역을 조금씩 가지고 있도록 구성하였다. 방출광의 수집은 4가닥의 자외선 대응 코팅이 된 광학섬유가 들어있는 케이블을 사용하였으며, 수광은 약 30도로 중심을 향해서 기울어 있는 2인치 마그네트론의 상부를 향하고 있는 조건과 정면의 시창에서 유도결합 안테나의 중심부를 향하고 있는 두 곳을 이용하였다. Hopwood 등²⁾이 측정한 Z축 방향에 따른 분포는 타겟에서 방출된 입자들이 유도 결합 플라즈마 영역을 지나면서 이온화, 해리의 과정을 효율적으로 일으키려면 운동 속도가 느려져야 하므로 가스 압력에 의한 평균 자유 비행 거리가 타겟과 기판 사이의 거리 보다 충분히 작아야 높은 이온화 효율을 기대할 수 있다. 따라서 두 위치에서 측정한 OES 데이터를 이용하면 유도 결합 플라즈마의 영향을 일부 분리해서 해석할 수 있다.

QMS는 주배기 펌프로 사용하는 터보 분자 펌프(400 liter/sec)와 챔버의 사이에 장착하였다. 챔버 내의 공정 압력이 약 10 mTorr일 때 이 부분의 압력은 10⁻⁴ Torr를 넘지 않으므로 복잡한 차등 배기 시스템을 도입하지 않고도 사용이 가능하다.

3. 실험 결과

3.1 펄스 방전 특성과 PID 제어

그림 1에 디지털 오실로스코프로 측정한 타겟의 전압, 전류 특성을 나타내었다. 펄스 전원의 특징은 빠른 상승 시간을 이용하여 효율적인 전자의 가열이 가능하다는 점이다. 전압을 양전위로 바꾸어서 타겟 표면에 발생한 산화막에 충전된 전하를 방전시킬 때의 상승 시간은 약 80 ns, 음전위로 바꾸어서 이온을 입사시킬 때의 하강 시간은 0.64 ms이

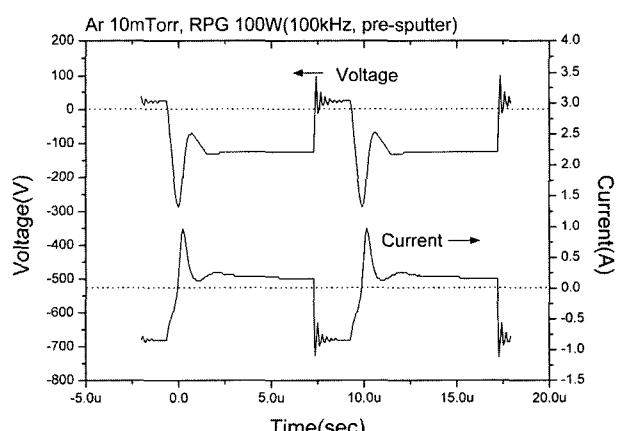


Fig. 1. Bipolar pulse voltage and current waveforms (100 kHz, 25% duty, +30 V reversal).

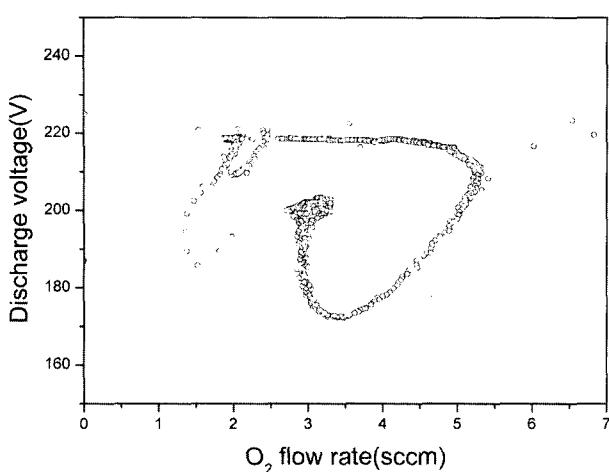


Fig. 2. PID control traces of discharge voltage over oxygen flow rate.

Table 1. Bipolar pulse discharge voltage and current at pulse frequencies 50-250 kHz

Frequency (kHz)	50	100	150	200	250
Voltage (V)	361	309	282	232	208
Current (A)	0.27	0.32	0.35	0.42	0.48

다. 여기에 산소가 첨가되면서 음전위 언덕에 작은 피크들이 중첩되는 현상을 관찰할 수 있었다. 방전 전압 제어에서는 평균 제곱근 값을 이용한다. PID 제어기에 펄스 전원 장치에서 출력되는 전압 전송 출력($100V_{rms}/1\text{ Volt}$)을 입력으로 하고 적절한 PID 계수를 설정하면, 산소 MFC를 제어하는데 필요한 0~5 V_{dc}의 제어 전압이 출력된다. 전체 압력 등의 다양한 값을 데이터 수집 장치(Agilent 34970A)로 입력해서 산소 유량과 방전 전압을 시간에 따라 X-Y 그래프로 나타내면 그림 2와 같고, 목표치 제어가 잘 진행되고 있음을 알 수 있다. 펄스 주파수를 50 kHz에서 250 kHz로 증가시키면 방전 전압은 361 Volt에서 208 Volt로 감소한다(표 1). MgO 반응 성 증착에서는 타겟 상부에 형성되는 얇은 산화막(MgO)의 스퍼터링 수율이 매우 낮으므로 빨리 금속 모드로 돌아가기 위해서는 방전 전압이 높은 조건이 유리하지만, 아킹을 줄이고 산화막에 의한 스퍼터링 정지 현상을 막기 위해서는 높은 주파수가 필요하다. 본 연구에서는 100 kHz를 사용하였다.

3.2 QMS를 사용한 공정 중의 가스 분석

기본 진공도는 3×10^{-7} Torr로 유지하였으며, 이 때의 주 성분은 수분이다(그림 3). Ar을 주입하고 ICP를 켜서 예비 방전 상태가 되면 플라즈마에서 방출되는 고속 중성입자, 이온, 전자에 의해서 챔버 표면에 흡착해 있던 수분이 탈착을 일으키는데 가

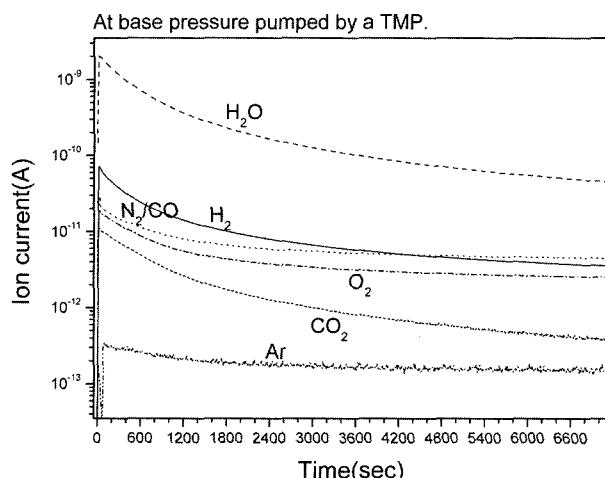


Fig. 3. Partial pressures of constituent gases at base pressure.

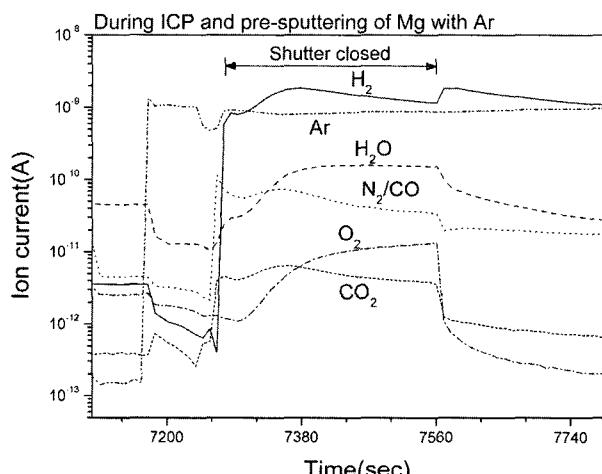
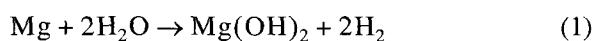


Fig. 4. Partial pressures of constituent gases at pre-sputtering of Mg with Ar (ICP was turned on).

장 특징적으로 증가하는 것이 수소로 나타난다(그림 4). Log scale이므로 수소, 수분, 산소가 모두 등간격을 유지하고 있음을 볼 때, 이 수소는 수분이 플라즈마에 의해서 분해되어 측정되는 것으로 판단된다. 실제로 이 수소가 증착 되는 박막에 혼입되어 나쁜 영향을 미치는 것은 추후 확인해 보아야 할 사항이다. 산소를 주입하고 실제 증착이 진행 중일 때 측정한 결과를 보면 가장 큰 불순물로 수소가 나타나 있지만, 예비 스퍼터링을 할 때와 비교하면 1/10 이하로 감소하였음을 볼 수 있다. 즉, 산소의 유입으로 수소를 유리 방출하던 수분이 셔터가 열린 상태에서 마그네슘 원자들이 기판을 비롯한 챔버 벽면에 증착된 표면에서 수소를 흡착하면서 소모된다는 가설을 고려해볼 수 있다.



실제 PDP에서 방전 전압을 올리는 주 불순물이 $Mg(OH)_2$ 인 것을 감안하면 챔버 내의 수분을 최대한 억제하는 것이 필요하다. 전자빔 증발법에 의한 MgO 보호막이 스퍼터링법에 의한 보호막보다 빠른 응답 속도를 가지고 있는 것으로 산업계에서 이해하고 있다. 일반적인 진공 시스템의 경우 10^{-7} Torr의 기본 진공도면 충분하다는 인식인데, 이 때에 잔류하는 수분이 식 (1)에 의한 반응을 일으키므로 전자빔을 사용하여 국부적인 가열만을 하는 경우보다 플라즈마를 필수적으로 사용해야 하는 스퍼터링에서 빠른 운동 속도를 가진 입자들이 챔버 내부의 곳곳을 충격하여 수분의 탈착을 유도하므로 발생하는 불순물 혼입 요소의 하나라고 생각된다.

3.3 방출광 분석

플라즈마에 의한 방출광 분석은 플라즈마내의 전자들에 의한 전자 충격 여기 과정과 다시 기저 상태로 돌아오는 과정이 있는 조금 복잡한 진단 방법이다. QMS에 의한 이온 전류가 직관적인 정보를 쉽게 제공하고 있는데 반하여 OES에서는 방출광의 강도가 식 (2)에 의해서 복잡하게 결정된다. 그리고 파장에 따른 검출기의 감도 특성 곡선도 차이가 있으므로 선부른 정량화는 오히려 잘못된 판단을 가져올 확률도 있다.

$$I(A) = [A] \cdot \int n_e(E) v_e \sigma_x dE \quad (2)$$

$I(A)$: A종에 의한 방출광 세기

$[A]$: A의 농도

$n_e(E)$: 에너지 E를 갖는 전자 밀도

v_e : 전자의 속도

σ_x : A종의 전자 충돌 여기 단면적

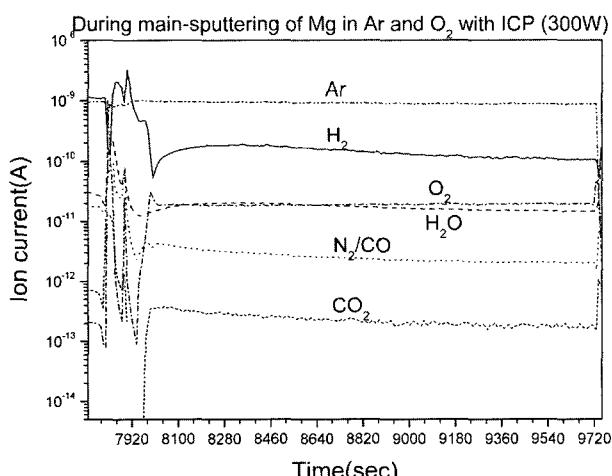


Fig. 5. Partial pressures of constituent gases at reactive sputtering of Mg in Ar and O_2 with ICP (300 W).

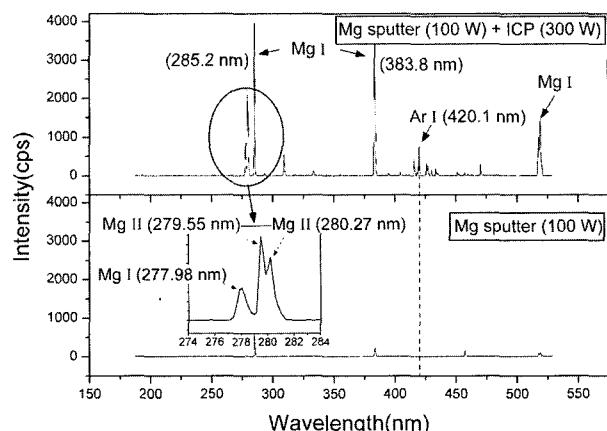


Fig. 6. OES spectra showing the effect of ICP (300 W) on the ionization of Mg (100 W, Ar 10 mTorr).

분석 순서는 Ar ICP, Mg sputtering, Mg sputtering + ICP, MgO deposition 등으로 나누어서 진행하였다. 파장 분석은 원자선의 경우 CRC Handbook³⁾, 분자의 경우, Pearse 등⁴⁾의 자료를 참고하였다. OceanOptics SQ-2000에서 OOIBase32 프로그램을 통해서 얻어진 파장 대비 강도 데이터는 SPC 형식으로 저장을 한 후 GRAMS/AI 프로그램을 이용하여 피크 검색을 하였다. 원자 방출선의 경우 0.1 nm 내에서 표의 값과 정확히 일치하여 피크의 종류 확인이 쉽게 가능하였다. Ar ICP(2 MHz, 300 W, 10 mTorr)에 Mg을 양극성 펄스 전원을 사용하여 100 W로 스퍼터링 하면 자외선 영역(<300 nm)에서 Mg I (285.2 nm), Mg II (279.6 nm)가 관찰된다(그림 6). ICP를 작동하기 전과 후의 피크 강도를 표 2에 비교하였다. Mg의 1차 이온화 에너지는 7.646 eV로써 Mg^+ 가 다시 전자 충돌에 의하여 4.4 eV의 여기 에너지를 얻은 후 직접 천이에 의하여 방출하는 빛이 280 nm 근처의 Mg II 피크다. 동일한 장치에서 Langmuir probe로 측정한 전자의 온도는 Ar 10 mTorr, ICP 300 W에서 2.8 eV, 전자 밀도는 $2 \times 10^{11} \text{#/cm}^3$, 플라즈마 전위는 중심에서 26 V, 가장 자리에서 18 V였다. ICP에 의한 피크 발광 강도의 증가율을 비교하여 보면, Mg I(중성 원자)의 경우 약

Table 2. OES intensity comparison chart of Mg I and Mg II with and without ICP in bipolar pulsed sputtering under 10 mTorr of Ar

Peaks	Mg I		Mg II	
	277.98 nm	383.3 nm	279.55 nm	280.2 nm
Mg sputter	38	173	17	13
Mg sputter + ICP	820	2796	2222	1674
increase	×22	×16	×131	×129

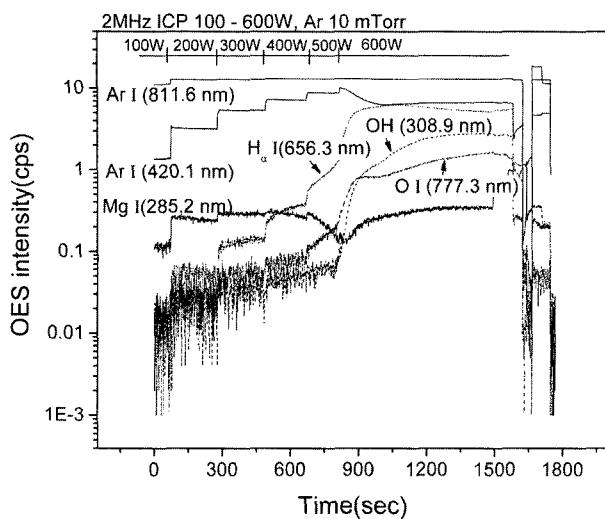


Fig. 7. Time traces of OES intensities showing the effects of ICP power (100 W-600 W, Ar 10 mTorr).

20배, Mg II(1가 이온)의 경우 약 130배이므로 ICP 내의 전자들이 주로 Mg 원자를 이온화 하는데 집중적으로 사용되고 있음을 알 수 있다.

기타 불순물로 생각되는 OH(308.9 nm), 산소를 주입했을 때 관찰되는 O I(777.3 nm), 플라즈마 발생시 가장 큰 변화를 보이는 H_a I(656.3 nm) 등이 관찰되어, 이들을 다중 피크 감시 모드를 사용하여 모두 6개의 피크 변화를 공정 진행에 따라서 추적하였다. 여기에 Ar I(811.6 nm)를 추가하여 다른 에너지 영역에서 관찰되는 Ar의 피크를 2가지 추적함으로써 간접적으로 전자 온도 변화를 평가할 수 있도록 하였다.

Ar 10 mTorr의 압력에서 2 MHz의 주파수로 ICP 전력을 100 W에서 600 W까지 증가시키면서 측정한 6개의 파장 그래프를 그림 7에 나타내었다. Ar I(811.6 nm)는 상대적인 강도 변화가 1.14에서 1.17 까지로 미미하였으나 Ar I(420.1 nm)는 전력 증가에 따라 2.37배에서 7.31배까지 선형적으로 증가하였다. 또 H_a I(656.3 nm)는 가장 큰 변화를 보이고 있는데, 3.73배(100 W)에서 358배(600 W)까지 증가하였다. ICP에서 전력의 증가는 주로 전자 밀도의 증가와 함께 전자 에너지 분포 함수에서 높은 에너지를 갖는 꼬리 부분의 상대적인 밀도를 증가시킨다. S.H. Seo등의 보고에 따르면⁵⁾, 외부 안테나 형식의 유도 결합 플라즈마 시스템에서 E-H mode transition이 일어나는 조건에서 5~10 eV의 에너지를 갖는 전자의 분율이 증가함을 볼 수 있다. Ar I (811.6 nm, 1.53 eV)의 방출선 세기는 변화가 적고, 대신 Ar I(420.1 nm, 2.95 eV)의 방출광 강도가 특징적으로 증가하는 것의 원인이라고 할 수 있다.

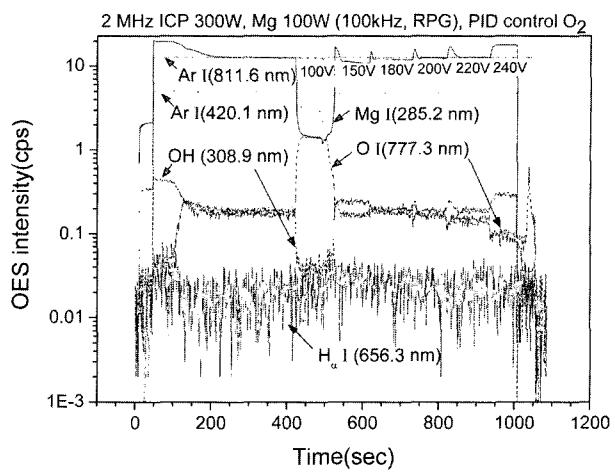


Fig. 8. Time traces of OES intensities showing the effects of discharge voltage (100 V-240 V, Ar 10 mTorr + PID controlled O₂, ICP 300 W, Mg sputtering 100 W).

Mg I(285.2 nm)의 검출은 ICP antenna 표면에 코팅되어 있던 Mg과 타겟 주변에 증착되어 있는 Mg의 ICP에 의한 여기로 방출된 것이라고 생각된다. 특히 이한 사항은 600 W로 전력을 증가시킨 후에 다시 Ar I(420.1 nm)의 피크 강도가 감소하고 H_a I(656.3 nm)의 강도는 포화 상태를 나타내고 있다. 그러나 OH(308.9 nm)의 발광 강도는 계속 증가하는 것으로 미루어 챔버 표면 수분의 탈착은 계속 진행되고 있는 것으로 보인다. 기본 진공도가 3×10^{-7} Torr로 일반적인 박막 형성 챔버로는 좋은 편이지만 고밀도 플라즈마를 사용하는 환경으로는 불순물이 많이 혼입될 가능성이 있다는 결론이다.

실제로 MgO를 증착시키는 분위기에서 측정한 데 이터에서 산소 유량을 PID제어 변수로 해서 방전 전압을 100 V(완전 산화물 모드, Mg target의 스퍼터링이 거의 일어나지 않음)에서 240 V(금속 모드) 까지 변화시켰을 때의 결과를 보면(그림 8), Mg I (285.2 nm)의 발광 강도는 방전 전압에 비례해서 변화하고 있다. 이는 이 범위에서 스퍼터링 수율이 Ar 이온의 입사에너지에 거의 비례하기 때문이라고 보인다⁶⁾. 본 연구와 유사한 실험 장치에서 ICP MgO를 증착하면서 OES 분석을 했다고 보고한 Matsuda 등의 보고를⁷⁾ 보면 방전 전압이 증가하면서 Ar I (451.073 nm, 2.73 eV)의 피크 강도가 약간 감소하는 것으로 나타나 있다. 본 연구에서 선택한 Ar I (420.1 nm, 2.93 eV)보다 약간 낮은 에너지를 갖는 전자들에 의한 방출선을 추적한 결과이지만 유사한 경향을 나타낸다고 생각된다. 이는 Mg 원자들의 스퍼터링 수율 증가로 인한 ICP의 냉각으로 설명할 수 있을 것이다. 즉, Ar(E_{ion} = 15.76 eV) 보다 낮은

이온화 에너지를 갖는 Mg($E_{ion} = 7.646$ eV)이 다량 ICP 영역에 유입되어 전자들의 에너지를 소모하므로 가시광 방출을 위해서 필요한 높은 에너지의 전자들의 분율이 감소한다고 할 수 있다. 완전히 산화물 영역으로 변화가 일어났을 때인 방전 전압 100 V에서는 Mg I(285.2 nm)의 피크는 그 강도가 240 V일 때의 1/12.8에 불과하다. 그러나 O I(777.3 nm)의 경우는 오히려 52.3배로 크게 증가하는 것은 Mg target 표면이 MgO 산화물로 덮여서 방전이 자기장이 보조된 유도 결합 플라즈마의 형태를 띠기 때문인 것으로 해석된다. 즉, PDP TV의 상태에 자기장만 국부적으로 추가된 상태와 유사하다. 또, Mg 을 스퍼터링 하기 전에 가장 큰 불순물로 관찰되던 OH(308.9 nm) 피크도 O I(777.3 nm)와 거의 유사하게 낮은 강도를 보이면서 Mg 스퍼터링 전압 증가에 따라 증가하는 양상을 나타내고 있다. 특히 방전 전압이 100 V로 낮은 경우에는 OH(308.9 nm) 피크는 O I(777.3 nm)과 정반대로 거의 노이즈 수준을 나타내고 있다. 이 결과는 그림 5의 QMS 결과와 잘 일치하는 것으로 판단되며, 앞으로 UHV 금 스퍼터링 장치에서(base vacuum < 10^{-9} Torr) 현재 가장 큰 불순물로 작용하는 수분에 의한 OH 오염을 제거하고 제작한 MgO 박막의 특성을 비교 연구할 계획이다.

4. 결 론

2 MHz의 주파수로 내부 삽입형 안테나를 갖는 유도 결합 플라즈마 보조 마그네트론 스퍼터링 시스템에서 MgO를 반응성 증착하면서 QMS, OES, V/I probe를 통하여 공정 조건의 변화에 따른 챔버내의 입자들의 특성을 측정하였다. 반응성 증착 공정의 제어는 고속 PID 제어기를 통하여 산소 유량을 제어함으로써 유도 결합 플라즈마가 커져 있는

상태에서 마그네트론 방전 전압을 오차 범위 1% 이내로 제어가 가능하였다. 유도 결합 플라즈마가 커지는 순간의 가장 큰 불순물은 수분이었으며 플라즈마 내의 전자들에 의해서 분해된 OH, H의 형태로 측정이 되었다. 여기에 산소를 PID제어기를 통해서 일정한 마그네트론 방전 전압을 유지하기 위하여 도입하면 OH의 피크 강도는 급격히 감소한다. PID 제어를 통하여 스퍼터링 전력 200 W 기준으로 산화물 모드인 100 V에서 금속 모드인 240 V 까지 조절했을 때 주 불순물은 OH로 나타났으며, 이 때 H_α I(656.3 nm)의 방출선 세기는 OH (308.9 nm)의 1/10 정도로 관찰되었다.

후 기

본 연구는 2004년도 한국학술진흥재단의 지원에 의하여 연구되었음(KRF-2004-002-D00487).

참고문헌

1. 김선호, 주정훈, 한국표면공학회지, 37(3) (2004) 169.
2. M. Dickson, J. Hopwood, J. Vac. Sci. Technol A, 15 (1997) 2307.
3. Ed. David R. Lide, Handbook of Chemistry and Physics, 76th Ed., 10-1 (1996) 10.
4. R. W. B. Pearse, A. G. Gaydon, The Identification of Molecular Spectra, 4th Ed. Chapman and Hall, (1976).
5. S. H. Seo, C. W. Chung, H. Y. Chang, Surf. Coat. Technol., 131 (2000) 1.
6. R. F. Bunshah, Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings, NoYes Pub., NewJersey, (1994) 261.
7. Y. Matsuda, Y. Koyama, M. Iwaya, M. Shinohara, H. Fujiyama, Thin Solid Films, 475 (2005) 113.