



## 유도결합 플라즈마 스퍼터링 장치에서 MgO의 반응성 증착 시 공정 진단

주정훈\*

군산대학교 신소재공학과, 플라즈마 소재응용센터

## Process Diagnosis of Reactive Deposition of MgO by ICP Sputtering System

Junghoon Joo\*

Department of Materials Science and Engineering & Plasma Materials Research Center,  
Kunsan National University, Kunsan 573-701, Korea

(Received October 26, 2012 ; revised October 30, 2012 ; accepted October 30, 2012)

### Abstract

Process analysis was carried out during deposition of MgO by inductively coupled plasma assisted reactive magnetron sputtering in Ar and O<sub>2</sub> ambient. At the initiation of Mg sputtering with bipolar pulsed dc power in Ar ambient, total pressure showed sharp increase and then slow fall. To analyse partial pressure change, QMS was used in downstream region, where the total pressure was maintained as low as 10<sup>-5</sup> Torr during plasma processing, good for ion source and quadrupole operation. At base pressure, the major impurity was H<sub>2</sub>O and the second major impurity was CO/N<sub>2</sub> about 10%. During sputtering of Mg in Ar, H<sub>2</sub> soared up to 10.7% of Ar and remained as the major impurity during all the later process time. When O<sub>2</sub> was mixed with Ar, the partial pressure of Ar decreased in proportion to O<sub>2</sub> flow rate and that of H<sub>2</sub> dropped down to 2%. It was understood as Mg target surface was oxidized to stop H<sub>2</sub> emission by Ar ion sputtering. With ICP turned on, the major impurity H<sub>2</sub> was converted into H<sub>2</sub>O consuming O<sub>2</sub> and C was also oxidized to evolve CO and CO<sub>2</sub>.

*Keywords: MgO, ICP, QMS, Reactive magnetron sputtering*

## 1. 서 론

마그네트론 스퍼터링으로 박막을 제작할 때에 플라즈마에 의한 여러 가지 현상(이온과 전자의 챔버 벽면 충돌에 의한 탈착, 가열, 자외선 발생과 이에 의한 가스 탈착, 분자 가스의 해리에 의한 압력 변화, 반응성 가스의 흡착과 화학반응에 의한 가스 소모성 압력 변화, 가스 입자들의 속도 증가로 인한 배기속도 향상)으로 압력에 변화가 오게 된다. 상용 반도체나 디스플레이 장비에서는 피드백 시스템을 이용하여 일정한 압력으로 유지하고 있는데 이

것이 실제 시스템 내에서 발생하고 있는 물리, 화학적 변화를 알아채기 어렵게 하고 있다. 본 연구에서는 PC를 기반으로 하는 데이터 수집 시스템을 이용하여 정밀한 절대 압력 측정과 부분압을 측정할 수 있는 사중극자 질량 분석기를 이용하여 전체 압력의 변화를 유발하는 원인 가스를 여러 가지 플라즈마 운용 조건에서 분석하였다. 유도결합 플라즈마를 이용한 이온화 물리증착법(ionized PVD)은 Yamashita<sup>1)</sup>, Rossnage<sup>2)</sup> 등이 사용하기 시작하여 보급된 방법으로 간단한 구조와 높은 플라즈마 밀도를 얻을 수 있는 장점이 있다. Mg를 직접 증발 시키면서 유도결합 플라즈마를 이용한 보조 반응으로 MgO를 증착한 보고도 있으나<sup>3,4)</sup> 대면적화 및 안정

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

적인 공정 운용에 대한 성공적인 사례는 아직 없으므로 현재에는 마그네트론 스퍼터링을 근간으로 한 방법이 대면적화 및 안정적인 공정 운용에 적합한 방법으로 생각된다. 대면적화를 구현하기 위해서는 유도 결합 플라즈마의 발생에 대한 전기적인 고려가 필요하다<sup>5,6)</sup>.

## 2. 실험 방법

그림 1에 본 연구에 사용한 장치의 구조를 나타내었다. 여타의 ICP(inductively coupled plasma) 장치와 다른 점은 안테나가 챔버의 내부로 들어가 있는 점이다. 전력에 따른 모드의 점프가 뚜렷이 나타나는 외부 안테나형 ICP가 전력에 따라서 너무 큰 플라즈마 특성의 차이로 인해서 공정을 민감하게 조정해야 하는 응용 분야에서 사용하기 어려운 문제가 있는데 안테나가 내부로 들어가는 본 시스템의 경우에는 용량성 결합 플라즈마(Capacitively Coupled Plasma)와 유도성 결합 플라즈마(Inductively Coupled Plasma)의 특성을 모두 가진 것으로 측정되어 비교적 안정적인 전력 운용이 가능하다<sup>4)</sup>. ICP 전원은 2MHz(ENI-GMW2500)이고 L-type matching network(RF service, RFS-3000)을 이용하여 3 turn 안테나에 전달된다. 챔버 전체 압력의 측정은 Baratron gauge(MKS-122A, 0.1 Torr, 45°C heated)로 측정하였다. 챔버와의 연결은 1/2인치 VCR을 사용하였다. 분압의 측정을 위해서 Inficon사의 H100M(100 amu, Faraday cup/Electron Multiplier)을 이용하였다. 최대 동작 압력이  $1 \times 10^{-4}$  Torr이므로 공정 압력이 10-30 mTorr인 본 공정에서는 반드시 차등 배기가 필요하다. 본 연구에서는 주배기 밸브로 버터

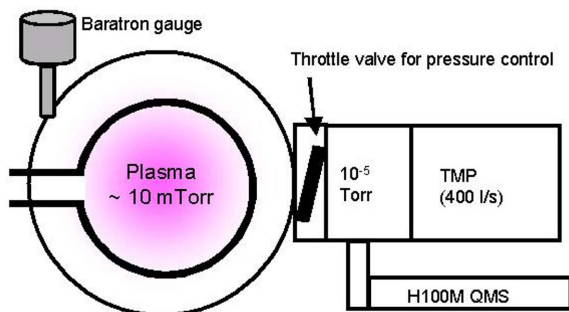


Fig. 1. Experimental setup. Internal inductively coupled plasma antenna generates high density plasma. Accurate absolute Baratron gauge (0.1 Torr FS) measured the total gas pressure change accurately during ignition and thereafter. A QMS (Inficon H100M, 100 amu) is installed in front of a TMP and measured the partial pressure variation.

플라이 밸브를 이용하였는데 기본 진공도인  $5 \times 10^{-7}$  Torr에서 밸브를 적당히 조절하여 Ar 20 sccm에서 챔버 전체 압력이 10 mTorr가 되도록 배기 속도를 일정하게 조절하였다.

$$Q = P * S \tag{1}$$

$Q$  : throughput (Torr \* liter/sec)

$P$  : gas pressure (Torr)

$S$  : pumping speed (liter/sec)

이때의 배기속도를 식 (1)을 이용하여 구해보면, 33.3 Torr·liter/sec에 해당한다. 여기에 사용한 TMP (400 liter/sec, Alcatel 5400CP) 배기능력의 대략 10% 정도를 공정에 사용하는 셈이다. 이때의 TMP와 챔버의 연결용 어댑터내의 압력이 QMS를 동작시킬 만큼 낮은 경우에는 굳이 차등 배기 시스템을 복잡하게 꾸미지 않아도 된다. 공정 압력이  $10^{-2}$  Torr이고 QMS 최대 동작 압력이  $10^{-4}$  Torr라면 1/100로 샘플링을 해야 하는 셈인데, 이와 같은 방법을 사용하면 공정용 TMP로 QMS를 배기하므로 아주 단순한 셋업이 된다.

시스템에 Ar의 유량을 증가시키면서 챔버내의 알콘 압력과 QMS에서 측정되는 Ar 이온 전류를 측정하여 두 변수 간에 직선성을 검사하며, Ar + O<sub>2</sub> 분위기에서 마그네트론 플라즈마를 bipolar pulsed dc 전원(ENI RPG-100)을 사용하여 발생시킨 후의 분압의 변화를 측정하여 어떤 입자들의 분율이 가장 큰 영향을 미치는지 조사한다. 또 여기에 ICP를 작동시켜서 가스의 조합, 펄스직류 플라즈마의 영향, 유도결합 플라즈마의 영향을 종합적으로 조사하는 것이 본 연구의 목적이다.

그림 2에는 본 실험에 사용한 펄스 전원의 스퍼터링 시에 측정한 전압 및 전류를 나타내었다(Agilent 100:1 high voltage probe, Pearson 3972 CT, HP

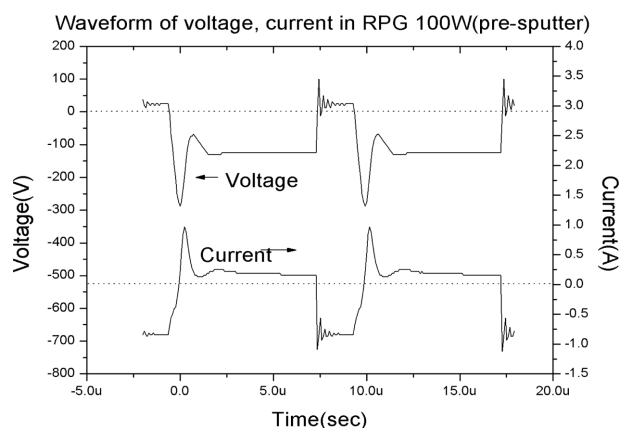


Fig. 2. Pulse voltage and current waveform for sputtering of Mg target in Ar + O<sub>2</sub> atmosphere.

150MHz Digital Storage Oscilloscope). 펄스 주파수는 100 kHz이고 duty는 약 25%이다. 펄스 파형 뒤에 ringing이 생기는 것은 이 전원의 최대 출력이 10 kW인데 본 실험에서는 100 W-300 W의 낮은 출력을 사용함에 따른 것으로 제조자 측에서 보고하고 있다.

### 3. 실험 결과 및 고찰

#### 3.1 알곤 분위기에서 방전 시 전체 압력의 변화 측정

그림 3에 고정밀 Baratron 게이지로 측정한 압력의 변화가 나타나 있다. 유도결합 플라즈마 방전이 개시되면 가스의 전체 압력이 급격히 증가 한 다음 천천히 감소하는데 피크값까지 걸리는 시간을 측정하여 보면 ICP 전력이 200 W일 때보다 300 W일 때의 시간이 257초로 57% 오래 걸린다. 압력의 증가는 챔버 벽면에 흡착된 가스의 탈착에 의한 것이라고 여겨지고 있으며 플라즈마에 의한 표면 탈착이라고 판단되는 부분은 ICP를 켜올 때 즉각적으로 압력이 다시 원래의 값으로 돌아가는 것에서 알 수 있다. 그러나 ICP 300 W의 경우 20분을 동작시키고 켜올 때에는 이미 표면의 온도가 많이 올라가서 가스의 승온에 따른 탈착이 진행되고 있으므로 바로 압력이 플라즈마 가동 전의 상태로 복귀되지는 않는 것으로 보인다. 온도에 따른 탈가스에 대한 측정 연구에서는 최소 80°C 근처에 달해야 본격적으로 탈착이 진행되는 것으로 보고되고 있다<sup>7)</sup>. 직경 2 mm의 스테인레스강 튜브와 마그네시아 분말로 채워진 열전대를 이용하여 측정한 결과, 플라즈마 밀도가 높은 부분에서는 100 W에서 방전 개시 후 6분만에 최고 250°C까지 올라가는 것을 측정할 수 있었다.

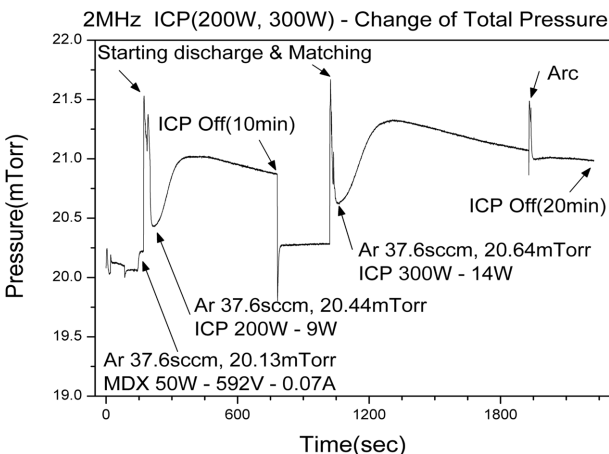


Fig. 3. Total pressure change as ICP is turned on.

방전 개시 후부터 500초간 Ar을 제외한 다른 가스 방출량을 압력 \* 배기 속도를 이용하여<sup>8)</sup> 그래프에서 수치 적분으로 구하면, 각각 241.1과 271.1 mTorr\*l가 된다. 비율로는 1:1.12로서 각각 투입 ICP 전력 200 W, 300 W의 비율 1:1.5 보다 작은 값이다. 즉, 플라즈마 투입 전력 중 일부가 챔버 벽면의 탈착을 유발하는데 한가지 가스가 아닌 여러 가지 가스의 존재와 그들의 탈착 에너지가 다른 점 전체 압력으로 계산한 값과 차이를 가져오는 것이라고 예측할 수 있다. sccm단위로 환산하면 500초간 평균 2.09와 2.35 sccm이 된다.

#### 3.2 QMS를 사용한 방전 시 가스 분압의 분석

##### 3.2.1 기본 진공도와 Ar 방전시의 분압 변화

그림 4에 기본진공도를 얻는 동안 사중극자 질량 분석기로 측정한 공정시의 각 가스의 분압 변화를 나타내었다. 기본 진공도는  $5 \times 10^{-7}$  Torr이며 이 때 가장 높은 분율을 보이는 것은 수분이다. 이 때 공정용 가스인 Ar을 주입하면 스캔 50에서와 같은 분압 변화를 보인다. Ar 대비 약 1% 정도의 불순물이 존재하고 있음을 보인다. 대개 공정에 사용하는 Ar가스의 순도가 99.999%임을 감안하면 챔버 내의 환경은 초고순도 공정 가스를 사용하는 것의 의미를 반감하고 있다는 사실을 알 수 있다.

그림 5에 예비스퍼터링을 위해서 유도결합 플라즈마를(2 MHz, 200 W) 켜고, 양극성 직류 펄스 전원을 동작시킨 경우가 “Close”라고 표기된 부분에 나타나 있는데, 셔터를 닫은 상태에서 측정한 것이다. 이때의 특징적인 변화는 수소의 급격한 증가이다. 방전 개시 초기에는 Ar 대비 수소의 양이 55.7%나 된다. 방전이 안정화되는 것으로 보이는 무렵에도 많은 양을 보이고 있고, 가장 중요한 불순물로

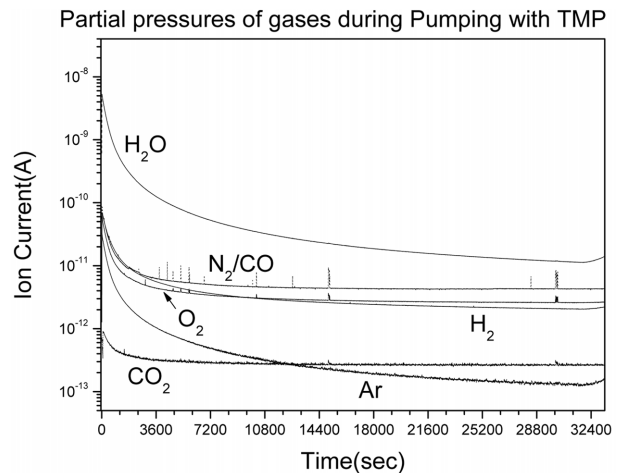


Fig. 4. Partial pressures of gases at base pressure ( $\sim 5 \times 10^{-7}$  Torr).

작용하고 있음을 알 수 있다. 이 수소의 원인에 대해서 고찰해보면, 셔터가 닫혀 있는 동안에는 수분(H<sub>2</sub>O)의 부분 압력 변화와 유사한 증가 양상을 보이다가 셔터가 열려서 마그네슘 원자들이 챔버내의 공간으로 날아가기 시작한 후에는 수분은 감소하고 수소만 일정양을 유지하는 것으로 보아 전적으로 수분의 분해에 의한 것은 아니라고 할 수 있고, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>/CO 등과도 연관성이 크게 있어 보이지 않는다. 그러나 O<sub>2</sub>는 초기에 수소와 유사한 경향을 보이는 것으로 미루어, 마그네슘 타겟 표면에 MgO + Mg(OH)<sub>2</sub>의 형태로 존재하던 표면 불순물이 플라즈마에 의한 스퍼터링이 시작되면서 분해되어 생성되는 것으로 생각된다.

3.2.2 양극성 펄스 직류 방전 중 Ar에 O<sub>2</sub>를 첨가할 때의 분압 변화

그림 5에 양극성 펄스 방전으로 마그네슘을 스퍼터링하면서 산소를 Fast PID controller(SRS SIM-960, 100 kHz)로 방전 전압이 일정하도록 피드백 조절하면서 얻은 분압의 변화 양상이다. 이때의 기본 스퍼터링 조건은 Mg 타겟에 300 W, 100 kHz, 2 μs 펄스폭으로 구동하였다. 타겟의 크기가 직경 50 mm

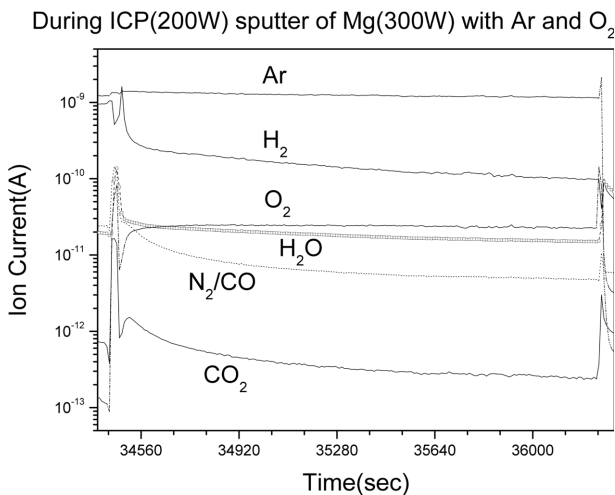


Fig. 5. Partial pressures of gases during ICP assisted sputtering of Mg in Ar + O<sub>2</sub>.

Table 1. Partial pressures of Ar and O<sub>2</sub> as their mixing ratio changes during magnetron discharge by bipolar pulsed dc (100 W, 100 kHz, 20% duty) \*corrected by sensitivity

O <sub>2</sub> Flow	2 sccm	4 sccm	6 sccm	8 sccm
Ar(A)	2.3×10 <sup>-9</sup>	1.7×10 <sup>-9</sup>	1.4×10 <sup>-9</sup>	1.2×10 <sup>-9</sup>
O <sub>2</sub> (A)	7.3×10 <sup>-10</sup>	1.3×10 <sup>-9</sup>	1.5×10 <sup>-9</sup>	1.6×10 <sup>-9</sup>
O <sub>2</sub> /Ar	0.32	0.76	1.07	1.33
O <sub>2</sub> /Ar*	0.29	0.69	0.97	1.21

이지만 실제 스퍼터링이 되는 면적은 45% 정도이므로 34 W/cm<sup>2</sup>로 상당히 높은 전력 밀도가 된다. 이 때 펄스 전압의 duty는 20%다. QMS의 최대 동작 압력이 10<sup>-4</sup>Torr 이하가 되어야 하므로 공정 시작 시에 Ar 20 sccm에서 챔버의 압력이 10 mTorr가 되도록 맞추어 놓고 시작을 하였으므로 다른 실험 조건이 변하더라도 터보 분자 펌프의 Ar에 대한 기준 배기 속도는 변하지 않는다고 할 수 있다. O<sub>2</sub> 2 sccm 조건에서 QMS쪽의 전체 압력은 7.91×10<sup>-5</sup> Torr였다(QMS 자체의 이온원에서 측정된 값으로 각 가스의 민감도는 고려되지 않은 상태임). 이 때 측정된 Ar의 분압 변화는 표 1과 같다. 특이한 사항은 O<sub>2</sub>가 첨가될수록 Ar의 분압이 감소한다는 사실이다. QMS에서 측정되는 분압은 식 (2)와 같이 정해진다. 이와 같은 고려한 민감도가 Faraday cup의 경우 O<sub>2</sub>가 0.8361, Ar이 0.7586이므로 O<sub>2</sub>가 Ar 대비 10.2% 정도 크게 측정 되므로 표 1의 4번째 줄에 민감도를 고려한 값을 계산하여 나타내었다. 그러나 이와 같은 민감도 고려를 통해서도 Ar의 O<sub>2</sub> 증가에 따른 감소를 설명하려면 다른 공정 인자를 이용하여야 할 것이다. Ar은 반응성 가스가 아니므로 100 W의 스퍼터링 전력에 의해서 있을 수 있는 변화는 가열에 의한 Ar 입자의 속도 증가로 QMS의 이온원에서 속도가 빨라진 Ar 중성 입자의 이온화 효율이 떨어진다고 가정하면 스퍼터 전력을 50 W에서 100 W로 증가 시켰을 때 Ar의 분압이 감소하였어야 하지만, 실제 측정된 데이터에서는 그런 경향은 보이지 않았다. 이는 좀 더 깊이 있는 연구가 필요한 부분이다.

또 한 가지 특이한 변화는 산소 없이 Ar만으로 방전을 했을 때 가장 급격하게 증가한 것이 H<sub>2</sub>였는데 산소가 첨가되면서 그 양이 2.69×10<sup>-10</sup> A에서 5.69×10<sup>-12</sup>A로 약 1/50로 감소했다가 방전 시간에 따라서 천천히 증가하고 있는 점이다. H<sub>2</sub>의 존재는 스테인레스강 챔버의 경우, 최초에 챔버를 이루는 스테인레스강의 주조 시에 용탕 상태에서 녹아 들어가는 것이 대부분으로 알려져 있으며 이것이 초고진공의 기저 진공도를 이루는 대부분의 가스인 것으로 알려져 있으며 본 연구자도 측정된 바 있다. H<sub>2</sub>의 증가와 거의 일정한 비율로(log scale에서 일정한 거리는 일정한 비율을 의미) 증가하고 있는 것은 CO<sub>2</sub>로 관찰된다. 결국 챔버 내에 존재하고 있는 C을 포함하는 화합물이 산소 가스의 공급과 플라즈마에 의한 활성화로 반응성이 증대되어 이 가스를 분해, 산화하는 것으로 예측할 수 있다.

또한, 산소를 첨가했을 때 수소가 1/50로 감소하는 것은 산소에 의한 Mg target의 표면 산화로 인

해서 Mg target 표면의 수소 방출 과정이 진행되지 못하기 때문이라고 할 수 있다.

3.2.3 ICP와 양극성 펄스 직류 방전을 모두 가동하였을 때의 가스 분압 변화

$$\Gamma^+ = I_e \cdot T \cdot S \quad (2)$$

$\Gamma^+$  : ion current

$I_e$  : electron current at ion source

T : transmission of quadrupole

S : sensitivity of ion detector

그림 6에 나타낸 바와 같이 예비 스퍼터링이 끝나고, 셔터를 열면, 다시 H<sub>2</sub>가 급격히 증가하였다가 천천히 감소를 시작하여 큰 변화없이 공정 시간 내내 유지된다. 이 때 공정 불안정 요인이 발생을 하면, 몇 가지 가스의 분압이 선택적으로 피크를 보이는데 이 때 H<sub>2</sub>와 같은 경향을 보인 것은 CO이다. 반면 CO<sub>2</sub>나 O<sub>2</sub>는 큰 변화를 보이지 않았다. ICP 전력을 300 W로 증가 시켰을 때에도 H<sub>2</sub>의 증가만 관찰되었다. 또한 이때에도 O<sub>2</sub>의 공급을 중단하면 H<sub>2</sub>의 급격한 증가가 관찰된다. 그 후의 관찰에서 스퍼터링 전력과 ICP 전력만의 운용 시에 측정된 데이터에서도 H<sub>2</sub>의 변화만 관찰된다. 이와 같은 실험 데이터에서 아주 단순한 한 가지 결론을 도출할 수 있다면, 그것은 타겟 표면에 수 백 eV의 에너지를 가지고 입사하여 스퍼터링 현상을 일으키는 경우 H<sub>2</sub>의 방출이 일어나지만 O<sub>2</sub>의 공급이 충분하고 ICP와 같은 고밀도 플라즈마에 의한 O<sub>2</sub>의 활성화가 이루어지면 H<sub>2</sub>의 burning이 이루어지며, 이 때 챔버 내에 잔존하는 C 포함 가스의 산화도 함께 진행된다는 것이다. 추후에 방출광 분석(optical emission

spectroscopy)를 통해서 이 종들(H<sub>2</sub>, CO)의 여기 정도와 방출광 세기에 따른 존재량에 대한 기존의 시간 평균 데이터에 대한 보고와 비교하여<sup>10)</sup> 이중 점검을 진행할 예정이다. 현재 Matsuda 등이 실험한 데이터에는<sup>11)</sup> Mg ion의 방출광 피크가 아주 작게 나타나 있는데 이온의 크기와 관련해서 중성 입자의 방출광 강도보다 워낙 작으므로 이온과 중성 입자의 방출광 강도를 이용해서 이온화율을 가늠하는 방법에는 오차가 크게 유입될 가능성이 높다. 따라서 중성 입자의 발광과 산소의 발광 피크를 분석하여 공정 제어의 입력 신호로 삼는 것이 안전한 것으로 생각되며, 이 부분에 대한 집중적인 연구를 진행할 계획이다.

4. 결 론

고밀도 유도 결합 플라즈마를 이용한 양극성 펄스 직류 반응성 스퍼터링 장치에서 반응성 가스의 유량 및 두 가지 플라즈마원(양극성 펄스 직류 및 유도 결합 플라즈마)의 동작에 따른 전체 압력의 변화를 고정밀 Baratron 게이지로 측정하였고, 그 결과, 방전 개시 후 유도 결합 플라즈마의 전력에 비례하여 압력의 증가 피크가 관찰되고 시간에 대한 압력의 적분에서 구해진 공정 가스인 Ar 이외의 방출량은 ICP 전력에 따라 증가하나 정비례하지는 않는다. 이는 ICP 전력의 가스에 대한 전달 기구에 손실이 존재함을 의미한다.

분압에 대한 측정에서 두 가지의 의미 있는 특이한 사실이 관찰되었다. 하나는 Ar과 O<sub>2</sub>를 혼합할 때 Ar의 피크 강도가 감소하는 것이고 두 번째는 유도 결합 플라즈마를 작동시켰을 때 H<sub>2</sub>의 O<sub>2</sub>에 의한 소모가 관찰된다는 것이다.

참고문헌

1. M. Yamashita, J. Vac. Sci. Technol A, 7 (1989) 151.
2. S. M. Rossnagel, J. Hopwood, J. Vac. Sci. Technol. B, 12 (1994) 449.
3. Y. H. Han, S. J. Jung, J. J. Lee, J. H. Joo, Surf. and Coatings Technol., 174-175 (2003) 235.
4. D. H. Kang, D. K. Lee, K. B. Kim, J.-J. Lee, J. H. Joo, Appl. Phys. Lett., 84 (2004) 3283.
5. Z. H. Li, S. J. Kwon, J. Kor. Vac. Soc., 17 (2008) 96.
6. H. C. Lee, C. W. Chung, J. Kor. Vac. Soc., 21 (2012) 121.
7. S. W. Lee, J. Kor. Vac. Soc., 18 (2009) 176.
8. S. H. Kim, J. H. Joo, S. Y. Lee, K. W. Lee, S. J. Oh, J. Kor. Inst. Surf. Eng., 37 (2004) 185.

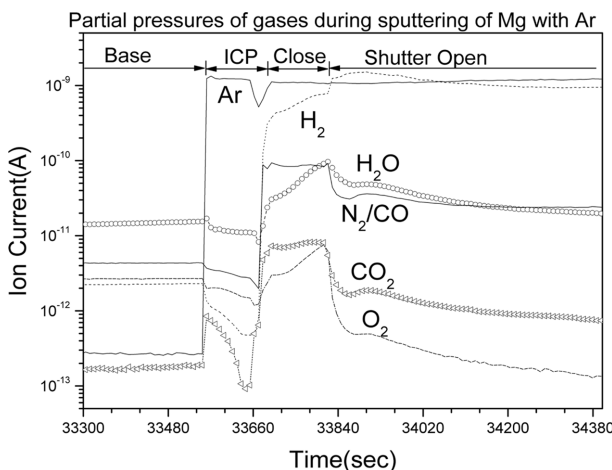


Fig. 6. Partial pressure changes during pre-sputtering of Mg in Ar with shutter closed and open.

- 
9. S. H. Bae, S. R. Lee, K. H. Jung, Y. B. Lee, Y. H. Shin, "Vacuum Engineering, Hankook Daily News Technology Series 11", (2000) 281.
  10. J. H. Joo, J. Vac. Sci. Technol. A, 18 (2000) 2006.
  11. Y. Matsuda, Y. Koyama, K. Tashiro, H. Fujiyama, Thin Solid Films, 435 (2003) 154.