

## 스파터링方法에 의한 薄膜形成 技術

李 熙 溶

原子力研究所 責任研究員, 理博

### 1. 序 論

固體素子及 IC의 製造技術이 發達됨에 따라 金屬과 絶緣體의 薄膜形成方法도 發達하게 되었고 이러한 技術의 重要性이 더욱 깊이 認識되는 時代가 되었다. 固體素子나 IC를 만드는 Technology에 屬하는 技術은 無數히 있겠지만 이것을 要約하면  $p-n$ 接合形成, 金屬과 絶緣體의 薄膜形成 및 Photocatching 등의 세가지 重要技術로 볼 수 있는데 그 가운데의 한가지가 여기에서 解説코자하는 技術에 屬하는 問題인 것이다. 薄膜形成에는 溶液鍍金, 金屬噴射 (Metal Spraying), Amalgamation, 眞空蒸着 및 Sputtering 등의 몇가지 方法이 있는데 그 가운데도 Sputtering 方法은 他方法에서는 볼 수 없는 여러가지의 長點을 가지고 있다. 또한 眞空蒸着은 Sputtering의 다음가는 方法이지만 最近에는 이 兩者를 併行시킬 수 있는 方法도 發達되고 있다. 本解説에서 論할 Sputtering 方法의 長點 가운데 가장 重要한 몇가지만을 指摘하면 다음과 같다. 基板에 附着된 薄膜이 强하게 붙는 고로 他方法의 것에 比해서 잘떨어지지 않는다는 點, 合金 또는 金屬間化合物의 薄膜은 그 組成比 대로 形成될 수 있다는 點, 眞空蒸着으로는 어려운 融點이 높은 金屬도 쉽게 薄膜으로 할 수 있다는 點, 絶緣體의 薄膜도 잘 形成시킬 수 있다는 點 등을 列舉할 수 있다. 이렇게 發達된 Sputtering (陰極飛唾) 方法은 그것이 처음 發見된 以來 지금까지 여러 사람들의 努力에 依해서 改

良된 것이다. 1852年 Grove가 처음 이것을 發見했고 또한 이와 關係없이 獨自의으로 Plücker가 1858년에 發見하였다. 實地로 金屬薄膜形成에 이 方法을 利用해 본 사람은 1877年의 Wright였다. 그러나 DC 高壓放電으로 Diode Sputtering 方法을 正式으로 開發한 사람들은 1948年의 Lodge와 Stewart<sup>1)</sup>였다. 그後 1950년에 G. Wehner<sup>2)</sup>가 Triode Sputtering 方法을 開發하였고 異常하게도 同名비슷한 異人인 G.K. Wehner<sup>3)</sup>가 1955년에 R.F. Sputtering 方法을 開發하게 됨으로서 이러한 Sputtering 方法들은 各種材料의 薄膜을 形成시킬수 있는 좋은 技術로서 登場하게 되었다. 그後 여러 사람들<sup>4-6)</sup>이 더욱 잘 開發한바 있는데 現在의 R.F. Sputtering 裝置에 依하면 여러가지 絶緣體의 薄膜도 쉽게 形成시킬수 있게 되었다.

### 2. Diode Sputtering

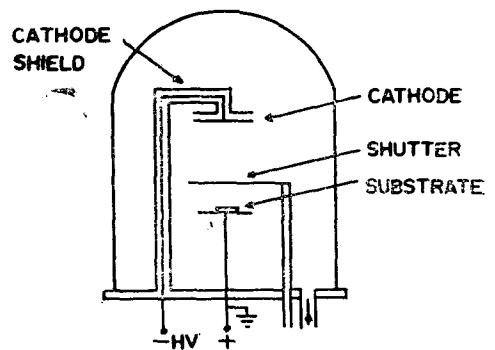


그림 1 Diode Sputtering Unit

이것은 가장 簡單한 Sputtering 方法으로서 그 裝置要部の 構造는 그림 1과 같다. Bell Jar 內를  $10^{-2} \sim 10^{-3}$  Torr 程度의 眞空으로 한 다음 陰極에 DC 高壓의 負側을 連絡시키고 基板이 놓여 있는 쪽 電極에 陽側을 連絡시키고 接地시키면 된다. 이때의 DC 高電壓은 脈動性인 電壓이러야 한다. Jar 內에서 眞空放電을 發生시키면 陰極板위에 붙어 있는 金屬材料의 原子 또는 分子가 飛唾되어 陽極위에 놓아둔 基板위에 붙게 되어 그 材料의 薄膜을 形成시키게 된다.

放電中에 陰極의 物質이 飛唾되는 物理的인 現象의 說明은 本解説의 目的이 아니므로 여기에서는 省略키로 한다. 이러한 根本的인 現象에 興味가 있는 讀者는 後記한 文獻<sup>7-8)</sup>에 依하면 될 것이다. 다만 여기에서 簡單히 說明하면 Plasma 속의 陽이온들이 陰極쪽으로 加速되어 그 表面을 衝擊함으로써 Momenta Transfer를 하게 되는데 이러한 運動에너지를 얻은 陰極表面 物質의 原子들이 그 表面層에서 透出되게 되는 것이다. 이때 陰極의 周圍에는 Ion Sheath 또는 Crookes Dark Space라고 稱하는 一種의 Potential Barrier가 形成되어 있는데 加해진 이온의 加速電壓은 여기에서 모두 drop 되는 것이다. 上述한 바와 같이 陰極은 陽이온으로 衝擊되고 이 反面에 陽極은 電子로 衝擊되는 고로 各電極과 Bell Jar의 內壁에서 無數한 吸着瓦斯가 放出되어 나오게 된다. Plasma 狀態의 陽이온들은 이러한 雜瓦欺의 存在를 무척 싫어하며 이러한 狀態下에서는 陽이온의 正常的인 加速이 될 수 없는 고로 放電을 시켜도 Sputtering 이 잘 進行되지 않으며 多少된다고 해도 附着된 薄膜이 깨끗하지 못하다. 이 때문에 처음의 약간 시간 동안은 그림 1에 表示된 바와 같이 基板 위를 Shutter로 막아서 陰極表面이 多少飛唾되고 Jar 內가 淸淨化되도록 한 뒤에 Shutter를 열도록 한다. 奇異하게도 Plasma는 色彩의 發揮에 매우 敏感하며 潛在瓦欺가 다 나간 뒤는 매우 아름다운 Pink 色이 되는 고로 잔알 수 있는 것이다. Shutter를 너무 늦게 열어도 材料損失과 附着度의 弱化를 招來하기 쉽다. 薄膜의 形成이 始作되기 前에 基板의 表面을 電子로

衝擊시킴으로써 보다 잘 淸淨化시키며 따라서 附着度가 커지는 것이다. 이러한 Diode Sputtering 方法으로는 附着速度가 느린고로 生産目的의 裝置로는 別로 使用하지 않고 있다. 그러나 이 방법에도 한가지 特色이 있는데 그것은 Reactive Sputtering이라는 一種의 反應性인 飛唾方法이다. 放電中에 陰極에서 飛唾된 金屬의 原子들은 放電氣體 속에 存在하는 反應性氣體와 化合하여 그 化合物 分子를 基板위에 附着시키게되는 役割을 하는고로 이러한 方法의 利用度는 매우 큰 것이었다. 中村<sup>9)</sup> 등은  $N_2$ 와 Ar의 混合氣體中에서 Sputtering을 시킴으로써  $Ti_2N$ 의 薄膜을 形成시킬 수 있었다.  $Ti_2N$ 의 薄膜은 優秀한 誘電體라고 잘 알려져 있는 것이다.

### 3. Triode Sputtering

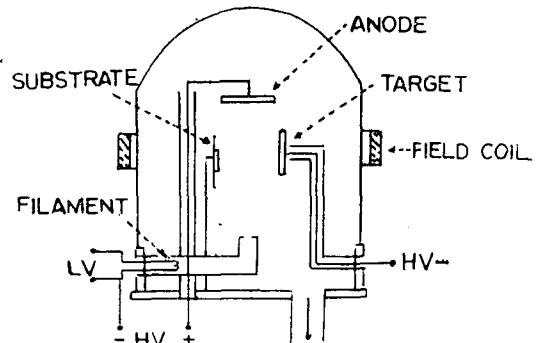


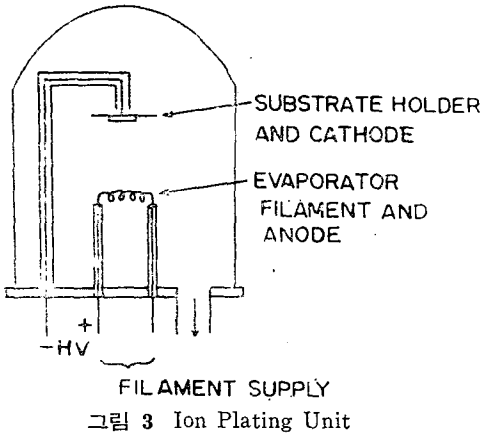
그림 2 Triode Sputtering Unit

이 方法은 前者보다 약간 複雜하다. 그림 2는 이 裝置의 要部를 表示하고 있다. 여기에서는 陰極인 Target와 Substrate(基板 또는 被膜될 物體, 以下原語使用)는 兩쪽 側面에 있고 上下에는 Plasma 發生用의 陽極과 Filament로 된 陰極이 對向되어 있다.

그리고 이 Plasma柱와 平行하게 Filament쪽으로 加해진 20Gauss 程度의 強한 磁界가 있다. Filament에서 放出된 熱電子들은 對向된 陽極쪽으로 加速되며 또한 磁界 때문에 電子들의 Mean Free Path가 길어지는 고로 氣體를 매우 잘 電離시키게 된다. 이 때문에 이런 放電

方式을 Electron-Supported Discharge 方式이라고도 한다. 이렇게 電離濃도가 높은 Plasma 속의 많은 陽이온들은 그 한쪽 側面에 있는 陰極을 衝擊시키는 率이 매우높은 고로 이의 對向面에 있는 Substrate 위에 薄膜을 形成시키는 速度가 매우 커지게된다. 이때의 眞空度는  $5 \times 10^{-3} \sim 5 \times 10^{-4}$  Torr로 維持시키게 된다. 이 方式은 熱電子放出用的 Filament가 있는 고로 Reactive Sputtering 目的에는 使用하지 않으며 다만 金屬薄膜을 眞空蒸着裝置에 依한 때보다 強하게 附着시키며 速히 形成시키고자 하는 生産目的에 主로 使用하게 된다. 그러나 Filament의 斷切이 잘 생기고 이 때문에 薄膜의 汚染과 不均等附着 等の 現象이 있으며 後記하는 R.F. Sputtering 方法에 比해서 別로 큰 長點이 없는 고로 現在는 別로 많이 使用하지 않는 方法에 屬한다.

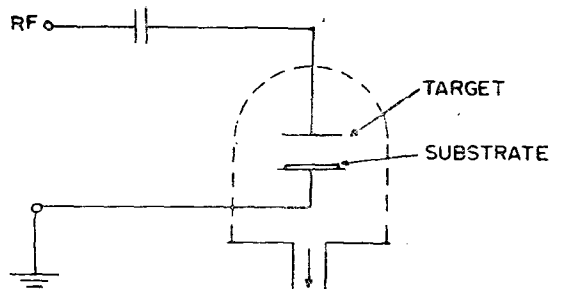
#### 4. Ion Plating



Sputtering과 眞空蒸着을 折衷시킨 方式으로써 Mattox<sup>1)</sup>가 開發한 Ion Plating이라는 薄膜形成方法이 있다. 그림 3에 表示된 바와 같이 윗쪽의 陰極에 被膜시킬 Substrate를 달아두고 밑쪽에 있는 蒸發用的 Boat (또는 Spiral式的 Filament)를 陽極으로 한 方式이다. Boat 內의 物質을 蒸發시키기 앞서서 兩電極間에 脈動性的 直流高電壓을 걸어서 眞空放電을 시키면 Sputtering 때와 같이 陽이온들이 Substrate의 表面을 衝擊시키는 고로 不純한 被膜을 모두 除去

시켜 淸淨化시키게 된다. 한동안 放電을 시킨뒤에 Boat의 溫度를 徐徐히 올려 蒸着을 始作하면 Substrate 위에 매우 強하게 붙은 薄膜이 形成된다. 이 때문에 이 方法은 A means of enhancing film adherence라고 開發者는 말하고 있다. 여기에서 筆者의 見解로서 讀者 여러분에게 強調하고 싶은 點은 Film이 Substrate 위에 強하게 붙자면 그 表面에 他物質의 被膜이 一切없어야 된다는 點이다. 이것이 있으면 그 兩者間의 Interface에 있어서 兩쪽 原子間의 Dipole-Dipole Attraction의 힘인 vander Waalsse Kraft의 作用이 弱해지기 때문이다.  $10^{-9}$  Torr로 排氣된 Bell Jar 內에서 水晶을 光軸에 垂直한 面에서 機械的인 힘으로 分질러 보았다가 다시 元位置로 두조각을 強하게 壓着시켜 본 結果 그 水晶은 分질러본 痕跡이 없는 元狀으로 돌아가더라는 有名한 水晶劈開面實驗은 上記한 바의 強한 被膜形成方法에 關한 原理의 面에 좋은 參考가 될 줄 알며 또한 이러한 原理가 Sputtering 方法을 통한 薄膜形成技術의 Knack가 된다는 點을 여기에서 附言하고자 한다.

#### 5. R.F. Sputtering



前所述한 바 있는 그림 1의 Diode Sputtering에 있어서는 DC만을 使用하는 고로 Target인 陰極을 陽이온들이 衝擊하게 되는데 이 때문에 陰極 위에 陽電荷의 蓄積이 생기게 되며 따라서 繼續되는 陽이온들의 到來를 reject시키는 效果가 나타나서 Target 物質의 飛唾速度를 크게 低下시키게 된다. 더구나 Target 物質이 絶緣

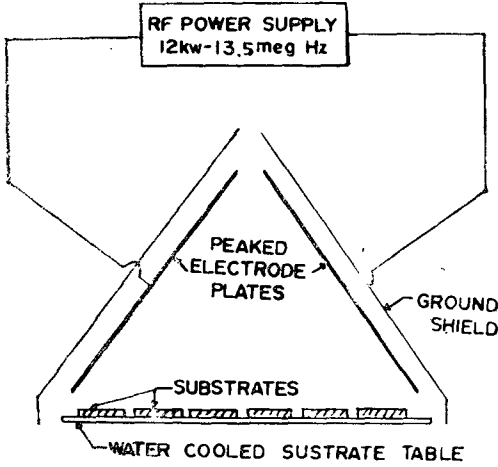


그림 5 Inverted "V" Type R.F. Sputtering Unit

되어 Sputtering을 크게 助長시키게 되는데 으러한 方法을 R.F. Biasing이라 한다. 多幸히 電子의 Mobility가 正孔의 Mobility보다 매우 크기 때문에 高周波의 負의 半波가 Target에 걸리는 瞬間에 Target 上에 陽電荷가 그만큼 더 蓄積되는 速度보다는 中和되는 速度가 더큰 고로 R.F. Biasing의 効果는 잘 나타나게 된다. 이러한 現象 때문에 DC는 걸지않고 R.F.만 걸어도 Target의 物質이 잘 飛唾될 수 있게 된다. 그림 4는 이러한 R. F. Diode Sputtering 裝置의 要部를 나타내고 있다. 이것은 가장 簡單한 方法인 고로 Reactive Gas를 Jar 內에 導入시키면 R.F. Reactive Sputtering이 될수 있다. 例컨대 酸素를 若干量 導入시키면 飛唾시키는 金屬의 酸化物被膜을 Substrate위에 만들 수 있게 된다. 이때는 DC때와 달라서 被膜된 薄膜의 質이 매우 向上되며 또한 Substrate의 表面을 陽이온으로 衝擊시키기도 하는 고로 表面의 淸淨化가 잘 되며 따라서 附着되는 強度도 큰 것이다.

다음에는 本格的인 R.F. Sputtering 裝置의 하나인 Inverted "V" Type R.F. Sputtering Unit를 紹介하고자 한다. 그림 5는 이 裝置의 要部를 나타내고 있으며 V字를 轉倒시킨 形態의 두 電極에 R.F. Power가 供給되고 있고 三角形의 나머지 一邊上에 Substrate들이 놓여져 있다. 兩電極이 交代로 그 極性を 바꾸게 되어

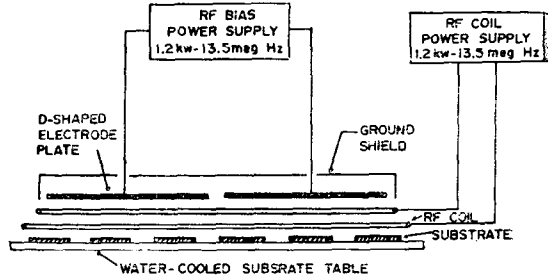


그림 6 Plasma Coil Type R.F. Sputtering Unit

있는데 한쪽 電極이 負極성이 되는 瞬間에 Plasma 속의 陽이온들을 引着시키는 고로 이때 飛唾가 된다. 兩極表面에 飛唾시킬 物質이 붙어 있는데 이것들이 交代로 飛唾되어 Substrate 위에 附着하게 되는 것이다. 前述한 바와 같이 R.F.에 依한 極性變化 때문에 DC Diode Sputtering 때와 같은 電荷의 蓄積現象은 일어나지 않는 고로 매우 Sputtering이 잘되며 Substrate 위에 붙은 薄膜의 一樣性도 매우 좋은 것이다.

DC Diode Sputtering때나 Triode Sputtering 때도 Target는 水冷方式으로 冷却시켜야 하지만 R.F. Sputtering때의 Target는 더욱 잘 冷却시켜야 한다. 特히 本方式의 Sputtering 때는 兩電極은 勿論이지만 Substrate도 冷却시켜야 한다. 兩電極은 絶緣體를 介在시켜 놓고 水冷하여야 하기때문에 裝置製作에는 相當히 어려운 工作上의 技術을 要하게 된다. 兼해서 여기에서 Sputtering 때의 Target 冷却問題에 關하여 暫間言及하며 Target는 高溫狀態에서는 飛唾가 잘 안된다는 事實이다. 一般的으로 飛唾率은 Target 溫度에 反比例하게 되어 있다. 이때 문에도 Target의 冷却問題는 Sputtering에서 가장 重要한 問題의 하나일 것이다.

體 일때는 이러한 效果가 매우 크기 때문에 DC에 依한 Diode Sputtering 方法에서는 絶緣體의 飛唾는 바랄수가 없다. 여기서 萬一 그림 1과 같은 DC에 依한 Diode Sputtering 裝置에 다 兩極에 R.F.를 重疊시켜 주었을 때를 생각해 본다면 陰極인 Target 上의 陽電荷는 高周波의 陽의 半波가 걸릴때마다 Plasma 속의 電子와 負이 온을 Target로 引着시키는 고로 Target에 蓄積된 陽電荷를 中和시키는 役割이

R.F. Sputtering 裝置에는 여러 가지로 考案된 것이있지만 量的인 生産目的에 利用되는 裝置는 그림 6에 表示된 Plasma Coil Type R.F. Sputtering Unit이다. 이 方式은 왼쪽에 있는 두 個의 半圓形電極間에 R.F. Power를 結게 되어 있고 또한 이 두 電極과 Substrate Table 間에 介在된 2 Turn 程度의 Coil에도 R.F. Power를 結게 되어 있다. 眞空度 (또는 封入된 Inert Gas의 Pressure)와 Target 및 Substrate 間的 距離가 一定하다면 被膜形成率은 이온의 濃度和 電極面에 衝突하는 이온의 energy에 比例하는 고로 이온의 濃度を 올리기 爲해서 R.F. Power를 feed시키는 所謂 Plasma Coil를 使用하며 이온의 衝突 Energy를 增大시키기 爲해서 電極面上의 電荷蓄積을 除去시키는 目的으로 兩電極間에 또한 R.F. Power를 供給하게 되어 있다. 이 때의 R.F. 電壓은 出力用眞空管의 陽極電壓보다는 出力周波數의 增大가 크게 效果的인데 이것은 裝置의 構造上 어떤 程度까지 制約을 받게 되어 있다. Plasma Coil 自體의 飛塵現象을 막기 爲해서 Coil의 表面을 Ceramic으로 cover하게 되어 있다. 그리고 이때도 電極과 Substrate Table의 冷却問題는 重要な 것이다. 이를 때의 被膜形成率과 衝突이온의 Energy 關係는 그림 7에 表示된 바와 같다. 이런 程度의 Sput

같은 Inert Gas를 適當한 Pressure로 封入시킨 뒤 運轉하게 된다. Sputtering에서는 一般的으로 Active Gas인 酸素 水素 水蒸氣等은 化合物의 薄膜을 形成시키거나 또는 그 膜을 汚染시키기 쉬운 것이다.

### 6. Ion Etching

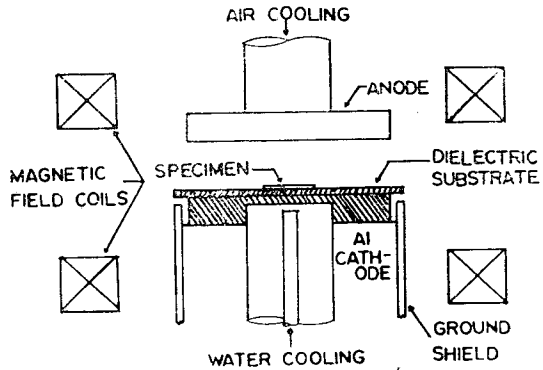


그림 8 Ion Etching Unit

Sputtering의 原理에 依해서 薄膜을 徐徐히 除去시킬 수 있는 좋은 方法이 있는 고로 兼해서 여기에 紹介하고자하며 그 裝置의 要部는 그림 8에 表示된 바와 같다. 이 方法은 半導體의 表面 Cleaning에도 利用될 수 있는고로 半導體工業에서 化學藥品使用을 除去시키 環境汚染問題解決에 寄與할 수 있는 重要な 役割을 할 수 있다. 이 方法은 半導體素子 및 IC製造에 特히 重要하며 IBM의 Watson 研究所에 있는 Tsui<sup>11)</sup>를 爲始해서 其他 여러 會社의 研究所에서 開發하였다. 그림 4의 R.F. Diode Sputtering에서 說明한 바 있는 Electron과 Hole의 Mobility 差에 依한 Diode Action은 Target物質의 Conductivity가 Substrate 物質의 그것보다 커야한다는 前提條件이었다. Ion Etching때는 그림 8에서 보는 바와 같이 Etching 시킬쪽이 主로 絶緣體이며 Anode 쪽이 金屬인 고로 R.F. Power 만으로는 Specimen쪽의 Etching이 잘안되기 때문에 이때는 DC를 兩電極에 加해두고 R.F.를 superpose시키는 方法을 擇하고 있다. 이것은 陽이온에 依한 Cathode側의 衝擊과 R.F. Biasing에 依한 陽電荷蓄積除去의

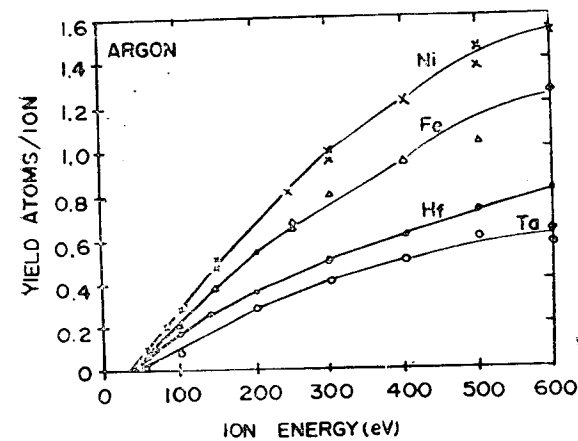


그림 7 Sputtering Yield VS. Ion Energy

tering 裝置는 一般的으로 眞空狀態에서의 運轉은 잘하지 않으며 高眞空으로 한뒤에 Ar Gas와

兩作用을 兼할 수 있게 되어 Etching 速度를 增大시키는 役割을 하게 된다. Etching 速度는 放電하는 氣體의 條件如荷에도 關係되지만 磁界의 強度, DC電壓, R.F. Power의 周波數 및 電極의 冷却狀態等に 依해서도 支配된다. 放電中에 Ar Gas를 0.3 liter per minute의 率로 徐徐히 流入시키며 한쪽에서는 pumping out 시키는 瓦斯供給方式을 取하고 있다. 本裝置에 依하면 半導體表面上에 附着시켜둔 Photoresist와 SiO<sub>2</sub>의 膜을 쉽게 除去시킬 수 있으며 두겹게 두번 coating 시킨 KTRF (Kodak Thin Film Resist)는 Mask에 依한 露光後에 Window部分의 選擇的인 除去를 可能하게 하는 故로 金屬 Mask를 使用하지 않아도 半導體素子 및 IC의 製造에 本方式을 利用할 수 있는 것이다. 特히 Chemical Etching 때는 Resist의 바로 밑에 若干의 Undercutting이 생기기 쉽지만 本方式에 依하면 Window 部分의 斷面에서 볼 때 直線的인 Vertical Etching이 可能한 것이다. 그리고 SiO<sub>2</sub> 部分의 Etching 速度를 增大시킬 때는 Ar Gas 속에 10% 内外의 酸素를 混入시키면 된다는 것도 알려져 있는 것이다.

## 7. 結 言

Sputtering 方法의 原理와 그 發達된 狀況에 關해서 解説해 보았다. Sputtering 裝置는 半導體物性を 研究하는데 必須的인 裝置일 뿐 아니라 半導體의 Chip을 生産하는 工場에서도 없어서는 안될 重要한 裝置일 것이다. 第一簡單한 Diode Sputtering 裝置는 實驗室에서 쉽게 만들수 있는 故로 이러한 裝置가 많이 나타나도록 그 製作을 勸하고 싶다. 이때 使用하는 DC 電源은 前述한 바와 같이 脈動性을 띤 DC를 發生시켜야하며 整流前의 變壓器는 반드시 漏洩變壓器라야 할 것이다. Glow Discharge 狀態는 一種의 Negative Resistance를 나타내는 故로 二次電流가 短絡狀態가 되어도 어떤 一定值以上은 더 增加하지 않는 方式이라야 하기 때문이다.

R.F. Sputtering의 發達됨에 따라 普通의 蒸着 裝置로는 蒸着시킬 수 없는 Melting Point가 매우 높은 金屬인 例컨대 Pt나 Ni등도 쉽게 飛唾시켜 薄膜化할 수 있게 되었으며 또한 絶緣體或은 誘電體인 例컨대 Fused Quartz, Glass, Alumina, Sapphire 등도 大略 500A/min 以上の 被膜形成率로 飛唾시킬 수 있게되었고 Ion Etching 裝置에 依하면 이러한 膜들을 쉽게 除去시킬 수 있게 되었다. 다만 Sputtering에 依한 各種物質의 薄膜形成 또는 그 除去에 있어서는 他方法 때와 달라서 Substrate 表面에 一種의 Radiation Damage가 생기기 쉬운 故로 半導體 表面層內에 얇게 形成된  $p-n$  接合이 있을 때 이것을 Substrate로 하여 被膜形成을 시킬 때는  $p-n$  接合의 特性에 多少變化를 가져오기 쉬운 缺點도 있다. 따라서 이러한 境遇에는 接合의 깊이와 Damage에 關한 問題를 잘 考慮해서 이 技術을 活用해야 할 것이다.

## 引 用 文 獻

- (1) J.I. Lodge and R.W. Stewart, Can. J. Res. A. 26, 205(1948).
- (2) G. Wehner, J. Appl. Phys. 22, 761(1951).
- (3) G.K. Wehner, Advances in Electronics and Electronic Physics, Vol.7, p.239(1955).
- (4) P.D. Davids and L.I. Maissel, Paper presented at Third Int. Vacuum Congress, Stuttgart, June28-July, 1965.
- (5) P.D. Davids and L.I. Maissel, J. Appl. Phys. 37, 574(1966).
- (6) H.S. Butler, Microwave Lab. Report No.820, Stanford Univ., April, 1961.
- (7) E.B. Henschke, Phys. Rev. 106, 737(1957).
- (8) E.B. Henschke, J. Appl. Phys. 28, 411(1957).
- (9) T. Nakamura, et al., Japan. J. Appl. Phys. 42, 491(1973).
- (10) D.M. Mattox, Electrochem. Technol. 2, 295 (1964)
- (11) R.T.C. Tsui, SCP and Solid State Technol., Dec. 197, p. 33