

대향타겟트 스파터기에서 반응성 플라즈마의 스펙트로스코프 검진

나종갑 · 이택동 · 박순자*

한국과학기술연구원, *서울대학교 무기재료공학과

Spectroscopic Diagnostics of Reactive Plasma in a Facing Target Sputtering Unit

Jong-Gab Na, Taek-Dong Lee and Soon-Ja Park*

Korea Institute of Science and Technology, Chongyang, Seoul 136-791

*Dept. of Inorganic Materials Engineering, Seoul National University, Kwanak, Seoul 151-742

초 록 대향타겟트형 스파터기에서 BaO-12Fe 복합타겟트를 사용하고 50% O₂+Ar 스파터가스를 사용한 반응성 플라즈마를 스펙트로스코프법으로 검진하였다. 플라즈마의 스펙트럼은 Ba, Ba⁺, Fe, FeO, Fe⁺, Ar, Ar⁺, O, O⁺의 피크로 이루어져 있었으며 타겟트로부터 멀어짐에 따라 이온의 상대강도는 중성원소의 그것에 비하여 더 감소하였다.

Abstract Spectroscopic diagnostics on reactive plasmas was carried out in a facing target sputtering unit with BaO+12Fe composite targets and 50% O₂+Ar sputter gas. Spectra of reactive plasmas were composed of peaks which were assigned to be Ba, Ba⁺, Fe, FeO, Fe⁺, Ar, Ar⁺, O and O⁺. As detecting positions in plasmas were far away from targets, the relative peak intensities of the ions and neutral species were decreased, but the relative intensities of the former decreased faster than those of the latter.

1. 서 론

스파터링중 플라즈마는 특유의 복잡성과 불안정성 때문에 그 특성을 파악하기 위해서는 특수한 검진방법을 사용하여야 한다.^{1,2)} 스펙트로스코프법은 플라즈마를 이루고 있는 원자, 이온, 화합물 등에서 전자가 이동됨에 따라 방사되는 빛 즉 양자의 파장을 분석함으로써 플라즈마를 이루고 있는 원소의 종류, 결합상태, 이온화여부등의 정보를 얻을 수 있으며, 이의 정량적인 분석도 가능한 방법이다. 특히 이 방법은 플라즈마에 어떠한 영향도 미치지 않으면서 동작(in-situ) 상태에서 검진이 가능하여서 학문적인 분야 뿐만 아니라 피착이나 에칭속도, 또는 피착막의 성분분석과 같이 산업분야에 적용하기 위한 연구도 진행되어 왔다.^{3,4)} Ba-휠라이트 박막은 우수한 내마모성, 안정성 및 자기적 특성 때문에 고밀도수직자기 기록재료로 주목받고 있으나 지금까지 연구가 산화물 타겟트를 사용한 스파터링

방법으로 성막하여 자성이 최적이 되는 피착속도가 10-20 Å/min로 너무 느린 문제점이 있었다.^{5,6)} 이에 본저자들은 대향타겟트 스파터링기에서 BaO-Fe 복합타겟트를 사용한 반응성 스파터링법으로 Ba-휠라이트 박막을 230 Å/min의 증착속도로 성막할 수 있다고 보고 한 바 있다.⁷⁾ 그런데 이 실험에서 Ba-휠라이트 박막의 성막에 사용한 타겟트는 금속인 Fe와 산화물인 BaO의 복합타겟트이기 때문에 플라즈마 특성도 산화물 타겟트를 사용한 경우와 다를 것으로 추정된다. 이에 본 연구에서는 대향타겟트형 스파터링기에서 BaO-12Fe 복합타겟트를 사용하고 50% O₂+Ar 혼합가스를 사용하는 반응성 플라즈마를 스펙트로스코프법으로 검진하였다.

2. 실험 방법

Fig.1은 본 실험에서 스파터링시 사용한 대향타겟트형 스파터링의 모식도를 그린 것이다. 사용한 타겟트는 1mole의 BaO에 대하여

Fe분말을 12mole비로 혼합한 다음 성형압분 후 2×10^{-3} 의 진공로에서 1300°C 2h동안 소결한 다음 직경 60mm, 두께 5mm로 기계가공하여 제작하였다. 제조된 타겟트는 은 페이스트를 사용하여 양극에 접착시켰다. Table 1은 본 실험에서 플라즈마 검진시 스파터링 조건을 보인 것이다. Fig.2는 본 실험에서 플라즈마 특성을 스펙트로스코프법으로 검진한 장치의 개략도를 보인 것이다.

Table 1. Sputtering conditions for spectroscopic diagnostics

P_{back}	$\leq 5 \times 10^{-6}$ torr
$P_{sputter}$	5×10^{-4} torr
Sputter gas	50% O_2 + 50% Ar
$I_{sputter}$	450 V DC
$V_{sputter}$	0.2A DC

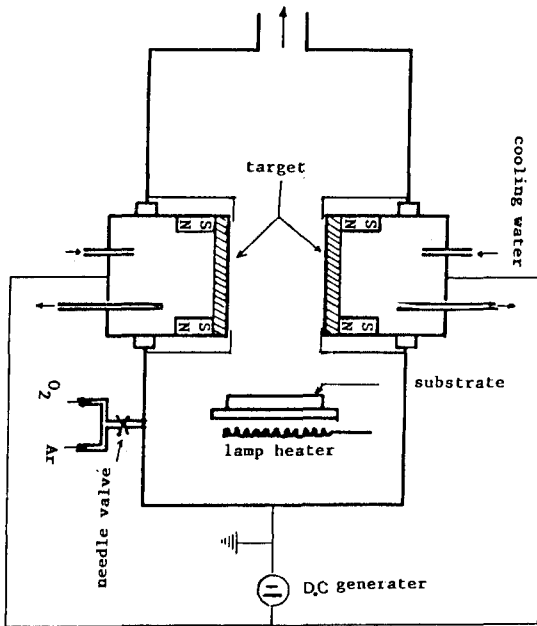


Fig. 1. Schematic diagram of a facing-target sputtering unit.

스파터링 중 생긴 플라즈마가 낸 빛은 석영가시창, 석영렌즈를 통하여 그 이미지가 모아지는데 이미지중 원하는 빛만을 취한 다음 스펙트로미터를 이용하여 분광하였다. 스펙트로미터는 1/4m의 Spex사 제품으로 광섬유

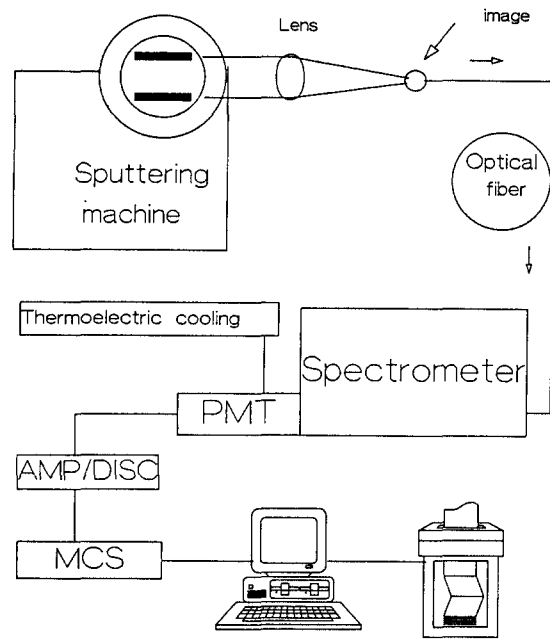


Fig. 2. Schematic diagram of experimental set-up for plasma diagnostics.

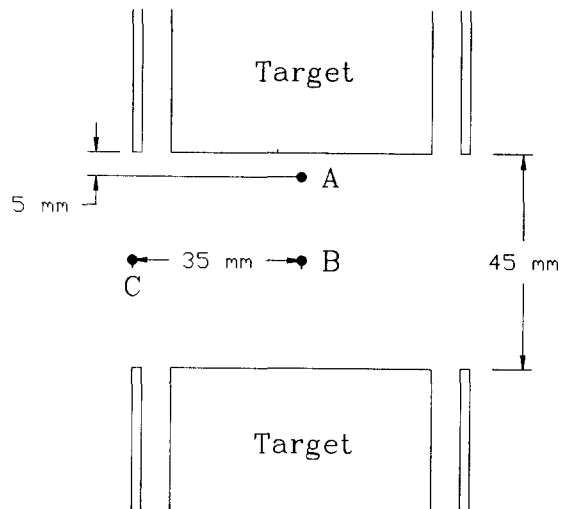


Fig. 3 Locations for spectroscopic diagnostics.

끝이 분광기 슬릿의 중앙에 놓이도록 배열하였다. 광증배관(PMT)은 RCA31034A를 사용하였으며 감도를 높이기 위하여 열전냉각방법으로 -1°C를 유지하였다. PMT에는 1500V를 인가하였으며 양극신호를 EG & G사의 증폭

기/주파수 판별기(amplifier/discriminator)에 전송하였다. 측정된 포톤펄스를 SCA의 신호로 변환하여 다채널 스칼라(MCS)로 측정하였다. 파장은 200nm에서 1000nm까지를 측정하였으며 슬릿은 0.5mm로 하였다.

Fig. 3은 본 실험에서 스펙트로스코프법으로 플라즈마를 진단한 부위를 나타낸 것이다. 또한 표준시료로써 순철을 타겟으로 하여 플라즈마를 형성시키고 이의 특성도 검진하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

Fig. 4는 대향타겟트형 스파터기에서 BaO-12Fe 복합타겟트를 사용하고 스파터가스로 50% O₂+Ar을 사용한 반응성 스파터링중 생성된 플라즈마의 검진 결과를 보인 것이다. Fig. 4의 a, b와 c는 Fig. 3에서 보인 a, b와 c 부위에서 검진하였음을 의미한다. 이 그림에서 스펙트럼의 강도는 전체적으로 a가 가장 높으며 그 다음 b와 c의 순으로 낮아지고 있음을 알 수 있다. 그런데 플라즈마 스펙트럼에서 강도는 I_x 는 다음의 식으로 주어진다.^{8,9)}

$$I_x = K_x N_x \cdot \epsilon$$

여기서 N_x 는 구성원 X의 밀도, K_x 는 비례상수 ϵ 는 구성원 X의 기저상태에서 여기상태로의 여기능을 나타낸다. 그런데 각 구성원에 대한 K와 ϵ 값이 확실하게 나타나 있지 않은 경우에는 일반적으로 스펙트럼의 강도는 플라즈마중의 이온의 농도의 비례하는 것으로 보고 있다.¹⁰⁾ 따라서 앞의 결과는 타겟트로부터 멀어짐에 따라 플라즈마 구성원의 밀도가 낮아지는 것으로 해석된다.

Fig. 5는 Fig. 4의 경우와 스파터링 조건은 같으면서 다만 표준시료로서 타겟트만 순철 타겟트를 사용한 경우의 스펙트로스코프 검진 결과인데 검진부위는 b 부위이었다. Fig. 4의 B와 Fig. 5의 스펙트로스코프 검진결과를 비교해 보면 BaO-12Fe 복합 타겟트를 사용한 경우의 스펙트럼인 Fig. 4(B)에는 순철 타겟트를 사용한 경우의 스펙트럼인 Fig. 5의 모든 피크가 다 존재하고 그 외에 선으로 표시한 바와 같은 몇개의 피크가 더 존재한다. 이들 피크는 스파터링 조건이 같았다는 점을 고려하면 사용한 타겟트가 BaO-Fe 복합타겟트

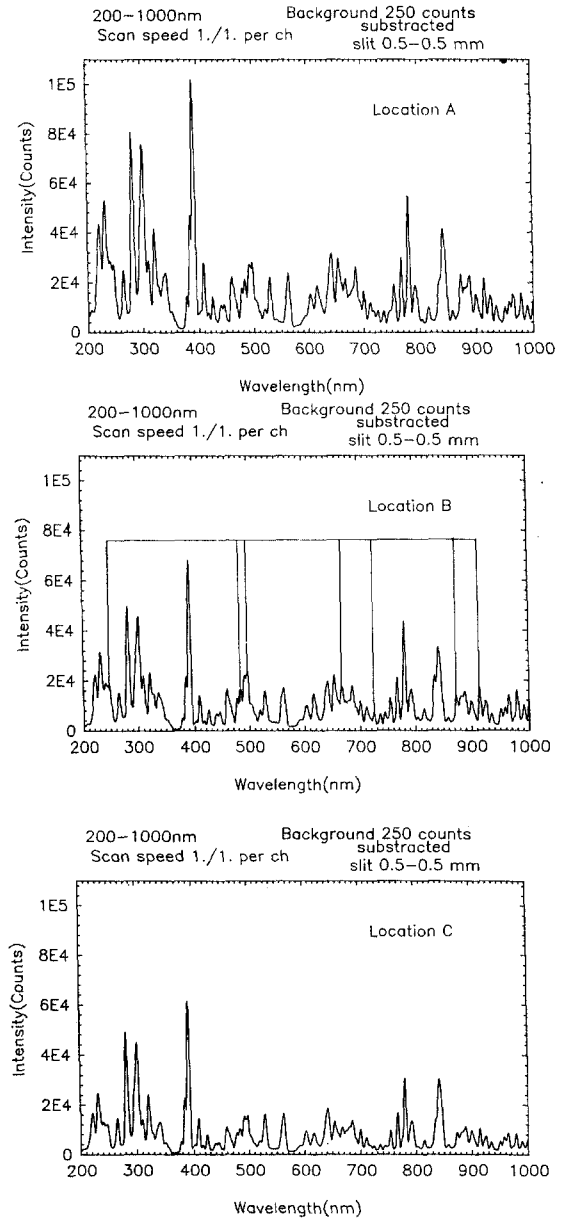


Fig. 4 Luminescence spectra at various locations (a, b and c represent locations shown in Fig. 3)

와 순철타겟트로 다른점 즉 BaO에 기인하는 것으로 판단된다. Table 2는 이들 피크를 참고문헌을 이용하여 분석한 결과를 보인 것이다.^{11, 12, 13)}

Table 2에서 485nm의 피크는 Ba⁺ 이온과 BaO가 485.0과 485.1nm로 거의 같은 파장을

갖고 있기 때문에 Ba⁺ 이온과 BaO 분자의 스펙트럼이 합쳐진 결과로 볼 수 있다. 그러나 Ba⁺ 이온에 의한 피크는 여러 곳에서 발견할 수 있었으나 BaO 분자에 의한 피크는 이 피크 이외에는 관찰할 수 없는 점으로부터 485nm 피크에 기여하는 BaO 분자 스펙트럼의 강도는 아주 없거나 있더라도 아주 작을 것으로 판단된다. Table 2로부터 타겟트 중에 BaO로 존재하던 바륨은 플라즈마 중에서는 Ba나 Ba⁺ 이온 상태로 산소와 해리됨을 알 수 있으며 2가 이상으로 이온화된 Ba 이온의 피크는 관찰할 수 없었다.

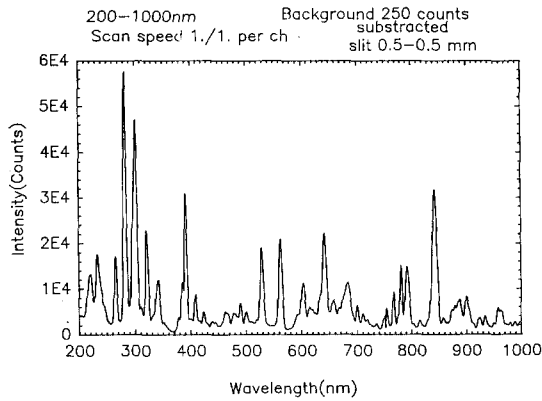


Fig. 5. Luminescence spectrum for plasma used Fe target.

Table 2. Assignments on peaks related with Ba species in spectroscopic spectra.

Peak observed (nm)	Assignments* (nm)	Intensity (×10 ³ counts)		
		a	b	c
247	247.6 Ba I	26.5	18.6	12.7
485	485.0 Ba II	22.0	16.2	10.2
	485.1 BaO			
499	499.7 Ba II	28.5	24.0	16.0
659	659.5 Ba I	22.0	17.3	11.6
728	728.0 Ba I	9.3	7.0	7.3
874	873.7 Ba II	24.8	13.3	9.0
917	915.9 Ba I	22.1	17.5	10.5

*(I), (II) represented neutral and single ionized state, respectively

Table 3은 Fig. 4에 보인 스펙트로스코프 검진 결과 중에서 Table 2에 보인 Ba와 관련된

피크를 제외한 피크중 대표적인 것을 참고문헌을 이용하여 분석한 결과를 보인 것이다. Table 3으로 부터 Fe 성분과 관련된 피크로는 Fe, Fe⁺ 이온과 FeO의 피크가 검출되었으며 산소성분의 경우에는 O, O⁺이온의 피크, Ar성분의 경우에는 Ar, Ar⁺이온의 피크가 검출되고 있음을 알 수 있었다. Table 4는 Table 2와 3에서 보인 각 성분 별 피크의 강도 변화를 a검진위치의 피크를 기준으로 규격화하여 검진부위 별로 나타낸 것이다. Table 4로부터 검진부위가 a에서 b,c로 변함에 따라, 즉 타겟트로부터 멀어짐에 따라 피크강도는 낮아지는데 특히 Ba⁺, Fe⁺, O⁺와 Ar⁺과 같은 이온의 감소율은 Ba, Fe, FeO, O와 Ar과 같은 중성성분에 비하여 커짐을 알 수 있다. 이것은 타겟트에 가까와 짐에 따라 플라즈마 중에 중성성분에 비하여 상대적으로 이온의 농도가 높아짐을 의미하는데 이러한 현상은 타겟트에

Table 3. Assignments on peak in spectroscopic spectra.

Peak observed (nm)	Assignments* (nm)	Intensity (×10 ³ counts)		
		a	b	c
225	225.9 Fe I	43.5	22.5	17.3
235	234.8 Fe II	53.1	31.4	24.2
268	268.4 Fe II	25.2	18.7	15.0
285	285.1 Fe I	80.6	51.3	49.3
304	303.7 Fe I	75.6	46.0	45.1
324	323.9 Fe I	41.8	23.4	24.0
343	343.4 Fe I	24.0	15.8	13.2
394	394.0 Fe I	101.9	68.7	61.5
411	410.5 O II	27.8	14.2	13.8
462	462.6 Ar II	22.6	16.4	11.2
493	492.6 FeO	27.4	23.2	15.9
532	532.8 Fe I	22.2	16.8	16.3
565	564.6 FeO	23.9	17.9	16.2
645	645.4 O I	31.8	19.7	18.7
671	670.3 O I	21.6	17.6	13.4
689	688.8 Fe I	26.4	18.0	13.8
770	770.4 Ar I	30.0	21.8	17.2
783	783.2 Fe I	54.6	43.6	31.5
843	842.4 Ar I	41.4	33.7	30.7

*(I), (II) represented neutral and single ionized state, respectively

가까와 질수록 이온화가 활발하게 진행되었기 때문일 것으로 해석할 수 있다.

플라즈마 중에서 이온화되는 과정은 여러가지 모델이 제안되고 있으나 이들 중에서 전자 충돌에 의한 이온화가 가장 지배적인 것으로 알려져 있다.¹⁰⁾ 전자충돌에 의한 이온화율은 전자밀도가 높을수록 증가하며, 전자의 에너지가 특정값까지는 높을수록 증가하는데 이 특정에너지 값은 충돌하는 입자에 따라 달라지며 Ar의 경우는 약 95eV이며 O₂의 경우는 125eV로 상당히 높다.¹⁵⁾ 대향타겟트형 스파터링에서 위치에 따른 전자의 밀도와 에너지는 Y.Hoshi등이 발표한 바 있는데 그들은 Langmuir 측정법으로 측정한 결과 전자의 에너지는 20-40eV이며 타겟트에 가까울수록 전자밀도와 에너지가 증가한다고 발표한 바 있다.¹⁶⁾ 따라서 타겟트에 가까울수록 이온피크의 상대강도가 높아지는 현상은 전자의 밀도와 에너지가 높아져서 이온화가 촉진됨에 기인하는 것으로 판단된다.

Table 4. Peak intensity variation of spectroscopic spectra for locations.

Species	Intensity variation*		
	A	B	C
Ba	100	75.8	56.7
Ba ⁺	100	70.5	46.3
Fe	100	65.2	57.7
Fe ⁺	100	63.9	50.0
FeO	100	80.2	62.7
O	100	70.0	60.3
O ⁺	100	51.1	49.6
Ar	100	77.9	67.2
Ar ⁺	100	72.6	49.6
Average	100	68.4	56.4

*Normalized value for the peak intensity of A site.

Table 4의 결과에서 흥미로운 것은 FeO 피크의 검출이다. 검진위치 a, b와 c에서의 FeO 피크의 상대강도는 100, 80.2와 62.7로 평균값인 100, 68.4와 56.4와 비교해보면 타겟트에서 멀어짐에 따라 플라즈마 중 FeO의 상대밀도는 증가하고 있음을 알 수 있다. 이러한

현상은 F. Shinoki등이 제안한 게터링 모델 (gettering model)로 설명되어 질 수 있다고 생각된다.¹⁷⁾ 그러나 기관의 위치인 c부위에 검진한 Fig. 4(c)의 스펙트럼에서 FeO 피크가 차지하는 비율이 작다는 점으로부터 반응성 스파터링에 의한 화합물 피착현상을 이 모델로 설명하기에는 무리가 있는 것으로 판단되며 Fig. 4(c)에서 보인 이온, 중성원소, 화합물 등이 기관에 도달한 후 화합물 박막을 형성하는 새로운 모델의 연구가 필요할 것으로 생각된다.

4. 결 론

대향 타겟트형 스파터기에서 BaO-12Fe 복합타겟트를 사용하고 50% O₂+Ar 스파터가스를 사용한 반응성 플라즈마를 스펙트로스코프법으로 검진한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 타겟트 중 BaO로 존재하던 바륨은 플라즈마 중에서는 Ba와 Ba⁺ 이온 상태로 산소와 해리 되었다.

2. Ba와 관련된 피크이외에 Fe, FeO, Fe⁺, Ar, Ar⁺, O, O⁺ 피크를 검출할 수 있었으며 타겟트에서 멀어짐에 따라 Ba⁺, Fe⁺, Ar⁺, O⁺ 이온의 피크 감소율이 Ba, Fe, FeO, Ar, O 중성원자의 그것보다 컸다. 이러한 현상은 타겟트에 가까와 짐에 따라 전자 밀도와 에너지가 증가하여 이온화가 촉진됨에 기인하는 것으로 생각된다.

3. 타겟트에서 멀어짐에 따라 FeO의 상대밀도는 증가하였는데 이러한 현상은 게터링모델로 설명될 수 있다고 생각하였다. 그러나 기관부위에서 FeO가 차지하는 비율이 작은 점으로부터 이온, 중성원자, 화합물 등이 기관에 도달한 후 화합물 박막을 형성하는 새로운 모델 연구가 필요할 것으로 생각하였다.

참 고 문 헌

1. E. Eser and R.E. Ogilvie, J. Vac. Sci. Tech., **15(2)**, 199(1978).
2. J.A. Thornton, J. Vac. Sci. Tech., **15(2)**, 188(1978).
3. R. d'Agostinno, F. Cramarossa, S. De Benedictis and G. Forraro, J. Appl. Phys., **52(3)**, 1259(1981).

4. J.W. Coburn and M. Chen, J. Appl. Phys., **51(6)**, 3134(1980).
5. A. Morisako, M. Matsumoto and M. Naoe, IEEE Trans. on Mag., Mag-**22(5)**, 1146 (1986).
6. A. Morisako, M. Matsumoto and M. Naoe, IEEE Trans. on Mag., Mag-**23(1)**, 56 (1987).
7. 나종갑, 이택동, 박순자, 한국자기학회지, **2(1)**, 22(1992).
8. J.E. Greene, J. Vac. Sci. Tech., **15**, 1718 (1978).
9. J.G. Cook and S.R. Das, J. Appl. Phys., **65(5)**, 1846(1989).
10. S.S. Yom, Y.H. Kim and S.S. Choi, SPIE, **1285**, 280(1990).
11. M.L. Parson, B.W. Smith and G.E. Bentley, Platinum Press, New York-London, (1975).
12. R.W.B. Pearse and A.G. Gaydon, John Wiley and Sons Inc., New York, (1976).
13. G.R. Harrison, The M.I.T. Press, Cambridge Ma. and London, (1969).
14. B. Chapman, John Wiley and Sons, New York, (1980).
15. D. Rapp and P. Englander, J. Chem. Phys., **43(5)**, 1464(1965).
16. Y. Hoshi, 일본 동북대학교 박사학위 논문, (1984).
17. F. Shinoki and A. Itoh, J. Appl. Phys., **46**, 3381(1975).