

## R.F.스퍼터링법에 의한 상변화형 광디스크의 $(ZnS)_{1-x}-(SiO_2)_x$ 보호막 제조시 기판 바이어스전압의 영향

이 태 윤 · 김 도 훈  
연세대학교 공과대학 재료공학부

### The Effects of Substrate Bias Voltage on the Formation of $(ZnS)_{1-x}-(SiO_2)_x$ Protective Films in Phase Change Optical Disk by R.F. Sputtering Method.

Tae Yoon Lee and To Hoon Kim

Dept. of materials Science and Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749

(1998년 2월 26일 받음, 1998년 8월 31일 최종수정본 받음)

**초 록** 상변화형 광디스크의 보호막으로 사용되는 ZnS-SiO<sub>2</sub> 유전체막을 RF magnetron 스퍼터링방법에 의하여 제조하는 경우에 기판 바이어스전압의 영향을 조사하기 위하여, 아르곤가스 분위기에서 ZnS(80mol%)-SiO<sub>2</sub>(20mol%) 타겟을 사용하여 Si Wafer와 Corning glass 위에 박막을 증착시켰다. 본 실험에서는 여러 실험 변수를 효과적으로 조절하면서 실험의 양을 줄이고 동시에 실험의 재현성도 얻을 수 있는 다구찌 실험계획법을 사용하여 실험을 수행하였다. 그 결과로서 품질특성치의 최적화와 품질특성의 산포를 동시에 만족시키는 최적조건으로 타겟 RF 출력 200 W, 기판 RF 출력 20 W, 아르곤 압력 5 mTorr과 증착시간 20분을 얻을 수 있었으며, 신뢰구간 95%에서 확인실험을 수행하였다. 최적조건으로 증착시킨 박막시편에 대하여 상분석을 위해 XRD 분석과 TEM 분석을 수행하였으며, 조성분석을 위해 XPS 시험을 수행하였다. 증착된 박막의 열적 저항성을 측정하기 위해 300℃와 600℃에서 열처리시험을 수행하였고, Spectroscopic Ellipsometry 측정을 통한 광학적 데이터를 바탕으로 Bruggeman EMA (Effective Medium Approximation) 방법을 이용하여 기공(void) 분율을 측정하였다.

본 연구결과에 의하면 특성치 굴절률에 대하여 기판 바이어스전압과 증착시간 사이에는 서로 교호작용이 강하게 존재함을 확인할 수 있었다. TEM 분석과 XRD 분석 결과에 의하면 기판 바이어스전압을 가한 최적조건에서 증착된 미세조직은 기존의 바이어스전압을 가하지 않은 조건에서 증착시킨 박막보다 미세한 구조를 가지며, 또한 과도한 바이어스전압은 결정구조의 조대화를 야기시켰다. 그리고 적절한 바이어스전압은 박막의 밀도를 증가시키며, 기공분율을 약 3.7% 정도 감소시킴을 확인할 수 있었다.

**Abstract** In order to investigate the effects of substrate bias voltage on the formation of ZnS-SiO<sub>2</sub> protective film in phase change optical disk by R.F. magnetron sputtering method, thin dielectric film was formed on Si wafer and Corning glass by using ZnS(80mol%)-SiO<sub>2</sub>(20mol%) target under argon gas. In this study, the Taguchi experimental method was applied in order to obtain optimum conditions with reduced number of experiments and to control numerous variables effectively. At the same time this method can assure the reproducibility of experiments. Optimum conditions for film formation obtained by above method were target RF power of 200 W, substrate RF power of 20 W, Ar pressure of 5 mTorr, sputtering time of 20 min., respectively. The phase of specimen was determined by using XRD and TEM. The compositional analysis of specimen was performed by XPS test. In order to measure the thermal resistivity of deposited specimen, annealing test was carried out at 300 °C and 600 °C. For the account of void fraction in thin film, the Bruggeman EMA(Effective Medium Approximation) method was applied using the optical data obtained by Spectroscopic Ellipsometry.

According to the results of this work, the existence of strong interaction between bias voltage and sputtering time was confirmed for refractive index value. According to XRD and TEM analysis of specimen, the film structure formed in bias voltage resulted in more refined structures than that formed without bias voltage. But excess bias voltage resulted in grain growth in thin film. It was confirmed that the application of optimum bias voltage increased film density by reduction of void fraction of about 3.7%.

### 1. 서 론

상변화형 광메모리에 대한 개념은 1968년에 S.R. Ovshinsky가 chalcogenide film에서 새로운 기록현상을 발견하면서부터 처음 소개되었다.<sup>1)</sup> 기존의 Magneto-Opti-

cal 디스크와 비교하여, direct overwrite에 의해 고속기록, 고밀도화가 가능하고 높은 전송속도와 재생신호의 C/N(Carrier to Noise)비가 높은 상변화형 광디스크에 대한 연구가 최근 선진국에서 활발히 진행중이다. 그러나 반복되는 열에너지에 의한 디스크의 변형과 기록막의 성능저하,

그리고 열적, 화학적 안정성의 저하로 인하여 장시간의 신뢰성과 반복성 (cyclability) 이 감소하는 문제가 있어 이를 개선하는 데 연구가 집중되고 있다. 앞선 연구자들에 의해서 현재까지 많은 산화물계,<sup>2)</sup> 질화물계,<sup>3)</sup> 황화물계<sup>4)</sup>들이 보호막재료로 연구되어 왔으며, 그중에서 ZnS-SiO<sub>2</sub> 유전체막은 광학적 투명도, 높은 용점, 고굴절율을 가지므로 보호막 재료로서 우수한 성질을 갖는 것으로 보고되었다.<sup>5)</sup> 실제 디스크 제조시 R.F. 스퍼터링법에 의하여 (ZnS)<sub>80</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>20</sub>의 보호막을 형성시키고 있다.

보호막 재료로서 ZnS-SiO<sub>2</sub> 유전체막을 사용하는 목적은 높은 수준의 고온 기계적 강도를 유지하고, 열변형을 현저히 억제시켜 기록/소거 반복성을 향상시키는 것이다. 유전체 보호막의 미세구조 단위의 평균크기는 작을수록 좋다고 보고되어 있다.<sup>6)</sup> SiO<sub>2</sub>와 ZnS는 목적하는 특성을 가지기 위해 중기상으로부터의 급냉에 의해 강제적으로 분산되어 섞여있다. 그러나 매우 낮은 증착속도에서는 분산을 막고 상분리를 가속시켜서 민감도를 향상시키지 못하고, 기록/소거 반복성을 증가시키지 못한다. 따라서 증착속도가 빨라야 미세한 결정립을 얻을 수 있고, 이때 기록/소거 반복성 증가의 효과를 얻을 수 있다. 그러나 증착속도가 빠른 경우에는 박막의 결함과 기공 (void) 의 분율이 증가하게 되어 박막의 치밀성이 떨어진다. 박막의 결함은 보호막특성을 치명적으로 저하시키는 요인으로 작용하므로, 이를 줄여야 박막이 bulk수준의 유전 특성을 가질 수 있다.<sup>7)</sup>

따라서 광디스크 보호막 재료는 ZnS의 결정립 크기를 줄이고, 동시에 결함이 없는 치밀한 구조의 유전체 박막을 제작하는 것이 가장 중요하며, 기존의 보호막 제작 방법인 R.F. 스퍼터링 방법으로는 이러한 복합적 요소를 조절하는 데 무리가 있다. 따라서 본 연구에서는 새로운 보호막 제작방법을 제시하기 위하여, 기판에 바이어스를 가한 R.F. magnetron 스퍼터링 방법에 의해 보호막을 증착하였다. 그리고 여러 실험 변수를 효과적으로 조절하면서 실험의 양을 줄이고 동시에 실험의 재현성도 얻을 수 있는 다구찌 실험 계획법을 사용하여 최적의 스퍼터링 공정변수를 설정하고, 나아가 기판 바이어스 변수가 다른 실험 변수에 미치는 교호작용과 박막의 성질에 미치는 영향을 고찰하였다.

## 2. 실험 방법

본 실험에서 ZnS-SiO<sub>2</sub> 박막은 ZnS-SiO<sub>2</sub> 타겟을 Ar 가스 분위기에서 스퍼터링시켜 증착하였다. 사용한 기판은 Si (100) 이었으며, 투과율 측정을 위한 시편으로는 Corning사의 7059 유리기판을 사용하였다. 타겟은 ZnS-SiO<sub>2</sub> (80:20 mol%) 화합물 타겟을 사용하였으며, 비전도체이기 때문에 R.F. 스퍼터링 방식으로 초기 진공도  $1.0 \times 10^{-6}$  Torr 로 실험을 수행하였다. 최대 출력 600W의 R.F. magnetron 스퍼터링 장치를 사용하였으며, 특히 기판쪽에 최대 출력 300W의 R.F. 발생기를 별도로 장착하여 기판에 바이어스 전압을 가할 수 있도록 하였고, 타겟 뒷판 밑에 강자석을 두어 플라즈마 밀도를 향상시켰다. 기판 바이어스를 가한 R.F. magnetron 스퍼터링 방법의 기판 온도, 타겟

R.F. 출력, 기판 R.F. 출력, 스퍼터링 가스의 종류 및 압력, 타겟과 기판간의 거리, 스퍼터 시간 등 많은 실험변수들을 효율적으로 제어하고, 최적의 작업조건을 얻기 위하여 본 실험에서는 다구찌 실험계획법을 사용하여 실험하였다. 따라서 제어가 가능한 실험변수중 타겟 R.F. 출력, 기판 R.F. 출력, 스퍼터링 가스 압력, 스퍼터링 시간을 실험의 변수로 설정하였고, 비제어 작업변수를 고려하기 위하여 2회의 반복실험을 수행하였다.

먼저 다구찌 실험계획법을 위한 실험변수의 적절한 범위 설정을 위하여 통상적인 실험방법에 따라 먼저 예비적인 실험을 수행하였다. 이러한 예비적인 실험을 거쳐 실험변수와 그 범위를 설정하였고, 이를 실험계획법의 직교배열법에 따라서 배치하여 본 실험을 수행하였다. 그후 증착된 시편 각각에 대해서 특성치를 평가하고, 이에 대한 Signal/Noise (S/N) 비와 민감도를 구하여 최적조건을 설정하였다.

ZnS-SiO<sub>2</sub> 박막은 직교배열표의 조합에 따라 증착되었고, 다음 분석방법들을 통하여 각 실험변수들의 조합중 최적 미세구조를 이룰 수 있는 최적조건으로의 접근을 시도하였다. 증착된 ZnS-SiO<sub>2</sub> 박막의 두께를 측정하기 위하여, 스퍼터링 전에 기판에 유성펜으로 선을 긋고 박막을 입힌 후, 선을 그은 부분을 아세톤으로 제거하여 시편에 단차를 만들어 주었다. 두께 측정은 VEECO사의 Dektak 3를 사용하였다. 본 실험에서는 직교배열표의 27개의 실험 조합의 조건들과 바이어스를 가하지 않은 조건에서 증착된 시편의 두께를 측정하였다. Dektak을 사용할 경우 표면의 먼지 등의 입자들에 대한 두께의 측정오차를 줄이기 위하여, 측정된 두께는 굴절률 측정시 사용한 Ellipsometry의 두께 측정결과와 비교하여 신뢰성 있는 값을 채택하였다. 증착된 박막의 열저항성을 평가하기 위하여 기판 바이어스를 가한 최적 조건에서의 박막시편과 바이어스를 가하지 않은 조건의 박막시편을 300°C와 600°C에서 각각 30분, 60분, 120분간 관상로에서 열처리를 수행하였다. 대기 분위기하에서 열처리를 실시하였으며, 시편의 온도변화를 측정하기 위하여 K형 열전대를 시편으로부터 약 2~3mm 떨어진 위치에 설치하였다. 증착조건에 따른 굴절률 변화 경향성의 관찰을 위하여 Si 기판위에 ZnS-SiO<sub>2</sub> 박막을 증착한 후, Ellipsometry를 사용하여 굴절률을 측정하였다. 투과율 측정을 위하여 유리 기판의 투과율을 측정하여 참고치로 한 다음 그 유리기판 위에 ZnS-SiO<sub>2</sub> 박막을 증착하고 UV-VIS-Scanning Spectro Photometer를 사용하여 투과율을 측정하였다. 스퍼터링 작업조건을 변화시켜 서로 다른 증착조건에서 만들어진 ZnS-SiO<sub>2</sub> 박막의 화학조성 분석을 위하여 XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy)를 이용하였다. 스퍼터링 작업조건에 따른 ZnS-SiO<sub>2</sub> 박막의 상 및 결정성을 조사하기 위하여 X선 회절 분석을 수행하였고, 박막의 상 및 미세조직을 조사하기 위하여 TEM 분석을 수행하였다. Spectroscopic Ellipsometry 측정을 통하여 얻은 데이터를 바탕으로, Bruggeman EMA 방법<sup>8-10)</sup>을 이용하여 박막의 광학적 상수를 모델링하고, 박막의 두께와 void 분율을 변수로 변화시켜서 얻은 spectra를 실제 측정 데이

터와의 비교를 통해 회귀분석을 실시하여, 기공(void) 분율을 구하였다.<sup>11)</sup>

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 다구찌 실험계획법에 의한 최적조건 설정

본 실험에서는 먼저 언급한 바와 같이 효율적인 연구 수행과 산포의 최소화와 품질특성치의 균형적인 최적 작업조건 도출을 위해 다구찌 실험계획법<sup>12)</sup>을 사용하였다. 다구찌 실험계획법으로 실험의 최적조건을 구하기 위하여서는 각 조건의 특성치를 S/N비로 나타내고, 그 후 측정된 값으로부터 ANOM (평균분석, analysis of means)와 ANOVA (분산분석, analysis of variance)를 계산하여 수행한다. 여기서 ANOM은 각 실험인자에 대한 최적의 수준을 나타내고, ANOVA는 각 특성치에 대한 가장 중요한 인자를 나타낸다. 예비적인 실험을 통하여 실험변수의 수와 종류, 그리고 그 범위를 선정한 결과 여러 실험변수들 중에서 타겟 R.F. 출력, 기판 R.F. 출력, Ar 가스 압력, 스퍼터링 시간을 실험인자(Factor)로 선택하였고, 이 각각에 대한 인자의 범위는 3수준(Level)으로 설정하였다. 이에 따른 실험계획법에 적용되는 실험인자의 종류와 범위는 Table 1과 같다. 교호작용의 분석이 가능한 L<sub>27</sub>(3<sup>13</sup>) 직교 배열표를 선정하였고, 이에 따른 27개의 실험조합을 실험에 취급되지 않은 여러 가지 요인이 데이터에 영향을 주는 것을 막기 위해 순서를 랜덤화하여, 이에 대해 각각 2번의 반복 실험을 수행하였다.

Table 1. Configuration of Factors and Levels.

Factor	Target R.F. Power (W)	Substrate R.F. Power (W)	Ar Working Pressure (mTorr)	Deposition Time (min.)
Level	[A]	[B]	[C]	[D]
1	100	20	1	20
2	200	50	5	40
3	300	100	10	60

27개 실험조합과 그 각각의 시편에 대한 두께 및 환산된 증착속도에 대하여 실험인자에 의한 특성치의 평균분석(ANOM) 결과는 Fig. 1에 나타내었다.

증착속도는 타겟 R.F. 출력이 증가할수록 증가하고, 기판 R.F. 출력이 증가할수록 감소하며, 아르곤가스의 압력이 증가할수록 감소하는 경향을 보여주고 있다. 그리고 시간에 따른 변화에 있어서 증착초기에는 증착속도가 점차로 증가하다가 최대값을 갖고, 다시 감소하는 경향을 보여준다. Fig. 1의 C인자는 산란되지 않은 스퍼터링된 입자들이 빠른 속도로 기판에 증착하게 되는 스퍼터링시의 일반적인 경향과 일치하며, 아르곤 기체의 압력이 커질수록 입자들의 산란될 확률은 증가<sup>13)</sup>하게 되어 증착속도가 감소함을 알 수 있다. 하지만 그 감소하는 기울기는 다른 인자들에 의한 증가보다 상대적으로 적었다.

유전체 보호막의 열저항 기구는 ZnS와 SiO<sub>2</sub>가 서로 고용하지 않는 혼합상으로 균일하고 미세하게 분산되어 섞여

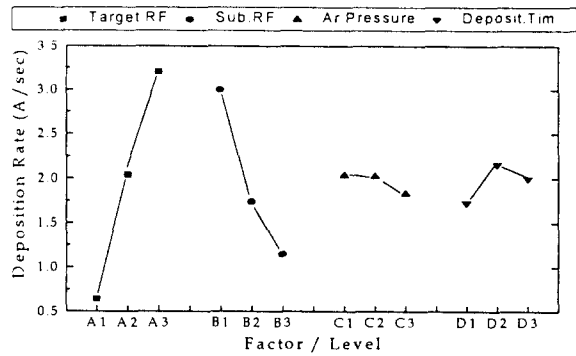


Fig. 1 ANOM of deposition rates due to factors/levels.

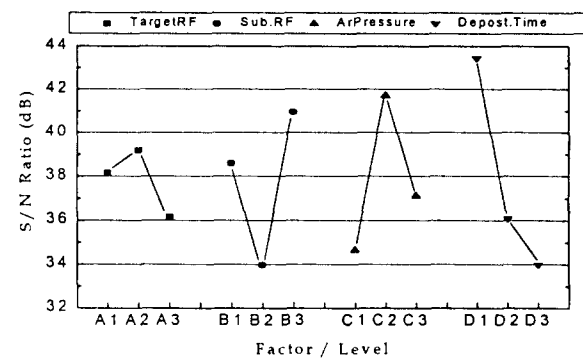


Fig. 2 ANOM of S/N ratio for refractive index.

서, 결함이 없는 치밀한 박막구조와 나노스케일 단위의 미세결정구조를 이루어 박막전체의 적절한 열전도도와 비열을 갖게하여 조사된 열원을 효율적으로 사용하여 열변형을 줄이는 것이다. 따라서 굴절율과 투과율의 관찰을 통해서 유전체막의 전체적인 품질평가가 가능하였고, 막의 높은 투과율과 최적값의 굴절율을 통하여 막의 최적조건을 결정할 수 있었다.

굴절율의 측정값들은 망목특성치(nominal-is-best characteristics value)로 적용하여 측정치에 대한 S/N비와 민감도를 구하였다. 이 S/N비를 분석하여 품질특성치의 최적화와 품질특성치 산포의 최소화를 동시에 만족시켜서 원하는 특성치와 실험의 재현성을 확보하는 최적조건을 얻을 수가 있었다. S/N비의 분석은 각 실험변수에 대하여 어떠한 수준이 최적의 수준인지를 알아보기 위하여 S/N비에 대하여 평균분석(ANOM)을 수행하였고, 어떠한 인자가 특성치에 영향을 미치는 인자인지를 파악하기 위하여 S/N비에 대해서 분산분석(ANOVA)을 수행하였다. Fig. 2는 평균분석의 결과이다. 각 인자의 S/N비가 클수록 최적의 수준이므로 Fig. 2로부터 굴절률에 대하여 각 인자의 어느 수준이 최적인지를 S/N비로부터 알 수가 있다. 이러한 평균분석의 결과 굴절률은 타겟 R.F. 출력은 200 W, 기판 R.F. 출력은 100 W, 아르곤 가스 압력은 5 mTorr, 스퍼터링 시간은 20 분에서 각 인자에 대한 최적의 수준임을 알 수 있었다.

Table 2은 굴절율의 S/N비에 대한 분산분석 결과이다.

Table 2. ANOVA for S/N Ratio for Refractive Index.

Factor	SS	Φ	Variance	F <sub>0</sub>	F(005)
Sub. R.F.Power[B]	227.39	2	113.69	1.3995	3.885
[A]×[B]	269.03	2	134.52	1.6558	3.885
Ar Pressure [C]	230.77	2	115.39	1.4204	3.885
[B]×[D]	349.90	2	174.95	2.1535	3.885
Deposit. Time[D]	442.89	2	221.44	2.7258	3.885
[B]×[C]	245.60	2	122.80	1.5116	3.885
[B]×[D]	2149.16	2	1074.58	13.2275	3.885
Error	974.86	12	81.238		
Total	4889.60	26			

(SS ; Sum of Squares, Φ; Degrees of Freedom, V ; Mean Squares, F<sub>0</sub>; Ratio of Squares)

Table 3. S/N Ratio for B×D.

	B1	B2	B3	total
D1	59.28	25	46.02	130.3
D2	29.16	32.9	46.09	108.15
D3	27.31	43.9	33.87	105.06
total	115.75	101.8	125.98	343.51

본 실험에서는 분산분석을 수행할 때 F-검정을 하였으며, 이 분석을 통하여 각 인자가 특성치에 끼치는 정량적 영향을 확인하고, 각 인자간의 교호작용의 유무와 교호작용을 통한 최종적 최적조건을 설정하고자 하였다.

F-검정에서는 95%의 유의수준에서 어떠한 인자가 특성치에 유의성이 있으려면 F<sub>0</sub>가 F(005)보다 커야한다. 그리고 통상적으로 F<sub>0</sub>가 2 이상이면 유의성이 있다고 본다.<sup>12)</sup> 굴절률의 경우 기판 R.F. 출력, Ar 압력이 어느정도 의미 있는 인자이며, 증착시간의 F<sub>0</sub>가 2.7258, 기판 R.F. 출력과 증착시간의 교호작용의 F<sub>0</sub>가 2.1535, 13.2275로 굴절률의 S/N비에 영향을 주는 주요한 인자로 판명되었다. 따라서 평균분석(ANOM)에서 설정된 최적조건에 대한 검토가 수반되어야 한다. Table 3은 B×D의 3원표를 나타낸다. 여기서 B1×D1의 S/N비가 59.28dB로 가장 높음을 알 수 있으며, 이에 근거하여 평균분석에서 잠정적으로 설정된 최적수준은 기판 R.F. 출력은 B<sub>1</sub>, 스퍼터링 시간은 D<sub>1</sub>으로 수정되어야 한다.

평균조정인자를 고려하기 위하여 민감도(Sn)에 대해서 분석을 실시한 결과, 민감도의 평균값이 그리 큰 차이를 보이지 않았고, 분산분석표에서 나타내어진 유의성있는 인자들은 모두 교호작용의 인자였으며, 따라서 이들은 평균조정인자로 채택되어질 수 없다. 이는 굴절률에 대한 실험인자(Factor)들 중 평균조정인자는 존재하지 않았음을 보여준다.

이상의 S/N비 분석으로부터 품질특성치의 최적화와 품질특성의 산포를 동시에 만족시키는 굴절률에 대한 최적조건을 결정할 수가 있었다. 즉, 타겟 R.F. 출력 200 W, 기판 R.F. 출력 20 W, Ar 가스 압력 5 mTorr, 스퍼터링 시간 20분이었다.

상변화형 광디스크에서 사용되는 반도체 레이저의 파장 범위는 600~830nm이며, 디스크의 유전체 보호막으로 쓰이는 ZnS-SiO<sub>2</sub> 박막은 사용파장 범위에서 높은 투과도를

가져야 빔의 에너지 손실없이, 기록막의 기록 민감도를 증가시킬 수 있다. 박막에서 레이저빔의 흡수는 전자의 여기에 의한 흡수와 산란에 의한 흡수가 있으며, 특히 산란에 의한 흡수는 필름의 결함에 의한 것으로, 이는 표면 거칠기, 내부입자 경계, 밀도의 변화, 기공, 미세균열, 불순물등에 의한 산란으로 투과도를 감소시킨다. 따라서 증착조건을 제어하여 결함이 적은 치밀한 박막을 얻어내는 것이 투과율을 높이는 것이다.

투과율의 측정값들을 망대특성치(larger-is-better characteristics value)로써 측정치에 대한 S/N비를 구하였다. 굴절률의 평균치는 2.066이고, 투과율의 평균치는 91.16%이다. 이 값을 Fresnel식<sup>14)</sup>을 이용하여 이론적으로 고찰해보면 다음과 같다.

$$R = \left( \frac{n-1}{n+1} \right)^2 \times 100\% \text{ for air}$$

여기서 R은 반사도이고, n은 굴절률이다. n에 평균치인 2.066을 대입해보면, R은 약 12% 정도이다. 따라서, 이론적 투과율(T=100-R)은 88%이고, 측정치 투과율과 잘 일치함을 알 수 있다.

특성치의 S/N비를 분석하여 최적의 증착조건을 얻기 위하여 먼저 S/N비에 대한 평균분석(ANOM)을 수행하였다. 앞서 언급한 바와 같이 평균분석은 각 인자의 수준중에서 어느 수준이 최적인지를 판단하는 분석이다. 그리고, 어떠한 인자가 특성치에 영향을 미치는 인자인지를 파악하기

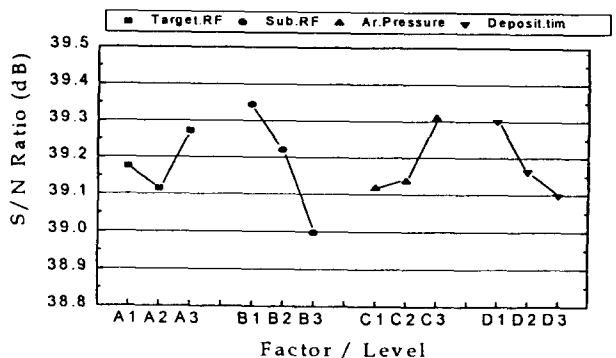


Fig. 3. ANOM of S/N ratio for transmittance.

Table 4. ANOVA for S/N Ratio for Transmittance (a) Raw, (b) After 4- Pooling, ANOVA Table

(a)

Factor	SS	Φ	Variance	F <sub>0</sub>	F(005)
Target R.F.Power[A]	0.11384	2	0.05692	0.29001	5.143
Sub. R.F.Power[B]	0.55608	2	0.27804	1.41664	5.143
[A]×[B]	0.08052	2	0.04026	0.20513	5.143
[A]×[B]	0.04027	2	0.02013	0.10259	5.143
Ar Pressure [C]	0.20007	2	0.10003	0.50967	5.143
[B]×[D]	0.18541	2	0.09270	0.47233	5.143
[B]×[C]	0.07795	2	0.03898	0.19858	5.143
Deposit. Time[D]	0.19453	2	0.09727	0.49558	5.143
[B]×[C]	0.35692	2	0.17846	0.90925	5.143
[B]×[D]	0.04445	2	0.02223	0.11325	5.143
Error	1.17761	6	0.19627		
Total	3.02765	26			

(b)

Factor	SS	Φ	Variance	F <sub>0</sub>	F(005)
Sub. R.F.Power[B]	0.55608	2	0.27804	2.69990	3.403
Error	2.47157	24			
Total	3.02765	26			

(SS ; Sum of Squares, Φ ; Degrees of Freedom, V ; Mean Squares, F<sub>0</sub> ; Ratio of Squares)

위하여 S/N비에 대해서 분산분석(ANOVA)을 수행하였다. Fig. 3은 평균분석의 결과이다. 각 인자의 S/N비가 클 수록 최적의 수준이므로 Fig. 3으로부터 투과율에 대하여 각 인자의 어느 수준이 최적인지를 S/N비로부터 알 수가 있다. 이러한 평균분석의 결과 각 실험인자에 대한 투과율의 변화 경향을 관찰할 수 있었으며, 투과율에 대하여 타겟 R.F. 출력은 300 W 기판 R.F. 출력은 20 W, Ar 가스압력은 10 mTorr, 스퍼터링 시간은 20 분에서 각 인자에 대한 최적의 수준임을 알 수 있었다. 그러나, 실제 측정된 특성치들을 보면, 투과율 측정치들은 대체적으로 90% 이상의 매우 높은 값을 가지고 있었고, Fig. 3의 평균분석시 S/N비의 차이가 매우 적었다.

Table 4는 투과율의 S/N비에 대한 분산분석의 결과이다. 앞의 분석과 마찬가지로 F-검정을 수행하였으며, 이를 통하여 어떠한 인자가 특성치에 얼마나 영향을 끼치는가를 확인하였고, 각 인자간의 교호작용에 대한 분석이 이루어졌다. 투과율의 경우 대부분의 인자들의 F0값이 매우 적은 값을 가지며, 기판 R.F. 출력인자를 유의성있는 인자로 볼 수 있었다. 풀링한 후의 분산분석표에서 F0는 2.6999로 투과율의 S/N비에 영향을 주는 주요한 인자로 판명되었다.

분산분석표의 오차항의 값이 높은 것으로 보아 투과율 특성치는 본 실험에서 고려되지 않은 다른 인자들에 의한 영향을 클 것으로 사료된다. 본 실험에서 고려된 인자들중 기판 바이어스 인자는 투과율 특성치에 영향을 주는 중요한 인자이다. 이외의 인자들은 전체적으로 그 기여도가 적은 것으로 보아 실제 공정에서 각 인자의 어느 정도의 변동은 크게 문제되지 않을 것으로 판단된다.

이상의 굴절율과 투과율의 S/N비의 평균분석과 분산분석의 결과와 변수의 제어 용이성, 변수가 특성치에 미치는

영향의 정도등을 고려하여 각 인자에 대한 종합적 최적의 수준을 다음의 과정에 의하여 설정하였다.

각각의 분석에 대한 S/N비의 최적조건의 수준들 중에서 서로 다른 부분은 타겟 R.F. 출력과 Ar 가스압력의 [A], [C] 인자였다. 투과율의 F-검정에서 기판 바이어스 인자를 제외한 다른 인자들은 특성치에 그리 큰 영향을 주지 않았으며, 실제 투과율 측정치들이 대체적으로 우수한 값을 가졌으므로, 이들에 대한 최적수준의 인자는 굴절율의 것을 따르기로 했다. 그리고 굴절율과 투과율의 기판 바이어스 인자의 최적수준은 서로 일치하였다. 따라서 이상의 S/N비 분석으로부터 보호막의 품질특성치의 최적화와 품질특성의 산포를 동시에 만족시키는 최적의 중착조건을 타겟 R.F. 출력 200 W, 기판 R.F. 출력 20 W, Ar 가스압력 5 mTorr, 스퍼터링 시간 20 분으로 결정하였다.

### 3.2. 확인 실험과 신뢰성 검증<sup>19)</sup>

앞서 설정된 최적조건(A<sub>2</sub>B<sub>1</sub>C<sub>2</sub>D<sub>1</sub>)에서의 목적함수값을 추정해보면 다음과 같다.

$$\begin{aligned} \bar{\mu} &= \mu + a_2 + b_1 + c_2 + d_1 + (bd)_{11} \\ &= \{\mu + a_2\} + \{\mu + c_2\} + \{\mu + b_1 + d_1 + (bd)_{11}\} \\ &\quad - 2\mu \\ &= \bar{A}_2 + \bar{C}_2 + \bar{B}_1\bar{D}_1 - 2\bar{T} \\ &= 58.96 (dB) \end{aligned}$$

최적조건에서의 S/N비의 95% 신뢰구간을 구하여 보면 다음과 같다.

$$\bar{\mu}(A_2B_1C_2D_1) \pm t\left(\Phi_{\frac{\alpha}{2}}; \frac{\alpha}{2}\right) \sqrt{\frac{V_E}{n_e}} = 58.96 \pm 13.16 (dB)$$

Table 5. Verification Test Results of Experiment.

Exper. No.	Factor				Refractive Index (n)	Transmittance (%)
	Target	Subst.	Ar	Depost.		
1	RFPower	RFPower	Pressure	Time	2.053	92.33
2	200W	20W	5mTorr	20min.	2.042	93.52
3	200W	20W	5mTorr	20min.	2.052	95.05
S/N ratio of verification experiment					52.31(dB)	

여기서  $\sigma_E$ 는 오차항의 자유도,  $\alpha$ 는 1 - 신뢰구간,  $V_E$ 는 오차항의 분산,  $n_e$ 는 유효반복수이다.

본 실험의 최적조건에서 확인실험을 3회 수행한 결과는 Table 5와 같고, 확인실험의 S/N비가 52.31 (dB)로 예측치와의 차이 6.65dB는 충분히 95% 신뢰구간 ( $\pm 13.16$ ) 안에 든다. 또한 위의 조건에서의 투과율 추정치를 예측하여 보면 다음과 같다.

$$\bar{\mu} = \bar{A}_2 + \bar{B}_1 + \bar{C}_2 + \bar{D}_1 - 3\bar{T} = 92.62\%$$

이 값은 Table 5에 나타낸 확인실험의 투과율에 크게 위배되지 않음을 알 수 있다. 따라서 본 실험은 적절히 수행된 것으로 간주할 수 있었다.

3.3. 박막의 특성 분석

XPS를 이용하여 타겟 R.F. 출력 100 W, Ar 가스압력 1 mTorr의 증착조건으로 제작된 시편과 기판 바이어스를 가한 최적조건시, 즉 타겟 R.F. 출력 200 W, 기판 바이어스 R.F. 출력 20 W, Ar가스 압력 5 mTorr, 증착시간 20 분의 증착조건으로 제작된 시편의 화학결합 분석을 수행하였다. 3분동안 아르곤 스퍼터링 후에 박막내의 원소들의 결합에너지를 확인하기 위하여, 1~1100eV 구간에서 넓은 스캐닝을 하였고, 다시 자세한 분석을 위하여 Zn, S, Si, O의 원소들에 대한 좁은 에너지 영역에서의 스캐닝을 실시하였다. 각 원소들에 대한 정량분석은 각 원소의 피크들의 면적을 적분하여 몰비를 구하였고, 그 결과를 Table 6에 나타내었다. 조성비를 구하기 위하여 Zn과 S, Si와 O는 각각 1:1, 1:2로 결합하고 있음을 가정하여 Zn과 Si의 몰비로부터 ZnS와 SiO<sub>2</sub>의 몰비를 환산하였으며, 그 결과는 Table 7에서 나타난 것 같이 기판 바이어스의 유무에 따른 조성 변화의 큰 차이는 없었으며, 기판바이어스를 가한 경우에 ZnS량이 약간 증가함을 볼 수 있었다. 바이어스를 가한 경우 산소의 분율이 낮아짐을 확인할 수 있었으며, 이는 챔버 내에 잔류하고 있었던 산소에 기인할 확률이 가장 크다. 산소가 챔버내에 불순물로 존재할 경우 플라즈마 내에서 전자를 받아들여 음이온 상태로 존재할 수 있다. 그렇게 되면 기판에 바이어스전압을 가한 경우에는 기판과 산소이온 사이에 척력이 작용하므로 박막에 포함될 확률이 적어지나, 상대적으로 바이어스전압을 가하지 않을 경우에는 박막에 포함될 확률이 높아지게 된다. 이러한 이유에 의해 산소의 분율이 낮아짐을 설명할 수 있다. 박막의 ZnS와 SiO<sub>2</sub>의 몰비가 타겟의 조성인 8:2와 다른 이유는 각 물질들에 대한 스퍼터링 yield가 차이가 나기 때문으로 사료된다.<sup>15)</sup>

Table 6. The Compositional Changes between No-bias and Bias Conditions.

	Si(mol%)	S(mol%)	O(mol%)	Zn(mol%)
No-Bias	11.88	28.96	28.72	30.44
200-20Bias	12.10	29.18	25.83	32.89

Table 7. The Concentration of ZnS and SiO<sub>2</sub>.

	ZnS(mol%)	SiO <sub>2</sub> (mol%)
No-Bias	71.93	28.07
200W-20W Bias	73.11	26.89

기판 바이어스의 변화에 따른 X선회절 분석결과는 Fig. 4와 같다. 피크들은 대개 28°, 48°, 56° 부근에서 낮고 넓게 분포하고 있음을 관찰할 수 있었다. 그러나, 기판 바이어스출력이 100 W 인 경우에는 28° 근방에서의 피크가 확실한 결정성을 가지는 크고 날카로운 모양으로 성장함을 확인할 수 있었다. 이는 ZnS(111) 피크에 해당되며, 기판 바이어스의 증가에 의하여 박막내에서 ZnS의 결정성이 증가된 것으로 사료된다. 이러한 현상은 기판의 R.F. 출력의 증가에 따라 증착속도가 감소하게 되고, 결정질의 ZnS와 비정질의 SiO<sub>2</sub>로의 상분리(phase separation)가 일어나면서,<sup>6)</sup> 점차적으로 ZnS의 입자 크기가 증가하여 결정성을 갖는 것으로 생각된다.

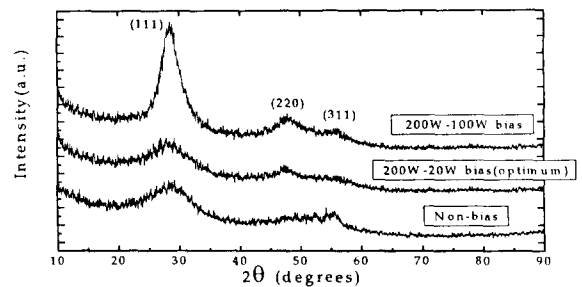


Fig. 4. X-ray diffraction patterns; No-bias, 200-100bias, and 200-20bias(optimum)

아래 두 조건들의 피크들은 낮고 넓게 형성됨을 관찰할 수 있으며, 이는 비정질의 ZnS-SiO<sub>2</sub>에서 ZnS가 (111) 결정방위로 nanocrystal화된 것으로 사료된다. 이는 스퍼터링 시 낮은 기판온도에서 빠른 성장속도로 인하여, 원자확산의 시간적인 여유없이 기판에 도달한 원자들이 강제적으로 분산된 혼합상을 이루고, 상분리를 억제하는 것으로 판단된다. 또한 비정질의 SiO<sub>2</sub>도 ZnS 결정질 성장을 억제시켜 초미세구조의 분산된 ZnS 결정상이 나타나는 이유도 있을 것이다. 그러나 임계수준 이상의 기판 바이어스의 영향은 기

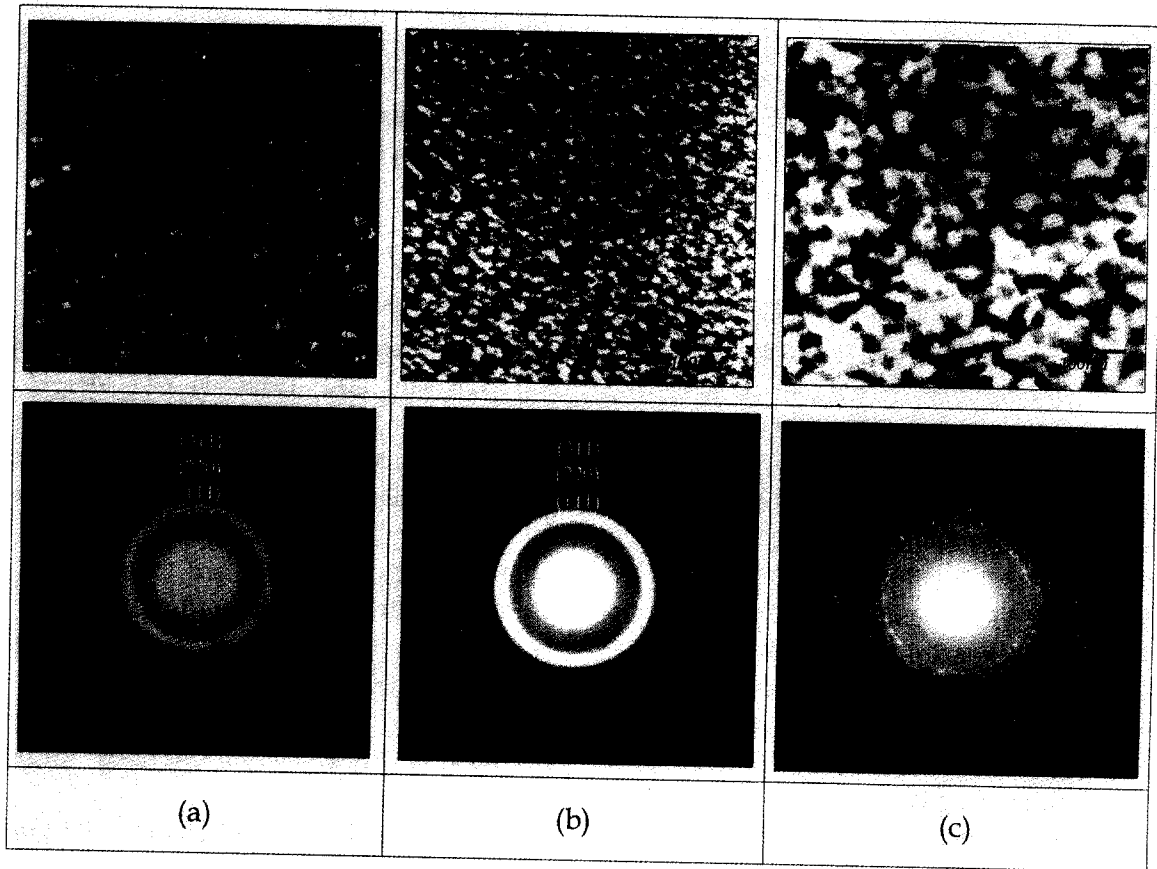


Fig. 5. TEM bright field images and diffraction patterns of ZnS-SiO<sub>2</sub> films; (a) No-bias condition (b) 200W-20W bias condition (optimum) (c) 200W-100W bias condition.

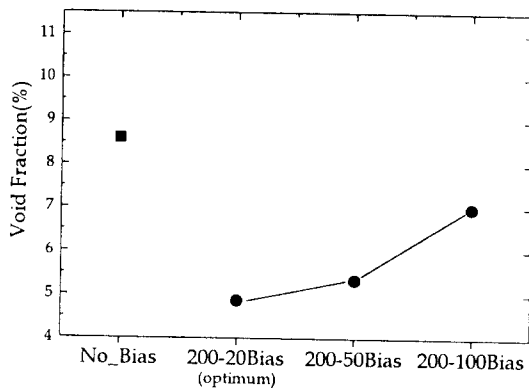


Fig. 6. Effective void fractions of ZnS-SiO<sub>2</sub> films.

판자체의 온도증가와 증착된 원자들의 이동도(mobility)의 증가를 유발시켜 ZnS의 결정립을 성장시키는 결과를 가져옴을 관찰할 수 있었다.

XRD결과에 나타난 박막의 미세구조에 대한 보다 자세한 분석을 위하여 투과전자현미경의 명시야상과 회절패턴을 분석하였으며, XRD결과와 일치하는 경향성을 확인할 수 있었다. 증착조건에 따른 투과전자현미경의 명시야상과 회절패턴은 Fig. 5과 같다. 기판 바이어스를 걸지 않은 경우와 타겟 출력 200 W와 바이어스 20 W 경우에서의 최

적조건인 Fig. 5 (a), (b)의 명시야상에서 바이어스를 건 최적조건인 (b)의 경우가 더욱 미세함을 확인할 수 있었으며, 회절패턴은 동심원의 형태로 나타나고, 이것은 미세한 다결정의 형태로 존재한다는 사실을 확인해 준다. 즉, 기판 바이어스를 건 최적조건인 (b)의 경우에는 이온충돌효과와 빠른 증착속도로 인한 상분리 억제로 인하여 박막이 더욱 치밀한 구조를 가지게 되며, 초미세 결정립 구조의 형태로 존재한다고 판단된다. 이 두 회절링은 서로 거의 일치하였으며, 회절링으로부터 반지름을 측정하고 후 면간거리를 계산하여 구조분석을 수행한 결과 ZnS(zinc blend, lattice parameter : 5.4061 Å)의 회절링 패턴임을 확인할 수 있었다. Fig. 5 (c)의 경우는 상분리에 의한 결정입도 성장이 진행되어 거의 회절점 패턴(spotty pattern)과 유사하게 나타난 것으로 사료되며, 이는 전술한 XRD의 결과와 잘 일치함을 알 수 있었다.

Spectroscopic Ellipsometry 측정을 통해 얻은 데이터를 바탕으로, Bruggeman EMA 방법<sup>8)</sup>을 이용하여 박막의 광학적 상수를 모델링하고, 박막의 두께와 기공(void) 분율을 변수로 변화시켜서 simulate된 spectra를 실제 측정 데이터와의 비교를 통해 회귀분석을 실시하여, 기공의 분율을 구하였다. 기공분율을 측정된 결과는 Fig. 6과 같으며, 바이어스를 가하지 않은 경우에 비하여 바이어스를 가한 경우가 기공분율이 감소되었다. 바이어스를 가하지 않은 경우와

바이어스를 가한 경우의 최적의 증착조건에서의 기공분율을 비교한 결과, 기판 바이어스의 효과에 의해 막의 기공분율이 약 3.7% 정도 감소하였음을 확인할 수 있었다. 이는 기판에 바이어스전압을 걸어주었을 때 이온충돌효과로 인하여, 막이 치밀하고 미세한 구조를 가지며, 막의 밀도가 증가한 때문인 것으로 사료된다.

#### 4. 결 론

다구찌 실험계획법에 의한 실험과 이의 S/N비 분석을 통해서 우수한 품질특성치와 최소의 산포를 가지는 재현성이 확보된 증착조건을 얻을 수 있었으며, 그 결과는 타겟 R.F. 출력 200 W, 기판 R.F. 출력 20 W, 아르곤 가스 압력 5 mTorr, 그리고 스퍼터링 시간은 20분 이었다. ZnS-SiO<sub>2</sub>박막의 증착속도는 타겟의 스퍼터링 출력이 증가함에 따라 증가하고, 기판의 바이어스 출력의 증가에 따라 감소하고, 그 변위는 앞선 두 변수보다는 적으나 아르곤 압력의 증가에 따라 증착속도는 감소하며, 증착시간이 경과할수록 증착속도는 점차 증가하다가 최대가 된 후 다시 감소하였다. 굴절을 특성치에 대하여 기판 바이어스변수와 증착시간 사이의 교호작용이 매우 중요한 영향을 끼치는 인자로 판명되었으며, 투과율 특성치에 대해서는 기판 바이어스 출력이 증가할수록 박막의 투과율에 나쁜 영향을 끼치는 것으로 나타났다. XPS 분석 결과는 ZnS와 SiO<sub>2</sub>의 결합상태를 보여주었으며, 정량분석에서 구한 Zn과 Si의 몰비로부터 환산한 필름의 조성은 타겟의 조성과는 달리 ZnS의 양이 72~73mol%로 나타났다. 또한 기판 바이어스를 가한 경우 산소의 분율이 낮아졌으며, 이는 치밀한 막의 형성에 의한 것에 기인하는 것으로 사료된다. X선회절 분석 결과에 의하면 최적조건인 기판 바이어스 20 W에서는 매우 작은 결정립도를 갖는 비정질에 가까운 ZnS상과 비정질의 SiO<sub>2</sub>상이 혼합되어 있었지만, 과도한 바이어스로 판단되는 100 W의 기판 바이어스에서는 ZnS(111) 결정방위로 결정립이 크게 성장하며, 상분리가 일어났다. 투과전자현미경 분석 결과에 의하면 최적조건인 기판 바이어스 20 W에서의 박막의 구조는 수 nm 크기의 미세하게 분산된 ZnS의 결정립들이 명시야상에서 관찰되었고, 기판 바이어스를 걸지 않은 박막보다 더욱 미세한 구조임을 확인하였다. 과도한 바이어스로 판단되는 기판 바이어스 100 W에서는 회절점 패턴(spotty pattern)을 보이며, 상분리에 의한 결정립 성장이 일어남을 확인할 수 있었다. 기판 바이어스의 효과에 의해 박막의 기공분율이 약 3.7% 정도 감소하였으며, 이는 기판 바이어스전압을 걸어주었을 때 이온충돌 효과로 인하여 박막이 조밀하고 미세한 구조를 가지며, 또한 박막의 밀도가

증가되었음을 나타낸다.

#### 감사의 글

본 연구는 1997년도 교육부 학술연구조성비(신소재 N-97) 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

1. J. Feinleib, J. deNeufville, S. C. Moss, and S. R. Ovshinsky : Appl. Phys. Lett. **18**, 254 (1971)
2. Y. Watanabe, J. Tsuchiya, Y. Kobayashi, and T. Yoshitomi : IEEE Trans. on Mag. **Mag-23**, 2623 (1987)
3. M. Asano, M. Kobayashi, Y. Maeno, K. Oishi, and K. Kawamura : IEEE Trans. on Mag. **Mag-23**, 2620 (1987)
4. F. Tanaka, Y. Nagano, and N. Imamura : IEEE Trans. on Mag. **Mag-20**, 1033 (1984)
5. Y. Maeda, H. Mineruma, M. Nagai, I. Ikuta, and H. Andoh : Jpn. J. Appl. Phys. **28**, 147 (1989)
6. M. Takeo, K. Kimura, T. Kurumizwa, and K. Nagata : U. S. Patent No. 4847132 by Matsushita (1989)
7. Donald L. Smith : "Thin Film Deposition Principles and Practice," McGraw-Hill, New York (1995)
8. R. M. A. Azzam and N. M. Bushara : "Ellipsometry and Polarized Light," North-Holland, Amsterdam (1977)
9. F. Ferrieu : Rev. Sci. Instrum. **60** (10), 3212 (1989)
10. J. L. Freeouf : Appl. Phys. Lett. **53** (24) 2426 (1988)
11. M. Erman, J. B. Theeten, P. Chambon, S. M. Kelso, and D. E. Aspnes : J. Appl. Phys. **56**, 664 (1984)
12. 박성현 : "다구찌 방법을 중심으로 한 응용실험계획법," 영지문화사, **223** (1990)
13. D. W. Hoffman, J. A. Thornton : J. Vac. Sci. Tech. **20** (3), 355 (1982)
14. Milton Ohring : "The Material Science of Thin Film," ACADEMIC PRESS, INC., Boston, pp507~542 (1992)
15. K. Wasa and S. Hayakawa : "Handbook of Sputtering Deposition Technology" by NOYES PUBLICATIONS.