

# 직류 마그네트론 스퍼터링 공정 중 타겟 오염에 따른 박막 및 계면 형성 특성

이진영\*·허민\*·이재옥\*·강우석\*\*

\*\*한국기계연구원

## Interlayer Formation During the Reactive DC Magnetron Sputtering Process

Jin Young Lee\*, I Min Hur\*, Jae-Ok Lee\* and Woo Seok Kang\*\*

\*\*Korea Institute of Machinery and Materials

### ABSTRACT

Reactive sputtering is widely used because of its high deposition rate and high step coverage. The deposition layer is often affected by target poisoning because the target conditions are changed, as well, by reactive gases during the initial stage of sputtering process. The reactive gas affects the deposition rate and process stability (target poisoning), and it also leads unintended oxide interlayer formation. Although the target poisoning mechanism has been well known, little attention has been paid on understanding the interlayer formation during the reactive sputtering. In this research, we studied the interlayer formation during the reactive sputtering. A DC magnetron sputtering process is carried out to deposit an aluminum oxide film on a silicon wafer. From the real-time process monitoring and material analysis, the target poisoning phenomena changes the reactive gas balance at the initial stage, and affects the interlayer formation during the reactive sputtering process.

**Key Words** : Reactive Sputtering, Target Poisoning, Interlayer Formation, Aluminum Oxide

### 1. 서론

반응성 스퍼터링 공정은 박막을 형성하는 대표적인 PVD(physical vapor deposition) 기술로, 저온에서 산화막 또는 질화막 증착에 활용되어 왔다[1, 2]. 가속된 이온이 타겟에 충돌하며 타겟물질이 떨어져나와 박막으로 형성되는 반응성 스퍼터링의 특성상, 타겟 표면상태는 박막 형성과 밀접한 관련이 있다. 예를 들어 산화물 박막 공정중 타겟이 반응성 기체와 결합하며 표면에 산화물을 형성되는 타겟 오염 현상(target poisoning)은 초기 공정에서 기대하는 박막과 상이한 증착율을 보이는 것으로 알려져 있다[3-6]. 또한, 타겟 오염 현상은 금속 상태의 타겟 표면에 절연막

이 형성되면서 타겟의 스퍼터링 효율이 감소하고[3, 4], 절연막인 산화막이 파괴되어 오염입자가 생성됨에 따라 아크현상이 발생하는 등 다양한 이상 현상을 야기한다 [5, 6]. 본 연구에서는 선행 연구에서 부족하였던 타겟 오염 현상이 증착 박막에 미치는 영향에 대해 연구하였다. 최근 보호막(패시베이션) 증착 등의 응용에서 요구하는 박막의 두께가 점점 얇아짐에 따라, 수 nm 두께로 형성되는 계면이 전체 박막에서 차지하는 비중과 중요도가 증가하고 있다[7-9]. 이러한 의도하지 않은 계면의 형성은 증착 박막과 기판 간의 접합뿐만 아니라, 전체 증착 박막의 전기 및 광학적 특성에 영향을 주어 관리가 필요하다 [8, 9]. 이에 스퍼터링 중 타겟이 산화됨에 따라 변동하는 반응성 기체 평형과 증착물이 계면 형성에 미치는 효과를 확인하였다. 이를 바탕으로 스퍼터링 시 초기 타겟 상태를 할

†E-mail: kang@kimm.re.kr

용한 계면 형성 제어 가능성을 확인하였다.

## 2. 실험 조건

### 2.1 산화 알루미늄 반응성 스퍼터링

반응성 스퍼터링 공정을 구현하기 위해 Fig. 1과 같은 알루미늄 타겟이 설치된 직류 마그네트론 스퍼터링 장치를 구축하였다. Fig. 1의 장치에서 O<sub>2</sub>/Ar 플라즈마를 활용해 6인치 실리콘 웨이퍼 표면에 알루미늄 산화막을 증착하였다. 본 실험의 목표인 공정 중 타겟 오염(산화) 상태의 변화를 구현하기 위해 스퍼터링 시작 전 타겟 상태 및 반응성 기체의 분율을 조절하였다. 타겟 상태는 Ar 플라즈마 스퍼터링을 통한 타겟 표면의 산화막을 제거하는 세정 스텝(알루미늄 타겟)과 반대로 O<sub>2</sub>/Ar 플라즈마 스퍼터링을 통한 타겟 완전 산화 스텝(알루미늄 산화막 타겟) 수행 여부로 제어하였다. 각 타겟에 대해 O<sub>2</sub>/Ar 분율 20/100, 40/80 sccm 조건에서 알루미늄 산화막 증착을 진행하였다. O<sub>2</sub>/Ar의 총량을 유지하여 압력을 68 mtor로 고정하였으며, 인가 전력은 직류 700 W로 고정하였다. 이 때 타겟 상부에 달린 영구자석을 0.25 Hz로 회전시켜 플라즈마를 균일하게 형성하였다. 각 조건을 10 분간 유지하여 패시베이션 등에서 요구되는 약 30 nm 두께의 알루미늄 산화막을 증착하였다.

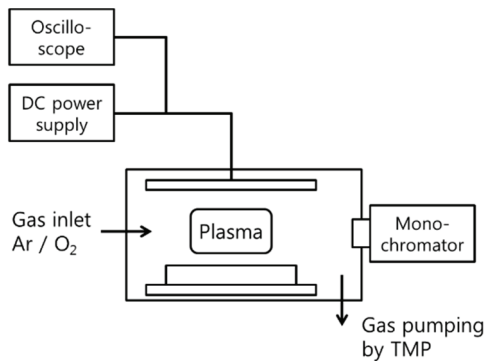


Fig. 1. Schematic diagrams of DC reactive sputtering chamber.

### 2.2 타겟 오염 및 계면 형성 모니터링

스퍼터링 공정 중 타겟 상태 변화는 연결된 오실로스코프(oscilloscope)에서 측정된 전압 강하로 관찰하였다. 타겟 오염에 의한 반응기 내 산소 분압 변화 변화를 광학적 발광 분광법(optical emission spectroscopy, OES)를 통해 관찰하였다. 각 초기 타겟 상태 및 반응성 기체 분율에서 증착된 알루미늄 산화막과 계면의 화학적 조성을 X선 광전자

분광법(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)으로 측정하였으며, 두께를 TEM(transmission electron microscopy)으로 측정하였다.

## 3. 결과

### 3.1 반응성 스퍼터링 중 타겟 오염 모니터링

Fig 2는 타겟 크리닝 유무 및 방전 기체 중 산소 비율에 따른 타겟 오염 현상을 인가 전압 강하를 통해 관찰한 결과이다. 초기 알루미늄 타겟조건에서 진행 된 반응성 스퍼터링 중, 전극 인가 전압은 10분간 312V에서 278V로 최대 34 V감소하였다. O<sub>2</sub> 유량이 20에서 40 sccm으로 늘어난 경우, 종료시점에서 248 V로 64 V가 감소하였다. 이와 같은 인가 전압의 감소는 알루미늄에서 알루미늄 산화막으로 타겟 표면이 변함에 따라 음극의 이차전자 방출 계수가 증가하며, 정전력을 유지하기 위해 인가 전압이 지속적으로 하락되는 것으로 해석된다[4-6]. 반면 알루미늄 타겟을 60분 이상 완전히 산화 시키킨 후, 산화 알루미늄 타겟 조건에서 진행 된 경우 (Fig 2의 붉은색 점선), 추가적인 타겟 산화가 발생하지 않아 약 245 V의 일정한 전압을 유지한 것으로 보인다.

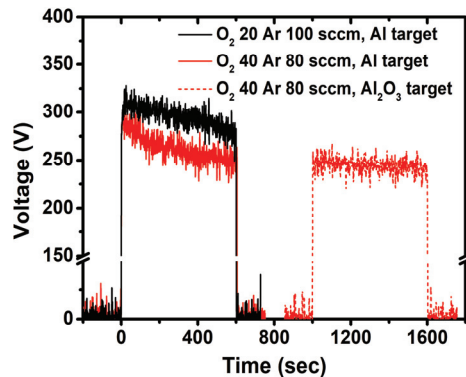
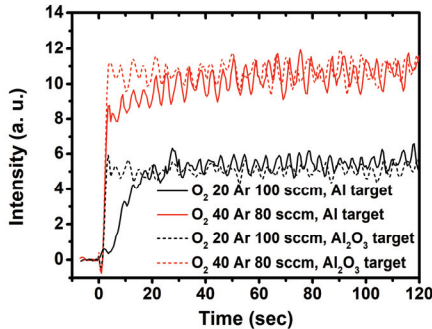


Fig. 2. Time variations of target induced voltage during the sputter process during the sputtering process with Al target (solid line) and with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> target (dash line) in various O<sub>2</sub>/Ar flow rate (O<sub>2</sub> 20, Ar 100 sccm: black, O<sub>2</sub> 40, Ar 80 sccm: red).

Fig 3은 타겟 표면 상태 변화에 따른 반응기내 산소 분압 변동을 O 844 nm 신호의 세기 변화로 관찰한 결과이다. Fig. 3에서 O 844 nm 신호는 마그네틱에 의한 타겟 회전에 의해 일정한 주기(0.25 Hz)로 진동한다. 초기 타겟 상태가 알루미늄인 경우, 초기에 O844 nm 신호의 세기가 감소하며, 일정 시간이 지난 후, 산화 알루미늄 타겟 조건에서

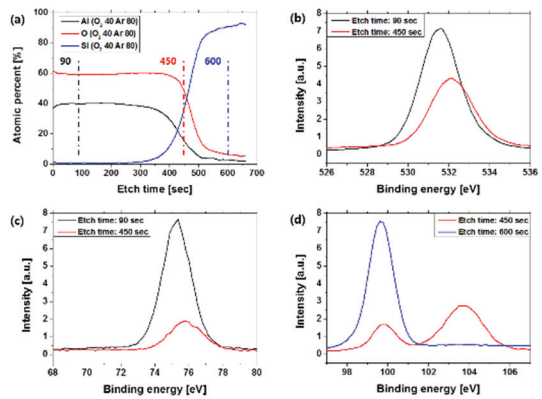
시작한 경우와 같은 세기로 회복한다. 이 때 방전 기체 중 산소 비율이 높을수록 O844 nm 신호의 회복 시점이 빠르다. 이는 알루미늄 타겟의 낮은 전기 음성도가 원인으로 판단된다. 알루미늄과 실리콘의 전기 음성도는 각각 1.6과 1.9이며 반응기 내벽은 산화된 상태이다. 따라서 공정 초기 알루미늄 타겟의 급격한 산화가 예상되며, 이에 따라 O844 nm 신호가 감소한 것으로 보인다.



**Fig. 3.** Time variations of the O844-nm emission line during the sputtering process with Al target (solid line) and with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> target (dash line) in various O<sub>2</sub> /Ar flow rate (O<sub>2</sub> 20, Ar 100 sccm: black, O<sub>2</sub> 40, Ar 80 sccm: red).

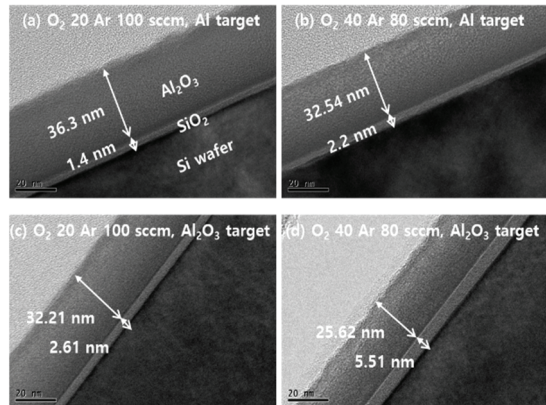
### 3.2 반응성 스퍼터링 중 형성 계면 관찰

Fig 2 및 3의 결과를 통해, 타겟 오염도에 따라 공정 초기 120 초 이내의 인가 전압 및 방전 공간 내 산소 분압 변화가 발생함을 확인하였다. 타겟 오염이 증착 막에 미치는 영향을 평가하기 위해, 증착 막의 화학적(XPS depth), 물리적(TEM) 특성을 분석하였다[10, 11]. Fig. 4는 증착된 막의 깊이에 따른 XPS 측정된 결과이다. Fig. 4(a)는 O<sub>2</sub> 40, Ar 80 sccm, 알루미늄 타겟 조건(타겟 세정 후)에서 증착된 막의 깊이에 따른 Al, O, Si의 원소 비율을 보여준다. Fig. 4(a)를 통해 증착 박막 상부는 화학량론적 포화상태의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 막임을 알 수 있다. 이후 450 sec 근방에서 Al과 O가 감소하며 Si가 증가한다. O에 비해 급한 Al의 감소 경향에서 SiO<sub>2</sub> 계열의 막이 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 실리콘 웨이퍼 사이에 존재함을 예상할 수 있다. 위 결과는 (b) O1s, (c) Al2p, (d) Si2p peak에서 재확인 된다. O1s 신호는 측정 위치가 깊어짐에 따라 신호의 중심 위치가 532 eV(O-Al 결합)에서 533 eV(O-Si 결합)로 이동하였다. Al2p 신호는 75.6 eV(Al-O 결합) 신호의 세기가 감소한다. 또한 Si2p 신호는 막 중간 부분(etch time: 450 sec)에서 99 eV(Si-Si 결합) 신호와 103.3 eV (Si<sup>4+</sup>(SiO<sub>2</sub>)) 신호가 동시에 관찰된 후, 막 하부(etch time: 600 sec)에는 99 eV 신호만 관찰된다. 이를 통해 증착된 막이 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si 구조임을 확인하였다.



**Fig. 4.** XPS element composition depth profile and each element XPS spectra of a sputtered aluminum oxide film at O<sub>2</sub> 40 Ar 80 sccm with Al target: (a) XPS element composition depth profile (b) O1s spectra (c) Al2p spectra (d) Si2p spectra which were detected at the etch time of 90, 450, 600 sec.

Fig 5는 각 타겟 초기 상태 및 반응성 기체유량 조건에서 증착된 알루미늄 산화막의 단면 TEM 이미지도다. 알루미늄 산화막이 증착된 실리콘 웨이퍼는 이온 밀링을 통해 가공하였다.



**Fig. 5.** TEM images of deposited film and interlayer for different target condition and O<sub>2</sub>/Ar flow rate: (a) O<sub>2</sub> 20 Ar 100 sccm, Al target, (b) O<sub>2</sub> 40 Ar 80 sccm, Al target, (c) O<sub>2</sub> 20 Ar 100 sccm, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> target, and (d) O<sub>2</sub> 40 Ar 80 sccm, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> target.

증착 박막의 두께는 알루미늄 타겟 조건에서 증착한 경우와 방전 기체 중 산소의 비율이 낮은 경우 두꺼웠으며, 계면은 반대의 경향을 보였다. 플라즈마를 활용한 산화 박

막 증착 공정 중 계면 형성을 연구한 선행 연구[7]에서, 계면은 증착 박막을 통해 실리콘 기판으로 확산한 산소에 의해 형성된다. 따라서 타겟 오염 현상이 계면 형성에 미치는 영향은 반응기 내 산소 분압과 산소 투과 거리(증착 박막의 두께) 변화로 설명할 수 있다. 반응성 스퍼터링 초기 타겟 상태가 알루미늄에서 산화 알루미늄으로 바뀌었을 때, 증착 된 알루미늄 산화막의 두께는 각 산소 유량에 따라 36.3 nm에서 32.2nm (O<sub>2</sub>: 20 sccm), 32.54 nm에서 25.62 nm (O<sub>2</sub>: 40 sccm)으로 감소했다. 타겟 상태와 산소 유량에 따른 알루미늄 산화막 증착률의 감소는 Fig 1의 전압 감소 경향과 같이 증착 초기에 발생함을 예상할 수 있다. 반응기 내 산소 분압은 Fig. 2의 O844 nm 경향처럼 초기에 급격한 감소 이후 회복됨을 알 수 있었다. 즉, 산소의 실리콘 기판으로의 확산에 유리한 공정 초기의 증착률 변동과 산소 분압 변동이 계면 형성에 크게 영향을 주었고, 이에 따라 계면의 두께가 1.4 nm 에서 2.2 nm (O<sub>2</sub>: 20 sccm), 2.61 nm에서 5.51 nm (O<sub>2</sub>: 20 sccm) 로 크게 증가함을 알 수 있었다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 증착 초기에 발생하는 타겟 오염 현상이 초기에 형성되는 증착 막기판 사이의 계면 형성에 미치는 영향을 확인하였다. 실험 결과 공정 중 타겟 오염 정도와 유관한 초기 타겟 상태 (알루미늄 및 산화 알루미늄)와 방전 기체 중 산소의 분율이 계면 형성에 미치는 영향을 확인하였다. 각 변수의 영향은 산소 원자가 실리콘 기판으로의 확산 정도로 설명이 가능하였다. 두 조건 모두 산소 확산 거리가 짧아 계면 형성이 주요한 공정 초기에 영향을 미쳐 계면 형성 제어에 효과적임을 알 수 있었다. 위 연구를 통해 반응성 스퍼터링 중 타겟 오염 제어를 기존에 연구되었던 증착 효율 및 아크 발생 빈도 제어뿐만 아니라 계면 형성 제어에 활용 가능함을 확인하였다.

#### 감사의 글

본 연구는 한국기계연구원의 "(BIG)핵심 기계 설비 스마트설계 및 플랫폼화 기술 개발 사업과 2017년도 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 정보통신기술진흥센터의 지원으로 수행된 일반사업(과제번호: 20170008500012002)의 지원을 받았음.

#### 참고문헌

- Hohnke, D. K., Schmatz, D. J., and Hurley, M.D., "(2002) Reactive sputter deposition: A quantitative analysis," *Thin Solid Films*, Vol. 118, pp. 301-310, 1984.
- Affinito, J. D., Gross, M. E., Coronado, C. A., Graft, G. L., Greenwell, I., and Martin, P. M., "A new method for fabricating transparent barrier layers," *Thin Solid Films*, Vol. 290-291, pp. 63-67, 1996.
- Carter, D., Walde, H., McDonough, G., and Roche, G., "Parameter optimization in pulsed DC reactive sputter deposition of aluminum oxide," *Soc. Vac. Coaters*, Vol. 505, pp. 570-577, 2002.
- Berg, S., and Nyberg, T., "Fundamental understanding and modeling of reactive sputtering processes," *Thin Solid Films*, Vol. 476, pp. 215-230, 2005.
- Anders, A., "Physics of arcing, and implications to sputter deposition," *Thin Solid Films*, Vol. 502, pp. 22-28, 2006.
- Depla, D., and De Gryse, R., "Target poisoning during reactive magnetron sputtering: Part II: the influence of chemisorption and gettering," *Surf. Coat. Technol.*, Vol. 183, pp. 190-195, 2004.
- Lee, J. Y., Kim, D. W., Kang, W. S., Lee, J. O., Hur, M., and Han, S. H., "Growth mechanism of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> film on an organic layer in plasma-enhanced atomic layer deposition," *J. Phys. D*, Vol. 51, pp. 015201 1-9, 2018.
- Carcia, P. F., McLean, R. S., Groner, M. D., Dameron, A. A., and George, S. M., "Gas diffusion ultrabarrriers on polymer substrates using Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> atomic layer deposition and SiN plasma-enhanced chemical vapor deposition," *J. Appl. Phys.*, Vol. 106, pp. 023533 1-6, 2009.
- Paek, S. H., Kim, I. S., Cheon, J. Y., and Chun, H. G., "Interfacial Microstructure and Electrical Properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Si Interface of Mono-crystalline Silicon Solar Cells," *J. of The Korean Society of Semiconductor & Display Technology*, Vol. 12, pp. 41-46, 2013.
- Haerberle, J., Henkel, K., Gargouri, H., Naumann, F., Gruska, B., Arens, M., Tallarida, M., and Schmeißer, D., "Ellipsometry and XPS comparative studies of thermal and plasma enhanced atomic layer deposited Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-films," *Beilstein J. Nanotechnol.*, Vol. 4, pp. 732-742, 2013.
- Stankovich, S., Piner, R. D., Chen, X., Wu, N., Nguyen, S. T., and Ruoff, R. S., "Stable aqueous dispersions of graphitic nanoplatelets via the reduction of exfoliated graphite oxide in the presence of poly(sodium 4-styrenesulfonate)," *J. Mater. Chem.*, Vol. 16, pp 155-158, 2006.

접수일: 2019년 1월 14일, 심사일: 2019년 2월 1일,  
게재확정일: 2019년 3월 17일