

## 자장을 이용한 이온화율 증대형 삼극형 BARE에서 이온화율의 증대경향과 QMS를 이용한 이온의 에너지 분포 측정

김익현, 주정훈, 한봉희

서울대학교 금속공학과

### Measurement of Ion Energy Distribution using QMS & Ionization Enhancement by using Magnetic Field in Triod BARE

I. H. Kim, J. H. Joo, B. H. Han

*Dept. of Metallurgical Engineering  
Seoul National University*

#### Abstract

Recently, the trend of research in hard coating is concentrated on developing the process of ionization rate under low operating pressure, to get the thin film with high adhesion and dense microstructures. In this study, ionization rate enhancement type PVD process using permanent magnet is developed, which enhances the ionization rate by confining the plasma suppressing the wall loss of electron.

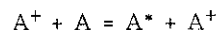
By the result to investigate the characteristic of glow discharge, the ionization rate of this process is enhanced about twice as high as that of triod BARE process (about 26%), and more dense TiN microstructures are obtained in this process. Cylindrical ion energy analyzer is made and attached in front of a quadrupole mass filter for the analysis of the energy distribution of reactive gas and activated gas ions from the plasma zone. To analyze the operation mechanism of ion energy analyzer, computer simulation is performed by calculation the electric field environment using finite element method. By these analyses of ion energy distribution of outcoming ions from the plasma zone, it is found that magnetic field enhances ion kinetic energy as well as ionization rate. The other result of this study is that the foundation of feed-back system is constructed, which automatically control the partial pressure of reactive gas. It can be possible by recording the data of mass spectrum and ion energy analyses using A-D converter.

#### 1. 서 론

높은 밀착성과 치밀한 조직의 증착막을 제조하기 위한 Hard Coating의 연구추세는 가능한 한 낮은 작업압력 (operating pressure) 하에서 높은 이온화율을 얻으려는 방향으로 모아지고 있다.

좋은 성질의 증착막을 제조하기 위해서는 증발원으로부터 나온 중성원자나 양이온들이 높은 운동에너지를 가지고 기판에 입사하여야 한다. 특히 양이온은 음극으로 작용하는 기판에 큰 운동에너지로 입사하여

안정한 핵생성장소를 만들고 치밀한 피막조직을 형성시키며<sup>1)</sup> 표면 유동도를 증대시켜 표면에서의 화합물 형성을 촉진시킨다. 또한 기판 근처에서 다음과 같은 전자 교환 충돌<sup>2)</sup>을 일으켜



높은 에너지를 가진 여기상태의 중성원자 (metastable atom: A\*)를 기판에 입사시키는 등 증착층 성질의 개선에 기여하는 바가 크다.

그러나 양이온의 수를 늘리기 위해 작업압력을 높

이게 되면 증발원에서 나온 중성원자나 양이온들의 유효충돌거리가 짧아지게 되고 기판에 입사하는 동안 여러번의 충돌로 thermalized 되어 입사 에너지가 작아진다. 따라서 증착층의 성질개선을 위해서는 가능한 낮은 압력에서 많은 수의 양이온을 생성시키는 것이 바람직하다. 즉, 이온화율을 증대시켜야 한다. 이러한 이유로 최근의 연구는 magnetron sputtering이나 보조 전극을 장치, 열전자를 방출하여 중성원자의 이온화를 촉진시키려는 시도들을 하여왔다. 그러나 이러한 삼극형 증발법은 과도한 열전자의 방출로 말미암아 이온과 전자간의 재결합확률 또한 높아지게 되어<sup>3)</sup> 이온화 경향은 어느정도 증가하다가 다시 감소하는 경향을 나타낸다. 그 결과가 그림 1에 나타나 있다.

따라서 본 연구는 재결합의 주된 메카니즘이 증착조 벽면에서의 삼체충돌<sup>4)</sup>에 착안하여 전자의 벽손실을 억제하기 위해 영구자석을 장치한 Magnetic Cylinder를 본 증착조 안에 장착한 삼극형 BARE (Biased Activated Reactive Evaporation) 공정을 구상하였다. 이러한 공정시스템에서 자장이 Plasma 밀폐효과를 통해 이온화율의 향상에 미치는 영향을 자속방향을 바꾸어 가며 조사하였다. 또한 자장의 유무에 따른 플라즈마 내부의 이온에너지 분포의 변화를 측정하기 위해 이온에너지 분석기를 장치하여 양이온의 에너지 분포를 측정하였다.

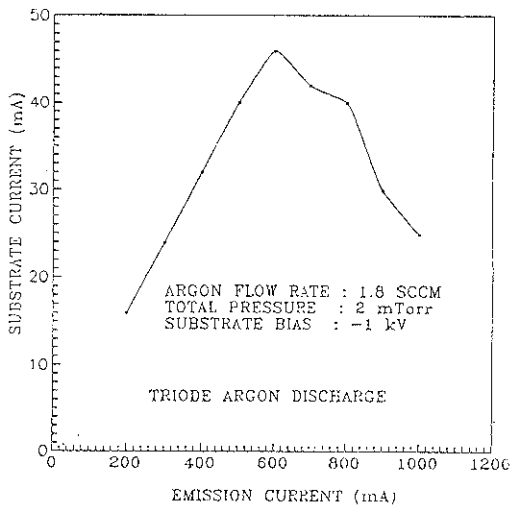


Fig. 1. Emission Current to Substrate Current Curve.

2. 실험 방법

이온화율 향상에 미치는 자장의 영향을 관찰하기 위해 그림 2와 같이 증착조 내부에 Barrium-ferrite 영구자석을 외벽에 장치한 Cylinder를 증발 위에 대칭적으로 위치하였다. 또한 공정중 반응가스의 이온에너지 분포측정을 위해 사중극자 질량분석기 (QMS:Quadrupole Mass spectrometer) 끝부분을 Cylinder 안으로 삽입시켰다.

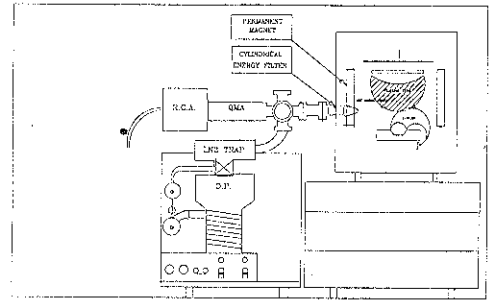


Fig. 2. Plasma Enhanced Deposition System Using Magnetic Cylinder

본 실험에서는 자속방향을 그림 3, 4과 같이 cusp field와 cross field로 변화시키면서 그 영향을 조사하였다. 이 때의 이온에너지 분포의 변화를 관찰하기 위해 QMS 앞부분에 원통형 에너지 분석기를 제작하여 장치시켰다.<sup>5, 6)</sup>

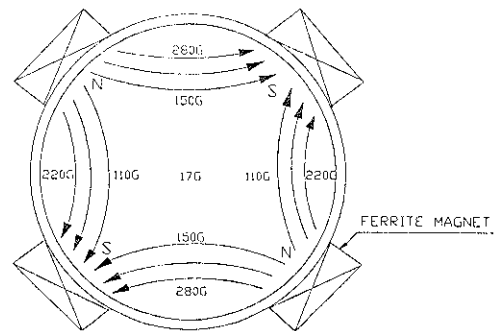


Fig. 3. Cusp Magnetic Field By Barrium-Ferrite Permanent Magnet

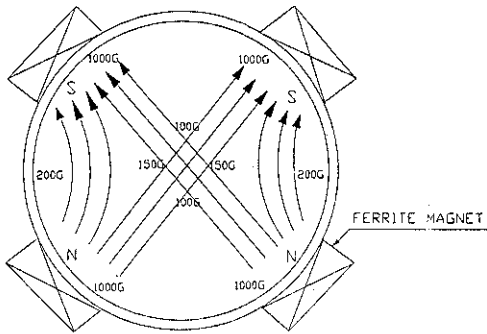


Fig. 4. Cross Magnetic Field By Barrium-Ferrite Permanent Magnet

에너지 분석기는 그림 5와 같이 전기회로를 구성하고 삼단그리드방식(7,8)를 채택하여 첫번째 parabola 모양의 그리드를 이용하여 양이온을 focussing 하고 두번째 그리드에 약한 음극을 형성시켜 양이온을 잘 끌어들이게 하였으며 분석기 외벽에 걸어주는 전압을 변화시켜 가며 그에 상응하는 운동에너지를 가진 이온만이 분석기를 통과할 수 있게 하였다. 분석기 중앙부분에는 이온 stopper를 달아 높은 에너지의 양이온은 통과할 수 없도록 하였다. 이러한 에너지 분석의 data를 A-D converter를 RGA (Residual Gas Analyzer) 출력 코드와 연결시키고 이 사이에서 발생되는 전기적noise를 OP amp를 이용한 low path filter와 분류법 (sorting method)과 평균법을 이용한 프로그램으로 줄여서 PC(Personal Computer)로 기록하였다.

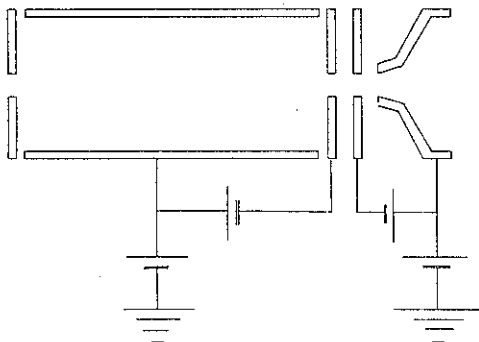


Fig. 5. Electric Circuit of the Ion Energy Analyzer

### 3. 결과 및 고찰

#### 3. 1. 자장에 의한 이온화율의 증대

자장이 진공증착 공정중 이온화율의 변화에 미치는 영향을 고찰하기 위해 자장이 없는 경우와 그림 3, 4와 같은 형태의 cusp magnetic field, cross magnetic field일 경우에 대하여 진공 chamber에 유입되는 Ar gas의 유량에 따른 기판전류를 조사한 결과 그림 6과 같은 결과를 얻었다. 예비 실험을 통해 본 실험 영역에서 Ar gas 유량의 진공 Chamber내의 압력과 정비례함을 확인하였다. 그림에서 나타난 바와같이 양이온에 의한 기판전류는 Ar gas의 유량이 감소함에 따라 급격히 그 값이 감소하는 전이구간을 가지며 자장이 chamber 내부에 형성된 경우 이 전이구간이 상당히 왼쪽으로 이동하여 낮은 압력하에서도 plasma stability가 향상되어 높은 기판전류를 유지함을 볼 수 있다.

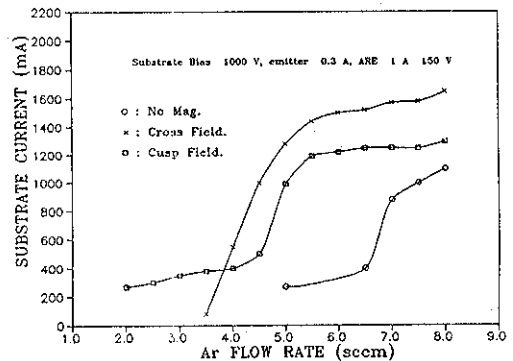


Fig. 6. Substrate Bias to Ar Flow Rate.

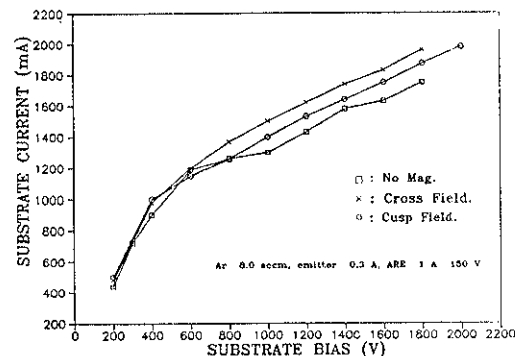


Fig. 7. Substrate Bias to Substrate Current in Different Magnetic Field.

또한 cusp field일 경우보다 cross field일 경우 이러한 경향은 더욱 두드러짐을 볼 수 있고 전체적으로도 높은 기관전류값을 나타냄을 볼 수 있는데 이는 기관직하에서 강한 자장의 형성이 전자의 spiralling motion<sup>9)</sup>을 유도하여 중성원자의 이온화를 촉진시키기 때문이다. 따라서 plasma 공정내의 자장은 plasma 밀폐효과 및 spiralling motion을 통한 전자의 mean free path를 길게 함으로써 이온화율의 증대에 크게 기여함을 고찰하였다.

그림 7은 그림 6의 기관전류 포화영역 (8.0 Scm Ar inlet)에서 기관 bias vs. 기관 전류를 조사한 것으로써 기관 bias의 변화에 무관하게 자장의 영향이 유지됨을 볼 수 있었다. Matthews<sup>10)</sup>의 정의에 따른 다음과 같은 이온화율의 계산식으로 본 공정의 이온화율을 개략적으로 계산해보면

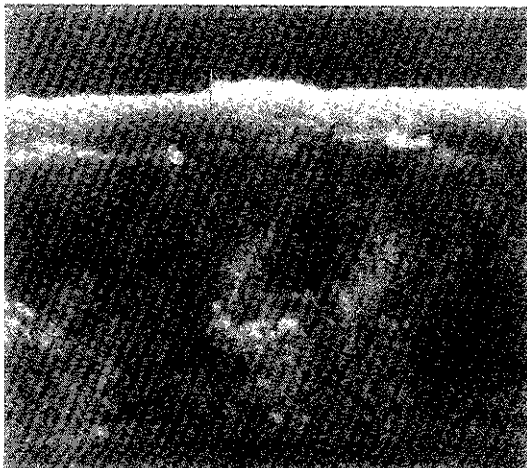
$$I_{\text{eff}} = \frac{N_i \times 100}{N_{np}}$$

$I_{\text{eff}}$  : 이온화율

$N_i$  : 단위시간내 단위면적당 입사하는 이온수

$N_{np}$  : 단위시간내 단위면적당 입사하는 중성입자수

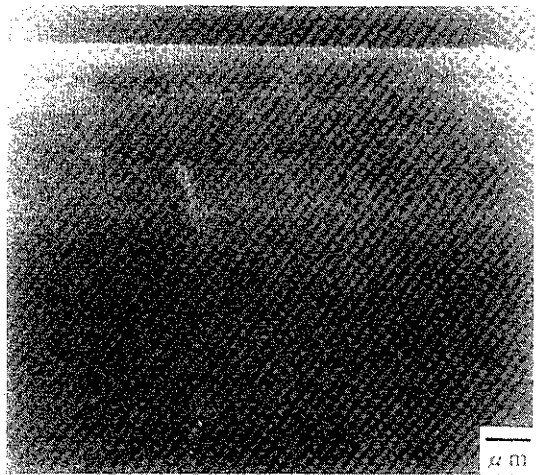
Ti 증발의 경우 기관전류 밀도는 약 1.6 mA/cm<sup>2</sup>에서 cross field가 형성되었을 때 3.0mA/cm<sup>2</sup>로 향상되어 이때  $N_i$ 는 약  $18.7 \times 10^{15}$  ion/sec가 되고 이 시스템의 증착속도가 약 7200 A/min 임을 고려할 때  $N_{np}$ 는 약  $7.2 \times 10^{16}$  atoms/sec로 추산되므로 본 공정의 이온화율은 약 26% 정도으로써 기존의 삼극형 BARE에 비해 두배 이상 향상된 이온화율을 나타낸다.



(a)



(b)



(c)

Photo. 1. Cross Sectional coating structure observed by SEM (a) No field (b) Cusp magnetic field (c) Cross magnetic field

사진 1은 위 세가지 system에서 silicon wafer 위에 TiN을 증착시켜 그 단면을 SEM으로 관찰한 것으로써 증착층의 미세조직 역시 자장의 영향에 의해 보다 치밀하고 미세해짐을 확인하였다.

### 3. 2. 이온에너지 분석기를 이용한 Ar과 N의 이온에너지 분포 측정

증착공정에서 기관에 입사하는 이온이나 중성입자의 에너지 분포를 측정하려는 시도는 Davis 와

Vanderslice<sup>2)</sup>의 전하교환충돌모델에 의거하여 Ahmed<sup>11,12)</sup>나 Armour<sup>13)</sup>등이 반응성 없는 금, 은, 구리 등과 Ar과의 이극방전에서 이온에너지 분포를 측정할 것 정도가 보고되었을 뿐 물리증착법에 관한 연구에서 그결과가 미약한 분야이다.

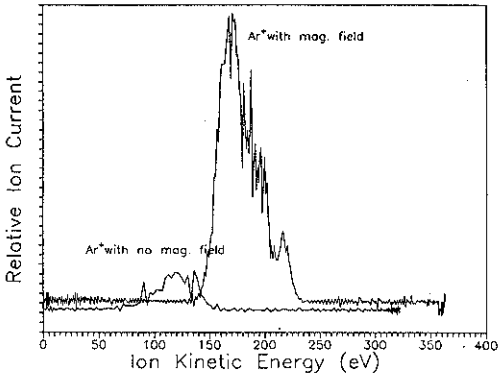


Fig. 8. Energy Distribution of Ar<sup>+</sup> in comparison with no field and magnetic field, 4.0 sccm Ar and 200 V of probe voltage

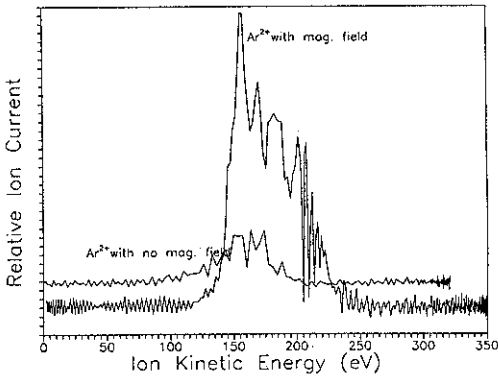


Fig. 9. Energy Distribution of Ar<sup>2+</sup> in comparison with no field and magnetic field, 4.0 sccm Ar and 200 V of probe voltage

본 실험에서는 plasma내의 활동성 gas Ar과 반응성 gas N의 그 분압비에 따른 에너지 분포의 변화와 더불어 자장이 방전 gas의 에너지 분포를 변화시키는 양상을 해석하였다. 그림 8, 9, 10은 자장의 유무의 따른 Ar<sup>+</sup>, Ar<sup>2+</sup>, N<sub>2</sub><sup>+</sup> 이온의 에너지 분포를 측정할 것으로서 정도의 차이는 있지만 자장이 형성되었을 경우 각 이온들의 평균에너지가 증가함을 볼 수 있다. 따라서 자장은 plasma 내의 이온화를

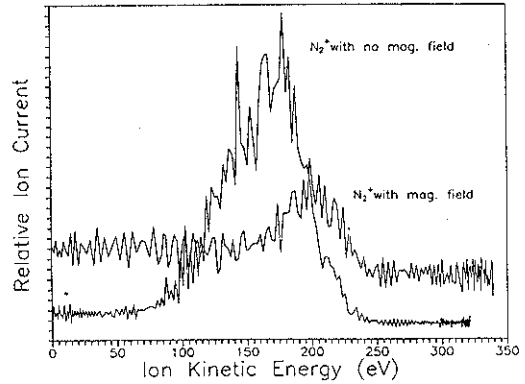


Fig. 10. Energy Distribution of N<sub>2</sub><sup>+</sup> in comparison with no field and magnetic field, 6.0 sccm Ar and 250 V of probe voltage

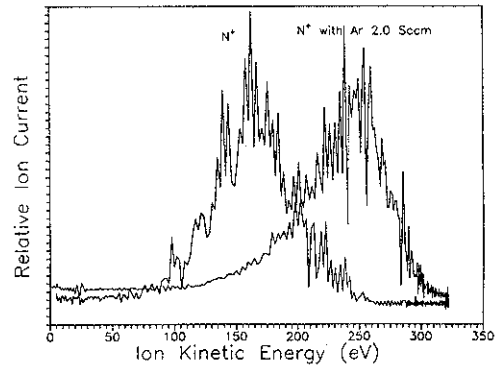


Fig. 11. Energy Distribution of N<sup>+</sup> with and without Ar 2.0 sccm in 250 probe voltage and 7.0 sccm of N discharge

을 증대시킬 뿐만 아니라 이온의 운동에너지 역시 증가 시킴으로써 좋은 성질의 증착막 형성에 크게 기여함을 알 수 있다. 또한 그림 11에서와 같이 질소 방전시에 Ar을 유입하면 N<sup>+</sup>의 평균에너지가 증가함을 관찰하였다. 이는 공정중의 Ar과 N의 분압비가 방전내 이온들의 운동에너지를 변화시킴으로써 증착조건을 변화시키는 단적인 예로써 공정의 최적화를 위해 이 현상에 대한 계속적인 연구가 요구된다.

#### 4. 결 론

1. 증착조에 Magnetic Cylinder를 제작 설치하

여 자속 방향을 Cusp field와 Cross field로 바꾸어 주면서 실험한 결과 기존의 삼극형 BARE 법에 비해 약 2배 이상 증가한 이온화율(26%)을 얻었으며 자장이 없는 경우와 비교하여 약 2.5 sccm 정도 낮은 Ar 유량하에서도 높은 전류밀도를 얻었다.

2. SEM으로 Magnetic Cylinder를 이용하여 증착한 Ti 증착막 조직을 관찰한 결과 자장이 없는 경우의 증착막에 비해 훨씬 치밀하고 미세한 TiN 피막 조직을 관찰할 수 있었다.
3. 컴퓨터 모사를 통해 이온의 에너지 분포 분석의 가능성을 진단하고 IEA (Ion Energy Analyzer)를 설계 제작 QMS 전방에 장치하여 증착 중의 이온에너지 분포를 측정할 수 있게 함으로써 자장이 글로우내의 이온의 운동에너지변화에 미치는 영향과 각 이온들간의 상호작용을 밝혔다. 그 결과 자장은 이온화율의 향상뿐만 아니라 이온의 운동에너지의 향상에도 큰 영향을 미침을 알 수 있었다.

#### 7. 참고 문헌

1. O. Auciello : Ion Bombardment Modification of Surface, Elsevier, Amsterdam (1984)13
2. W. D. Davis and T. A. Vanderslice : Phy. Rev. 131, (1963) 219
3. B. H. Hahn, J. H. Joo and B. D. Choi 문교부 과제 연구 보고서 (1989)
4. B. Chapman : "Glow Discharge Processes" John wiley & Sons (1980)
5. J. H. Craig, Jr. and W. G. Durver : J. Vac. Sci. Technol. Nov/Dec 17 (1980)
6. J. H. Craig, Jr. and W. G. Durver : J. Vac. Sci. Technol. Nov/Dec A7(6) (1989),
7. L. Shi and H. J. Franlcena : Rev. Sci. Instrum. March 60(3) (1989),
8. Ronald E. Negri and James W. Taylor : Rev. Sci. Instrum. Nov 57(11) (1986),
9. H. Siederman and D. C. Hinson : "The Thin Film Book of Basic" fifth ed. (1989)
10. A. Matthews : American Ins. Phys., 86 (2986)243
11. Ahmed, N. A. G : J. Phys. E : Scientific Instrument, 13 (1980) 1305
12. Ahmed, N. A. G : Vacuum 34 (1984) 711
13. Armour, D. G. and Vlizabeth, H. : Vacuum 34, (1984)295