

반응성 마그네트론 스퍼터링법에 의한 Nickel Oxide 박막 제작 특성에 관한 연구

김기범[†] · 황윤식 · 김영식* · 박장식**

[†]금오공과대학교 기전공학과, *금오공과대학교 기계공학부, ** (주)월드비전

Characteristics of Nickel Oxide Thin Film Manufactured by Reactive Magnetron Sputtering Method

Gi Bum Kim[†], Yun Sik Hwang, Yeung Shik Kim* and Jang Sick Park**

[†]Mechatronics Eng., Kumoh National Institute of Technology

*School of Mechanical Eng., Kumoh National Institute of Technology, ** World Vision Co.

ABSTRACT

In this paper, the DE(double erosion) cathode for the reactive magnetron sputtering system is developed for high deposition rate and high target utilization efficiency. The utilization efficiency of the developed DE cathode is 22% higher than that of normal SE(single erosion) cathode. Sputtering process for the nickel oxide thin films with the DE cathode is performed under the following conditions; power with 1kW~3kW, pressure with 4mtorr and 8mtorr, oxygen flow ratio with 0%~80%. As a result, the hysteresis phenomenon of discharge voltage in 4mtorr is lower than that in 8mtorr and the hysteresis phenomenon of discharge voltage is getting lower as the applied power is getting higher. The structure of cross section and surface roughness of the thin films are observed by FE-SEM and AFM. The structure of cross section of the thin films is columnar and the average surface roughness under oxygen flow ratio of 0%, 52.5% and 65.0% are 2.08Å, 2.20Å and 0.854Å, respectively.

Key Words : Reactive magnetron sputtering, Ferromagnetic, Electromagnetic simulation, Cathode, Nickel Oxide, Hysteresis

1. 서 론

Nickel Oxide (NiO) 박막은 반강자성체 재료[1]로서 광학적, 전기적, 자기적 특성은 물론 화학적 안정성이 우수한 재료이다. 그것은 EC 디바이스 재료[2] 및 화학적 센서[3]를 위한 기능적 층재료로 사용된다. 이 필름은 spray pyrolysis[4], PE-CVD[5] 및 반응성 스퍼터링 방법[6] 등에 의해서 제작되며, 이 제작 방법 중에서 대면적에 균일한 박막을 제작하기 위해 반응성 스퍼터링법이 넓게 사용된다. NiO 박막에 대해서는 부분적으로 실험이 이루어 졌으며[7-9] 제작 공정에 따른 방전 특성과 박막의 물성적 특성에 대해서는 체계적으로 실

험이 이루어지지 않았다. 또한 강자성체(ferromagnetic)인 Ni, Fe 등의 타깃 재료는 성막속도가 낮고 타깃 사용 효율이 15% 에도 못 미치는 단점을 갖고 있다. 비자성체 재료에 대한 타깃 사용효율을 향상시키는 연구는 자기회로를 이동[10] 또는 회전[11]시키거나 자기력선의 분포를 변형시키는[12] 등의 연구가 일부 보고 되었으나 자성체 타깃 재료에 대해서는 연구 결과 보고가 거의 없는 실정이다. 본 연구는 강자성체(ferromagnetic)인 Ni, Fe 등의 재료에 적합한 박막 제작속도가 높고 타깃 사용효율이 높은 마그네트론 스퍼터링용 DE(double erosion) 캐소드를 개발하였다. DE 캐소드를 배치형(batch type) 스퍼터링 시스템에 장착해서 1kW~3kW 인가전력, 4mtorr와 8mtorr 공정압력 및 0%~80% 산소유량비에서 Ni 타깃을 사용해서 반응성 스퍼터링

[†]E-mail : kikum_kim@kumoh.ac.kr

법으로 NiO 박막을 제작하여 히스테리시스의 방전특성, 박막 두께, 단면구조 및 표면구조 등을 조사하여 평가하였다.

2. 실험

DC 반응성 마그네트론 스퍼터링(reactive magnetron sputtering) 방법으로 99.99% 순도의 Ni 타깃(길이: 457 mm, 폭: 127 mm, 두께: 3.2 mm)을 배치형의 스퍼터링 시스템에 설치하고, 기판 글라스(길이: 300mm, 폭: 100mm, 두께: 1mm)를 기판 홀더에 장착하였다. 초기 진공도는 약 2×10^{-5} torr 이하로 배기하고 실온에서

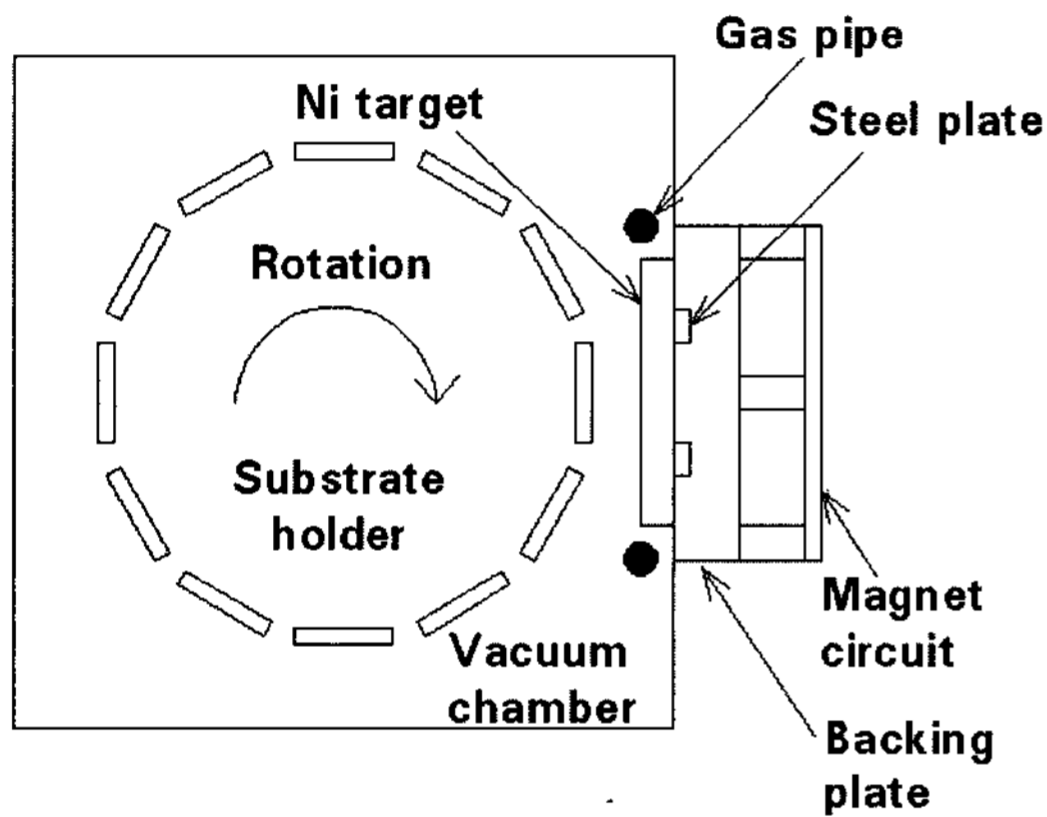


Fig. 1. Magnetron sputtering system with DE(double erosion) cathode.

인가전력 1kW~3kW, 순도 99.99% 가스를 약 4mtorr와 8 mtorr의 공정압력에서 일정한 가스유량 (O_2 가스 유량+Ar 가스 유량)에 대해서 O_2 가스의 유량비율 $[(O_2$ 가스 유량 $\times 100 / (O_2$ 가스 유량+Ar 가스 유량)]을 MFC (mass flow controller)로 조정하여 0~80% 변화시키고 6 rpm으로 기판을 회전시키면서 15분간 성막을 실시하여 NiO 박막을 제작하였다. 타깃의 표면 오염을 제거하기 위해 Ar 이온으로 스퍼터링을 10분간 실시한 후에 기판에 박막을 제작하였다. 종래의 마그네트론 스퍼터링 시스템은 타깃 상부에 한 개의 플라즈마 트랙(track)에 의한 에로존이 형성 되는 SE(single erosion) 캐소드를 사용하고 있다. 본 실험에서는 Fig. 1과 같이 타깃 하부와 냉각수가 흐르는 백킹 플레이트와 타깃 사이에 투자율이 약2000정도의 1 mm 철판(steel plate)을 설치하여 타깃 상부에 두 개의 플라즈마 트랙에 의한 에로존이 형성되는 성막속도가 높고 타깃 사용효율이 높은 DE 캐소드를 개발하여 사용하였다.

박막의 특성 분석을 위하여 박막의 두께는 α -step, 표면과 단면의 구조는 FE-SEM, 표면의 거칠기는 Atomic Force Microscopy(AFM)을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. DE 캐소드 특성

마그네트론 스퍼터링장치는 대면적 기판에 균일한 박막을 재현성있게 성막할 수 있는 장점을 갖고 있으나 강자성체인 Ni 타깃을 사용할 경우, Ni 타깃 하부

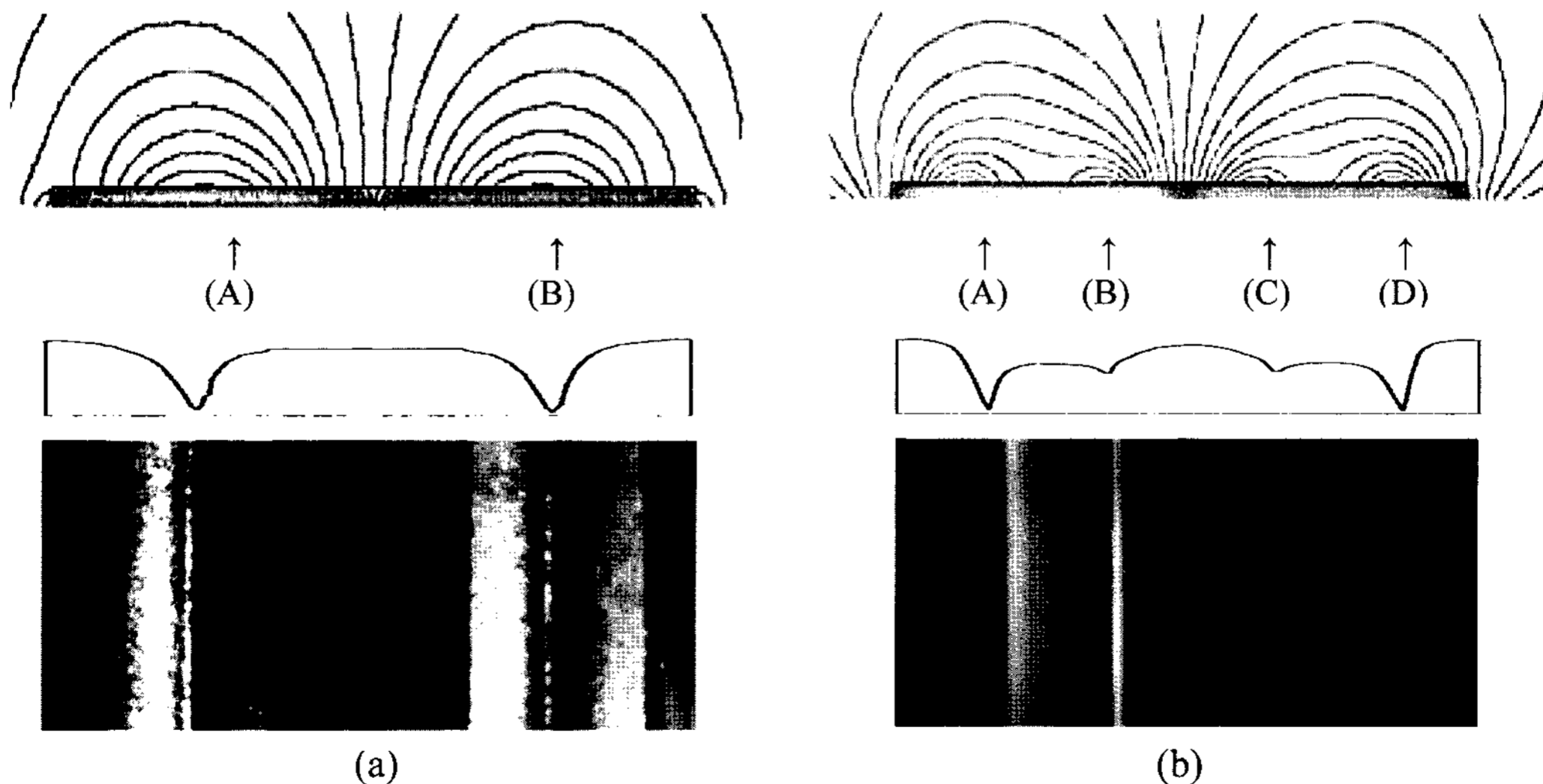


Fig. 2. Magnetic field, erosion cross section and surface erosion pattern obtained by (a) SE(single erosion) cathode, (b) DE(double erosion) cathode.

에 설치된 자기회로에 의해 발생하는 자기력선이 타깃에 흡수되어 타깃을 통과해서 나오는 자기력선의 세기는 낮아지고, 스퍼터링되어서 형성되는 에로존폭이 좁아져 타깃의 사용효율이 약 15% 이하이며, 성막속도가 낮은 것이 단점이다. 본 연구에서는 이러한 단점을 해결하기 위해서 자기력선 시뮬레이션을 통해서 종래의 타깃상부에 형성되는 에로존 수를 2배로 증가시킨 DE(double erosion)캐소드를 개발하였다.

Fig. 2는 2차원 전자기 해석 소프트웨어인 Maxwell 2D를 사용해서 타깃 상부에 형성되는 자기력선 분포, 에로존 단면적, 표면에로존 형상을 나타낸 결과이다. 마그네트론 스퍼터링에서는 타깃상부에서 전자밀도가 높고[13] 자기력선을 따라 전자가 운동을 함으로 타깃상부의 자기력선 분포는 에로존 형상을 결정하는데 중요한 역할을 한다[14, 15]. Fig. 2 (a) 에서 보는 바와 같이 SE 캐소드의 타깃 상부에 형성되는 자기력선의 꼭지점은 2개이며 타깃에는 2개의 에로존이 형성되며, 타깃 상부의 자기력선 꼭지점의 위치는 에로존의 중심 위치와 일치함을 보여준다. 타깃에 인가된 전력과 자기력선에 의해 타깃상부에서 플라즈마가 형성되는데 플라즈마의 밀도는 자기력선의 탄젠트 성분이 0가 되는 자기력선 꼭지점에서 가장 높게 형성된다[14, 16, 17]. Wendt 등은 마그네트론 스퍼터링에서 타깃의 에로존 형상과 플라즈마 전류밀도 시뮬레이션 결과가 잘 일치하는 것을 보여주었으며 플라즈마 밀도가 가장 높은 영역은 자기력선의 탄젠트 값이 0가 되는 위치에 해당하는 것을 보여주었다[16]. 본 연구에서는 타깃과 백킹 플레이트 사이에 투자율 2000의 철판(steel plate)을 설치해서 타깃상부에 4개의 자기력선 꼭지점을 형성하여 4지점에서 플라즈마 밀도가 높도록 하였다. Fig. 2 (b) 는 DE 캐소드에 의해서 형성된 타깃의 에로존 단면 형상을 나타낸다. 이 에로존의 최저 깊이 위치와 자기력선 꼭지점의 위치는 서로 일치하는 것을 보여준다. 따라서 DE 캐소드는 타깃상부에 2개의 플라즈마 트랙에 의해서 4개의 에로존 형상을 만드는 것이다. 에로존 깊이가 (A)영역이 (B)영역보다 깊은 것은 자기력선의 세기가 크기 때문이다. Fig 3은 DE 캐소드를 사용하고 박막 두께 조정 마스크를 설치하지 않고 전력 3kW, 압력 2mtorr에서, 10분간 유리 기판에 성막 했을 때의 결과로 평균 막 두께와 표준편차는 316.4 ± 12.8 nm로서, 상대 표준 편차는 $\pm 4.0\%$ 로 일반적인 디스플레이용 스퍼터링 장비에서 요구하는 $\pm 5.0\%$ 이내의 목표치를 달성하였다. 이 박막 형성 속도는 SE 캐소드에 비해서 약 20% 향상되었다. DE 캐소드에 의한 Ni 타깃의 사용효율은 18.3%로 SE 캐소드에 의한 사용효율 15.0%보다

22% 향상되었다. 본 실험에서 타깃 사용 효율은 $[(\text{스퍼터링된 타깃 무게}) \times 100 / (\text{스퍼터링전의 무게})]$ 로부터 계산되었다.

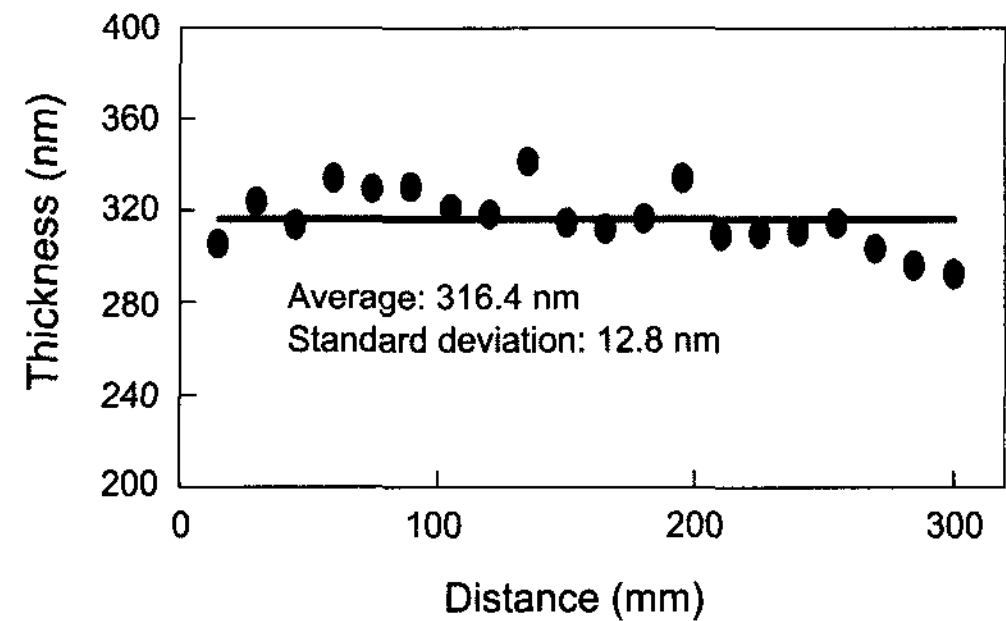


Fig. 3. Thickness distribution of Nickel Oxide thin films manufactured by DE cathode with Ni target of 475 mm length and 127 mm width.

3.2. 산소유량변화에 의한 히스테리시스 현상

Fig. 4는 4mtorr, 8mtorr 압력에서 산소유량비를 높이고(forward) 낮춤(reverse)에 따라 발생하는 방전전압의 변화를 나타내는 히스테리시스 곡선(hysteresis curve)이다. 산소유량이 증가함에 따라 방전전압은 높아지는 경향을 나타내며 (a) 4mtorr, 전력 1kW, 2kW, 3kW의 조건에서 방전전압의 히스테리시스는 산소유량비가 각각 42.5%, 57.5%, 71.4%에서 개시하며(↑표시) 히스테리시스의 구간은 각각 15%, 5.0%, 4.7% 이다.

(b) 8mtorr, 전력 1kW, 2kW, 3kW의 조건에서 방전전압의 히스테리시스는 산소유량비가 각각 34.0%, 62.5%, 71.7%에서 개시하며 히스테리시스의 구간은 각각 17.0%, 18.7%, 10.8% 임을 보여준다. 이 결과로서 인가전력이 높을수록 히스테리시스를 개시하는 산소유량비가 높은 경향을 보여주며 히스테리시스의 구간은 인가전력이 높을수록, 압력이 낮을수록 작아지는 경향을 보여준다. 따라서 히스테리시스의 발생을 감소시키기 위해서는 낮은 압력과 높은 인가전력에서의 공정조건 설정이 필요하며 이와 같은 경향은 다른 논문에서도 보고되고 있다[18, 19].

Fig. 5는 2kW에서 방전전압과 압력과의 관계를 나타낸 것이다. 일정한 가스유량에 대해서 산소유량비가 증가함에 따라서 산소가 타깃표면에 증착되어 산화층이 형성되기 시작함으로써 압력이 낮아지고 방전전압은 높아진다. 압력 4mtorr, 8mtorr 에서 산소유량이 각각 57.5%, 62.5% 일 때 방전전압은 급격히 낮아지고 압력은 급격히 높아지는 것은 Ni 표면에 산화층이 완전히 형성되었기 때문이다[19].

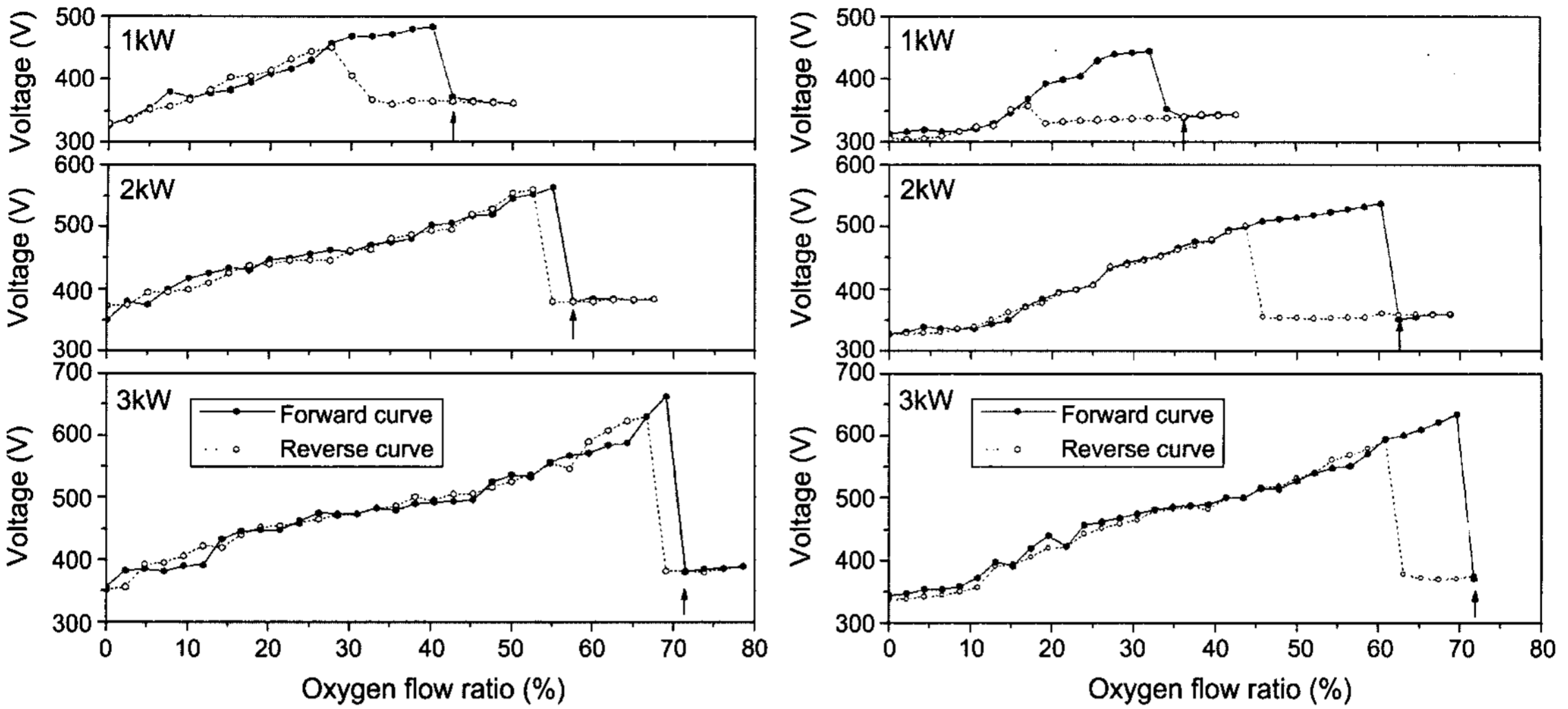


Fig. 4. Discharge voltage characteristics for NiO thin films. (a) 4mtorr (b) 8mtorr (↑ : Hysteresis start)

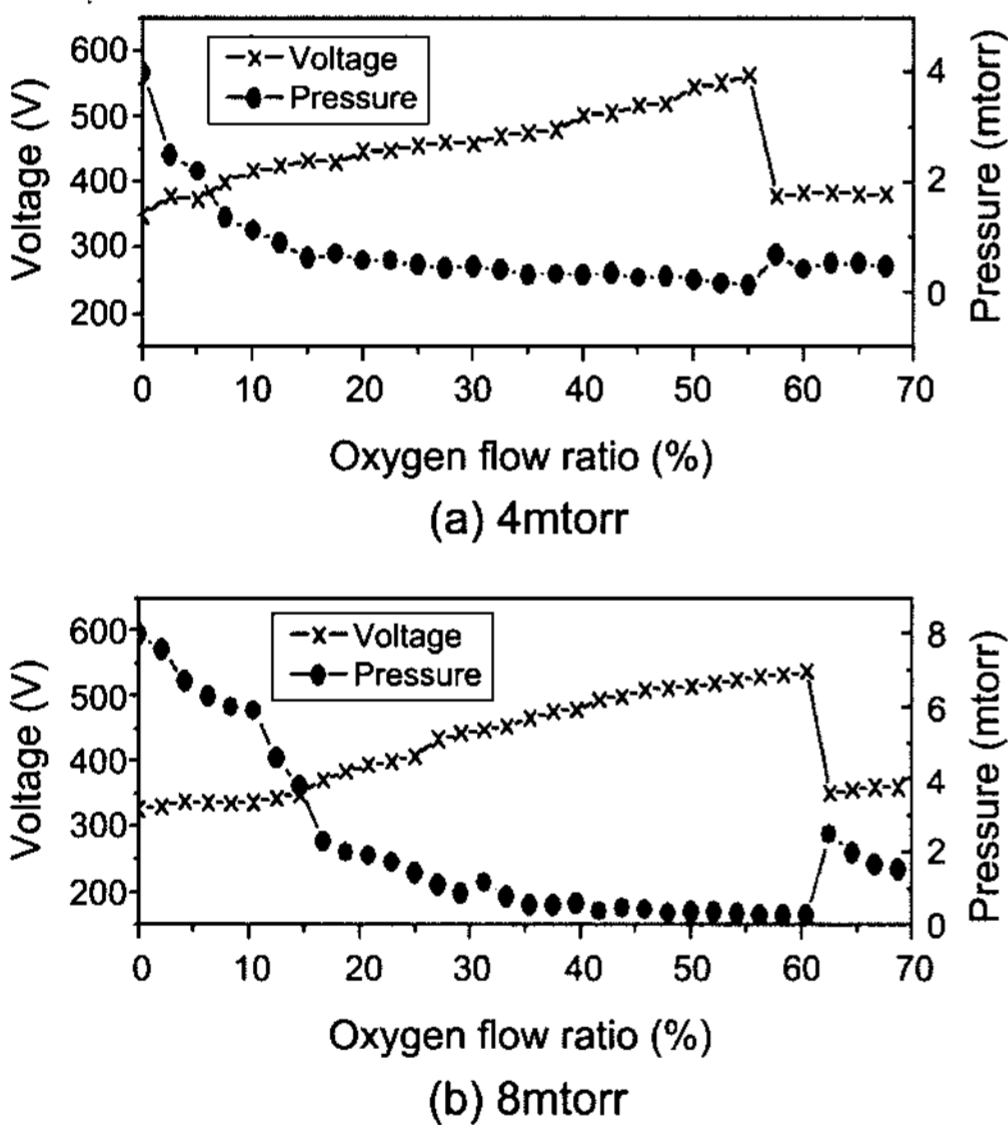


Fig. 5. Comparison of discharge voltage and pressure in (a) 4mtorr and (b) 8mtorr.

3.3. Nickel Oxide 박막의 구조와 특성

Fig. 6는 4mtorr 압력, 2kW 인가전력에서 산소유량비가 각각 0%, 52.5 %, 65.0 %일 때의 NiO 박막에서 표면과 단면의 Fe-SEM 사진을 나타내었다. 박막은 수직한 방향의 주상(columnar) 구조를 보이고 있으며, 각각의 박막의 두께는 각각 280 nm, 400 nm, 113 nm 이며 박막 성장율을 막두께×기판회전속도로 정의하면 기판 회전반경이 0.23 m 이므로 박막성장율은 각각 27.0 nm·

cm/min, 38.5 nm · cm/min, 10.9 nm · cm/min이 된다.

산소 유량비가 높은 65.0%일 때에는 Fig. 5(a)에서 보는 바와 같이 산화층 형성 영역으로 박막의 두께는 급격히 감소하는 경향을 보여주고 있다. 이는 아르곤에 비해 가벼운 산소 운동량 전달(momentum transfer)이 아르곤보다 낮은 것과 산화된 표면 층의 성장속도는 메탈보다 낮기 때문이다. 산소유량이 53% 일 경우에는 막 두께가 아르곤만을 사용할 때보다 커지는 것은 Fig. 4(a)에서 공정압력이 약 0.36mtorr로 낮아져서 스퍼터링된 입자의 자유행정 거리가 커짐에 따라 막증착 속도가 커지기 때문이다. 이러한 스퍼트 가스에 따른 증착속도의 차이는 막의 표면형상의 변화와도 관련 지어 생각할 수 있다. 막 표면구조는 산소유량비가 65%로 증가하면 증착된 막의 경우 산소가 Ni입자들과 결합하여 Nickel Oxide의 매우 작은 입자들로 구성된 치밀하고 균일한 표면구조를 하고 있는데 비해 Ar 가스만으로 증착된 막은 입자가 크고 거친 표면구조를 하고 있다. 산소유량비가 53%인 경우 방전전압은 550V로 0%인 경우 방전전압 350V보다 크므로 스퍼터링된 입자가 커지고 박막 표면에 입사하는 스퍼터링 입자의 속도가 커져 충격이 큰 것에 기인한 것이다.

NiO 박막의 좀더 자세한 표면형상과 거칠기 변화를 조사하기 위하여 AFM 으로 표면의 미세구조와 표면 거칠기를 분석하였으며 Fig. 7은 박막의 표면에 대한 AFM 스캔(3 μm×3 μm) 으로부터 얻어진 Ra(roughness average) 거칠기 값을 나타내었다. 산소유량이 증가됨에 따라 표면 거칠기는 각각 2.087 nm, 2.206 nm, 0.854 nm 으로 Fig. 6의 결과와 유사한 결과를 보여준다.

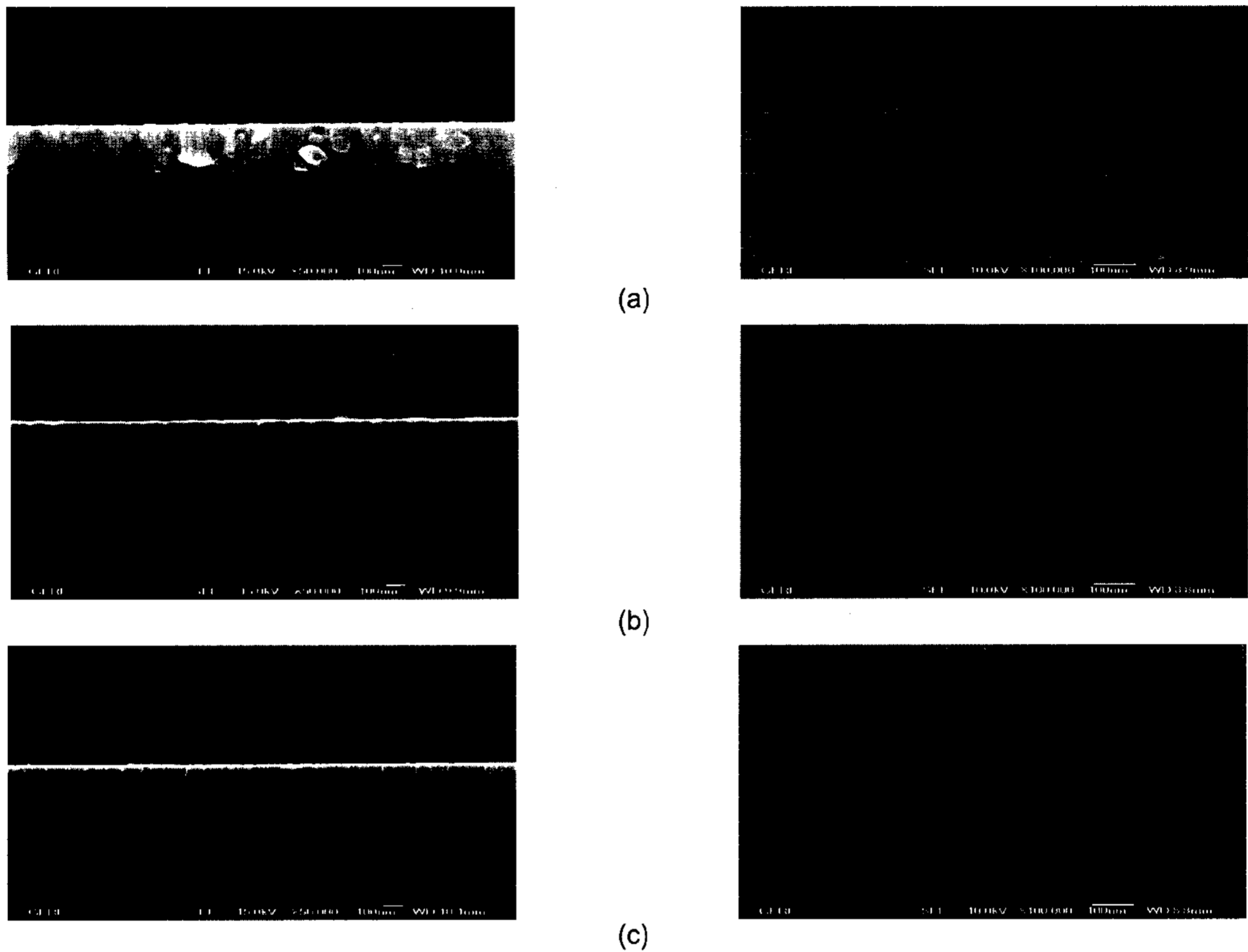


Fig. 6. Surface and cross sectional SEM images of NiO thin films made in 2kw power, 4mtorr and $O_2/(Ar+O_2)$ ratio (a) 0% (b) 52.5% (c) 65.0%.

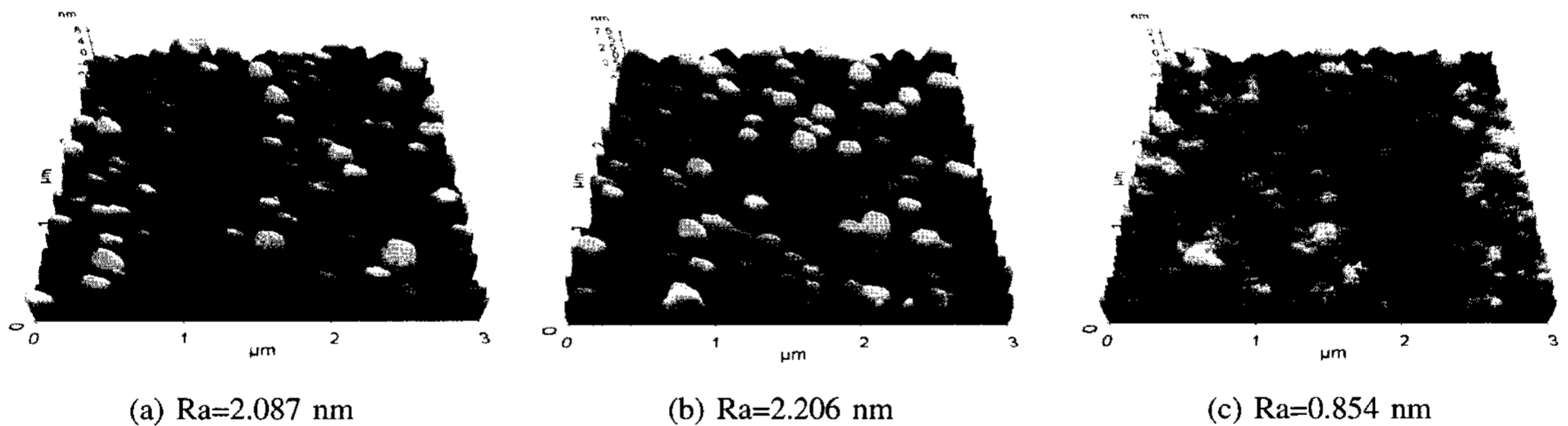


Fig 7. Surface AFM image of NiO thin films made in 2 kW power and 4mtorr pressure at oxygen flow ratio (a) 0%, (b) 61.53%, (c) 74.36%.

4. 결 론

본 연구에서는 Ni, Fe 등과 같은 강자성체 타깃에 적합하도록 박막 성장 속도와 타깃 사용 효율을 높인 DE 캐소드를 타깃과 백킹 플레이트 사이에 1mm의 철판을 장착해서 개발하였다. DE 캐소드는 종래의 SE

캐소드에 비하여 성장속도가 20% 향상되었으며 타깃 사용효율도 22% 향상된 18.3%였다.

1 kW~3 kW의 인가전력, 4mtorr 와 8mtorr의 압력, 그리고 0%~80%의 산소유량비에서 Nickel Oxide 박막을 제작할 때, 히스테리시스 현상은 압력이 낮을수록 인가전력이 높을수록 작아지는 경향을 보여주었다.

FE-SEM과 AFM으로 관찰한 결과 Nickel Oxide 박막은 수직 방향의 주상구조를 하고 있으며, 완전 산화층이 형성된 Ni 타깃에서 제작된 Nickel Oxide 박막의 경우에는 매우 작은 입자들로 구성된 치밀한 표면구조를 하고 있음을 확인할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 금오공과대학교 학술 연구비에 의하여 연구된 논문입니다.

참고문헌

1. E. Fujii, A. Tomozawa, H. Torri, R. Takayama, *Jpn. J. Appl. Phys.* 35 (1996) L328.
2. K. Yoshimura, T. Miki, S. Tanemura, *Jpn. J. Appl. Phys.* 34 (1995) 2440.
3. M. Bogner, A. Fuchs, K. Scharnagl, R. Winter, T. Doll, I. Eisele, *Sens. Actuators, B, Chem.* 47 (1998) 145.
4. P. Puspharajah, S. Radhakrishna, A. K. Arof, *J. Mater. Sci.* 32 (1997) 3001.
5. W. C. Yeh, M. Matsumura, *Jpn. J. Appl. Phys.* 36 (1997) 6884.
6. Kari Koski, Jorma Hölsä, Pierr Juliet, *Thin Solid films*, 326 (1998) 189-193.
7. H. L. Chen, Y. M. Lu, W. S. Hwang, *Surface & Coating Technology* 198 (2005) 138-142.
8. G. B. Kim, Y. S. Hwang, Y. S. Kim, J. S. Park, J. B. Park, *Proceeding of the KIEEME Annual Autumn Conference 2007*, p231.
9. H. L. Chen, Y. M. Lu, W. S. Hwang, *Thin Solid Films* 498 (2006) 266.
10. W. D. Bosscher, H. Lievens, *Thin Solid Films* 351 (1999) 15.
11. M. Wright, T. Beardow, *J. Vac. Sci. Technol. A* 4 (3) (1986) 388.
12. R. Kukla, *Surf. Coat. Technol.* 93 (1997) 1.
13. S. M. Rossnagel and H. R. Kaufman, *J. Vac. Sci. Technol A* 4 (1986) 1822.
14. E. Shidoji, N. Nakano, T. Makabe, *Thin solid Films* 351(1999) 37.
15. C.H. Shon, J.K. Lee, *Applied Surface Science* 192 (2002) 258.
16. A. E. Wendt, M. A. Lieberman, and H. Meuth, *J. Vac. Sci. Technol. A* 6 (3) (1988) 1827.
17. T. E. Sheridan, M. J. Goeckner, and J. Goree, *J. Vac. Sci. Technol. A* 8 (1990) 30.
18. S. Kadlec, J. Musil, J. Vyskocil, *Vacuum* 37 (1987) 729.
19. S. Berg, T Nyberg, *Thin Solid Films* 476 (2005) 215.