



Al:ZnO의 펄스 스퍼터 증착에서 주파수에 따른 플라즈마의 특성과 기판 온도 변화

양원균, 주정훈*

군산대학교 신소재·나노화학 공학부

Plasma Characteristics and Substrate Temperature Change in Al:ZnO Pulse Sputter Deposition: Effects of Frequency

Won-kyun Yang, Junghoon Joo*

Department of Materials Science & Engineering, Kunsan National University, Kunsan 573-701, Korea

(Received August 28, 2007 ; accepted October 26, 2007)

Abstract

Change of the plasma volume by pulse frequency in a bipolar pulsed DC unbalanced magnetron sputtering was investigated. As increasing the frequency at off duty 10% and at a constant power, the plasma volume was lengthened in vertical direction from the AZO target. When there is an electrically floated substrate, the vertical length of the plasma area was not affected by the pulse frequency. Instead, the diameter of the plasma volume was increased. We found that the temperature rise of a substrate was affected by the pulse frequency, too. As increasing it, the maximum temperature rise of a glass substrate was decreased from 132°C to 108°C.

Keywords: AZO, Bipolar pulsed DC, Plasma volume, UBM

1. 서 론

지난 수십 년 동안 ITO($\text{In}_{2-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$)는 투명 전도막으로서 LCD, PDP, LED와 같은 디스플레이 분야에 사용되어 왔다¹⁾. 하지만, 세계 In 생산의 75%가 디스플레이 산업에 사용되면서 In의 가격이 Zn나 Sn에 비해 매우 고가의 재료가 되었다. ZnO의 경우 수요에 대한 충분한 공급이 있고, 앞으로 양산 단위로 공급되기 시작하면서 가격은 낮아지고 있으며, 현재는 2 inch 규격의 타겟이 In에 비해 절반 정도이다^{2,3)}. 이러한 문제 때문에 ZnO이나 SnO_2 같은 재료로 대체하려는 연구가 활발해지고 있다⁴⁾. 그 중에 Al이 도핑된 ZnO는 적외선 및 가시광선 영역에서의 80~90%의 높은 투과도와 $10^{-3}\sim 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 사이의 우수한 전기 전도도를 가지며, 위와 같이 재

료 원가도 낮기 때문에 차세대 투명 전도막의 대체 물질로 여겨지고 있다⁵⁾.

차세대 디스플레이나 태양전지용 투명 전도막으로 flexible한 기판을 요하기 때문에, 폴리머 재질의 기판을 사용하기 위해서는 150°C 이하의 저온 증착 공정이 필수이다. 저온에서 대면적에 균일도 10% 이하로 증착이 가능한 스퍼터링 방법 중에 DC 전원은 전도성 물질의 타겟에 공급함으로써 높은 증착율과 대면적화, 대면적 타겟의 제조가 용이하다는 장점이 있다⁶⁾. 또한, 내부 삽입형 유도결합 플라즈마(Inductively Coupled Plasma: ICP)를 이용한 스퍼터링 방법은 기존의 스퍼터링 장치에 간단하게 설치가 가능하고 대면적화가 용이하다는 장점을 가지고 있으며 타겟에 마그네트론 방전과 2차 플라즈마 원으로 ICP를 적용할 수 있다^{7,8)}. 유도결합 플라즈마는 고밀도의 이온과 반응성이 좋은 활성종을 만들 수 있기 때문에 낮은 타겟 전력을 사용할 수

*Corresponding author. E-mail : jhjoo@kunsan.ac.kr

있고, 그로 인해 충분한 반응과 치밀한 막 구조를 낮은 온도에서 증착할 수 있다^{9,10}. 또한, 유도결합 플라즈마로 증착 전에 표면처리를 하여, 폴리머 표면의 공유 결합들이 깨어지면서 표면에 활성 종들이 생성된다. 이로 인해, 폴리머 표면의 오염물도 제거하고 박막과의 부착성도 개선시킬 수 있을 것이라 기대한다.

Flexible한 제품을 위해 폴리머 재질의 기판을 사용해야 하는데, 저온 증착을 위해 스퍼터를 사용해도 플라즈마에 노출되어 있는 기판이 영향을 받게 된다. 플라즈마 자체에 의해 기판 표면에 에너지를 받게 되므로, 기판 표면의 온도가 증가하게 된다¹¹. 또한, 고속증착과 타겟 크기가 커지면서 같은 전력 밀도를 갖게 하기 위해 높은 파워를 인가하게 되면, 기판 홀더의 온도가 공정 중에 100°C 이상 증가하기도 한다¹². 많은 공정에서 일반적으로 높은 파워를 사용하고 있으며, 장비와 기판의 대형화에 의한 폴리머 재질의 기판을 사용하는 공정에서 문제가 되고 있다¹³. 또한, 플라즈마에 영향을 받는 폴리머는 플라즈마와의 상호작용에 의해 폴리머 표면의 뒤틀림을 유발하기도 한다¹⁴. 폴리머의 낮은 열전도도에 의해, 상대적으로 두꺼운 폴리머 기판의 온도가 기판 홀더 온도보다 훨씬 높아진다¹⁵. 기판이 Ar 이온들과의 충돌이나, 플라즈마 자체의 복사에너지에 의해 폴리머 기판 위에 증착된 박막이 에너지를 받게 된다¹⁶. 이 에너지는 폴리머 기판 위의 나노 미터 수준의 박막에 흡수되어 열로 바뀌게 된다^{17,18}.

본 연구에서는 경제성이나 운용이 어려운 RF에 비해 산업적 응용이 용이한 Bipolar Pulsed DC 전원과 2차 플라즈마원인 유도결합 플라즈마로 이온 충격에 의한 박막의 결함과 플라즈마에 의한 기판의 열 변형을 감소시킬 수 있는 플라즈마의 생성 조건을 확립하여 기판 온도에 대한 증착 조건의 범위를 찾았다.

2. 실험방법

그림 1은 본 실험에 사용된 장치 개략도다. 기판과 타겟 사이에 유도결합 플라즈마 발생을 위한 안테나는 구리로 된 1/4인치 직경의 냉각수 관을 직경 300 mm 정도의 나선으로 4회 감고, 절연 튜브로 표면을 절드 했다. ICP 안테나에는 2 MHz의 고주파 전원 공급기(ENI GMW)와 매칭 박스(RFS-3000 MN)를 통해 전력을 인가하며, 스퍼터링 타겟은 2인치 크기의 AZO(Al_2O_3 , 2 wt%, Kurt J. Lesker)이고, 타겟과 기판과의 거리는 150 mm 기준으로

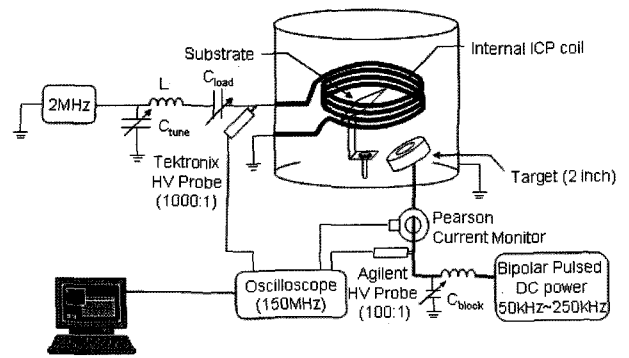


Fig. 1. Schematic of ICP sputtering system.

± 70 mm를 조절할 수 있다. 타겟에 인가되는 전원은 ENI사의 RPG-100이며, Bipolar Pulsed DC 형태로 50~250 kHz의 주파수를 조절할 수 있고, Duty도 498~8000 ns까지 조절이 가능하도록 되어 있다.

기판으로는 Sodalime slide glass(75×25×1.1 mm)를 사용했으며, 기본 진공도는 1×10^{-6} Torr고 공정 압력은 Ar 10 sccm에서 배기 속도를 조절하여 10 mTorr에서 수행되었다. 다양한 ICP 파워와 다양한 Bipolar Pulsed DC의 조건에서 실험하고 아래와 같은 분석을 하였다.

우선 각 주파수에 따른 플라즈마의 형상은 챔버의 석영창을 통해 Digital Still Camera(DSC-P73, Sony)를 이용하여 관찰했다. 그리고 그 때의 형상에 따른 플라즈마의 전압, 전류 파형을 측정하기 위해 Bipolar Pulsed DC 전원과 타겟 사이에 Current Monitor(Pearson 3972, 0.1V/A, 20 MHz)를 설치하고 이 곳에 Agilent High-Voltage Probe(100:1)를, 유도결합 플라즈마 입력 단에는 Tektronix High-Voltage Probe(P6015A, 1000:1)를 연결하여 Digital Storage Oscilloscope(HP 54602A, 150 MHz)를 통해 컴퓨터로 데이터를 얻을 수 있었으며, 방전 전압은 RPG-100으로부터 얻을 수 있었고, 공정 중의 압력은 MKS사의 Baratron gauge(type 127, 1 Torr)로 측정하였다. 또한, 자기장 설계 소프트웨어 Femm을 사용하여 본 연구에 사용되는 UBM(Unbalanced magnetron) 타입의 캐소드를 모사했다. Optical Emission Spectrometer(Ocean Optics, SQ2000)를 이용하여 각 조건에서 방전됐을 때의 이온화 정도를 분석했고, 설드가 되어있는 K 타입의 열전대 4개를 이용하여 공정 중의 기판의 온도가 얼마나 증가하는지를 데이터 수집기(National Instrument, 24 Bit, 12S/s, 4개 열전대 채널)와 USB 캐리어(National Instrument, NI USB-9162)를 통해 컴퓨터에서 확인할 수 있었다. 또한, Paper Thermometer사의 THERMOLABEL(Temperature-Sensitive Tape)을 이용하여 기판 온도를 비교 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Bipolar Pulsed DC에서 각 주파수에 따른 플라즈마 형상

10 mTorr, 타겟 방전 전력 200 W에서 각 주파수에 따른 플라즈마 형상을 표 1과 같이 디지털 카메라를 이용하여 관찰하고 그 때의 길이를 포토샵 5.0을 이용하여 회색음영(gray scale)에서 최대 밝은 부분의 90%의 밝기를 갖는 영역으로 구분하여 길이를 측정했다. 기판이 없는 경우, off duty 10%일 때 주파수가 증가할수록 플라즈마 영역이 점차 길어졌다.

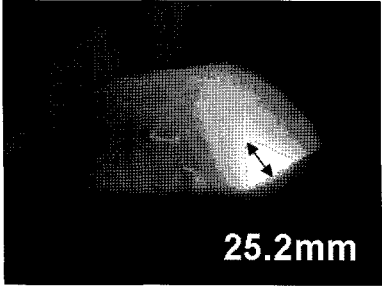
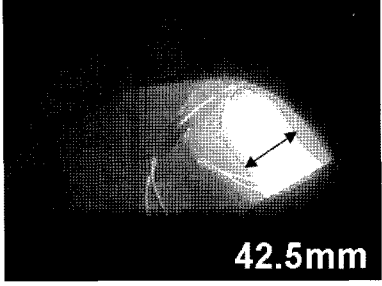
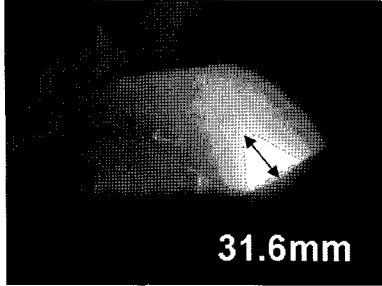
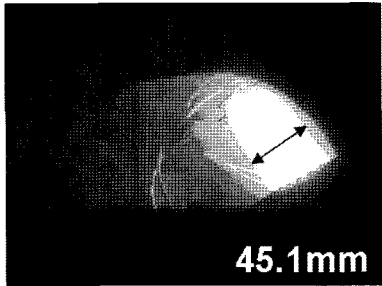
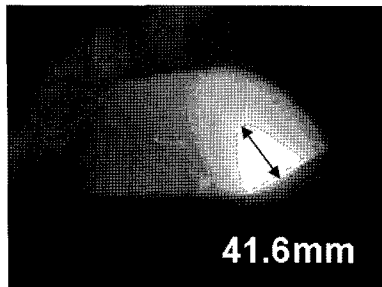
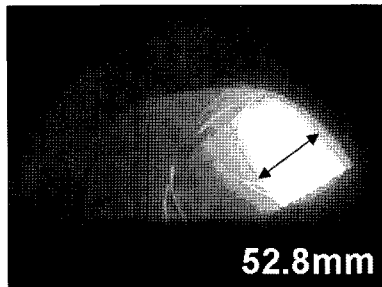
기판이 없을 때에는 pulse frequency나 off duty의 따라서 타겟 수직방향으로 길이가 달라졌지만, floating된 기판이 있을 때는 모든 조건에서 길이 방향으로는 기판-타겟 거리에 제한이 되고, 중심부분의 폭이 주파수가 증가할수록 두꺼워지는 경향을 보였다. 플라즈마의 형태가 타겟 바로 앞에 국한되지 않고 길게 늘어지는 것은 본 실험에 사용된 UBM (Un-Balanced Magnetron)에 의해 전자들이 타겟의

magnetron ring에서 벗어날 수 있는 확률이 높아진 것에 기인한다고 판단된다. 이러한 이유를 기반으로 주파수의 증가는 전자의 총 비행거리를 증가시키기 때문에 같은 충돌 확률에서는 전자의 충돌횟수가 증가하게 되며, 이것이 발광의 증가를 가져온다. 즉, 플라즈마 영역이 확대된다고 할 수 있다. 하지만, 70 mm 거리에 floating된 기판이 가까워지면 타겟의 수직방향으로는 기판-타겟 길이에 제한이 되고, 주파수가 증가할수록 증가하는 여기 되는 양에 따라 플라즈마의 형태가 수평방향으로 두꺼워진다고 판단된다.

3.2 Bipolar Pulsed DC에서 OES 결과와 CCD 카메라 양자 효율의 비교

OES의 intensity는 1500 msec로 integration time을 고정했고, 이 시간 동안 들어오는 광자의 수를 측정하였다. 그림 2는 RPG-100 200 W-ICP 200 W로 방전 시켰을 때의 스펙트럼과 본 실험에 사용된 Sony 사의 디지털 카메라의 양자 효율이다. 대부분의 OES peak들이 400~900 nm 사이에 존재하게 되

Table 1. The shape and length of plasma volume with/without substrate at each frequency (off duty 10%). The contours are drawn at 90% brightness areas

	Without substrate	With substrate
50 kHz	 25.2mm	 42.5mm
150 kHz	 31.6mm	 45.1mm
250 kHz	 41.6mm	 52.8mm

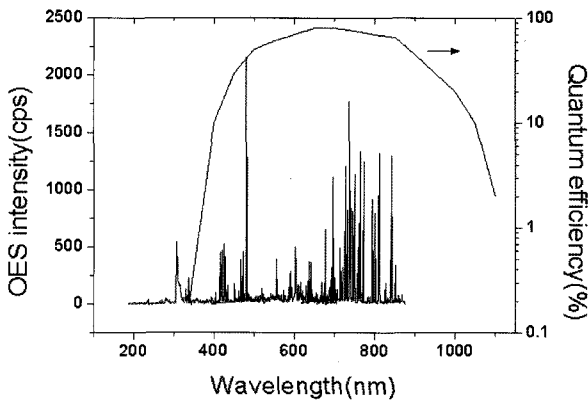


Fig. 2. The optical emission spectra of Al:ZnO sputtering plasma at pulse 200 W-ICP 200 W.

Table 2. Energy levels of neutral Zn and Ar in basic atomic spectroscopic data²⁰⁾

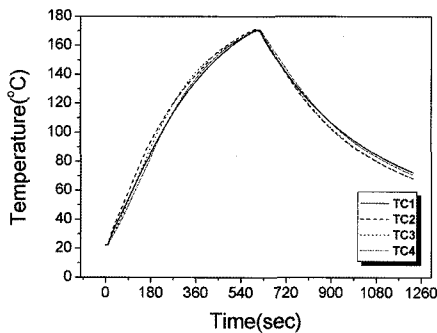
Atom	Wave-length(nm)	Configurations	Energy difference (eV)
Zn	307.51	4s-4p	4.03
	471.58	4s-4p	4.03
		4s-5s	6.66
	480.76	4s-4p	4.08
4s-5s		6.66	
Ar	811.57	3p ⁵ -4s	11.55
		3p ⁵ -4p	13.08

는데, 카메라는 500~900 nm 사이에서 높은 양자 효율을 나타내고 있기 때문에 플라즈마에서 여기에 의한 빛을 얻는데 정당하다고 판단된다.

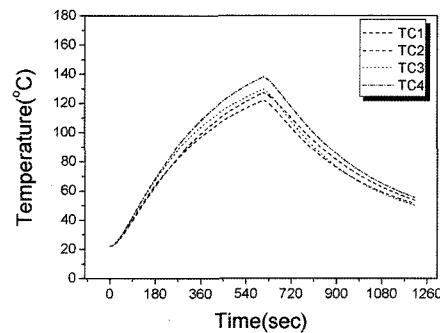
3.3 Bipolar Pulsed DC에서 각 주파수에 따른 기판의 온도

유리 기판 뒤쪽에 K타입의 열전대 4개를 위쪽부터 TC1, TC2, TC3, TC4로 설치하고 Ar 10 mTorr, bipolar pulsed DC 200 W에서 10분간 온도를 측정 한 결과를 그림 3에 나타내었다. 50 kHz에서 주파수가 증가할수록 기판의 온도가 감소한다. TC1, 4의 경우에는 중심부분이 아니기 때문에 주파수에 큰 영향을 받지 않고, 플라즈마에 직접 노출되는 TC2, 3은 감소하는 경향을 보였다. 50 kHz-off duty 40%에서 10분간 최대온도는 132°C까지 상승했으며, ICP만 200 W 인가했을 때는 140°C까지 상승했고, ICP 200 W에 50 kHz-off duty 40%를 동시에 인가하면 10분만에 170°C까지 상승했다. ICP 없이 타겟에만 200 W를 인가했을 때, 50 kHz에서는 132°C까지 상승했으며, 주파수가 증가할수록 기판 온도는 감소하여 250 kHz에서는 108°C까지 감소했다.

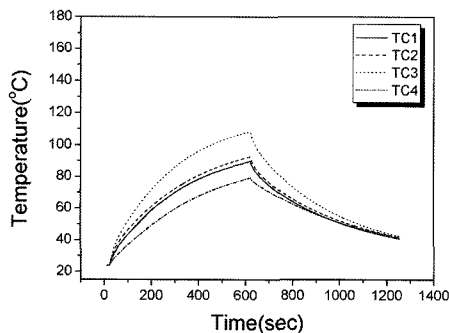
열전대 결과와 비교하기 위한 thermolabel 실험에서 주파수가 증가할수록 특정 온도까지 도달되는



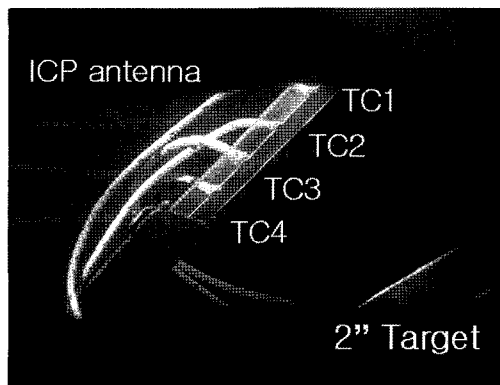
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 3. The change of temperature (a) pulse 200 W(250 kHz)-ICP 200 W(2 MHz), (b) only ICP 200 W(2 MHz), (c) only pulse 200 W(250 kHz) and (d) positions of target and thermocouples on glass.

시간이 점차 길어지고 있음을 확인했다. 즉, 기판의 온도가 그만큼 늦게 증가하고 있고, 또한 열전대 결과와 비교할 때 거의 같은 온도까지 상승함을 알 수 있다.

4. 결 론

첫째, 플라즈마의 영역이 UBM system에서 수직 방향으로 누출되는 전자가 높은 에너지를 갖고 여기를 증진시켰기 때문에 off duty 40%에서 구동 주파수가 증가할수록 수직방향으로 길어졌다. 반면에 Floating되어 있는 기판이 있으면 수직방향으로의 플라즈마 영역은 기판에 의해 제한되기 때문에 수평방향으로 누출되는 전자가 증가하여 플라즈마 영역의 폭이 두꺼워 지는 현상을 보였다. 주파수가 증가하면서 에너지가 높아진 전자에 의해 더욱 넓은 범위까지 여기를 시켰다고 생각된다.

둘째, 플라즈마 영역의 변화가 기판의 온도에 주는 영향은 주파수가 증가할수록 감소한다. 기판 온도가 가장 높게 상승한 50 kHz의 off duty 40%의 경우 200 W로 10분만에 132°C까지 상승했으며, ICP 만 200 W 인가했을 때는 10분에 140°C, ICP 200 W 와 50 kHz-40% 200 W에서 170°C까지 상승하였다. 온도가 132°C까지 상승한 50 kHz에서 주파수를 증가시켜 250 kHz까지 올리면 기판 온도는 108°C까지 감소했다. 또한, thermolabel의 결과에서도 같은 온도가 측정되었다.

후 기

본 연구는 산업자원부 전력산업연구개발(R-2005-7-147)의 지원으로 수행되었음.

참고문헌

1. M. Katayama, Thin Solid Films, 341 (1999) 140.
2. Korea Price Data System(PDS), www.koreapds.com
3. Kurt J. Lesker Company, www.lesker.com
4. T. Minami, Semicon. Sci. Technol., 20 (2005) S35.
5. M. Chen, X. Wang, Appl. Surf. Sci., 158 (2000) 134.
6. Seung-Jae Jung, Young-Hun Han, Jung-joong Lee, J. Kor. Inst. Surf. Eng., 39 (2006) 98.
7. J. H. Joo, J. Vac. Sci. Technol., A18(1) (2003) 23.
8. J. H. Joo, J. Kor. Vac. Soc., 7 (1998) 255.
9. S. J. Jung, Y. H. Han, B. M. Koo, J. J. Lee, J. H. Joo, Thin Solid Film, 475 (2005) 275-278.
10. H. D. Na, H. S. Park, D. H. Jung, G. R. Lee, J. H. Joo, J. J. Lee, Surf. Coat. Technol., 169-170 (2003) 41.
11. H. Kerstein, H. Deutsch, H. Steffen, G. M. W. Kroesen, R. Hippler, Vacuum, 63 (2001) 385.
12. C. Niikura, M. Kondo, A. Matsuda, J. Non-Cryst. Solids, 338-340 (2004) 42.
13. B. Rech, T. Repmann, M. N. van den Donker, M. Berginski, T. Kilper, J. Huepkes, S. Calnan, H. Stiebig, S. Wieder, Thin Solid Films, 511-512 (2006) 548-555.
14. N. Bowden, W. T. S. Huck, K. E. Paul, G. M. Whitesides, Appl. Phys. Lett., 75 (1999) 2557.
15. Lucel Sirghi, Gheorghe Popa, Yoshinori Hatanaka, Thin Solid Films, 515 (2006) 1334-1339.
16. M. C. Coen, R. Lehmann, P. Groening, L. Schlapbach, Appl. Surf. Sci., 207 (2003) 276.
17. J. P. Biersack, in: P. Mazzoldi, G. W. Arnold (Eds.), Ion Beam Modification of Insulators, Elsevier, Amsterdam, 1987.
18. E. Liston, J. Adhes., 30 (1989) 199.
19. Sherman, A., Thin Solid Films, 113 (1984) 135.
20. National Institute of Standard and Technology(NIST), <http://physics.nist.gov/PhysRefData/Handbook/index.html>