

TCP-CVD법을 활용한 공정변수에 따른 산화막의 제작

김창조^{a,c} · 최 윤^c · 신백균^{a*} · 박구범^d · 신현용^b · 이봉주^b

^a인하대학교 전기공학과, 인천 402-751

^b남서울대학교 전자공학과, 천안 331-707

^c아텍시스템 연구소, 인천 403-030

^d유한대학 전기과, 부천 422-749

(2010년 1월 31일 받음, 2010년 3월 24일 수정, 2010년 3월 25일 확정)

본 논문에서는 유기발광다이오드의 보호막 적용을 위하여 TCP-CVD를 이용한 실리콘 산화막 형성에서 산화막의 특성에 영향을 미치는 Power, 가스종류 및 유량, 소스와 기판거리 및 공정온도 등의 공정조건에 따른 증착된 산화막의 특성을 나타내는 증착률, 굴절률을 제어하고자 한다. 그 결과 SiH₄ : O₂ = 30 : 60 [sccm], 70 [mm]의 source와 기판 거리, Bias를 인가하지 않은 조건에서 80 [°C] 이하의 공정온도를 보였으며 투과율 90% 이상, 높은 증착률 및 굴절률 1.4~1.5인 안정된 SiO₂ 산화막을 제조할 수 있었다.

주제어 : TCP-CVD, SiO₂, 증착률, 굴절률

I. 서 론

박막의 증착방식 중 CVD (chemical vapor depositon) 법은 화학적 반응으로 기체사이의 화학성분들이 기판위에 증착되어 박막을 형성하는 것을 방식을 의미한다. 화학증착은 현재 주로 여러 공정에서 활용 중에 있는데, 이는 화학증착이 높은 반응온도와 복잡한 반응경로 그리고 대부분의 사용기체가 매우 위험한 물질이라는 단점에도 불구하고 고유한 장점들을 가지고 있기 때문이다 [1]. 즉, 화학증착법의 장점으로는 첫째, 용점이 높아서 제조하기 어려운 재료를 용점보다 낮은 온도에서 용이하게 제조할 수 있고 둘째, 순도가 높고 셋째, 대량생산이 가능하며 비용이 물리적 증착에 비해 적게 들고 여러 가지 종류의 원소 및 화합물의 증착이 가능하며 공정조건외의 제어범위가 매우 넓어서 다양한 특성의 박막을 쉽게 얻을 수 있을 뿐만 아니라 좋은 step coverage를 갖는 등의 특성이 있기 때문이다.

산화막 중 실리콘 산화박막은 실리콘 보호박막과 다양한 절연박막으로 MOS (metal oxide semiconductor)와 MIM (metal insulator metal) 등의 반도체 소자제작과 같은 다양한 분야에서 응용되는 물질이다. 이와 같은 절연박막은 열산화법 (thermal oxidation)법과 플라즈마산화법(plasma oxidation)

을 이용하여 제조되는데, 특히 공정의 편의성 및 적층박막형성을 위해서는 저온공정이 가능한 플라즈마를 활용한 산화방식이 주로 사용되어지고 있다 [2-5].

일반적으로 활용되어지고 있는 대표적인 플라즈마를 활용한 CVD 방식은 CCP (capacitive coupled plasma)-CVD 방식인데, 이 방식은 박막의 균일성은 뛰어난 특성을 지니지만, 플라즈마의 이온밀도가 낮고, 박막의 증착률이 낮기 때문에 이를 위해 높은 압력 및 기판과 소스와의 거리를 가깝게 하는 등 많은 공정상의 어려움이 있다 [8]. 즉 이러한 점을 고려하여 본 논문에서는 저공정압력 및 플라즈마의 고이온밀도가 가능한 TCP-CVD 방식을 활용하여 SiO₂ 박막을 형성하였다.

SiO₂ 박막은 유기발광다이오드(OLED: organic light emitting diode)의 보호막 적용을 위한 것이다. 20세기 후반 Tang과 Van Slyke가 처음으로 유기발광다이오드 소자 제작에 진공 증착법을 이용하여 연구한 결과를 발표한 이후, 유기발광다이오드는 낮은 구동전압, 높은 발광효율, 넓은 시야각, 빠른 응답시간 등의 장점 때문에 디스플레이 분야에서 주목을 받았다. 특히 유기발광소자는 유연성을 가질 수 있는 큰 장점이 있기에 차세대 디스플레이 소자로 각광을 받고 있다. 그러나, 유기발광다이오드 소자의 수명 향상에 중요성이 대두되고 있는 실정이다. 즉, 유기발광다이오드는 캐소드 박막에 존재 하는 핀홀

* [전자우편] shinsensor@inha.ac.kr

(pinhole)과 같은 결함을 통해 투과되는 산소와 수분의 투습에 의해 수 시간 내에 성능이 퇴화된다. 산소와 수분의 투습방지 [8,9]를 위한 내부 유기 발광층을 보호할 수 있는 우수한 내수성 저온형성 보호막 채택이 유기발광다이오드 제조에 필수적이다.

본 연구에서는 유기발광다이오드의 보호막 적용을 위한 TCP-CVD법을 활용하여 공정변수(power, gas, 기판거리, bias)에 따라 제조된 박막의 특성을 파악하고, SiO₂ 보호막으로서의 기능을 만족시킬 박막공정조건을 제시하고자 한다.

II. 실험

1. TCP-CVD

본 실험에 사용된 장비는 TCP-CVD (Atech system Co., EL-PECVD Lab-100)를 활용하여 SiO₂ 산화막을 제조하였다. 사용된 장비의 고밀도 플라즈마 형성을 위하여 3 [kW]급 TCP (Transformer coupled plasma) source을 이용하였다. 또한 공정조건에 따라 증착되어진 SiO₂ 박막의 특성을 파악하기 위해 SiH₄ (≤100 [ppm]), O₂ (≤100 [ppm]), N₂O (≤200 [ppm]) 가스의 변화, source와 기판과의 거리조절 및 Power 변화(source, bias)를 조절하였다. 이 때, SiH₄ 기체는 작은 구멍이 있는 원형의 관을 통하여 기판 근처에서 증착영역으로 유입되며, 높은 에너지를 지닌 수소 플라즈마에 의해 분해되어 증착이 이루어진다 [5-7]. 사용되어진 가스반응에 대한 화학식은 식(1)에 나타내었다.

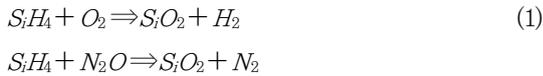


Fig. 1과 Table 1은 사용되어진 장비의 사진이며 각 공정조건을 나타내었다.

2. SiO₂ 박막의 특성

본 실험에서 얻고자 하는 박막의 세부사양은 Table 2에 나타내었다. 특히, 유기발광다이오드의 보호막으로서의 SiO₂ 박막의 적용을 위한 것이다. 본 실험을 통해 고밀도박막의 형성을 목적으로 하며 특히, 안정적인 플라즈마 형성, 박막의 증착률 및 박막의 투과도 특성을 중점적으로 보고자 한다.



Figure 1. TCP-CVP equipment.

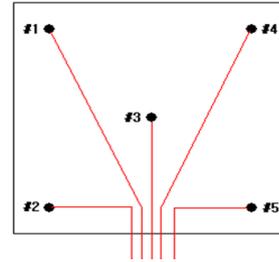


Figure 2. TC substrate for measuring process temperature.

Table 1. Process conditions.

Process		Condition
Power	Source	≤ 1.5 [kW] / 13,56 [MHz]
	Bias	≤ 100 [W] / 13,56 [MHz]
Gas	SiH ₄	≤ 100 [sccm]
	O ₂	≤ 100 [sccm]
	N ₂ O	≤ 200 [sccm]
Heater		Si-C
Distance of source and substrate		30~250 mm

Table 2. demanded specification as SiO₂ passivation thin film.

항 목	보호막 적용을 위한 박막 Spec.
균일도	≤ ±10%
공정온도	≤ 80°C
투과도	≥ 85% (@ 550 [nm], THK = 100 [nm])
굴절률	일반적인 SiO ₂ 굴절률(n = 1.4~1.5)

증착되어진 박막의 증착률 특성을 파악하기 위하여 a-step (TENCOR300)을 사용하였고, 박막의 투과율은 UV-Vis spectroscopy (SHIMAZU UV-1650PC)을 사용하여 박막의

특성을 파악하였다. 또한 다층박막의 형성을 위해서는 낮은 공정온도가 중요한데 이 측정을 위하여 Fig. 2와 같이 TC (thermo-couple)이 장착된 기판을 활용하여 증착중의 공정 온도를 측정하였다.

III. 실험 결과

1. 가스유량에 따른 특성

Fig. 3은 SiH₄의 함량에 따른 증착되어진 박막의 증착률을 파악한 결과이다. O₂ 유량을 90 [sccm]으로 고정시키고 SiH₄ 유량을 10, 20, 30 [sccm]으로 증가시키면, 증착된 SiO₂ 박막의 증착률은 73, 123, 152 [nm/min]으로 증가하는 경향을 보이지만, 550 [nm]의 파장을 기준할 때 굴절률은 1.43~1.46 정도의 큰 변화가 보이지 않았다. 증착률의 증가는 가스유량 증가에 따라 SiO₂ 박막 형성을 위한 반응종이 많이 생성되기 때문이다. 또한 굴절률의 특성은 550 [nm] 파장을 기준할 때, 일반적인 SiO₂ 박막의 굴절률인 1.4~1.5의 범위내의 결과값으로 안정된 박막형성이 가능함을 알았다.

Fig. 4는 SiH₄ = 30 [sccm]으로 고정하고, O₂와 N₂O의 가스함량에 따른 증착되어진 박막의 증착률을 파악한 결과이다. Fig. 4 (a)는 O₂ 유량이 100 [sccm]의 경우 플라즈마 형성이 잘 안되었기 때문에, 그점을 감안하여, O₂ 유량의 변화는 최대 90 [sccm]까지 조정하며 박막을 형성하였다. 그 결과, O₂ 유량을 60, 80, 90 [sccm]으로 증가시키면서

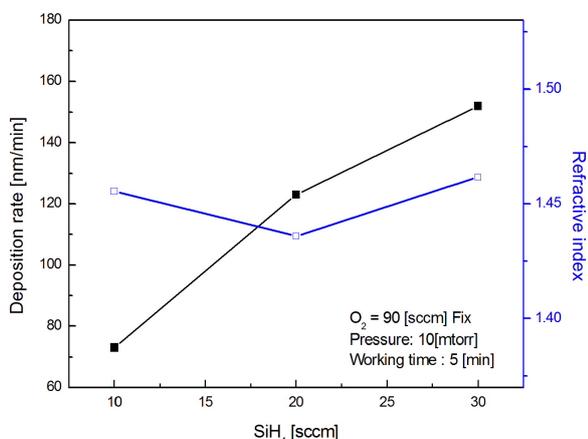
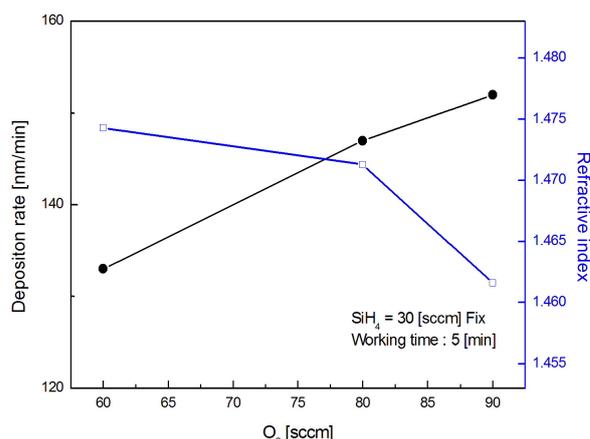


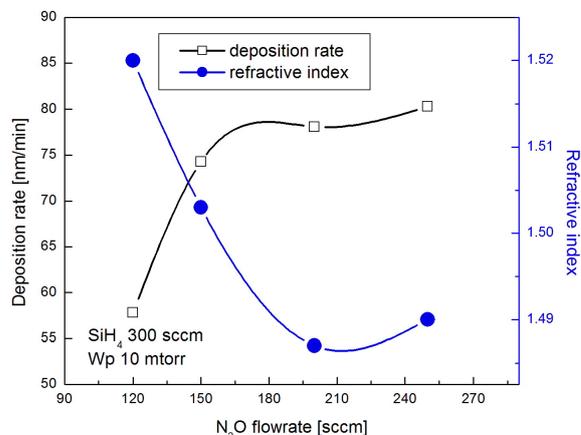
Figure 3. Deposition rate of SiO₂ thin film with SiH₄ gas flow rate.

증착한 결과 박막의 증착률은 133, 147, 152 [nm/min]으로 증가하는 경향을 보였다. 또한, 550 [nm]의 파장에서 1.47에서 1.46으로 굴절률은 일반적인 현상과 동일하게 감소하는 경향을 보였으며, 1.5보다 낮은 안정적인 특성을 보였다. Fig. 4(b)의 경우 N₂O 유량에 따른 특성인데, O₂ 가스를 활용한 경우와 같이 증착률은 유량증가에 따라 증가하는 경향이다. 이는 SiO₂ 가스의 형성을 위한 반응종이 많이 생성되기 때문으로 생각할 수 있다. 또한, 가스유량에 따른 굴절률은 약간 감소하는 동일한 특성을 보였다.

가스의 종류에 따른 증착률 측면을 고려할 때, N₂O 가스를 사용한 것보다 O₂를 사용한 경우 빠른 증착률을 볼 수 있으며, 증착되어진 박막의 굴절률 특성을 고려할때도 일반적인 SiO₂ 박막 특성인 1.5보다 낮은 값을 얻을 수 있는 O₂ 가스를 활용하는 것이 좋을 것으로 생각된다.



(a) O₂ 가스함량에 따른 특성(SiH₄ = 30 [sccm] 고정)



(b) N₂O 가스함량에 따른 특성(SiH₄ = 30 [sccm] 고정)

Figure 4. Deposition rate of SiO₂ thin film with O₂, N₂O gas flow rate.

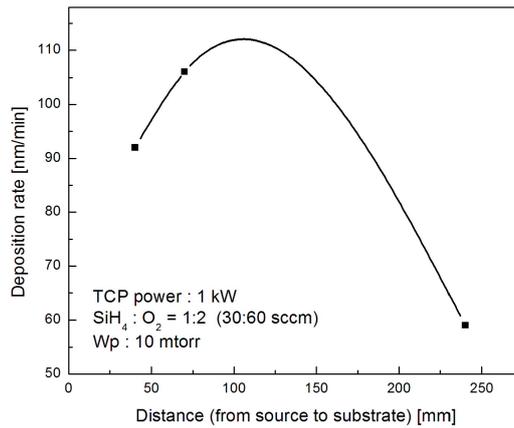
상기의 내용을 종합해 볼 때, 박막의 두께(증착률) 및 굴절률 특성은 N_2O , O_2 나 SiH_4 어느 한 종류의 거동에 지배되지 않고, 두 가스 모두에 영향을 받음을 알 수 있었다. 이를 바탕으로 TCP-CVD를 활용한 SiO_2 박막 증착을 위한 $SiH_4 : O_2$ 의 유량은 30 [sccm] : 60 [sccm]으로 고정하였다. 특히, 고정된 가스의 공정조건에서는 8~10 [mtorr] 공정압력에서 매우 안정된 플라즈마 형성이 가능하였다.

2. 소스와 기판 거리에 따른 특성

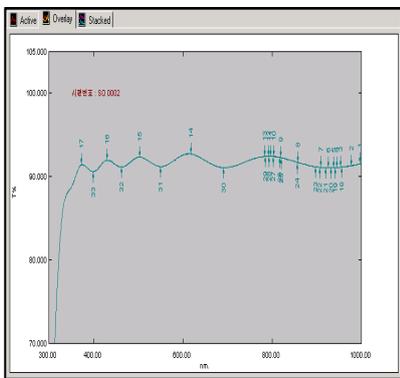
가스 유량은 $SiH_4 : O_2 = 30 : 60$ [sccm]으로 고정하고 소스의 파워를 1 [kW]로 고정한 후, 소스와 기판과의 거리에 따른 증착률은 Fig. 5(a)에 나타내었다. 그림에서 보면 기판과 소스의 거리에 따라 증착률의 차이를 보이고 있다. 특히, 소스와 기판과의 거리가 70 [mm]인 경우 증착률이

가장 높게 나온 것을 알 수 있다. 이와 같은 결과는 기판과 소스 사이에 분포되는 이온 밀도가 가우시안 곡선을 따르기 때문이라고 판단된다. 또한 이 경우 증착되어진 박막의 투과율 특성은 Fig. 5(b)에 나타내었다. 그림에서 보면 전체적인 투과율의 값은 소스와 기판과의 거리에 따라 차이를 보이지 않으나, 투과율의 골과 언덕부분의 형태의 변화가 보였다. 즉 소스와 기판과의 거리가 70 [mm]인 경우가 가장 골과 언덕의 많은 형상을 보였다. 이런 결과로부터 소스와 기판 사이의 거리는 70 [mm]가 최적으로 생각된다.

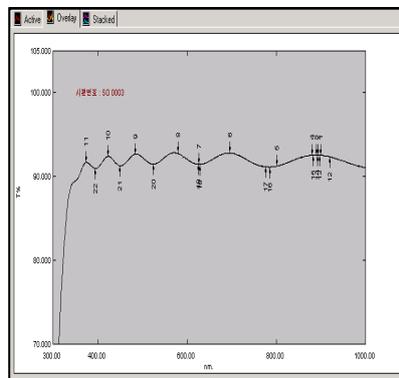
실제 측정된 박막의 투과율값과 Macleod프로그램을 활용하여 simulation에 의해 얻어진 투과율은 Fig. 6에 나타내었다. 그림에서 보듯이, 파장에 따른 투과율의 형태는 같은 결과를 보여 양호한 박막의 형성이 된 것을 알 수 있었다. 다만, 전체적인 투과율값의 차이는 있으나, 이는 기판의 재질 및 측정상의 오류값으로 생각된다.



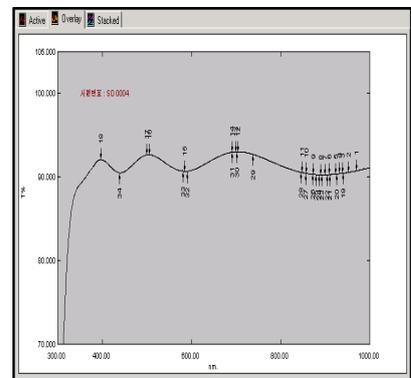
(a) 소스와 기판거리에 따른 증착율



소스와 기판거리 : 40 [mm]



소스와 기판거리 : 70 [mm]



소스와 기판거리 : 230 [mm]

(b) 소스와 기판거리에 따른 투과율 (X-axis: wavelength/Y-axis: Transmittance)

Figure 5. Deposition rate and transmittance with distance of source and substrate.

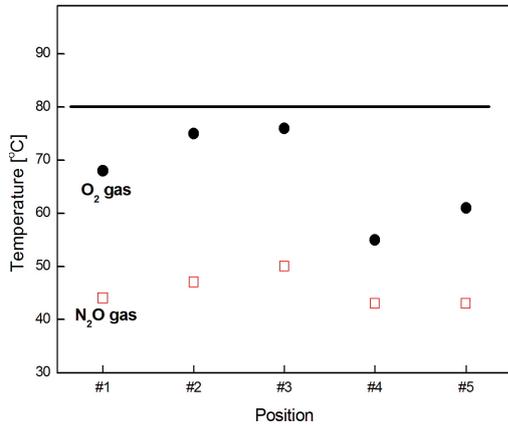


Figure 8. Process temperature with substrate position and gas.

가지 않는 것이 최적의 공정으로 생각된다.

4. 공정온도 특성

보호막으로서의 산화막 적용을 위해서는 박막형성시 높은 온도에 따라 적층되어진 다른 박막의 특성에 변화없이 공정을 이루어야 한다. 최적의 가스함량으로 생각되어진 30 [sccm]의 SiH₄을 기준하여 O₂ 60 [sccm]인 경우와 N₂O 200 [sccm]인 공정에서 기판에 TC (thermo-couple)의 5개 지점에 대한 온도를 파악한 결과는 Fig. 8에 나타내었다. 그 결과, N₂O 가스를 사용한 경우가 O₂ 가스를 사용한 경우 대비 낮은 공정온도를 보이고 있으나, 두 경우 모두 80 [°C] 이하의 공정온도특성을 보였다. 이렇듯 TCP-CVD를 활용한 경우 공정온도는 80 [°C] 이하의 온도 특성으로 다른 공정과의 영향성 없이 보호막 제작이 가능함을 알았다.

IV. 결 론

유기발광다이오드 소자의 보호막 적용을 위해 TCP-CVD 장비를 활용하여 각 공정조건 변화에 따라 증착되어진 박막의 특성을 검토하였고 그 결과는 다음과 같다.

(1) 박막의 두께(증착률) 및 굴절률 특성은 N₂O, O₂나 SiH₄ 어느 한 종류의 거동에 지배되지 않고, 두 가스 모두에 영향을 받음을 알 수 있었다. 이를 바탕으로 TCP-CVD

를 활용한 SiO₂ 박막 증착시 SiH₄ : O₂의 유량은 30 [sccm] : 60 [sccm]으로 최적화하였다. 특히, 고정된 가스의 공정 조건에서는 8~10 [mtorr] 공정압력에서 매우 안정된 플라즈마 형성이 가능하였으며, 소스와 기판과의 거리가 70 [mm]인 경우가 증착률도 가장 크며 안정된 특성을 보이기에 소스와 기판사이의 거리는 70 [mm]로 설정하였다.

(2) Source power 증가에 따른 증착률은 300 [W]까지는 반응가스인 산소를 더욱 활성화시킴으로 SiH₄ 가스의 반응 효율이 증대되어 증착률은 증가되나, 그 이상의 power에서는 이미 증착된 SiO₂ 산화막을 식각하기 때문에 증착률은 감소한 것으로 생각된다. 또한 source power가 낮은 경우에 bias 역할에 따른 증착률 상승효과는 보이지 않으나 source power의 증가에 따른 bias 효과는 크지 않았다. 또한 bias에 따른 굴절률의 특성변화는 크지 않았다.

(3) TCP-CVD를 활용한 경우 공정온도는 80 [°C] 이하의 온도 특성으로 다른 공정과의 영향성 없이 보호막 제작이 가능하다.

참고문헌

- [1] J. Y. Kim, Journal of Korean Vacuum Science & Technology **7**, 39-44 (2003).
- [2] W. Kem and R. Rosler, J. Vac. Sci. Technol. **14**, 1082 (1977).
- [3] W. Kem and G. L. Schnable, IEEE Trans, Electron Devices ED-26, 647 (1979).
- [4] C. H. Lee, D. Strikhilev and A. Nathan, J. Vac. Sci. Technol. A **22**, 991 (2004).
- [5] D. Han, J. D. Lorentzen, J. Weinberg Wolf, L. E. Meneil, and Q. Wang, J. Appl. Phys. **94**, 2930 (2003).
- [6] C. Martinet and R. A. B. Devine, Appl. Phys. **60**, 1 Nov. (1986).
- [7] 윤석규, 강문상, 김재영, 구용서, 안철, 대한전자공학회 추계학술대회 (1996).
- [8] 이준희, 김인교, 염근영, 한국진공학회 2007년도 하계 학술대회 pp.92 (2007).
- [9] 류성원, 이병로, 김화민, 한국진공학회 **17**, 9 (2008).

Fabrication of Oxidative Thin Film with Process Conditions by Transformer Coupled Plasma Chemical Vapor Deposition

T. J. Gim^{a,c}, Y. Choi^c, P. K. Shin^{a,*}, G. B. Park^d, H. Y. Shin^b, and B. J. Lee^b

^a*Electrical Engineering, Inha University, Incheon 402-751*

^b*Electronic Engineering, Namseoul University, Cheonan 331-707*

^c*Atech System Co, Incheon 403-030*

^d*Electrical Engineering, Yuhan College, Bucheon 422-749*

(Received January 31, 2010, Revised March 24, 2010, Accepted March 25, 2010)

We have fabricated SiO₂ oxidation thin films by TCP-CVD (transformer coupled plasma chemical vapor deposition) method for passivation layer of OLED (organic light emitting diode). The purpose of this paper is to control and estimate the deposition rate and refractive index characteristics with process parameters. They are power, gas condition, distance of source and substrate and process temperature. The results show that transmittance of thin films is over 90%, rapid deposition rate and stable reflective index from 1.4 to 1.5 at controled process conditions. They are SiH₄ : O₂ = 30 : 60 [sccm] gas condition, 70 [mm] distance of source and substrate, no-biased substrate and under 80 [°C] process temperature.

Keywords : TCP-CVD, SiO₂, Depositon rate, Reflective index

* [E-mail] shinsensor@inha.ac.kr