

# CVD로 제작된 SiO<sub>2</sub> 산화막의 투습특성

이봉주\* · 신현용\*\*

## Water Vapor Permeability of SiO<sub>2</sub> Oxidative Thin Film by CVD

Boong-Joo Lee\* · Hyun-yong Shin\*\*

### 요 약

본 논문에서는 유기발광다이오드 적용을 위한 보호막 혹은 barrier 적용을 위하여 화학증착방법(CVD)를 이용한 실리콘 산화막을 형성하고, 산화막의 특성에 영향을 미치는 공정조건을 변화시켰다. 이로부터 HDP-CVD를 활용한 SiO<sub>2</sub>막 증착을 위한 최적의 공정조건은 SiH<sub>4</sub>:O<sub>2</sub>=30:60[sccm]유량, 소스와 기판과의 거리가 70 [mm], 기판에 Bias를 가하지 않은 조건인 경우 8~10[mtorr] 공정압력에서 매우 안정된 플라즈마 형성이 가능한 최적의 공정조건을 얻었다. 얻어진 공정조건으로 제작된 SiO<sub>2</sub>산화막의 모콘테스트를 통한 투습율(WVTR)을 조사한 결과 2.2 [g/m<sup>2</sup>\_day]값으로 HDP-CVD로 제작된 SiO<sub>2</sub>산화막은 유기발광다이오드용 보호막으로의 적용이 어려울 것으로 생각된다.

### ABSTRACT

In this paper, we have fabricated SiO<sub>2</sub> oxidation thin films by HDP-CVD(high density plasma-chemical vapor deposition) method for passivation layer or barrier layer of OLED(organic light emitting diode). We have control and estimate the deposition rate and relative index characteristics with process parameters and get optimized conditions. They are gas flow rate(SiH<sub>4</sub>:O<sub>2</sub>=30:60[sccm]), 70 [mm] distance from source to substrate and no-bias. The WVTR(water vapor transmission rate) is 2.2 [g/m<sup>2</sup>\_day]. Therefore fabricated thin film can not be applied as passivation layer or barrier layer of OLED.

### 키워드

HDP-CVD (high density plasma-chemical vapor deposition), WVTR(water vapor transmission rate), SiO<sub>2</sub>

## 1. 서 론

플렉시블한 디스플레이 적용을 위해서는 저전력, 저가격, 초경량 및 대면적화 구현이 가능한 폴리머 기판이 필요하게 된다. 이때 폴리머 기판은 기존의 유기 기판에 비해 높은 투습도와 투산소도를 가지고 있기에 디스플레이 디바이스 적용시 구동소자의 열화, 메탈층의 산화등으로 인해 소자의 수명을 단축시키는

문제점들을 야기한다. 따라서 폴리머 기판을 적용하기 위해 외부에서 유입되는 수분, 산소 등을 차단할수 있는 배리어 층이 필요하다. 이렇듯 유기발광다이오드 소자의 수명향상에 중요성이 대두되고 있는 실정이다. 즉, 유기발광다이오드는 캐소드 박막에 존재 하는 핀홀(pinhole)과 같은 결함을 통해 투과되는 산소와 수분의 투습에 의해 수 시간 내에 성능이 퇴화된다. 산소와 수분의 투습으로부터 내부 유기 발광층을 보호

\* 남서울대학교 전자공학과(bjlee@nsu.ac.kr)  
접수일자 : 2010. 1. 27

\*\* 교신저자, 남서울대학교 전기공학과(eeshin@nsu.ac.kr)  
심사완료일자 : 2010. 2. 15

할 수 있는 우수한 내수성 저온형성 보호막 채택이 유기발광다이오드 제조에 필수적이다.

박막의 증착방식은 화학증착방식(CVD)법을 활용하였다. 이 방식은 화학적 반응으로 기체사이의 화학성분들이 기판위에 증착되어 박막을 형성하는 것을 방식을 의미한다. 화학증착은 높은 반응온도와 복잡한 반응경로 그리고 대부분의 사용기체가 매우 위험한 물질이라는 단점에도 불구하고 고유한 장점들을 가지고 있기 때문이다. 보호막의 종류는 SiO<sub>2</sub> 산화막을 선정하였다. SiO<sub>2</sub> 산화박막은 실리콘 보호박막과 다양한 절연박막으로 MOS와 MIM등의 반도체 소자제작에 다양한 분야에서 응용되는 물질이다. 이와 같은 절연박막은 열산화법과 플라즈마산화법을 이용하여 제조되는데, 특히 공정의 편의성 및 적층박막형성을 위해서는 저온공정이 가능한 플라즈마를 활용한 산화방식이 주로 사용되어지고 있다[1~3].

본 연구에서는 유기발광다이오드의 보호막적용을 위해 HDP-CVD법을 활용하여 공정변수(power, gas, 기판거리, bias)에 따른 제조된 박막의 특성을 파악하고, 투습특성을 파악함으로써 제작된 SiO<sub>2</sub> 산화막이 유기발광다이오드의 보호막으로써 적용 가능성을 파악하는 것이 목적이다.

## II. 실험방법

### 2-1. CVD법을 활용한 SiO<sub>2</sub> 산화막 제작

일반적으로 SiO<sub>2</sub> 산화막 형성을 위해 활용되어지고 있는 CVD방식은 CCP (Capacitive couple plasma)방식인데, 이 방식은 박막의 균일성은 뛰어난 특성을 지니지만, 플라즈마의 이온밀도가 낮고, 박막의 증착율이 낮기 때문에 이를 위해 높은 압력 및 기판과 소스와의 거리를 가깝게 하는 등 많은 공정상의 어려움이 있다. 즉 이러한 점을 고려하여 본 논문에서는 저공정 압력 및 플라즈마의 고이온밀도가 가능한 HDP-CVD 방식을 활용하였다.

표 1. 공정조건  
Table 1. Process condition

Process	Condition
Power (RF / 13.56[Mhz])	Source : ~ 1.5 [kW] Bias : ~ 100 [W]
Gas	SiH <sub>4</sub> : ~ 100 [sccm]
	O <sub>2</sub> : ~ 100 [sccm]
	N <sub>2</sub> O : ~ 200 [sccm]
Distance	30~250 mm

사용된 장비는 HDP-CVD(Atech system Co., EL-PECVD Lab-100)을 활용하여 SiO<sub>2</sub>산화막을 제조하였다. 사용된 장비의 고밀도 플라즈마 형성을 위하여 3[kW]급 TCP(Transformer coupled plasma) source을 이용하였다. 또한 공정조건에 따른 증착되어진 SiO<sub>2</sub> 박막의 특성을 파악하기 위해 가스의 변화, source와 기판과의 거리조절 및 Power변화(source, bias)를 하였다. 이때, SiH<sub>4</sub> 기체는 작은 구멍이 있는 원형의 관을 통하여 기판 근처에서 증착영역으로 유입되며, 높은 에너지를 지닌 수소 플라즈마에 의해 분해되어 증착이 이루어진다. 표1은 공정조건의 변화 범위를 나타낸 것이다.

본 실험에서 얻고자 하는 박막의 세부사양은 표2에 나타내었다. 특히, 유기발광다이오드의 보호막으로써의 SiO<sub>2</sub> 박막의 적용을 위한 것으로 안정적인 플라즈마 형성, 박막의 증착율 및 박막의 투과도 특성을 중점적으로 보고자 한다. 증착되어진 박막의 증착율 특성을 파악하기 위하여  $\alpha$ -step(TENCOR 300)을 사용하였고, 박막의 투과율은 UV-Vis (SHIMAZU UV-1650PC)을 사용하여 박막의 특성을 파악하였다.

표 2. SiO<sub>2</sub>의 요구사항  
Table 2. Demanded specification of SiO<sub>2</sub>

항목	보호막 적용을 위한 Spec.
균일도	≤ ±10%
공정온도	≤ 80 °C
투과도	≥ 85% ( @ 550[nm] )
굴절율	일반적인 SiO <sub>2</sub> (n=1.4~1.5)

### 2-2. 투습율 측정

수증기 투과도(WVTR: Water Vapor Transmission Rate)[7-8]은 소정의 온도 및 습도조건에서 단위시간에

단위면적의 시험편을 통과하는 수증기의 양을 의미하는 것이다. WVTR 특성을 파악코자 사용된 장비는 Permatran W3/31(MOCON Co.)이고 그림 1에 나타내었다. 측정을 위해 기판은 100×100 [mm<sup>2</sup>] PC(polycarbonate) 기판을 활용하여 얻어진 최적의 공정조건으로 SiO<sub>2</sub>박막을 증착하여 시험편을 제작하였다. 측정되는 동안 박막 표면을 통하여 흡착, 확산, 흡습 과정을 거쳐 수분이 진행되는 동안 질소에 의하여 탐지되었으며 투습율을 측정하였다. 이에 대한 개략도는 그림 2에 나타내었다. 즉, IR sensor를 이용해 수증기에 의해 흡수되는 적외에너지의 비율을 측정하여 전기신호를 추출하고 그 신호를 통해 WVTR로 산출하여 그 결과값을 나타낸다.



그림 1. MOCON 장비  
Fig. 1 MOCON equipment

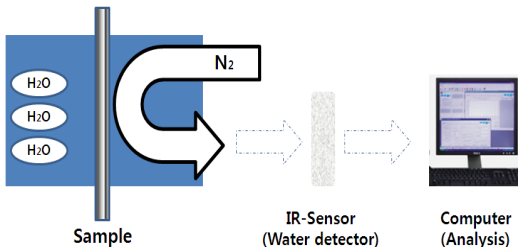


그림 2. MOCON 장비의 개략도  
Fig. 2 Flow chart of MOCON testor

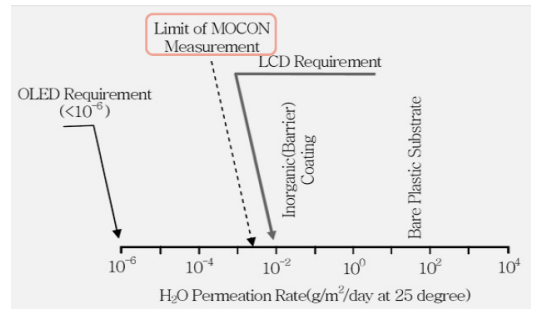


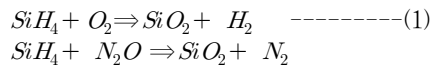
그림 3. 디스플레이소자의 투습 요구수준  
Fig. 3 WVTR requirement of display devices

플렉시블한 디스플레이를 위해 사용되어지는 플라스틱 기판(PES, PC, PET, PEN 등)은 일반적으로 1~100 [g/m<sup>2</sup>\_day]정도의 높은 투습도를 보인다. 그러나 디스플레이의 이미지 특성의 열화를 막기 위해서는 외부로부터 디스플레이 내부로 들어오는 오염인자를 차단할 수 있는 barrier박막이 요구되어지고 이때 요구되어지는 수준은 그림3에 나타내었고, 수준은 대략적으로 LCD의 경우 10<sup>-2</sup>[g/m<sup>2</sup>\_day]정도, OLED의 경우 10<sup>-6</sup> [g/m<sup>2</sup>\_day]정도가 보통 요구되어진다[7]. 본 연구에서는 OLED적용을 위한 보호막으로써의 SiO<sub>2</sub>가 가능함을 판단코자 하며, 이 판단을 위해 MOCON를 활용하였다. 그러나, MOCON의 최대 분해능인 0.005 [g/m<sup>2</sup>\_day]인 점을 고려하여 결과값에 따른 적용 가능성 여부를 판단코자 한다.

### III. 실험결과

#### 3-1. SiH<sub>4</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O 유량에 따른 SiO<sub>2</sub> 산화막

CVD법에 의한 SiO<sub>2</sub>산화 박막을 제조하기 위하여 반응가스는 SiH<sub>4</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O가스를 사용하였고, 아래의 식(1)과 같은 화학반응을 시키고자 하였다.



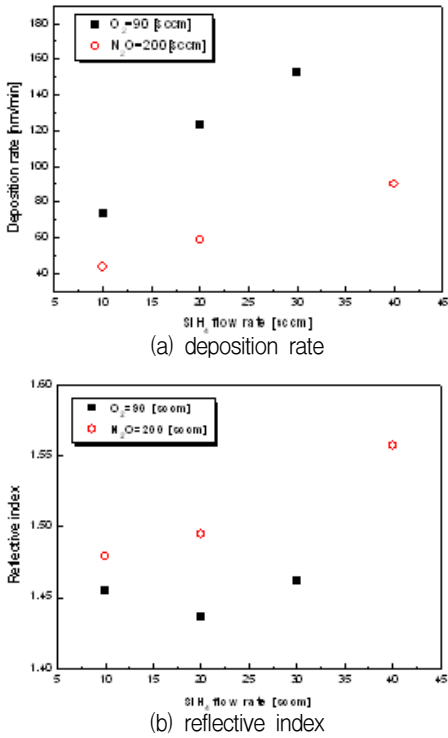


그림 4. SiH4 유량에 따른 SiO2 증착율특성

Fig. 4 Deposition rate of SiO2 with SiH4 gas flow rate (O2=90 [sccm] / N2O=200 [sccm])

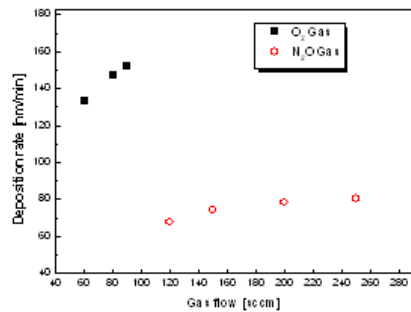
그림4는 SiH4의 함량에 따른 증착되어진 박막의 증착율을 파악한 결과이다. O2유량을 90[sccm]로 N2O유량은 200[sccm]으로 고정시키고 SiH4 유량을 10, 20, 30[sccm]으로 증가시키면 박막을 제조하였는데, O2와 N2O의 유량의 고정은 안정된 플라즈마 형성이 되었던 가스유량을 기준하여 설정한 것이다. O2가스를 사용한 경우의 증착된 SiO2박막의 증착율은 73, 123, 152[nm/min]이고, N2O가스를 사용한 경우의 증착율은 43, 58, 90 [nm/min]으로 증가하는 경향을 보였다. 또한 굴절율의 특성은 550[nm]의 파장을 기준할 때 O2경우 1.45~1.46정도의 큰 변화가 보이지 않았지만, N2O경우 1.47~1.55정도로 다소 높은 경향의 값을 보였다. SiH4가스유량의 증가에 따른 증착된 박막의 증착율 증가는 가스유량 증가에 따라 SiO2박막 형성을 위한 반응종이 많이 생성되기 때문이다. 또한 굴절율의 특성은 550[nm] 파장을 기준할 때, 일반적인 SiO2

박막의 굴절율(표2)을 고려할 때, N2O대비 O2가스를 활용한 경우가 더욱더 안정된 굴절율 특성을 볼수 있다.

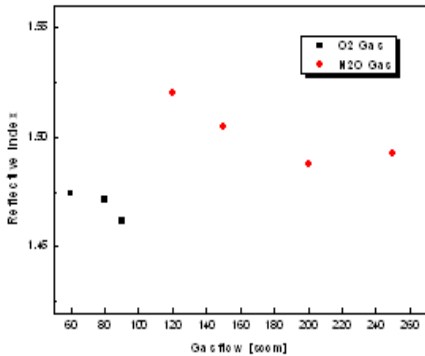
위의 결과를 고려할 때 N2O대비 O2를 활용하는 것이 굴절율 특면에서는 안정된 박막형성이 좋으며, 증착율을 고려할때는 SiH4의 유량이 많을수록 좋은 조건이기에 30[sccm]으로 설정하였다.

그림5은 SiH4=30[sccm]으로 고정하고, O2와 N2O의 가스함량에 따른 증착되어진 박막의 증착율 및 굴절율을 파악한 결과이다. 그림5 (a)는 O2유량이 100 [sccm]의 경우 플라즈마 형성이 잘 안되었기 때문에, 그점을 감안하여, O2의 유량의 변화는 최대 90[sccm] 까지 조정하며 박막을 형성하였다. O2 유량을 60, 80, 90 [sccm]으로 증가시키면서 증착한 결과 박막의 증착율은 133, 147, 152[nm/min]으로 증가하는 경향을 보였고, N2O 유량을 120, 150, 200, 250 [sccm]으로 증가시키면서 증착한 결과 박막의 증착율은 67, 74, 78, 80[nm/min]로 동일하게 증가하는 경향을 보였다. 이는 SiO2가스의 형성을 위한 반응종이 많이 생성되기 때문으로 생각할 수 있다. 그림5-(b)는 550[nm]의 파장에서 측정된 굴절율인데, SiH4를 30[sccm]으로 고정한 경우 O2의 경우 1.46~1.47의 안정된 값이며, N2O의 경우 1.48~1.52로 약간 높은 값을 보였다. 가스유량의 증가에 따른 굴절율은 일반적인 현상과 동일하게 감소하는 경향을 보였다.

가스의 종류에 따른 증착율 측면을 고려할 때, N2O가스를 사용한 것보다 O2를 사용한 경우 빠른 증착율을 볼수 있으며, 증착되어진 박막의 굴절율 특성을 고려할 때 일반적인 SiO2박막 특성인 1.5보다 낮은 값을 얻을수 있는 O2가스를 활용하는 것이 좋을 것으로 생각된다.



(a) deposition rate



(b) reflective index

그림 5. O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O 유량에 따른 SiO<sub>2</sub> 증착율특성Fig. 5 Deposition rate of SiO<sub>2</sub> with O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O gas flow rate

상기의 내용을 종합해 볼 때, 박막의 증착율 및 굴절율 특성은 N<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub>나 SiH<sub>4</sub> 어느 한 종류의 거동에 지배되지 않고, 두 가스 모두에 영향을 받음을 알 수 있었다. 이를 바탕으로 CVD를 활용한 SiO<sub>2</sub>박막 증착을 위한 SiH<sub>4</sub>:O<sub>2</sub>의 유량은 30:60[sccm]으로 고정하였다. 이때의 공정조건에서는 8~10[mtorr] 공정압력에서 매우 안정된 플라즈마 형성이 가능하였다.

가스 유량을 고정하고 소스의 파워를 1 [kW]로 고정후, 소스와 기판과의 거리에 따른 증착율은 그림6에 나타내었다. 그림에서 보면 기판과 소스의 거리에 따라 증착율의 차이를 보이고 있다. 특히, 소스와 기판과의 거리가 70 [mm]인 경우 증착율이 가장 높게 나온 것을 알수 있다. 이와 같은 결과는 기판과 소스 사이에 분포되는 이온 밀도가 가우시안 곡선을 따르기 때문이라고 판단된다. 이런 결과로부터 소스와 기판사이의 거리는 70 [mm]가 최적으로 생각되어진다.

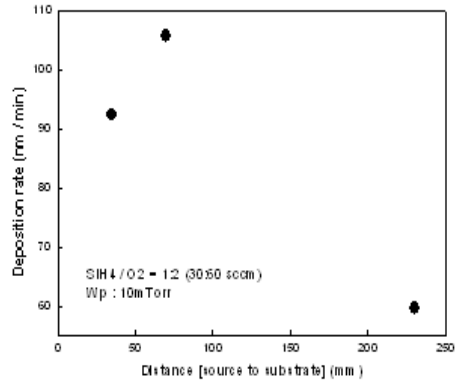


그림 6. 기판위치에 따른 증착율과 투과율 특성

Fig. 6 Deposition rate and transmittance with distance of source and substrate

상기의 결과로부터 SiH<sub>4</sub>:O<sub>2</sub>=30:60 [sccm] 및 기판의 위치는 70[mm]으로 하고, 플라즈마의 형성 및 효율적인 박막증착을 위해 기판에 bias에 따른 박막의 특성을 보았다. 그림7에서 보듯이 power증가에 증착되어진 증착율을 본 결과, source power가 300[W]까지는 증착율이 증가하다가 급격히 증착율은 감소되는 특성을 보였다. 증착율이 증가하는 원인은 SiH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>의 일정비율(1:2)로 고정되어 있으므로 반응가스의 양의 증가라고 할 수 없고, source power의 증가에 따라 반응가스인 산소를 더욱 활성화 시킴으로 SiH<sub>4</sub>가스의 반응 효율이 증대되었기 때문이라고 생각된다[6]. 그러나, source power가 300[W]이상으로 증가 된다면 활성화된 산소 반응종들이 반응가스인 SiH<sub>4</sub>와 반응할 뿐만 아니라 기판에 직접 반응하여 이미 증착된 실리콘 산화막을 식각하기 때문에 증착율은 감소한 것으로 생각된다. 또한 효율적인 증착조건을 위해 bias 인가 전후의 증착율 특성을 본 결과, source power가 낮은 경우에 bias 역할에 따른 증착율 상승효과는 보이지만 source power의 증가에 따른 bias 효과는 크지 않은 것으로 생각된다. 즉, 효율적인 박막형성을 위해 bias를 채택하려 하였으나, source power의 영향이 bias에 비해 더 크며 다층박막 공정을 위해서는 유기발광다이오드 소자의 안정적인 제조 및 소자특성을 위해 bias를 가하지 않는 것이 최적의 공정으로 생각되어진다.

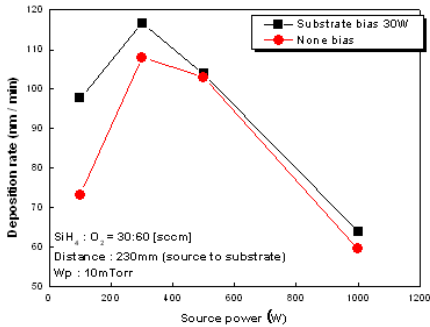


그림 7. 파워 및 바이어스에 따른 증착율  
Fig. 7 Deposition rate with power and bias

실험결과들을 정리할때, HDP-CVD를 활용한 SiO<sub>2</sub> 박막 증착을 위한 최적의 공정조건은 SiH<sub>4</sub>:O<sub>2</sub>의 유량은 30:60[sccm], 소스와 기판과의 거리가 70 [mm]이고, 기판에 Bias를 가하지 않은 조건인 경우 8~10[mTorr] 공정압력에서 매우 안정된 플라즈마 형성이 가능하여 최적의 공정조건으로 파악되었다.

### 3-2. 투습특성

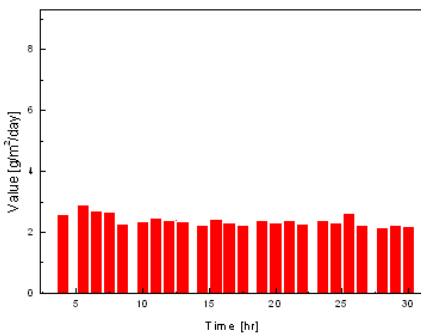


그림 8. 제작된 박막의 투습율  
Fig. 8 WVTR of fabricated thin film

보호막적용을 위해 얻어진 공정조건으로 제작된 SiO<sub>2</sub>박막의 투습율(WVTR) 측정된 결과는 그림8에 나타내었다. 측정은 37.8[°C]온도에서 N<sub>2</sub> 유량을 10[sccm]인 조건에서 측정하였다. 그 측정결과를 보면 평균 2.2 [g/m<sup>2</sup>/day] 값을 얻었다. 이 결과값은 일반적인 유기발광다이오드용 보호막(투습 방지막) 적

용을 위한 값에 크게 못미치는 값으로 판단된다. 즉, 본 연구를 통해 적용성 여부가 불가능이 파악되었으며, 향후 보호막 연구방향에 도움이 될것으로 생각되어진다.

## VI. 결론

얻어진 박막의 특성 및 이를 통한 결론은 다음과 같다.

- (1) 박막의 증착율 및 굴절율 특성은 N<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub>나 SiH<sub>4</sub> 어느 한 종류의 거동에 지배되지 않고, 두 가스 모두에 영향을 받음을 알 수 있었다. 이를 바탕으로 HDP-CVD를 활용한 SiO<sub>2</sub>박막 증착을 위한 SiH<sub>4</sub>:O<sub>2</sub>의 유량은 30:60[sccm]으로 최적화하였다. 소스와 기판과의 거리가 70 [mm]인 경우가 증착율도 가장 크며 안정된 특성을 보였고, source power 및 제조된 박막의 굴절율의 특성은 bias의 영향도는 크지 않았기에, 최적의 공정조건은 고려하지 않았다.
- (2) 얻어진 최적의 공정조건으로 제작된 SiO<sub>2</sub>산화막의 수분투과율을 측정된 결과 2.2 [g/m<sup>2</sup>\_day]이기에 HDP-CVD로 제작된 SiO<sub>2</sub>산화막은 유기발광다이오드용 보호막으로의 적용이 어려울 것으로 생각된다.

본 연구결과로부터 향후 유기박막발광다이오드의 보호막 개발에 대한 연구방향은 HDP-CVD방법을 활용하여 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 박막 혹은 SiO<sub>2</sub>을 활용한 multi-layer 박막 특성 연구를 진행하고자 한다.

본 논문은 남서울대학교 교내연구비 지원으로 이루어졌습니다.

## 참고 문헌

- [1] W. Kem and G. L. Schnable, IEEE Trans, Electron Devices, "Low-Pressure. Chemical Vapor Deposition for Very Large-scale", ED-26, 647 1979.
- [2] C. H. Lee, D. Striakhilev and A. Nathan, J. Vac. Sci. Technol. "Highly conductive n+ its application in thin film transistors", A 22, 991 2004.
- [3] D. Han, J. D. Lorentzen, J. Weinberg\_Wolf, L. E.

- Meneil and Q. Wang, J. Appl. Phys, 94, 2930 2003.
- [4] C. Martinet and R. A. B. Devine, Appl. Phys. 60(9), 1 Nov. 1986.
- [5] R.S. Kumar, Mark Auch, Eric Ou, Guenther Ewald and Chua Soo Jin, Thin Solid Film, "Low moisture permeation substrates for organic light emitting devices", 417, 120 2002.
- [6] Zhongbin Zhang, Ian J. Britt and Marvin A. Tung, Journal of Applied Polymer Science 82, 1866 2001.
- [7] 김기현, 서경수, 전자통신 동향분석, 제21권 5호, 2006.

### 저자 소개



#### **이봉주(Boong-Joo Lee)**

1996년 2월 인하대학교 전기공학과 졸업 (공학사)

1998년 2월 인하대학교 대학원 전기공학과 졸업(공학석사)

2003년 2월 인하대학교 대학원 전기공 졸업(공학박사)

2007년 8월 LG전자 디지털 디스플레이 연구소

남서울대학교 전자공학과 조교수

※ 주 관심분야 : 디스플레이, LED, Solar-cell



#### **신현용(Hyun-yong Shin)**

1979년 2월 연세대학교 전기공학과 졸업 (공학사)

1981년 2월 연세대학교 대학원 전기공학과 졸업(공학석사)

1987년 8월 Louisiana 주립대학교 대학원 전기 및 컴퓨터공학과 졸업(공학박사)

남서울대학교 전자공학과 교수

※ 주 관심분야 : 화합물반도체, 강유전체, 박막공정