Journal of the Korea Academia-Industrial cooperation Society
Vol. 13, No. 7 pp. 3160-3164, 2012

http://dx.doi.org/10.5762/KAIS.2012.13.7.3160

스퍼터링에 의한 Low-k 박막의 특성

오데레사[1*]
[1]청주대학교 반도체공학과

CharacteristicProperties of Low-k Thin Film Deposited by Sputtering

Teresa Oh[1*]
[1]**Division of Semiconductor, Choenju University**

요 약 저온공정을 위해 스퍼터 방법에 의해 SiOC 박막을 증착하였으며, SiOC 박막 위에 투명전극을 제작하기 위해서 AZO박막과 ZnO 박막을 증착하였다. 박막의 광학적 특성은 PL 분석기와 스펙트라포토미터를 이용하였다. SiOC 박막은 n-type Si 위에 증착하였을 때 증착조건에 따라서 방사 효과가 다양하게 나타났으며, 두꺼운 박막에서 blue shit 현상이 나타났다. SiOC/Si 박막 위에 AZO 박막을 증착할 경우 빛의 흡수영역이 넓어졌다. 이러한 특성은 태양전지의 투명전극을 만들 경우 효율을 높일 수 있게 된다.

Abstract To obtain available process at low temperature, SiOC thin film was prepared with various flow rates by using the rf magnetron sputtering, and AZO thin film was also deposited on SiOC film by rf magnetron sputtering system. The optical electrical properties of the SiOC film and SiOC/AZO were analyzed by the uv visible spectrometer and PL spectra. SiOC film on n type Si showed various type emission according to the deposition condition. The SiOC film showed the blue shift with increasing the thickness in PL spectra. AZO/SiOC/Si film had a broad emission characteristic, which is enhanced the efficiency in solar cell.

Key Words : SiOC, Sputter, Reflectance, PL spectra

1. 서론

박막형 디스플레이를 구현하기 위해서는 투명전극이 필수적이다. 또한 투명전극은 고효율 LED 혹은 태양전지에서 효율을 높여준다. 따라서 투명전극은 정보를 표시하기 위해 빛을 외부로 방출시키거나 태양광 등을 소자 내부로 입사시켜야 한다. 또한 전극을 형성하는 박막은 높은 광투과율과 ~10^{-4}Ωcm 정도의 낮은 전기비저항을 가져야 한다. 가장 널리 사용되는 투명전극으로 ITO (Indium Tin Oxide)는 인듐의 독성, 저온증착의 어려움, 스퍼터링시 음이온 충격에 의한 막 손상으로 저항의 증가 및 액정디스플레이의 투명전극으로 사용될 경우 400 ℃정도의 높은

온도와 수소플라즈마 분위기에서 장시간 노출시 열화로 인한 광학적 특성변화가 문제로 지적된다. 이러한 문제 해결의 대안으로 ZnO 산화물 반도체가 있는데 내습성 향상과 전도성 향상을 위해서 3족 원소인 B, In, Al, Ga 등을 도핑한 ZnO 투명전도막의 연구가 진행되고 있다. 이러한 원소들 중에서 Al로 도핑했을 때 가장 낮은 비저항을 얻을 수 있다고 알려져 있다[1-5]. 투명전도성 박막은 기판 물질의 특성에 따라서 결정성이 달라지며, 고이동도를 위해서는 계면에서의 결정성의 불일치를 최소화해야 한다. 투명전도성박막의 기판물질 혹은 보호막으로 SiO_2 산화막, PS(pourous silicon) 등이 있으며, SiOC low-k 박막을 쓸 수가 있다. CVD 방법에 의해서 만들어진 SiOC 박막은 유량의 비를 조절하여 분극의 감소를 유

본 논문은 (2012)학년도에 청주대학교가 지원한 학술연구조성비(특별연구(추가)과제)에 의해 연구되었음
*Corresponding Author : teresa Oh
Tel: +82-43-229-8445 email: teresa@cju.ac.kr
접수일 12년 04월 16일 수정일 (1차 12년 05월 04일, 2차 12년 05월 11일) 게재확정일 12년 07월 12일

도하고 유전상수가 낮아지면서 누설전류가 줄어들고 절연막으로서의 전기적인 특성이 우수해진다[6-9]. SiOC 박막은 스퍼터에 의해서도 제작이 가능하며, 스퍼터의 타겟을 이용하면 안전하고 낮은 온도에서 공정이 가능하다는 장점이 있다. ZnO는 일반적으로 격자틈새 Zn 이온(Zn_i^{2+})이나 산소 빈자리이온 (Vo^{2+}) 등과 같은 자연적인 도너 이온이 존재하여 n-형 전도특성을 나타낸다. 또한 억셉터 이온의 낮은 도칭 용해도, 결정 내의 결함과 도핑된 억셉터의 복합체 형성, 그리고 도핑된 도펀트가 격자틈새 자리에 위치함으로써 발생하는 전기적인 비활성화 때문에 p-형 전도특성을 갖는 ZnO 박막의 형성은 어려움이 있다.

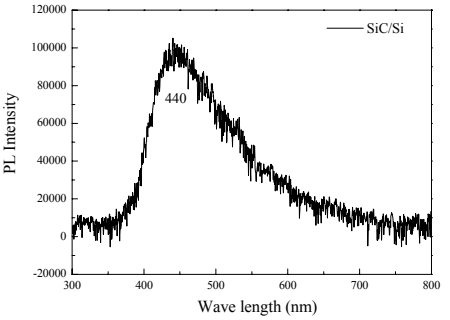
본 연구에서 SiOC 박막을 제작하기 위해서 RF 마그네트론 스퍼터링법을 이용하여 박막을 성장시켰으며, 박막의 광학적 특성을 조사하였다. 투명전도성 박막으로써 ZnO와 AZO 박막을 SiOC 박막 위에 성장시켜서 광학적인 특성을 조사하였다.

2. 실험방법

SiOC박막은 rf 마크네트론 스퍼터 방법에 의해서 증착하였다. 타겟소스로는 SiC(Si:97 wt%, C:3wt%) 2 inch 을 이용하여 O_2의 유량은 10 sccm, 50 sccm 을 흘려주면서 10분 혹은 20분 동안 상온에서 SiOC 박막을 증착하였다. 그리고 상대적인 변화를 관찰하기 위해서 Ar를 이용하여 SiC만의 박막을 증착하였다. ~10-5 Torr 저진공을 뽑고, 공정압력은 $1.2 *10^{-2}$ Torr를 유지하였다. 증착시 RF파워는 13.56Mhz에서 300W이며, 기판을 회전하면서 박막이 균일하게 증착되도록 하였다. SiOC 박막을 증착한 뒤 AZO 박막과 ZnO 박막은 rf 마크네트론 스퍼터 방법으로 증착하여 PL luminance와 UV visible spectrometer를 이용하여 광학적 특성을 조사하였다. 이때 rf power는 200 W이며, Ar가스의 유량은 10 sccm이다.

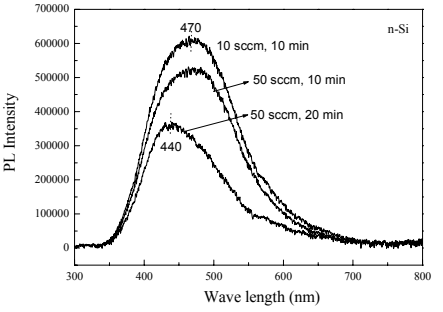
3. 결과 및 고찰

그림 1은 Ar가스를 이용하여 SiC 박막을 증착한 뒷 PL 분석을 할 결과이다. Si 웨이퍼와 SiC 박막 사이에서 전자 터널링에 의하여 440 nm에서 픽이 넓게 나타났다.



[그림 1] Ar가스를 이용하여 증착한 SiC 박막의 PL 스펙트라.

[Fig. 1] PL spectra of SiC thin film by Ar gas.



[그림 2] 산소가스의 유량을 다르게 하고 증착시간의 변화에 따른 SiOC 박막의 PL 스펙트라.

[Fig. 2] PL spectra of SiOC thin film with various O2 gas flow rates and process times.

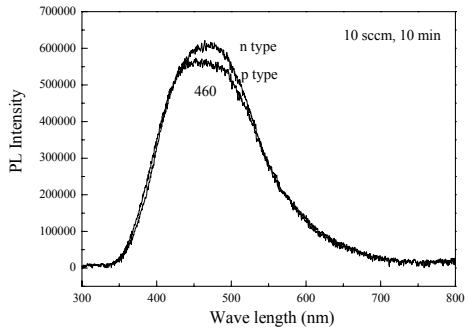
그림 2는 n type Si 반도체 웨이퍼 위에 산소가스를 사용하여 SiOC 박막을 증착하였다. 산소의 유량비를 다르게 하여 증착한 SiOC 박막의 PL 분석자료이다. 개스유량비가 많거나 증착시간이 길어짐에 따라서 파장이 짧은 방향으로 blue shift가 일어나고 있는 것을 알 수 있다.

표 1은 스퍼터를 이용한 SiOC 박막을 증착하기 위해서 사용하는 산소의 유량비에 따라서 박막의 표면의 평탄도를 나타내고 있다. 산소의 함량이 많을 수록 박막의 평탄도는 작아지면서 최종 박막의 평탄도는 우수해 지고 있다.

[표 1] 산소의 증착조건에 따른 경도

[Table 1] Roughness of SiOC film with various deposition condition.

	10 sccm 10 min	50 sccm 10 min	50 sccm 20 min
평탄도 (nm)	218.52	218.25	198.72



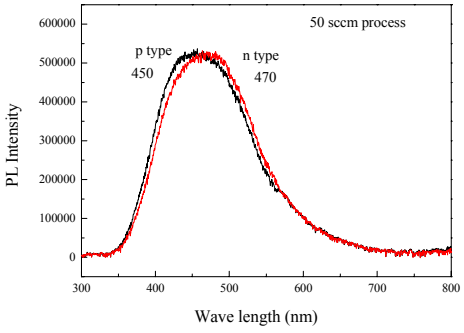
[그림 3] 산소가스의 유량이 10 sccm에서 10분간 증착한 뒤 측정한 PL 스펙트라.

[Fig. 3] PL spectra of SiOC thin film with various O_2 gas flow=10sccm, 10 min.

그림 3은 산소가스의 유량이 10 sccm에서 10분간 증착한 뒤 측정한 PL 스펙트라이다. 파장의 변화가 거의 없다.

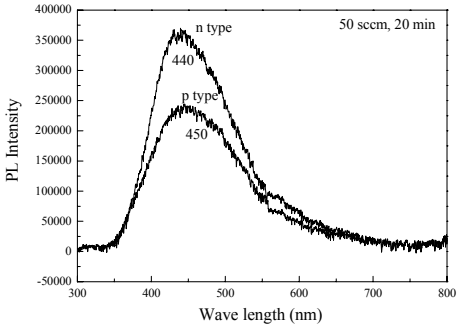
그림 4는 산소의 유량을 50 sccm을 흘려주0면서 10분간 증착한 박막의 PL 스펙트라이다. n type Si와 p-type Si에서 PL 데이터의 차이를 나타냈다. SiOC 박막의 형성에 많은 영향을 미치는 산소의 유량과 증착시간에 대하여 조사하였다.

그림 5는 산소의 유량이 50 sccm 증착시간 20분으로 p-type 반도체에 비하여 n-type Si 반도체는 증착조건에 따라서 PL 데이터의 변화가 심하게 일어난다는 것을 알 수 있다. 계면사이에서의 전자의 터널링이 p-type 보다는 n-type에서 많이 일어나고 있다는 것을 알 수 있다.



[그림 4] 산소가스의 유량이 50 sccm에서 10 분간 증착한 뒤 측정한 PL 스펙트라.

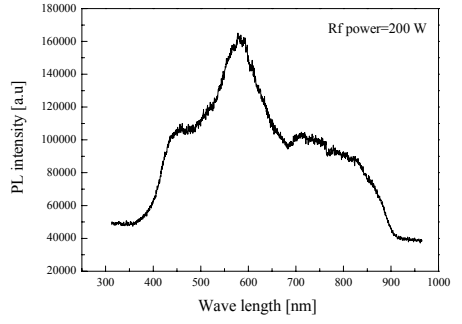
[Fig. 4] PL spectra of SiOC thin film with various O_2 gas flow=50sccm, 10 min.



[그림 5] 산소가스의 유량이 50 sccm에서 20 분간 증착한 뒤 측정한 PL 스펙트라.

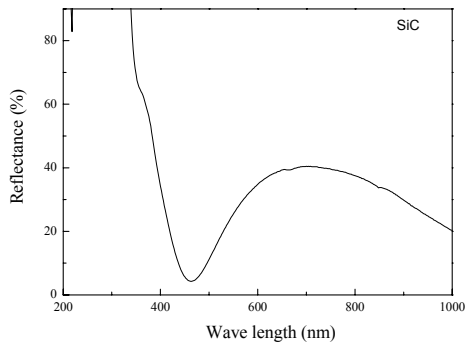
[Fig. 5] PL spectra of SiOC thin film with various O_2 gas flow=50sccm, 20 min.

그림 6은 n-type Si 웨이퍼 위에 증착한 AZO/SiOC 박막의 PL 스펙트라이며, 350~900 nm 까지 넓은 영역으의 파장 특성을 보여준다. 특히 580 nm (green emission)에서의 픽이 가장 강도가 높으며, 700~900 nm (red emission) 의 장파장 영역에서도 넓게 나타난다. 440nm (blue emission)에서는 free exciton의 재결합에 의하여 발생한다. green emission과 red emission은 산소빈자리 이온과 결자틉새 Zn 이온의 생성으로 기인한다. 일반적으로 실리콘 기판위에서는 800 nm까지 나타나는 red emission이 SiOC/Si 기판 위에서는 900 nm까지 나타난 것을 알 수 있다. 태양전지에서 투명전극으로 사용할 경우 이러한 특성은 태양전지가 장파장까지 에너지로 변환할 수 있는 장점을 갖게 되어 효율을 높일 수 있다.



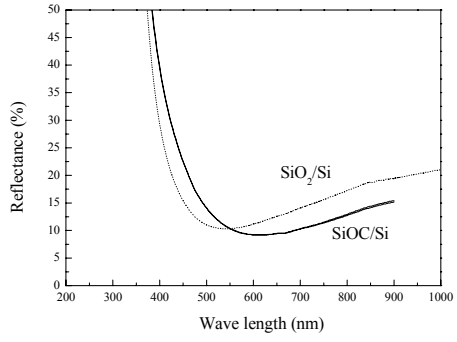
[그림 6] n-type Si 웨이퍼 위에 증착한 AZO/SiOC 박막의 PL 스펙트라.

[Fig. 6] PL spectra of AZO/SiOC thin film deposited on n-type Si.

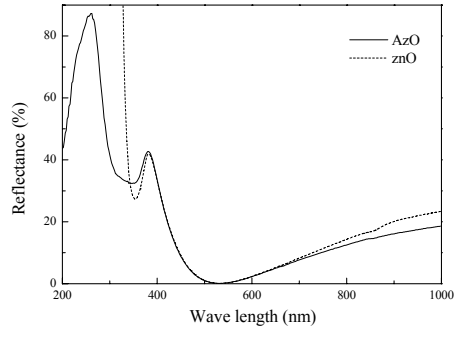


[그림 7] SiC 박막의 반사도.
[Fig. 7] Reflectance of SiC thin film.

그림 7은 SiC 박막의 반사도를 측정한 결과이다. SiC 박막은 430 nm 파장 대에서 반사가 가장 낮고 대체적으로 전영역에 걸쳐서 40%의 반사도를 나타냈다. 반면에 그림 8의 SiOC/p-type Si 박막의 반사도는 460 nm 이상의 영역에서 15% 이하로 낮았으며, SiO_2/p-type Si 박막보다도 5% 정도 낮은 것을 알 수 있다. SiOC박막이 SiO_2 박막보다 전면전극의 보호막으로 더 적합하다는 것을 입증하고 있다.



[그림 8] SiOC/Si 박막과 SiO2/Si 박막의 반사도.
[Fig. 8] Reflectance of SiOC/Si and SiO_2/Si thin film.



[그림 9] SiOC/Si 박막 위에 증착한 AZO 박막과 ZnO 박막의 반사도.
[Fig. 9] Reflectance of AZO and ZnO thin film deposited on SiOC/Si thin film.

그림 9는 SiOC/Si 박막 위에 증착한 AZO 박막과 ZnO 박막의 반사도이며, 가시광선영역에 걸쳐서 반사도가 20% 이하로 낮아진 것을 알 수 있다.

특히 500~570 nm 영역에서는 0%의 반사도를 나타냈다. 이러한 결과는 그림 6의 PL 데이터에서 500~570 nm 영역에서 PL 픽의 강도가 높은 것과 잘 일치한다. 그림 6과 그림 9로부터 AZO/SiOC 박막이 넓은 영역에서의 PL 스펙트럼과 낮은 반사율은 태양전지에서 SiOC 박막이 투명전극의 결정성을 보장하면서 방사방지막으로서의 역할도 가능하다는 것을 확인할 수 있다.

4. 결론

본 연구에서는 rf 마크네트론 스퍼터를 이용한 SiOC 박막을 증착하고 광학적인 특성을 조k사하였다. Si 웨이퍼의 종류에 따라서 광학적인 특성에 조금의 변화가 있는 것을 확인하였으며, n-type Si의 경우 electron transition에 의한 emission특성이 달라지는 것에 비하여 상대적으로 p-type Si의 경우 변화가 거의 없는 것으로 나타났다. 일반적으로 사용되는 SiO_2 산화막 위에 증착한 AZO 박막에 비하여 SiOC 박막 위에 증착할 경우 빛의 흡수가 많이 일어나는 것을 확인할 수 있었으며, AZO/SiOC 박막의 반사도 역시 많이 감소하였으며, 이러한 전기적인 특성은 태양전지에서 전면전극으로 사용할 경우 반사방지막으로서의 특징도 나타낸다는 것을 의미한다. 스퍼터 방법에 의한 증착법은 낮은 온도에서도 공정이 가능하다는 장점이 있으며, 절연특성이 우수한 SiOC 박막을 AZO 박막의 보호막으로 사용할 경우 용도에 따라서 우수한 특성을 나타낼 수 있음을 확인하였다.

References

[1] S. Fernandez, A. Martinez-Steele, J.J. Gandia, F.B. Naranjo, "Radio frequency sputter deposition of high quality conductive and transparent ZnO:Al films on polymer substrates forthin film solar cells application," Thin Solid Films, 517, 3152-3156, 2009.

[2] Min Su Kim, Kwang Gug Yim, Gae Young Leem, Soaram Kim, Giwoong Nam, Dong Yul Lee, Jin Soo Kim and Jong Su Kim, "Thickness dependence of properties of ZnO thin films on porous silicon grown by plasma assisted molecular beam epitaxy," Journal of the Korean Physical Society, **59**, 2354-2361, 2011.

[3] Kyoungchul Shin, K. Prabakar, Wean-Pil Tai, Jae Hee Oh, Chongmu Lee, Dong Wha Park and Wha Swung Ahn, "The structural and photoluminescence properties of Al:ZnO/porous silicon," Journal of the Korean Physical Society, **45**, 1288-1291. 2004.

[4] Tae Eun Park, Dong Chan Kim, Bo Hyun Kong and Hyung Koun Cho, "Structural and potical properties of ZnO thin films grown by RF magnetron sputtering on Si substrates," Journal of the Korean Physical Society, **45**, S697-S700, 2004.

[5] T. Oh, "Organic thin film transistors using pentacene and SiOC film," IEEE transactions on Nanotechnology, Vol. 5, 23-28, 2006.

[6] T. Oh, and C. H. Kim, "Study on characteristic properties of annealed SiOC film prepared by inductively coupled plasma chemical vapor deposition," IEEE Trans. Plasma Science, 38, 1598-1602, 2010.

[7] T. Oh and H. B. Kim, "Pentacene thin film trasnsistors on PMMA treated SiO_2", Transactions on Electrical and Electronic Materials, 7(7), 639-642, 2006.

[8] Teresa Oh, "Comparision between organic thin films deposited by using CCP-CVD and ICP-CVD," J. Korean Phys. Soc. 55, 1950~1954, 2009.

[9] P. Masri, "Silicon carbide and silicon carbide- based structures: The physics of epitaxy", Surface science reports, 48, 1-20, 2002.

오 데레사(Teresa Oh) **[정회원]**

- 2000년 2월 : 제주대학교 (박사)
- 2001년 9월 : 제주대 물리학과 NRL.Post Doc.
- 2005년 3월 : 창원대학교 연구교수
- 2005년 8월 ~ 현재 : 청주대학교 반도체설계공학과 교수

<관심분야>
유기물 반도체, 반도체재료, 반도체소자, 태양전지